

N° d'ordre : 4123



THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Bertrand HEURTEFEU**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Polymères

**SUPPORTS ORGANIQUES À BASE DE POLYISOPRÈNE POUR
LA CATALYSE DE POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE**

Soutenue le 6 Décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

M C. Boisson	Directeur de recherche, LCPP – ESCPE, Lyon	<i>Rapporteur</i>
Mme M. R. Ribeiro	Professeur, <i>Instituto Superior Técnico</i> , Lisbonne	<i>Rapporteur</i>
M M. Visseaux	Professeur, Université Lille 1	<i>Examineur</i>
M E. Cloutet	Chargé de recherche, CNRS	<i>Examineur</i>
M H. Cramail	Professeur, Université Bordeaux 1	<i>Examineur</i>
M A. Deffieux	Directeur de recherche, CNRS	<i>Examineur</i>

Remerciements

Ce manuscrit contient l'aboutissement de trois années de recherches effectuées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Henri Cramail en tant que directeur du LCPO pour m'avoir accueilli et pour son aptitude à offrir les meilleures conditions de travail au sein de son laboratoire.

Je remercie profondément Monsieur Christophe Boisson, Madame Maria Ribeiro, Monsieur Marc Visseaux, Éric Cloutet et Monsieur Alain Deffieux pour avoir accepté de prendre le temps de lire et de juger ce manuscrit.

Je tiens à remercier encore une fois Monsieur Henri Cramail, cette fois-ci en tant que directeur de thèse, pour l'aide, le soutien qu'il a fourni au cours de ces trois années. Sa rigueur et ses remarques ont largement contribué à la réalisation de ce travail et à la qualité de celui-ci. Je remercie également Monsieur Alain Deffieux pour l'intérêt qu'il a porté sur ce sujet ainsi que pour les idées et la qualité de ses remarques.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire avec qui les discussions scientifiques, ou non-scientifiques, sont toutes aussi enrichissantes les unes que les autres. J'en profite pour dire un grand merci à Éric, pour m'avoir invité à l'aider dans sa tâche d'informaticien du laboratoire, mais aussi pour son aide au quotidien sur tous les problèmes qu'un étudiant débutant peut avoir ! Je ne peux oublier Roger et son « english-style », c'est grâce à lui et à Éric que j'ai appris à souffler le verre (encore merci pour le diplôme).

Il est à présent important pour moi de remercier les anciens, qui ont fini leur thèse avant moi et à qui je dois beaucoup pour leurs conseils pratiques et techniques. Ainsi, je remercie par ordre alphabétique Charles pour son aide lumineuse et les bonnes soirées, Flu qui a supporté mes nombreuses questions, Jean le fou et tous les autres ! Je place ici, également tous les temporaires que j'ai pu croiser comme Cédric, Marc-Elias... et bien sûr les stagiaires qui ont travaillé avec moi, Denis (heureusement pas allergique au nickel) et Jules (Vive la polymérisation anionique le premier jour).

Maintenant, je tiens tout d'abord à remercier les gens qui ont commencé leur thèse en même temps que moi, ainsi, Aurélie qui a atterri dans le bureau des « rédacteurs », Stéphane pour sa brièveté mais aussi pour les soirées, Julien pour les photos d'un réveillon (avec plus d'un an de retard) mais surtout sa gentillesse et pour les services qu'il m'a rendu sans jamais refuser.

Puis je n'oublierai pas ceux que j'ai côtoyés pendant deux années. Bien sûr je pense à Anne-Laure et toutes ses péripéties basquaises, Aurélien pour ses goûts musicaux éclectiques, Célia sans qui l'ambiance du bureau aurait été bien triste (ne laisse pas trop pousser tes ailes), Laurent avec qui j'ai partagé, entre autres et en plus de sa présence au laboratoire, de bonnes soirées dans un coin de France non loin de St-Etienne, Samira qui prouve que la voix peut porter à travers tout le laboratoire, Valentina avec qui j'ai partagé des repas « inoubliables » aux doctoriales.

Ensuite, vient le tour de ceux qui finissent leur première année, Katerina et son « Salout », Antoine pour son aide pour l'informatique au B8 et toutes ses histoires courtes, Jun le tout-fou, Maïté (Pourquoi ci ? Pourquoi ça ?), Maréva qui est la deuxième à prouver qu'une voix peut porter à travers tout le laboratoire.

Enfin, les petits jeunes qui commencent juste leur parcours, que je leur souhaite plein de résultats : Camille, Charlotte, Jules (tu seras toujours mon stagiaire !), Lise et Thomas.

En bref : Merci à tous ! Surtout ma famille, Audrey et mes amis non polyméristes !

Table des matières

Introduction générale	9
Chapitre 1 Étude bibliographique.....	15
Introduction – Généralités sur les polyoléfines	17
Introduction - Review	21
I – In-situ syntheses of catalysts on supports	23
I.1 – Polystyrene-based supports.....	23
I.2 – Polysiloxane-based supports.....	32
II – Support preparation through catalyst and styrene copolymerization.....	37
III – Immobilization of the catalytic system via a co-catalyst.....	40
III.1 – Use of a commercial co-catalyst	40
III.2 – In situ formation of aluminic derivatives as co-catalysts.....	55
IV – Other methods of supporting catalytic systems	58
IV.1 – Specific case of gas-phase polymerization.....	59
IV.2 – Encapsulation process.....	61
IV.3 – Dendritic supports.....	64
IV.4 – Micelle-like polymer supports	71
IV.5 – Polyolefin supports	76
IV.6 – Self-immobilization	78
V – Outlook and Summary	85
Chapitre 2 Polyisoprènes ω-hydroxylés comme supports d'activateurs aluminiques en catalyse de polymérisation de l'éthylène	93
I – Synthèse de polyisoprènes fonctionnalisés « diphényl alcool » par polymérisation anionique.....	95
I.1 – Généralités sur la polymérisation anionique	95

I.2 – Synthèse du support.....	96
II – Étude de l’auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH dans l’heptane en présence et en absence de dérivés aluminiques	98
II.1 – Étude de l’auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH seul dans l’heptane	98
II.2 – Étude de l’auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH dans l’heptane en présence de MAO	99
II.3 – Étude de l’auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH dans l’heptane en présence de TMA	100
III – Polymérisation de l’éthylène en présence de PI- ϕ_2 OH.....	102
III.1 – Polymérisation de l’éthylène en présence de MeDIP(2,6-iPrPh) $_2$ FeCl $_2$	102
III.2 – Polymérisation de l’éthylène en présence de (α -diimine)nickel(II)	107
III.3 – Polymérisation de l’éthylène en présence du zirconocène (Ind) $_2$ ZrCl $_2$	111
IV – Détection du support au sein du polyéthylène.....	113
V – Conclusion	114

Chapitre 3 Copolymères à blocs PI-*b*-PMMA comme supports d’activateurs

aluminiques en catalyse de polymérisation de l’éthylène 117

I – Synthèse de copolymères à blocs ayant un bloc polyisoprène et un bloc poly(méthacrylate de méthyle).....	119
II – Étude de l’auto-assemblage des PI- <i>b</i> -PMMA dans l’heptane	124
III – Polymérisation de l’éthylène en présence de PI- <i>b</i> -PMMA	127
III.1 – Polymérisation de l’éthylène en présence de MeDIP(2,6-iPrPh) $_2$ FeCl $_2$	128
III.2 – Polymérisation de l’éthylène en présence de (Ind) $_2$ ZrCl $_2$	134
IV – Détection du support au sein du polyéthylène.....	141
V – Conclusion	142

Chapitre 4 Copolymères à blocs PI-*b*-PEO comme supports d’activateurs

aluminiques en catalyse de polymérisation de l’éthylène 145

I – Synthèse de copolymères à blocs ayant un bloc polyisoprène et un bloc poly(oxyde d'éthylène).....	147
II – Étude de l'auto-assemblage des PI- <i>b</i> -PEO dans l'heptane	151
III – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI- <i>b</i> -PEO.....	157
III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de MeDIP(2,6- <i>i</i> PrPh) ₂ FeCl ₂	157
III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de (Ind) ₂ ZrCl ₂	162
IV – Détection du support au sein du polyéthylène.....	165
V – Conclusion	166
Chapitre 5 Polyisoprènes ω-aminés comme supports d'activateurs borés en catalyse métallocène de polymérisation de l'éthylène	169
I – Synthèse de polyisoprènes fonctionnels pour la fixation d'activateurs borés	171
II – Étude de l'auto-assemblage des [PI-NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ dans l'heptane.....	177
III – Polymérisation de l'éthylène en présence des [PI-NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ et de (Ind) ₂ ZrMe ₂	180
III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de [PI ₁₅ -NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	181
III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de [PI ₂₉ -NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	185
III.3 – Cinétique de la polymérisation de l'éthylène en présence des [PI-NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	186
IV – Détection du support au sein du polyéthylène.....	187
V – Conclusion	188
Conclusion	191
Partie expérimentale	197
I – Purification des réactifs et des solvants.....	199
II – Synthèse des supports.....	200
II.1 – Synthèse du PI-Φ ₂ OH.....	200

II.2 – Synthèse du PI- <i>b</i> -PMMA	200
II.3 – Synthèse du PI- <i>b</i> -PEO	201
II.4 – Synthèse du [PI-NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	202
III – Polymérisation de l'éthylène.....	202
III.1 – Calcul du nombre de moles de MAO pour le MAO commercial.....	202
III.2 – Utilisation du PI-Φ ₂ OH comme support	202
III.3 – Utilisation du PI- <i>b</i> -PMMA et du PI- <i>b</i> -PEO comme support	203
III.4 – Utilisation du [PI-NMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ comme support	203
III.5 – Polymérisation de l'éthylène.....	203
IV – Techniques de caractérisation	203
IV.1 – Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	203
IV.2 – Chromatographie d'exclusion stérique.....	204
IV.3 – Diffusion de la lumière	204
IV.4 – Microscopie électronique à balayage	205
IV.5 – Spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	205
IV.6 – Infrarouge.....	205
IV.7 – Analyse Enthalpique Différentielle	205
IV.8 – Diffusion Dynamique de la lumière	205
IV.9 – Analyses Mécaniques Dynamiques (DMA)	208

Introduction générale

Les matériaux polymères font aujourd'hui partie intégrante de notre quotidien : habitat, automobile, textile, Hi-tech, etc... Le choix d'utiliser un matériau polymère, à la place d'une autre classe de matériau, est souvent motivé par une réduction du coût, mais également par une réduction du poids sans négliger les performances. Parmi les polymères synthétiques, le polyéthylène et le polypropylène représentent à eux seuls plus de 50% du volume total des thermoplastiques produits dans le monde. La domination de ces polymères, dits de commodité, s'explique par leur polyvalence et le large panel d'applications rendues possibles par l'ajustement de leurs propriétés, notamment thermomécaniques. Près de 80% des polyoléfines sont synthétisés par polymérisation coordinative selon un mécanisme d'insertion-coordination sur un métal de transition ; seul le polyéthylène basse-densité (PEBD) est produit par voie radicalaire.

Découverte dans les années 50, la polymérisation par coordination utilisant les catalyseurs de type « Ziegler-Natta » a permis la synthèse du polyéthylène linéaire haute-densité ($\rho > 0.94$) et du polypropylène isotactique cristallin. Ces catalyseurs, composés d'un métal de transition des groupes IV à VIII sont activés le plus souvent par un dérivé aluminique ($AlR_xCl_{(3-x)}$). De très nombreuses recherches ont porté –et portent encore- sur la compréhension du mécanisme de polymérisation mais aussi sur l'amélioration de la productivité et de la sélectivité de tels systèmes catalytiques. Ces catalyseurs sont complexes dans la mesure où ils possèdent plusieurs sites actifs de réactivité différente et de sélectivités différentes.

Au début des années 80, le methylaluminoxane (MAO) fut découvert en hydrolysant partiellement du triméthylaluminium. Le MAO se révèle être un activateur très efficace, redonnant tout son intérêt à la catalyse de coordination utilisant des catalyseurs « mono-sites », les métallocènes puis les post-métallocènes. Le développement de ce type de catalyseur a ouvert de nouvelles possibilités dans la synthèse des polyoléfines. Grâce au contrôle de la géométrie du site catalytique, des effets stériques et électroniques des ligands liés au métal de transition, il est possible de synthétiser des copolymères homogènes en composition et de structures variées et des poly(α -oléfines) de tacticité contrôlée. Parmi ces polymères, on retiendra notamment le polyéthylène basse-densité linéaire (PEBDL), les polypropylènes isotactique

syndiotactique et le polystyrène syndiotactique ; ce dernier ayant une température de fusion de 270°C ! Malheureusement, le coût du MAO associé à sa mauvaise stabilité dans le temps sont des freins au développement industriel de ces catalyseurs. De plus, ces catalyseurs nécessitent souvent des quantités importantes de MAO (Al/Met > 1000) pour une activation efficace.

Un autre point essentiel relatif à l'utilisation industrielle de ces catalyseurs métallocènes et post-métallocènes est la nécessité de les supporter selon des procédés actuellement en vigueur avec les catalyseurs Ziegler-Natta. En réalité, l'hétérogénéisation du catalyseur est obligatoire afin de contrôler la morphologie des grains de polymères obtenus et d'éviter le souillage du réacteur. Majoritairement tournées vers les supports inorganiques (type silice, alumine, MgCl₂...) les recherches montrent que ce type de support peut présenter quelques limitations comme des traitements thermiques en présence ou en absence d'oxygène, des imprégnations avec des composés toxiques (CCl₄...), ou la diminution de la transparence des films des polyoléfines correspondants. Pour pallier ces inconvénients, la recherche de supports organiques, a priori « plus versatiles », a été entreprise. Ce type de supports est intéressant dans la mesure où une variété d'architectures et de fonctionnalisations peuvent être envisagées. Sous la forme d'un article de revue, le premier chapitre, bibliographique, présente les différents travaux publiés dans ce domaine, et les dernières avancées d'élaboration de supports organiques.

Des travaux antérieurs, menés par Cécile Bouilhac lors de sa thèse, réalisés au LCPO (2007), ont démontré la possibilité d'immobiliser *via* l'activateur aluminique (MAO essentiellement) le système catalytique à l'intérieur de systèmes micellaires obtenus par auto-assemblage de copolymères à blocs. Ces travaux se sont cependant limités à l'utilisation de toluène comme solvant et à un post-métallocène à base de fer comme catalyseur (le dichlorure de 2,6-Bis(1-2,6)-(diisopropylphényl)imino]éthylpyridinyl fer, [MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂]). En nous appuyant sur ces travaux, notre objectif a été d'étendre cette méthodologie dans d'autres milieux, et à d'autres systèmes catalytiques. Ainsi, le deuxième chapitre de ce mémoire valide l'intérêt de cette méthodologie et discute de l'utilisation de polyisoprènes fonctionnels comme supports pour la

polymérisation de l'éthylène dans l'heptane avec trois catalyseurs différents ($[\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2]$, le dichlorure de bis-indényl zirconium, $(\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2)$, et le dibromure de N,N'-bis(2,6-diéthylphényl)-2,3-(naphthalène-1,8-diyl)-1,4-diazabuta-1,3-diène) nickel(II), $[(\alpha\text{-diimine})\text{nickel(II)}]$). Dans le prolongement du second chapitre, les troisième et quatrième chapitres sont consacrés à l'utilisation de systèmes micellaires résultants de l'auto-assemblage de copolymères à blocs PI-*b*-PMMA et PI-*b*-PEO pour immobiliser les mêmes systèmes catalytiques, toujours en présence de MAO comme activateur. Enfin, le cinquième chapitre étend cette méthode d'immobilisation des activateurs aux dérivés borés, activateurs de métallocènes préalablement alkylés, connus pour être sensibles aux impuretés. La dernière partie présente les principales techniques expérimentales et d'analyses utilisées au cours de ce projet doctoral.

Chapitre 1
Étude bibliographique

Après un bref rappel des quelques données économiques et des caractéristiques moléculaires des principales polyoléfines (polyéthylène [PE] et polypropylène [PP]), cette partie bibliographique présente l'état de l'art sur l'utilisation de supports organiques en catalyse de polymérisation d'oléfines sous la forme d'une revue, écrite par notre groupe de recherche et récemment acceptée dans le journal « Progress in Polymer Science » sous l'intitulé « Polymer Support of "Single-Site" Catalysts for heterogeneous Olefin Polymerization ».

Introduction – Généralités sur les polyoléfines

La production de plastiques dans le monde était, en 2008, de 245 millions de tonnes avec 60 millions de tonnes créditées à l'Europe.¹ Parmi les principaux « plastiques », le polyéthylène représente en Europe 28% de la demande (Figure I.1).

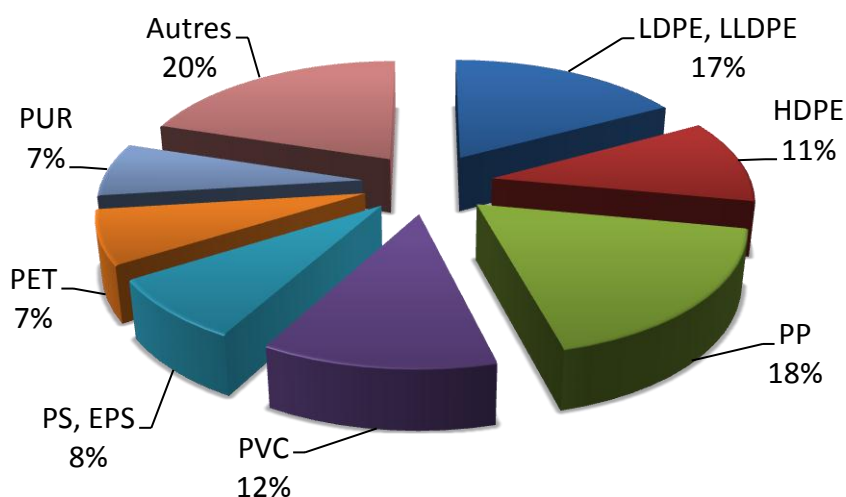


Figure I.1. Demande en plastiques par les convertisseurs en Europe ¹.

La forte demande en polyoléfines est liée à leur facilité de mise en forme, leur grande résistance chimique, mais aussi aux faibles coûts de production et des matières premières. À l'heure de la prise de conscience globale de l'impact écologique lors du choix d'un matériau pour une application donnée, les polyoléfines restent très compétitives, comme le montre la figure I.2.

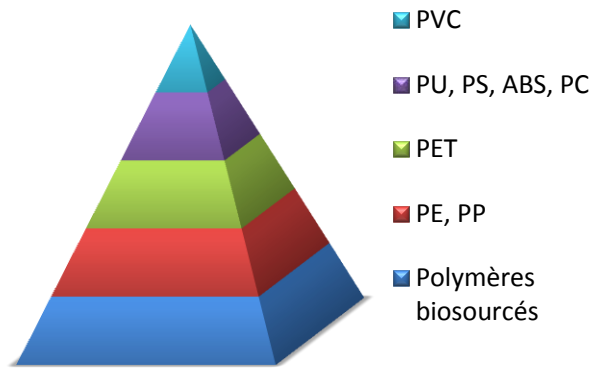


Figure I.2. *Pyramide des plastiques classés selon leur toxicité.*²

Comme il a déjà été indiqué, la diversité des applications possibles avec des polyoléfines s'explique par la modulation possible de la structure moléculaire des chaînes selon la synthèse mise en jeu. En fonction de la présence et de la nature des ramifications, différents grades de polyéthylène sont accessibles :

- Le polyéthylène haute densité (HDPE) se caractérise par une quasi-absence de ramification. Il est très cristallin, possède un module élevé et une haute densité ($\rho > 0,94$). Cependant, il résiste mal au vieillissement.
- Le polyéthylène basse densité (LDPE) est caractérisé par le nombre important de longues et de courtes ramifications. Contrairement aux autres grades de polyéthylènes, synthétisés par un procédé catalytique à basse pression, ce dernier est réalisé selon un procédé radicalaire haute pression et haute température.
- Le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) est un copolymère statistique d'éthylène et d'oléfines supérieures (hexène, octène). Il présente uniquement quelques ramifications courtes. Il est moins dense, plus souple et résiste mieux au vieillissement.

S'agissant des poly(α -oléfine)s, le polypropylène étant le principal exemple, le contrôle de la tacticité permet l'accès à des matériaux présentant des propriétés très variables.³

- Le PP atactique présente un enchainement statistique des unités propylènes empêchant sa cristallisation. (Figure I.3) Il possède une Tg de l'ordre de -10 °C.

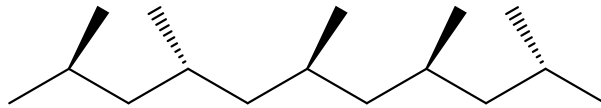


Figure I.3. Schéma d'un PP atactique.

- Le PP syndiotactique est défini par l'enchaînement régulier de diades *rac*- (Figure I.4). Il est cristallin, avec une température de fusion d'environ 125 °C.

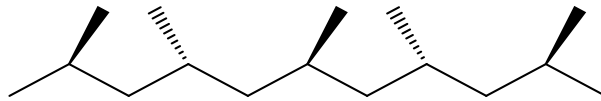


Figure I.4. Schéma d'un PP syndiotactique.

- Le PP isotactique est le résultat d'un enchaînement *méso*- des diades (Figure I.5). Ce grade de polypropylène est le seul qui présente aujourd'hui un intérêt industriel. Il est en effet cristallin et sa température de fusion se situe aux environs de 165 °C. Il est également très résistant chimiquement et mécaniquement.

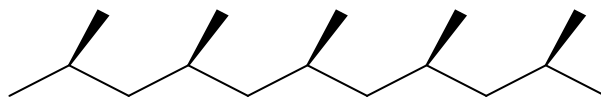


Figure I.5. Schéma d'un PP isotactique.

L'utilisation des catalyseurs métallocènes à l'échelle industrielle impose que ces derniers soient fixés sur un support, aujourd'hui majoritairement inorganique.⁴ Le sujet de cette thèse étant orienté sur le développement de supports organiques, l'étude bibliographique se consacre aux supports organiques pour la catalyse de polymérisation des oléfines.

Références

- (1) APME *The Compelling Facts About Plastics 2009*, **2009**.
- (2) Greenpeace **2003**.
- (3) Alt, H. G.; Koppl, A. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1205.
- (4) Senninger, T. In *Techniques de l'ingénieur* **1998**; Vol. J1260.

Nomenclature

AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BA	Benzoic Acid
BZ	Benzophenone
CD	Cyclodextrin
COD	1,5-Cyclo-octadiene
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp''	Tetramethylcyclopentadienyl
DEAC	Diethylaluminum Chloride
DLS	Dynamic Light Scattering
DVB	Divinyl Benzene
EO	Ethylene Oxide
Et	Ethyl
FI-catalyst	Phenoxy-imine Catalyst
Flu	Fluorene
HDPE	High Density Polyethylene
HEMA	2-hydroxyethylmethacrylate
Ind	Indenyl
iPr	iso-propyl
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAO	Methylaluminoxane
Me	Methyl
MMAO	Modified methylaluminoxane
OMe	Methoxy
PI	Polyisoprene
PE	Polyethylene
PEO	Poly(ethylene oxide)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
Ph	Phenyl
PS	Polystyrene
SEM	Scanning Electron Microscopy
tBu	Tert-butyl
TEA	Triethylaluminum
THF	Tetrahydrofuran
TiBA	Triisobutylaluminum
TMA	Trimethylaluminum
TMS	Trimethylsilane
TNOA	tri- <i>n</i> -octyl aluminum

Introduction - Review

Polyolefins dominate the market of synthetic polymeric materials. It is estimated that approximately 65 million tons of polyethylene (PE) and 40 million tons of polypropylene (PP) are produced annually worldwide. The success of polyolefins is logically explained as this polymer family is found in the majority of industrial domains including films, packaging, machinery parts, electrical insulators, inks, petroleum additives, and hot melt adhesives to name but a few. Among the reasons for the important utilization of these materials, one can mention their low cost, chemical inertness, mechanical properties, absence of potential toxicity, and processability. Polyolefins can replace more expensive materials, as well as materials that are associated with health and environmental risks. Their growth is expected to continue at a rate of around five percent in the near future, because only a few materials can match their versatility and economy.¹

In the 1950s, polyolefins underwent an initial “revolution” with the discovery of Ziegler-Natta catalysts, made up of the association of a transition metal of groups IV-XIII with an aluminic derivative (usually $\text{AlR}_x\text{Cl}_{(3-x)}$). This complex catalysis-based process has been continuously improved over the last 50 years to increase the productivity and to obtain systems with greater control in terms of selectivity and stereospecificity. Indeed, Ziegler-Natta catalysts contain multiple catalytic sites of varying reactivities and stereospecificities, which can be an issue for the preparation of polyolefins with monomodal molecular weights, homogeneous chain tacticities, and compositions. Nevertheless, Ziegler-Natta catalysts still remain dominant in the production of polyolefins due to their low cost and high performance. In 2004, the sales of these catalysts were higher than 1,000 million dollars.

Since 1980, the polyolefin field has undergone a second “revolution” with the development of single-site catalysts referred to as metallocenes, followed by post-metallocenes, which considerably improved the synthesis of polyolefin-based materials. These single-site catalysts enable the preparation of uniform (co)polyolefins in terms of molecular weight, stereospecificity and co-monomer unit distribution in copolymers. These catalysts have been and are still the topic of intense research in industries.

However, the cost and the use of methylaluminoxane (MAO) as the main co-catalyst of metallocenes and post-metallocenes in large excess relative to the catalyst ($[\text{MAO}]/[\text{Cat}] >$

1,000 under homogeneous conditions) are limitations to the development of these catalysts at an industrial scale.

Furthermore, metallocenes and post-metallocenes need to be supported to fulfill the existing industrial production process of polyolefins. This heterogenization enables control of the morphology of the polyolefins. Controlling particle growth eliminates reactor fouling and produces polymer particles with shapes that mirrors those of the starting catalyst particles. In this way, it has been shown that proportion of MAO can be dramatically reduced compared to homogeneous conditions in order to optimize the performance of the catalyst. Hence, supported catalyst should keep the characteristics of single-sites under homogeneous conditions. The distribution of the active sites both at the interior and at the surface of the support is another important parameter. Indeed, support fragmentation occurring during polymerization gives access to new active sites.

Numerous studies have been reported dealing with the heterogenization of single-site catalysts. They mainly consider the use of inorganic-based supports such as silica, alumina or magnesium chloride.²⁻⁴ However these supports suffer from several drawbacks, including the need for complex chemical treatments to get the appropriate particle morphology and the presence of residual inorganic fragments within the produced polyolefins that may affect their mechanical and optical properties. Nowadays, more and more attention is paid to the design and the use of organic supports, e.g., the book chapter Klapper and Fink in 2008.⁵ Organic supports offer significant advantages over their inorganic equivalents: they do not require fastidious preparation and pre-treatment, and can be easily functionalized to accommodate the metallocene catalyst. Unlike inorganic supports, the organic residues should not significantly affect the final polyolefin properties.

In this review, special emphasis is placed on the development of organic supports of single site catalysts for olefin polymerization. Detailed information on inorganic supports can be found in the literature⁶⁻¹³ and will not be presented here.

Three main methods have been followed to immobilize single-site catalysts, either inside or at the surface of linear or cross-linked polymers, generally polystyrene (PS) or polysiloxane-based organic supports:

(1) *In-situ* synthesis of the catalyst onto the support,

(2) Immobilization of the catalyst on the support chemically modified by an aluminic derivatives (MAO or alkylaluminums derivatives) or another co-catalysts (borate derivatives, etc...),

(3) Encapsulation of the catalytic system inside the support

Recent advances involving the use of dendrimers or polymeric micelles as organic support as well as the self-immobilization of the catalyst will be also described.

I –In-situ syntheses of catalysts on supports

This method was originally employed to immobilize a metallocene catalyst inside or onto the surface of an organic support. It involves the stepwise synthesis of the support bearing the appropriate ligands onto which the transition metal is subsequently chelated. Supports mainly used include those based on PS and polysiloxane.

I.1 – Polystyrene-based supports

Considerable attention has been paid to the immobilization of the catalyst or the co-catalyst (see section 4) on PS-based supports, which has led to the development of numerous preparative routes. Interest in PS is motivated by the low cost of this polymer and to its neutrality during the olefin polymerization process, providing to the active species a polymerization microenvironment close to the one existing under homogeneous conditions. In addition, functionalization of PS supports is rather simple and their molecular architecture can be controlled. To this aim, styrene can either be copolymerized with a functional monomer or the PS backbone can undergo chemical post-modifications.

I.1.1 – Ethylene polymerization

- Immobilization of metallocene catalysts

An *in-situ* synthesis of an ansa-metallocene on a support can be achieved by reacting a cyclopentadienyl group bound to a microgel-type PS support and $\text{C}(\text{SiMe}_2)(\text{fluorene})$ (Fig. 1).

¹⁴ Activated by MAO, this metallocene allows polymerizing ethylene.

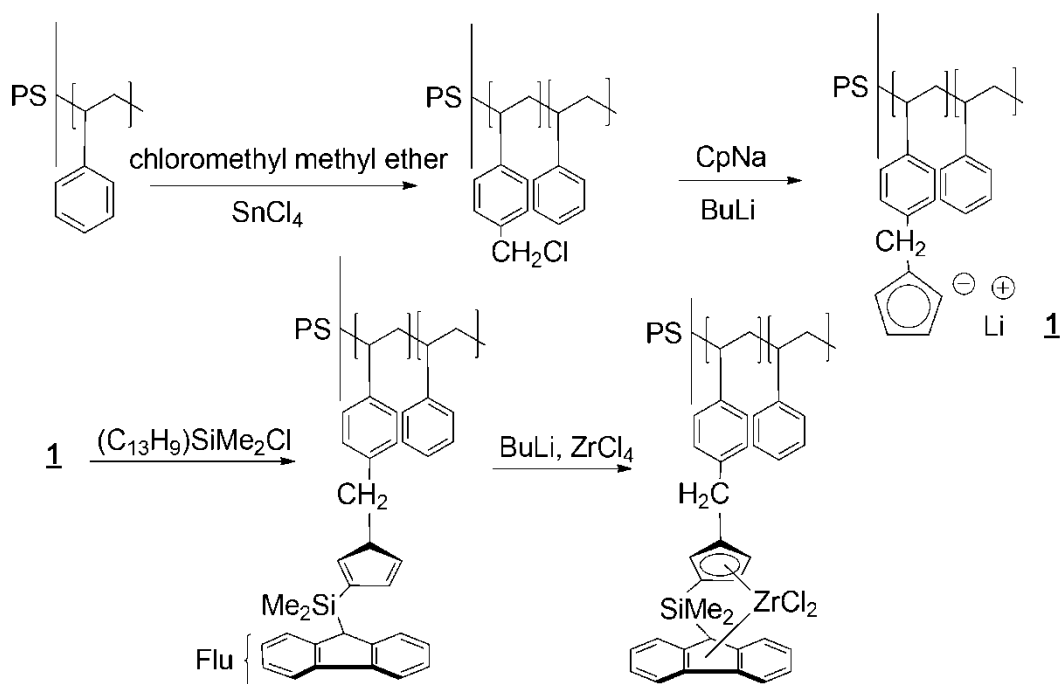


Fig. 1. In situ synthesis of a bridged-zirconocene on a PS microgel support.

Stork *et al.*¹⁵ elaborated a PS-based support from the stepwise synthesis of a metallocene on a soluble PS bearing cyclopentadiene functions. Part of the latter reacts with CpZrCl_3 to form a biscyclopentadiene zirconium dichloride covalently bound to PS while the remaining cyclopentadiene moieties lead to insoluble beads by Diels-Alder crosslinking reaction of the polymer chains (Fig. 2). The final crosslinking reaction enables a homogeneous distribution of active centers throughout the support. After MAO activation, these supported systems were found to produce PE with activities from 13 kg PE/(mol Zr.h.bar) for MAO/Zr = 300 to 167 kg PE/(mol Zr.h.bar) for MAO/Zr = 2,000 at 70 °C. Although these activities are relatively high, they remain lower than those obtained with Cp_2ZrCl_2 in absence of a support (507 kg PE/(mol Zr.h.bar) for MAO/Zr = 1,000. The PE obtained exhibit a high molecular weight ($M_w > 600,000$ g/mol), a relatively narrow dispersity ($D = 2.9\text{-}3.4$) and a spherical morphology of millimetric size.

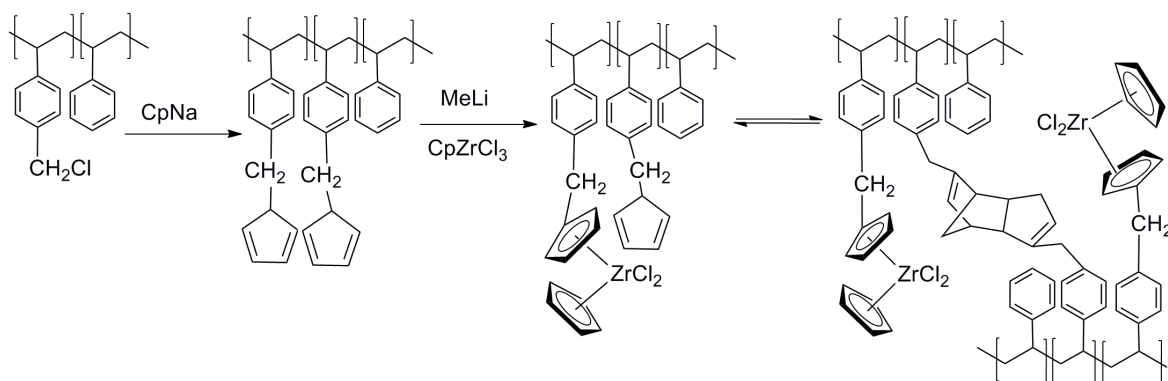


Fig. 2. Synthesis of PS-supported zirconocene dichloride followed by a crosslinking.

Wang et al.¹⁶ performed a similar study using the same catalytic system. These authors also observed a catalytic activity increase for ethylene polymerization with the MAO/Zr ratio up to 2,000. The cross-linking of the support, being reversible thanks to a retro-Diels-Alder reaction, facilitates support fragmentation during polymerization. This fragmentation allows further MAO and monomer penetration into the inner part of the catalyst, thus generating new active species and re-exposing them to the monomer. Copolymerization of ethylene with α -olefins in the presence of the same PS supported system¹⁷ yields higher catalytic activities than those obtained in ethylene homopolymerization. This is explained by an increase of the copolyolefin solubility, which improves the diffusion of monomer into the particles.

More recently, a series of unbridged metallocene dichloride, noted $\text{Cp}^*\text{CpMCl}_2$ (where $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ and $\text{M} = \text{Ti}$ or Zr) were anchored on Merrifield resins by means of the Cp^* ligand.¹⁸ Used for ethylene polymerization in the presence of MAO ($\text{Al}/\text{M} = 1,000$), these systems exhibit a low activity (between 2 and 161 kg PE/(mol M.h.bar)). Although the PE particles formed have an irregular shape, no dust-like material or reactor fouling, indicative of catalyst leaching, has been noted.

In the following examples, spacer chains were introduced to move the metallocene away from the support and thus increased the accessibility of the catalytic sites. For instance, Lee et al.¹⁹ demonstrated that both the polymerization activity and the morphology of the corresponding polymer were markedly improved by using spacers of suitable size in silica supported metallocene catalysts.

On this basis, Hong et al.²⁰ supported $\text{rac-Ph}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst on PS beads using a phenyl group as a spacer. The synthetic strategy is depicted in Fig. 3. In the presence of

MAO, the catalytic activity in ethylene polymerization of this supported metallocene increased with temperature from 246 kg PE/(mol Zr.h.bar) at 40 °C to 1,433 kg PE/(mol Zr.h.bar) at 150 °C, indicating that the active species formed on the PS beads were very stable. However, at polymerization temperatures higher than 100 °C (150 °C) the observed spherical morphology of PE disappeared as this latter becomes soluble in the solvent (toluene). The marked increase in the activity at 150 °C may arise from the easier diffusion of the ethylene molecules. Analyses of the resulting PE particles by scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis indicated that the active species were located at the surface layer of the catalyst particles.²¹ After polymerization, they were uniformly distributed throughout the polyolefin particles suggesting that the PS beads also followed the fragmentation process during the polymerization, as frequently observed with inorganic supports (Al₂O₃, MgCl₂, SiO₂...); only PS beads bearing active species were subjected to fragmentation.²²

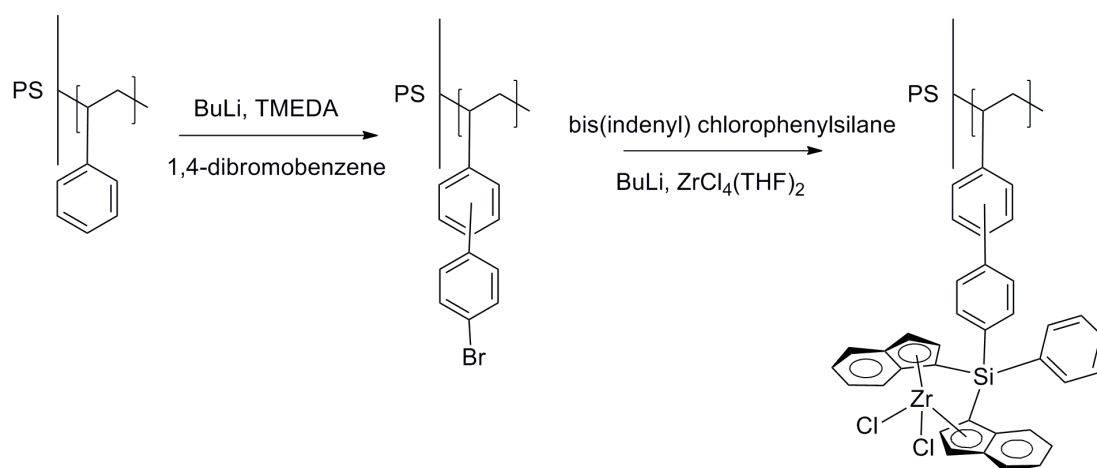


Fig. 3. Synthesis of a supported catalyst with a spacer on cross-linked PS beads.

Barret et al.^{23,24} modified the surface of cross-linked PS beads with a flexible spacer constituted of a *p*-nitrosulfonate functionalized tetraethylene glycol chain. The *p*-nitrosulfonate function was then converted into a peralkylated cyclopentadienyl ligand and reacted with CpTiCl₃ to form a metallocene bound to the support *via* the spacer (Fig. 4). This PS-bound titanocene complex showed quite low catalytic activities (41 kg PE/(mol Ti.h.bar)), but the molecular weight and dispersity ($M_w = 872,000$ g/mol; $\bar{D} = 2.4$) are similar to those obtained with soluble titanocene dichloride catalyst. Concerning the morphology, the PE obtained did not copy the spherical shape of the support, but rather, noodle-like PE chain structures were observed. The authors attributed this phenomenon to the presence of very

active catalytic centers. The high local activity of these centers on the PS beads could be due to site-isolation of the active species.

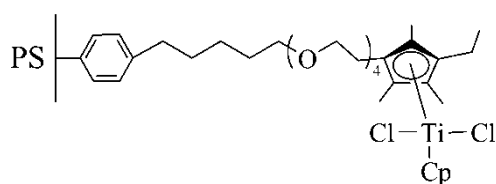


Fig. 4. Cyclopentadienyl titanocene dichloride supported on PS beads via a tetraethylene glycol chain.

Chan et al.²⁵ and Gibson et al.²⁶ synthesized amino-functionalized PS supports *via* the copolymerization of styrene and 4-amino styrene, using them to immobilize imidovanadium ethylene polymerization catalysts Cp(tBuN)VCl₂ (Fig. 5). When linked to the PS support, the cyclopentadienyl-imidovanadium catalyst showed a higher activity than the unsupported Cp(tBuN)VCl₂ with diethylaluminum chloride (DEAC): 7.7 kg/(mol V.h.bar) vs. 0.68 kg/(mol V.h.bar). The use of MAO instead of DEAC did not lead to a significant increase (8.14 kg/(mol V.h.bar)). Although catalyst deactivation was observed at elevated temperatures, immobilizing the vanadium catalyst on such supports increased the stability of the catalyst with respect to the unsupported complex.

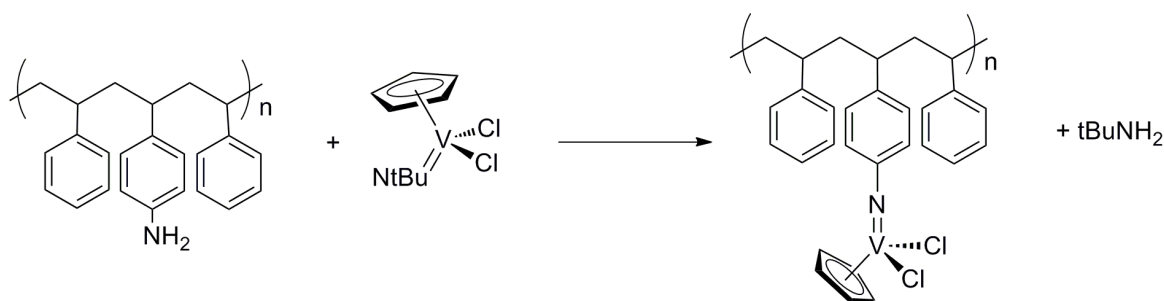


Fig. 5. Immobilization of an imidovanadium catalyst on a linear PS-based support.

Craymer et al.²⁷ covalently bound hemi-metallocene complexes, such as CpTiCl₃, Cp*TiCl₃, TMS-CpTiCl₃ and (TMS)₂CpTiCl₃, through the formation of an alkoxide linkage onto a poly[styrene-*ran*-(4-hydroxystyrene)] copolymer, in order to determine the effects of the substituents on the cyclopentadienyl ring in ethylene/1-octene copolymerization. Various co-catalysts were used, including MAO, B(C₆F₅)₃, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] or [PhN(CH₃)₂H][B(C₆F₅)₄]. For ethylene/1-octene copolymerization, the nature of the substituents on the cyclopentadienyl ring had a dramatic effect on the catalytic activity and on the incorporation of 1-octene in the copolymer. For ethylene/styrene copolymerization, the complexes had a

better activity than that with the borate derivative when activated by MAO. Unfortunately, no details were given on the influence of the co-catalyst on the ethylene/1-octene copolymerization.

- Immobilization of constrained geometry complexes

Constrained-geometry catalysts have been supported on cross-linked (aminomethyl)PS.²⁸ In this case, the titanium precursors $(C_5R_4SiMe_2Cl)TiCl_3$ ($R=H$ or Me) react with the aminomethyl groups of the PS support for a molar ratio of N/Ti equal to 3, the amine excess serving to scavenge the HCl generated (Fig. 6). Tested in ethylene and ethylene/1-octene (co)polymerizations in the presence of MAO, these supported catalysts exhibited a low activity: 4.9-102 kg PE/(mol Ti.h.bar). The results obtained in copolymerization revealed the formation of LLDPE and HDPE. The production of HDPE during copolymerization has been attributed to leaching of the active catalyst. Indeed, in homogeneous conditions, reactions of this latter with the comonomer were poor.

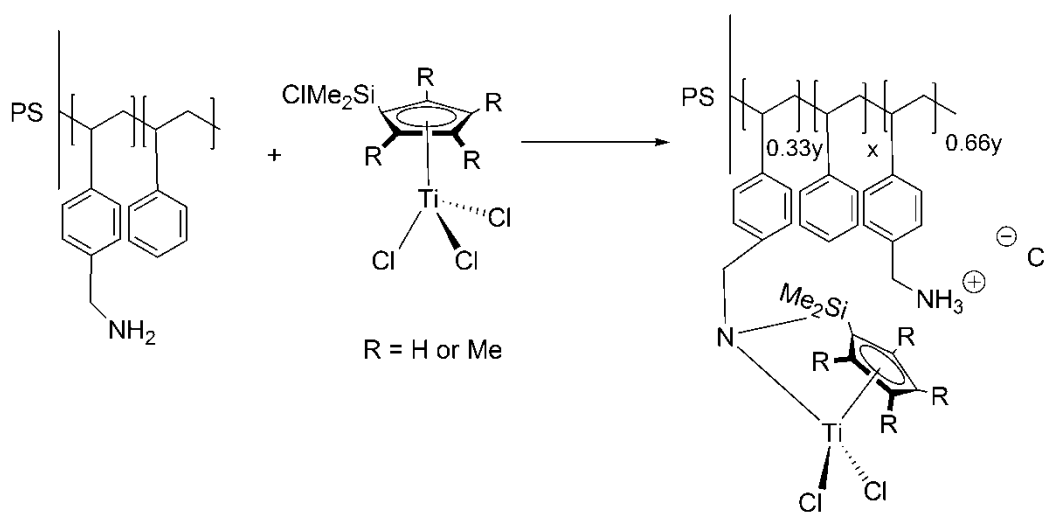


Fig. 6. Immobilization of a constrained-geometry catalyst on a PS support.

- Immobilization of post-metallocenes

Nickel and palladium catalysts bearing diimine ligands have been synthesized on a cross-linked PS as support (Fig. 7).²⁹ A large variety of ligands were considered and the catalysts so formed were tested in ethylene polymerization. As a general trend, the nickel catalyst used in the presence of MAO ($Al/Ni = 300$), showed a catalytic activity lower than the corresponding one under homogeneous conditions. The molecular weights of the PE were also lower. In contrast, the palladium catalyst activated by sodium tetrakis(3,5-

bistrifluoromethyl)phenyl borate exhibited a higher catalytic activity than the non supported one.

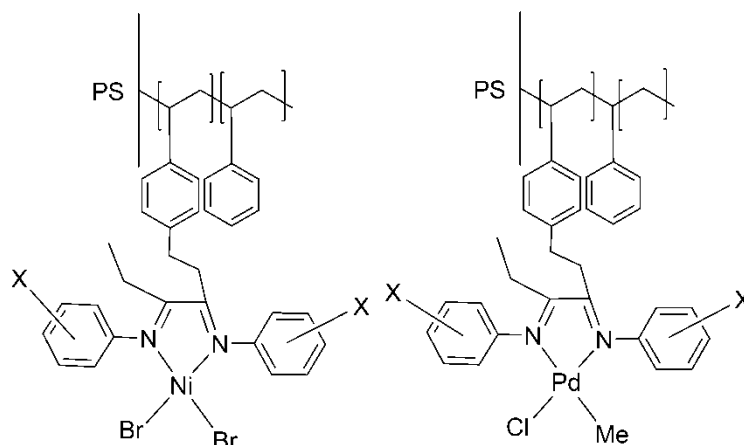


Fig. 7. Nickel and palladium diimine catalysts supported on PS.

Nickel catalyst, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene), has also been anchored on a cross-linked PS support *via* cyclopentadiene ligands (Fig. 8).³⁰ Heterogenization of the nickel catalyst caused a drastic change in its polymerization behavior. Indeed, high-density PE was exclusively formed (activity = 0.068 kg PE/(mol Ni.h.bar)) instead of oligomers that were formed under homogeneous conditions. This phenomenon was explained by the fact that the propagation step was favored compared to the β -H elimination reaction. However, the high steric heterogeneity of the active centers that are differently located both at the periphery and at the interior of the polymeric matrix leads to very high dispersities ($\mathcal{D} = 40$, $M_n = 11,600$ g/mol).

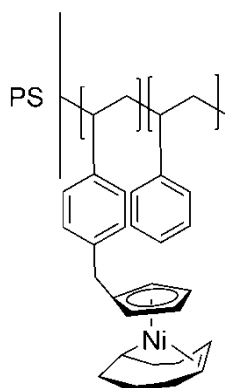


Fig. 8. Immobilization of the nickel catalyst $\text{Ni}(\text{COD})_2$ on a PS support leading to $\text{Ni}(\text{COD})\text{Cp}$.

1.1.2 – Propylene polymerization

Nishida et al. linked several metallocene catalysts to a PS support, using one or two ligands. Such supports were tested in propylene polymerizations in the presence of MAO as

a co-catalyst.³¹ The supported catalysts were essentially composed of a mixture of meso and racemic metallocene species, which gave atactic and isotactic polymers, respectively. Fig. 9 shows the “plausible structures” of the more efficient catalytic systems. Activities of 500 kg PP/(mol Zr.h) and 150 kg PP/(mol Zr.h) were obtained at 40 °C with catalysts (I) and (II), respectively. The activity increased with temperature, indicating a stability of the active species. However, when the temperature of polymerization increased, the two catalysts gave polymers with different molecular weights and melting temperatures. At a polymerization temperature of 70 °C, the PP was reported with 91.1% of *[mmmm]* and with 84.8% of *[mmmm]* when produced respectively with catalysts (I) and (II).

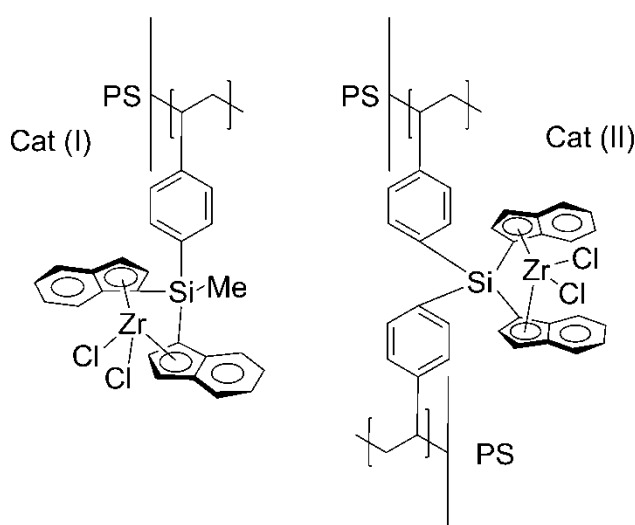


Fig. 9. “Plausible” structures of metallocene catalysts according to Soga³¹.

Syndiotactic polypropylene was obtained by supporting a metallocene on a poly{styrene-*stat*-[1-vinyl-4-(1-cyclopentadienyl-1-fluorenyl)ethylbenzene]} copolymer (Fig. 10).³²

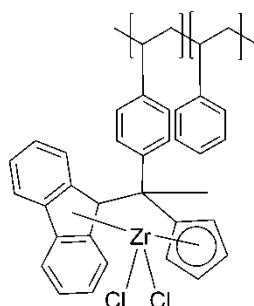


Fig. 10. Poly{styrene-*stat*-[1-vinyl-4-(1-cyclopentadienyl-1-fluorenyl)ethylbenzene]} supported zirconocene.

The productivity of the polymer-supported catalyst (167 kg PP/(mol Zr.h)) was, however, very low compared to non-supported $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ (16,600 kg PP/(mol Zr.h)). Depending on the styrene / 4-1-1-(9-fluorenyl)-(5-cyclopentadienyl)ethyl styrene ratio, the catalyst was partly insoluble which is explained by the formation of new metallocene structures generating atactic and isotactic PP (Fig. 11). The formation of such irregular active species has to be suppressed to obtain syndiotactic PP.

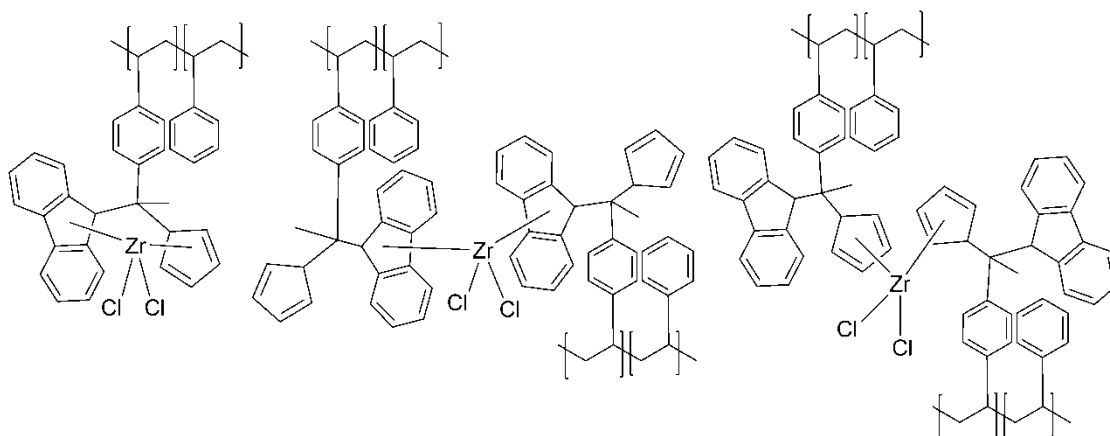


Fig. 11. Plausible structures of the different generated species of zirconocenes explaining the insoluble part of the support.

1.1.3 – Polymerization of styrene, hexene and octene

Xu et al.³³ supported $CpTiCl_3$ on polystyrene carriers containing different hydroxyl contents, forming two distinct titanium complexes (Fig. 12): the monoalkoxide and the dialkoxide, their ratio being linked to the fraction of hydroxyl groups. The supported catalysts exhibited high activity in styrene polymerization, suggesting that polymer carriers stabilized the active species.

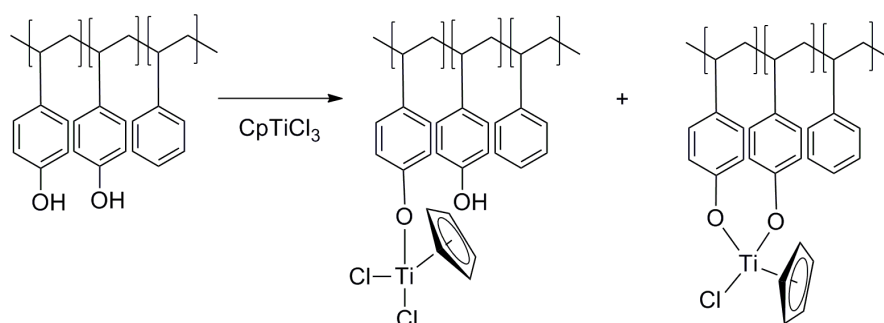


Fig. 12. Immobilization of $CpTiCl_3$ on hydroxyl functionalized PS prepared by free radical polymerization.

Sita's research group has worked on the heterogenization of $(Cp^*)(tBuNC(Me)NEt)ZrMe_2$ on PS beads.³⁴⁻³⁷ This complex is very active for "living" and α -

olefin specific polymerizations, particularly with 1-hexene. Catalyst immobilization for α -olefin polymerization is motivated by the possibility to separate the living chains from the dead chains *via* simple filtration, leading to a reduction in dispersity and to the production of multiblock copolymers. The group also immobilized pentamethylcyclopentadienyl zirconium amidinate on cross-linked chloromethylated PS support.³⁸ After methylation, the catalyst was activated with borate $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Fig. 13).

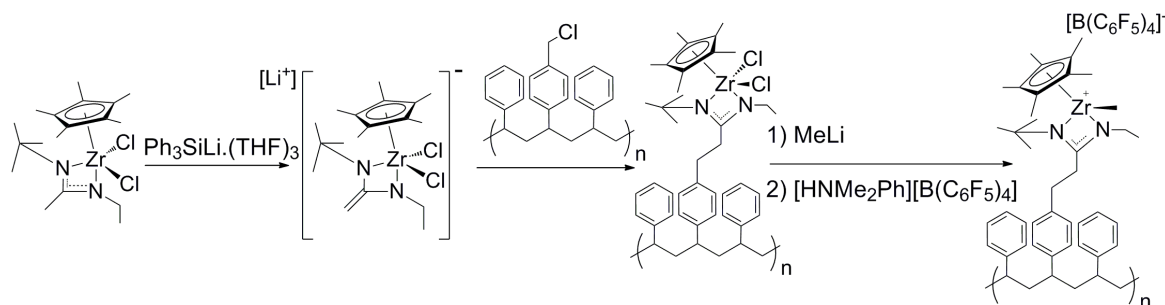


Fig. 13. Immobilization of pentamethylcyclopentadienyl zirconium amidinate catalyst on a chloromethylated PS support, followed by methylation and activation.

Polymerizations conducted with this PS-supported catalyst retained both the living character and the stereospecificity of the corresponding homogeneous process. However, although the supported catalyst appeared to be less active than the homogeneous one, it is both time stable and efficient for the synthesis of block copolymers. Highly isotactic poly(1-hexene)-*block*-poly(1-octene) has been obtained by sequential addition of the corresponding comonomers.

I.2 – Polysiloxane-based supports

I.2.1 – Ethylene polymerization

Several articles deal with the heterogenization of metallocene catalytic systems on linear or cross-linked polysiloxanes.

Nagy and Tyrel³⁹ linked a zirconocene to a poly[(methylhydrogen)siloxane-co-dimethylsiloxane] support. To that aim, the silane functions of the polymer were brominated to further react with LiCp, forming cyclopentadienyl groups, followed by the formation of the metallocene complex by the addition of CpZrCl_3 . The same group has used other polysiloxane copolymers to immobilize zirconium-based catalysts (Fig. 14). The resultant supported catalyst can trigger the polymerization of ethylene when used in combination

with MAO. ⁴⁰ For a Al/Zr ratio between 1,000 and 1,500, activities equal to 110,000 kg PE/(mol Zr.h) were obtained.

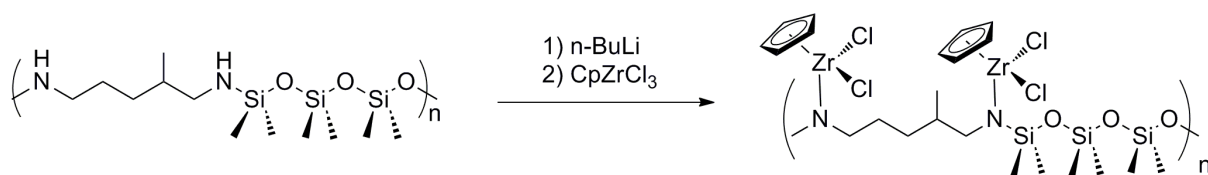


Fig. 14. Immobilization of a zirconocene catalyst on a polysiloxane copolymer.

Alt et al. ⁴¹ synthesized two kinds of fluorenyl containing zirconocene catalysts, supported on polymethylsiloxane microgels. The catalyst was linked to the support either by a fluorenyl ligand (I) or by a SiMe bridge (II). The immobilization of the metallocene on the microgel support required, however, a multistep sequence of reactions, as illustrated in Fig. 15. These complexes were applied in ethylene polymerization in the presence of MAO as co-catalyst. At 60 °C, the activities were about 70 kg PE/(mol Zr.h.bar) with Al/Zr = 600 in the case of catalyst (I) and 14 kg PE/(mol Zr.h.bar) with Al/Zr = 50 for catalyst (II).

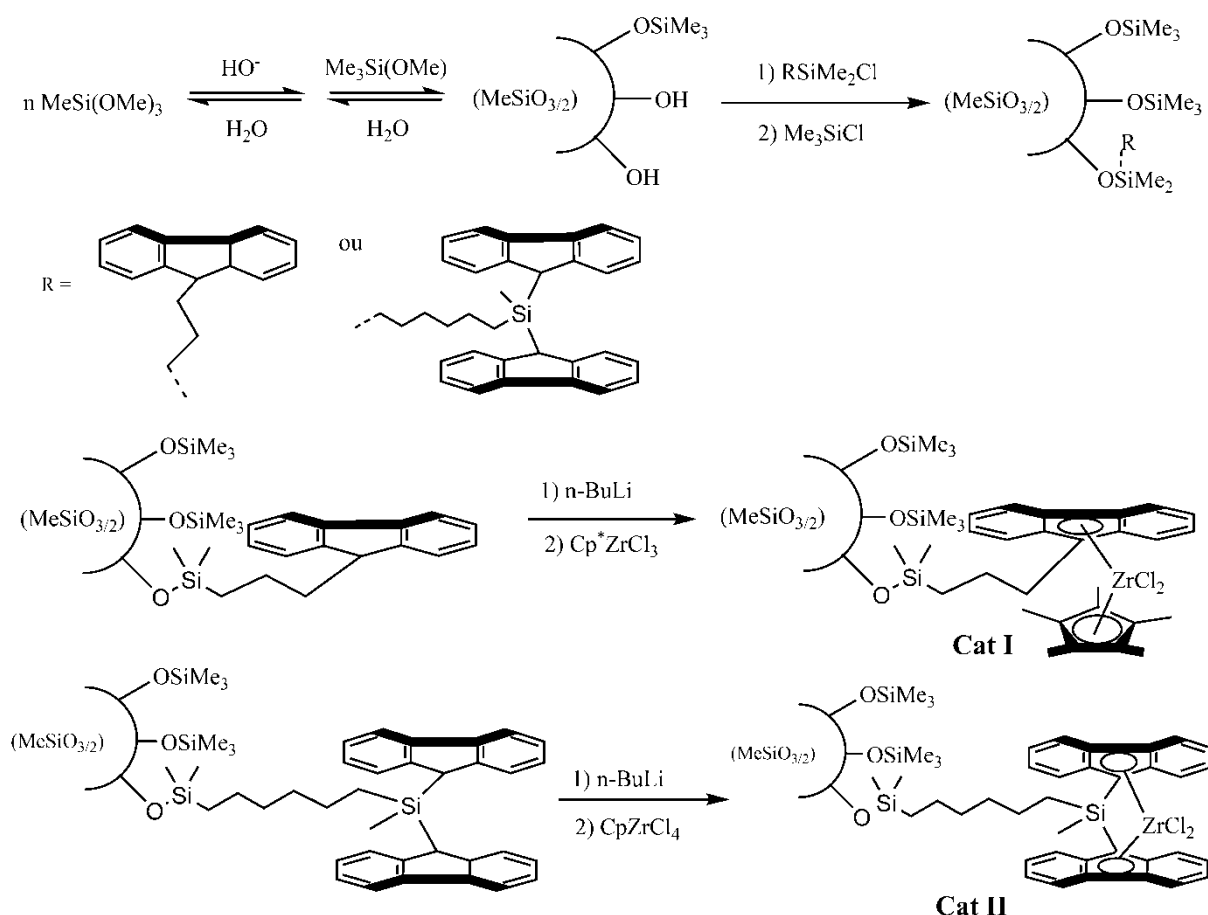


Fig. 15. Anchoring of a zirconocene complex onto polymethylsiloxane microgels ⁴¹.

1.2.2 – Propylene polymerization

Soga et al. immobilized zirconocene complexes by the reaction of zirconocene tetrachloride on polysiloxanes bearing 1,2,3,4-tetramethylcyclopentadienyl (Cp*)-fluorenyl (Flu) or cyclopentadienyl (Cp)-fluorenyl (Flu) groups, (Cat-I) and (Cat-II), respectively (Fig. 16).⁴² Cat-II showed a soluble and an insoluble fraction in toluene that behaved differently towards propylene polymerization: the soluble fraction exhibited a higher activity (0.85 kg PP/(mol Zr.h.bar) with Al/Zr = 2,000 at 40 °C) than the insoluble one (0.23 kg PP/(mol Zr.h.bar)). However, these two values remained much lower than the activity obtained under homogeneous conditions (189 kg PP/(mol Zr.h.bar) at 25 °C with Al/Zr = 2,400). A mixture of atactic, syndiotactic and even isotactic polypropylene were obtained with both soluble and insoluble fractions. This mixture, as well as the reduction of the solubility of some fractions in toluene, has been explained by the cross-linking between polysiloxane chains and zirconium atoms, as illustrated in Fig. 17.

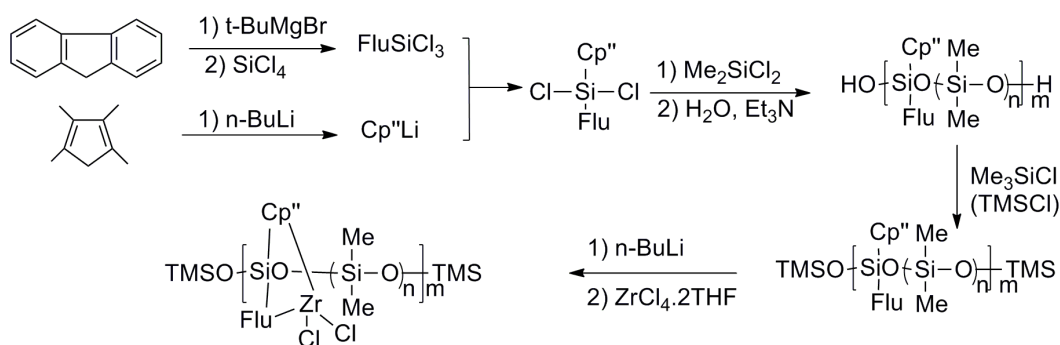


Fig. 16. Synthesis of polysiloxanes-supported metallocenes⁴².

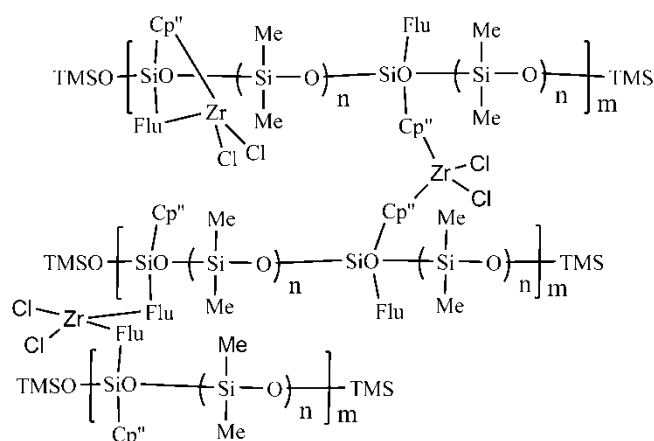


Fig. 17. Proposed structures of active species in the polysiloxane supported Soga's system⁴².

1.2.3 – Ethylene and propylene polymerizations

Soga et al.⁴³ prepared zirconocene catalysts supported on polysiloxanes by multistep synthesis, substituted with methyl-indenyl (I), methyl-fluorenyl (II) and indenyl-indenyl (III) groups (Fig. 18). These catalytic systems were applied to propylene and ethylene polymerizations using MAO as the co-catalyst. High catalytic activities were obtained in ethylene polymerization, especially with catalyst (II) (4,507 kg PE/(mol Zr.h)) at 40 °C with MAO/Zr = 10,000). The molecular weights and the dispersities depended the catalysts used, varying between 2 and 14.

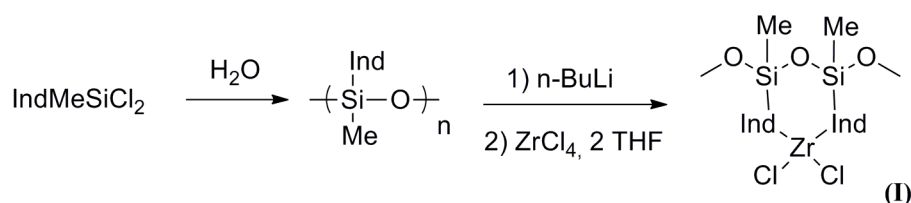


Fig. 18. Example of the “in-situ” synthesis of bis-indenyl zirconocene dichloride on a poly(methyl, indenyl-siloxane) support.

In propylene polymerization at 40 °C, catalysts (I) and (III) were highly active (3,400 and 1,760 kg PP/(mol Zr), respectively for Al/Zr = 5,000), whereas catalyst (II) exhibited a much lower activity (30 kg PP/(mol Zr)). Atactic and isotactic fractions of PP were obtained with all these systems. This was explained by the formation of different catalytic species, which differ by their ligand orientation on the polysiloxane backbone (Fig. 19).

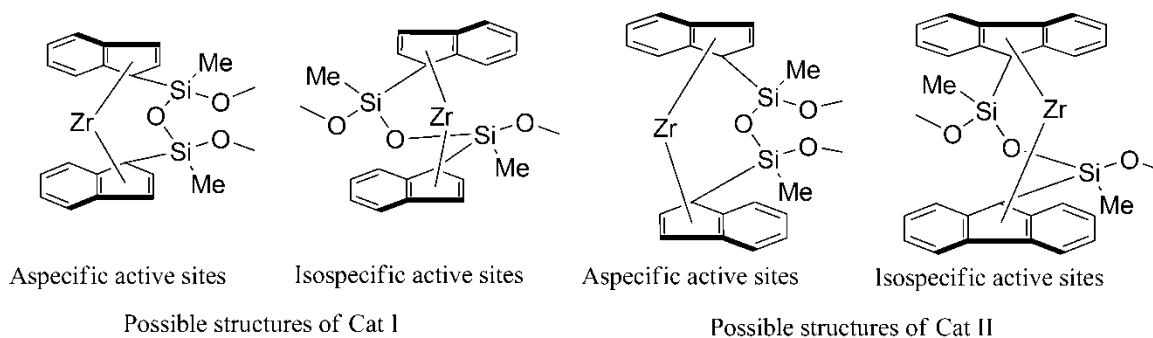


Fig. 19. Various structures proposed for poly(methyl, indenyl-siloxane) supported catalysts I and II.

Polysiloxanes with bis-indenyl (Ind₂), bis-fluorenyl (Flu₂) and Cp* side groups have been synthesized by condensation of the corresponding dichlorosilane compounds with water to obtain polysiloxane-like zirconocene catalysts.⁴⁴ These systems were tested for ethylene polymerization in the presence of MAO. The catalytic activity depended upon the substituents, decreasing in the order (Ind₂) > (Flu₂) > Cp*. The supported catalyst with Ind₂

ligands was found to be very time stable and retained high catalytic activities after 12 hours of polymerization. This is an advantage of these organic supports over homogeneous catalysts, for which activity decreases within 4 hours.

The same systems have also been applied to propylene polymerization with MAO as the co-catalyst.⁴⁵ In this case, the ligands had a different influence on the catalytic activity, the higher value being obtained with Flu_2 (5,900 kg PP/(mol Zr.h.bar); $[mm] = 15.2\%$ and $[mr] = 47.9\%$). However, the high PE and PP dispersities (2-9) suggested that the active species formed in these supported catalysts were not uniform.

Zirconocene catalysts (Cat III and Cat IV in Fig. 20) have also been supported on poly(silylene-*p*-phenylene).⁴⁶ Those supports were synthesized by condensation reaction of bisindenylchlorosilane and *p*-dilithiobenzene or *p*-dilithiobiphenyl and were used in ethylene and propylene polymerizations with MAO as co-catalyst. These catalysts were partially insoluble in toluene, suggesting a partial cross-linking between two different polymer chains *via* the same metal center.⁴⁷ Both catalysts exhibited an activity of about 450 kg PE/(mol Zr.h.bar) at 40 °C for a ratio Al/Zr equal to 5,000. This activity drastically increased with temperature, which underlined the thermal stability of the active species even at 120 °C. When compared to the corresponding mononuclear ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Ind}_2)\text{ZrCl}_2$) and dinuclear $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiPhInd}_2\text{ZrCl}_2)_2$ catalysts, this characteristic might result from the highly rigid backbones. Relatively low catalytic activities were obtained with propylene (87 kg PP/(mol Zr.h)), while an enhancement of catalyst stereospecificity and regiospecificity, even at elevated polymerization temperatures were noted. However, both PE and PP obtained with these systems exhibited high dispersities ($\mathcal{D} = 2.9\text{-}4.5$ for PP and $\mathcal{D} = 4.4\text{-}8.5$ for PE).

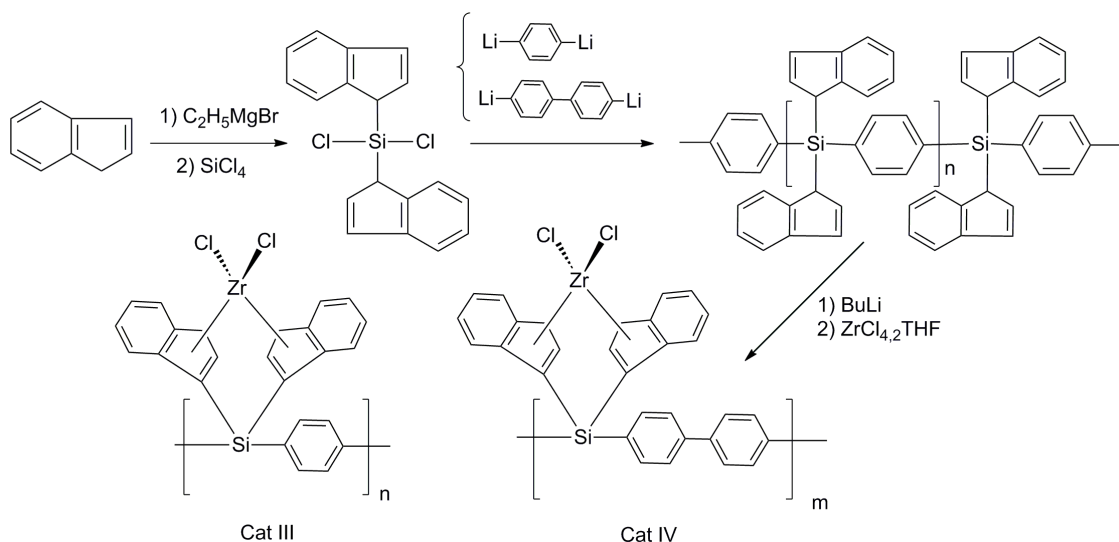


Fig. 20. Synthesis of metallocenes supported on poly(silylene-*p*-phenylene).

The number of reaction steps and the difficulty to purify the polymer support are two important drawbacks of the *in-situ* synthesis of a given catalyst on a targeted polymeric support. Besides, novel methodologies are required when changing the metallocene or the support.

II - Support preparation through catalyst and styrene copolymerization

Zhu et al.⁴⁷ copolymerized a zirconocene complex having an allyl substituted silane bridge $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ with styrene to yield a random copolymer (Fig. 21). As this copolymer support was not cross-linked, it was soluble in the polymerization solvent (toluene in this case). Ethylene polymerization results showed that the polymer immobilized metallocene catalyst gives higher activities (480 kg PE/(mol Zr.h)) than under homogeneous conditions (165 kg PE/(mol Zr.h)). PE with a molecular weight of 60,500 g/mol and a dispersity of 4.7 is obtained. This suggested that the active species formed in the polymer-immobilized catalyst were not uniform. However, the authors have not commented on the morphology of the obtained polymer.

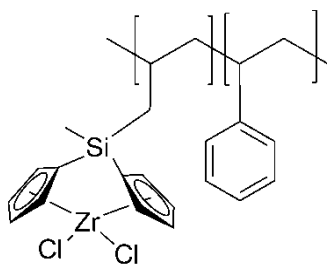


Fig. 21. Copolymer constituted by a monomer bearing a bridged-metallocene and styrene units.

More recently, Zhang et al. copolymerized a metallocene complex bearing an allyl group with styrene in the presence of AIBN as initiator (Fig. 22).⁴⁸ Tested in ethylene polymerization in the presence of MAO, the catalytic system exhibited an increase of the activity with the Al/Zr ratio: a maximum activity of 2,300 kg PE/(mol Zr.h.bar) was obtained for a Al/Zr ratio equal to 4,000, while the activity decreased for higher Al/Zr ratios. It was hypothesized that at high MAO concentration, the active centers were embedded by the co-catalyst preventing ethylene insertion. PE molecular weights decreased with the increase of the Al/Zr ratio, suggesting higher contribution of chain transfer reaction at higher Al/Zr ratio. For Al/Zr = 1,000, $M_w = 1,070,000$ g/mol and $\bar{D} = 6.3$, suggesting again that, the active species were not uniformly distributed.

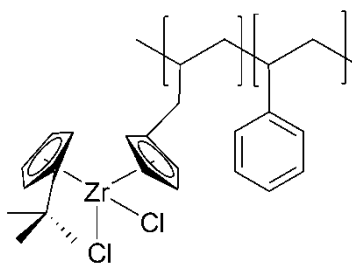


Fig. 22. Random (styrene-co-allylzirconocene) copolymer described by Jin⁴⁸.

The same authors also copolymerized styrene with bis(imino)pyridyl iron catalysts bearing one or two allyl groups **(a)** and **(b)**, respectively, following a radical route.⁴⁹ These supports were first tested alone in ethylene polymerization in the presence of modified MAO (MMAO). SiO₂ beads were further incorporated at the core of the supports (Fig. 23), yielding “hybrid” supports. The catalytic system denoted as **(a)** presented a lower activity (2,466 kg PE/(mol Fe.h.bar) at 13 °C and Al/Fe = 2,200) than that observed in absence of any support (4,017 kg PE/(mol Fe.h.bar) at 0 °C and Al/Fe = 2,200). The opposite trend was observed in the case of the catalyst denoted as **(b)** (2,233 kg PE/(mol Fe.h.bar) at 13 °C and Al/Fe = 1,650 with the support *versus* 1,588 kg PE/(mol Fe.h.bar) at 13 °C and Al/Fe = 2,200).

However, the two supported catalysts did not enable control of the morphology of the PE formed. Spherical beads of PE were obtained on incorporation of SiO₂ beads at the core of the PS/iron catalysts copolymers, but the catalytic activities (> 1,000 kg PE/(mol Fe.h.bar) at 60 °C) were not high. However, all these iron-based supported catalysts produce PE with broad dispersity, which is typical of iron catalysts, attributed to chain transfer to aluminum (Fig. 24)^{50,51} and the substituents in the bis(imino)pyridyl ligand.⁵²

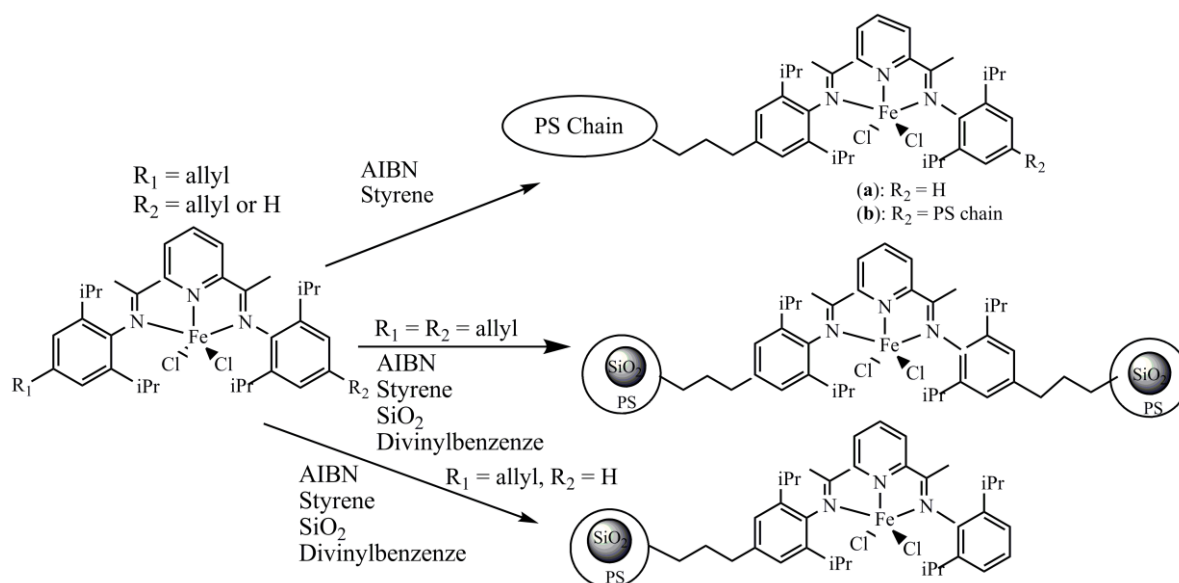


Fig. 23. Fixation of allyl-functionalized iron-based catalyst on supports.

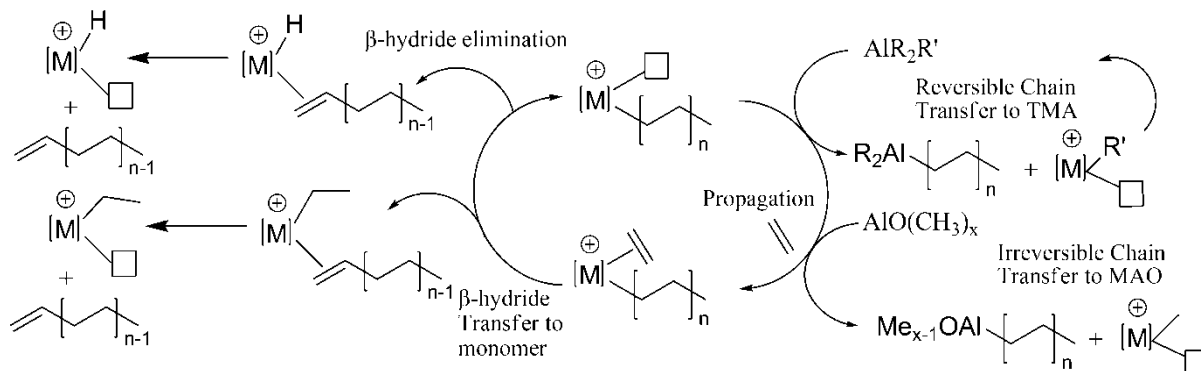


Fig. 24. Model of ethylene polymerization by coordination/insertion including Propagation, and Chain Transfer to MAO and TMA.

A similar approach was applied to the preparation of random copolymers of styrene with α -diimine nickel catalysts bearing two allyl groups.⁵³ In similar polymerization conditions, the homogeneous catalysts exhibited higher activities, whereas each supported catalyst required a specific polymerization temperature to be significantly active. The PE beads obtained had a shape similar to the support particle. As the presence of SiO₂ in the

copolymer support increased the rigidity of the catalyst beads, particles with a better defined spherical morphology were obtained.

The difficulties of this method to heterogenize single-site catalysts are the conditions of the copolymer preparation from the functionalized catalyst and the co-monomer, that must avoid the destruction of the catalyst and the diminution of the catalytic activity through ligand modification.

III – Immobilization of the catalytic system via a co-catalyst

More straightforward routes to immobilize the catalytic system on an organic support have been proposed. Among these, the fixation of the catalyst on the support through the co-catalyst has been extensively investigated. Contrary to the previous systems, here the catalyst is not linked to the support by a covalent bond, but is immobilized by weak interactions. As the catalyst and the support are synthesized separately and subsequently interact, a larger series of catalysts with different stereospecificities and activities can be used.

III.1 – Use of a commercial co-catalyst

III.1.1 – Ethylene polymerization

Several different approaches have been explored using functional groups to immobilize the catalytic species on organic support *via* the co-catalyst,.

- Immobilization of the co-catalyst *via* pyridine groups

Cross-linked poly[styrene-*co*-(4-vinylpyridine)] particles have been synthesized by radical polymerization and used to support MAO and the Cp₂ZrCl₂ zirconocene catalyst.⁵⁴ This system has been used for ethylene polymerization. Zirconium loading and catalyst activity increased with the quantity of 4-vinylpyridine units and the degree of crosslinking. This was attributed to the increased amount and homogeneous distribution of nitrogen atoms within the support. The preparation method of the supported catalytic system also plays an important role in the catalyst activity. Pre-treatment of the support with MAO enables strong interactions between nitrogen atoms of the pyridine ring and aluminum atoms of MAO. Addition of a metallocene to this system allowed its activation as illustrated

in Fig. 25. The supported catalyst appeared to be more time stable than in homogeneous conditions and showed a high ability to copolymerize ethylene with other α -olefins.

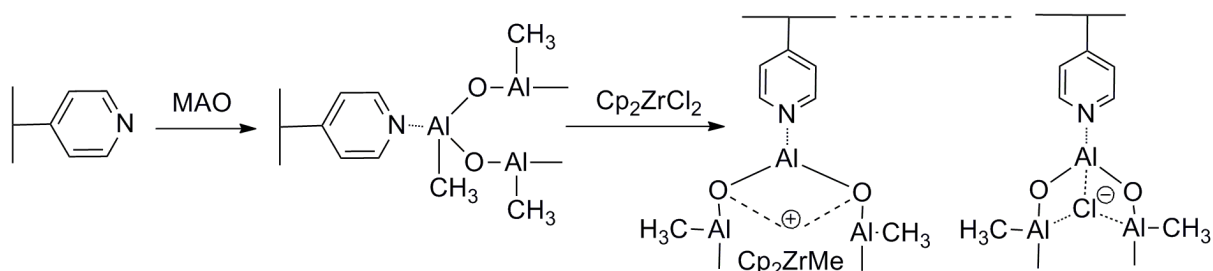


Fig. 25. Immobilization of Cp_2ZrCl_2 on cross-linked poly(styrene-co-4-vinylpyridine) via MAO.

Musikabhumma et al. also investigated the use of 4-vinylpyridine functions.⁵⁵ They immobilized Cp_2ZrMe_2 on a lightly cross-linked poly(4-vinyl pyridine) support. The borate derivative ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) was used as a co-catalyst in a system used to catalyze ethylene polymerization in hexane (Fig. 26). In contrast to the previous study, the metallocene was first combined with the borate derivative and the (metallocene/co-catalyst) system subsequently reacted with the poly(4-vinylpyridine) support to produce the supported cationic zirconocene. Ethylene polymerization performed with this system in the presence of triisobutyl aluminum (TiBA) as scavenger gave an activity of 31.8 kg PE/(mol Zr.h.bar), for an $\text{Al}_{\text{TiBA}}/\text{Zr}$ ratio equal to 100 at 40 °C. The PE molecular weights were in the range of 340,000 to 480,000 g/mol and were much higher than those of polymers obtained with the homogeneous catalytic system ($M_w = 185,000$ g/mol). The dispersities in the range of 2 to 3.2 were relatively low, indicating the presence of a uniform population of active sites on the support. However, a very heterogeneous size distribution and shape were obtained, attributed to the poorly controlled shape of the cross-linked poly[styrene-co-(4-vinyl pyridine)] particles.

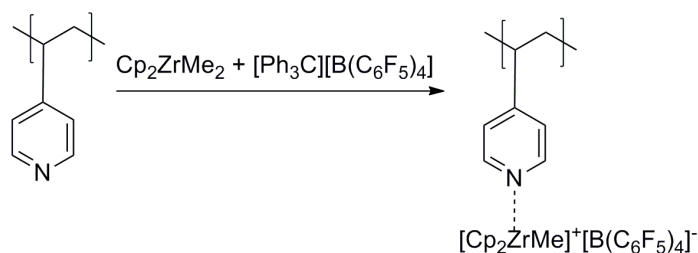


Fig. 26. Immobilization of zirconocene catalyst on a 2% cross-linked poly[styrene-co-(4-vinyl pyridine)] support.

Liu et al.⁵⁶ developed original polymeric supports by polymerizing 4-vinylpyridine, 1,4-divinylbenzene (DVB) and linear PS particles, the latter as porogenes. In this way, macroporous functionalized polymer beads of poly[(4-vinylpyridine)-*co*-DVB] with a cellular texture made up of small spherical beads were prepared. MAO was added to the latter cross-linked materials, and the product was used as a support for the zirconocene Cp_2ZrCl_2 in tests of ethylene polymerization. At the early reaction stage, the polymerization occurred inside the pores of the beads, and resulting polymer caused exfoliation of the support. Many small spherical particles were supports are thus dispersed in the resulting PE during polymerization (Fig. 27). This polymerization process allowed for the formation of more active sites increasing the efficiency of the catalyst, yielding an activity of 1,000 kg PE/(mol Zr.h.bar). The polymerization behavior and the PE morphology are strongly dependent on the dispersion and stability of the catalytic sites. They are also influenced by the size of the pores and the support beads diameter: the best results, in terms of catalytic activity and PE morphology, were obtained with pore size between 0.1 and 0.5 μm and bead diameter between 30 and 40 μm .

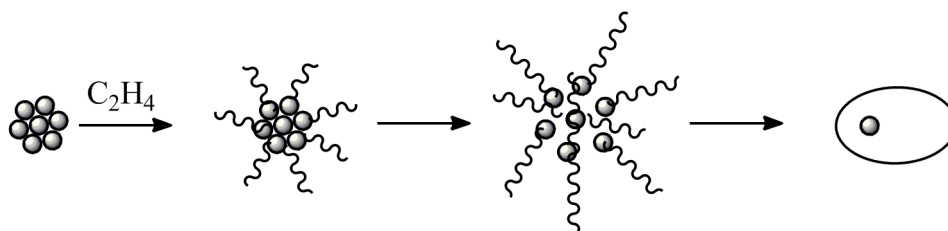


Fig. 27. Exfoliation of the poly[(4-vinylpyridine)-*co*-DVB] catalyst supported during ethylene polymerization.

Ethylene oxide or propylene oxide units can also be introduced to immobilize the co-catalyst on a PS support, as reported by Klapper's research group⁵⁷⁻⁶⁰. In more recent work, this group has also developed supports where they associate ethylene oxide monomer units with pyridine⁶¹.

- Immobilization of the metallocene catalyst *via* the co-catalyst on ethylene oxide, propylene oxide or ethylene oxide/pyridine monomer units

Koch et al. proposed to use a cross-linked support based on PS particles obtained by emulsion polymerization of styrene and DVB using poly(ethylene oxide) (PEO)-based surfactants.⁵⁷ These primary nanoparticles (100-300 nm in size) further interact with the (MAO/metallocene) system, which is physically adsorbed through PEO/MAO interactions.

This process resulted in the formation of much larger particle aggregates of about 100 μm in size that undergo fragmentation during olefin polymerization (Fig. 28). The supported systems were studied for ethylene polymerization at 70 $^{\circ}\text{C}$. They exhibited activities of 840 kg PE/(mol Zr.h.bar) and enabled the production of hard spherical PE beads possessing the shape of the support particles and an average size of 0.5-0.8 mm. The corresponding PE was of high molecular weight ($\sim 800,000$ g/mol) and exhibited a low dispersity ($D \sim 3$). To evidence the fragmentation of the support particles, the authors tagged the support with UV-active perylene dyes (method already tested with silica supports).⁶² The fragmentation phenomenon was faster than in the two other cases as will be discussed thereafter^{58,63} due to the non-covalent bonding.

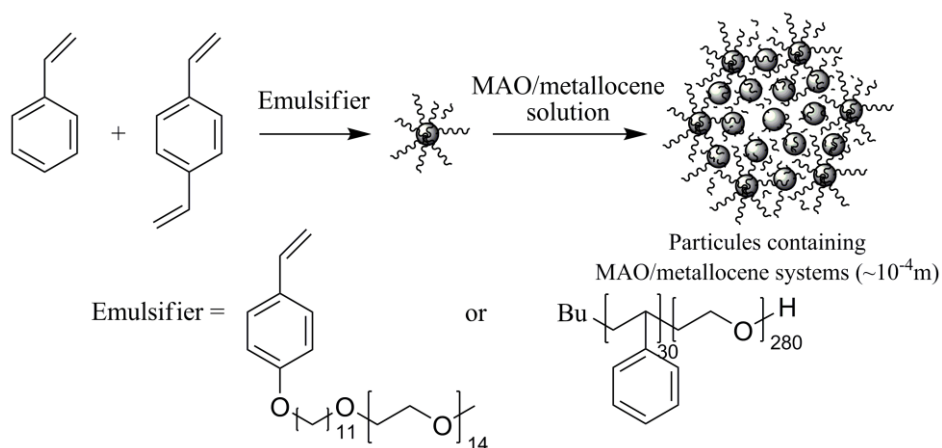


Fig. 28. Immobilization of a metallocene/MAO complex via physico-chemical adsorption on a PS-PEO support.

Bouilhac et al. tried to improve this approach by developing supports based on star-like polystyrenes composed of a microgel core with arms terminated by a few hydroxy- or methoxy-ended ethylene oxide units.⁶⁴ These beads were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) using an “arm first” nodulus approach in the presence of a crosslinker (DVB in the present case). The limited number of ethylene oxide units present at the surface of the microgel is supposed to reduce the amount of aluminic derivative required to activate the catalyst. These star-like polymers were used in ethylene polymerization as support for $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ iron catalyst via interactions with alkylaluminum compounds such as MAO or trimethylaluminum (TMA) and the PEO support (Fig. 29).

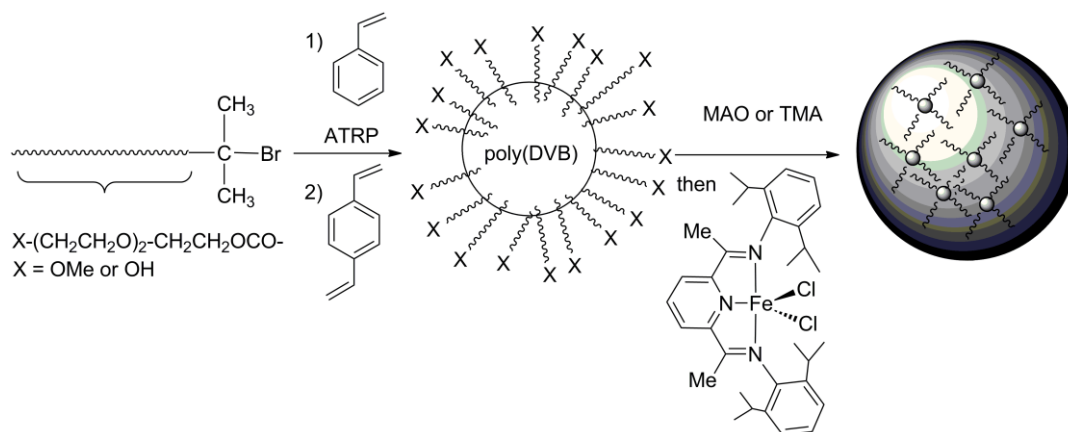


Fig. 29. Elaboration by ATRP of ethylene oxide functionalized PS microgel as support for MAO or TMA/MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ iron catalytic systems.

An important increase of the hydrodynamic radius of the microgels from 18 nm to about 1 μm was observed after addition of the aluminic derivative, corresponding to its immobilization onto the support, which was followed by particles aggregation occurring through aluminic bridges, as already mentioned above. Tested in ethylene polymerization at 30 $^\circ\text{C}$, this supported catalytic system showed high activities (from 1,230 to 2,590 kg PE/(mol Fe.h.bar), that were comparable to those obtained under homogeneous conditions in the presence of MAO as co-catalyst. Lower activities were attained when TMA was used as co-catalyst ((85-570 kg PE/(mol Fe.h.bar) versus 620-2,470 kg PE/(mol Fe.h.bar) under homogeneous conditions). PE with a bimodal molecular weight distribution, typical of iron catalysts,^{50,51} was significantly reduced when MAO as co-catalyst was associated with the supported systems and totally suppressed when TMA was used. This suggests that TMA is strongly bonded to the support and no longer acts as a transfer agent. The corresponding PEs exhibited high molecular weight (106-1,140 kg/mol) and bulk density (around 320 g/L). Well defined spherically shapes beads of PE with an average diameter of 6 μm were obtained. Although this size of PE particles is too low for industrial exploitation, these results clearly show the influence of the support on PE morphology.

Organic nanoparticles bearing poly(propylene oxide) (PPO) chains capable of immobilizing the metallocene/MAO complex by nucleophilic interactions have also been developed.⁶⁰ These nanoparticles (60-100 nm) were synthesized by a mini-emulsion polymerization of styrene, DVB and 4-PPO styrene monomer units. They were used as supports for metallocene catalysts (in this case $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2$) in the presence of MAO previously reacted with PPO functionalized cross-linked PS particles. This system has

been applied in heterogeneous ethylene, 1-hexene polymerization and copolymerization (Fig. 30). Ethylene polymerization performed at 70 °C led to activities around 1,250 kg PE/(mol Zr.h.bar), which was higher than those obtained with the PEO functionalized support.⁵⁷ These activities depended on the MAO/Zr ratio and remained constant with the polymerization time. The PE beads exhibited a spherical shape, similar to the one of the latex. The size of these beads was approximately 1 μm and their high density (390-420 g/L) decreased when the MAO/Zr ratio was increased, due to a faster particle fragmentation process. In ethylene copolymerization with hexene, octene, decene, the activities were higher than those observed in ethylene homopolymerization (activity ~3,000 kg PE/(mol Zr.h.bar)). This was explained by an increase of the copolymer solubility. With norbornene as comonomer, the activity was lower, owing to the bulkiness of the latter monomer.

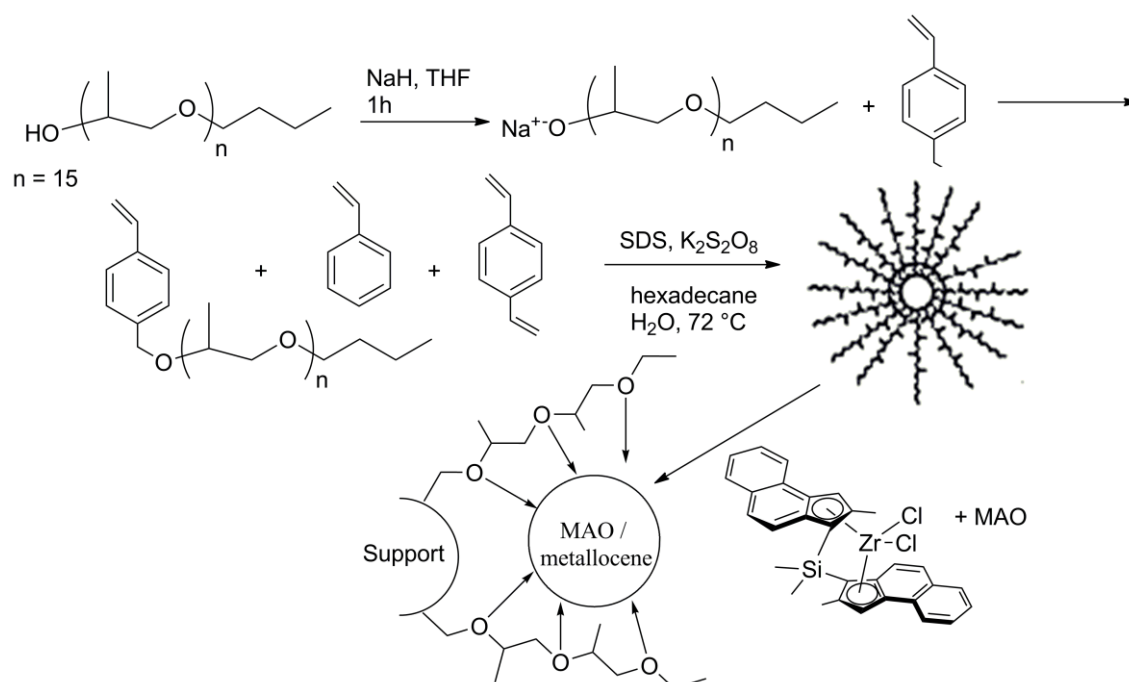


Fig. 30. Synthesis of PS latex bearing PPO moieties and immobilization of MAO/metalocene complex.

More recent studies on these supported systems have underlined the influence of the length of the PPO chains on the one hand, and on the other, the number of these chains on the surface of the latex particles.⁵⁹ These parameters have a strong effect on the activity and the productivity. For a constant PPO chain length, as the amount of PPO chains on the support increases, both the activity and the productivity of the catalyst in ethylene polymerization decrease. For example, when the quantity of PPO was increased from 0.5 mol% to 20 mol%, the activity and productivity decreased, respectively, from 2,950 to

1,200 kg PE/(mol Zr.h.bar) and from 4,100 to 1,700 g PE/(g cat). Several effects have to be considered to explain these results. At low PPO concentration, interactions between PPO and (MAO/metallocene) complex are weak and the immobilization is limited. An increase of the amount of PPO on the particles strengthens the interactions between latex particles which are reversibly cross-linked via the MAO/PPO interactions. Such a dense network could slow the diffusion of the monomer into the active sites and particle, allowing mainly surface active sites to contribute to the polymerization.

Concerning the length of the PPO chains, as this latter increases, the activity and productivity increase as well as the density of the synthesized PE. Longer PPO chains can immobilize more active sites than shorter ones. Additionally, longer PPO chains can create wider spaces between the primary particles allowing faster catalyst fragmentation. In all cases, PE with high molecular weights were obtained ($M_w \sim 1,200,000$ g/mol). Unlike inorganic supports, for which calcination is used to adjust the concentration of nucleophilic centers and tune catalytic activity,⁶⁵ these parameters can be controlled by varying the PPO chain concentration and the chain length of the organic supports.

The same authors modified the latex particles to allow a borate activation of the catalyst.⁶¹ To this aim, they functionalized latex particles either with pyridine or EO/4-vinyl-pyridine monomer units (Fig. 31). For latex-particles bearing pyridyl groups at the surfaces, the activation of Cp_2ZrMe_2 was performed in toluene by mixing the metallocene with $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, followed by immobilization onto the support. Catalytic activities obtained in ethylene polymerization were equal to 860 kg PE/(mol Zr.h.bar) and the PE bulk densities are low (120 g/L). The PEO chains added to this system enhance the interactions between latex nanoparticles, which were non-covalently cross-linked with TMA to form secondary particles with a size of around 100 μm . This results in a slowing down of the fragmentation process without decrease of the productivity.

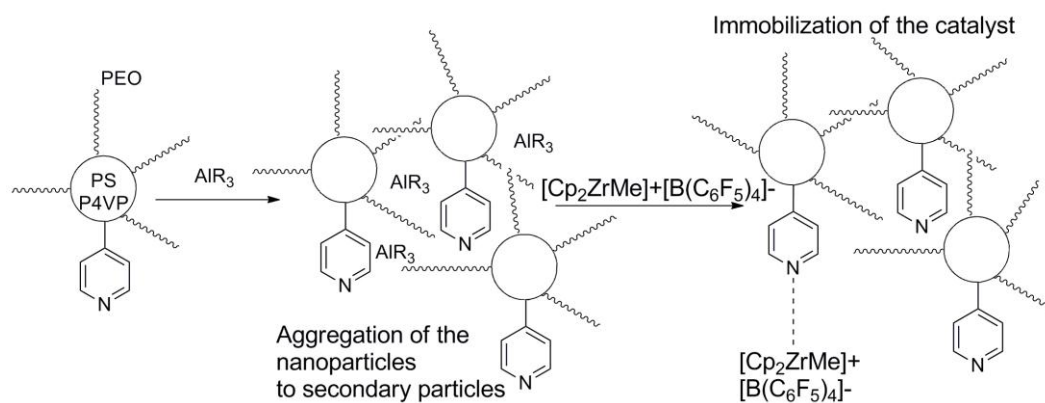


Fig. 31. Preparation of metallocene catalyst immobilized on latex particles bearing pyridine and PEO units.

The catalyst formation is achieved by loading the borate activated Cp_2ZrMe_2 catalyst and the system was tested in ethylene polymerization. Activities and PE bulk densities of 1,150 kg PE/(mol Zr.h.bar) and 340 g/L, respectively, are higher than those obtained in absence of PEO. This increase of bulk density originates from a better control of the support fragmentation, thanks to strong interactions between particles *via* PEO chains.

More recently, the use of PS latex particles functionalized with PEO chains and pyridyl groups has been applied to support a (phenoxy-imine) titanium complex, allowing the production of ultrahigh molecular weight PE.⁶⁶ A titanium phenoxy-imine catalyst (FI-catalyst), very sensitive towards TMA present in MAO solutions,^{67,68} has been prepared in different ways. The best results in terms of activity were obtained with the support pre-treated with “dry” MAO and addition of the titanium catalyst directly to the support/co-catalyst system. At 65 °C, activities of 1,800 kg PE/(mol Ti.h.bar) were obtained for PE showing a molecular weight of 4,600,000 g/mol and a dispersity of 2.4. Catalytic activity was influenced by support composition: a higher catalytic activity is reached with a denser network as the amount of inaccessible encapsulated catalyst is lower. Similarly, the activity increased with the concentration of pyridyl groups on the support. This suggests that pyridyl groups “trapped” free TMA by nucleophilic interaction, which prevents attack of the active species by TMA (Fig. 32).

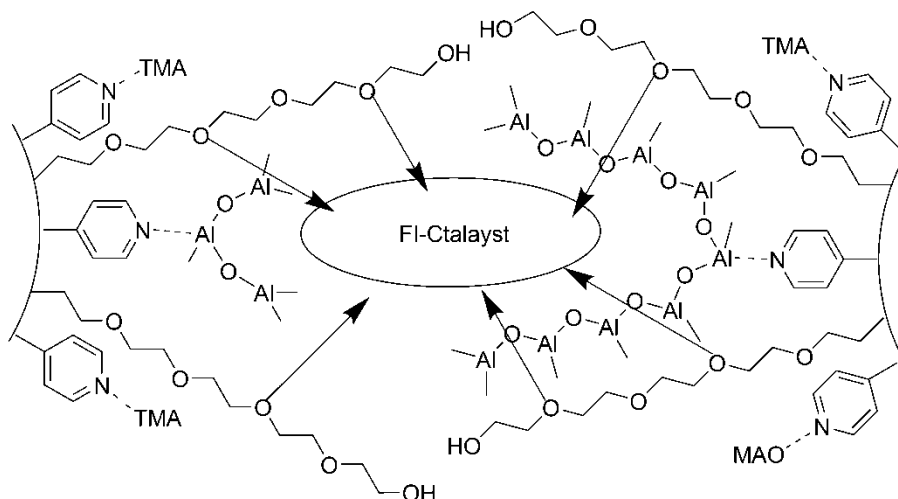


Fig. 32. Immobilization of the MAO/catalyst complex.

Well-defined PE particles with a spherical morphology were obtained, especially in the presence of supports bearing a high concentration of pyridyl groups.

- Immobilization of the catalytic system *via* other functional groups

Solid ionic co-catalysts have been prepared by covalently binding borate anions to PS-based support ⁶⁹ synthesized by a radical copolymerization of styrene with trialkylammonium 4-styryltris(pentafluorophenyl)borate (Fig. 33). This support has thus been employed to immobilize zirconocene dichloride/TiBA catalytic systems, enabling the polymerization of ethylene and synthesis of HDPE without any reactor fouling.

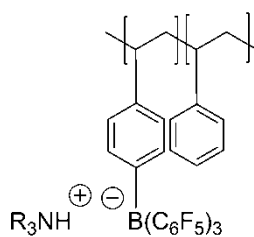


Fig. 33. Borate salt supported by a Poly(styrene-co-4-styryltris(pentafluorophenyl)borate) support.

Polymer supports based on cross-linked poly(styrene-co-acrylamide) have also been synthesized by radical copolymerization with a proportion of acrylamide between 8.6%_{mol} and 32.8%_{mol}, in the presence of DVB as cross-linker. ⁷⁰ Pre-treatment of the support with MAO was then performed before adding the metallocene, Cp₂ZrCl₂. The oxygen and nitrogen atoms of acrylamide units enable the coordination of MAO (Fig. 34), which then traps and activates the metallocene. The degree of cross-linking played an important role to obtain optimized polymerization conditions. Catalytic activity also increases with the Al/Zr ratio.

The maximum activity (2,007 kg PE/(mol Zr.h.bar)) was achieved at 50 °C with Al/Zr = 2,500 and a degree of crosslinking of 5%.

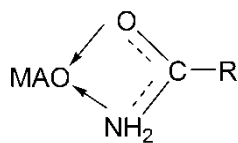


Fig. 34. Immobilization of MAO through an acrylamide group of poly(styrene-co-acrylamide) copolymer.

Qin et al.⁷¹ compared the efficiency of a support formed by latex particles of poly[(styrene-ethyl acrylate)-co-(acrylic acid)] with a porous support of the same chemical nature. The latter was obtained by treatment of the latex particles with alkali and acid. Subsequently, the support was first mixed with a solution of MAO and next with a solution of Cp₂ZrCl₂ which remained immobilized both at the surface and inside the porous support. Ethylene polymerization results proved that porous supports presented a higher activity (433 kg PE/(mol Zr.h.bar) at 60 °C with Al/Zr = 870) than those performed with the non-porous ones (127 kg PE/(mol Zr.h.bar) with Al/Zr = 1,030). This was ascribed to a slow fragmentation of the porous supports during polymerization allowing active sites located inside the support to be accessible for the monomer. The fragmentation process during ethylene polymerization has been investigated by transmission electronic microscopy (TEM) (Fig. 35).

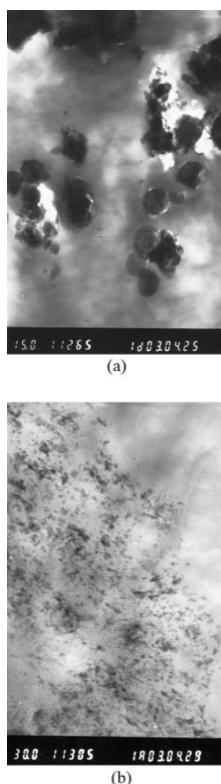


Fig. 35. TEM pictures of PE obtained with poly[(styrene-ethyl acrylate)-co-(acrylic acid)] (a) and the corresponding porous particles (b) underlining the absence of fragmentation during ethylene polymerization (reproduced with permission from Ref. ⁷¹).

PE beads with a spherical morphology were obtained in the presence of porous supports, whereas the non-porous supports produce PE with a morphology similar to the one of PE obtained under homogeneous conditions. The PE molecular weight varied from 140,000 g/mol to 200,000 g/mol and the dispersity was low (between 2.1 and 2.3). Furthermore, these PS fragments dispersed inside the PE were shown to improve their mechanical properties. ⁷² However, polymerization conditions remain to be optimized so that a total fragmentation of the support takes place during polymerization.

Functionalized PS capable of immobilizing a metallocene/MAO catalytic system have also been prepared by post-modification of cross-linked PS beads. Albizzati et al. ⁷³ described the chemical modification of the PS particle by chloromethylation, lithiation and subsequent treatment with CO₂, or acylation with CH₃COCl-AlCl₃ followed by reduction with NaBH₄ to afford PS supports containing either acetoxy-, carboxyl, or hydroxyl functional group, respectively. The functionalized PS served to encapsulate a pre-activated Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO catalytic system. Polymerization experiments demonstrated that sufficient cross-linking of the initial support is required to prevent reactor fouling.

Polymer supported catalytic systems can also be achieved by reacting a zirconocene/MAO or zirconocene/borate complexes onto poly[(vinylpyridine)-*co*-DVB]^{54,55,74} or poly(acetonitrile-*co*-DVB).⁷⁵ Catalytic activities comparable to those obtained in the presence of silica supports, and no reactor fouling is noted.

- Fragmentation of the support during polymerization

Jang et al. studied the evolution of polymer supported catalysts during polymerization and support fragmentation process. They developed a new method using videomicroscopy and laser scanning confocal fluorescence microscopy. With this method, they were able to examine the structure of PS particles tagged by a fluorescent dye.⁷⁶ They studied the growth of single particles and performed single-grain kinetics.

The fragmentation of three different supports has been investigated in the presence of the catalyst $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2$: PS beads with hydroxy-methyl groups, commercially available (100 μm) and prepared (~ 80 nm) by mini-emulsion, and nanoporous silica beads (50-60 μm).²² After treatment with the MAO/metallocene catalytic system, aggregation of the nanometric PS support took place, producing beads with an average size of 80-100 μm . Ethylene polymerization performed in the presence of these different supports revealed that the micrometric PS support was the least active (activity = 320 kg PE/(mol Zr.h.bar)). The highest activity was observed with the one supported on nanometric PS particles (activity = 1,500 kg PE/(mol Zr.h.bar)). In line with the order of activity, no fragmentation took place with the micrometric PS particles, whereas fragmentation of the nanometric PS supports occurred right from the beginning of the polymerization. Fragmentation of the silica support also takes place going from the bead surface to the core.

III.1.2 – Propylene polymerization

Koch et al.⁶³ developed a reversibly cross-linked PS particles bearing methoxy groups using Diels-Alder chemistry. The ether functions allow physical adsorption of the MAO/metallocene complexes onto the PS particles as illustrated in Fig. 36.

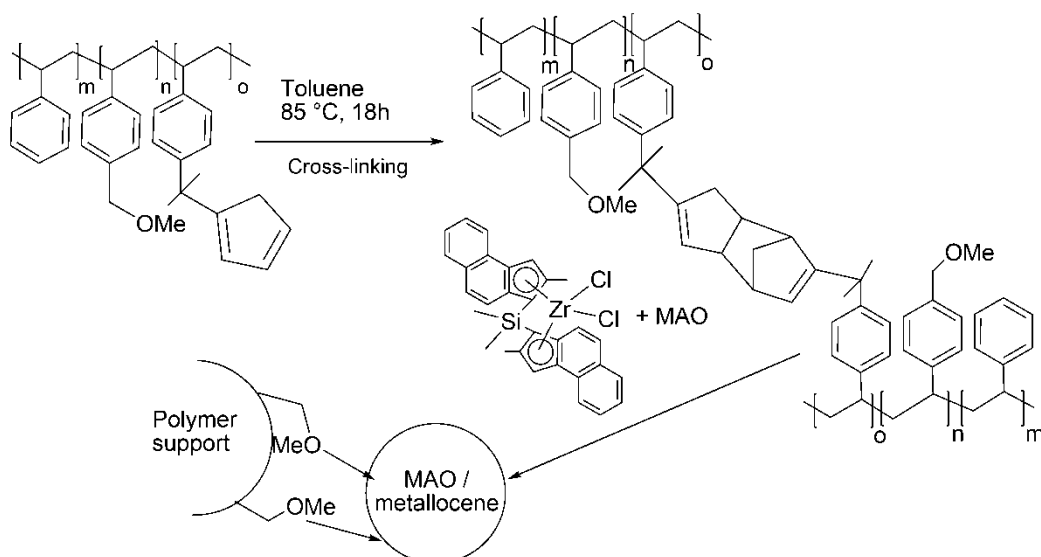


Fig. 36. Immobilization of the $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ complexes on a reversibly cross-linked PS particles bearing methoxy groups.

Used in propylene polymerization to support the $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ complex in presence of additional MAO, the activities were comprised between 4,000 and 8,000 kg PP/(mol Zr.h.bar) with a Al/Zr ratio varying from 400 to 1,000. However, the catalytic activity was very high in comparison with other polymeric supported systems.^{31,32} Moreover, the polypropylene thus prepared shows a spherical morphology corresponding to beads of about 1 mm and a proportion of $[mmmm]$ of 94%. The size of these beads correlated with the productivities, more productive catalysts yielding larger particles. PP molecular weights ($M_w \sim 450,000$ g/mol) and dispersities ($D = 2$) were comparable to those obtained under homogeneous conditions.

III.1.3 – Supports tested in ethylene and propylene polymerizations

More recently, the same authors⁵⁸ used PS support cross-linked by reversible Diels-Alder reactions, in which the methoxy groups (OMe) were replaced by short poly(ethylene oxide-monomethyl ether) (PEO-OMe) sequence. The latter chains, with a stronger nucleophilic character, led to a better immobilization of the metallocene complex on the particle surface. Aggregation between initial particles both originates from Diels-Alder coupling reactions and interactions between MAO and the polyether functions of the support (Fig. 37). After addition of TiBA, ethylene and propylene polymerizations took place. Regarding ethylene polymerization at 70 °C, activities of 830 kg PE/(mol Zr.h.bar) were reported as well as fine particles of PE of about 0.4 mm in size. PEs exhibited a high bulk density (380-400 g/L) and a high molecular weight exceeding 900,000 g/mol with a low

dispersity (1.8-3.7). For propylene polymerizations, the activity was very high,³² and stands in the same range as that observed with PS particles support containing OMe-groups.⁶³ PP was obtained as spherical beads of about 3 mm in diameter having a similar shape to that of the support.

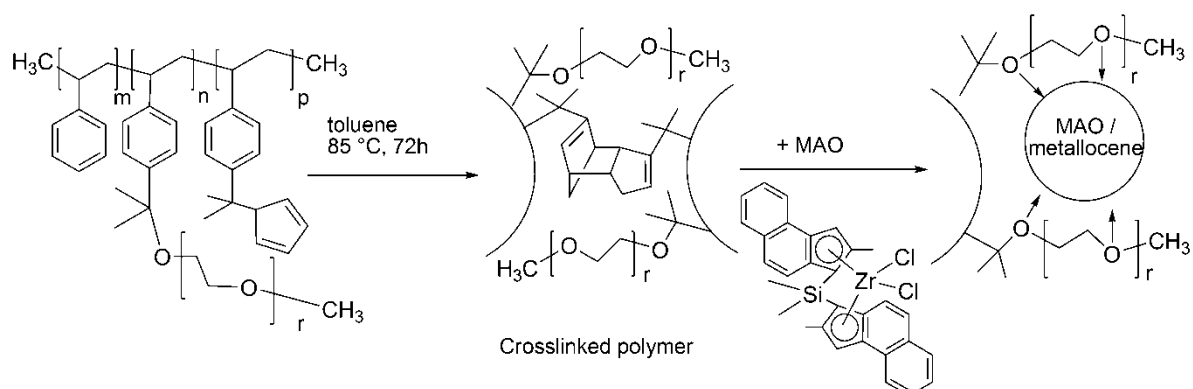


Fig. 37. Immobilization of $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ complex on particles of reversibly cross-linked PS chains bearing PEO functions.

Roscoe et al.^{77,78} attached borate co-catalyst onto PS based supports by treating lightly cross-linked, chloromethylated PS beads consecutively with a second amine, then by $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Fig. 38) and complex Cp_2HfMe_2 was finally added. In this system the borate anion was linked by ionic interaction to the support with the ammonium center, allowing a homogeneous distribution at the surface and inside the particles. Activities in copolymerization of ethylene with hexene at 40 °C ranged between 200 and 600 kg polymer/(mol M.h.bar) and molecular weights from 80,000 to 180,000 g/mol with dispersity around 3-4. Spherical shape copolymer particles with a millimetric size which increases with the polymerization time were obtained. Increasing the polymerization temperature to 60 °C led to an increase of activity but the spherical copolymer morphology was lost. Replacement of hafnium complexes by $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ enabled to keep the spherical copolymer morphology at higher temperature. Tested in propylene polymerization in the presence of $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrMe}_2$, the borate supported system exhibited an activity of 37 kg PP/(mol Zr.h) at 40 °C. However, the PP presented an ill-defined morphology.

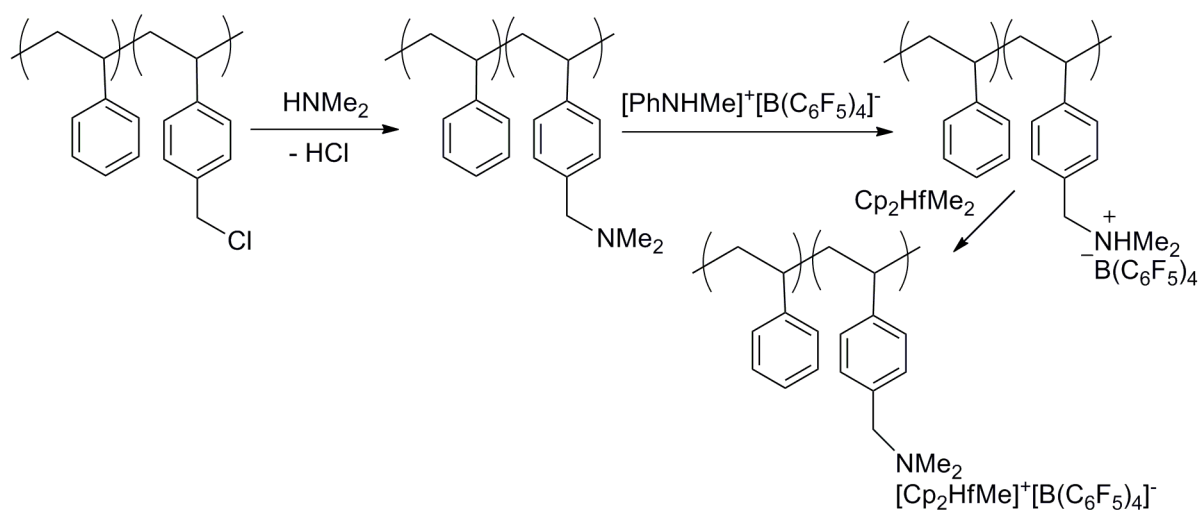


Fig. 38. Cross-linked amino PS particles used for anchoring borate salts and immobilize a metallocene complex.

As a general trend, active species located inside the support are not accessible at the beginning of the polymerization. The active metallocenes are gradually exposed to monomers, which avoids breaking of the support by a fast and uncontrolled polymerization. Polymerizations do not take place at the surface of the PS particles but inside.

Kishi et al.⁷⁹ immobilized borate complexes on poly[styrene-co-(4-bromostyrene)] chains and on to the corresponding DVB cross-linked copolymer particles beads (Fig. 39). Ethylene polymerization performed in the presence of the soluble system (borate salt on linear PS / Et(Ind)₂ZrCl₂ / Al(i-C₄H₉)₃), showed high activities, comparable to those of the corresponding homogeneous catalyst (0.0245 kg PE/(mol Zr.h.bar) at 70 °C). A higher stability of the active species at 100 °C in the presence of the copolymer support was noted. As for propylene polymerizations, the activities of the same system were 10 times lower (0.0023 kg PP/(mol Zr.h.bar) at 70 °C) than those obtained without any support (0.017 kg PP/(mol Zr.h.bar) at 70 °C). In the presence of the corresponding insoluble system, *i.e.* borate, amino-PS beads (Fig. 38) with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and Al(i-C₄H₉)₃ activities are low, although the obtained PE particles replicated the spherical shape of the support.

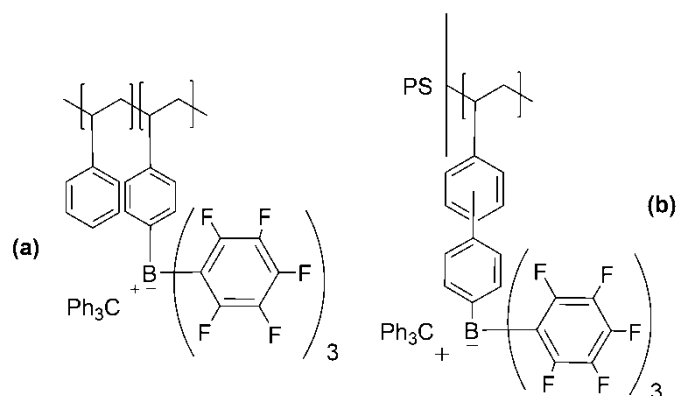


Fig. 39. Fixation of a borate salt on poly[styrene-co-(4-bromostyrene)] copolymers **(a)** and on PS beads **(b)**.

III.2 – In situ formation of aluminic derivatives as co-catalysts

III.2.1 – Polystyrene-based supports

Although MAO derivatives yield highly active catalytic systems for olefin polymerizations, their use in large excess with respect to the transition-metal derivatives, their low stability with time and their cost are three main factors that limit the development of single-site catalysts at an industrial scale. The search for novel, low-cost, and easy-handling metallocene co-catalysts is therefore of practical interest. Among the numerous studies based on the development of MAO substitutes,⁸⁰⁻⁸⁶ it has been shown that TMA can react with organic compounds such as benzophenone (BZ) or benzoic acid (BA) to yield aluminic derivatives⁸⁷. The latter moieties can readily activate iron-based complexes toward ethylene polymerization.^{87,88} On this basis, Bouilhac et al.^{89,90} explored the possibility to generate such aluminic derivatives at the surface of PS-based supports. Star-like polystyrenes constituted of a microgel core and carrying either a BZ or a BA moiety at the end of each arm thus been prepared by ATRP (Fig. 40).

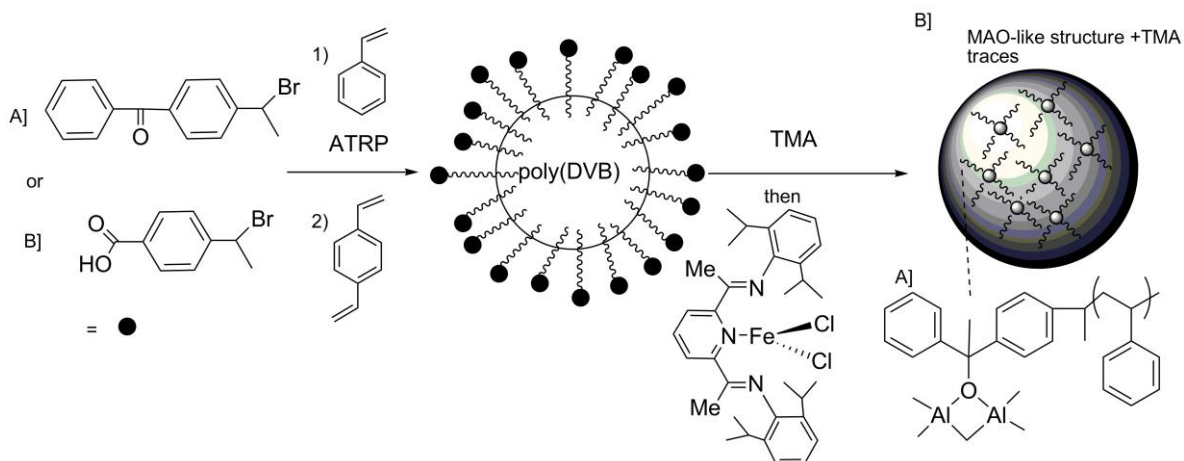


Fig. 40. Synthesis by ATRP of benzophenone or benzoic acid terminated PS microgels and their use as support for iron based catalyst.

In both cases, addition of TMA to the functionalized PS microgels produced a significant increase of the hydrodynamic radius of the initial particles, in agreement with strong interactions between TMA and BZ- or BA-PS stars macromolecules. These active supports have thus been tested in the presence of MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ for ethylene polymerizations at 30 °C. Although a TMA/BZ ratio of 2 enabled ethylene polymerization under homogeneous conditions, this ratio has to be increased to 5 with the microgel supports. Activities from 220 to 660 kg PE/(mol Fe.h.bar) and formation of PE with a high bulk density (360 g/L) are reported. The PE samples show a unimodal and low dispersity, free of any oligomer fraction. This indicates that the contribution of “free” TMA in chain transfer was negligible, the latter being entirely immobilized onto the microgel support, being less acidic. Spherical beads with a diameter in the range of 2 to 9 μm were obtained with this system.

The supported catalytic system BA-PS microgel/TMA/MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ exhibited activities (~400 kg PE/(mol Fe.h.bar)) similar to those obtained in homogeneous conditions, but lower than those using commercial MAO⁸⁷. Higher activity (800 kg PE/(mol Fe.h.bar)) was obtained with microgels bearing longer PS branches. This is explained by the lower compactness of the support, which enables a better accessibility to the active species. However, in such cases, the PE molecular weight and morphology were less controlled. Although PE with high molecular weights was obtained ($M_w \sim 300,000$ g/mol), a second population of low molecular weight was also visible, indicating that non-supported TMA was also present in the solution. It can be speculated that these functionalized microgels cannot

trap effectively the whole catalytic species. Depending on the experimental conditions, well-defined spherical shape PE with an average diameter of around 3 μm are observed, which confirms the influence of the support on the morphology of the PE.

III.2.2 – Polysiloxane-based supports

- Immobilization of metallocene catalyst

Functions at the surface of poly(organosiloxane) microgels may give the opportunity to generate *in-situ* MAO and to immobilize it on the support. Thus, after ‘passivation’ to remove excess water, subsequent treatments with TMA and water yield an immobilized MAO-like co-catalyst (Fig. 41). The polysiloxane supported co-catalysts yielded an active catalytic system for ethylene polymerization.⁹¹

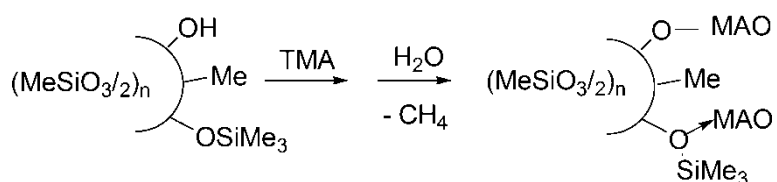


Fig. 41. *In-situ* synthesis of poly(organosiloxane) supported MAO.

In addition to method used to support the MAO, the functions remaining at the microgel surface had a strong influence on the catalysts and the produced PE. Using Cp₂ZrCl₂ in the presence of *in-situ* synthesized MAO supported on different poly(organosiloxane) microgel⁹², PE with molecular weight between 300 and 1,800 kg/mol and dispersity from 2.2 and 9.6 were obtained. Highest catalytic activities were noticed with methyl-functionalized poly(organosiloxane) microgels.

Recently, Schilling et al.⁹³ extended this method to the preparation of supported dinuclear zirconium complexes (Fig. 42). In homogeneous ethylene polymerization these catalysts produce PE resins with broad or bimodal molecular weight distributions due to the presence of variant surrounded metal centers in one molecule.^{94,95} The highest activities for dinuclear metallocene complex **1** (164 kg PE/(mol Zr.h.bar)) and **2** (765 kg PE/(mol Zr.h.bar)) are reached at a H₂O/Al ratio of 0.8. However, in both cases, these values remained lower than those obtained in homogeneous polymerization. The main advantages of supporting these dinuclear metallocene complexes concern the formation of extremely high molecular weight PE with very high dispersities compared to the homogeneously obtained PE. PE with

M_w equal to 5,038,000 g/mol ($\bar{D} = 62.4$) were obtained with precatalyst **1** for a H_2O/Al ratio of 1 and up 13,500,000 g/mol ($\bar{D} = 61.1$) with complex **2** at a ratio $H_2O/Al = 1.2$.

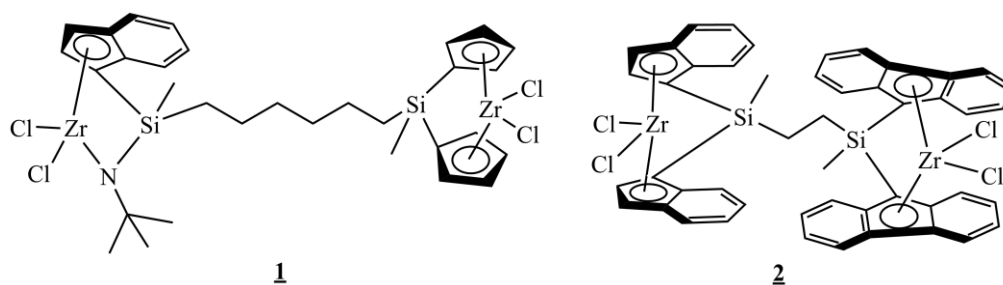


Fig. 42. Dinuclear bridged zirconocenes linked by alkyl chain on the silicon atom
Immobilization of post-metallocene catalysts.

Supported co-catalysts have been used to immobilize and activate post-metallocene catalysts, including in particular iron- and nickel-based catalysts.⁹⁶ As mentioned above, the optimal TMA/ H_2O ratio employed to generate *in situ* supported MAO depends both on the microgel surface functions and on the nature of the post-metallocene complexes. The supported co-catalyst system has to be tailored to reach the best catalytic activity and PE characteristics. In the case of poly(organo siloxane) support, best results are achieved using metallocene and iron-based catalysts, in terms of activity and PE properties, when compared to commercially available silica supports.⁹⁷

The immobilization of the catalytic system via the co-catalyst exhibits several advantages such as the versatility with respect to the catalyst and there is no reaction between the support and the catalyst; because of this, modification of the catalyst is avoided and a classic catalyst can be used.

IV – Other methods of supporting catalytic systems

Iron-based catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyle ligands have been immobilized on methylated α - and β -cyclodextrin (CD) derivatives in order to provide steric protection to the catalyst and avoid transfer reactions (Fig. 43).⁹⁸ Activated by MAO, the iron catalyst “linked” to the α -CD derivative was inactive in ethylene polymerization. The authors explained this result by a narrow CD cavity that may inhibit the chain growing process. With β -CD possessing a larger cavity, ethylene polymerization took place, but requires a large excess of MAO ($Al/Fe > 2,000$) to reach a maximum activity, found to be about 1,000 times less than with the non-supported system.

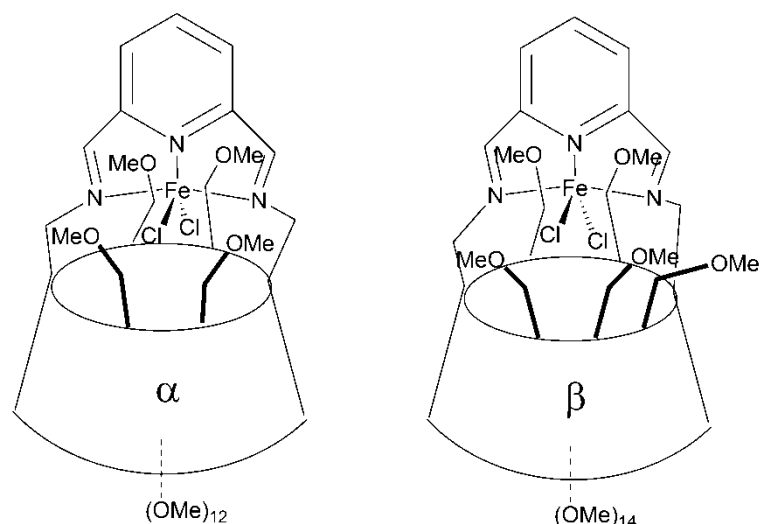


Fig. 43. Iron-based complexes attached to α - and β -cyclodextrin derivatives.

Lee and Yoon⁹⁹ studied the influence of the order of immobilization of the co-catalyst (MAO or TMA) and the metallocene Cp_2ZrCl_2 on CD-based supports. They showed that the amount of MAO immobilized on the support was always higher than in the case of TMA used as co-catalyst. Besides, preliminary treatment of the support with the co-catalysts enabled to increase the supported zirconocene content. Results obtained in ethylene polymerization revealed that the presence of a non-supported co-catalyst (MAO, TMA) is necessary to obtain a catalytic activity. However, α -CD / MAO / Cp_2ZrCl_2 supported system in the presence of additional TMA gave activities comparable to the silica supported system $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{TMA}$, i.e. $\sim 950 \text{ kg PE}/(\text{mol Zr.h.bar})$.

IV.1 – Specific case of gas-phase polymerization

The effects of aluminum alkyls on the activity profile of gas-phase ethylene and ethylene/1-hexene polymerizations, in the presence of polymer-supported $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ / MAO catalysts, have been investigated.¹⁰⁰ Among the different polymeric supports, those based on poly(DVB-co-2-hydroxyethyl methacrylate), poly[DVB-co-(*n*-vinyl-2-pyrrolidinone)], poly(DVB) or poly(ethylene glycol dimethacrylate) associated to TiBA, triethyl aluminum (TEA) and tri-*n*-octyl aluminum (TNOA) were considered. Both the nature and the amount of the alkyl aluminum co-catalyst influenced the polymerization activity, kinetic profiles and polymer molecular weight. This allowed the authors to suppress undesirable rapid changes in catalytic activity, making temperature control easier. No loss in polymerization activity was observed. Activities were generally higher for ethylene/1-hexene copolymerization than

for ethylene homopolymerization due to the comonomer synergy. Well-defined spherical PE particles, replicating the catalyst particle morphology, were produced.

More recently, Hammawa et al.¹⁰¹ studied the influence of the support on the activity and dispersity in gas-phase ethylene and ethylene/1-hexene (co)polymerizations. The catalytic system, $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ has been tested either on cross-linked poly[(2-hydroxyethylmethacrylate)-*co*-styrene-*co*-DVB] porous particles (**Cat I**), or cross-linked poly(styrene-*co*-DVB) particles that can be swelled by 1-hexene (**Cat II**), or the catalyst precursors solution has been evaporated to dry powder without external support (**Cat III**). Polymerization activities of the three systems were, respectively, 880 to 1,100, 300 to 720 and 1,020 to 4,500 kg PE/(mol Zr.h.bar). The high ethylene polymerization activity of **Cat I** was explained by its high fragmentation and open-pore structure. The presence of these pores enabled rapid and complete fragmentation of the catalyst particles during the polymerization, resulting in uniform and porous polymer particles. In contrast, only the catalytic sites in the outer layer of **Cat II** were accessible in the dry state due to low porosity, leading to low overall activity. A fast catalyst activation followed by a near complete deactivation was observed with **Cat III**. It was supposed in the latter case that readily accessible catalytic sites present in the outer shell of the small and irregular particles formed were responsible for the rapid activation stage. Then, due to poor gas-solid heat transfer, thermal deactivation occurred. **Cat I** and **Cat III** produced PE chains with dispersities in the range of 2.3-2.7, and 3.5-6.4 with **Cat II**. The presence of 1-hexene raised the catalytic activity, reduced the PE molecular weights and increased the dispersity. These results underline the interest of using swelled polymeric supports to control initial activities and temperature surges in gas-phase polymerization.

The same authors studied the influence of the friability of polymeric supports on the gas-phase polymerization activity and product morphology using the following catalytic system: $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ supported on different cross-linked particles such as HEMA/DVB, DVB/P4VP, DVB.¹⁰² Ethylene homopolymerization activity varied from 400 kg PE/(mol Zr.h.bar) for weakly friable catalysts to 7,885 kg PE/(mol Zr.h.bar) for those having a high friability. The presence of 1-hexene or propylene as comonomer increased the activity of the weakly friable catalysts by enhancing their fracturing capacity. However, the highly friable catalysts showed little activity enhancement or even an activity reduction. Besides,

very different particle morphologies were obtained with catalysts of different friabilities. Rapid fragmentation of the high-friability catalysts ensured adequate porosity of the polymerizing particles and uniform results in PE morphology. In contrast, PE particles with embedded core, distinct from a surrounding artichoke-like macroporous PE layer are obtained with the low-friable catalysts. During ethylene/ α -olefin polymerizations, differences in the expansion rate of the polymerizing particles leads to a layer-by-layer fragmentation resulting in an onion-ring-like PE morphology (Fig. 44).

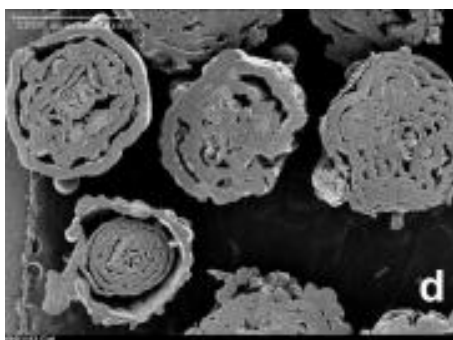


Fig. 44. SEM pictures of cross-section of PE showing the onion-like morphology (reproduced with permission from Ref. ¹⁰²).

Wanke's research group ^{103,104} developed PS-based supports bearing 2-hydroxyethyl methacrylate groups. This system has been used to activate the $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst for the homopolymerization of ethylene as well as for the copolymerization of ethylene and 1-hexene in gas phase in the presence of MAO. Activities obtained in ethylene polymerization were rather low (0.43 kg PE/mol Zr.h.bar), whereas those achieved in copolymerization were more important and reached 5.6 kg PE/(mol Zr.h.bar). Temperature had a noticeable effect on activity: the best values being obtained at 80-90 °C. Furthermore, homopolymer molecular weights were higher than those of copolymers, but these latter did not seem to be affected by 1-hexene concentration. The synthesized polymers showed a spherical shape and their cross section revealed a concentric rolling up of the polymer from the core to the particle outside.

IV.2 – Encapsulation process

Hong et al. ¹⁰⁵ used gel-type poly(styrene-co-DVB) beads as supports to encapsulate and immobilize metallocene catalysts, through a swelling/shrinking procedure in toluene. During the swelling process, small molecules diffused to the interior of the particles. Such a suspension was added to a metallocene containing solution. After addition of the co-catalyst

(MAO or borate), the solvent was eliminated by evaporation, shrinking the beads and encapsulating the metallocene and the co-catalyst inside the particles (Fig. 45).

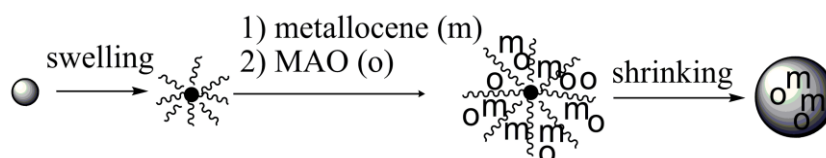


Fig. 45. *Metallocenes encapsulation inside PS supports by a swelling/shrinking process.*

The authors showed that the metallocenes are homogeneously distributed in the PS beads. Their efficient immobilization prevents the leaching phenomenon. In addition, such dense PS beads reduce access to impurities and provide encapsulated catalysts that are less sensitive towards moisture and oxygen than conventionally immobilized systems. These systems tested in ethylene polymerization using $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ with MAO, in isobutane as solvent, exhibited an activity of 570 kg PE/(mol Zr.h.bar), a value lower than that obtained with non-encapsulated $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (1,200 kg PE/(mol Zr.h.bar)).

A significant increase of the catalytic activity was noted in the case of ethylene/1-hexene copolymerization as the polymerization temperature approached the glass transition temperature of PS, indicating that diffusion of the monomer to the active sites was facilitated.

The spherical polymer particles obtained had diameters around 1-3 millimeters, larger and more uniform than those formed when silica is employed as inorganic support. In addition, as polymerization was performed in isobutane, a non-solvent of PS, the polymerization started at the outer surface. Fragmentation of the bead allows further permeation of the solvent and monomer into the bead, leading to the participation of new active sites to the polymerization.

Shi et al.¹⁰⁶ also encapsulated the Cp_2ZrCl_2 complex inside macroporous poly[styrene-co-(methyl methacrylate)-co-DVB] particles, using the swelling/shrinking process mentioned above. Increasing particle swelling makes it possible to immobilize relatively a larger fraction of small molecules. In toluene, second swelling of the PS beads occurred during ethylene polymerization in presence of added MAO, which yielded activities close to 3,600 kg PE/(mol Zr.h.bar). The spherical PE particles exhibited a 0.3-0.6 mm diameter, whereas the dispersity

of PE chains remained relatively low ($\bar{D} = 2.5-3$), indicating that the non-covalently immobilized metallocene catalyst retained the characteristic of an homogeneous metallocene catalytic system.

In 2005, Wang et al.¹⁰⁷ reported the use of reversible cross-linked PS particles based on the Diels-Alder reaction between cyclopentadienyl groups as carrier for metallocenes. Contrary to previous examples,¹⁵⁻¹⁷ the Cp_2ZrCl_2 zirconocene was physically encapsulated inside the cross-linked PS particles without any chemical bond to the carrier. This approach provided a homogeneous micro-environment for the activated zirconocene (Fig. 46). The lower the PS cross-linking rate, the more the zirconocene was encapsulated and the MAO swelled by the solvent penetrating the network; the fragmentation was also facilitated, leading to PE with high molecular weights (516,000 g/mol with $\text{Al/Zr} = 2,000$) and high activities. The most cross-linked support was reported to rapidly block the polymerization. The dispersities observed were broad ($\bar{D} = 3.8-5$) and no information on the PE morphology was provided.

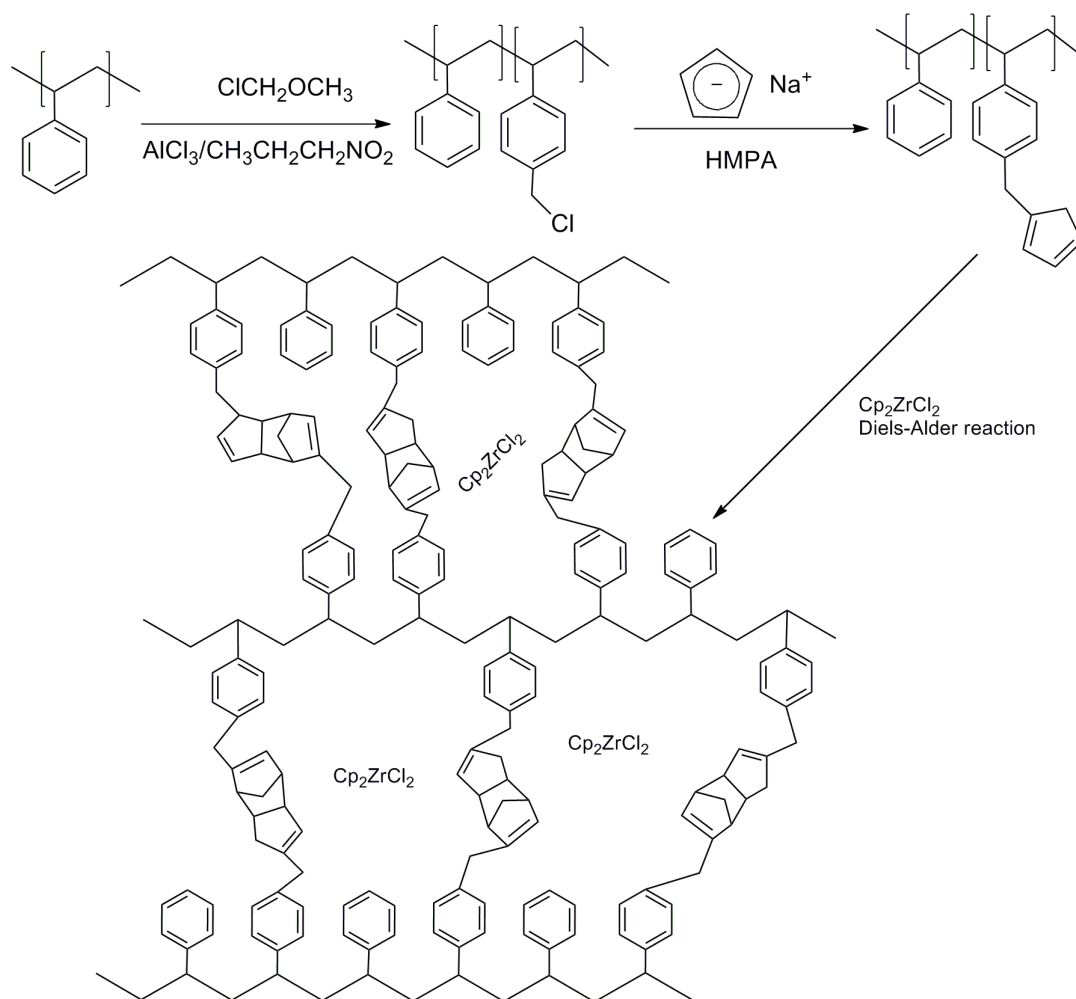


Fig. 46. Synthesis of PS beads reversibly cross-linkable used for physical encapsulation of metallocene.

The advantages of such a method are the protection of the catalysts against impurities and also the facile tuning of the friability parameters thanks to the possible control of the cross-linking. Moreover, spherical beads of PE are obtained. The drawback is the necessity to react the support and the catalyst to catch the catalyst and co-catalyst in the support before the polymerization of the olefin.

IV.3 – Dendritic supports

Dendrimers are perfectly defined macromolecules comprising a central core emanating several generations of branches. Metal centers can be introduced into dendritic molecules located either within the dendrimer at different branching points, or at its periphery. This facilitates the introduction of an elevated concentration of active sites. Some examples of dendrimers used as supports for olefin polymerization catalysts (metallocenes and post-metallocenes) have been reported in the literature.

IV.3.1 – Use of metallocene catalysts

The synthesis of metallocenes bearing silane dendritic wedges on cyclopentadienyl rings has been reported as the first generation dendritic metallocene derivatives (Fig. 47).¹⁰⁸ However, their synthesis is relatively tedious. These metallocenes bearing dendritic ligands can be activated by MAO, which yielded lower activities than “regular” metallocenes (Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 or $\text{Cp}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2$) in the context of ethylene polymerization. This has been ascribed to the steric hindrance brought by the dendritic ligands. Dispersity of the PE increased with the number of dendritic substituents linked to the metallocene cyclopentadienyl ligands. With titanocene bearing the same dendritic substituents on its two cyclopentadienyl ligands, a bimodal molecular weight distribution has been observed.

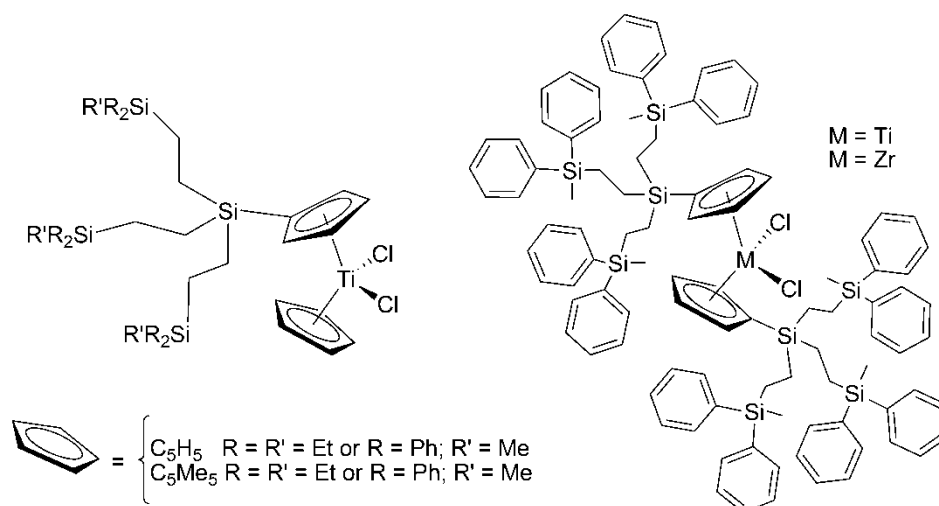


Fig. 47. Metallocene catalysts bearing dendritic ligands.

Following a similar strategy, the same authors¹⁰⁹ synthesized mixed cyclopentadienyl(β -diketiminato) titanium and zirconium complexes containing a first generation carbosilane dendritic wedges linked to the β -diketiminato ligand (Fig. 48). Ethylene polymerization performed in presence of these metallocene complexes in presence of MAO as co-catalyst proceeded with higher activities (182 kg PE/(mol Ti.h.bar)) than the “regular” metallocenes ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr)).

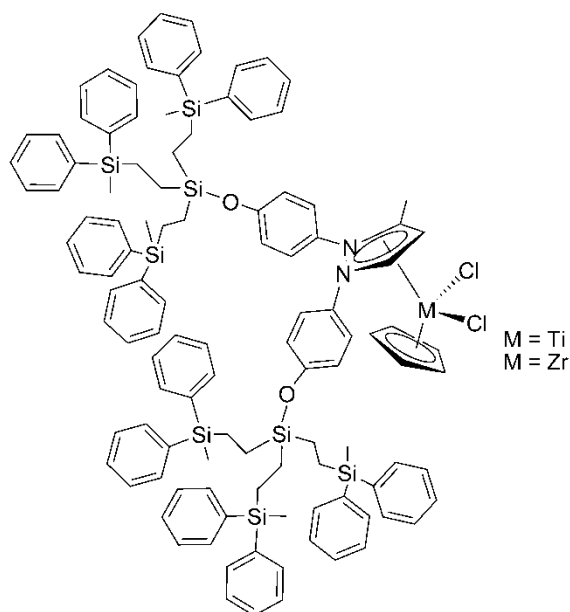


Fig. 48. Metallocene catalysts bearing cyclopentadienyl(β -diketiminato) ligands substituted by first generation dendrimeric carbosilane.

Another approach reported by Mager et al.¹¹⁰ consisted in the modification of the surface of a carbosilane-type dendrimer surface by incorporating borate functions. The latter, anchored on the dendrimers surface, were capable of activating dimethyl metallocene complexes. The corresponding catalytic systems were active in ethylene and propylene homopolymerization and in copolymerization. Besides, these systems can also be used in aliphatic solvents.

Schlögl et al.¹¹¹ derived dendritic polysilanes functionalized at their periphery by vinyl groups that were further converted into borane functions by hydroboration (Fig. 49). Used in the presence of an asymmetric zirconocene complex, these systems exhibited a catalytic activity in propylene polymerization which increased with the polymerization temperature and the borane/Zr ratio. Activities were higher than those obtained with $B(C_6F_5)_3$ in homogeneous conditions, reaching 12,000 kg PP/(mol Zr.h.[C₃]) with dispersity of 2.1 and a value of $[mmmm]$ of 51.2%. Molecular weights of PE thus synthesized were higher than 200,000 g/mol. Moreover, this support enabled encapsulation of the active sites inside the polymeric matrix and not only on the particle surface.

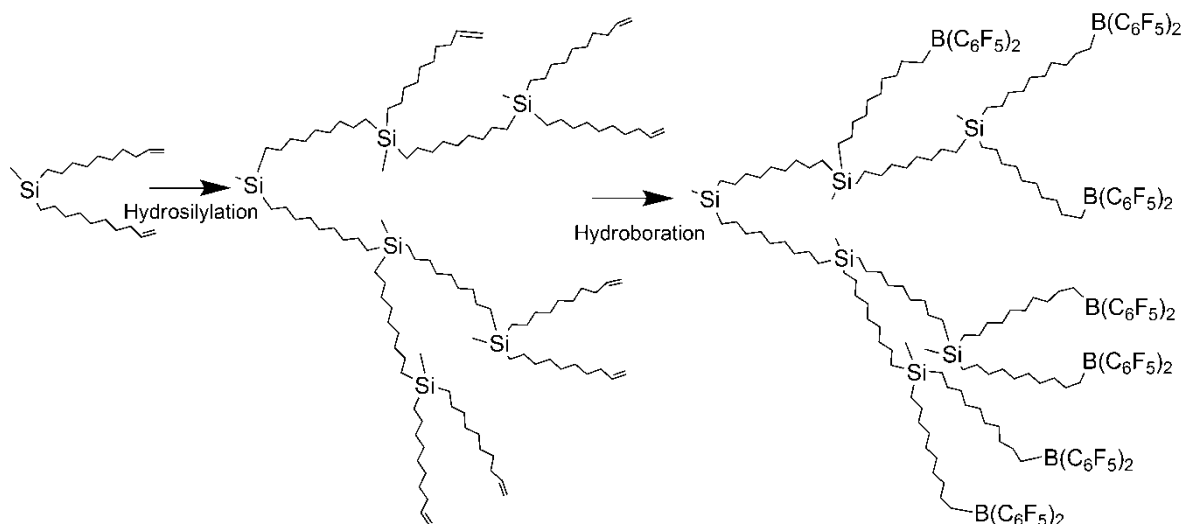


Fig. 49. Synthesis of polysilanes terminated by borate activators.

Recently, carbosilane dendrimers bearing hemi-metallocene of general formula $nG-Si[(CH_2)_3[(C_6H_{4-y}(OMe)_y)O]Ti(C_5H_5)Cl_2]_x$ (with nG is the generation number) were elaborated to support metallocenes (Fig. 50).¹¹² Fresh toluene solutions of the dendrimers used in presence of MAO behaved as moderately active systems in ethylene polymerization (134 kg PE/(mol.h.bar)). The aged solutions become more active (activity up to 800 kg PE/(mol.h.bar)). This has been explained by the formation of dendrimers aggregates with an increasing size with time. PE with high molecular weight ($M_w = 663,000$ to $1,000,000$ g/mol) and low dispersities ($\mathcal{D} = 1.5-1.6$) were obtained using such dendritic supports. Electronic and/or steric effects induced by the anchored organometallic units have a strong influence on the catalytic behavior of the corresponding dendritic systems. For example, when $[Ti(C_5H_5)Cl_2]$ is replaced by $[Ti(C_5Me_5)Cl_2]$ or $[Ti(C_5Me_5)_2Cl]$ as peripheral units, no aggregation takes place and activity does not increase with time.

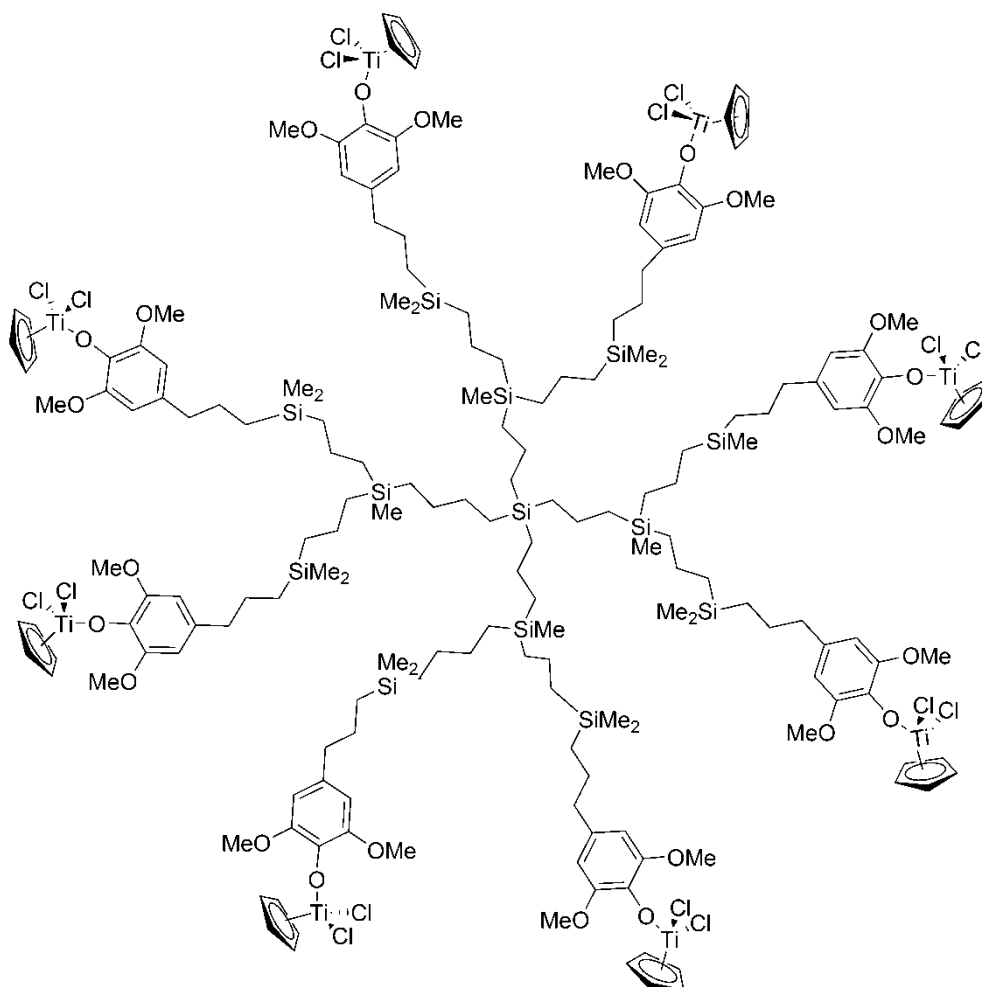


Fig. 50. Carbosilane dendrimer of second generation bearing titanocene moieties.

IV.3.2 – Use of post-metallocene catalysts

A palladium metallodendrimer¹¹³, synthesized by reaction of amino ends of first generation poly(propylene imine) dendrimer with 2-pyridinecarboxaldehyde, followed by complexation of PdCl₂ moieties (Fig. 51), has been used for ethylene polymerization. In the presence of MAO, activities of 39 kg PE/(mol Pd.h.bar) for a Al/Pd ratio equal to 1,000 were reported. PE exhibited a molecular weight of 1,400,000 g/mol and a dispersity of 2.9.

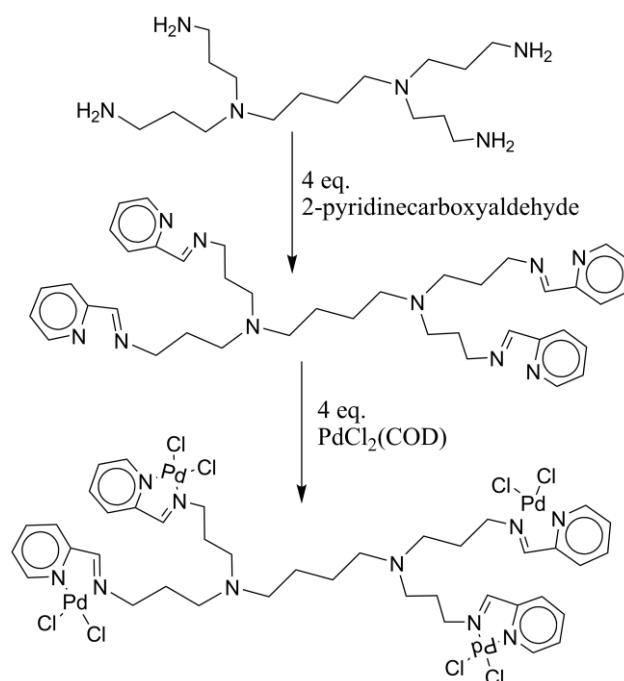


Fig. 51. Immobilization of a palladium catalyst on a metal dendrimer support.

First and second generation carbosilane dendrimers bearing [2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{MeC}=\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$] iron complexes at their branch ends (Fig. 52) were synthesized via hydrosilylation and metal complexation reactions¹¹⁴. These two metallodendrimers were tested in ethylene polymerization with MMAO as activator. At high Al/Fe ratio, activities of the supported catalysts are comparable to the homogeneous complex one [2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{MeC}=\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$] FeCl_2 3,000 kg PE/(mol Fe.h.bar) with Al/Fe = 1,500, but decrease to 1,140 kg PE/(mol Fe.h.bar) for Al/Fe = 500. Irrespective of Al/Fe ratio, the molecular weights of PE synthesized with the help of these metallodendrimers were higher than those obtained in homogeneous conditions. These effects on both the activity and PE molecular weight were explained by the “steric crowding” of the dendritic iron catalyst that restrains iron active centers from deactivation, and limits chain transfer during ethylene polymerization.

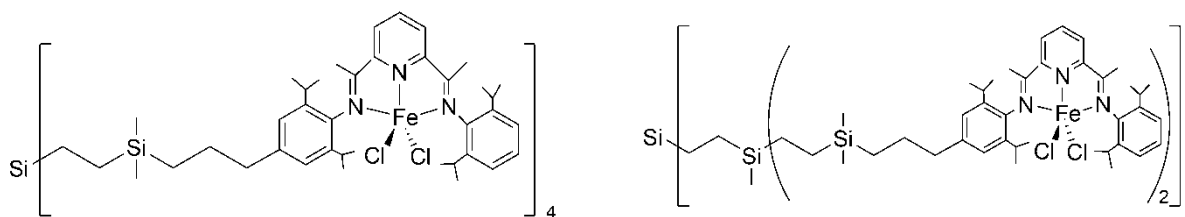


Fig. 52. Carbosilane dendrimers bearing iron-based catalyst at their branch ends.

More recently, carbosilane dendrimers containing up to sixteen terminal pyridylimine nickel complexes were prepared. They were investigated in ethylene polymerization in the presence of MAO as co-catalyst¹¹⁵ (Fig. 53). All the complexes of different generation were active in ethylene polymerization, yielding a mixture of toluene soluble PE oligomers (M_w between 265 and 340 g/mol) together with 'solid' PE (M_w from 1,600 to 17,000 g/mol). The catalytic activity has been studied as a function of the dendrimer nature and the generation number which also affect the oligomer/polymer distribution, the branching density, the molecular weight and the dispersity of the polymers. For instance, at Al/Ni = 1,000, the oligomer fraction increased (from 5.21 to 13.40 kg/(mol Ni.h.bar)) and the polymer fraction decreased (from 13.21 to 4.82 kg PE/(mol Ni.h.bar)) from monometallic Ni complex to polynuclear dendrimer with sixteen nickel centers. Higher molecular weights and higher dispersities were obtained also when using higher generation dendrimers. The increasing bulkiness of the dendrimer enhanced chain transfer processes and favors the formation of oligomers.

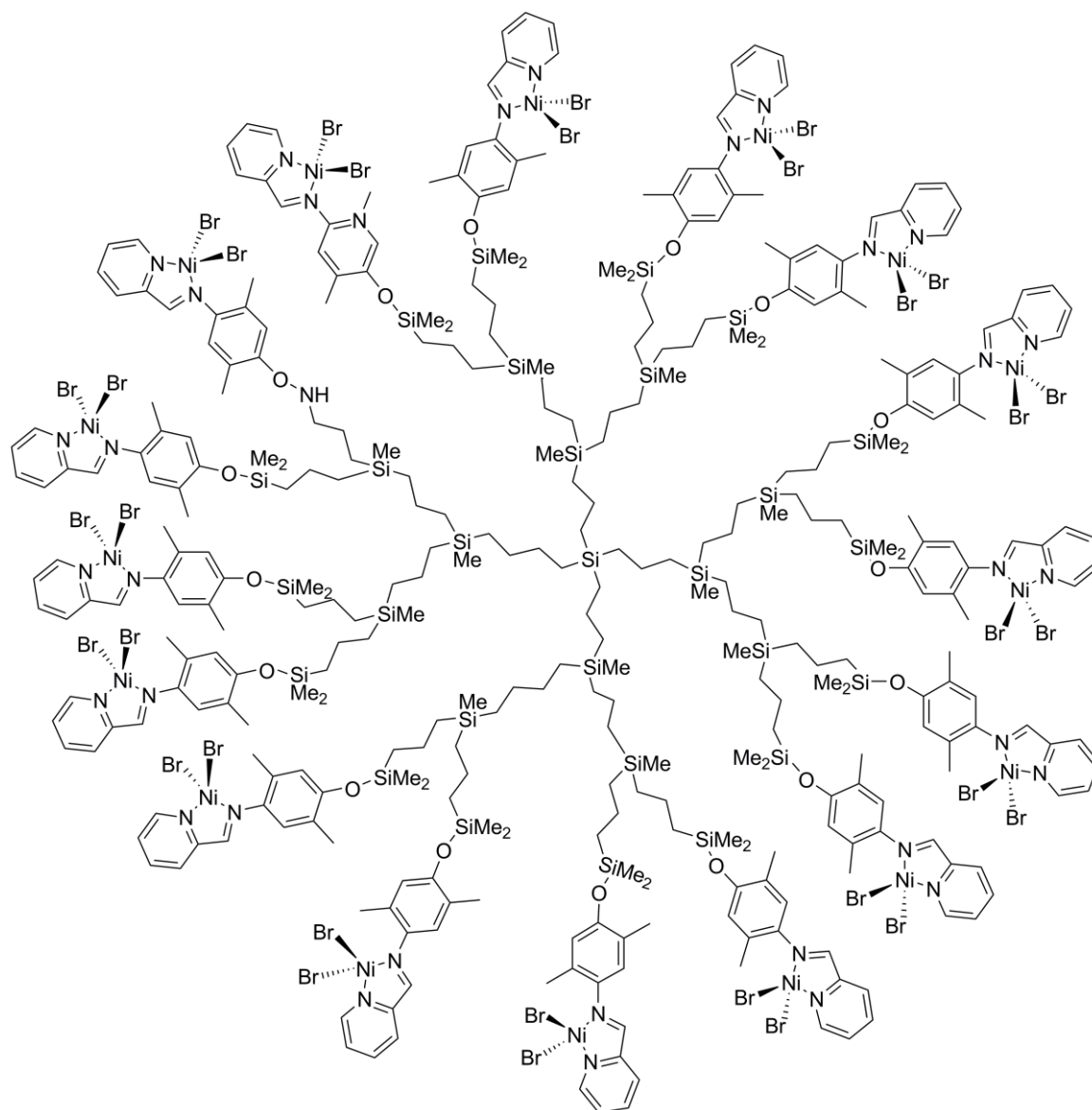


Fig. 53. Third generation carbosilane dendrimer containing 16 terminal pyridylimine nickel complexes.

To our knowledge, none of the studies utilizing dendritic catalysts reported the morphology of the corresponding polymers. However, the question of how such particles, with constraining architectures and so many active sites in such close proximity can fragment and rapidly dissipate the heat of reaction are raised. The parameters might be further studied to control PE particle morphology.

IV.4 – Micelle-like polymer supports

Although the vast majority of organic supports are effective for ethylene polymerization and provide PE beads, their synthesis generally requires sophisticated pathways, which may limit their potential for an industrial development. In order to get

more readily available organic supports and avoid the use of MAO, Cramail's research group has recently investigated the use of micellar organic supports formed by the self-assembly of block copolymers in a selective solvent of one block.^{116,117} PS-*block*-poly(4-vinylbenzoic acid) (PS-*b*-P(4-VBA)) block copolymers, with different **block lengths** were synthesized by ATRP, and used as elementary building blocks for the self-formation of micelle-like organic supports. In toluene, a selective solvent of PS, spherical polymeric micelles composed of a P(4-VBA) core and a PS corona were evidenced (Fig. 54). The formation of a single population of **micellar aggregates with a unimodal and narrow distribution of size has been observed (R_H varies from 65 to 365 nm, depending on the copolymer composition)**. Further addition of TMA afforded *in-situ* MAO-like species by diffusion of TMA into the core of the micelles and subsequent reaction with benzoic acid (BA) moieties.

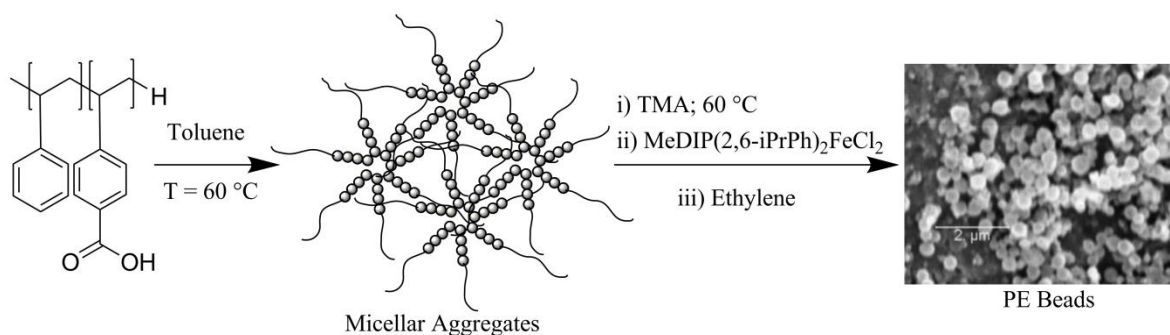


Fig. 54. Micellar organization of PS-*block*-poly(4-vinylbenzoic acid) block copolymers in toluene and their use as supports of MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ for ethylene polymerization.

The supramolecular self aggregates formed between these polymeric micelles and TMA were used to support the MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ iron catalyst. Tested for ethylene polymerization, high catalytic activities (1,120-2,980 kg PE/(mol Fe h.bar)) were noted, with a dramatic influence of the copolymer concentration, the TMA content and the Al/Fe ratio. As a general trend, catalytic activities were higher than those observed with PS-based microgels bearing peripheral BA functions described in section 4.2.1⁹⁰ and PE exhibited high molecular weights (from 155 to 560 kg/mol). However, a second low molecular weight PE population was observed, similar to the results with the corresponding non supported catalytic system, but with a much smaller fraction of the low molecular weight PE. Spherical PE particles with an average diameter between 400 nm and 2 μm were achieved, but no clear correlation between the PE particle size with the copolymer structure or with its concentration as well as with the size of the micellar aggregates formed could be established.

The same authors proposed an improved approach through the use of micelle-like structures obtained by the self-assembly of linear PS oligomers functionalized in the α -position by a single BA unit (α -BA-PS). These micelles were used as organic supports of MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂ /TMA catalytic system.^{117,118} In toluene the presence of three size distributions ($R_H \approx 2.50$ nm, 10 nm and 250 nm) was observed, corresponding to α -BA-PS single chains (unimers), micellar structures and aggregates of micelles. The addition of free BA yielded to a dramatic size increase of the micellar aggregates (from $R_H = 195$ nm to $R_H > 600$ nm) suggesting that the BA molecules went in the micellar objects (Fig. 55) and contributed to the formation of larger aggregates.

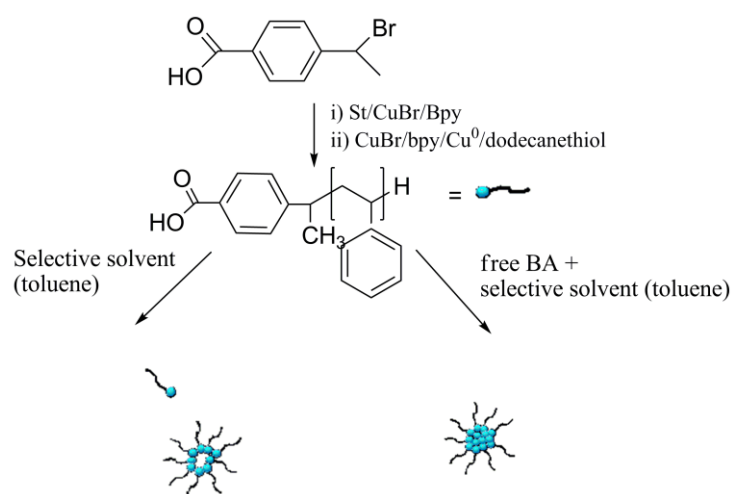


Fig. 55. Micellization of α -BA-PS in toluene in absence or in the presence of free BA.

The addition of TMA to these α -BA-PS solutions results in the production of encapsulated MAO-like species. The increase of the R_H of the micellar objects after reaction with TMA strongly depends on the amount of “free” BA molecules initially present. The so-formed “activated” micelles have then been used as supports for MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂ towards ethylene polymerization.

In the absence of additional BA, the catalytic activities varies from 150 to nearly 2,600 kg PE/(mol Fe.h.bar). These values were higher than those reported for microgel supports bearing peripheral BA-end groups⁹⁰ and, in some cases, can exceed values obtained with commercial MAO.⁶⁴ The dispersity of the resulted PE varied and the molecular weight distribution of α -BA-PS changed from being bimodal with α -BA-PS supports of higher molecular weights to a monomodal distribution and a broad dispersity (12-27) for α -BA-PS with $M_n = 3,600$ g/mol. These assemblies were therefore formed with lower

molecular weight α -BA-PS precursors. The obtained PE particles showed spherical-type morphology with a diameter increasing (from about 0.2 μm to 2 μm) with an increase of α -BA-PS the molecular weight.

Catalytic activities from 675 to 1,640 kg PE/(mol Fe.h.bar) are observed. in the presence of “free” BA. Activities increased with the Al/Fe ratio and the amount of BA trapped within the micelles. Furthermore, the PE dispersity was monomodal and quite low ($\mathcal{D} \sim 2$). This indicates that additional BA enables consumption of free TMA, thus significantly limiting transfer reactions.^{50,51} Another important feature of this system is the production of well-defined spherical PE beads with an average diameter of 2 mm (Fig. 56), which is quite unusual in a slurry process.



Fig. 56. PE particles obtained in the presence of the supported catalytic system constituted by α -BA-PS, free BA molecules, TMA and $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ (reproduced with permission from Ref.¹¹⁸).

An extension of this approach, in aliphatic solvents such as heptane, has been investigated by the same authors¹¹⁹. New supports were designed, based on polyisoprene for the soluble part and a tertiary hindered alcohol chain end, not only to induce micelle formation, but also because of the trap-effect of tertiary alcohol on free TMA,⁸² which prevents transfer reactions to aluminum and improves the catalyst activity. This support has been synthesized by anionic polymerization of isoprene, terminated by the addition of a benzophenone solution which drives to the formation of a diphenyl alcohol at the end of the polyisoprene chains (PI- $\Phi_2\text{OH}$) (Fig. 57).

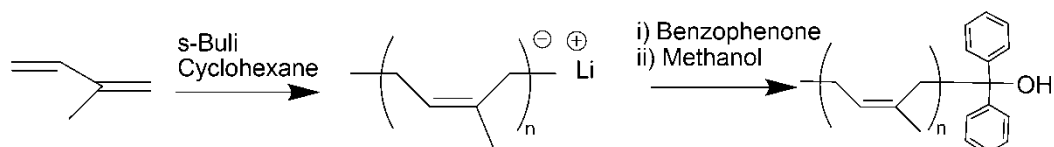


Fig. 57. Synthesis of PI- Φ_2 OH by anionic polymerization and end-functionalization.

The size distribution of the particles of this support in heptane (1 mg/ml) was investigated by DLS to reveal a bimodal distribution corresponding to free chains and spherical aggregates ($R_H = 3$ nm and $R_H = 277$ nm). Larger aggregates were obtained with the addition of MAO or TMA ($R_H = 530$ nm and $R_H = 551$ nm), which suggests the encapsulation of the aluminum derivative. This support has been used with MeDIP(2,6-iPrPh) $_2$ FeCl $_2$, 2,6-diethyl-bis(imino)acenaphthene nickel(II) dibromide, [(α -diimine)nickel(II)] and bis(indenyl)zirconium dichloride, [Ind $_2$ ZrCl $_2$] catalyst towards ethylene polymerization. With MeDIP(2,6-iPrPh) $_2$ FeCl $_2$, the PEs obtained exhibited a spherical shape (beads of 0.5 μ m to 10 μ m with respect to the aluminum activator) and the activities were slightly higher than under homogeneous conditions with MAO (Al/Fe = 1,500): 2,987 kg PE/(mol Fe h.bar) with PI- Φ_2 OH, and 2,413 kg PE/(mol Fe h.bar) without. No bimodal molecular weight distribution was observed by SEC characterization which confirmed the trapping of free TMA by the support. With (α -diimine)nickel(II), because of a chain walking mechanism,^{120,121} the PE crystal phase proportion (X_c) is influenced by the temperature of polymerization: PEs with $X_c = 1\%$ and $X_c = 60\%$ were obtained for 30°C and -10°C, respectively. The temperature decrease drove a decrease in the activity with PI- Φ_2 OH with respect to the homogeneous conditions, a phenomenon which can be explained by an increasing micelle rigidity. A strong increase of the PE beads size has also been noticed with the temperature and thus with the molecular architecture (linear or branched) of the PE chains (from 0.5 μ m at -10°C to 40 μ m at 30 °C (Fig. 58)). Finally, in the case of zirconocene, Ind $_2$ ZrCl $_2$, spherical PE beads of 0.5 μ m have also been obtained with good activity (261 kg PE/(mol Fe h.bar) vs 337 kg PE/(mol Fe h.bar) under homogeneous conditions and MAO/Zr = 500).

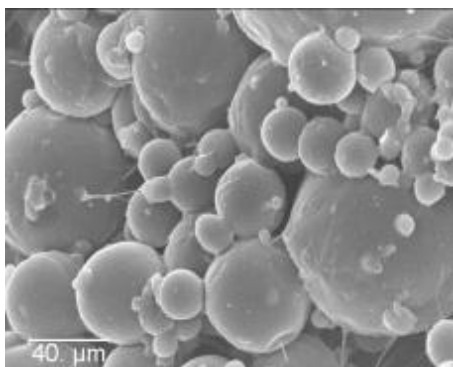


Fig. 58. PE particles obtained at a polymerization temperature of 30 °C in the presence of the supported catalytic system constituted by PI- Φ_2 OH, MAO and (α -diimine)nickel(II) (reproduced with permission from Ref. ¹¹⁹).

More recently, results based on the same methodology and in the same solvent, involving block copolymers, PI-*block*-PEO and PI-*block*-PMMA, showed the ability to control the morphology of PE produced with MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ and Ind₂ZrCl₂.¹²²

The preceding demonstrates the versatility of the micellar approach to various single-site different catalysts in different solvents and how the support can be tuned to improve the catalytic activity and the PE morphology.

IV.5 – Polyolefin supports

Porous polyolefins proved suitable for immobilizing single-site polymerization catalysts. Like PS, porous non-functionalized polyolefins can be swelled with specific solvents, such as toluene, at elevated temperatures. Therefore the encapsulation of a single-site catalytic system *via* a swelling/shrinking process can be achieved in the same way as mentioned above for PS (see section 5.2).¹⁰⁵ Catalyst immobilization is based on a physisorption mechanism and the amount of incorporated catalyst depends both on steric and electronic features of the catalytic species and on the polymeric structure. A series of patents deal with catalyst heterogenization for polyolefins: PE-¹²³⁻¹²⁷, PP-¹²⁸⁻¹³⁴ and 1,2-polybutadiene.¹³⁵ For instance, Fait's research group^{125,126} reported the immobilization of a C₂-symmetric metallocene system on porous PE and polypropylene supports.

However, due to the lack of functional groups on polyolefins, interactions between catalyst and the support are limited. This limits application to gas-phase processes. Several studies thus investigated the incorporation of polar functions in the polyolefins prior to their use as catalytic supports.¹³⁶⁻¹³⁹ Porous polypropylene supports containing hydroxyl

functions were synthesized by copolymerizing propylene with 5-hexenyl-9-BBN, using a fourth generation MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalyst.¹⁴⁰ Treatment of the resulting polymer with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ afforded hydroxyl-containing PP resins which were used to link MAO, with Cp_2ZrCl_2 added in a second step. Used for ethylene polymerization after addition of MAO, the corresponding supports exhibited higher activity (3.24 kg PE/(mol Zr.h.bar) with $\text{Al/Zr} = 7,000$ at 50 °C) than supports without any hydroxyl groups (0.11 kg PE/(mol Zr.h.bar) in the same conditions). Increase of activity with the Al/Zr ratio suggested that MAO also acts as a protecting group, preventing the catalyst deactivation by the hydroxyl groups of the support. The PE molecular weights were higher than those obtained under homogeneous conditions. The PE produced exhibited a spherical morphology in contrast to those synthesized in the presence of non-functionalized support or in homogeneous catalytic system.

Alternatively, HDPE-based supports have been treated with CO_2 plasma to generate carboxylic acid functions onto the surface to covalently link the metallocene.¹⁴¹ This system has been tested in the presence of MAO for styrene polymerization. Activities were lower than obtained in homogeneous conditions and the PS molecular weights were low.

Immobilization of a metallocene onto a poly(ethylene-methyl acrylate) copolymer has also been reported.¹⁴² This supported catalyst was obtained by reaction of the copolymer with NaCp and then with CpZrCl_3 (Fig. 59) or $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. In the presence of MAO as co-catalyst, these supported copolymer catalysts enabled polymerization of ethylene in isobutane or in toluene, yielding PE with a low dispersity ($D = 1.8\text{-}2.4$ with $M_w = 50,600$ g/mol – 128,800 g/mol in toluene).

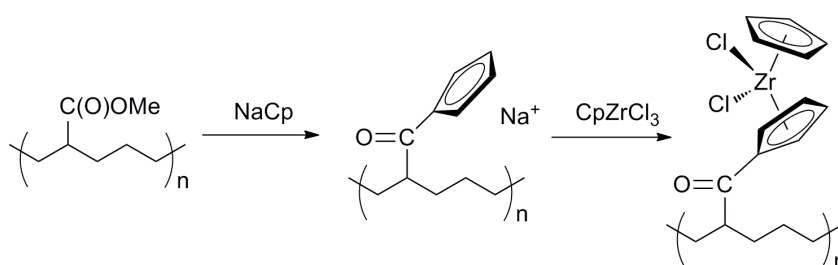


Fig. 59. Immobilization of a metallocene on a poly(ethylene-methyl acrylate) copolymer.

IV.6 – Self-immobilization

An original way to support single-site catalysts is through the so-called “self-immobilization” approach. This concept is based on the ability of a catalyst to be co-incorporated onto the growing polymer chain, thus providing its own support *in-situ*. This method was reviewed in 2008 by G. Alt and C. Görl.¹⁴³

Self-immobilization has been developed by Alt *et al.*^{144,145} They synthesized metallocenes containing an olefin or alkyne function which can be used as co-monomer during polymerization. The introduction in the reaction medium of MAO, the functionalized metallocene and for instance ethylene, enables simultaneously the polymerization and incorporation of the catalyst in the growing PE chain (Fig. 60). Heterogenization is therefore achieved without any extrinsic support. However, the mechanism for the self-immobilization is still unclear.

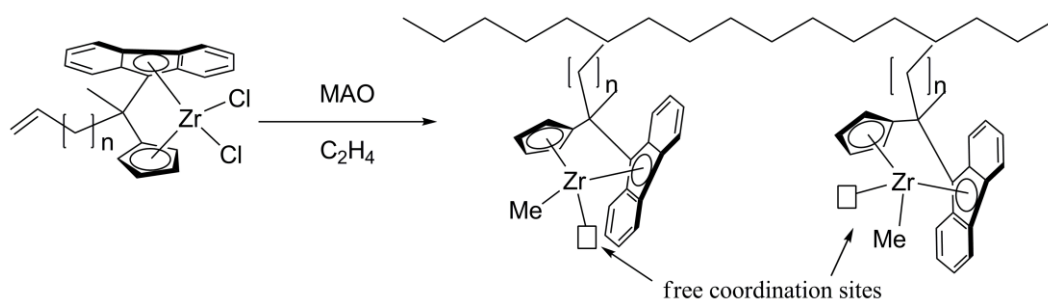


Fig. 60. Heterogeneous ethylene polymerization by self-immobilization of metallocene through copolymerization.

IV.6.1 – Self-immobilization of metallocene catalysts

Experiments in ethylene polymerization using this approach revealed that the catalytic activity and the polymer molecular weight are strongly dependent on the length of the alkenyl substituents attached to the metallocene. Indeed, the highest activity is obtained with the metallocene bearing an ω -pentenyl substituent.¹⁴⁶ As the catalyst is directly linked to the polymer chains, a certain degree of freedom is needed for accessibility by the monomer. This can be achieved by increasing the length of the alkenyl substituent. This influences both the activity and the molecular weight of the PE by decreasing the rate of chain terminations due to β -hydride elimination reaction.

Amino functionalized half-sandwich dichloride complexes of titanium, zirconium and hafnium with cyclopentadienyl or indenyl ligands were prepared (Fig. 61) owing to their

sterically open metal center which allowed the copolymerization of ethylene and styrene, 1-hexene or 1-octene.^{147,148} These catalysts have also been tested in ethylene polymerization and, it has been found that alkyl and ω -alkenyl substituents on the aromatic system have a strong influence on the polymerization activity.

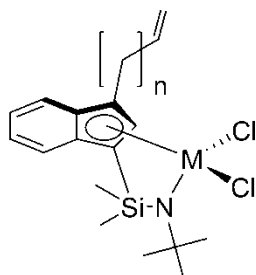


Fig. 61. Half-sandwich complex capable to be self-immobilized with variable spacer.

The same authors have synthesized a series of C_2 -bridged fluorenylidene indenylidene and bis(fluorenylidene) metal dichloride complexes (metal = Zr, Hf)¹⁴⁹ with ω -alkenyl substituents in the C_2 -bridge or in position 3 of the indenylidene moiety. Used in combination with MAO for ethylene polymerization, they were incorporated into the backbone of a growing chain a polymer supported a catalytic system.

All the supported alkenyl metallocene complexes were active in ethylene polymerization in the presence of MAO. Systems carrying fluorenylidene and indenylidene ligands produced PE with a lower molecular weight ($M_w = 270-330 \times 10^3$ g/mol) than those obtained with bis(fluorenylidene) ($M_w = 380-430 \times 10^3$ g/mol). The position of the ω -alkenyl chain has also an impact on the activity on the molecular weight.

More recently, Tang et al.¹⁵⁰ synthesized a series of *ansa*-metallocene complexes with an allyl substituted silane bridge (Fig. 62). These complexes were investigated as self-immobilized catalysts for ethylene polymerization in the presence of MMAO. The data obtained with $\text{MeSi}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ showed that the increase of Al/Zr ratio leads to increase in activity which varies from 1,090 kg PE/(mol Zr.h.bar) at Al/Zr = 1,500 to 2,380 kg PE/(mol Zr.h.bar) at Al/Zr = 2,500. Zirconocenes with bis(indenyl) and bis(fluorenyl) bridged-ligands were more active than bridged titanium complexes bearing bis(cyclopentadienyl) and bis(indenyl) ligands.

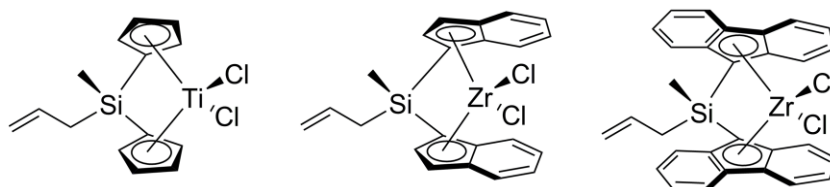


Fig. 62. Ansa-metallocene complexes bearing an alkenyl substituent.

The same authors synthesized metallocene complexes containing an allyl group on one of the cyclopentadienyl ligand and an alkyl substituent on the other one.⁴⁸ These catalysts can be self-immobilized during ethylene polymerization in the presence of MAO. The nature of the alkyl substituent on the cyclopentadienyl ligand influenced the catalytic activity in the following order: $(t\text{Bu}_2\text{Cp})(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cp})\text{ZrCl}_2 \sim (t\text{BuCp})(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (410 kg PE/(mol Zr.h.bar)) > $\text{Cp}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (270 kg PE/(mol Zr.h.bar)). However, the activities were lower than those obtained with systems obtained by copolymerization of ethylene with styrene.^{47,48}

Other examples of supported catalysts obtained by self-immobilizing are presented (Fig. 63). They consist of zirconium or titanium complexes with allyl substituted phenoxy-imine ligands.¹⁵¹ Zirconium complexes **(2)** and **(3)** showed higher activities ($\geq 1,000$ kg PE/(mol Zr.h.bar)) than titanium complex (≥ 100 kg PE/(mol Ti.h.bar)), the position of the allyloxy group playing a key role on the catalytic activity. PEs produced by self-immobilized catalysts had broader dispersities ($D = 3.5\text{-}19.2$) than those produced from complexes free of allyloxy groups ($D < 3$). The spherical morphology of PE was also improved thanks to self-immobilized supports.

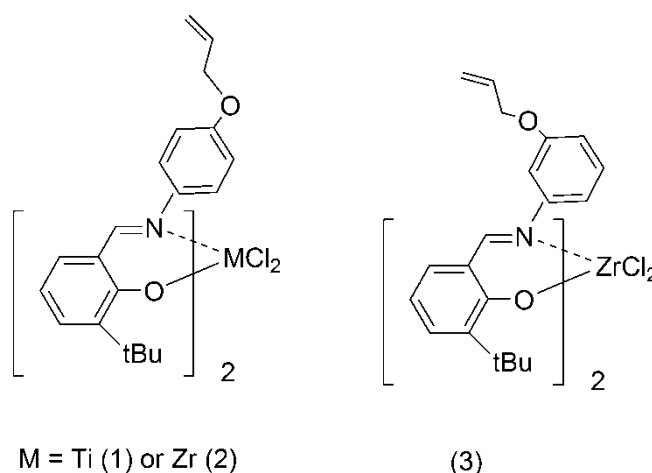


Fig. 63. Complexes bearing allyl substituted phenoxy-imine ligands.

IV.6.2 – Self-immobilization of metallacyclic metallocene catalysts

Metallacyclic zirconocene complexes consisting of π -ligands forming a σ -bond or a π -bond with the central transition-metal atom^{152,153} and activated by MAO are up to five times more efficient in ethylene polymerization than the corresponding metallocene dichloride complexes. In contrast to the alkenyl substituted metallocene dichloride complexes, metallacyclic zirconocenes complexes can be obtained in high yield from inexpensive starting materials. These complexes have the ability to insert the monomer in their structure,¹⁵⁴ as illustrated in Fig. 64, resulting in a self-immobilization of the catalyst in its own growing PE chain. A pre-polymerization is first performed in which the catalyst is attached to the growing chain for the catalysts heterogeneization. Metallacycles with spacer constituted by 1 or 3 carbon atoms (n , in Fig. 65) exhibited activities of about 4,350 kg PE/(mol Zr.h.bar), whereas lower values were obtained with a spacer composed of 2 carbons (2,040 kg PE/(mol Zr.h.bar)). PE synthesized from such self-immobilized metallacycles exhibit morphologies based on ill-defined particles with a sizes ranging from 1 to 3 mm. (Fig. 66)

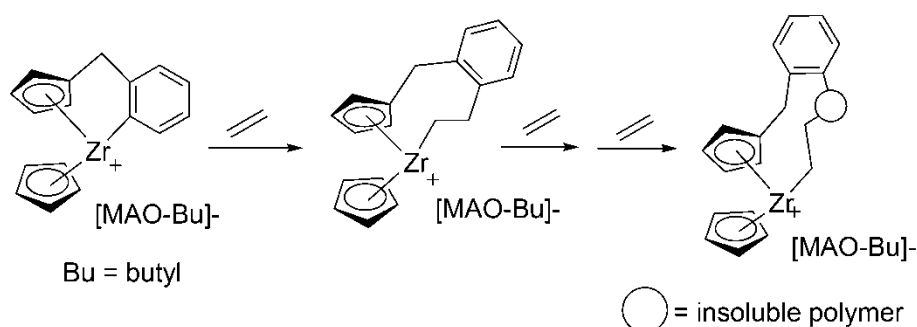


Fig. 64. Heterogenization of a metallacyclic catalyst by repeated ethylene insertion in the complex structure.

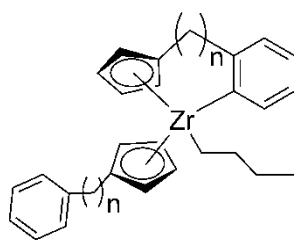


Fig. 65. Symmetric metallacyclic complexes.

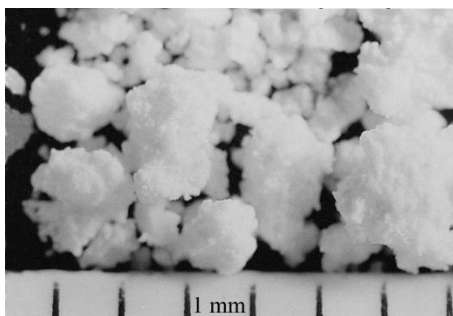


Fig. 66. Photographs of polyethylenes that were produced with a metallacycle with $n=1$ (reproduced with permission from Ref. ¹⁵⁴).

IV.6.3 – Self-immobilization of post-metallocene catalysts

α -diimine nickel bis(imino)pyridyl iron catalysts bearing one or two allyl groups have been synthesized and efficiently used in ethylene polymerization in the presence of MMAO as co-catalyst (Fig. 67). ¹⁵⁵

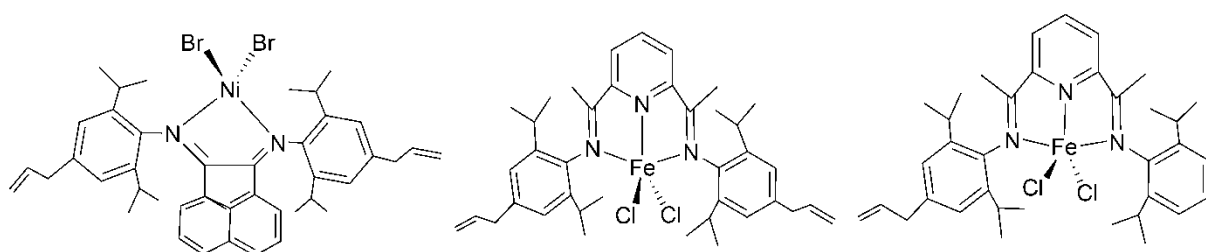


Fig. 67. Nickel and iron-based catalysts bearing allyl groups.

These catalytic systems are capable of self-immobilizing through incorporation in the growing PE chain. These systems exhibited activities up to 4,000 kg PE/(mol Fe.h.bar) (MMAO, Al/Fe = 2,200), which compared well with those obtained with the metallocene homologue free of allyl groups. The iron complex with two allyl groups proved less active than the monofunctional complex. These two catalytic systems produced PE with a quite high dispersity ($\mathcal{D} > 20$). As a general trend, the self-immobilized catalysts improve the morphology of the PE particles affording beads with a micrometric size which depends of the catalyst characteristics. The authors explained this by the self-immobilization of active centers on the PE chains which play the role of particle seeds. For the catalyst with two allyl groups, the seeds likely correspond to cross-linked PE networks (Fig. 68). The resulting polymeric particles thus replicated the morphological characteristics of the starting seeded polymeric particles, as in supported polymerizations.

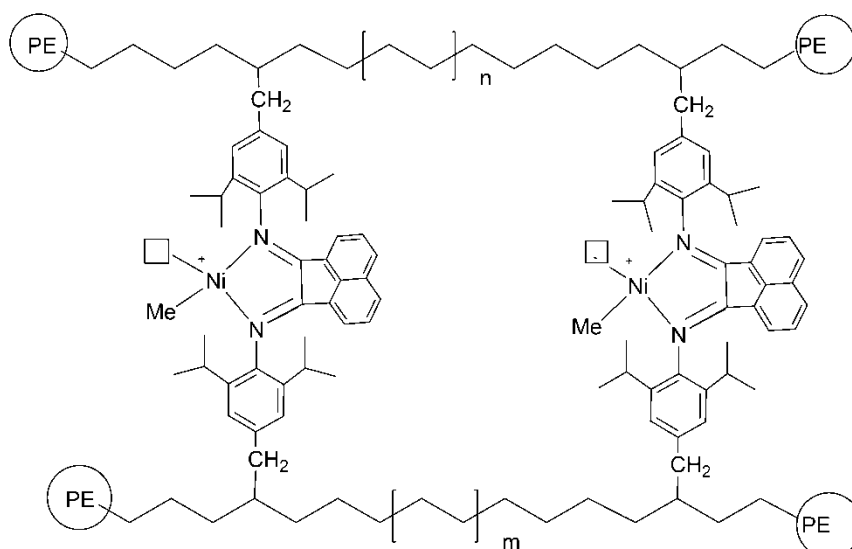


Fig. 68. Formation of a cross-linked of PE beads with catalysts bearing two allyl groups.

Seitz et al.¹⁵⁶ synthesized iron dichloride catalysts with bis(imino)pyridine ligands bearing ω -alkenyl substituents at position 4 of the pyridine ring. The self-immobilized catalysts produced PE with monomodal molecular weight distribution. In contrast, catalysts free of any allyl groups yield PE with a bimodal distribution and an oligomeric fraction. Reduction of chain transfer is explained by the incorporation of active species into the growing chain accompanied by a reduction of the interactions with the MAO counterions due to steric hindrance.

Another category of self-immobilized ethylene polymerization catalysts deriving from neutral, single-component salicylaldiminato phenyl nickel complexes carrying allyl substituents (Fig. 69), has also been described.^{157,158} Ethylene polymerization, performed in the presence of these catalytic systems again highlights the influence of the ligands and reaction conditions on the catalytic activities. For instance, catalysts **1** and **3** exhibited no activity for ethylene polymerization, whereas catalysts **2** and **4** provided higher activities (72.5 kg PE/(mol Ni.h.bar) for system **2**) than the allyl-free analogues. PE with a linear structure was obtained in this way. These systems were also tolerant to polar monomers and the introduction of methylacrylate units can be achieved through copolymerization without affecting the polymerization activity.

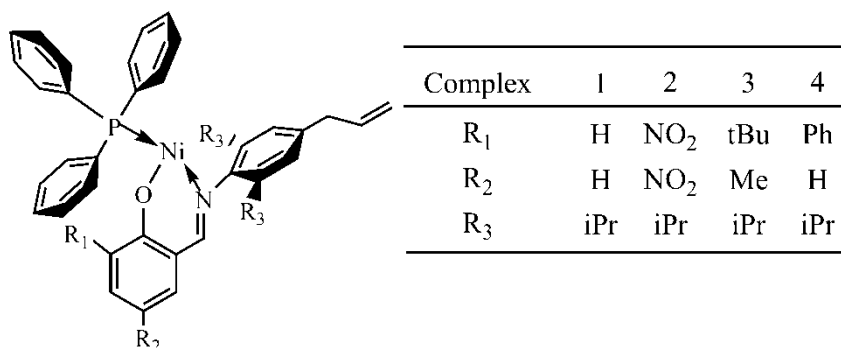


Fig. 69. Salicylaldiminato phenyl nickel complexes bearing allyl substituents.

IV.6.4 – Self-immobilization of the co-catalyst

In the same way and, as described above for the self-immobilization of single-site catalysts, a co-catalyst can also be immobilized. Although Denner *et al.*¹⁵⁹ synthesized metallocene complexes carrying ω -alkenyl ligands, they suggest that when activated by MAO the ω -alkenyl groups are transferred from the metallocene to MAO. The ω -alkenyl functionalized MAO thus participates as a comonomer and copolymerizes with ethylene (Fig. 70). Activities of such catalytic systems are lower than those of the corresponding MAO supported silica systems. This is explained by partial activation of the metallocene.

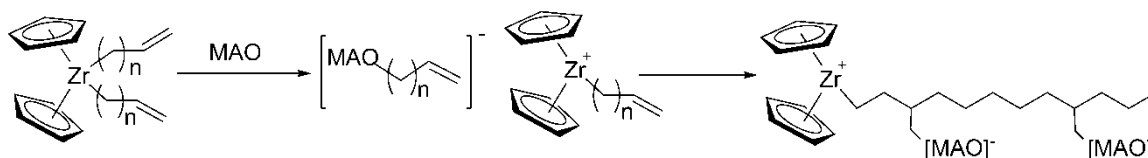


Fig. 70. Preparation of supported systems by self-immobilization of MAO.

IV.6.5 – Other self-immobilization approaches

Klapper *et al.*⁶¹ copolymerized ethylene with norbornene or hexene functionalized by a PEO chain. The formed copolymer with PEO branches has been found to self-immobilize the MAO/metallocene complex thanks to nucleophilic interactions (Fig. 71). Due to the interaction of the PEO branches with MAO, the copolymer chains aggregate and form uniform particles. This “self-immobilized” catalytic system yielded activities equal to 625 kg PE/(mol Zr.h.bar) for norbornene and to 575 kg PE/(mol Zr.h.bar) for hexene. The obtained polymer exhibited a spherical morphology.

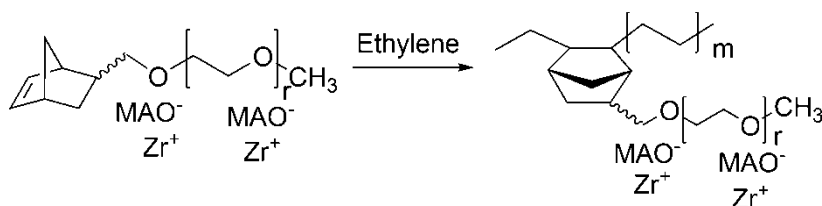


Fig. 71. Copolymerization of ethylene with a functionalized comonomer.

V – Outlook and Summary

The progressive replacement of traditional Ziegler-Natta catalysts by single-site catalysts is slower than expected despite the enormous potential of the latter for the development of value-added polyolefins. In recent years, many studies have been dedicated to the use of polymer organic supports to circumvent the problems encountered when inorganic supports are used to produce polyolefins beads. Innovative results were obtained in terms of morphology and catalytic activities which motivate researchers to immobilize single-site catalyst on inexpensive and versatile polymer supports. As discussed in the preceding, it appears that the effect of the organic supports (mainly PS or polysiloxane-based) on the polyolefin morphology and the overall catalytic activity cannot be fully rationalized. This approach is still limited to the principle of ‘one kind of organic support for one single-site catalyst’ mainly due to specific interactions developing between the support and the transition metal and its ligands. This review also shows the very wide possibilities offered through macromolecular engineering in order to design organic supports enabled to bind a catalytic system through various routes. One can anticipate that the limitations that characterize some inorganic supports, for instance, degradation or deactivation of some catalytic systems, as well as the very high added-value of the polyolefin so-formed will push the development of organic templates at the industrial scale.

Références

- (1) CMAI **2010**.
- (2) Roos, P.; Meier, G. B.; Samson, J. J. C.; Weickert, G.; Westerterp, K. R. *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 319.
- (3) Uozumi, T.; Toneri, T.; Soga, K.; Shiono, T. *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 9.
- (4) Soga, K.; Kim, H. J.; Shiono, T. *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, *15*, 139.
- (5) Klapper, M.; Fink, G. In *Tailor-Made Polymers via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*; Severn, J. R., Chadwick, J. C., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, p 277.
- (6) Severn, J. R.; Chadwick, J. C. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1024.
- (7) Huang, R.; Koning, C. E.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3021.
- (8) Charoenchaidet, S.; Chavadej, S.; Gulari, E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *185*, 167.
- (9) Kaul, F. A. R.; Puchta, G. T.; Schneider, H.; Bielert, F.; Mihalios, D.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 74.
- (10) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1377.
- (11) Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 1224.
- (12) Hlatky, G. G. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1347.
- (13) Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4073.
- (14) Peifer, B.; Alt, H. G.; Welch, M. B.; Palackal, S. J. *5,473,020*, **1995**
- (15) Stork, M.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Gregorius, H.; Rief, U. *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, *20*, 210.
- (16) Wang, W.; Wang, L.; Wang, J.; Ma, Z. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 1632.
- (17) Wang, W.; Wang, L.; Dong, X.; Sun, T.; Wang, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 1574.
- (18) Shearer, A. S.; de Miguel, Y. R.; Minich, E. A.; Pochan, D.; Jenny, C. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10*, 262.
- (19) Lee, D. H.; Yoon, K. B.; Noh, S. K. *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 427.
- (20) Hong, S. C.; Ban, H. T.; Kishi, N.; Jin, J.; Uozumi, T.; Soga, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 1393.
- (21) Hong, S. C.; Teranishi, T.; Soga, K. *Polymer* **1998**, *39*, 7153.
- (22) Jang, Y. J.; Naundorf, C.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 2027.
- (23) Barrett, A. G. M.; De Miguel, Y. R. *Chemical Communications* **1998**, 2079.
- (24) Barrett, A. G. M.; De Miguel, Y. R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3785.
- (25) Chan, M. C. W.; Chew, K. C.; Dalby, C. I.; Gibson, V. C.; Kohlmann, A.; Little, I. R.; Reed, W. *Chemical Communications* **1998**, 1673.
- (26) Gibson, V. C.; Reed, W. *EP0816384*, **1998**

- (27) Craymer, J. F.; Kasi, R. M.; Coughlin, E. B. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1347.
- (28) Kasi, R. M.; Bryan Coughlin, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1534.
- (29) Boussie, T. R.; Coutard, C.; Turner, H.; Murphy, V.; Powers, T. S. *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, *37*, 3272.
- (30) Raspolli Galletti, A. M.; Geri, G.; Sbrana, G.; Marchionna, M.; Ferrarini, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *111*, 273.
- (31) Nishida, H.; Uozumi, T.; Arai, T.; Soga, K. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 821.
- (32) Kitagawa, T.; Uozumi, T.; Soga, K.; Takata, T. *Polymer* **1997**, *38*, 615.
- (33) Xu, J.; Ouyang, J.; Fan, Z.; Chen, D.; Feng, L. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 127.
- (34) Keaton, R. J.; Sita, L. R. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 9070.
- (35) Zhang, Y.; Keaton, R. J.; Sita, L. R. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9062.
- (36) Zhang, Y.; Sita, L. R. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7776.
- (37) Harney, M. B.; Keaton, R. J.; Sita, L. R. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4536.
- (38) Zhang, Y.; Sita, L. R. *Chemical Communications* **2003**, *9*, 2358.
- (39) Nagy, S.; Tyrell, J. A. *5,747,404*, **1998**
- (40) Nagy, S.; Tyrell, J. A. *5,744,417*, **1998**
- (41) Alt, H. G.; Schertl, P.; Köppl, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *568*, 263.
- (42) Soga, K.; Ban, T. H.; Arai, T.; Uozumi, T. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 2779.
- (43) Soga, K.; Arai, T.; Ban, T. H.; Uozumi, T. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 905.
- (44) Arai, T.; The Ban, H.; Uozumi, T.; Soga, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 229.
- (45) Arai, T.; Ban, H. T.; Uozumi, T.; Soga, K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 421.
- (46) Ban, H. T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 1897.
- (47) Zhu, H.; Jin, G. X.; Hu, N. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *655*, 167.
- (48) Zhang, J.; Jin, G.-X. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 683.
- (49) Liu, C.; Jin, G. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 1485.
- (50) Kumar, K. R.; Sivaram, S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 1513.
- (51) Wang, Q.; Yang, H.; Fan, Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 639.
- (52) Huang, R.; Kukalyekar, N.; Koning, C. E.; Chadwick, J. C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *260*, 135.
- (53) Zhang, D.; Jin, G.-X. *Applied Catalysis, A: General* **2004**, *262*, 13.
- (54) Meng, F.; Yu, G.; Huang, B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 37.
- (55) Musikabhumma, K.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 675.

- (56) Liu, C.; Tang, T.; Huang, B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 873.
- (57) Koch, M.; Falcou, A.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1455.
- (58) Nenov, N.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K. *Polymer Bulletin* **2002**, *47*, 391.
- (59) Jang, Y. J.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K. *Polymer Bulletin* **2003**, *50*, 351.
- (60) Jang, Y. J.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K. *Polymer Bulletin* **2003**, *50*, 343.
- (61) Klapper, M.; Jang, Y. J.; Bieber, K.; Nemnich, T.; Nenov, N.; Müllen, K. In *Macromolecular Symposia* **2004**; Vol. 213, p 131.
- (62) Stork, M.; Herrmann, A.; Nemnich, T.; Klapper, M.; Müllen, K. *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, *39*, 4367.
- (63) Koch, M.; Stork, M.; Klapper, M.; Müllen, K.; Gregorius, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713.
- (64) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Taton, D. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1619.
- (65) Marques, M. D. F. V.; Henriques, C. A.; Monteiro, J. L. F.; Menezes, S. M. C.; Coutinho, F. M. B. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 3709.
- (66) Naundorf, C.; Matsui, S.; Saito, J.; Fujita, T.; Klapper, M.; Müllen, K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 3103.
- (67) Makio, H.; Fujita, T. In *Macromolecular Symposia* **2004**; Vol. 213, p 221.
- (68) Bryliakov, K. P.; Kravtsov, E. A.; Pennington, D. A.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M.; Brintzinger, H. H.; Talsi, E. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 5660.
- (69) Ono, M.; Hinokuma, S.; Miyake, S.; Inazawa, S. *EP0710663*, **1996**
- (70) Liu, S.; Meng, F.; Yu, G.; Huang, B. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *71*, 2253.
- (71) Qin, Y.; Tang, T.; Zhao, Z.; Huang, B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 3313.
- (72) Qin, Y.; Tang, T.; Zhao, Z. *Chemical Communications* **2004**, *10*, 222.
- (73) Albizzati, E.; Resconi, L.; Dall'Occo, T.; Piemontesi, F. *EP0633272*, **1995**
- (74) Matsukawa, T.; Nakano, M.; Takahashi, M. *JP10025312*, **1998**
- (75) Kumamoto, S.-i.; Shiraishi, H.; Imai, A. *EP0767184*, **1997**
- (76) Jang, Y. J.; Bieber, K.; Naundorf, C.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K.; Ferrari, D.; Knoke, S.; Fink, G. *E-Polymers* **2005**, *13*.
- (77) Roscoe, S. B.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F.; Dias, A. J. *Science* **1998**, *280*, 270.
- (78) Roscoe, S. B.; Gong, C.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 2979.
- (79) Kishi, N.; Ahn, C. H.; Jin, J.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *Polymer* **2000**, *41*, 4005.
- (80) Kissin, Y. V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7413.
- (81) Kissin, Y. V. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1554.
- (82) Busico, V.; Cipullo, R.; Cuttillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wangt, B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12402.
- (83) Geerts, R. L.; Hill, T. G. *EP0634416*, **1995**
- (84) Kissin, Y. V.; Brandolini, A. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 18.
- (85) Smith, G. M.; Palmaka, S. W.; Rogers, J. S.; Malpass, D. B.; Monfiston, D. J. *WO1997023288*, **1997**

- (86) Tudella, J.; Ribeiro, M. R.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 815.
- (87) Dalet, T.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 1394.
- (88) Dalet, T.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromolecular Symposia* **2006**, *231*, 110.
- (89) Bouilhac, C.; Cramail, H.; Cloutet, E.; Deffieux, A.; Taton, D. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 6997.
- (90) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Deffieux, A.; Taton, D.; Cramail, H. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1349.
- (91) Köppl, A.; Alt, H. G.; Schmidt, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *577*, 351.
- (92) Schmidt, R.; Alt, G. A.; Ebenhoch, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 281.
- (93) Schilling, M.; Görl, C.; Alt, H. G. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 3344.
- (94) Alt, H. G.; Ernst, R.; Böhmer, I. K. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *658*, 259.
- (95) Alt, H. G.; Ernst, R. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *350*, 1.
- (96) Helldörfer, M.; Alt, H. G.; Ebenhoch, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 3021.
- (97) Schmidt, R.; Alt, H. G.; Ebenhoch, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80*, 613.
- (98) Armspach, D.; Matt, D.; Peruch, F.; Lutz, P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 805.
- (99) Dong-ho Lee, K.-b. Y. *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, *15*, 841.
- (100) Hammawa, H.; Mannan, T. M.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 3549.
- (101) Hammawa, H.; Wanke, S. E. *Polymer International* **2006**, *55*, 426.
- (102) Hammawa, H.; Wanke, S. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 514.
- (103) Zhou, J. M.; Li, N. H.; Bu, N. Y.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90*, 1319.
- (104) Wu, L.; Zhou, J. M.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *293*, 180.
- (105) Hong, S. C.; Rief, U.; Kristen, M. O. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1447.
- (106) Shi, L.; Qin, Y.; Cheng, W.; Chen, H.; Tang, T. *Polymer* **2007**, *48*, 2481.
- (107) Wang, W.; Wang, L.; Wang, J.; Ma, Z. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 2650.
- (108) Andrès, R.; De Jesus, E.; De La Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gomez, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2281.
- (109) Andrès, R.; De Jesus, E.; De La Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gomez, R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 939.
- (110) Mager, M.; Becke, S.; Windisch, H.; Denninger, U. *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, *40*, 1898.
- (111) Schlögl, M.; Riethmueller, S.; Troll, C.; Möller, M.; Rieger, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4004.

- (112) Arévalo, S.; De Jesus, E.; De La Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gomez, R.; Rodrigo, M. M.; Vigo, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 4620.
- (113) Smith, G.; Chen, R.; Mapolie, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *673*, 111.
- (114) Zheng, Z.-J.; Chen, J.; Li, Y.-S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 3040.
- (115) Benito, J. M.; De Jesus, E.; De La Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gomez, R. *Chemical Communications* **2005**, 5217.
- (116) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Borsali, R.; Cramail, H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 197.
- (117) Cramail, H.; Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A. *WO2009007544*, **2008**
- (118) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Borsali, R.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7321.
- (119) Heurtefeu, B.; Merna, J.; Ibarboure, E.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1078.
- (120) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.
- (121) AlObaidi, F.; Ye, Z.; Zhu, S. *Polymer* **2004**, *45*, 6823.
- (122) Heurtefeu, B. PhD thesis, Université Bordeaux 1, **2010**.
- (123) Meyer, K. E.; Reinking, M. K. *WO2001036096*, **2001**
- (124) Sugano, T. *JP08208733*, **1996**
- (125) Resconi, L.; Ciaccia, E.; Fait, A. *WO2004092230*, **2004**
- (126) Covezzi, M.; Fait, A. *WO2001044319*, **2001**
- (127) Goto, T.; Okado, Y. *20070105711*, **2007**
- (128) Schlund, R.; Rieger, B. *6,152,543*, **1992**
- (129) Herrmann, H.-f.; Bachmann, B.; Hierholzer, B.; Spaleck, W. *5,942,586*, **1999**
- (130) Francois, P.; Bettonville, S.; Marchand, D. *6,403,519*, **2000**
- (131) Francois, P.; Bettonville, S.; Marchand, D. *6,383,969*, **2000**
- (132) Costa, J.-L.; Laurent, V.; Francois, P.; Vercammen, D. *5,556,893*, **1994**
- (133) Sugano, T.; Takahama, T. *JP07233220*, **1995**
- (134) Matsukawa, T.; Nakano, M.; Takahashi, M. *JP10152516*, **1998**
- (135) Bocharov, Y. N.; Kabanov, V. A.; Martynova, M. A.; Popov, V. G.; Smetanyuk, V. I.; Fedorov, V. V. *4,161,462*, **1979**
- (136) Dong, J. Y.; Manias, E.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3439.
- (137) Chung, T. C.; Rhubright, D.; Jiang, G. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3467.
- (138) Chung, T. C.; Rhubright, D. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1313.
- (139) Chung, T. C.; Janvikul, W.; Bernard, R.; Jiang, G. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 26.
- (140) Liu, J.; Dong, J. Y.; Cui, N.; Hu, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6275.
- (141) Médard, N.; Soutif, J. C.; Lado, I.; Esteyries, C.; Poncin-Epaillard, F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 3606.
- (142) Dimaio, A.-J. *5,587,439*, **1996**
- (143) Alt, H. G.; Görl, C. In *Tailor-Made Polymers via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*; Severn, J. R., Chadwick, J. C., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, p 305.
- (144) Alt, H. G. *Dalton Transactions* **1999**, 1703.

- (145) Alt, H. G. *Dalton Transactions* **2005**, 3271.
- (146) Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, 562, 153.
- (147) Alt, H. G.; Reb, A.; Milius, W.; Weis, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 628, 169.
- (148) Alt, H. G.; Weis, A.; Reb, A.; Ernst, R. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 343, 253.
- (149) Alt, H. G.; Jung, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 580, 1.
- (150) Tang, G.; Jin, G. X.; Weng, L. *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 678.
- (151) Zhang, D.; Jin, G. X. *Applied Catalysis A: General* **2004**, 262, 85.
- (152) Licht, E. H.; Alt, H. G.; Karim, M. M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 599, 261.
- (153) Alt, H. G.; Licht, E. H.; Licht, A. I.; Schneider, K. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 2.
- (154) Licht, E. H.; Alt, H. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 154, 65.
- (155) Jin, G.; Zhang, D. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 1018.
- (156) Seitz, M.; Milius, W.; Alt, H. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 261, 246.
- (157) Zhang, D.; Jin, G. X.; Hu, N. H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 1570.
- (158) Zhang, D.; Jin, G. X.; Hu, N. *Chemical Communications* **2002**, 574.
- (159) Denner, C. E.; Alt, H. G. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 3379.

Chapitre 2
**Polyisoprènes ω -hydroxylés comme supports d'activateurs
aluminiques en catalyse de polymérisation de l'éthylène**

Travaux publiés dans « Polymer Chemistry »^a

^a Heurtefeu, B.; Merna, J.; Ibarboure, E.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1078.

Dans ce chapitre, la synthèse et l'utilisation de supports organiques à base de polyisoprène pour la catalyse de polymérisation de l'éthylène dans l'heptane est décrite. Ayant choisi de travailler dans un solvant aliphatique, l'heptane, un support polymère en partie compatible avec ce solvant est nécessaire, tel le polyisoprène. Outre la solubilité de ce dernier dans l'heptane, l'intérêt de l'utiliser comme support réside dans sa synthèse par voie anionique, réalisable à température ambiante et autorisant une fonctionnalisation aisée des bouts de chaîne. Le support doit également comporter une partie insoluble afin d'induire un auto-assemblage dans l'heptane et, de favoriser l'emprisonnement du dérivé aluminique. Les travaux de Busico *et al.*¹ ont montré qu'un phénol encombré permet de fixer le TMA contenu dans le MAO, et ainsi d'accroître l'activité de systèmes catalytiques de type métallocène. En effet le TMA est parfois considéré comme un poison du catalyseur et participe souvent dans des réactions de transfert à l'aluminium. Ainsi, des polyisoprènes portant un « diphényl alcool », alcool tertiaire encombré, en bout de chaîne ont été synthétisés. La synthèse de ce support, réalisable en une étape, est relativement simple à transposer à l'échelle industrielle. Ce support a ensuite été testé en présence de trois catalyseurs différents : MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂, (Ind)₂ZrCl₂, et (α-diimine)nickel(II).

I – Synthèse de polyisoprènes fonctionnalisés « diphényl alcool » par polymérisation anionique

I.1 – Généralités sur la polymérisation anionique

Dans les années 50, Szwarc découvre la possibilité de polymériser le styrène *via* un mécanisme anionique avec du naphthalène/sodium.^{2,3} Il est observé que l'étape d'amorçage est courte devant la durée de polymérisation avec une efficacité proche de l'unité et que les centres actifs ont un caractère pérenne. Cette polymérisation, sans transfert ni terminaison, est alors qualifiée de « vivante ». Toutes ces caractéristiques permettent un contrôle précis des masses molaires et de la dispersité des chaînes ainsi que la synthèse de polymères fonctionnels et de copolymères séquencés (ou à blocs).

Des amorceurs de type alkyllithium permettent également la polymérisation du styrène et de diènes dans des solvants apolaires à température ambiante. Ainsi, il est relativement aisé d'obtenir des polymères fonctionnels, avec un large choix de fonctionnalisation possible, avec d'excellents rendements.⁴⁻⁹

I.2 – Synthèse du support

Des polyisoprènes terminés « diphenyl alcool » (PI- Φ_2 OH) ont été synthétisés dans le cyclohexane à 50 °C pendant deux heures puis deux équivalents de benzophénone sublimée, dissoute dans du cyclohexane à chaud, ont été ajoutés. Le polymère en croissance, réagit *via* le carbanion, sur le carbonyle de la benzophénone donnant accès à des polyisoprènes fonctionnels de manière quantitative. En raison de la création d'une paire d'ions O^+Li^- fortement liée en solvant apolaire et de l'encombrement stérique, il est impossible d'ajouter une seconde molécule de benzophénone, comme cela a déjà été décrit dans la littérature par Quirk *et al.*⁶ La réaction est laissée à température ambiante pendant la nuit puis terminée par un ajout de méthanol dégazé (Figure II.1).

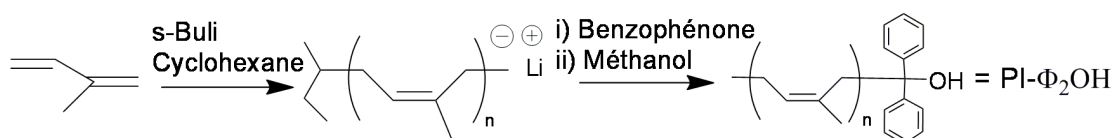


Figure II.1. Synthèse de polyisoprène fonctionnalisé « alcool » par polymérisation anionique et réaction de terminaison sur la benzophénone.

Dans le cadre de cette étude, deux polyisoprènes de masses molaires différentes ont été préparés. La réaction donne des polymères de masses molaires contrôlées avec une faible dispersité et sans couplage comme le montre les chromatogrammes SEC. (Figure II.2 et Tableau II.1)

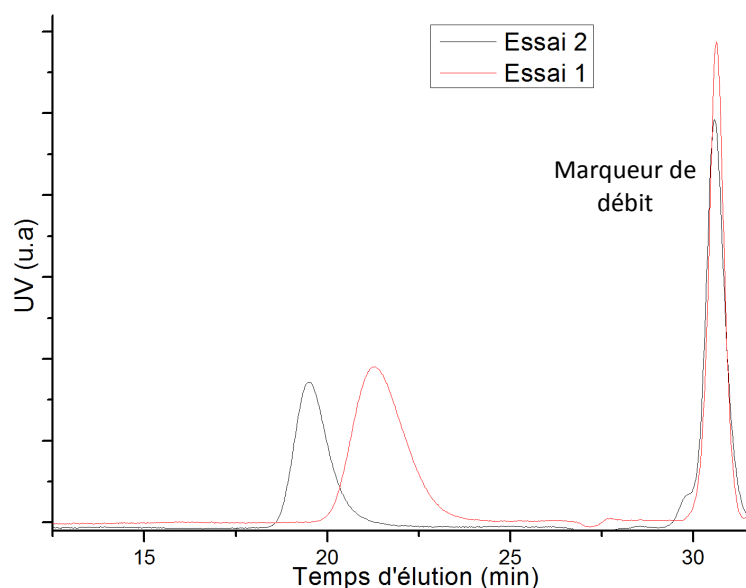


Figure II.2. Chromatogrammes SEC de deux PI- Φ_2 OH (THF, 1mL/min, 40 °C, Détecteur : UV).

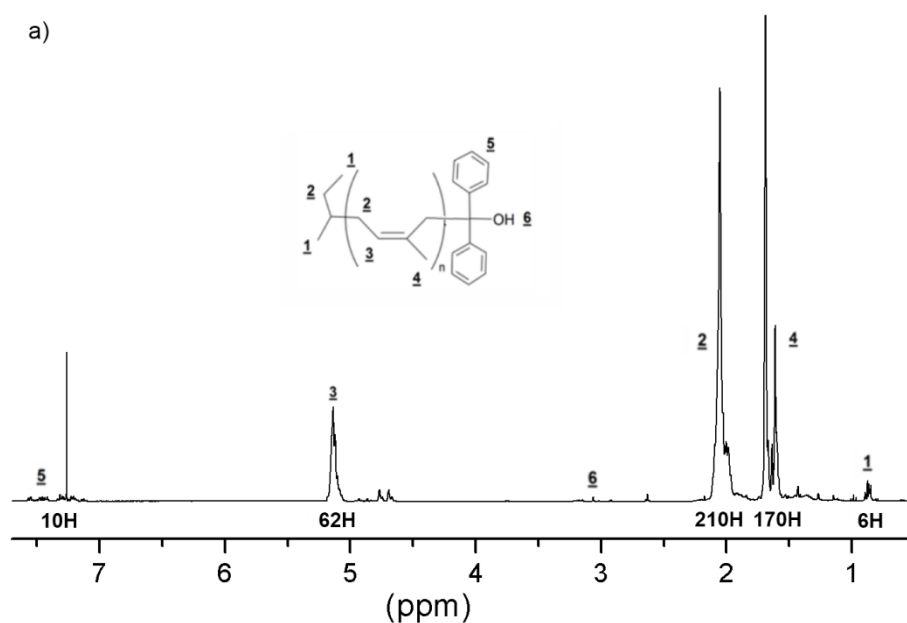
Tableau II.1. Caractérisations de PI- ϕ_2 OH synthétisés par voie anionique.

Essai	$M_{n,SEC}^a$ (g/mol)	D^a	$M_{n,NMR}^b$ (g/mol)	f^b (%)
1	2520	1.08	1900	100
2	5840	1.05	3900	100

^a Déterminé par SEC (THF, 1 mL/min, détecteur : Réfractomètre, étalonnage polyisoprène standard). ^b Masse molaire et fonctionnalisation déterminées par RMN 1H .

L'analyse par RMN 1H dans $CDCl_3$ permet de valider la fonctionnalisation à 100% des chaînes en vérifiant la présence des pics correspondants aux protons aromatiques (7.2 et 7.5 ppm) et du pic du proton de la fonction alcool (3.06 ppm) (Figure II.3).

La synthèse de ces polyisoprènes avec de bons rendements a été prouvée. Il s'agit maintenant de vérifier si la fonctionnalisation des chaînes engendre ou non un auto-assemblage dans l'heptane.



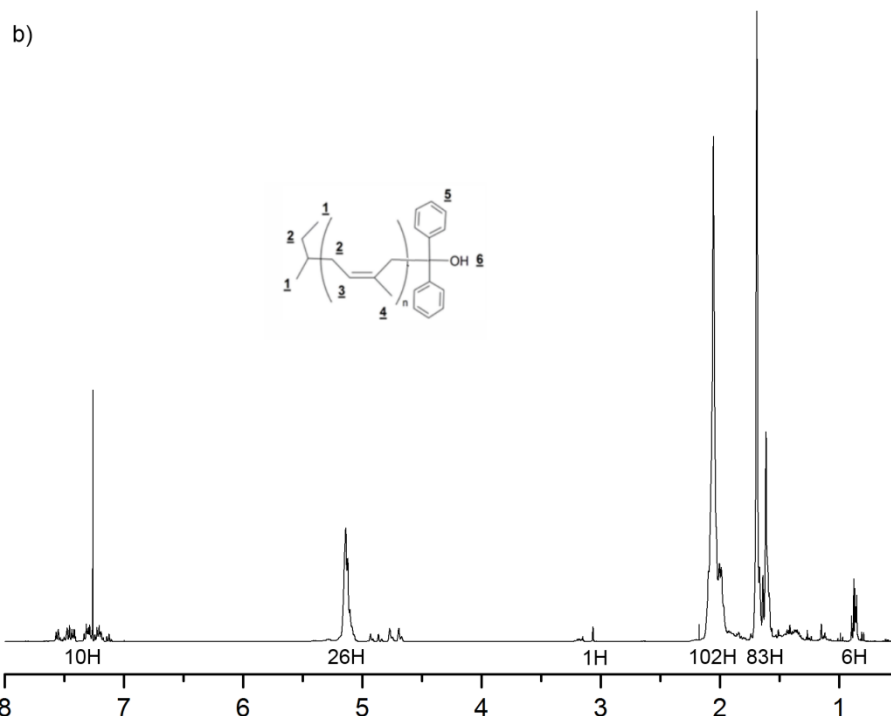


Figure II.3. Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) des PI- $\phi_2\text{OH}$ a) $M_n = 3900$ g/mol ; b) $M_n = 1900$ g/mol.

II - Étude de l'auto-assemblage de PI- $\phi_2\text{OH}$ dans l'heptane en présence et en absence de dérivés aluminiques

II.1 - Étude de l'auto-assemblage de PI- $\phi_2\text{OH}$ seul dans l'heptane

Le comportement de PI- $\phi_2\text{OH}$ en solution dans l'heptane a été étudié par diffusion dynamique de la lumière (DLS) afin de vérifier l'auto-assemblage des chaînes et l'évolution des nano-objets formés en présence de MAO ou de TMA. Le PI- $\phi_2\text{OH}$ est dissous dans l'heptane à 1mg/mL, chauffé à 65 °C pendant 24h puis refroidi lentement à 30 °C afin de favoriser l'auto-assemblage des chaînes. La même méthode est appliquée en présence d'activateurs aluminiques. Les valeurs des rayons hydrodynamiques (R_H) des différents nano-objets formés ont été calculées en appliquant la relation de Stokes-Einstein. Les temps de relaxation ont été déterminés par l'analyse CONTIN¹⁰ sur la fonction d'auto-corrélation.

Premièrement les analyses ont été faites sur le PI- $\phi_2\text{OH}$ de masse molaire 2520 g/mol. Les résultats ont montré la formation dans l'heptane de structures micellaires vraisemblablement composées d'un cœur de diphenyl alcool et d'une écorce de polyisoprène. La polarité de l'alcool et des noyaux aromatiques comparée à celle du solvant,

et la bonne solubilité du polyisoprène dans l'heptane, étayent la formation d'un cœur polaire stabilisé par une couronne en polyisoprène. Un exemple de courbe de corrélation et du Contin correspondant est donné Figure II.4.

On remarque que la taille des nano-objets formant la population majoritaire est élevée ($R_H = 277$ nm) ce qui exclut la formation de micelles, mais plutôt d'agrégats.

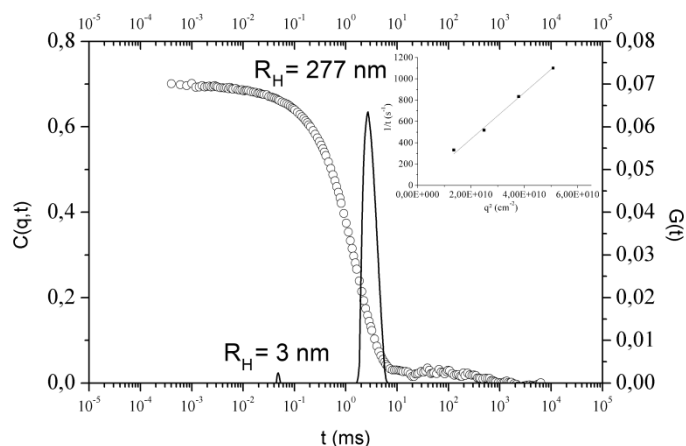


Figure II.4. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 50^\circ$) du PI- Φ_2 OH ($M_n = 2520$ g/mol) dans l'heptane ($c = 1$ mg/mL, $T = 30$ °C). L'encart montre la variation linéaire de la fréquence de relaxation Γ en fonction du carré du vecteur de diffusion q^2 .

La variation linéaire de Γ en fonction de q^2 , tout en passant par l'origine, est la preuve d'un processus de diffusion translationnelle typique d'objets sphériques.

Les analyses DLS du PI- ϕ_2 OH de masse molaire plus élevée ($M_n = 5840$ g/mol) dans l'heptane à 1 mg/mL et 30 °C ont montré une très faible intensité de diffusion, signe de l'absence de nano-objets. Cela montre que ce polyisoprène est trop compatible avec l'heptane pour s'auto-assembler. Le support de plus faible masse molaire ($M_n = 2520$ g/mol) a donc été principalement utilisé dans la suite de l'étude.

II.2 – Étude de l'auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH dans l'heptane en présence de MAO

L'effet de l'addition de MAO lors de la préparation des dispersions a été ensuite étudié par diffusion de la lumière. La proportion, entre le MAO et la quantité de support, est choisie de telle façon qu'elle soit égale à celles utilisées lors des polymérisations de l'éthylène. Dans ce but, du MAO est ajouté au mélange d'heptane et de PI- ϕ_2 OH en début de préparation. Le tout est alors porté à 65 °C pendant 24h puis refroidi lentement à 30 °C. Il est important de

noter que le MAO, utilisé en solution dans le toluène, n'est pas soluble dans l'heptane. Ce dernier forme des agrégats et sédimente rapidement dans l'heptane. L'addition de MAO (Al/OH = 75) dans les dispersions conduit à une augmentation de la taille des nano-objets, mesurés en DLS, de 277 nm à 530 nm (Figure II.5).

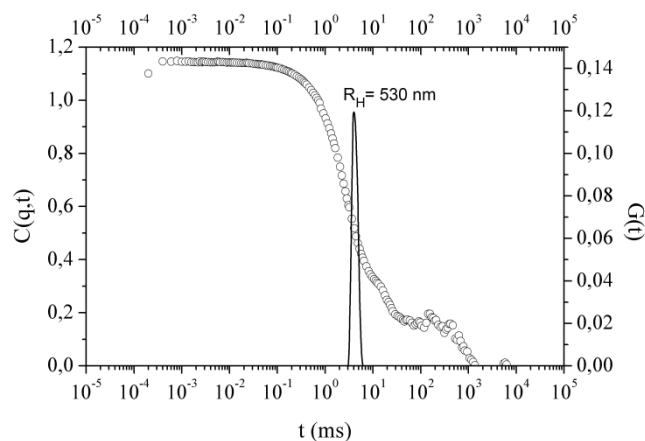


Figure II.5. Courbe de relaxation et le *Contin* correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du PI- ϕ_2 OH ($M_n = 2520$ g/mol) dans l'heptane ($c = 1$ mg/mL, $T = 30$ °C) en présence de MAO (Al/OH = 75).

L'augmentation du rayon hydrodynamique suggère l'encapsulation du MAO dans les auto-assemblages de PI- ϕ_2 OH. Ceci est visible par l'aspect turbide de la dispersion, qui ne présente pas de sédimentation jusqu'à 2h après l'arrêt de l'agitation. L'épaule sur la courbe de relaxation indique la présence de plus gros agrégats qui, d'après l'absence de sédimentation, doivent être stabilisés par les chaînes de polyisoprène. Le tracé de Γ en fonction de q^2 n'est plus linéaire ; ceci indique que les objets en solution ne sont pas sphériques et sont mal définis. La structure non sphérique de ces agrégats peut s'expliquer par l'insolubilité et la structure complexe de type « cage » du MAO.

II.3 – Étude de l'auto-assemblage de PI- ϕ_2 OH dans l'heptane en présence de TMA

Contrairement au MAO, le TMA est soluble dans l'heptane et peut être utilisé en solution dans ce solvant. L'effet de cet activateur sur PI- ϕ_2 OH a été étudié avec un ratio Al/OH comparable à celui utilisé dans les conditions de polymérisation de l'éthylène (Al/OH = 25). Les dispersions ont été préparées de la même manière qu'avec le MAO (mise en solution dans l'heptane du support et du TMA, chauffage à 65 °C pendant 24h puis refroidissement lent à 30 °C). Par DLS, et comme en présence de MAO, un accroissement de

la taille des nano-objets formés en solution à 551 nm (Figure II.6) est mesurée, suggérant également une encapsulation du dérivé aluminique par le support.

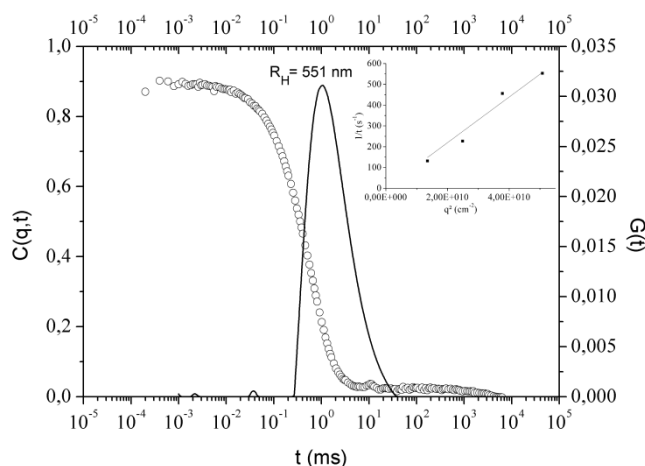


Figure II.6. Courbe de relaxation et le Continuum correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 50^\circ$) du PI- Φ_2 OH ($M_n = 2520$ g/mol) dans l'heptane ($c = 1$ mg/mL, $T = 30$ °C) en présence de TMA (Al/OH = 25). L'encart montre la variation linéaire de la fréquence de relaxation Γ en fonction du carré du vecteur de diffusion q^2 .

Dans ce cas, il n'y a pas de gros agrégats comme rencontrés dans le cas de dispersions contenant du MAO. Par ailleurs, la variation linéaire de Γ en fonction de q^2 , typique des objets sphériques, indique la formation de nano-objets bien définis. Ces deux résultats sont en accord avec un processus d'encapsulation de petites molécules (TMA) qui n'imposent pas de géométrie particulière comme le MAO.

L'étude par DLS du comportement de PI- Φ_2 OH dans l'heptane, a montré les capacités de ce dernier à s'auto-assembler en structures micellaires de tailles élevées. En présence de dérivés aluminiques, la taille de ces nano-objets augmente significativement. Plus précisément, en présence de MAO, non seulement la valeur du rayon hydrodynamique passe de 277 nm à 530 nm, mais les particules ne sont plus sphériques. Cependant, l'observation visuelle des dispersions contenant du MAO ne montrent pas de sédimentation. Avec le TMA, bien que ce dernier soit soluble dans l'heptane, le rayon hydrodynamique des agrégats augmente jusqu'à 551 nm et cette fois, ces derniers conservent la géométrie sphérique, suggérant une encapsulation du MAO et du TMA par le support.

III – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI- $\phi_2\text{OH}$

Les structures micellaires issues de l'auto-assemblage de PI- $\phi_2\text{OH}$ dans l'heptane ont été utilisées comme supports des catalyseurs MeDIP(2,6-*i*PrPh) $_2\text{FeCl}_2$, (Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ et (α -diimine)nickel(II). L'influence du support sur l'activité catalytique et les caractéristiques du polyéthylène (morphologie, masse molaire, dispersité et taux de cristallinité) ont été étudiés. La concentration du support a été fixée à 1mg/mL, le volume d'heptane à 30 mL ; cela conduit à une faible quantité de support utilisé par polymérisation et limite donc l'effet de cet additif sur le polymère final, ainsi que le cout supplémentaire que cela peut représenter.

III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh) $_2\text{FeCl}_2$

Ce catalyseur (Figure II.7) est, historiquement, celui qui a été utilisé pour la mise au point de cette méthodologie de « support » dans le toluène, car aisément activable.¹¹

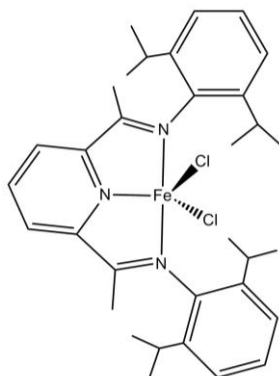


Figure II.7. Schéma du MeDIP(2,6-*i*PrPh) $_2\text{FeCl}_2$.

Les polymérisations ont été effectuées sous 1 bar de pression d'éthylène, pendant 1h à 30 °C. Après saturation du milieu en éthylène, le catalyseur, dissous dans du toluène, est introduit *via* une seringue. Pour être activé et commencer la polymérisation de l'éthylène, le catalyseur doit diffuser au sein des agrégats afin de réagir avec le dérivé aluminique. Les résultats obtenus en présence et en l'absence de support sont rassemblés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO (ou TMA)/MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂ supporté ou non par PI-φ₂OH. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1h ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; n(Fe) = 0,6 μmol ; M_n(PI-φ₂OH) = 2520 g/mol.

Essai	Al	Al/Fe	Activité kg/(mol Fe.h.bar)	Activité g/(g sup.h.bar)	Al/OH	T _f (°C) ^a	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/L)	Taille des billes ^c (μm)
Blanc 1	MAO	1500	2413	/	/	131	62%	290	<i>Bimo.</i>	140	/
1	MAO	1500	2987	22	75	134	65%	760	6,5	155	0,5
Blanc 2	TMA	500	1753	/*	/	139	61%	530	<i>Bimo.</i>	150	/
2	TMA	500	1965	25	25	139	62%	980	5	160	0,5-2
3	TMA	400	280	4	20	140	62%	1 114	15,7	<i>n.d</i>	1-10
4	TMA	300	162	2	15	139	62%	831	9	<i>n.d</i>	1-4

^a Déterminé par DSC ; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Viscosimètre) ; ^c Diamètre déterminé par MEB.

Lorsque le support est utilisé en présence de MAO comme activateur (essai 1), une augmentation de l'activité catalytique est notée par rapport à celle obtenue lors d'une polymérisation en conditions homogènes (blanc 1) (2987 kg/(mol Fe.h.bar) vs 2413 kg/(mol Fe.h.bar) sans). Cette augmentation d'activité catalytique peut être expliquée par deux phénomènes différents. Le premier est la concentration locale élevée en MAO favorisant le processus d'ionisation du catalyseur tout en évitant sa dimérisation. Le deuxième phénomène est le piégeage du TMA résiduel dans le MAO qui est parfois considéré comme un poison pour le catalyseur. Cependant le TMA est aussi un activateur de ce catalyseur, la première hypothèse est donc privilégiée. Toujours concernant les activités, le même phénomène est remarqué lors de l'utilisation de TMA comme activateur, l'activité catalytique augmente légèrement en présence du support en passant ainsi de 1753 kg/(mol Fe.h.bar) à 1965 kg/(mol Fe.h.bar). La présence d'une forte concentration de TMA au cœur des micelles amène les mêmes effets que ceux rencontrés précédemment avec le MAO. Dans le cas de l'utilisation de TMA comme activateur et lorsque le ratio Al/Fe diminue, l'activité décroît rapidement et passe à seulement 280 kg/(mol Fe.h.bar) pour un rapport Al/Fe de 400. Cet effet s'explique non seulement par la diminution de la quantité d'activateur qui engendre une diminution d'activité mais aussi par le fait qu'une partie de cet activateur est vraisemblablement fixé sur l'alcool en bout de chaîne du support. Un ratio Al/OH égal à 20 indique que 5% de l'activateur est indisponible pour le catalyseur.

Concernant les masses molaires des polyéthylènes ainsi obtenus, en présence de support, la présence d'oligomères résultants de réactions de transfert à l'aluminique n'est pas observée, contrairement aux polyéthylènes produits en conditions homogènes (Figure II.8). L'absence de cette distribution bimodale prouve bien que le TMA n'est plus sous forme libre mais piégé sur le support (*via* la fonction alcool tertiaire) au sein de la micelle. L'absence de transfert au TMA entraîne logiquement une augmentation des masses molaires en présence de support. Lorsque le ratio Al/Fe diminue, une diminution de la masse molaire des polyéthylènes obtenus (essai 3 vs essai 4) est cependant remarquée.

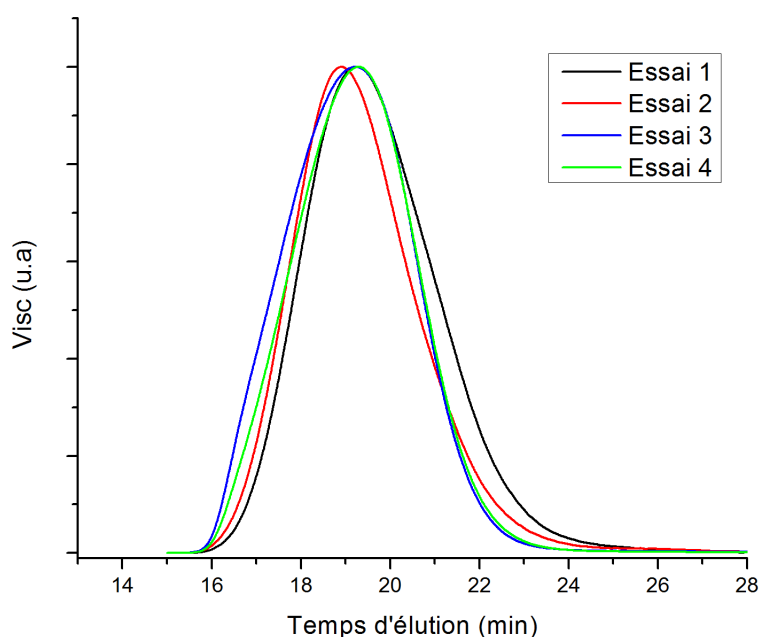


Figure II.8. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de $PI-\Phi_2OH$ auto-assemblé et $MeDIP(2,6-iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Viscosimètre).

Il est important de noter que les températures de fusion et les taux de cristallinité ne sont pas affectés par l'utilisation de support et restent comparables aux valeurs obtenues dans des conditions homogènes.

Enfin, les morphologies des polyéthylènes obtenus en présence du support sont très différentes de celles obtenues en conditions homogènes. Dans les conditions homogènes, avec du MAO, la morphologie du polyéthylène ressemble à une éponge (Figure II.9). Cette morphologie est très aérée et donc peu dense ($d = 140$ g/L).

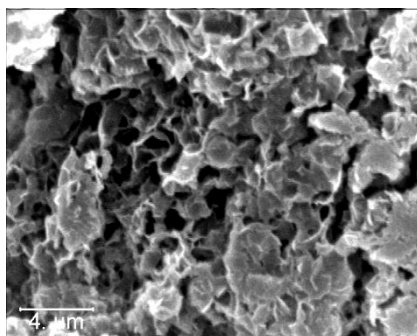


Figure II.9. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ comme catalyseur, dans l'heptane en conditions homogènes (blanc 1).

En conditions hétérogènes, les morphologies obtenues sont des billes ayant des diamètres plus ou moins homogènes, compris entre 420 nm et 610 nm avec une valeur moyenne de 530 nm. Dans le cas du MAO utilisé comme activateur, des billes de PE, relativement bien calibrées ayant un diamètre d'environ 0,5 μm, sont produites (Figure II.10).

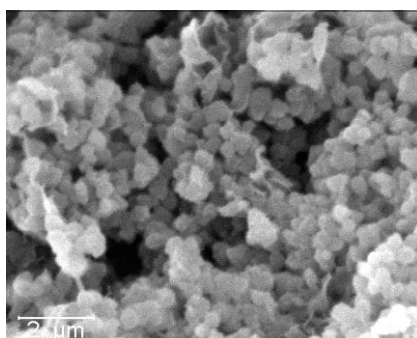


Figure II.10. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ comme catalyseur, en présence de $\text{PI-}\Phi_2\text{OH}$ auto-assemblé et du MAO comme activateur (essai 1).

Le rayon des billes dans ce cas est équivalent à la moitié de celui des nano-objets formés avant polymérisation, cette différence de taille laisse à penser qu'un nano-objet « chargé » donne naissance à plusieurs billes de polyéthylène suggérant un phénomène de fragmentation du support. Dans le cas du TMA, le même type de morphologie est observé mais la distribution en tailles des billes est beaucoup plus large. Pour un ratio Al/Fe de 500, les billes ont un diamètre compris entre 0,5 et 2 μm, alors que pour un rapport Al/Fe de 300, la taille des billes varie entre 1 et 4 μm (Figure II.11).

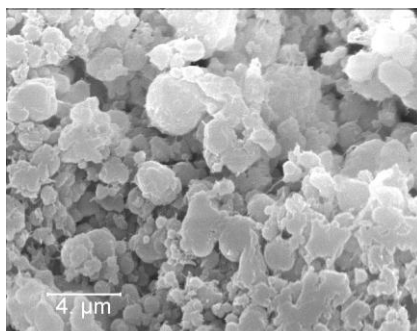


Figure II.11. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2/\text{TMA}$ comme système catalytique et de $\text{PI-}\Phi_2\text{OH}$ auto-assemblé (essai 4).

L'activité catalytique est inversement proportionnelle à la taille des billes. Ce résultat suggère qu'une grande activité catalytique favorise la fragmentation et donc la croissance simultanée d'un plus grand nombre de billes de polyéthylène.

La cinétique de polymérisation de l'éthylène en présence du support (essai 1) a été réalisée et comparée à celle dans les conditions homogènes (blanc 1). Pour cela une bouteille de garde, servant de tampon et ayant un volume d'environ 5L, est remplie avec 1 bar de pression à laquelle est raccordé un manomètre numérique permettant d'enregistrer la diminution de pression et donc la consommation d'éthylène au cours de la polymérisation (Figure II.12).

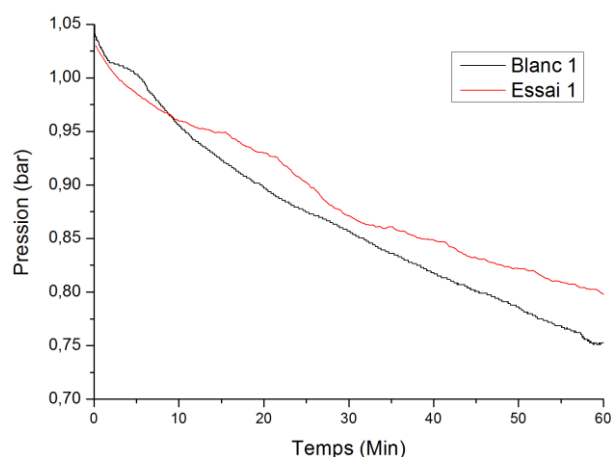


Figure II.12. Diminution de la pression d'éthylène durant sa polymérisation en présence de $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ comme catalyseur en conditions homogènes (Blanc 1), avec $\text{PI-}\Phi_2\text{OH}$ auto-assemblé (essai 1).

Cette expérience ne reproduit pas exactement les conditions d'une pression maintenue à 1 bar durant la polymérisation. Ainsi, la consommation d'éthylène en conditions homogènes est plus élevée qu'en conditions hétérogènes, conduisant à une activité catalytique supérieure, or ceci est contraire à ce qui a été observé précédemment.

Cette différence peut-être due à la pression décroissante d'éthylène (dans les conditions de la cinétique), diminuant sa quantité solubilisée dans l'heptane et ainsi limitant sa diffusion au cœur des micelles. Enfin, il est intéressant de noter que ces deux courbes ont des profils semblables. Cela montre que les conditions expérimentales en présence du support, sont comparables, du point de vue de la cinétique, aux conditions homogènes.

En conclusion, le système MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂/MAO(TMA)/PI-φ₂OH permet l'obtention de billes micrométriques. De plus, il conserve l'activité du catalyseur et ne nécessite pas une grande quantité de support. Cette première partie montre que la méthodologie développée dans le toluène peut également s'appliquer à l'heptane sur le catalyseur MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂. Il s'agit maintenant de vérifier si ce même support peut permettre le contrôle de la morphologie du polyéthylène produit par un autre catalyseur de type post-métallocène : l'(α-diimine)nickel(II).

III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de (α-diimine)nickel(II)

L'(α-diimine)nickel(II) (Figure II.13) a été choisi comme catalyseur pour tester les supports de polyisoprènes. Les catalyseurs au nickel possèdent, en effet, des propriétés intéressantes : ils peuvent produire du polyéthylène plus ou moins ramifié en fonction de la structure des substituants du ligand aryle, des conditions de pression d'éthylène et de température.¹²⁻¹⁴ Des substituants moins volumineux tels que les groupements éthyle ou méthyle limitent le mécanisme de la « marche » ("chain-walking") et permettent de produire du polyéthylène peu ramifié. Pour cette raison un catalyseur au nickel avec des groupements éthyle en position ortho sur les groupes aryle a été choisi.

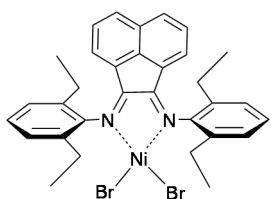


Figure II.13. Schéma du catalyseur (α-diimine)nickel(II).

L'influence du support sur les caractéristiques des polyéthylènes produits par ce catalyseur a été étudiée. Les données sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO (ou TMA)/(α -diimine)nickel(II) supporté ou non par PI- ϕ_2 OH. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1h ; P(éthylène) = 1 bar ; M_n (PI- ϕ_2 OH) = 2520g/mol.

Essai	n(cata) (μ mol)	Al	Al/Ni	T (°C)	Activité kg/(mol Ni.h.bar)	Activité g/(g sup.h.bar)	Al/OH	T _f (°C) ^a	χ_c^a	M_w^b (kg/mol)	D ^b	Taille des billes ^d (μ m)
Blanc 1	5	TMA	200	0	208	/	/	131	52%	413	7	/
1	5	TMA	200	0	11	1	84	133	34%	406	3,5 ^c	1-4
Blanc 2	5	MAO	200	30	344	/	/	69	1%	156	2,6	/
2	5	MAO	200	30	317	18	84	63	1%	242	1,5	5-80
Blanc 3	5	MAO	200	0	525	/	/	126	38%	433	4,8	/
3	5	MAO	200	0	61	3	84	122	31%	192	1,4	0,5
Blanc 4	5	MAO	200	-10	324	/	/	128	44%	490	3,5	/
4	5	MAO	200	-10	90	5	84	126	40%	2 440	1,8	0,5
Blanc 5	1	MAO	460	-10	1341	/	/	138	61%	773	5,8	/
5	1	MAO	460	-10	402	7	39	135	60%	1 720	1,4	0,5

^a Déterminé par DSC; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène à 150 °C); ^c Distribution bimodale; ^d Diamètre déterminé par MEB.

Les activités catalytiques obtenues sont très variables (comprises entre 11 et 402 kg/(mol Ni.h.bar) selon la température et la quantité d'activateur employée.

Les polymérisations réalisées avec du TMA montrent des activités inférieures à celles obtenues avec du MAO dans les mêmes conditions (essai 1/blanc1 vs essai 3/blanc 3).

En présence de MAO et à 30 °C, les activités relevées en conditions homogènes et en présence de PI- ϕ_2 OH sont comparables. Aux températures les plus basses (-10/0°C), les activités en présence du support sont largement inférieures à celles résultantes des conditions homogènes (525 kg/(mol Ni.h.bar) pour le blanc 3 vs 61 kg/(mol Ni.h.bar) pour l'essai 3). Cette différence de comportement à basses et à hautes températures peut s'expliquer par une augmentation de la force de cohésion de la structure micellaire à basse température engendrant une plus grande difficulté pour le catalyseur à migrer au sein de la structure micellaire. Cette migration plus lente peut défavoriser la formation des espèces actives et donc affecter négativement l'activité catalytique. Une augmentation de la quantité d'aluminique entraîne une augmentation de l'activité catalytique (comparaison entre les essais 4 et 5).

En ce qui concerne les masses molaires des polyéthylènes synthétisés, la dispersité en taille des chaînes est réduite lorsque la polymérisation est effectuée en présence du support ; la dispersité passe de 5,8 pour le blanc 5 à 1,4 en présence de PI- $\Phi_2\text{OH}$. Lorsque le TMA est utilisé comme activateur et en présence de support, une distribution bimodale des masses molaires est observée (Figure II.14), indiquant un transfert à celui-ci, alors que la fraction polymère possède une dispersité plus faible que lors de la polymérisation en conditions homogènes ($D = 7$ pour le blanc 1, $D = 3,5$ pour l'essai 1). La présence de la fraction d'oligomères est aisément expliquée par le fait que l'activation du catalyseur en utilisant uniquement du TMA implique une quantité supérieure à celle fixable par le support.

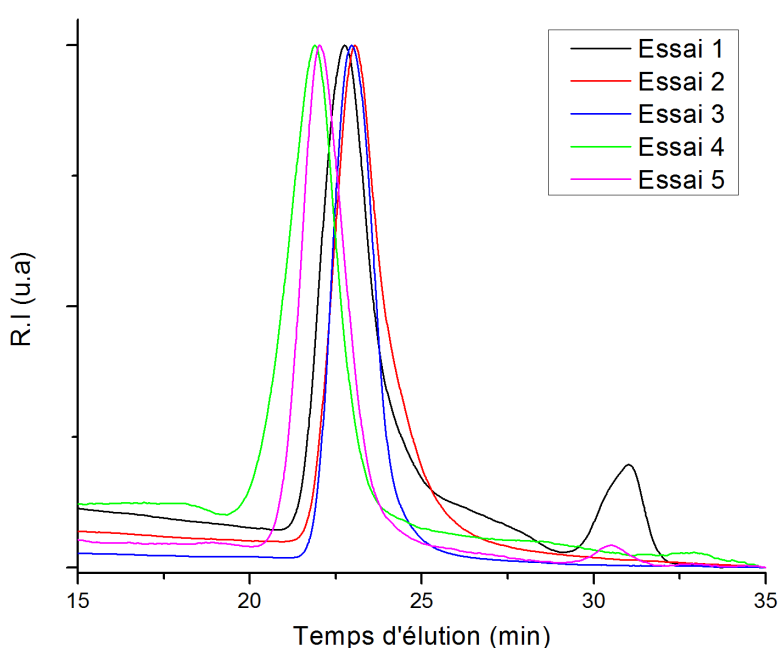


Figure II.14. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI- $\Phi_2\text{OH}$ auto-assemblé et de (α -diimine)nickel(II) comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

A plus basse température, le processus de « chain-walking » est logiquement diminué conduisant à la formation de PE plus linéaire, comme montré par l'augmentation du taux de cristallinité, et l'obtention de masses molaires beaucoup plus élevées (242 kg/mol pour l'essai 2 à 30°C vs 2440 kg/mol pour l'essai 3 à -10°C).

Tous les échantillons de polyéthylène ont été analysés par MEB et comparés au polyéthylène produit en conditions homogènes (Figure II.15). En absence de support, dans l'heptane, le catalyseur (α -diimine)nickel(II) produit déjà des particules de polyéthylène,

mais interconnectées. Ainsi, lors de la récupération du polyéthylène par précipitation, ce dernier se présente, macroscopiquement, comme un amas et non comme une poudre fine.

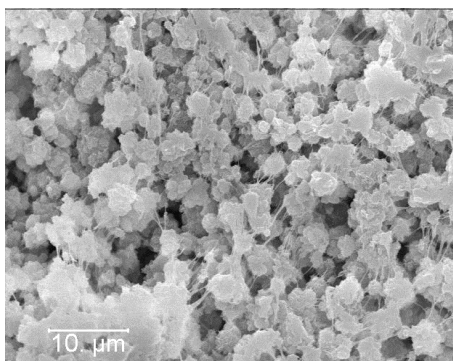


Figure II.15. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec le catalyseur (α -diimine)nickel(II), dans l'heptane en conditions homogènes (blanc 3) à 0 °C.

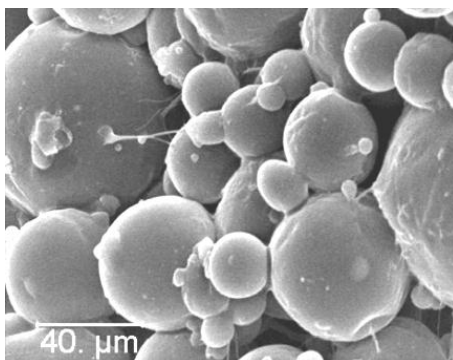


Figure II.16. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec le catalyseur (α -diimine)nickel(II), dans l'heptane en présence de PI- Φ_2 OH auto-assemblé, à 30 °C (essai 2).

Dans le cas des polymérisations réalisées en présence du support et à l'instar des activités mesurées, deux types de morphologies sont obtenues en fonction de la température. Ainsi à 30°C, des grosses billes de polyéthylène ($5 < \text{diamètre} < 80 \mu\text{m}$), avec une distribution large en taille, sont formées (Figure II.16).

A plus basse température de polymérisation (-10 °C/0 °C), les billes formées sont de taille plus homogène et plus petite (0,5 μm pour les essais 3 et 4) (Figure II.17).

L'analyse MEB des billes de polyéthylène montre l'effet des masses molaires et du taux de cristallinité sur la taille de ces dernières. Quand le taux de cristallinité est élevé, les billes sont mieux calibrées (0,5 μm) et plus petites. Au contraire, à 30°C, le polyéthylène formé est essentiellement amorphe, conduisant à la formation de billes de polyéthylène de plus

grande taille et moins bien calibrées. Ce phénomène peut s'expliquer par une agrégation des particules primaires en croissance, en raison de l'état amorphe du polyéthylène ramifié.

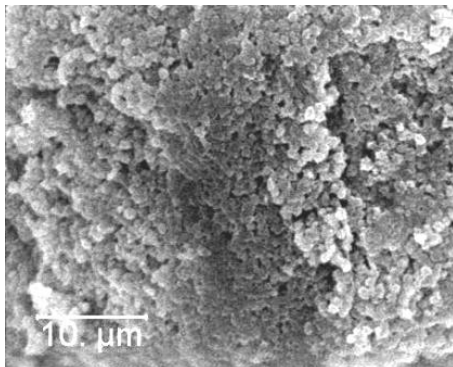


Figure II.17. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec du (α -diimine)nickel(II) comme catalyseur, dans l'heptane en présence de PI- ϕ_2 OH auto-assemblé, à 0 °C (essai 3).

En conclusion, le système (α -diimine)nickel(II)/MAO(TMA)/PI- ϕ_2 OH permet le contrôle des morphologies des polyéthylènes ainsi formés. Bien que le catalyseur (α -diimine)nickel(II) produise déjà, en phase homogène, des morphologies particulières ; les morphologies observées en conditions hétérogènes sont mieux définies et les particules obtenues ne sont pas interconnectées. Le polyéthylène, produit à basse température et en présence de PI- ϕ_2 OH, se présente sous forme d'une poudre fine. En outre, ce système met bien en évidence l'importance de la cristallinité du polyéthylène formé sur la taille des particules obtenues.

III.3 – Polymérisation de l'éthylène en présence du zirconocène (Ind) $_2$ ZrCl $_2$

Ce concept de support pour les polymérisations dans l'heptane, fonctionnant avec les catalyseurs post-métallocènes, a été également testé avec un catalyseur de type zirconocène. Il est intéressant de tester cette méthodologie de support avec ce catalyseur puisque les essais précédents, dans le toluène, utilisant des structures micellaires à base de polystyrène, s'étaient révélés infructueux.^{15,16} Ces échecs peuvent avoir comme source une encapsulation insuffisante du MAO par le support. Ici, nous nous sommes proposés d'utiliser les deux supports PI- ϕ_2 OH synthétisés ($M_n = 2520$ g/mol and $M_n = 5840$ g/mol), bien que celui ayant la plus forte masse molaire n'ait pas montré de capacité à s'auto-assembler ni permis l'obtention de morphologies particulières avec le catalyseur MeDIP(2,6iPrPh) $_2$ FeCl $_2$ (non détaillé). Les expériences en conditions hétérogènes ont été faites à 30°C avec une concentration en PI- ϕ_2 OH de 1mg/mL. Les résultats sont rapportés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO/(Ind)₂ZrCl₂ supporté ou non par PI-φ₂OH. Conditions expérimentales : V(heptane) = 60 mL ; t = 1h ; P(éthylène) = 1 bar.

Essai	n(Zr) (μmol)	Al/Zr (PI-φ ₂ OH) (g/mol)	M _n (g/mol)	Activité		Al/OH	T _f (°C) ^a	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/l)	Taille des billes ^c (μm)
				kg/(mol Zr.h.bar)	g/(g sup.h.bar)							
Blanc 1	3	500	/	337	/	/	135	64%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	90	/
1	3	500	2520	261	5	63	135	66%	306	4	120	1
2	3	500	5840	517	11	146	136	68%	306	3,3	140	1

^a Déterminé par DSC; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre); ^c Diamètre déterminé par MEB.

Les activités catalytiques en présence du support, se révèlent être de même ordre de grandeur que celles obtenues dans des conditions homogènes. Une activité plus importante avec l'utilisation du support de forte masse molaire (337 kg/(mol Zr.h.bar) pour le blanc 1 vs 517 kg/(mol Zr.h.bar) pour l'essai 2) peut être soulignée. Cette augmentation d'activité lors de l'utilisation du support de forte masse molaire peut s'expliquer par un compromis entre le piégeage du TMA libre et un piégeage modéré du MAO ne pénalisant pas le processus d'activation du catalyseur.

Avec le support de faible masse molaire, le rapport Al/OH est plus faible, entraînant un piégeage du TMA libre mais également du MAO. Ceci laisse donc moins de MAO disponible pour l'activation du catalyseur, conduisant à une diminution de l'activité, comparée à celle relevée en conditions homogènes.

Une fois de plus, ce support n'affecte ni le taux de cristallinité, ni la température de fusion des polyéthylènes.

Les masses molaires obtenues sont conformes à ce qui est attendu avec ce type de catalyseur ; elles restent élevées avec des dispersités relativement faibles (D = 3,3, essai 2).

La morphologie du polyéthylène obtenu dans des conditions homogènes est de type fibrillaire aussi bien microscopiquement (Figure II.18) que macroscopiquement. Des particules mal définies, ayant un diamètre compris entre 1 μm et 4 μm, connectées entre elles par des filaments sont observées.

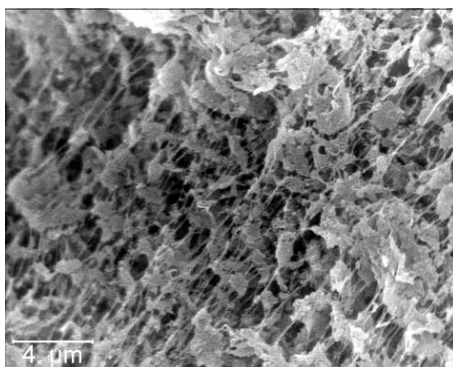


Figure II.18. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, dans l'heptane en conditions homogènes (blanc 1).

En revanche, la morphologie des polyéthylènes a été améliorée en présence de support. Comme montré sur la Figure II.19, des particules sphériques sont ainsi obtenues. Enfin, il convient de souligner que, quelle que soit la masse molaire du support utilisé, le diamètre des billes reste constant, avec une valeur moyenne de 1 μm .

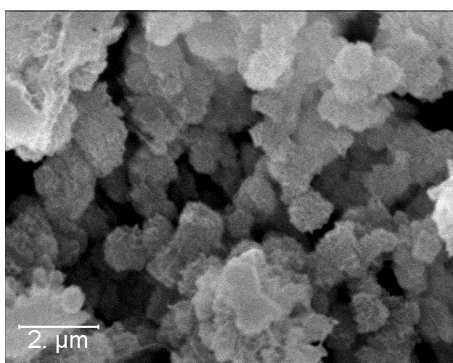


Figure II.19. Image MEB d'un polyéthylène préparé avec $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, dans l'heptane en présence de PI- Φ_2OH auto-assemblé (essai 2).

IV – Détection du support au sein du polyéthylène

L'analyse de la localisation du support dans le polyéthylène produit en sa présence permettrait d'améliorer la compréhension du comportement du support pendant la polymérisation. Cette analyse a été effectuée uniquement sur les polyéthylènes produits avec $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, en effet, seules ces expériences avaient un taux potentiel élevé de support dans le polyéthylène et une quantité suffisante de polyéthylène pour réaliser les analyses requises. Afin de vérifier la présence du support dans les polyéthylènes synthétisés, des analyses en AED (Analyse Enthalpique Différentielle) ont d'abord été conduites. Cette technique ne nous a pas permis de déceler la présence du polyisoprène *via*

sa température de transition vitreuse. Une des raisons peut être son manque de sensibilité, *a fortiori* lorsque le polyisoprène ne représente que quelques pourcents. La technique DMA (Analyse Mécanique Dynamique) a alors été choisie. Pour ce faire des pastilles de polyéthylène synthétisé en conditions homogènes et en présence du support PI- ϕ_2 OH ont été préparées. L'analyse des valeurs de $\tan \delta$ en fonction de la température (Figure II.20) révèle un premier pic, sur les deux échantillons, à -114°C , traditionnellement noté γ , qui correspond à la Tg du polyéthylène.

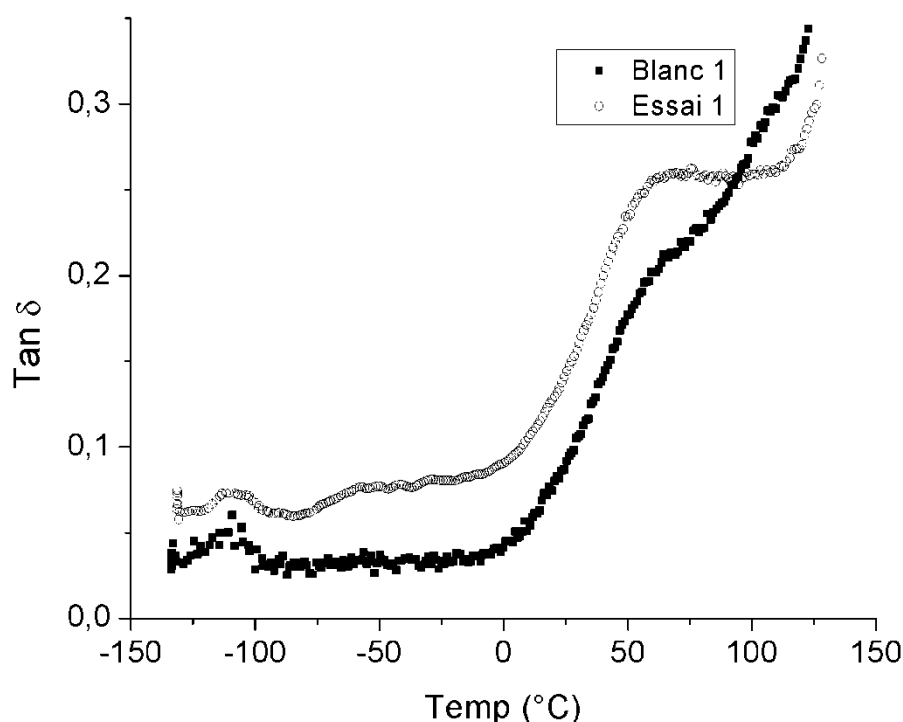


Figure II.20. Analyse DMA de polyéthylène produit en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ sur laquelle la Tg du polyisoprène est visible ($T = -55^\circ\text{C}$).

Un second pic à -55°C est visible uniquement sur la courbe correspondante au polyéthylène préparé en présence de PI- ϕ_2 OH. Cette transition correspond à la Tg du polyisoprène, démontrant bien que le support a joué un rôle dans la morphologie des polyéthylènes formés. La dernière transition observée, aux alentours de 60°C , notée α est reliée aux mouvements vibrationnels et de réorientations dans les cristaux de polyéthylène.¹⁷

V – Conclusion

Dans la continuité des travaux précédemment réalisés au laboratoire, la synthèse par voie anionique d'un polyisoprène fonctionnalisé en bout de chaîne par un alcool tertiaire

encombré, PI- ϕ_2 OH, a été décrite. Ce polymère a ensuite été utilisé comme support organique pour la polymérisation de l'éthylène dans un solvant aliphatique, l'heptane, et en présence de trois différents catalyseurs ($\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$, (α -diimine)nickel(II) et $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$). L'utilisation de ce support ne diminue pas les activités catalytiques, comparées à celles obtenues en conditions homogènes, dans les cas du catalyseur au fer et du zirconocène. Dans le cas de l'(α -diimine)nickel(II), l'influence du support dépend de la température de polymérisation. Les polyéthylènes synthétisés en présence du support présentent des morphologies sphériques dont la taille est fonction du taux de cristallinité du polyéthylène et donc de leur rigidité. Les distributions des masses molaires obtenues avec le catalyseur au Fer sont unimodales, dépourvues d'oligomères, prouvant que le TMA libre est piégé par le support. Avec les autres catalyseurs, aucune influence du support sur les masses molaires n'a été remarquée. En revanche la dispersité en taille des chaînes de polyéthylène est abaissée en présence du support avec le catalyseur au nickel. De plus, dans le cas des polyéthylènes synthétisés en présence de $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ ou $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, une augmentation de la densité apparente est relevée, preuve du rôle du support.

Dans tous les cas, la taille des billes de polyéthylène reste micrométrique ce qui est trop faible pour une utilisation industrielle. Dans les prochains chapitres, l'utilisation de copolymères à blocs comme supports organiques sera étudiée. L'objectif est d'accroître la force de cohésion de ces nano-objets et, d'augmenter la quantité d'activateur aluminique piégé dans les structures micellaires, afin de voir si cela conduit à la production de billes de polyéthylène de plus grandes tailles.

Références

- (1) Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wangt, B. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12402.
- (2) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- (3) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2656.
- (4) Quirk, R. P.; Ma, J. J.; Lizarraga, G.; Ge, Q.; Hasegawa, H.; Young Jun, K.; Sung Hoon, J.; Lee, Y. *Macromolecular Symposia* **2000**, *161*, 37.
- (5) Quirk, R. P.; Han, K.; Lee, Y. *Polymer International* **1999**, *48*, 99.
- (6) Quirk, R. P.; Takizawa, T.; Lizarraga, G.; Zhu, L.-F. In *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*; 50 ed.; Publ by John Wiley & Sons Inc: Kurume, Jpn, **1992**, p 23.
- (7) Quirk, R. P.; Yin, J.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 85.
- (8) Quirk, R. P.; Perry, S.; Mendicuti, F.; Mattice, W. L. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2294.
- (9) Quirk, R. P.; Alsamarraie, M. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1986**, *25*, 381.
- (10) Provencher, S. W. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213.
- (11) Bouilhac, C., Thèse, Université de Bordeaux 1, **2007**.
- (12) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.
- (13) AlObaidi, F.; Ye, Z.; Zhu, S. *Polymer* **2004**, *45*, 6823.
- (14) Fangming Zhu; Wei Xu; Xinxing Liu; Shangan Lin *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84*, 1123.
- (15) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Borsali, R.; Cramail, H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 197.
- (16) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Borsali, R.; Cramail, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7321.
- (17) Hippi, U.; Mattila, J.; Korhonen, M.; Seppälä, J. *Polymer* **2003**, *44*, 1193.

Chapitre 3
**Copolymères à blocs PI-*b*-PMMA comme supports d'activateurs
aluminiques en catalyse de polymérisation de l'éthylène**

En passant d'un polymère fonctionnel à un copolymère à blocs, l'objectif est double. Il vise l'obtention de micelles plus rigides pouvant donner lieu à la formation de billes de polyéthylène plus grosses que précédemment. Il vise également la diminution de la quantité de support nécessaire au piégeage du MAO en solution par l'accroissement du nombre d'atomes d'oxygène présents sur chaque chaîne polymère.

I - Synthèse de copolymères à blocs ayant un bloc polyisoprène et un bloc poly(méthacrylate de méthyle)

Ayant toujours comme contrainte de travailler dans un solvant aliphatique, le bloc polyisoprène a été gardé pour assurer la partie soluble de notre support. La partie insoluble, quant à elle, doit contenir des atomes d'oxygène et doit être incompatible avec l'heptane. Récemment, Klapper et coll.,¹ ont montré que l'utilisation de polyisoprène-bloc-poly(méthacrylate de méthyle) permettait d'obtenir des micelles dans l'hexane et de contrôler la morphologie de polyuréthane lors de sa synthèse en émulsion. Shi et coll.,² ont utilisé, comme supports organiques en polymérisation de l'éthylène, des particules réticulées de poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle-co-divinylbenzène) et obtenu des particules de polyéthylène d'un diamètre avoisinant les 200 μm . Le poly(méthacrylate de méthyle) nous est donc apparu comme un candidat de choix pour la synthèse du second bloc. Les pourcentages massiques du bloc polyisoprène visé a été supérieur à 45%_m ce qui permet d'orienter les auto-assemblages vers la formation de micelles.³ La synthèse du copolymère à blocs PI-*b*-PMMA par polymérisation anionique est réalisable quantitativement en une seule étape. Cependant, la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle nécessite traditionnellement de travailler dans le THF à -78 °C. Une première voie de synthèse dans le THF à 10 °C avec un amorçage à base de potassium et d'éther couronne⁴ a été explorée (Figure III.1).

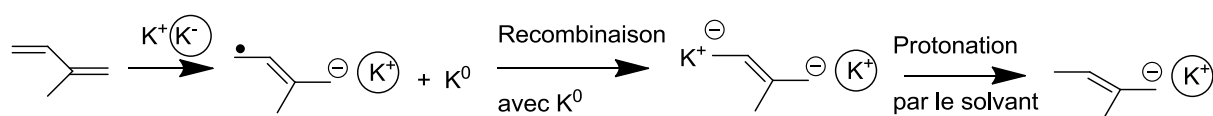


Figure III.1. Étape d'amorçage de l'isoprène par un complexe composé de potassium et d'éther couronne (O).

Après cette étape d'amorçage, la polymérisation de l'isoprène a lieu et il est possible de réaliser un copolymère à blocs PI-*b*-PMMA par addition séquentielle de monomères. Un avantage de cette polymérisation, en plus d'être réalisée proche de la température ambiante, est le temps de polymérisation assez court (environ 1h30 pour obtenir le copolymère). Malheureusement, et après plusieurs tentatives, cette technique ne nous a pas permis d'obtenir des copolymères à blocs ayant des faibles masses molaires. Elle n'a donc été utilisée que pour synthétiser un copolymère de forte masse molaire (PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄) avec une dispersité de 1,17. L'analyse par RMN ¹H dans CDCl₃ permet de vérifier la présence du bloc polyisoprène par les protons vinyliques à 5,76 ppm ; 5,05 ppm ; 4,82 ppm et 4,64 ppm. Le bloc PMMA est quant à lui visible par le pic à 3,6 ppm (-O-CH₃) (Figure III.2). Ce pic permet également de connaître précisément la quantité d'unités méthacrylate de méthyle contenues dans le bloc PMMA puisqu'il correspond à trois hydrogènes.

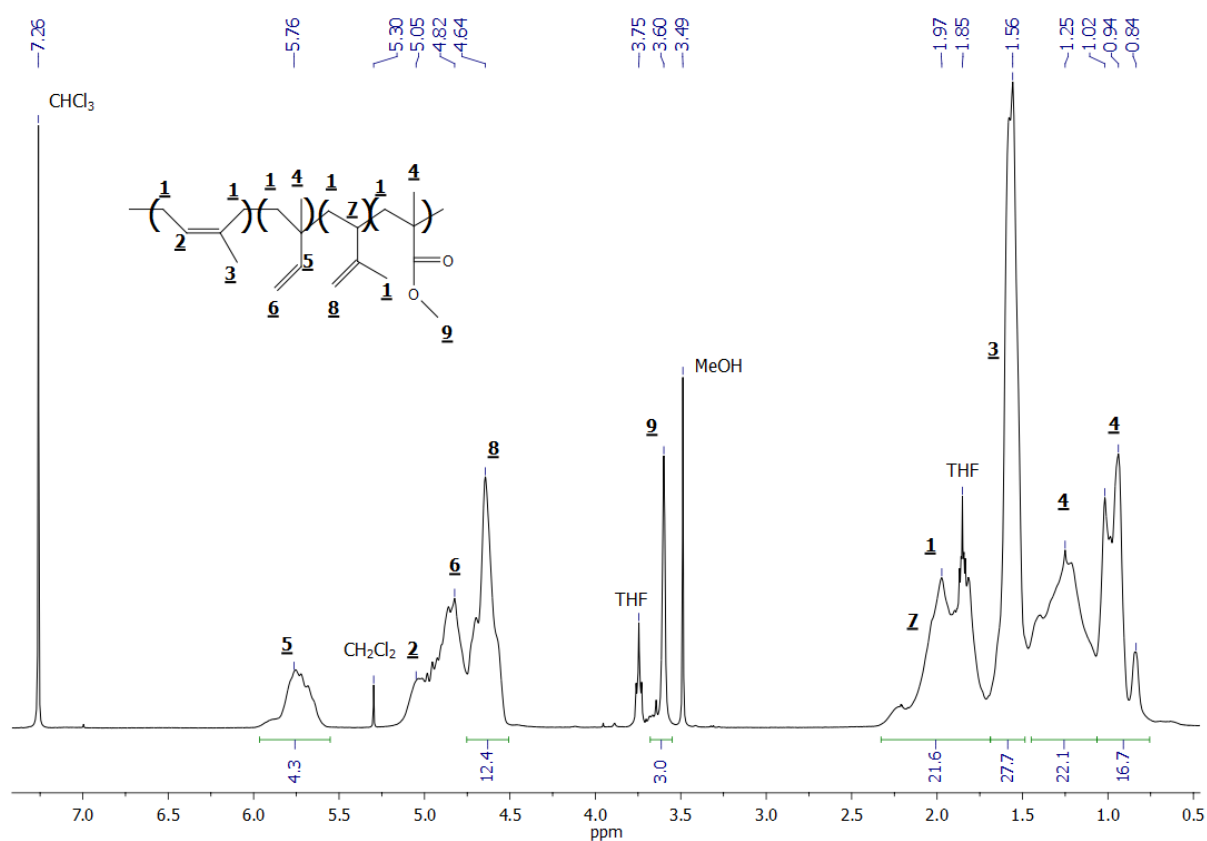


Figure III.2. Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) du PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄.

Les autres copolymères ont été synthétisés en utilisant la technique traditionnelle légèrement modifiée. L'isoprène a été polymérisé dans le cyclohexane à 50 °C. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, du THF est introduit et le milieu est refroidi à -78 °C. Le

diphényléthylène (DPE), puis le méthacrylate de méthyle sont alors ajoutés. La réaction est enfin terminée par un ajout de méthanol dégazé (Figure III.3). Cette technique permet d'éviter de rester à -78 °C trop longtemps (techniquement difficilement réalisable à l'échelle du laboratoire).

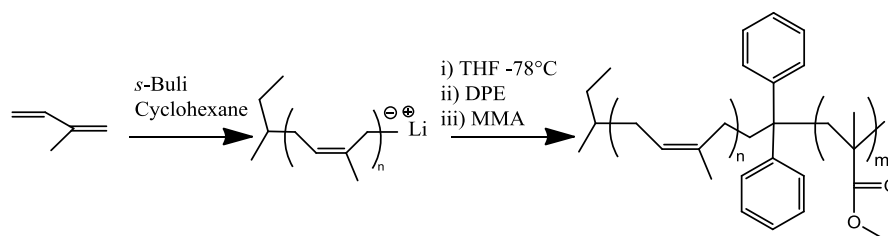


Figure III.3. Synthèse du copolymère PI-*b*-PMMA dans le cyclohexane pour le bloc polyisoprène puis dans le THF à -78 °C pour le bloc poly(méthacrylate de méthyle).

Cette dernière technique a été utilisée pour synthétiser deux copolymères à blocs ayant des masses molaires plus faibles et des ratios isoprène/MMA différents. L'ensemble des copolymères utilisés comme supports est rapporté dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques des PI-*b*-PMMA.

Essai	Composition	M_n^a (g/mol)	D^a
1	PI ₂₇₀ - <i>b</i> -PMMA ₅₄	23777	1,17
2	PI ₇₁ - <i>b</i> -PMMA ₁₀	5490	1,06
3	PI ₁₆ - <i>b</i> -PMMA ₄	1250	1,09

^a Déterminé par SEC, THF comme éluant, 1mL/min, détecteur RI, étalonnage polyisoprène standard.

Par SEC, il est possible de vérifier que le réamorçage est quantitatif (Figure III.4 et Figure III.5). Les chromatogrammes SEC superposés de l'essai 2 indiquent un réamorçage quantitatif et l'épaulement sur le tracé du polyisoprène seul est dû au couplage avec l'oxygène lors du prélèvement avec la seringue. Un décalage vers les fortes masses molaires est visible, sans épaulement, pour le copolymère, prouvant l'ajout du second bloc et le réamorçage quantitatif. Les analyses par RMN ¹H dans CDCl₃ permettent également de vérifier la présence du bloc PMMA par son pic caractéristique à 3,60 ppm (-O-CH₃) (Figure III.6). Le pic de l'amorceur, à 0,88 ppm, donnant une masse molaire sous-estimée, le pic de

l'hydrogène vinylique appartenant au polyisoprène (à 5,1 ppm) a été utilisé pour calibrer le spectre.

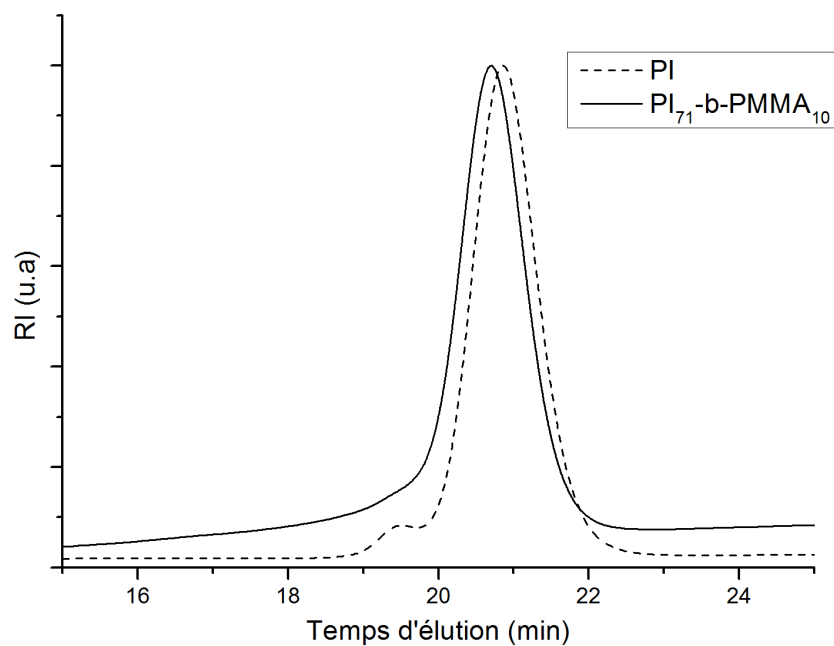


Figure III.4. Chromatogrammes SEC d'un PI₇₁-b-PMMA₁₀ (Essai 2). En trait plein le polyisoprène avant ajout du diphényléthylène. En pointillés, le copolymère final (THF, 1mL/min, 40 °C, détecteur : Réfractomètre).

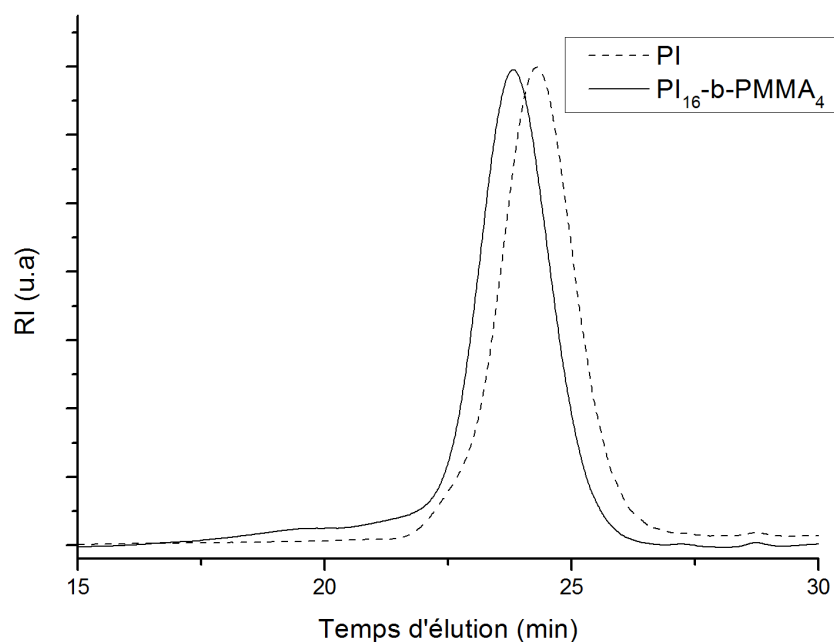


Figure III.5. Chromatogrammes SEC d'un PI₁₆-b-PMMA₄ (Essai 3). En trait plein le polyisoprène avant ajout du diphényléthylène. En pointillés, le copolymère final (THF, 1mL/min, 40 °C, détecteur : Réfractomètre).

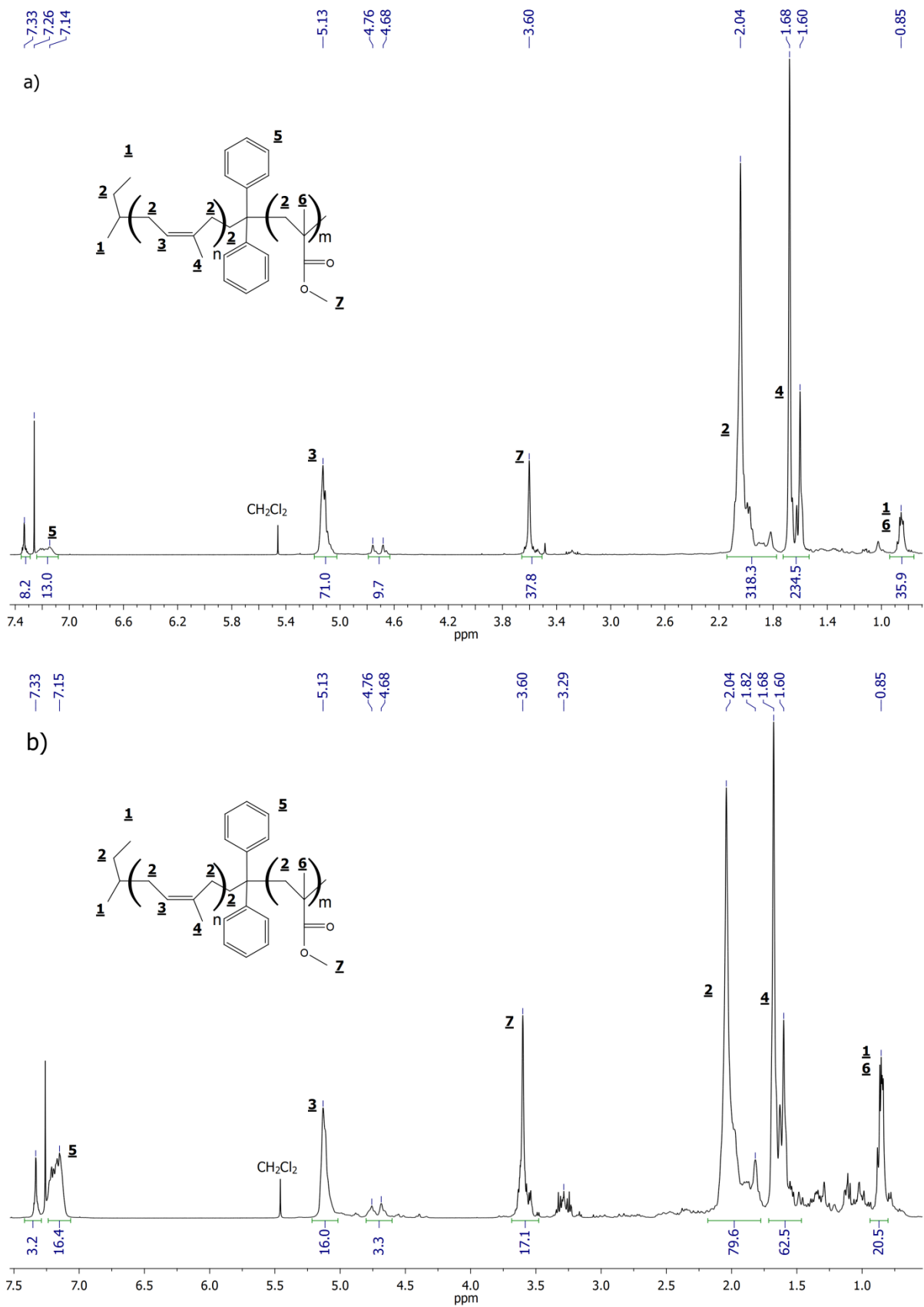


Figure III.6. Spectres RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) des PI-b-PMMA a) $M_n = 5490$ g/mol ; b) $M_n = 1250$ g/mol.

II – Étude de l’auto-assemblage des PI-*b*-PMMA dans l’heptane

Les PI-*b*-PMMA ont été étudiés en solution dans l’heptane par diffusion dynamique de la lumière (DLS) afin de vérifier la formation de nano-objets et l’évolution de ceux-ci en présence de MAO. Le copolymère est dissous dans du toluène (10 mL), bon solvant des deux blocs, puis de l’heptane est ajouté sur cette solution sous agitation. La même méthode est appliquée en présence de l’activateur aluminique (MAO), dissous dans le toluène, celui-ci étant additionné avant l’heptane. Ce protocole diffère de celui utilisé précédemment. En effet, le protocole, dans lequel la solubilisation du support était assurée via un chauffage à 65 °C, s’est révélé inefficace pour solubiliser ces copolymères. Une sédimentation du copolymère seul était observée. C’est pour cela que ce nouveau protocole a été privilégié, assurant une bonne solubilisation du copolymère et en plus une réduction du temps de préparation des solutions.

Tableau III.2. Résultats DLS des dispersions de PI-*b*-PMMA à différentes concentrations dans l’heptane avec et sans MAO.

Essai ^a	Support	Conc. du support (mg/mL)	R _H (nm)	PDI ^b	R _H avec MAO ^c (nm)	PDI ^b
1	PI ₂₇₀ - <i>b</i> -PMMA ₅₄ (77% _m – 23 % _m)	0,1	156	> 0,3	Sédimentation	/
2		0,3	225	0,26	Sédimentation	/
3		0,5	102	0,10	Sédimentation	/
4		0,7	132	0,11	Sédimentation	/
5		1	111	0,14	> 1 000	> 0,3
6	PI ₇₁ - <i>b</i> -PMMA ₁₀ (83% _m – 17 % _m)	0,1	42	0,15	Sédimentation	/
7		0,3	55	> 0,3	Sédimentation	/
8		0,5	41	> 0,3	113	0,31
9		0,7	43	> 0,3	229	> 0,3
10		1	53	> 0,3	70	0,27
11	PI ₁₆ - <i>b</i> -PMMA ₄ (73% _m – 27 % _m)	0,1	231	> 0,3	Sédimentation	/
12		0,3	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Sédimentation	/
13		0,5	605	0,13	Sédimentation	/
14		0,7	851	0,27	Sédimentation	/
15		1	156	0,14	Sédimentation	/

^a V(heptane) = 10 mL ^b Cumulant Index de polydispersité à 90°; ^c n(MAO) = 0,3 mmol.

Les valeurs des rayons hydrodynamiques (R_H) des différents nano-objets ont été calculées en appliquant la relation de Stokes-Einstein. Les temps de relaxation ont été

déterminés par l'analyse CONTIN⁵ sur la fonction d'autocorrélation. Les résultats des différents copolymères, à différentes concentrations, avec et sans MAO sont rapportés dans le Tableau III.2.

Pour tous les copolymères, en absence de MAO, les solutions sont plus ou moins turbides mais aucune sédimentation n'est observée. Les copolymères seuls sont donc stables en solution dans l'heptane. Pour tous les résultats, lorsque la valeur du rayon hydrodynamique est donnée, cela implique une variation linéaire de Γ en fonction de q^2 passant par l'origine, preuve de la présence d'objets sphériques.

En l'absence de MAO, le copolymère de forte masse molaire, PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄, dans l'heptane à 30 °C, forme de larges objets ayant des rayons hydrodynamiques variant entre 111 nm (Figure III.7) et 225 nm en fonction de la concentration.

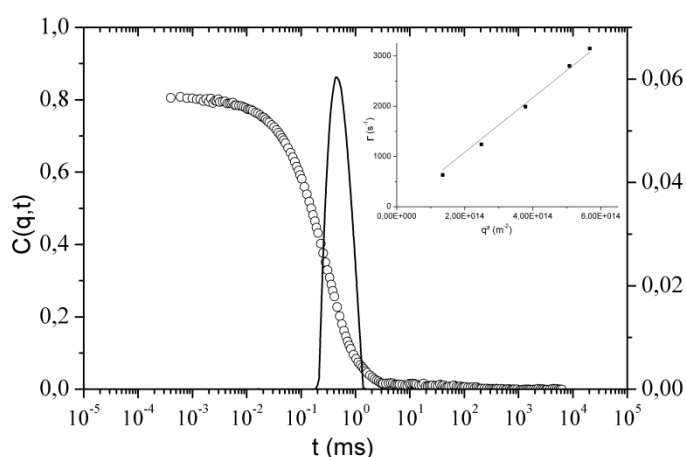


Figure III.7. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\vartheta = 90^\circ$) du PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄ dans l'heptane ($c = 1$ mg/mL, $T = 30$ °C). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (Essai 5).

Il est à noter qu'en absence de MAO, les PDI à 90°, diminuent lorsque la concentration du copolymère augmente (PDI > 0,3 pour 0,1 mg/mL vs. PDI = 0,1 pour 0,5 mg/mL de support) et restent aux alentours de 0,1 pour des concentrations supérieures à 0,5 mg/mL. Cet effet de la concentration est logique puisqu'en augmentant la quantité de copolymère dans le milieu, l'auto-assemblage est favorisé.

Lorsque les dispersions sont préparées en présence de MAO, une sédimentation rapide est observée dans tous les cas, sauf avec la concentration la plus élevée. La sédimentation aux concentrations plus faibles peut provenir de la quantité de MAO par

chaîne polymère qui est trop élevée et qui ne peut être stabilisée par la partie polyisoprène. À la concentration en $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ de 1 mg/mL, plus aucune sédimentation n'est observée (Figure III.8), le MAO est stabilisé par le copolymère et reste en solution.

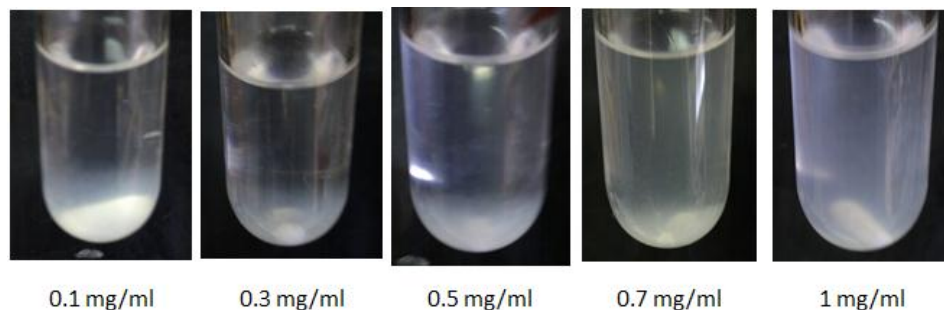


Figure III.8. Photographie des solutions de DLS de $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ préparées en présence de MAO. À 1 mg/mL, plus aucune sédimentation n'est observée.

Pour autant, l'analyse DLS révèle la formation de grosses particules ayant un rayon hydrodynamique supérieur à 1 μm et un PDI élevé. Ce PDI élevé, commun dans le cas des dispersions réalisées en présence de MAO et de n'importe quel copolymère utilisé, peut s'expliquer par le fait que le cœur des micelles est composé de MAO, insoluble dans l'heptane et présentant une certaine rigidité en raison de sa structure en cage. Cette rigidité semble dicter, en partie, la taille des nano-objets en formation. La taille des objets en dispersion n'est donc plus dictée uniquement par le copolymère mais aussi par le MAO, expliquant les différences de tailles entre les particules contenant du MAO et le PDI élevé.

En l'absence de MAO, le deuxième copolymère, $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$, ayant une masse molaire plus faible montre en DLS la formation d'auto-assemblages plus petits que dans le cas de $PI_{270}\text{-}PMMA_{54}$ (53 nm vs 111 nm à 1 mg/mL). La valeur des rayons hydrodynamiques varie peu, quelle que soit la concentration. Les valeurs sont comprises entre environ 42 nm pour les concentrations de 0,1 mg/mL à 0,7 mg/mL et 53 nm à 1 mg/mL. Lorsque les dispersions sont préparées en présence du MAO, deux régimes sont observés. Pour des concentrations de 0,1 mg/mL et 0,3 mg/mL en $PI_{71}\text{-}PMMA_{10}$ une sédimentation rapide est observée. Les agrégats, responsables de cette sédimentation, peuvent être composés de MAO entouré du support ou non. Ce comportement est aisément explicable par la quantité insuffisante de copolymère comparée à celle de MAO à encapsuler. À plus forte concentration en $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$, une meilleure stabilisation du MAO est observée et plus aucune sédimentation n'est visible. De plus, le rayon hydrodynamique des particules

diminue avec l'augmentation de la concentration en copolymère (113 nm à 0,5 mg/mL et 70 nm à 1 mg/mL visible sur la Figure III.9). Cette tendance est en accord avec la diminution du rapport MAO/PI₇₁-*b*-PMMA₁₀.

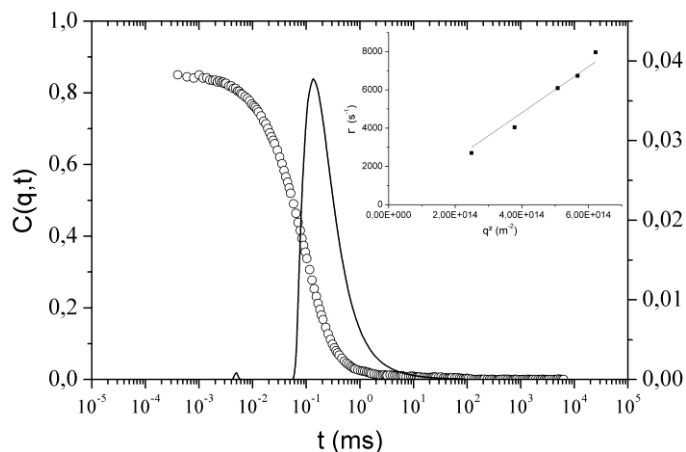


Figure III.9. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du PI₇₁-*b*-PMMA₁₀ dans l'heptane ($c = 1$ mg/mL, $T = 30$ °C) avec du MAO (Al/MMA units = 16). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 10).

Le dernier copolymère, PI₁₆-*b*-PMMA₄, s'auto-assemble dans l'heptane en particules sphériques ayant des tailles très différentes en fonction des concentrations testées, sauf une exception à 0,3 mg/mL où les auto-assemblages ne sont pas bien définis et ne sont pas sphériques. Ces variations de taille peuvent être dues à la force motrice de l'auto-assemblage, à savoir la partie insoluble qui est très petite, mais aussi au copolymère qui possède une petite taille globale se rapprochant ainsi plus d'un tensio-actif que d'un véritable copolymère à blocs. En présence de MAO, les dispersions ne sont jamais stables, une sédimentation est toujours observée. Cependant, la vitesse de cette sédimentation diminue en augmentant la concentration en PI₁₆-*b*-PMMA₄. Ceci indique la présence d'interaction entre le MAO et PI₁₆-*b*-PMMA₄, mais la partie polyisoprène est trop petite pour stabiliser en solution les objets ainsi formés.

III – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI-*b*-PMMA

Les structures micellaires obtenues de l'auto-assemblage des différents PI-*b*-PMMA dans l'heptane ont été utilisées comme supports pour les catalyseurs MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ et (Ind)₂ZrCl₂. L'influence du support, de sa masse molaire et de sa concentration sur

l'activité catalytique et les caractéristiques des polyéthylènes ainsi obtenus (morphologie du polyéthylène, masse molaire, dispersité et taux de cristallinité) ont été étudiées.

III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂

Les résultats des polymérisations sont rapportés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO/MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂ supporté ou non par du PI-*b*-PMMA. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1h ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; n(Fe) = 0,6 μmol ; MAO/Fe = 1500.

Essai	Support	Conc. du support	Activité	Activité	Al/MMA	T _f (°C) ^a	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/L)	Morphologie
		(mg/mL)	kg/(mol Fe.h.bar)	g/(g sup.h.bar)							
Blanc 1	/	0	2413	/	/	131	62%	142	24 ^c	140	/
1	PI ₂₇₀ - <i>b</i> - PMMA ₅₄	0,1	1900	21	132	133	63%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	142	Chou-fleur
2		0,3	2550	25	44	132	63%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Chou-fleur
3		0,5	2750	25	26	132	65%	150	26 ^c	140	Chou-fleur
4		0,7	2920	24	19	134	67%	154	32 ^c	170	Billes (0,5 μm)
5		1	3100	23	13	133	67%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	190	Billes (0,6 μm)
6	PI ₇₁ - <i>b</i> - PMMA ₁₀	0,1	2770	30	165	132	67%	122	31 ^c	150	Chou-fleur
7		0,3	2500	25	55	132	69%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Chou-fleur
8		0,5	3225	29	33	132	64%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Chou-fleur
9		0,7	3340	27	24	131	64%	85	27 ^c	220	Chou-fleur
10		1	3180	23	16	132	67%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	235	Chou-fleur
11	PI ₁₆ - <i>b</i> - PMMA ₄	0,1	2830	31	94	135	69%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
12		0,3	3880	38	31	136	70%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
13		0,5	4310	38	19	135	69%	201	25 ^c	140	Partielle
14		0,7	2570	21	13	133	63%	143	21 ^c	140	Chou-fleur
15		1	3815	28	9	134	64%	181	23 ^c	150	Chou-fleur

^a Déterminé par DSC ; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C). ^c Distribution bimodale des masses molaires.

III.1.a – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄

Dans le cas de PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄ utilisé comme support, les activités catalytiques augmentent avec la concentration en support, allant de 1900 kg/(mol Fe.h.bar) (c = 0,1 mg/mL, essai 1) jusqu'à 3100 kg/(mol Fe.h.bar) (c = 1 mg/mL, essai 5). Comparées à l'activité en conditions homogènes, les valeurs mesurées en présence de ce support sont inférieures pour les faibles concentrations en support, puis deviennent supérieures pour les plus fortes

concentrations. Cette tendance va à contresens de l'idée selon laquelle le support immobilise une fraction du MAO limitant son rôle d'activateur. En effet l'augmentation de la concentration en support doit conduire à une plus grande fixation du MAO le rendant indisponible pour activer le catalyseur. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'une meilleure dispersion du MAO dans la solution en présence de support augmente la surface accessible par le catalyseur, permettant une activation efficace de celui-ci, ce phénomène étant prépondérant sur le précédent.

Le taux de cristallinité et la température de fusion des polyéthylènes obtenus varient peu en présence du support, mais une faible augmentation est remarquée : le taux de cristallinité passe ainsi de 63% pour 0,1 mg/mL à 67% pour 1 mg/mL de PI_{270} - b - $PMMA_{54}$.

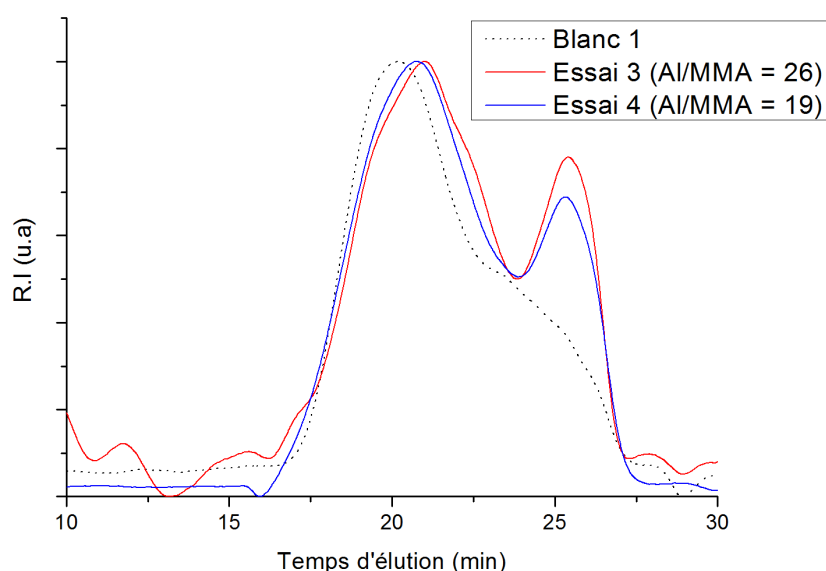


Figure III.10. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI_{270} - b - $PMMA_{54}$ auto-assemblé et $MeDIP(2,6-iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

Les masses molaires restent dans le même ordre de grandeur que celles obtenues dans les conditions homogènes, cependant la proportion d'oligomères augmente (Figure III.10) en présence du support. La formation d'oligomères étant attribuée à des réactions de transfert au TMA, il est vraisemblable que le MAO ait plus d'affinité que le TMA vis-à-vis du PMMA. Ainsi, la quantité relative de TMA comparativement à celle de MAO disponible augmenterait avec la concentration en support.

Les morphologies relevées avec ce support sont différentes de celles obtenues en conditions homogènes quelle que soit la concentration en support utilisée. Dès la plus basse

concentration en $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$, 0,1 mg/mL, une morphologie en chou-fleur (Figure III.11) est obtenue et ce, jusqu'à une concentration égale à 0,5 mg/mL.

Lorsque la concentration en $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ est supérieure à 0,5 mg/mL, la formation de billes micrométriques de polyéthylène est observée. Cette morphologie est conservée pour la concentration de 1 mg/mL (Figure III.10).

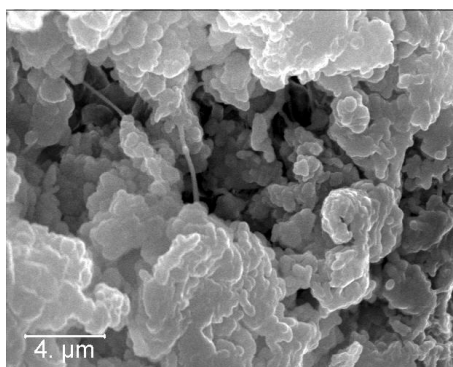


Figure III.11. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $MeDIP(2,6\text{-}iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur, $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ auto-assemblé à 0,1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 1).

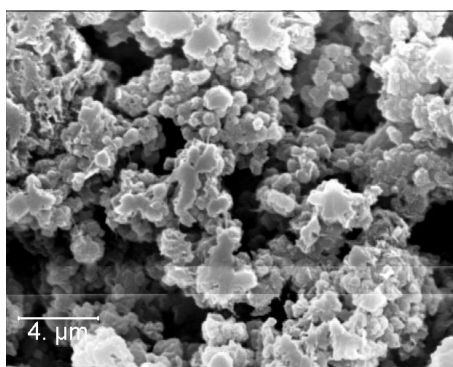


Figure III.12. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $MeDIP(2,6\text{-}iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur, $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 5).

III.1.b – Polymérisation de l'éthylène en présence de $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$

Dans le cas de $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$ utilisé comme support, l'activité augmente avec la concentration en support pour des valeurs inférieures ou égales à 0,5 mg/mL puis stagne aux alentours de 3100 kg/(mol Fe.h.bar). Ceci peut s'expliquer, également, par une meilleure dispersion du MAO. Si on corrèle ces résultats à ceux de l'analyse par DLS de ce support en présence de MAO, entre 0,1 mg/mL et 0,3 mg/mL de $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$, le MAO n'est pas

stabilisé et une sédimentation est observée. À plus haute concentration en $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$, la dispersion est stable. Ce résultat confirme qu'une meilleure dispersion du MAO tend à donner une meilleure activité catalytique. Les taux de cristallinité et les températures de fusion restent très proches de ceux des polyéthylènes formés en conditions homogènes. Les masses molaires sont un peu plus faibles que lors des polymérisations en conditions homogènes, mais restent élevées. La distribution des masses molaires reste bimodale et, avec ce support, la proportion d'oligomères (avec une masse molaire d'environ 2000 g/mol) est élevée (Figure III.13) et devient même prépondérante lorsque la concentration en support augmente (Essai 9). Comme précédemment, en présence de $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$, la bonne fixation du MAO, au détriment de celle du TMA pourrait expliquer cette évolution de la distribution des masses molaires.

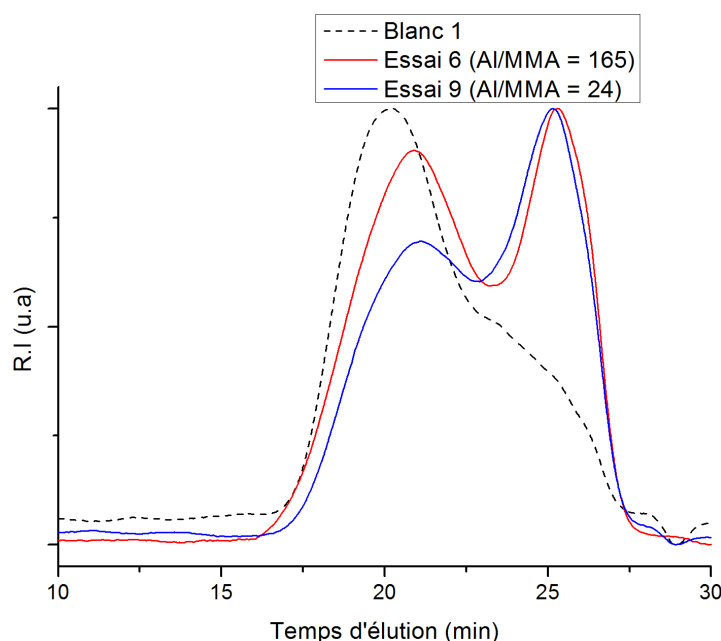


Figure III.13. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$ auto-assemblé et $MeDIP(2,6\text{-}iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

Les morphologies observées au MEB sont toutes de type « chou-fleur » quelle que soit la concentration en support (Figure III.12).

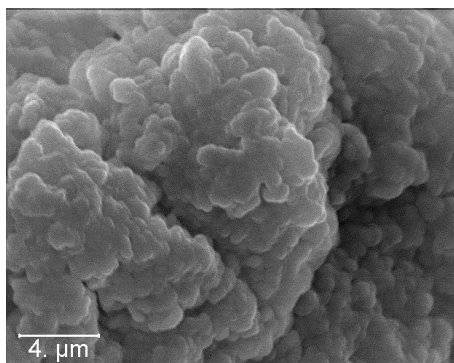


Figure III.14. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₇₁-*b*-PMMA₁₀ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (Essai 9).

III.1.c – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI₁₆-*b*-PMMA₄

Le dernier support, PI₁₆-*b*-PMMA₄, donne lieu à des activités toujours plus élevées qu'en conditions homogènes, suggérant une bonne dispersion du MAO. Cependant, les dispersions de PI₁₆-*b*-PMMA₄ en présence de MAO se montrent instables et en DLS une sédimentation est observée quelle que soit la concentration en support. Encore une fois, la cristallinité des polyéthylènes n'est pas grandement influencée par la présence du support et reste de même ordre de grandeur. Les masses molaires et les dispersités sont inchangées par rapport aux conditions homogènes (Figure III.15).

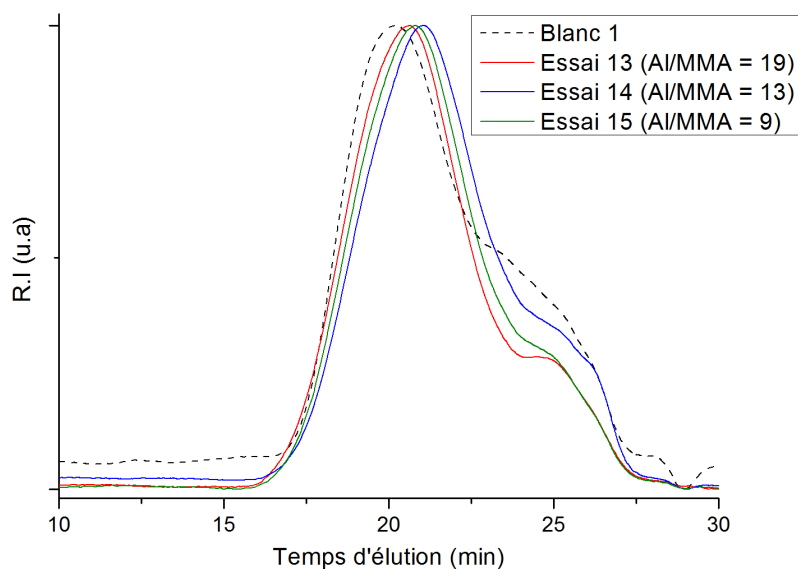


Figure III.15. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI₁₆-*b*-PMMA₄ auto-assemblé et MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

Contrairement aux précédents PI-*b*-PMMA utilisés comme supports, l'utilisation de PI₁₆-*b*-PMMA₄ n'entraîne pas une augmentation de la proportion d'oligomères ; il tend même plutôt à la diminuer légèrement. Ceci peut s'expliquer par la faible force de cohésion des nano-objets en solution liée à la faible masse molaire du copolymère à blocs. En raison de la faible cohésion de ce support, le MAO serait peu lié au PMMA et le système se rapprocherait des conditions homogènes.

En ce qui concerne les morphologies des polyéthylènes, elles sont différentes de celles observées dans les cas de polymérisations en conditions homogènes et adoptent ainsi une morphologie de « chou-fleur » pour 0,7 mg/mL (Figure III.16) ou une morphologie pour laquelle les particules semblent s'individualiser (Figure III.17) pour 1 mg/mL.

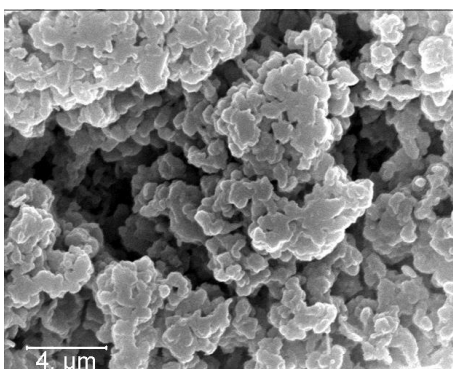


Figure III.16. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₁₆-*b*-PMMA₄ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 14).

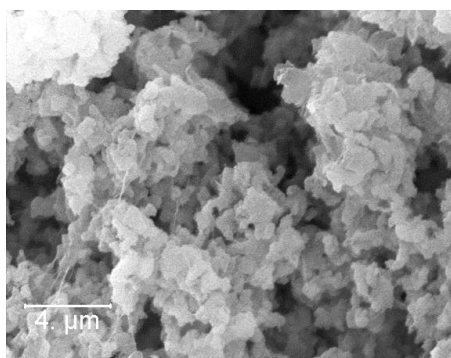


Figure III.17. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₁₆-*b*-PMMA₄ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 15).

En conclusion, les supports composés de PI-*b*-PMMA permettent de contrôler la morphologie des polyéthylènes synthétisés en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂, mais n'autorisent pas la formation de billes calibrées ayant une taille de quelques dizaines de micromètres. Cependant, la dispersion du MAO dans l'heptane est favorisée par ces supports, permettant d'obtenir de meilleures activités catalytiques. Enfin, le fait marquant de cette étude est l'augmentation de la fraction oligomère dans le polyéthylène obtenu, ce phénomène pouvant provenir d'une différence d'affinité entre le TMA et le MAO vis-à-vis du PMMA.

III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de (Ind)₂ZrCl₂

Ces supports ont ensuite été testés, toujours en polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur (Ind)₂ZrCl₂. Les résultats sont rapportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO/(Ind)₂ZrCl₂ supporté ou non par du PI-*b*-PMMA. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1h ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; n(Zr) = 0,9 μmol ; MAO/Zr = 1000.

Essai	Support	Conc. du support (mg/mL)	Activité kg/(mol Fe.h.bar)	Activité g/(g sup.h.bar)	Al/MMA	T _f (°C) ^a	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/L)	Morphologie
Blanc 1	/	0	1220	/	/	135	64%	225	3,2	140	
1	PI ₂₇₀ - <i>b</i> -PMMA ₅₄	0,1	885	14	132	137	68%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
2		0,3	780	11	44	135	68%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
3		0,5	825	11	26	137	65%	332	3,5	160	Aucune
4		0,7	720	9	19	137	65%	273	3,5	125	Chou-fleur
5		1	700	8	13	137	65%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	130	Chou-fleur
6	PI ₇₁ - <i>b</i> -PMMA ₁₀	0,1	1000	17	165	136	70%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
7		0,3	820	12	55	138	68%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Aucune
8		0,5	520	7	33	137	64%	284	3,3	130	<i>Star like</i>
9		0,7	330	5	24	138	65%	241	4	<i>n.d</i>	Billes (1 μm)
10		1	175	2	16	133	60%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Particules
11	PI ₁₆ - <i>b</i> -PMMA ₄	0,1	850	14	94	138	65%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	120	<i>Star like</i>
12		0,3	430	6	31	137	65%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	160	<i>Star like</i>
13		0,5	300	4	19	138	67%	288	4,5	145	<i>Star like</i>
14		0,7	84	1	13	133	62%	181	6 ^c	<i>n.d</i>	Qlq billes
15		1	7	0,1	9	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Billes (1,5 μm)

^a Déterminé par DSC ; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C). ^c Distribution bimodale des masses molaires.

III.2.a – Polymérisation de l'éthylène en présence de $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$

En conditions hétérogènes, avec $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$, l'activité catalytique est réduite, en comparaison avec les conditions homogènes. Cependant, celle-ci ne diminue pas dramatiquement, même à forte concentration en support (700 kg/(mol Zr.h.bar) pour 1 mg/mL de support) ce qui montre que les unités méthacrylate de méthyle n'empoisonnent pas le catalyseur. Cette dégradation limitée des activités catalytiques peut s'expliquer par un repliement de la chaîne PMMA sur elle-même, exposant moins le catalyseur aux unités méthacrylate de méthyle. Une seconde hypothèse est que le MAO forme une couche protectrice autour du bloc poly(méthacrylate de méthyle) empêchant le catalyseur de réagir avec lui. Enfin, le bloc de polyisoprène étant grand, la couronne protectrice est épaisse. Il est possible d'imaginer que la migration du catalyseur est limitée à l'interface entre le cœur et la couronne de la structure micellaire (Figure III.18).

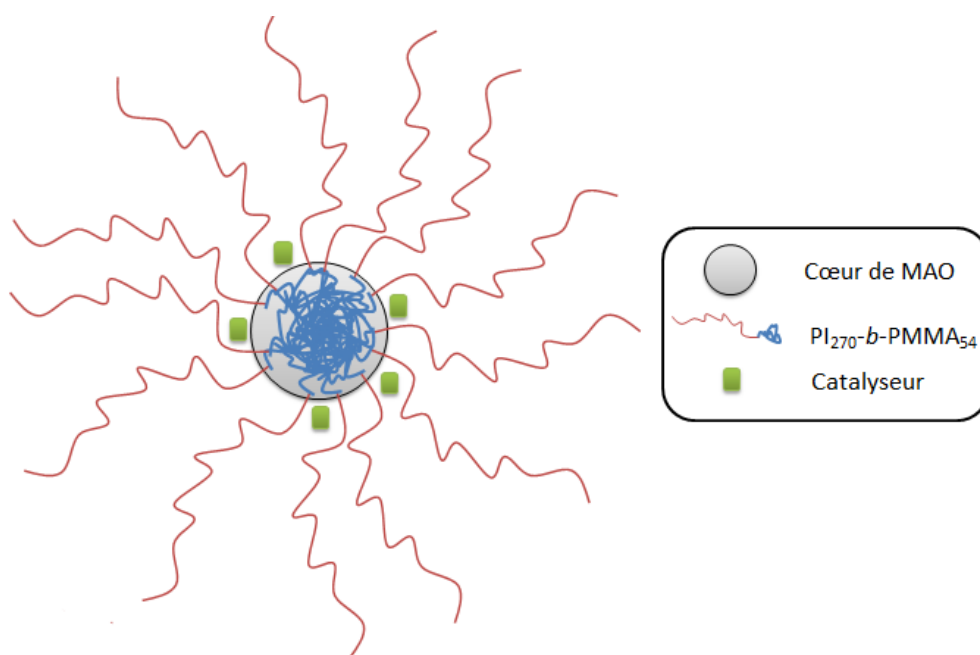


Figure III.18. Schéma d'une structure micellaire à base de $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$

Les taux de cristallinité et les températures de fusion des polyéthylènes préparés en présence du support sont comparables aux valeurs obtenues sans support. Les masses molaires des polyéthylènes synthétisés en présence de $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$ sont légèrement supérieures à celles obtenues en conditions homogènes. La morphologie des polyéthylènes préparés en conditions hétérogènes varie avec la concentration en $PI_{270}\text{-}b\text{-}PMMA_{54}$. Pour des concentrations comprises entre 0,1 mg/mL et 0,5 mg/mL, aucune morphologie particulière

n'est observée (identique aux conditions homogènes) (Figure III.19), alors que pour des concentrations en support supérieures, des morphologies de chou-fleur de polyéthylène sont obtenues (Figure III.20). Ces morphologies présentent, cependant, des billes naissantes.

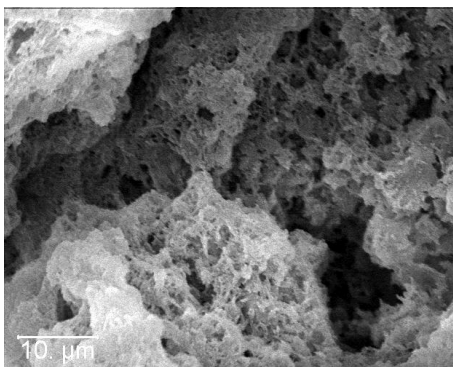


Figure III.19. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, PI_{270} - b - $PMMA_{54}$ auto-assemblé à 0,3 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 2).

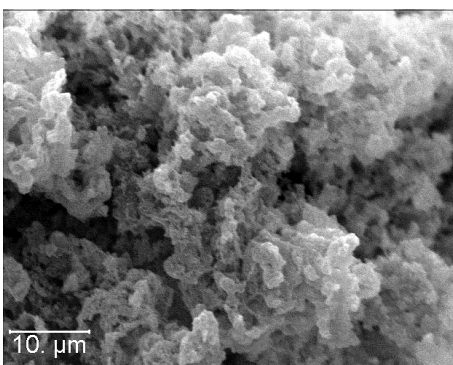


Figure III.20. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, PI_{270} - b - $PMMA_{54}$ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 2).

III.2.b – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI_{71} - b - $PMMA_{10}$

Dans les cas des polymérisations effectuées en présence de PI_{71} - b - $PMMA_{10}$, l'activité catalytique diminue fortement avec la concentration en support. Ce comportement s'explique certainement par un empoisonnement du catalyseur dû à une exposition aux unités méthacrylate de méthyle. Cette exposition peut avoir deux origines différentes. La première est que les blocs poly(méthacrylate de méthyle), plus courts, ont tendance à moins se replier sur eux-mêmes et donc le catalyseur est plus exposé. La deuxième raison serait liée à la taille de la couronne de polyisoprène. Celle-ci est moins dense que dans le cas du PI_{270} - b - $PMMA_{54}$, autorisant donc le catalyseur à migrer plus profondément au cœur de la micelle et à interagir plus facilement avec les unités méthacrylate de méthyle (Figure III.21).

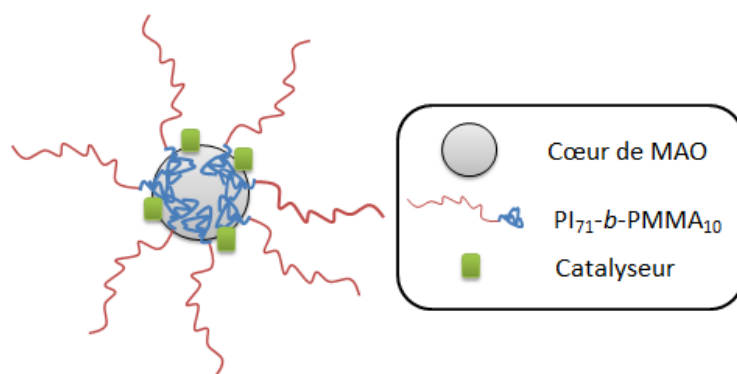


Figure III.21. Schéma d'une structure micellaire à base de PI₇₁-b-PMMA₁₀

Les taux de cristallinité et les températures de fusion ne sont pas influencés par la présence du support, les valeurs en conditions hétérogènes sont proches des valeurs sans support. Les masses molaires et les distributions des masses molaires demeurent également proches des valeurs relevées en conditions homogènes. Les polyéthylènes synthétisés possèdent différentes morphologies en fonction de la concentration en PI₇₁-b-PMMA₁₀ utilisée. Ainsi à 0,1 mg/mL et 0,3 mg/mL, les morphologies sont équivalentes à celles obtenues sans support. À partir de 0,5 mg/mL, un changement de morphologie est observé, le polyéthylène synthétisé présente des formes fibrillaires ou d'étoiles (Figure III.22).

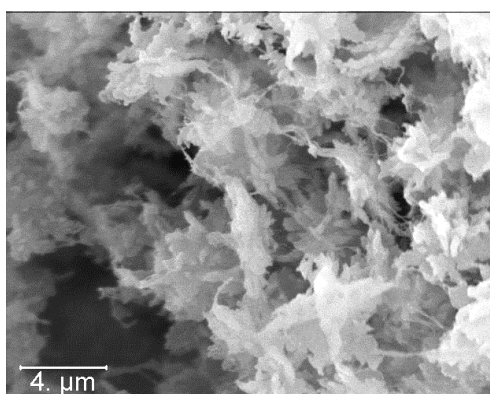


Figure III.22. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de (Ind)₂ZrCl₂ comme catalyseur, PI₇₁-b-PMMA₁₀ auto-assemblé à 0,5 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 8).

Pour des concentrations en PI₇₁-b-PMMA₁₀ supérieures à 0,5 mg/mL, le polyéthylène adopte une morphologie de billes (Figure III.23).

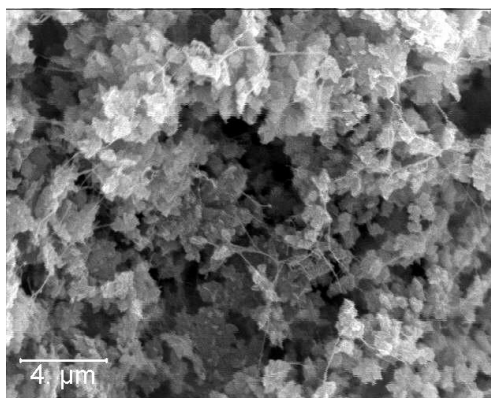


Figure III.23. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 9).

A la concentration maximale de 1 mg/mL en $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$, la morphologie évolue encore un peu et devient moins bien définie, mais le polyéthylène garde une forme particulière (Figure III.24). La taille de ces particules est assez élevée, le diamètre relevé au MEB se situe entre 10 μm et 30 μm .

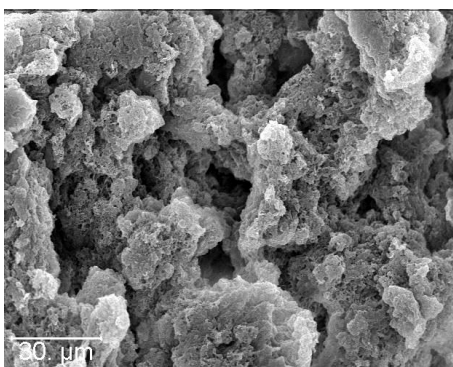


Figure III.24. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, $PI_{71}\text{-}b\text{-}PMMA_{10}$ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 9).

III.2.c – Polymérisation de l'éthylène en présence de $PI_{16}\text{-}b\text{-}PMMA_4$

Avec le dernier support, contenant la plus faible teneur en unités méthacrylate de méthyle ($PI_{16}\text{-}b\text{-}PMMA_4$), l'activité catalytique du système est affectée même à faible concentration (0,1 mg/mL). La chute de l'activité catalytique avec l'augmentation de la concentration en support est brutale (7 kg/(mol Zr.h.bar) pour une concentration de 1mg/mL (essai 15)). Cette évolution s'explique, comme dans la cas précédent, par un empoisonnement du catalyseur du fait de son exposition aux unités méthacrylate de méthyle. Cette exposition peut provenir de comportement en dispersion du $PI_{16}\text{-}b\text{-}PMMA_4$, qui ne serait que peu lié au MAO (en raison de sa masse molaire faible) favorisant son

interaction avec le catalyseur. De plus, même si il y a des interactions, la couronne de polyisoprène n'est plus suffisamment épaisse pour « isoler » le bloc PMMA du catalyseur dans les nano-objets formés.

Concernant les masses molaires, celles-ci restent de même ordre de grandeur que celles mesurées en conditions homogènes. Un élargissement de la distribution des masses molaires est cependant observé (Figure III.25), avec la formation d'une deuxième population de polyéthylène (essai 14, Tableau III.4). Les deux populations correspondent à des polymères ayant des masses molaires de 180 000 g/mol et de 60 000 g/mol. À ce jour, nous n'avons pas d'explication permettant de justifier ce phénomène.

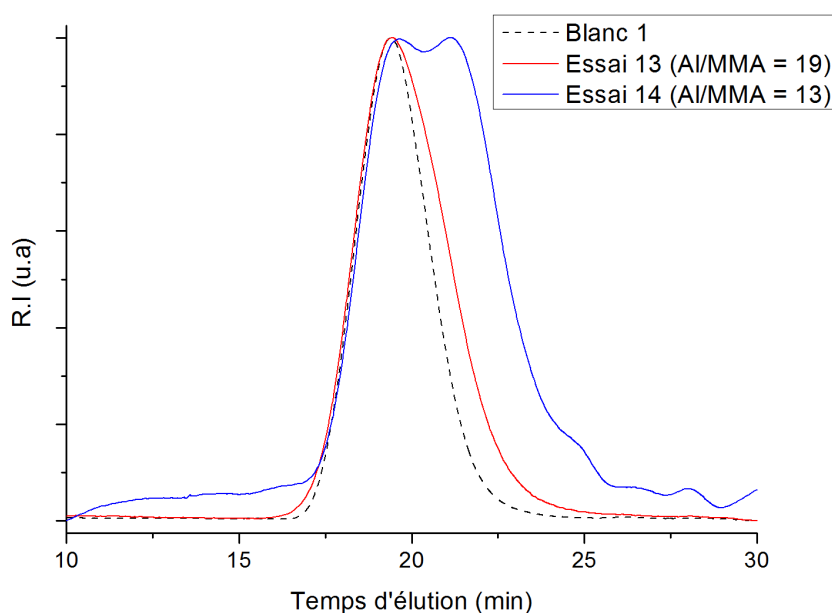


Figure III.25. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI_{16} - b - $PMMA_4$ auto-assemblé et $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

Enfin, les morphologies obtenues sont étonnamment différentes de celles observées en conditions homogènes. Des morphologies en étoile sont obtenues pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 mg/ml de PI_{16} - b - $PMMA_4$ (Figure III.26). À plus forte concentration (0,7 mg/mL), quelques billes de polyéthylène se forment (Figure III.27) entourées d'une morphologie mal définie.

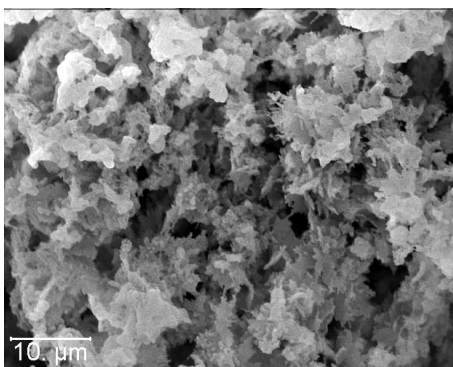


Figure III.26. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, $PI_{16}-b-PMMA_4$ auto-assemblé à 0,1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 9).

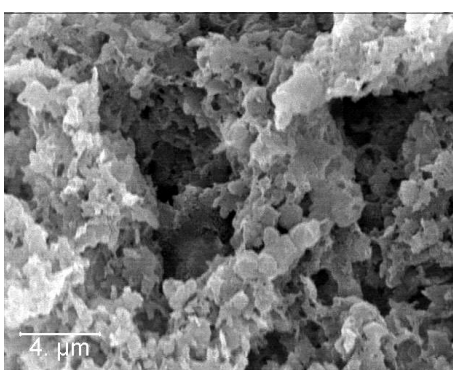


Figure III.27. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, $PI_{16}-b-PMMA_4$ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 14).

À la concentration de 1 mg/mL en support, la morphologie du polyéthylène change encore et des billes de polyéthylène micrométriques sont observées (Figure III.28). Ces différentes morphologies montrent bien que, même si le MAO n'est pas véritablement stabilisé en solution, il doit être enrobé d'une couche de $PI_{16}-b-PMMA_4$, lequel « impose » une géométrie sphérique au polyéthylène.

Dans les cas où l'activité catalytique est faible, la proportion de support, potentiellement emprisonné dans le polyéthylène produit, est élevée. De tels particules peuvent être considérées en tant que matériaux hybrides. Par exemple, dans le cas l'essai 14, le pourcentage de support est estimé à 28%. De tels matériaux pourrait trouver des applications dans le domaine des composites.

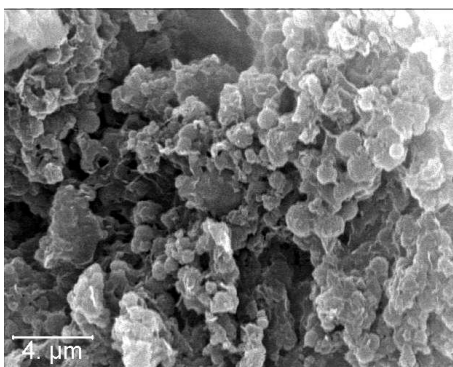


Figure III.28. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, $PI_{16}-b-PMMA_4$ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 15).

IV – Détection du support au sein du polyéthylène

La technique DMA a été utilisée pour vérifier la présence de support dans le polyéthylène synthétisé dans les conditions hétérogènes. Les échantillons analysés sont ceux réalisés avec le zirconocène et présentant potentiellement la plus grande contenance en support. La courbe tangente δ en fonction de la température permet d'observer la présence des T_g *via* la présence de pics (Figure III.29). Sur la courbe correspondant à l'essai 5, réalisé en présence de $PI_{270}-b-PMMA_{54}$ à la concentration de 1 mg/mL soit 4,8% du matériau final, un pic est visible à -25 °C. Ce pic pourrait être caractéristique du support dans la mesure où la méthode d'échantillonnage passe par une chauffe du polyéthylène (réalisation d'une pastille par fonte du matériau avec une température supérieure à 150 °C), pouvant induire une réticulation du polyisoprène et accroître sa T_g . Sur les courbes des échantillons réalisés en présence de $PI-b-PMMA$ ($PI_{16}-b-PMMA_4$ à la concentration de 0,5 mg/mL, soit 5,6% du matériau final pour l'essai 13), une légère contribution du support est observable à -80 °C correspondant à la T_g du polyisoprène.

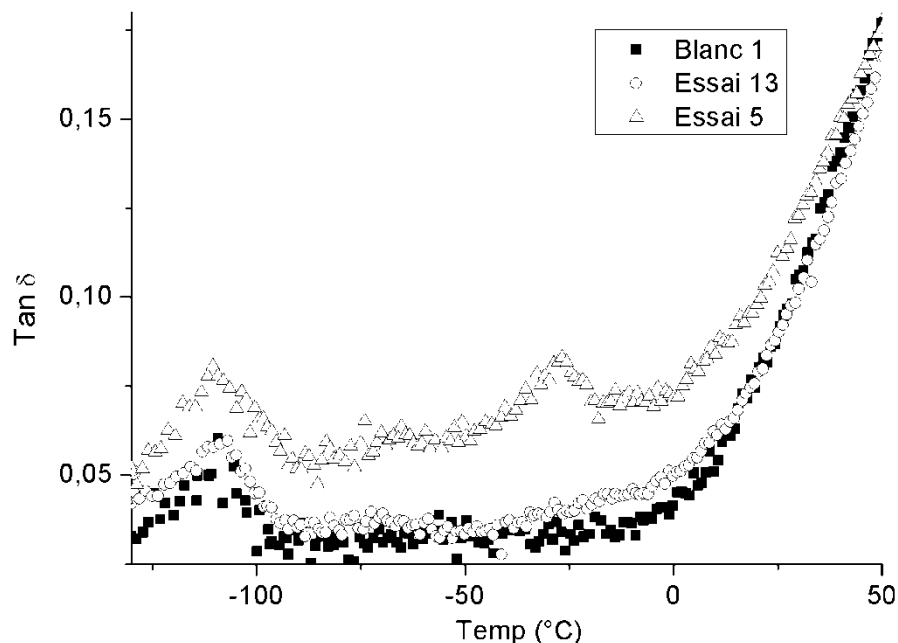


Figure III.29. Analyses DMA de polyéthylènes produits en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$.

Le support est présent dans le matériau final, mais il semble l'être à des proportions différentes qui ne sont pas liées aux quantités contenues théoriques maximales. En effet, la courbe de l'essai 13 indique une contribution faible du support alors que la quantité théorique de celui-ci est plus élevée que dans l'essai 5. Il peut y avoir plusieurs raisons à ce résultat : la première est liée aux interactions entre le support et le MAO, de faibles interactions ne favoriseraient pas l'emprisonnement du support dans le polyéthylène. La deuxième raison se rapporte à l'échantillonnage dont la chauffe peut induire une réticulation et donc modifier l'allure de la courbe tangente δ en fonction de la température. Enfin, comme précédemment, la dernière transition observée, aux alentours de 60 °C, propre au polyéthylène est liée aux mouvements vibrationnels et réorientations dans les cristaux de polyéthylène.⁶

V – Conclusion

L'utilisation de supports résultants de l'auto-assemblage copolymères à blocs PI-*b*-PMMA avait pour objectif de contrôler la morphologie des polyéthylènes (pour de faibles proportions en support), en visant des tailles de billes de polyéthylène de diamètre supérieur à la dizaine de micromètres.

Dans le cas du catalyseur au fer, une morphologie différente de celle obtenue en conditions homogènes est visible dès 0,1 mg/mL avec PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄ et PI₇₁-*b*-PMMA₁₀. Des

billes de polyéthylène de tailles micrométriques peuvent être obtenues dès la concentration en support de 0,7 mg/mL, quantité inférieure à celles nécessaires avec PI- Φ_2 OH. Les activités catalytiques en présence de ce type de support sont toujours supérieures à celles mesurées dans les conditions homogènes, démontrant un effet positif du support. Cependant, une augmentation de la fraction d'oligomère est observée pour des concentrations élevées en support, conditions favorisant le transfert au TMA. En ce qui concerne les densités apparentes, elles sont globalement améliorées en présence du support.

Les polymérisations conduites en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ conduisent à des billes micrométriques de polyéthylène dès la concentration de 0,7 mg/mL en PI₇₁-*b*-PMMA₁₀. Le support ayant la plus grande masse molaire (PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄) n'influe que peu sur l'activité du catalyseur. Cependant les deux autres copolymères, possédant une couronne de polyisoprène plus petite, moins protectrice, empoisonnent le catalyseur.

En conclusion, les résultats obtenus avec les supports de type copolymères à blocs PI-*b*-PMMA ont montré quelques limites à ce système : les unités méthacrylate de méthyle peuvent empoisonner le catalyseur $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$; les billes de polyéthylène, lorsqu'elles sont formées, restent de diamètre très inférieurs à la centaine de micromètres. Afin de contrôler la morphologie sans diminuer l'activité catalytique, il nous a alors semblé pertinent de se tourner vers un autre polymère pouvant créer des interactions avec le MAO, sans que celui-ci ne diminue dramatiquement l'activité catalytique. De plus, le PMMA étant un polymère rigide avec une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à la température ambiante, il était également intéressant de tester un polymère « plus » flexible et ayant une T_g inférieure. Notre choix s'est donc tourné vers le poly(oxyde d'éthylène).

Références

- (1) Haschick, R.; Mueller, K.; Klapper, M.; Muellen, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5077.
- (2) Shi, L.; Qin, Y.; Cheng, W.; Chen, H.; Tang, T. *Polymer* **2007**, *48*, 2481.
- (3) Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, *297*, 967.
- (4) Henryk, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 1086.
- (5) Provencher, S. W. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213.
- (6) Hippi, U.; Mattila, J.; Korhonen, M.; Seppälä, J. *Polymer* **2003**, *44*, 1193.

Chapitre 4
**Copolymères à blocs PI-*b*-PEO comme supports d'activateurs
aluminiques en catalyse de polymérisation de l'éthylène**

Des travaux réalisés au laboratoire ^{1,2} avaient déjà démontré que l'incorporation de quelques unités d'oxyde d'éthylène à la périphérie des microgels de polystyrène suffisait à fixer du MAO et permettait de contrôler la morphologie des polyéthylènes obtenus. Une étude antérieure du groupe de Klapper³ rapportait également l'utilisation de quelques unités d'oxyde d'éthylène, réparties statistiquement dans un microgel. Le même groupe⁴ a réussi à immobiliser le catalyseur par introduction, dans la chaîne polyoléfine en croissance, d'unités norbornéniques fonctionnalisées par des unités d'oxyde d'éthylène. Ainsi c'est avec l'objectif de résoudre les limitations du support précédent, que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), insoluble dans l'heptane, a donc été choisi comme deuxième bloc pour la préparation du support. Ce dernier présente des oxygènes dans son unité répétitive permettant la fixation de dérivés aluminiques et sa température de transition vitreuse est inférieure à celle du PMMA. Cette dernière caractéristique permettra de voir si la rigidité du support et la nature des interactions entre l'activateur et le support ont également une influence sur la formation des structures micellaires et surtout sur les morphologies des polyéthylènes obtenus.

I – Synthèse de copolymères à blocs ayant un bloc polyisoprène et un bloc poly(oxyde d'éthylène)

Bien que la synthèse soit possible en une seule étape,⁵ nous avons choisi de réaliser cette synthèse en deux étapes qui correspondent chacune à la formation d'un bloc. La première étape est la synthèse du bloc polyisoprène, toujours par polymérisation anionique dans le cyclohexane. Cette fois la polymérisation est terminée par l'ajout d'un excès d'oxyde d'éthylène, permettant, au final, d'avoir un polyisoprène ω -fonctionnalisé par une fonction alcool primaire à 100%. (Figure IV.1)

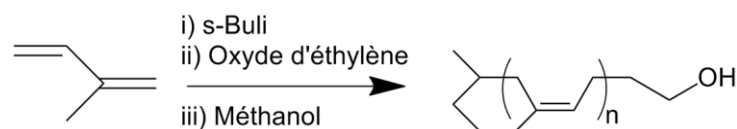


Figure IV.1. Synthèse par polymérisation anionique de polyisoprène ω -fonctionnalisé alcool.

Un seul polyisoprène de faible masse molaire a été synthétisé et « fonctionnalisé alcool » ($M_n = 1830$ g/mol ; $D = 1,07$; Figure IV.2) ; la longueur du bloc PEO a été ensuite

ajustée pour adapter la balance lipophile/hydrophile du support. La fonctionnalisation du polyisoprène a été vérifiée par analyse RMN ^1H dans CDCl_3 (Figure IV.3).

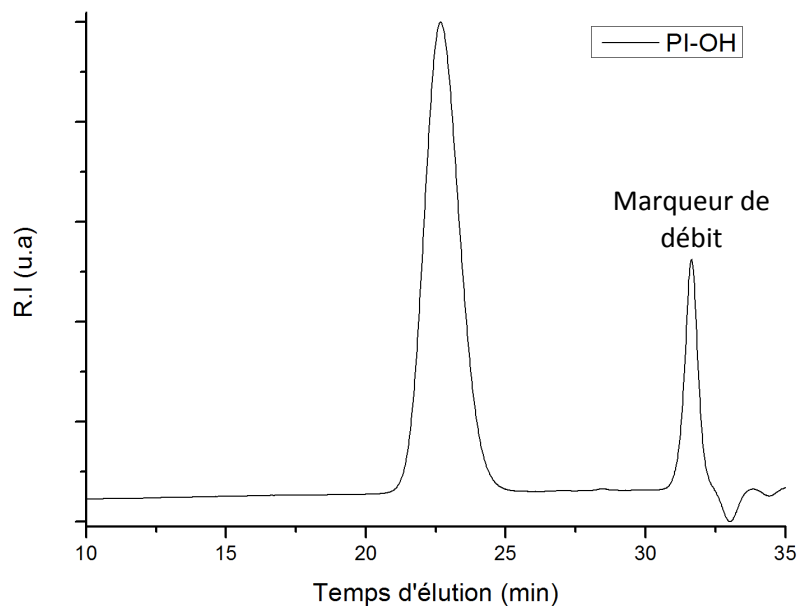


Figure IV.2. Chromatogramme SEC du polyisoprène terminé par une fonction alcool (THF, 1mL/min, 40 °C, détecteur : Réfractomètre).

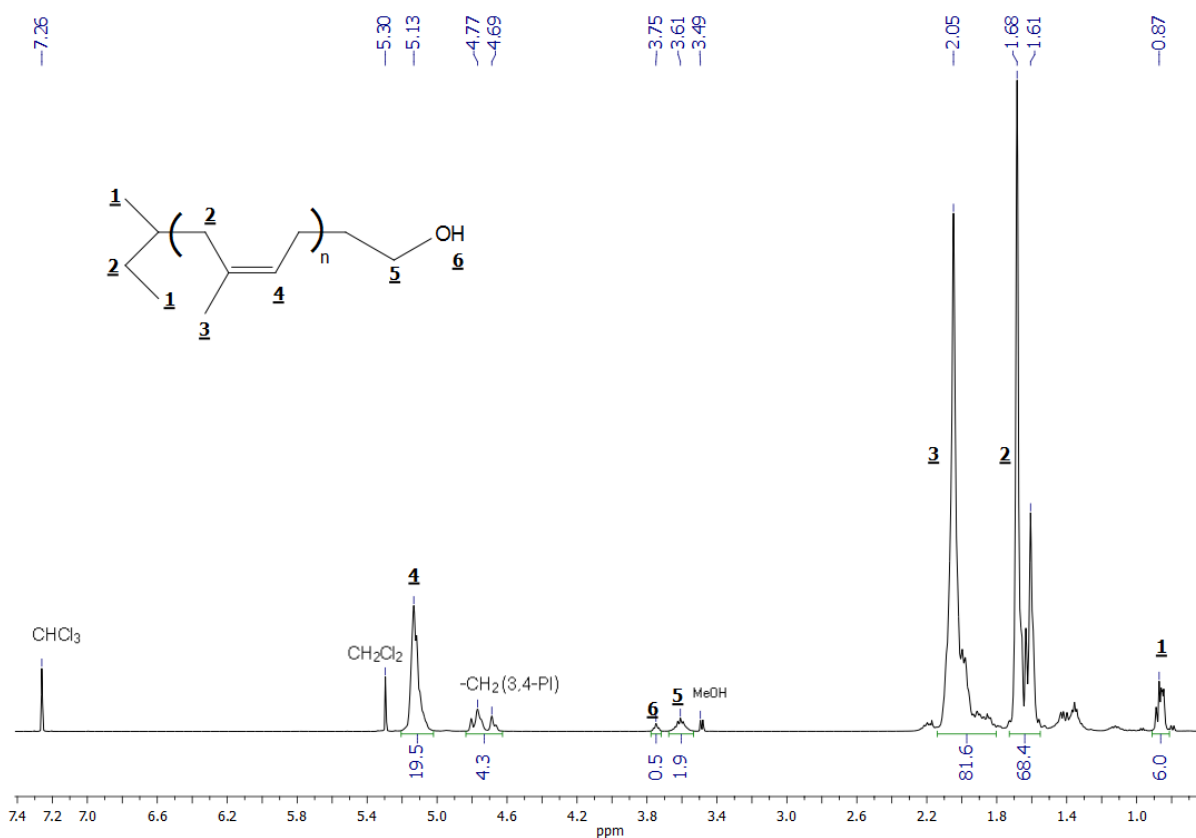


Figure IV.3. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du polyisoprène terminé par une fonction alcool (intégrations calibrées sur 1).

Une fois le premier bloc réalisé, ce dernier est ensuite utilisé comme macro-amorceur pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. La synthèse du second bloc a été réalisée dans le THF, à 50 °C, en utilisant un catalyseur organique de type carbène selon une voie de synthèse récemment développée au laboratoire (Figure IV.4).⁶

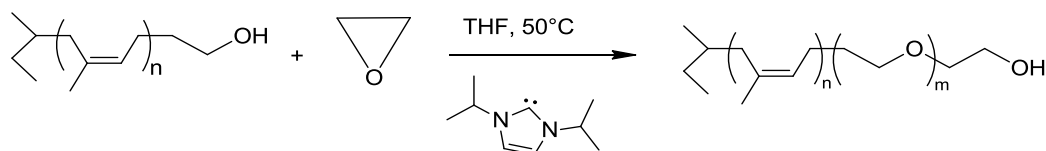


Figure IV.4. Synthèse par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène assistée par diisopropylimidazol-2-ylidène comme catalyseur en utilisant un polyisoprène fonctionnalisé alcool comme amorceur.

Deux copolymères à blocs PI-*b*-PEO ont été synthétisés dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Caractéristiques des PI-*b*-PEO utilisés ensuite comme supports.

Essai	Composition	M _n théo	M _n ^a (g/mol)	D ^a
1	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₅₀	4200	3220	1,06
2	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₄	2300	1860	1,07

^a Déterminé par SEC (THF, 1mL/min, détecteur : Réfractomètre, étalonnage polyisoprène standard).

Le réamorçage est proche d'être complet et une trainée est visible en SEC (Figure IV.5) dans le cas de l'essai 1. La RMN indique bien la présence d'un bloc PEO, mais celui-ci apparaît surévalué (Figure IV.6). Il s'est cependant avéré délicat de bien contrôler la longueur du bloc PEO, notamment lorsque seulement quelques unités sont souhaitées, en raison des conditions de synthèse. En effet, la température d'ébullition de l'oxyde d'éthylène étant de 10 °C, la majeure partie de ce monomère est en phase gaz à 50 °C. Ainsi, le deuxième copolymère préparé possède très peu d'unités oxyde d'éthylène (et moins que visé), visibles sur le spectre RMN ¹H dans CDCl₃ (Figure IV.7, CH₂-O visibles à 3,6 ppm) en comparaison du premier. Il nous sera ainsi possible de vérifier si les copolymères PI-*b*-PEO contenant un faible nombre d'unités oxyde d'éthylène sont capables de s'auto-assembler dans l'heptane, et surtout de créer suffisamment d'interactions avec le MAO pour le stabiliser et pour contrôler la morphologie des polyéthylènes synthétisés.

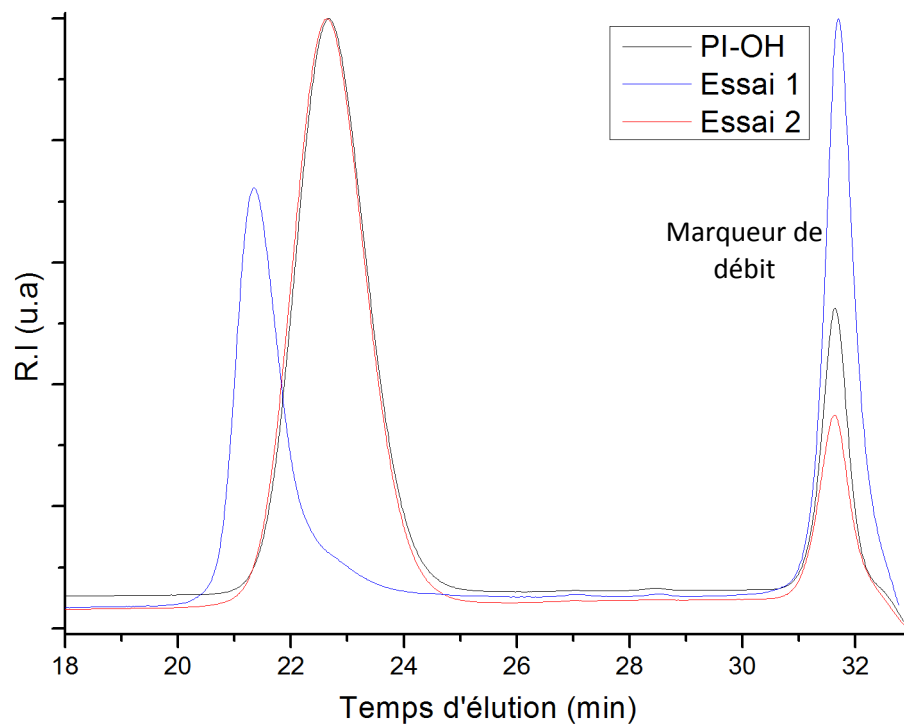


Figure IV.5. Chromatogrammes SEC du polyisoprène terminé alcool et des PI-*b*-PEO (THF, 1mL/min, 40 °C, détecteur : Réfractomètre).

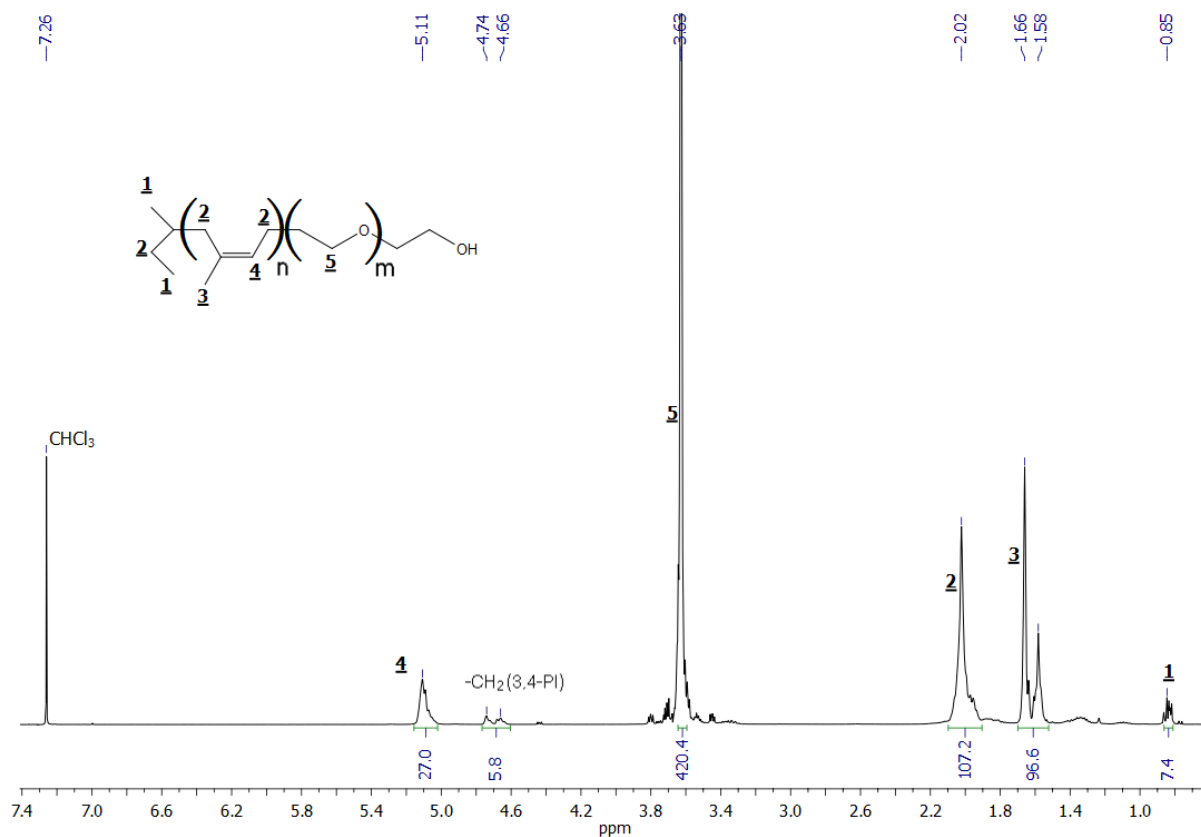


Figure IV.6. Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) du PI₂₇-*b*-PEO₅₀ (intégrations calibrées sur 4).

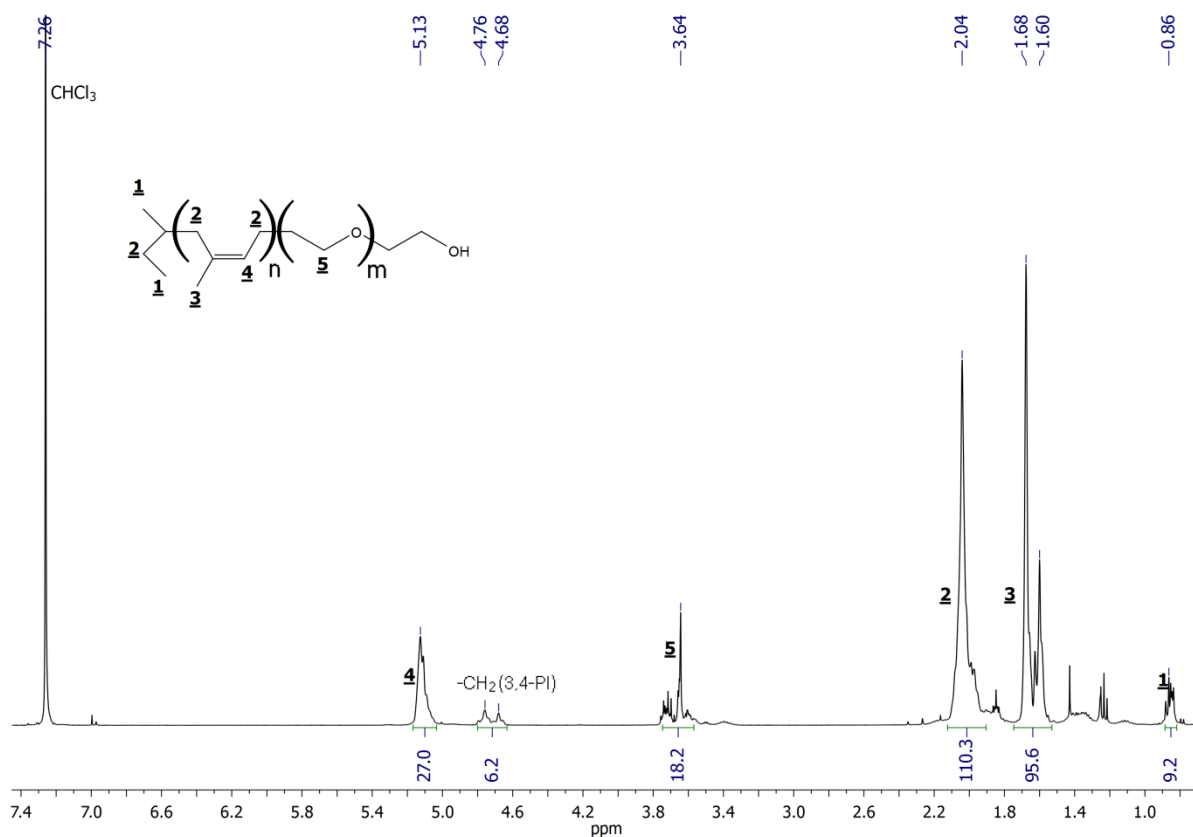


Figure IV.7. Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) du $\text{PI}_{27}\text{-}b\text{-PEO}_4$ (intégrations calibrées sur 4, CDCl_3).

II – Étude de l’auto-assemblage des $\text{PI}\text{-}b\text{-PEO}$ dans l’heptane

Les $\text{PI}\text{-}b\text{-PEO}$ ont été étudiés en solution dans l’heptane par diffusion dynamique de la lumière (DLS) afin de vérifier la formation d’auto-assemblages et l’évolution de ceux-ci en présence de MAO. Le support est mélangé avec du toluène, bon solvant des deux blocs, puis de l’heptane est ajouté sur cette solution sous agitation. La même méthode est appliquée en présence de MAO, dissous dans le toluène, additionné avant l’heptane. Les valeurs des rayons hydrodynamiques (R_H) des différents auto-assemblages ont été calculées en appliquant la relation de Stokes-Einstein. Les temps de relaxation ont été déterminés par l’analyse CONTIN⁷ sur la fonction d’auto-corrélation. Les résultats des différents copolymères, à différentes concentrations, avec et sans MAO sont rapportés dans le tableau IV.2.

Les deux copolymères, en absence de MAO, ne présentent pas de sédimentation, les dispersions sont stables, plus ou moins turbides. Ce résultat est surprenant surtout dans le

cas du PI₂₇-PEO₅₀ car celui-ci possède un assez grand bloc hydrophile. Pour tous les résultats, lorsque la valeur du rayon hydrodynamique est donnée, cela implique une variation linéaire de Γ en fonction de q^2 , passant par l'origine, typique de la présence d'objets sphériques.

Tableau IV.2. Résultats DLS des dispersions de PI-*b*-PEO à différentes concentrations dans l'heptane avec et sans MAO.

Essai ^a	Support	Conc. du support (mg/mL)	R _H (nm)	PDI ^b	R _H avec MAO ^c (nm)	PDI ^b
1	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₅₀ (45% _m – 55% _m)	0,1	519	> 0,3	Sédimentation	/
2		0,3	686	> 0,3	Sédimentation	/
3		0,5	852	> 0,3	Sédimentation	/
4		0,7	821	0,12	Agrégation	/
5		1	343	0,29	Bimodal	/
6	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₄ (91% _m – 8% _m)	0,1	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Sédimentation	/
7		0,3	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Sédimentation	/
8		0,5	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Sédimentation	/
9		0,7	Multiples	<i>n.d</i>	581*	> 0,3
10		1	633	> 0,3	107	> 0,3

^a V(heptane) = 10 mL ^b Cumulant PDI à 90°; ^c n(MAO) = 0,3 mmol; * Relation $\Gamma = f(q^2)$ non linéaire; *n.d*: non détectable.

Le copolymère possédant le plus long bloc PEO, PI₂₇-*b*-PEO₅₀, forme, dans l'heptane à 30 °C, des agrégats de rayons hydrodynamiques variant entre 343 nm (Figure VI.8) et 852 nm en fonction de la concentration.

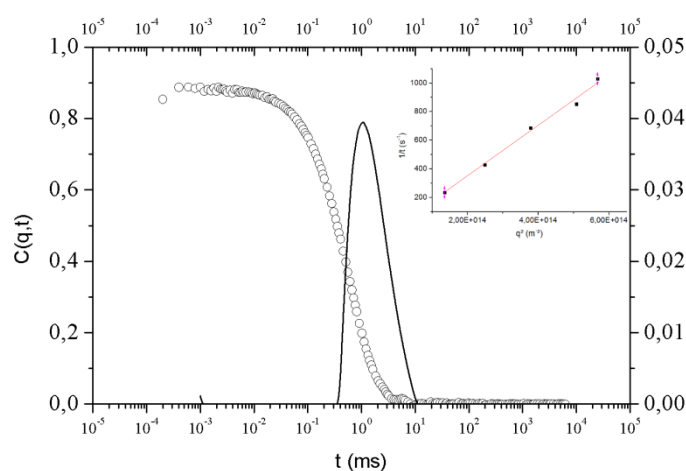


Figure IV.8. Courbe de relaxation et le Continuum correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du PI₂₇-*b*-PEO₅₀ dans l'heptane ($c = 1 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 5).

Ces auto-assemblages ne sont pas bien définis en taille, surtout aux faibles concentrations (entre 0,1 mg/mL et 0,5 mg/mL) où la distribution en tailles est supérieure à 0,3. À 0,7 mg/mL et 1 mg/mL, les objets ont des tailles plus régulières et la distribution en tailles diminue. La taille des objets formés diminue brusquement lorsque la concentration est égale à 1 mg/mL, passant ainsi de 821 nm à 0,7 mg/mL à 343 nm pour 1 mg/mL. Lorsque les dispersions sont préparées en présence de MAO, une sédimentation rapide est observée dans tous les cas sauf aux deux concentrations les plus élevées. (Figure IV.9).

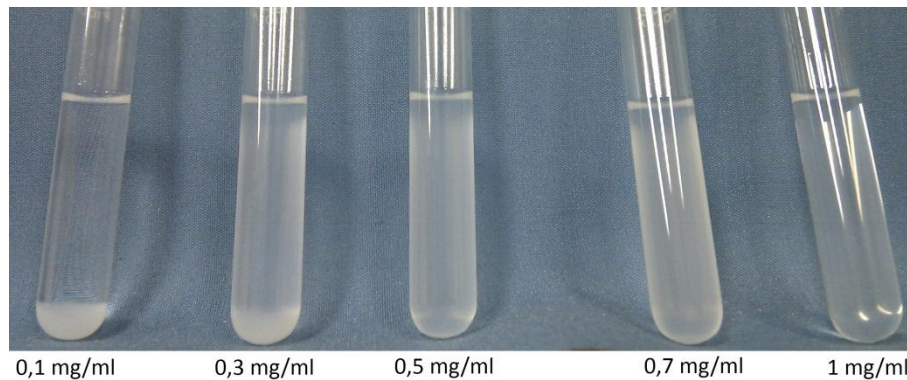


Figure IV.9. Photographie des solutions de DLS de PI₂₇-b-PEO₅₀ préparées en présence de MAO. À 1 mg/mL, plus aucune sédimentation ni agrégation ne sont observées.

En présence de MAO et à la concentration en copolymères de 0,7 mg/mL, une lente agrégation est observée rendant la mesure de DLS impossible (lente sédimentation). La Figure IV.9 montre les solutions peu de temps après une agitation (1/2h). La taille des nano-objets formés en solution est très petite, en présence de MAO, et à une concentration en support de 1 mg/mL le rayon hydrodynamique de la population majoritaire (visible à tous les angles) est d'environ 30 nm. Quant à la population de grande taille, elle n'est visible qu'aux petits angles. Cependant, les objets possèdent une distribution large (Figure IV.10) ; Γ ne suit plus une variation linéaire avec q^2 .

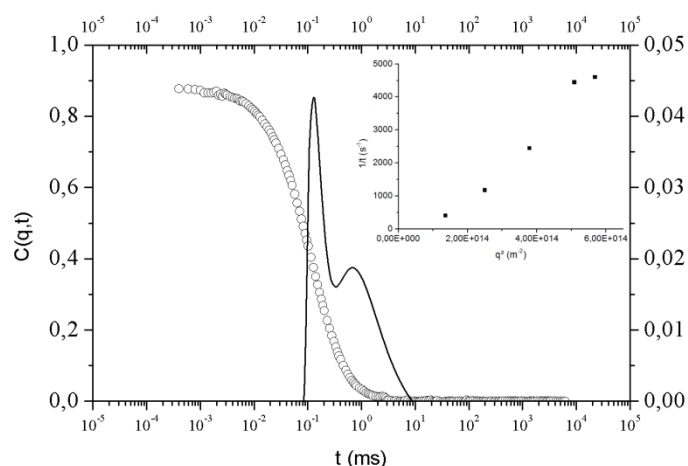


Figure IV.10. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_{50}$ dans l'heptane ($c = 1 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) en présence de MAO. L'encart montre la dépendance non-linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 5).

Le copolymère de faible masse molaire, $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$, dans l'heptane à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ne semble pas s'auto-assembler aux faibles concentrations. L'intensité diffusée pour les concentrations en $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ de $0,1 \text{ mg/mL}$ à $0,5 \text{ mg/mL}$ est très faible et ne permet pas de déterminer la taille d'objets éventuellement formés. En augmentant la concentration à $0,7 \text{ mg/mL}$, une bonne intensité de diffusion est obtenue mais plusieurs populations sont décelées (Figure IV.11). La population la plus grosse possède un rayon hydrodynamique d'environ 770 nm et la plus petite d'environ 110 nm . Cependant, la variation non-linéaire de Γ en fonction de q^2 indique une géométrie non sphérique des objets en solution. Ceci peut aussi être causé par la présence de populations ayant une distribution large des tailles, ce qui est étayé par l'allure de la courbe d'auto-corrélation. A la concentration de 1 mg/mL , la taille des agrégats diminue à 633 nm . Ceux-ci se comportent comme des objets sphériques, comme le prouve la variation linéaire de Γ en fonction de q^2 (Figure IV.12).

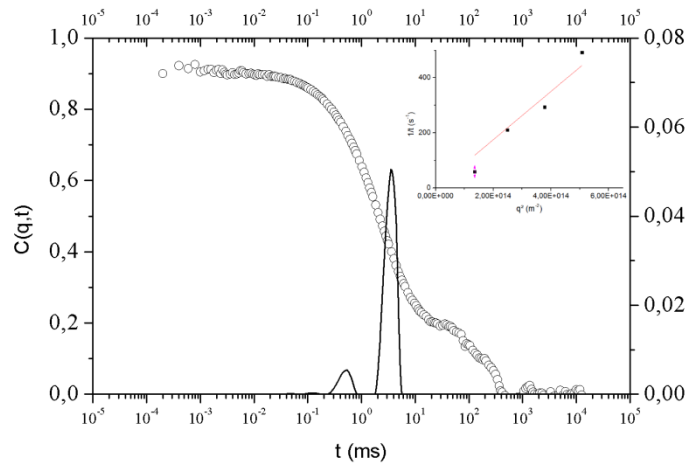


Figure IV.11. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ dans l'heptane ($c = 0,7 \text{ mg/mL}$, $T = 30^\circ \text{C}$). L'encart montre la dépendance non-linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 9).

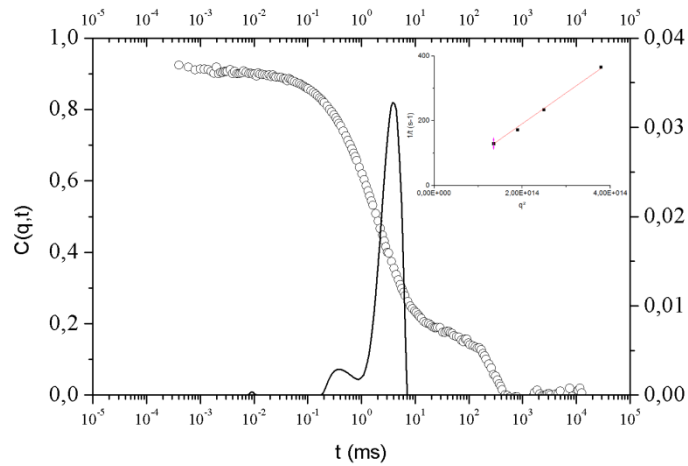


Figure IV.12. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ dans l'heptane ($c = 1 \text{ mg/mL}$, $T = 30^\circ \text{C}$). L'encart montre la dépendance de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 10).

On remarque que l'intensité de la population de petite taille diminue en faveur de celle ayant un grand rayon hydrodynamique lorsque la concentration en $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ augmente. La courbe d'auto-corrélation indique la présence de larges agrégats par l'existence d'un épaulement aux grands temps de relaxation. En présence de MAO, une sédimentation est décelable pour les concentrations entre $0,1 \text{ mg/mL}$ et $0,5 \text{ mg/mL}$. Ceci est explicable par la trop faible proportion d'unités oxyde d'éthylène pour piéger tout le MAO en solution. Lorsque la concentration en support augmente, la mesure par DLS devient possible car la sédimentation n'est plus observée. À la concentration en $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ de $0,7 \text{ mg/mL}$, la population principale présente un rayon hydrodynamique d'environ 581 nm (Figure IV.13) qui diminue à 107 nm pour une concentration de 1 mg/mL (Figure IV.14). Cette diminution

de taille est concordante avec la diminution du nombre d'atomes d'aluminium à piéger par chaîne polymère.

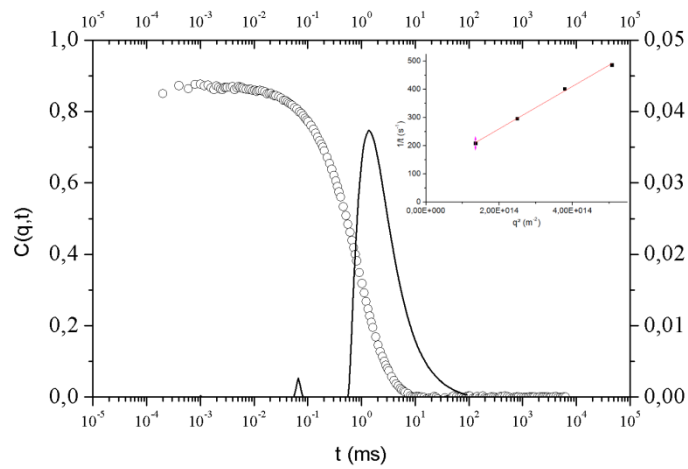


Figure IV.13. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ dans l'heptane ($c = 0,7 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) en présence de MAO. L'encart montre la dépendance de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 9).

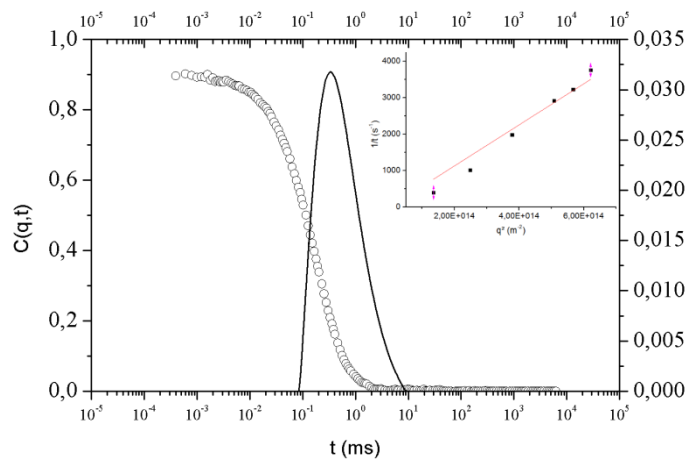


Figure IV.14. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ dans l'heptane ($c = 1 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) en présence de MAO. L'encart montre la dépendance quasi-linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2) (essai 10).

À la concentration en $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_4$ de $0,7 \text{ mg/mL}$, la dépendance entre Γ et q^2 est linéaire mais ne passe pas par l'origine prouvant la formation d'objets non sphériques. Au contraire, à 1mg/mL , Γ en fonction de q^2 est quasi-linéaire et passe par l'origine (Figure IV.12), preuve de la symétrie sphérique des nano-objets. Cependant dans les deux cas, la distribution en tailles est élevée, indiquant un continuum de tailles de particules.

III – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI-*b*-PEO

Les structures, obtenues de l'auto-assemblage des différents PI-*b*-PEO dans l'heptane, ont été utilisées comme supports des catalyseurs MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ et (Ind)₂ZrCl₂ activés par le MAO. L'influence du support, de sa masse molaire et de sa concentration sur l'activité catalytique, ainsi que les caractéristiques des polyéthylènes obtenus (masse molaire, dispersité et taux de cristallinité) ont été étudiés.

III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂

Les résultats des polymérisations sont rapportés dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO/MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ supporté ou non par des auto-assemblages de PI-*b*-PEO. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1h ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; n(Fe) = 0,6 μmol ; MAO/Fe = 1500.

Essai	Support	Conc. du support (mg/mL)	Activité kg/(mol Fe.h.bar)	Activité g/(g sup.h.bar)	Al/EO	T _f ^a (°C)	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/L)	Morphologie
Blanc 1	/	0	2413	/	/	131	62%	142	24 ^c	140	
1		0,1	3270	36	19	132	60%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	Aucune
2		0,3	4030	39	6	133	61%	223	31 ^c	165	Chou-fleur
3	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₅₀	0,5	1920	17	4	138	61%	299	27,5	170	Billes (0,6 μm)
4		0,7	2010	16	3	139	61%	301	4,4	190	Billes (0,7 μm)
5		1	415	3	2	140	62%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	175	Billes (1 μm)
6		0,1	2450	27	150	135	68%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	Aucune
7		0,3	2520	25	50	134	68%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	170	Aucune
8	PI ₂₇ - <i>b</i> -PEO ₄	0,5	3320	29	30	133	67%	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	170	Aucune
9		0,7	2245	18	21	132	61%	106	35,7 ^c	180	Billes con.
10		1	1680	12	15	136	68%	140	64,6 ^c	190	Billes (0,5 μm)

^a Déterminé par DSC ; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C). ^c Distribution bimodale des masses molaires.

III.1.a – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI₂₇-*b*-PEO₅₀

Lorsque la polymérisation est effectuée en présence de PI₂₇-*b*-PEO₅₀ comme support, une activité catalytique supérieure à celle rencontrée en conditions homogènes est constatée aux plus faibles concentrations en support (à 0,1 mg/mL et à 0,3 mg/mL). En augmentant la quantité de support dans le milieu, et dès 0,5 mg/mL, l'activité catalytique

repassa en dessous de la valeur obtenue en conditions homogènes. À 1 mg/mL, l'activité catalytique devient alors beaucoup plus faible (415 kg/(mol Fe.h.bar)). Ainsi, plus il y a de poly(oxyde d'éthylène) dans le milieu, plus la quantité de MAO fixée augmente et donc moins il y en a de disponible pour activer le catalyseur. Il s'agit donc de trouver le compromis entre le contrôle de la morphologie du polyéthylène et la conservation d'une bonne activité. Les températures de fusion des polyéthylènes obtenus passent de 132 °C pour 0,1 mg/mL à 140 °C pour 1 mg/mL, augmentation qui peut être expliquée par celle des masses molaires (223 kg/mol pour 0,3 mg/mL et 301 kg/mol pour 1 mg/mL visibles sur la figure IV.15).

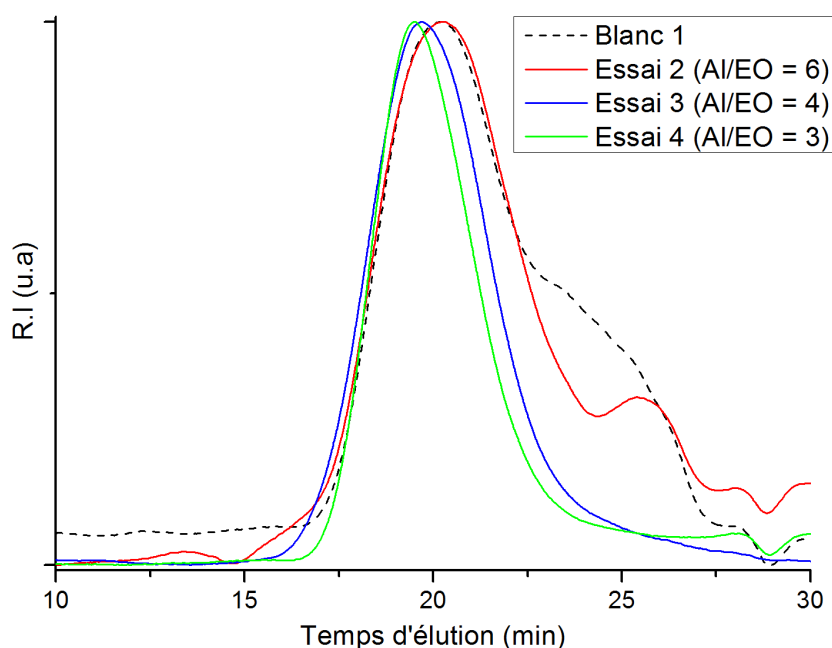


Figure IV.15. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI_{27} - b - PEO_{50} auto-assemblé et $MeDIP(2,6-iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

En plus de l'augmentation des masses molaires, un changement intervient dans la dispersité des polyéthylènes. Alors qu'en conditions homogènes, la distribution des chaînes est bimodale, en présence du support et à des concentrations d'au moins 0,5 mg/mL, la bimodalité est supprimée et la dispersité fortement réduite (essai 4). Ceci démontre l'efficacité du PI_{27} - b - PEO_{50} comme support capable de piéger le TMA et donc de diminuer les réactions de transfert associées à celui-ci.

Concernant les morphologies observées en présence du support, celles-ci évoluent en fonction de la quantité de support utilisée. Ainsi, à 0,1 mg/mL, la morphologie du polyéthylène est du même acabit que celle obtenue en conditions homogènes. À 0,3 mg/mL,

une morphologie de type « chou-fleur » est observée (Figure IV.16) et lorsque la concentration en support est encore augmentée, des billes de polyéthylène sont alors obtenues (Figure IV.17).

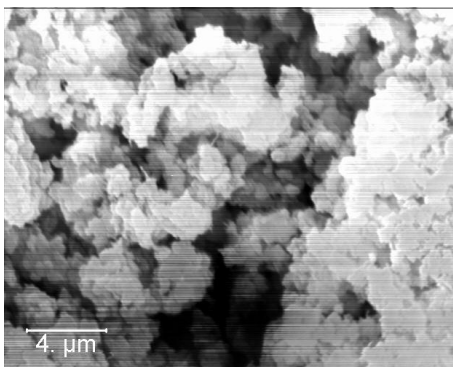


Figure IV.16. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₂₇-*b*-PEO₅₀ auto-assemblé à 0,3 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 2).

Comme il était prévisible, une augmentation de la concentration en support permet un meilleur contrôle de la morphologie. Cependant, une analyse des clichés MEB montre une variation en taille des billes de polyéthylènes comprise entre 1 µm et 8 µm.

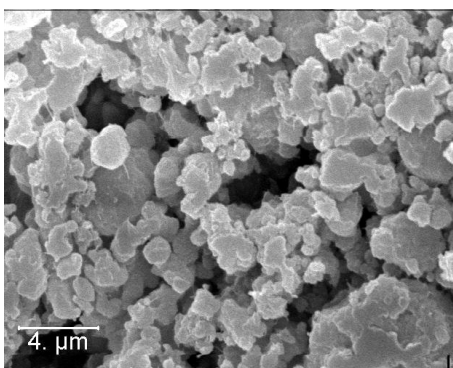


Figure IV.17. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₂₇-*b*-PEO₅₀ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 4).

III.1.b – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI₂₇-*b*-PEO₄

Avec le deuxième copolymère, PI₂₇-*b*-PEO₄, les activités catalytiques restent globalement de même ordre de grandeur qu'en absence de support. Les températures de fusion restent inchangées mais les taux de cristallinité des polyéthylènes obtenus sont un peu plus élevés (à environ 68%). L'analyse des masses molaires en présence de PI₂₇-*b*-PEO₄

fait état d'une modification du profil de distribution des masses molaires en comparaison aux conditions homogènes (Figure IV.18).

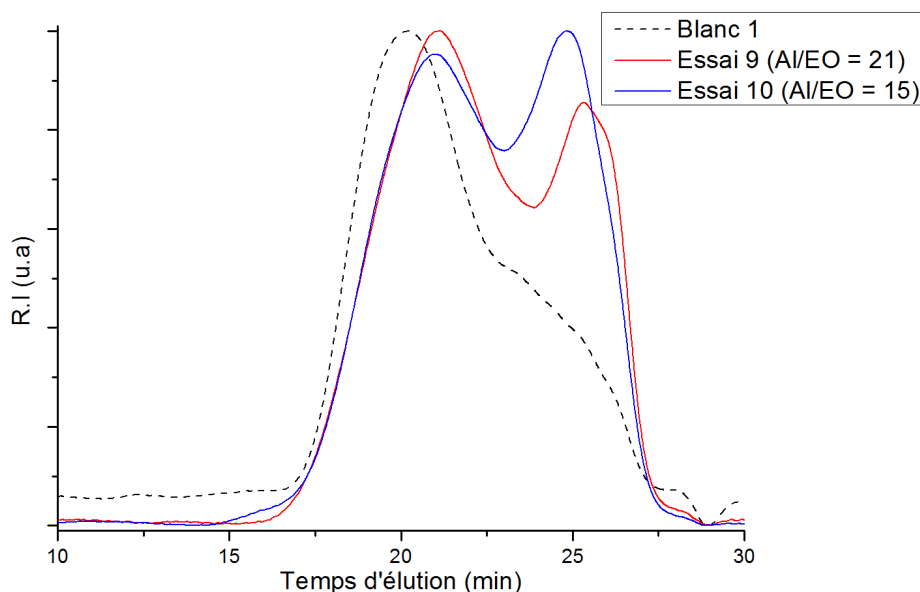


Figure IV.18. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de PI_{27} - b - PEO_4 auto-assemblé et $MeDIP(2,6-iPrPh)_2FeCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

En effet, à l'inverse de la situation précédente, la proportion d'oligomères augmente avec la quantité de support utilisé. Ce phénomène, déjà rencontré avec PI_{71} - b - $PMMA_{10}$, confirme que le support peut influencer sur la proportion d'oligomères du polyéthylène produit. La concentration en motif oxyde d'éthylène est trop faible pour fixer correctement le TMA et semble privilégier le MAO, favorisant les réactions de transfert au TMA. Les morphologies des polyéthylènes sont semblables à celles des conditions homogènes jusqu'à 0,5 mg/mL. Au-delà, une morphologie de billes apparaît à 0,7 mg/mL (Figure IV.19). Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus en DLS où une dispersion stable, en présence de MAO, est obtenue à partir de cette concentration. Ce résultat est également cohérent avec les résultats de DLS, où en absence de MAO, un auto-assemblage n'est détecté qu'à partir de 0,7 mg/mL. En deçà, la concentration en support est trop faible pour forcer son auto-assemblage expliquant que les morphologies des polyéthylènes obtenus sont comparables à celles observées en conditions homogènes.

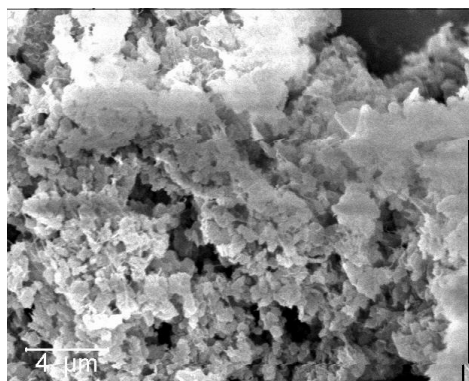


Figure IV.19. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₂₇-*b*-PEO₄ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 9).

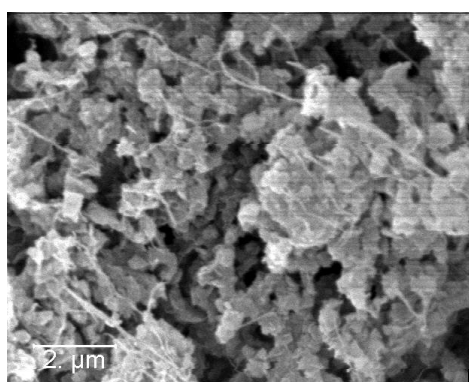


Figure IV.20. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ comme catalyseur, PI₂₇-*b*-PEO₄ auto-assemblé à 1 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 10).

À 1 mg/mL, la concentration de support est suffisante pour orienter la morphologie vers des billes (Figure IV.20).

En conclusion, les supports composés de PI-*b*-PEO permettent de contrôler la morphologie des polyéthylènes synthétisés en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂ (obtention de billes), mais n'autorisent pas la formation de billes ayant une taille aux alentours de 100 μm. Cependant, en changeant le bloc PMMA par un bloc PEO ayant une plus faible Tg et générant des interactions d'une autre nature avec le MAO, l'activité catalytique est diminuée. Une augmentation des masses molaires et une réduction de leurs distributions en présence de PI₂₇-*b*-PEO₅₀ sont aussi remarquées, expliquée par une bonne fixation du TMA par le support.

III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de (Ind)₂ZrCl₂

Les résultats des polymérisations de l'éthylène en présence du catalyseur (Ind)₂ZrCl₂ sont rapportés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique MAO/(Ind)₂ZrCl₂ supporté ou non par des auto-assemblages de PI-*b*-PEO. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 1 h ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; n(Zr) = 0,9 μmol ; MAO/Zr = 1000.

Essai	Support	Conc. du support	Activité	Activité	Al/OE	T _f ^a (°C)	χ _c ^a	M _w ^b (kg/mol)	D ^b	d _{app} (g/L)	Morphologie
		(mg/mL)	kg/(mol Zr.h.bar)	g/(g sup.h.bar)							
Blanc 1	/	0	1220	/	/	135	64%	225	3,2	140	/
1		0,1	500	8	19	137	68%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	140	Aucune
2	PI ₂₇ - <i>b</i> -	0,3	420	6	6	135	70%	208	7,1	135	Aucune
3	PEO ₅₀	0,5	11	0,2	4	137	65%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	Billes (0,8 μm)
4		0,7	0	/	3	/	/	/	/	/	/
5		0,1	585	10	150	136	66%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	125	Aucune
6	PI ₂₇ - <i>b</i> -	0,3	405	6	50	138	66%	292	3,6	150	Star like
7	PEO ₄	0,5	290	4	30	138	61%	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	170	Star like
8		0,7	170	2	21	137	67%	253	4,5	<i>n.d</i>	Particules

^a Déterminé par DSC ; ^b Déterminé par SEC (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C).

III.2.a – Polymérisation de l'éthylène en présence de PI₂₇-*b*-PEO₅₀

Dans les conditions hétérogènes, avec PI₂₇-*b*-PEO₅₀, l'activité catalytique diminue drastiquement jusqu'à empoisonner complètement le système à la concentration en support de 0,7 mg/mL. Ainsi dès 0,1 mg/mL, l'activité catalytique est divisée par deux (500 kg/(mol Zr.h.bar) pour l'essai 1 vs. 1220 kg/(mol Zr.h.bar) pour le blanc 1) par rapport aux conditions homogènes. Ce phénomène est différent de celui observé en présence de PI₂₇₀-*b*-PMMA₅₄, lequel n'influe que peu sur l'activité. Comme déjà évoqué, le bloc PEO fixe mieux le MAO que le PMMA pouvant rendre inactif le dérivé catalytique pour l'activation du catalyseur.

Les températures de fusion et les taux de cristallinité des polyéthylènes ainsi formés, ne sont pas affectés par la présence du support. En ce qui concerne les masses molaires, l'analyse d'un échantillon (Figure IV.21) révèle une conservation de la masse molaire mais aussi une augmentation de la dispersité du polyéthylène en présence du support.

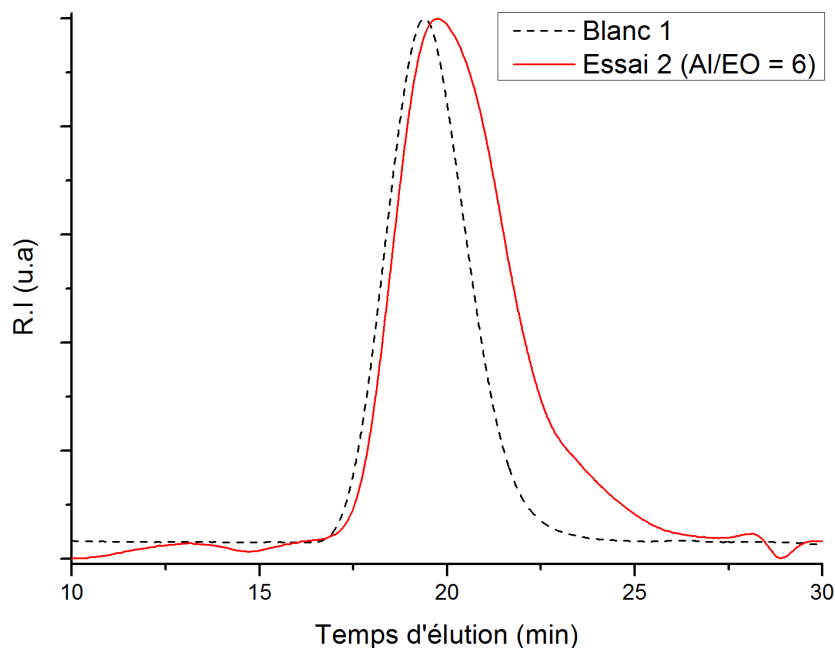


Figure IV.21. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits avec et sans PI_{27-b} - PEO_{50} auto-assemblé et $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

De façon logique, les morphologies des polyéthylènes obtenues en présence du PI_{27-b} - PEO_{50} , sont améliorées avec l'augmentation de la quantité en support utilisé. En dessous de 0,5 mg/mL, la quantité en PI_{27-b} - PEO_{50} est trop faible et ne permet pas de maîtriser la morphologie du polyéthylène. À la concentration 0,5 mg/mL, des particules micrométriques de polyéthylène sont obtenues (Figure IV.22).

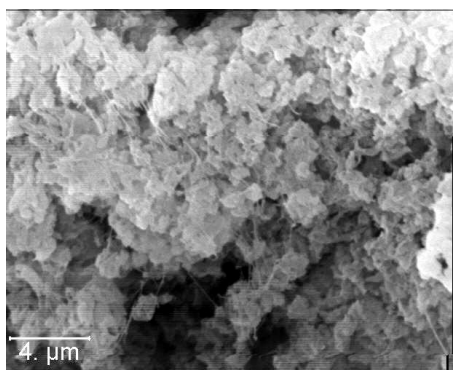


Figure IV.22. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur, PI_{27-b} - PEO_{50} auto-assemblé à 0,5 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 3).

Il est important de rappeler qu'à cette concentration, les expériences de diffusion de la lumière faisaient état d'un phénomène de sédimentation en présence de MAO. Ce phénomène est comparable à celui observé en présence du catalyseur au Fer, pour lequel la morphologie est aussi contrôlée. En partant de ce constat, même si il n'y a pas de

stabilisation de la dispersion en raison d'une quantité insuffisante de support, le MAO paraît être enrobé par une couche de support imposant la morphologie du polyéthylène.

III.2.b – Polymérisation de l'éthylène en présence de $PI_{27-b}-PEO_4$

En utilisant le deuxième copolymère, le $PI_{27-b}-PEO_4$, les activités catalytiques obtenues chutent également, mais plus lentement que lors de l'utilisation de $PI_{27-b}-PEO_{50}$. L'activité catalytique passe ainsi de 585 kg/(mol Zr.h.bar) pour l'essai 5, correspondant à une concentration en support de 0,1 mg/mL, à 170 kg/(mol Zr.h.bar) pour une concentration de 0,7 mg/mL. Cette chute moins importante s'explique par le ratio Al/OE qui est beaucoup plus élevé avec ce support qu'avec le précédent. Encore une fois, le support n'influence que très peu la température de fusion et le taux de cristallinité des polyéthylènes qui restent très proches des valeurs obtenues dans les conditions homogènes. Les masses molaires et les dispersités des polyéthylènes demeurent également voisines de celles mesurées lors de polymérisations réalisées dans les conditions homogènes (Figure IV.23).

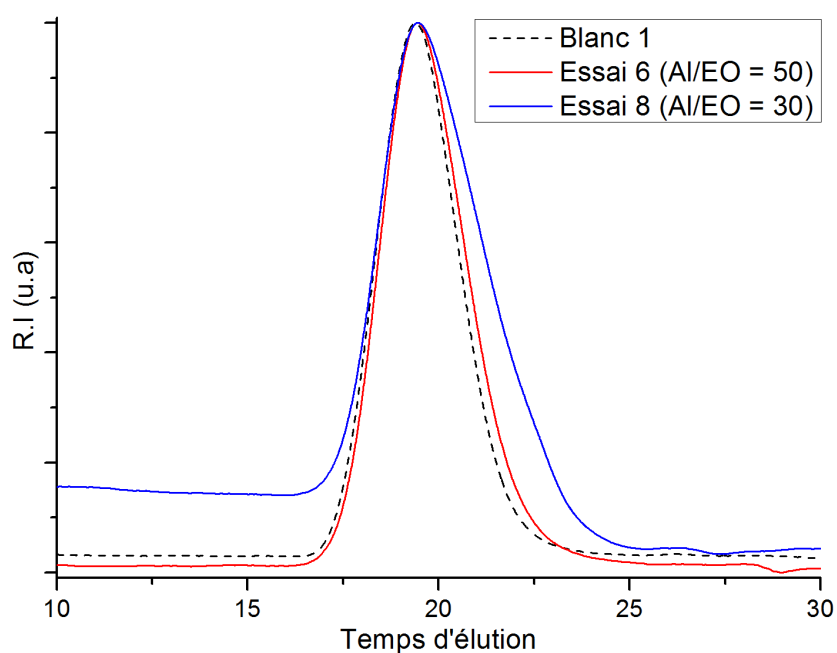


Figure IV.23. Chromatogrammes SEC de polyéthylènes produits en présence de $PI_{27-b}-PEO_4$ auto-assemblé et $(Ind)_2ZrCl_2$ comme catalyseur (1,2,4-trichlorobenzène, 1mL/min, 150 °C, détecteur : Réfractomètre).

Comme attendu, l'analyse de la morphologie des polyéthylènes ainsi obtenus montre que l'augmentation de la concentration en support affecte celle-ci. À la concentration en support de 0,3 mg/mL, une morphologie en étoile (Figure IV.24) apparaît et à 0,5 mg/mL des

objets mal définis (mais ne présentant pas de structure fibrillaire) entre 1 et 4 μm se forment (Figure IV.25).

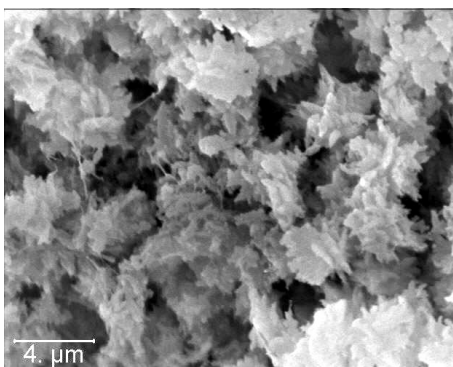


Figure IV.24. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ comme catalyseur, $\text{PI}_{27}\text{-}b\text{-PEO}_4$ auto-assemblé à 0,5 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 7).

Ces résultats sont en accord avec les résultats de DLS, qui ont montré qu'une concentration de 0,7 mg/mL était nécessaire pour obtenir un auto-assemblage sans MAO.

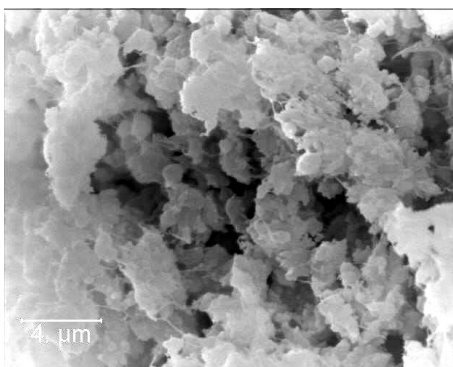


Figure IV.25. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ comme catalyseur, $\text{PI}_{27}\text{-}b\text{-PEO}_4$ auto-assemblé à 0,7 mg/mL et du MAO comme activateur (essai 8).

Ainsi, $\text{PI}_{27}\text{-}b\text{-PEO}_4$ dégrade moins les performances catalytiques de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ que le $\text{PI}_{27}\text{-}b\text{-PEO}_{50}$, mais ne permet l'obtention de particules micrométriques qu'à une concentration en support de 0,7 mg/mL.

IV – Détection du support au sein du polyéthylène

Une analyse DMA a été effectuée sur un échantillon produit en présence de $\text{MeDIP}(2,6\text{-}i\text{PrPh})_2\text{FeCl}_2$ afin de vérifier la présence de support dans le polyéthylène produit (Figure IV.26).

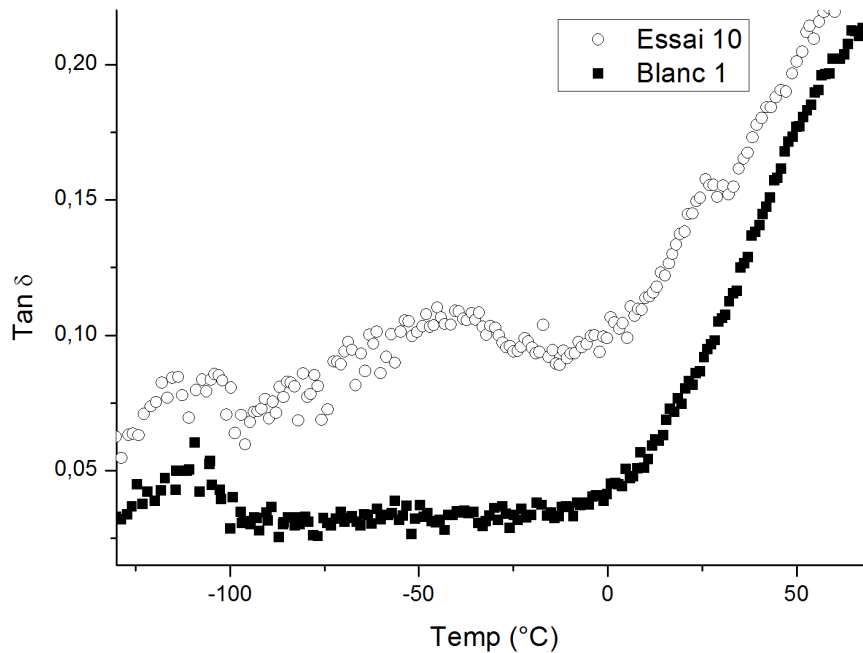


Figure IV.26. Analyse DMA de polyéthylène produit en présence de MeDIP(2,6-*iPrPh*)₂FeCl₂.

Sur la courbe de l'essai 10, produit en présence de PI₂₇-*b*-PEO₄ à la concentration de 1 mg/mL (soit 3% massique théorique du matériau final), est visible une transition aux environs de -40 °C. Ce pic, signe d'une T_g, indique la présence de support dans l'échantillon. La différence de température entre cette T_g et celle du polyisoprène pur, comme déjà évoquée avec le précédent support, peut avoir comme origine une réticulation de l'échantillon lors de la préparation de la pastille ou le confinement du polyisoprène limitant sa mobilité.

V – Conclusion

L'objectif de l'utilisation de copolymères à blocs avec un bloc poly(oxyde d'éthylène) était le contrôle de la morphologie du polyéthylène (obtention de billes sphériques), tout en essayant de diminuer l'empoisonnement du catalyseur au zirconium.

Dans le cas du catalyseur au fer, des billes micrométriques peuvent être formées dès 0,5 mg/mL avec PI₂₇-*b*-PEO₅₀, concentration inférieure à celle nécessaire dans le cas du PI-*b*-PMMA (0,7 mg/mL). Quant aux activités catalytiques en présence de ce type de support, elles sont élevées et souvent supérieures aux valeurs obtenues dans des conditions homogènes. De plus, les dispersités des masses molaires des polyéthylènes synthétisés en

présence de $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_{50}$ sont diminuées, prouvant la suppression du transfert au TMA, ce dernier étant fixé au support.

Dans le cas du catalyseur au zirconium, des billes de polyéthylène peuvent également être obtenues dès 0,7 mg/mL en $PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_{50}$. Les activités catalytiques dépendent du support et de sa concentration. Le support, ayant le plus grand nombre de motifs oxyde d'éthylène ($PI_{27}\text{-}b\text{-}PEO_{50}$), provoque une chute dramatique de l'activité catalytique, certainement provoquée par un empoisonnement du catalyseur.

Deux types de copolymères à blocs ($PI\text{-}b\text{-}PMMA$ et $PI\text{-}b\text{-}PEO$) différents ont été synthétisés et utilisés comme supports avec, comme objectif, de contrôler la morphologie des polyéthylènes obtenus par la fixation de l'activateur à base d'aluminique. Cependant, la taille des billes de polyéthylène reste toujours inférieure à notre objectif. Les densités apparentes des polyéthylènes produits avec le catalyseur $MeDIP(2,6\text{-}iPrPh)_2FeCl_2$ sont légèrement supérieures à celle mesurée sur un polyéthylène obtenu en conditions homogènes. Cependant, les polyéthylènes synthétisés en présence de $(Ind)_2ZrCl_2$ présentent, quant à eux, des densités apparentes peu modifiées par l'ajout de support.

Jusqu'à maintenant, le MAO a été l'activateur privilégié au cours de cette étude. Cependant, l'activation d'un catalyseur par le MAO nécessite d'utiliser plusieurs milliers d'équivalents de motifs aluminiques, par rapport au métal. Il nous a ainsi paru intéressant de tester cette méthodologie d'hétérogénéisation sur des activateurs de type borane ou borate qui présentent l'avantage, d'être utilisés dans un rapport stœchiométrique par rapport au métallocène. Néanmoins ces activateurs imposent d'utiliser des métallocènes déjà alkylés qui sont beaucoup plus sensibles aux impuretés et moins stables dans le temps.

Références

- (1) Bouilhac, C. Thèse, Université Bordeaux 1, **2007**.
- (2) Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Taton, D. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1619.
- (3) Nenov, N.; Koch, M.; Klapper, M.; Müllen, K. *Polymer Bulletin* **2002**, *47*, 391.
- (4) Klapper, M.; Jang, Y. J.; Bieber, K.; Nemnich, T.; Nenov, N.; Müllen, K. In *Macromolecular Symposia* **2004**; Vol. 213, p 131.
- (5) Forster, S.; Kramer, E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2783.
- (6) Raynaud, J.; Absalon, C.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2814.
- (7) Provencher, S. W. *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213.

Chapitre 5
Polyisoprènes ω -aminés comme supports d'activateurs borés en
catalyse métallocène de polymérisation de l'éthylène

Parmi les avantages des activateurs borés, il est important de rappeler que ces derniers sont utilisés en proportion stœchiométrique par rapport au métallocène alkylé. La Figure V.1, ci-dessous, rappelle les principales réactions d'activation d'un métallocène diméthylé par différents activateurs borés

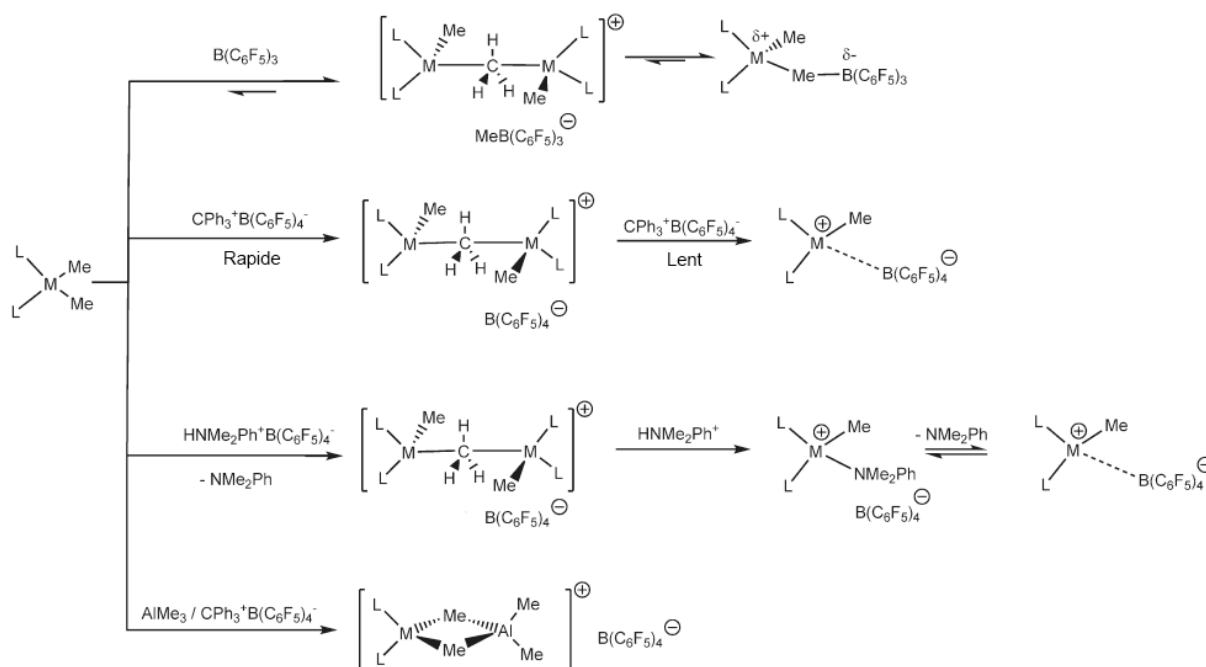


Figure V.1. Schéma des principales réactions d'activation entre un catalyseur alkylé et un activateur boré.¹

Sur la base de notre stratégie de supports organiques, il nous a semblé intéressant de synthétiser des polyisoprènes portant l'activateur boré à une extrémité et de réaliser l'activation de métallocènes alkylés au sein des structures micellaires formées par auto-assemblage des chaînes.

I - Synthèse de polyisoprènes fonctionnels pour la fixation d'activateurs borés

Plusieurs méthodes visant la fixation d'un dérivé boré sont décrites dans la littérature. Ainsi, le groupe d'Uozumi² a décrit la synthèse de polystyrène dont certaines unités étaient liées par une liaison covalente à du $[B(C_6F_5)_3]$. Cependant, la fixation de l'activateur boré par interaction ionique, comme déjà décrite par le groupe de Fréchet^{3,4} nous a semblé plus adaptée. Cette seconde solution nécessite la synthèse d'un polyisoprène aminé, réaction déjà connue et décrite.⁵ La synthèse du polyisoprène fonctionnalisé en bout de chaîne par

une fonction amine (PI-NMe₂) est possible par polymérisation anionique à température élevée en une seule étape. L'isoprène est polymérisé dans le cyclohexane à 50 °C. Du diphényléthylène (DPE) est ensuite introduit afin d'éviter les réactions de couplage lors de l'addition du chloropropyle de diméthylamine (DMAPC) (Figure V.2). La consommation des espèces actives est visible par la disparition de la coloration rouge, caractéristique de l'espèce diphényl lithium.

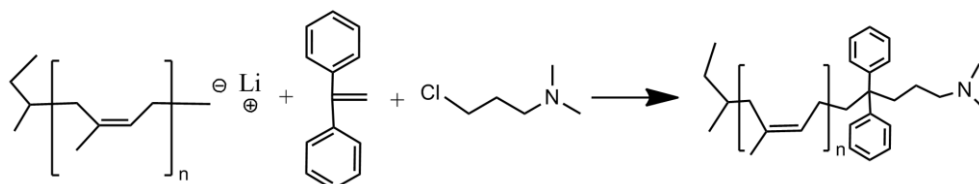


Figure V.2. Synthèse par polymérisation anionique de polyisoprène ω -fonctionnalisé amine.

L'addition de DPE sur l'isopr nyl lithium dans un solvant apolaire est connue pour être lente.⁶ Deux polyisoprènes de faibles masses molaires portant une fonction amine tertiaire en bout de chaine ont été synthétisés. Les résultats SEC sont rapportés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Caractéristiques des PI-NMe₂.

Essai	Nom	M _n ^a (g/mol)	D ^a
1	PI ₁₅ -NMe ₂	700	1,40
2	PI ₂₉ -NMe ₂	1900	1,12

^a Déterminé par SEC (THF, 1mL/min, détecteur Réfractomètre, étalonnage polyisoprène standard).

Sur la Figure V.3, le chromatogramme du PI₁₅-NMe₂ (essai 1) montre une dispersité relativement large, pouvant être expliquée par la masse molaire très faible du polymère. En revanche, la dispersité du second polyisoprène est plus faible et correspond mieux aux caractéristiques des polymérisations par voie anionique de l'isoprène.

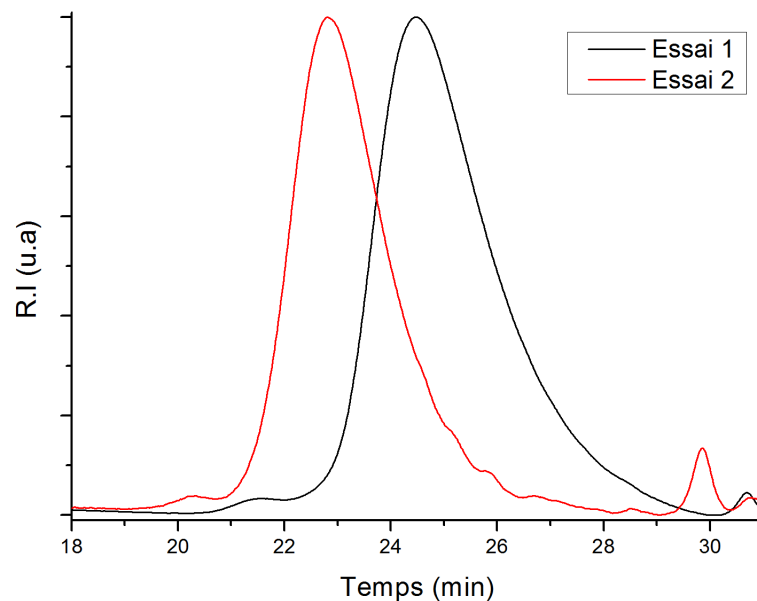


Figure V.3. Chromatogrammes SEC des PI-NMe₂. (THF, 1mL/min, 40 °C, détecteur : Réfractomètre)

Afin de vérifier la bonne fonctionnalisation des polyisoprènes, ces derniers ont été analysés par MALDI-TOF. Pour le PI₁₅-NMe₂ (Figure V.4), la présence de deux populations est nettement visible sur le spectre.

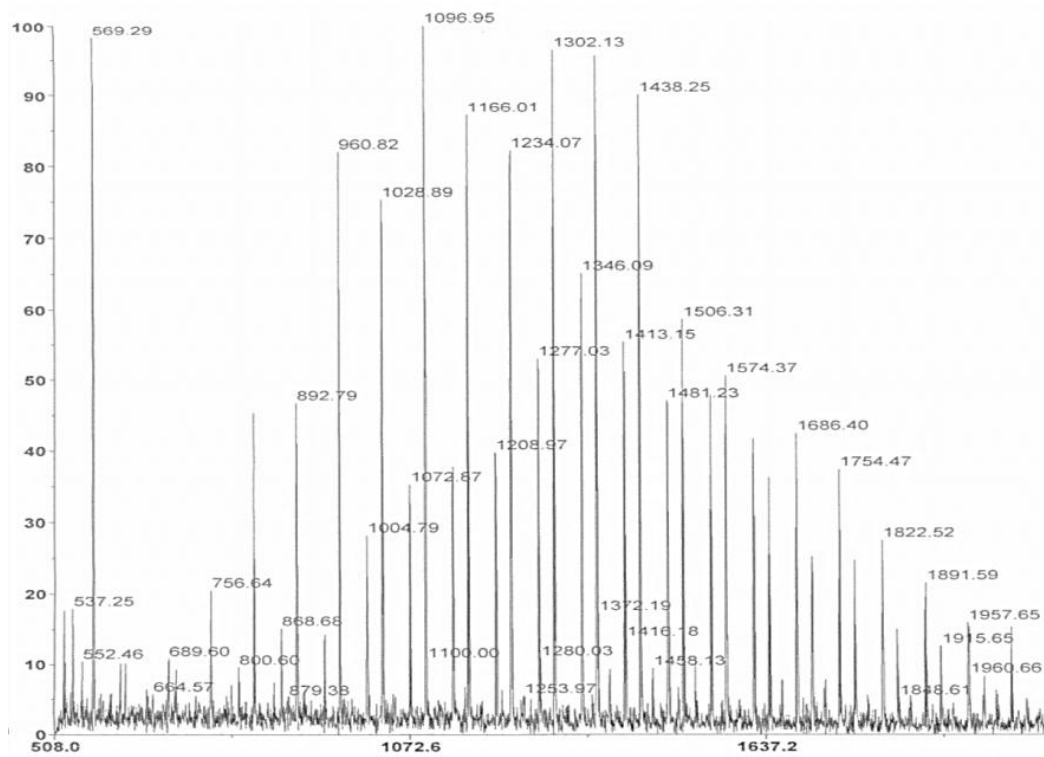


Figure V.4. Spectre MALDI-TOF de PI₁₅-NMe₂ (Matrice : DCTB)

La population de plus faible masse molaire correspond à du polyisoprène « fonctionnalisé amine » mais sans DPE (Butyl (57 g/mol) + 15 unités isoprène (15 x 68,11 g/mol) + DMAPC (86 g/mol) = 1164 g/mol). La deuxième population contient du DPE et est également « fonctionnalisée amine » (Butyl (57 g/mol) + 15 unités isoprène (15 x 68,11 g/mol) + DPE (180 g/mol) + DMAPC (86 g/mol) = 1344 g/mol). Il est important de noter qu'on ne détecte pas de polyisoprène non fonctionnalisé.

Comme on peut le voir sur la Figure V.5, les mêmes caractéristiques ont été obtenues dans le cas du polymère PI₂₉-NMe₂.

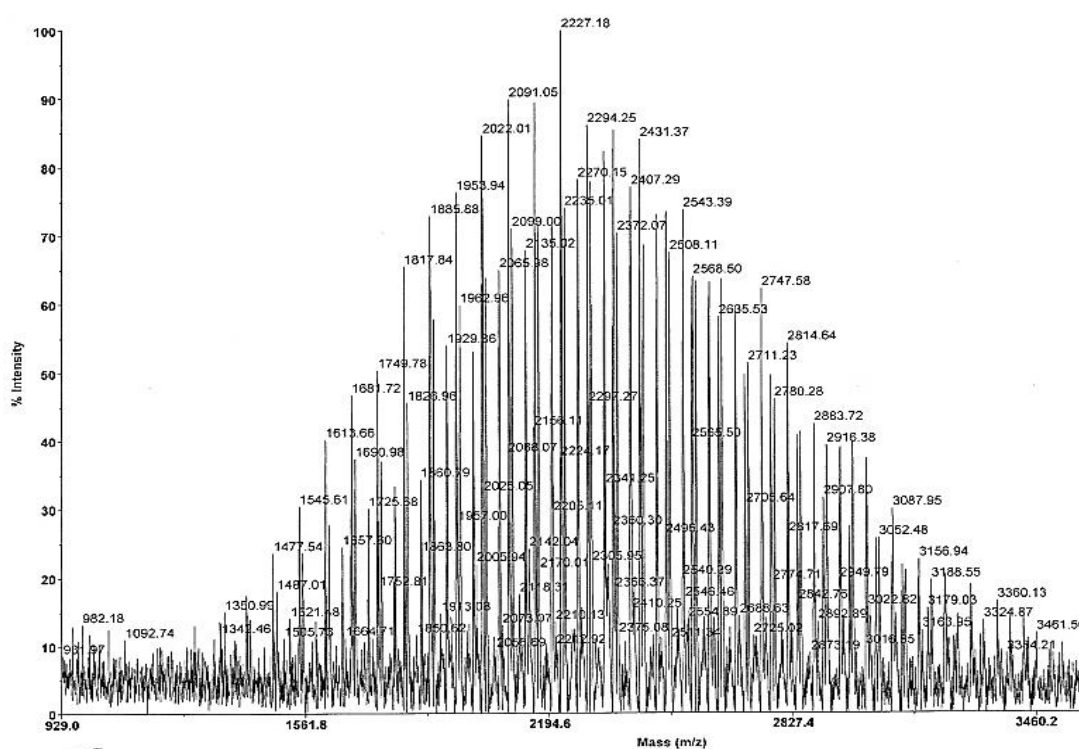


Figure V.5. Spectre MALDI-TOF de PI₂₉-NMe₂. (Matrice : DCTB, Ionisé avec de l'argent).

Deux populations sont également visibles dont celle sans DPE (Butyl (57 g/mol) + 29 unités isoprène (29 x 68,11 g/mol) + DMAPC (86 g/mol) + Argent (108 g/mol) = 2226 g/mol). La proportion de la deuxième population contenant du DPE et fonctionnalisée amine est équivalente à la première (Butyl (57 g/mol) + 29 unités isoprène (29 x 68,11 g/mol) + DPE (180 g/mol) + DMAPC (86 g/mol) + Argent (108 g/mol) = 2406 g/mol). Dans ce cas également, il n'y a aucun polyisoprène non fonctionnalisé et la proportion de polyisoprènes contenant des motifs DPE est plus importante en raison de l'augmentation du temps de

réaction. Dans les deux cas, même si la fonctionnalisation en DPE est incomplète, elle a joué son rôle puisqu'aucun couplage n'est décelé par analyse SEC.

La deuxième étape de la synthèse du support a pour objectif la fixation de l'activateur sur la fonction amine. Pour cela, la voie déjà rapportée dans la littérature par Roscoe *et al.*^{3,4} a été suivie. La stratégie consiste en une quaternisation de l'amine portée par le polyisoprène suivie de la fixation du tetrakis(perfluorophenyl)borate par interaction ionique (Figure V.6).

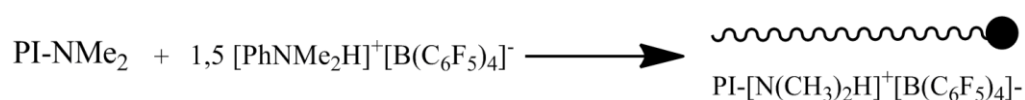


Figure V.6. Fixation de l'activateur boré sur le polyisoprène aminé.

Le PI-NMe₂ est mis à réagir avec le tetrakis(perfluorophenyl)borate de *N,N*-diméthylbenzènaminium ce qui engendre la fixation de l'activateur boré sur le polyisoprène. Le produit de la réaction est analysé par infrarouge (Figure V.7 et Figure V.8) et MALDI-TOF (Figure V.9)

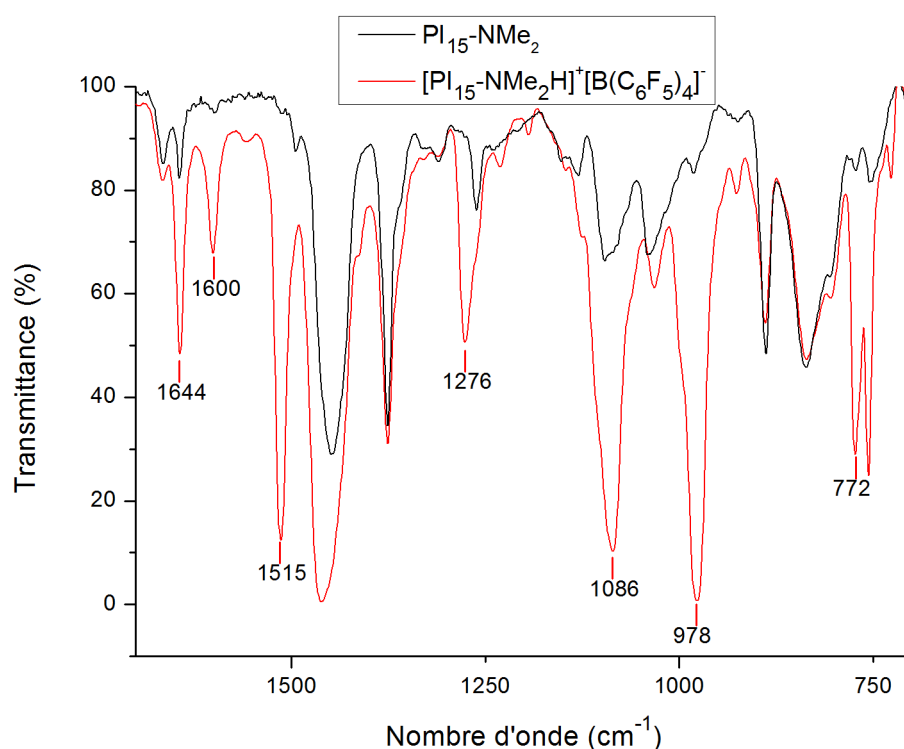


Figure V.7. Spectres IR du $[\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et $\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2$.

En superposant les spectres IR, de nouvelles bandes apparaissent dans le cas des $[\text{PI-NMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$:

- 1644 cm^{-1} : caractéristique des -C=C- aryl
- 1600 cm^{-1} : caractéristique des torsions N-H (bend)
- 1517 cm^{-1} : caractéristique des N-H
- 1276 cm^{-1} : caractéristique des C-F et C-N
- 1087 cm^{-1} : caractéristique des C-F
- 978 cm^{-1} : caractéristique des C-N
- 772 cm^{-1} : caractéristique des balances N-H (rocking)

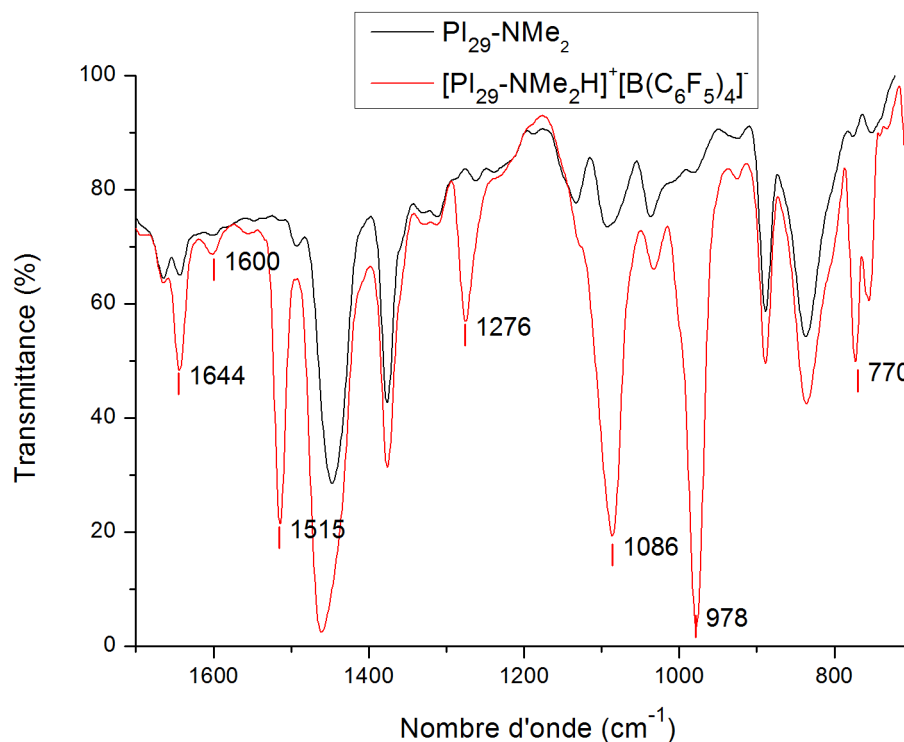


Figure V.8. Spectres IR du $[\text{PI}_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et $\text{PI}_{29}\text{-NMe}_2$.

D'après l'analyse IR, le produit analysé semble correspondre à celui attendu puisque tous les pics caractéristiques sont présents. Même si aucune preuve de la formation du $[\text{PI-NMe}_2\text{H}]^+$ n'est visible, la présence de $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ est confirmée. Enfin l'excédent de sel de bore de départ étant éliminé par une précipitation dans l'heptane, les ions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ restants sont ceux liés au polyisoprène.

La transformation du PI-NMe_2 en $[\text{PI-NMe}_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ n'est cependant pas clairement visible sur le spectre MALDI-TOF (Figure V.9).

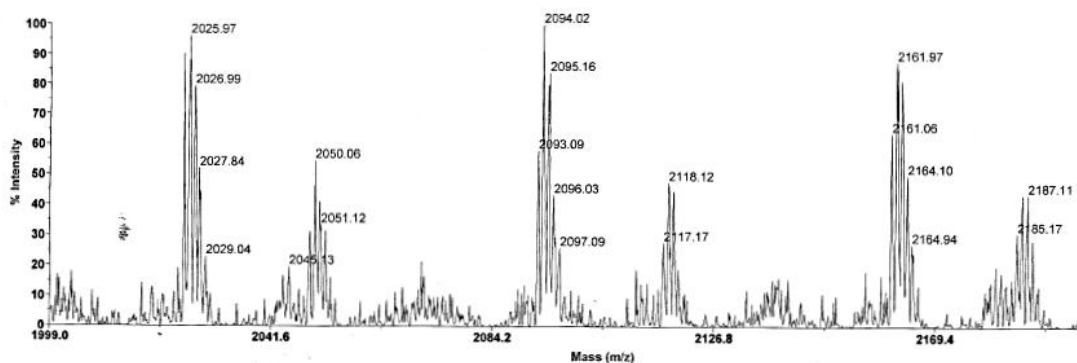


Figure V.9. Spectre MALDI-TOF du $[PI_{29-NMe_2H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Matrice : DCTB).

On voit toujours les deux populations précédemment discutées mais le proton supplémentaire porté par PI-NMe₂ est « noyé » dans le spectre (Butyl (57 g/mol) + 28 x 68,11 g/mol) + DMAPC (86 g/mol) + H (1g/mol)) = 2051 g/mol). En effet, la partie borate ne reste pas attachée durant l'ionisation.

L'analyse infrarouge des polyisoprènes fonctionnels a permis de vérifier que ceux-ci avaient très probablement la structure moléculaire attendue. L'influence de la masse molaire et de la fonction borate de ces polyisoprènes sur l'auto-assemblage de ces systèmes dans l'heptane a ensuite été étudiée par DLS.

II - Étude de l'auto-assemblage des $[PI-NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane

Les $[PI-NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ sont dissous dans du dichlorométhane (0,5 mL), puis de l'heptane (10 mL) est ajouté à cette solution, sous agitation. Les concentrations ont été choisies de façon à avoir des quantités de catalyseurs raisonnables pour les polymérisations de l'éthylène (le support portant, dans ce cas, également l'activateur). Les résultats du comportement dans l'heptane des différents polyisoprènes fonctionnels, à différentes concentrations, sont rapportés dans le tableau V.2.

Il est important de noter que les solutions préparées ne présentent pas de sédimentation dans les concentrations utilisées. Pour tous les résultats (sauf mention contraire), lorsque la valeur du rayon hydrodynamique est donnée, cela implique la présence d'objets sphériques.

Tableau V.2. Résultats DLS des dispersions de $[PI_{15-NMe_2H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ à différentes concentrations dans l'heptane

Essai ^a	Support	Conc. du support (mg/mL)	R _H (nm)	PDI ^b
1	$[PI_{15-NMe_2H}]^+$	0,07	451	> 0,3
2	$[B(C_6F_5)_4]^-$	0,1	519	> 0,3
3	$[PI_{29-NMe_2H}]^+$	0,1	352*	> 0,3
4	$[B(C_6F_5)_4]^-$	0,15	251	> 0,3 (70°)

^a V(heptane) = 10 mL, T = 30 °C; ^b Cumulant PDI à 90°; * Relation $\Gamma = f(q^2)$ non linéaire.

Le $[PI_{15-NMe_2H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, dans l'heptane à 30 °C et à la concentration de 0,07 mg/mL, s'auto-assemble en gros objets sphériques avec des rayons hydrodynamiques de 451 nm (Figure V.10). Une deuxième population possédant un rayon de 40 nm est visible à 90°. Il peut s'agir de preuves de la présence à la fois de micelles en faible quantité et d'agrégats majoritaires. À la concentration en support de 0,1 mg/mL, des objets ayant un rayon de 519 nm (Figure V.11) sont détectés.

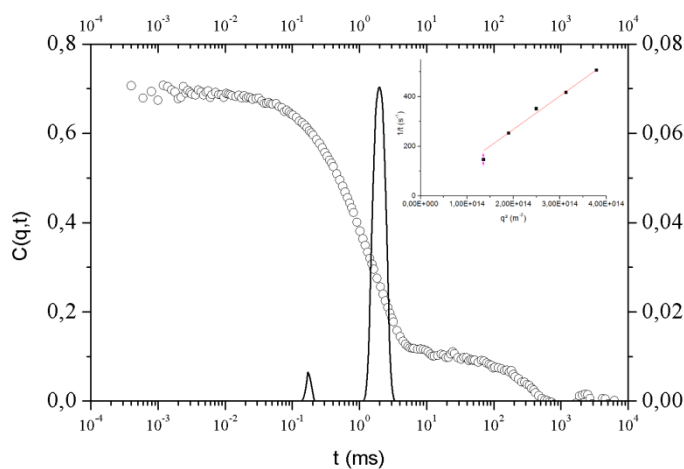


Figure V.10. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $[PI_{15-NMe_2H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane ($c = 0,07$ mg/mL, $T = 30$ °C). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2).

On note que pour les deux concentrations analysées, la distribution en tailles est élevée (PDI>0,3). Ces objets, dont la structure supposée est de type micellaire, comporte un cœur composé du dérivé boré et d'une écorce de polyisoprène.

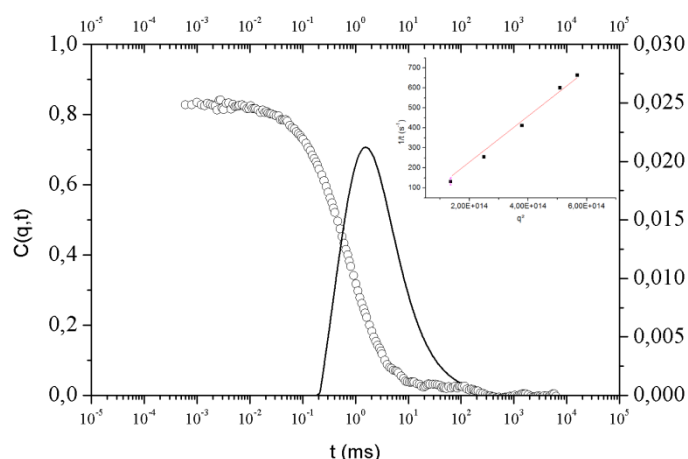


Figure V.11. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $[PI_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane ($c = 0,1 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2).

Dans le cas de polyisoprène de plus grande taille ($[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$), du fait de la plus grande quantité de polyisoprène pour la même quantité d'activateurs, la partie soluble augmente et cela se voit clairement sur les analyses DLS. Ainsi à $0,1 \text{ mg/mL}$, les différentes populations d'objets mal définies sont présentes, ce qui est démontré par la non-linéarité entre Γ et q^2 de la population majoritaire (Figure V.12).

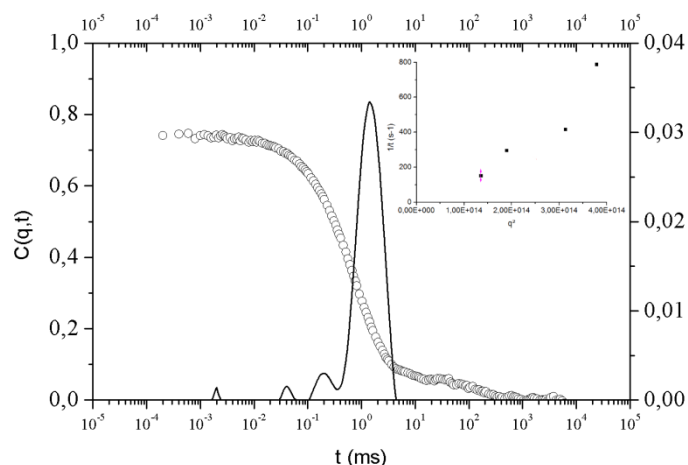


Figure V.12. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 90^\circ$) du $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane ($c = 0,1 \text{ mg/mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). L'encart montre la dépendance non-linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2).

À la concentration en $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ de $0,15 \text{ mg/mL}$ de, des objets sphériques mais aussi des agrégats sont détectés, comme l'indique l'épaule sur la courbe d'autocorrélation aux grands temps de relaxation (Figure V.13).

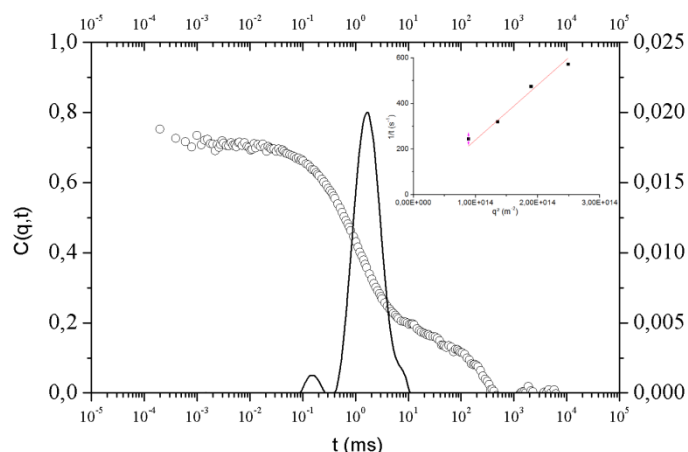


Figure V.13. Courbe de relaxation et le Contin correspondant obtenus par analyses DLS ($\theta = 70^\circ$) du $[PI_{29}-NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane ($c = 0,15$ mg/mL, $T = 30$ °C). L'encart montre la dépendance linéaire de Γ en fonction du carré du vecteur d'onde (q^2).

Ces objets présentent un rayon hydrodynamique de 251 nm et une large distribution en tailles (PDI > 0,3). Il faut noter que dans nos conditions de mesure, au-delà d'un angle de diffusion de 70° , l'intensité diffusée devient très faible et ne permet pas de faire de mesures avec un bon rapport signal/bruit, indiquant une faible quantité d'objets diffusants.

Ainsi, l'existence de nano-objets, pour ce type de polyisoprène fonctionnalisé et portant l'activateur borate, résultant d'un auto-assemblage dans l'heptane, a été démontré. De plus, et comme attendu, un accroissement de la taille du polyisoprène provoque l'apparition de plusieurs populations et une diminution du nombre d'objets diffusants.

III - Polymérisation de l'éthylène en présence des $[PI-NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ et de $(Ind)_2ZrMe_2$

Les structures micellaires, obtenues par l'auto-assemblage des différents $[PI-NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ dans l'heptane, ont été utilisées comme support de $(Ind)_2ZrMe_2$. L'influence du support, de sa masse molaire et de sa concentration sur l'activité catalytique, la morphologie du polyéthylène et le taux de cristallinité ont été analysés.

Les résultats des polymérisations sont rapportés dans le Tableau V.3. Dans toutes les polymérisations, une faible quantité de triisobutyl aluminium est utilisé comme agent purifiant, ce dernier n'étant pas capable d'activer, seul, le catalyseur. Des concentrations en support plus faibles que celles analysées en DLS ont également été testées, afin de faire varier la quantité de catalyseur dans les polymérisations.

Tableau V.3. Polymérisations de l'éthylène en présence du système catalytique (Ind)₂ZrMe₂ supporté ou non par des auto-assemblages de [PI-NMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻. Conditions expérimentales : V(heptane) = 30 mL ; t = 35 min ; T = 30 °C ; P(éthylène) = 1 bar ; V(TiBA) = 0,1mL.

Essai	N(Zr) (μmol)	B/Zr	Support	Conc. du support (mg/mL)	Activité kg/(mol Zr.h.bar)	Activité g/(g sup.h.bar)	T _f (°C) ^a	χ _c ^a	Morphologie
blanc 1	1	1,5	/	0	1700	/	137	66	Billes agg.
1	1	1,5		0,1	1400	456	138	69	Billes (0,6 mm)
2	1	1	[PI ₁₅ -NMe ₂ H] ⁺	0,07	1400	691	n.d	n.d	Billes (1 mm)
3	0,5	1,5	[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	0,05	1700	574	n.d	n.d	Billes agg.
4	0,5	1		0,03	1200	583	n.d	n.d	Billes agg.
5	1	1,5		0,15	500	116	139	71	Billes (1,5 mm)
6	1	1	[PI ₂₉ -NMe ₂ H] ⁺	0,1	300	94	n.d	n.d	Aucune
7	0,5	1,5	[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	0,07	1900	437	n.d	n.d	Aucune
8	0,5	1		0,05	370	122	n.d	n.d	Aucune

^a Déterminé par DSC.

III.1 – Polymérisation de l'éthylène en présence de [PI₁₅-NMe₂H]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻

De façon intéressante, en présence de [PI₁₅-NMe₂H]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻, l'activité reste stable, du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les conditions homogènes (1400 kg/(mol Zr.h.bar) pour l'essai 1 vs. 1700 kg/(mol Zr.h.bar) pour le blanc 1) et ce, quelles que soient les concentrations utilisées et les quantités de catalyseur. Comme précédemment, la température de fusion et le taux de cristallinité des polyéthylènes obtenus ne sont pas affectés par l'utilisation du support. En ce qui concerne les morphologies, l'image MEB (Figure V.14) correspondante au polyéthylène obtenu en conditions homogènes montre une structure mal définie.

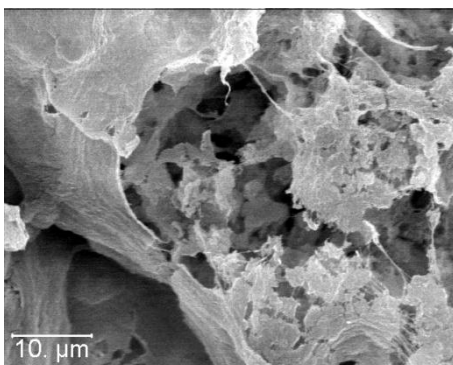


Figure V.14. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PhNMe_2H]^+ B[(C_6F_5)_4]^-$ comme activateur (Blanc 1).

Cependant, une analyse à l'œil nu du polyéthylène (Figure V.15) montre que, même sans support, des billes agglomérées sont produites.



Figure V.15. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PhNMe_2H]^+ B[(C_6F_5)_4]^-$ comme activateur (Blanc 1).

En présence du $[Pl_{15}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, la morphologie évolue et ce changement est visible non seulement au MEB (Figure V.16) mais aussi à l'œil nu (Figure V.17) où des billes millimétriques sont observables. Au MEB, la morphologie apparaît plus compacte et comme constituée d'agglomérats de particules de polyéthylène.

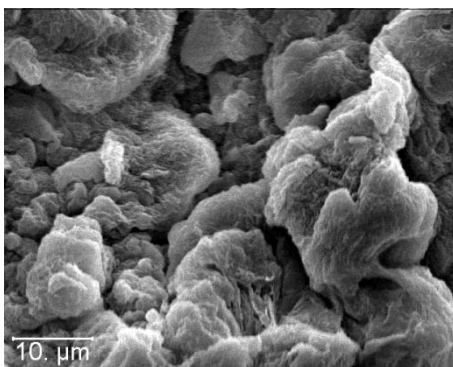


Figure V.16. Image MEB d'un polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PI_{15-NMe_2H}]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ auto-assemblé à 0,1 mg/mL (essai 1).

Macroscopiquement, les billes sont bien individualisées ; plus aucun lien n'est présent entre elles. Ce support permet ainsi de synthétiser des billes millimétriques de polyéthylène, sans dégrader les performances du catalyseur.



Figure V.17. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PI_{15-NMe_2H}]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ auto-assemblé à 0,1 mg/mL (essai 1).

Lorsque la concentration du support est abaissée (essai 2, Figure V.18) conjointement avec le nombre d'équivalents d'activateur, la morphologie est moins bien définie que précédemment, puisque les billes ont une forme moins sphérique et une fois séchées, sont agglomérées. Pour des concentrations en $[PI_{15-NMe_2H}]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ encore plus faibles (0,05 et 0,03 mg/ml), les morphologies obtenues se rapprochent de celle rencontrée dans les conditions homogènes (agglomération des billes entre elles) (Figure V.19 et Figure V.20).



Figure V.18. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur et $[\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auto-assemblé à $0,07 \text{ mg/mL}$ (essai 2).

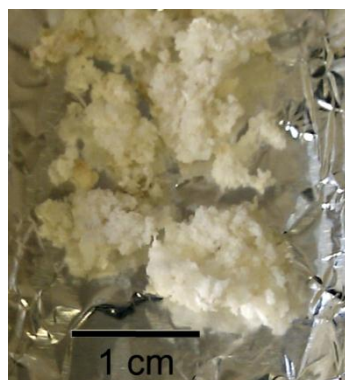


Figure V.19. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur et $[\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auto-assemblé à $0,05 \text{ mg/mL}$ (essai 3).

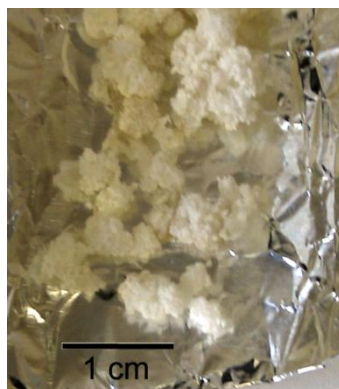


Figure V.20. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur et $[\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auto-assemblé à $0,03 \text{ mg/mL}$ (essai 4).

Cette évolution de la morphologie en diminuant la concentration en support pourrait s'expliquer par un passage en-dessous de la concentration micellaire critique du $[PI_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, qui ne joue plus véritablement le rôle de support.

III.2 – Polymérisation de l'éthylène en présence de $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

En présence de $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ utilisé comme support/activateur, l'activité catalytique diminue fortement par rapport aux conditions homogènes. Cette baisse d'activité peut s'expliquer l'agrandissement de la taille du bloc polyisoprène ou par la présence d'impuretés dans le support.

L'analyse des morphologies montre que des billes de polyéthylène sont obtenues seulement dans le cas de la plus forte concentration en support/activateur (0,15 mg/mL). De façon surprenante, les billes obtenues ont un diamètre de l'ordre du millimètre et sont très bien définies, ne présentant aucun lien entre elles (Figure V.21).



Figure V.21. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur et $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auto-assemblé (essai 5).

À plus faible concentration (0,07mg/mL de $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), les morphologies observées (Figure V.22) sont moins bien définies et les billes agrégées, rencontrées dans les conditions homogènes, sont observées. En DLS, pour une concentration de 0,1 mg/mL, le $[PI_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ s'auto-assemble en objets non sphériques et mal définis, laissant penser que pour des concentrations inférieures, les auto-assemblages sont encore moins bien définis, voire absents.

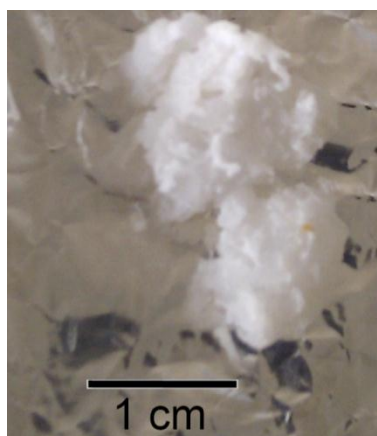


Figure V.22. Photographie d'un échantillon de polyéthylène préparé en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PI_{29}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ auto-assemblé (essai 7).

III.3 - Cinétique de la polymérisation de l'éthylène en présence des $[PI-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$

La cinétique de polymérisation de l'éthylène en présence des $[PI-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ (essai 2 et essai 5) a été réalisée et comparée aux conditions homogènes (blanc 1). La diminution de pression d'éthylène au cours du temps est enregistrée et rapportée sur la Figure V.23.

Pour le blanc, un ralentissement est observé au bout de 10 minutes (en raison d'un début de prise en masse du polyéthylène dans le schlenk) puis l'arrêt survient à 22 minutes car l'agitation n'est plus possible. Les profils cinétiques des essais 2 et 5, en présence respectivement de $[PI_{15}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ et $[PI_{29}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, sont assez proches sur des temps plus longs. La cinétique résultante est généralement plus lente, confirmée par des activités catalytiques plus faibles, mais il est possible de poursuivre la réaction plus longtemps, ce qui est caractéristique des polymérisations de l'éthylène en conditions hétérogènes.

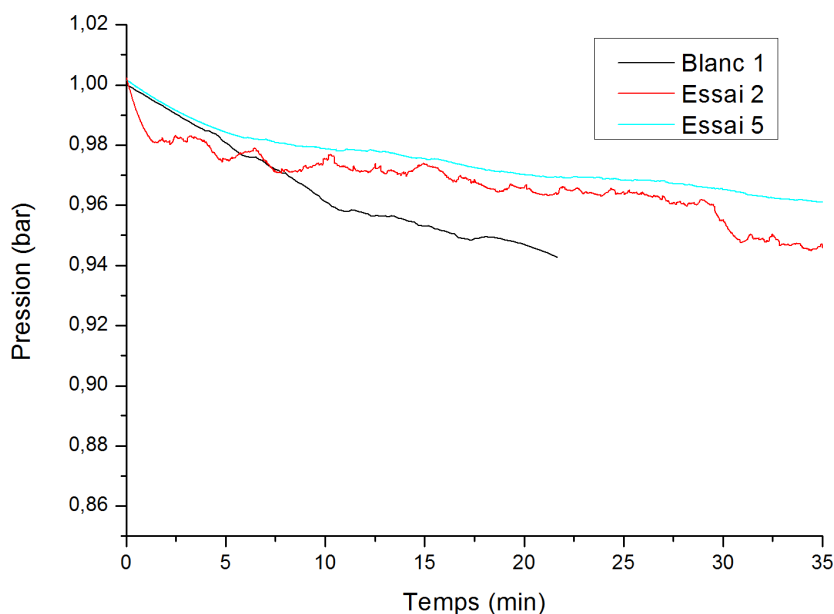


Figure V.23. Diminution de la pression d'éthylène durant la polymérisation en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur en conditions homogènes (Blanc 1) et avec $[\text{PI}_{15}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ pour l'essai 2 et $[\text{PI}_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ pour l'essai 5.

IV – Détection du support au sein du polyéthylène

Comme avec les précédents supports, une étude par technique DMA a été conduite sur un échantillon présentant un fort taux théorique de support dans le matériau final. L'échantillon choisi est l'essai 5 synthétisé en présence de $(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ comme catalyseur et $[\text{PI}_{29}\text{-NMe}_2\text{H}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ comme support/activateur à la concentration de 0,15 mg/mL soit une proportion théorique maximale dans le matériau de 0,9%.

Sur la courbe des deux échantillons (Figure V.24), le pic correspondant à la Tg du polyéthylène est toujours visible à $-120\text{ }^\circ\text{C}$. En comparant les deux courbes, une différence est visible entre $-75\text{ }^\circ\text{C}$ et $0\text{ }^\circ\text{C}$ probablement due à la présence de support résiduel dans le polyéthylène synthétisé. Ceci indique que ce support, bien qu'utilisé à très faible concentration, est piégé dans le polyéthylène et donc intervient lors de la polymérisation.

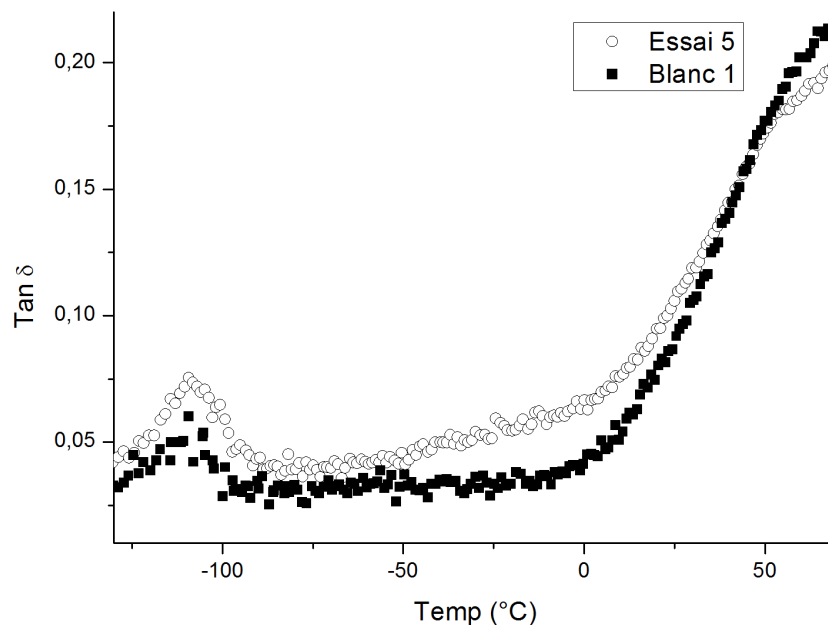


Figure V.24. Analyse DMA de polyéthylène produit en présence de $(Ind)_2ZrMe_2$ comme catalyseur et $[PI_{29}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ auto-assemblé (essai 5) et comparaison avec les conditions homogènes (Blanc 1).

V – Conclusion

L'objectif de l'utilisation de polyisoprène portant un activateur borate était le contrôle de la morphologie du polyéthylène, tout en utilisant un autre système catalytique potentiellement plus intéressant que ceux basés sur l'utilisation de MAO.

Avec les deux supports utilisés à base de polyisoprène ($[PI_{29}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ et $[PI_{15}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$), il a été possible d'obtenir des billes de polyéthylène millimétriques et, dans les essais en présence de $[PI_{15}-NMe_2H]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, sans diminuer l'activité du système catalytique. Les concentrations, autorisant le contrôle de la morphologie, sont plus faibles qu'avec tous les précédents systèmes (PI- Φ_2OH , PI-*b*-PMMA et PI-*b*-POE).

Enfin, cette dernière étude a confirmé que pour obtenir des billes de polyéthylène de tailles millimétriques, il était nécessaire de constituer des nano-objets contenant une grande quantité d'activateur.

Références

- (1) Bochmann, M. *Organometallics* **2010**, doi: 10.1021/om1004447.
- (2) Kishi, N.; Ahn, C. H.; Jin, J.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. *Polymer* **2000**, *41*, 4005.
- (3) Roscoe, S. B.; Gong, C.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 2979.
- (4) Roscoe, S. B.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F.; Dias, A. J. *Science* **1998**, *280*, 270.
- (5) Quirk, R. P.; Han, K.; Lee, Y. *Polymer International* **1999**, *48*, 99.
- (6) Quinebeche, S. Thèse, Université Bordeaux 1, **2007**.

Conclusion

Le travail de thèse avait pour objectif de développer, pour la catalyse de polymérisation de l'éthylène, de nouveaux supports organiques, obtenus par auto-assemblage dans l'heptane de polyisoprènes fonctionnels ou de copolymères à blocs à base polyisoprène. Tous les supports ont été synthétisés par polymérisation anionique vivante. Trois systèmes catalytiques ($\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$, $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $(\alpha\text{-diimine})\text{nickel(II)}$) ont été étudiés.

La première voie de synthèse des supports, basée sur du polyisoprène linéaire fonctionnalisé par un alcool tertiaire, a permis de fixer un activateur aluminique (MAO ou TMA) avec succès. La fixation de l'activateur par le support a été démontrée par l'accroissement de la taille des nano-objets formés dans l'heptane et par l'absence de sédimentation, généralement observée avec le MAO seul. Les systèmes $\text{PI-}\phi_2\text{OH/MAO}$ (ou TMA) ont permis l'activation des trois catalyseurs et le contrôle de la morphologie des polyéthylènes synthétisés (obtention de billes de polyéthylène de taille micrométrique). Les activités observées en présence de $\text{PI-}\phi_2\text{OH}$ sont du même ordre de grandeur que celle obtenues dans des conditions homogènes pour le catalyseur $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$ (3000 $\text{kg}/(\text{mol Fe.h.bar})$ en présence de MAO) et sont généralement diminuées avec les autres catalyseurs. Dans tous les cas, la fixation du TMA au support permet d'éviter la formation de la fraction oligomère ou de diminuer la largeur de la distribution des masses molaires.

Dans l'objectif d'augmenter la taille des billes de polyéthylène, des copolymères à blocs ont été synthétisés et utilisés comme supports, respectivement $\text{PI-}b\text{-PMMA}$ et $\text{PI-}b\text{-PEO}$.

Le $\text{PI-}b\text{-PMMA}$ s'est montré capable de fixer le MAO et a permis d'obtenir de bonnes activités ($\sim 3000 \text{ kg}/(\text{mol Fe.h.bar})$) avec $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh})_2\text{FeCl}_2$, souvent supérieures à celles mesurées en conditions homogènes. En revanche, dans le cas de $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, le catalyseur est empoisonné par la partie PMMA du support. Cependant, lorsque la couronne « protectrice » de polyisoprène est suffisamment épaisse, elle permet de « protéger » le catalyseur. L'empoisonnement est ainsi limité et l'activité catalytique reste élevée. Dans tous les cas, des billes de polyéthylène de dimensions micrométriques sont obtenues.

Dans le cas des polymérisations réalisées en présence de $\text{PI-}b\text{-PEO}$, la morphologie des polyéthylènes est comparable à celle obtenue avec $\text{PI-}b\text{-PMMA}$. Les polyéthylènes produits

en présence de MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ présentent une dispersion en taille inférieure à celles observées en conditions homogènes. À haute concentration, PI_{27-*b*}-POE₅₀ s'est révélé aussi comme un poison pour MeDIP(2,6-*i*PrPh)₂FeCl₂ (1 mg/mL) et (Ind)₂ZrCl₂ (0,7 mg/mL).

Enfin, le dernier support, à base de polyisoprène boré (PI-NMe₂), a permis d'explorer la fixation d'un autre type d'activateur plus intéressant industriellement que le MAO. Ce type d'activateur boré a été fixé sur un polyisoprène « terminé amine » et s'est montré capable d'activer un zirconocène diméthylé. Les activités sont restées élevées (1400 kg/(mol Zr.h.bar)), sans dégradation par rapport aux conditions homogènes. De façon très intéressante, les morphologies des polyéthylènes obtenus avec ce système sont des billes millimétriques très bien définies.

Ces travaux ont montré l'intérêt et la versatilité des supports organiques basés sur l'auto-assemblage de polymères fonctionnels ou de copolymères à blocs pour la catalyse supportée de polymérisation des oléfines. L'efficacité de cette méthode a été non seulement démontrée dans les solvants aliphatiques, mais également étendue aux zirconocènes ainsi qu'aux activateurs borés. Ces supports ont permis de contrôler la morphologie, parfois sans perte d'activité catalytique et le plus souvent en réduisant la proportion d'oligomères présents dans le polyéthylène.

Globalement, les supports ayant été utilisés en présence de MAO permettent d'obtenir des billes de polyéthylène de tailles micrométriques alors que les supports/activateurs borés autorisent la formation de billes millimétriques. La différence entre ces supports est la concentration locale en activateur au cœur des structures micellaires ; celle-ci est faible dans les systèmes à base de MAO et élevée avec les activateurs borés. Une concentration locale très élevée en activateur permet donc d'augmenter la taille des billes, phénomène déjà remarqué lors de la thèse de Cécile Bouilhac (lors de l'utilisation d'acide benzoïque libre en présence de TMA au cœur des micelles). Cette hypothèse peut être également appuyée par le développement récent, par la société Borealis, de la technologie « SIRIUS » sur les catalyseurs « mono-site ». Celle-ci consiste à former des billes « support » contenant le MAO et le catalyseur par un procédé d'émulsion puis d'évaporation d'un solvant, technique permettant d'obtenir des billes millimétriques de polyéthylène avec une très haute densité.

Cette méthodologie de supports organiques nous semble donc très intéressante et mériterait d'être développée afin, par exemple, de valoriser les activateurs borés dans des conditions qui se rapprochent de celles en vigueur à l'échelle industrielle, et d'accroître la taille des billes de polyéthylène dans le cas des activateurs aluminiques. Une étude pourrait également être menée sur la préparation de matériaux composites/hybrides à partir de cette stratégie.

Partie expérimentale

Dans cette dernière partie, les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés lors de ce travail de thèse vont être décrits.

I – Purification des réactifs et des solvants

Les catalyseurs, ainsi que les dérivés aluminiques utilisés, sont sensibles à la présence d'impuretés telles que l'eau et l'oxygène. De ce fait, tous les solvants et réactifs doivent être purifiés, séchés et manipulés sous atmosphère inerte. De même, tous les montages utilisés sont préalablement flammés, au moins deux fois, sous vide avant d'être mis sous gaz inerte, ici l'argon. Ce dernier est séché par passage au travers de deux colonnes de tamis moléculaires (3A).

Le tétrahydrofurane (THF) (J.T Baker) est distillé sur hydrure de calcium, séché sur sodium/benzophénone puis distillé sur paroi froide. Le toluène et le cyclohexane (J.T Baker) sont séchés sur hydrure de calcium, puis sur polystyryllithium. Ils sont ensuite distillés sur paroi froide, avant utilisation. L'heptane (J.T Baker) est mis sur un mélange de sodium et de potassium. Il est ensuite distillé avant utilisation.

L'isoprène est mis sur hydrure de calcium, puis sur di-*n*-butyl magnésium au réfrigérateur. Il est ensuite distillé sur paroi froide avant utilisation. L'oxyde d'éthylène est séché sur sodium à -10°C puis distillé sur paroi froide dans une burette. Le méthacrylate de méthyle (Sigma-Aldrich), le diphényléthylène (Sigma-Aldrich) et le dichlorométhane sont mis sur hydrure de calcium, puis distillés sur paroi froide avant utilisation. L'éther 18-couronne-6 (Sigma-Aldrich) est conservé en boîte à gants et utilisé sans purification particulière. Le *s*-butyl lithium (Sigma-Aldrich, 1,4M dans le cyclohexane) est filtré sous vide avant utilisation. La benzophénone (Sigma-Aldrich) est sublimée et conservée sous vide à température ambiante.

Le chloropropyle de diméthylamine (Sigma-Aldrich, sous forme acide) est d'abord mis à réagir avec une solution de soude dans de l'eau. Une phase organique apparaît et une extraction liquide-liquide avec de l'éther permet de la récupérer. Le chloropropyle de diméthylamine est ensuite séché sur sulfate de magnésium, puis sur hydrure de calcium sous vide. Il est distillé sur paroi froide avant utilisation.

Le triméthylaluminium (TMA) (Sigma-Aldrich, 2M dans l'heptane), le méthylaluminoxane (MAO) (Sigma-Aldrich, 10%_m dans le toluène) et le triisobutylaluminium (TiBA) (Sigma-Aldrich, 1M dans le toluène) sont transférés dans le milieu réactionnel à la seringue sous flux d'argon.

Le catalyseur (Ind)₂ZrCl₂ (Strem, 97%) est utilisé sans purification et stocké en boîte à gants. Le catalyseur MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ a été synthétisé suivant la méthode couramment décrite dans la littérature (*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728 (1999)). Le catalyseur (α-diimine)nickel(II) a été synthétisé suivant la méthode couramment décrite dans la littérature (*J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996)).

Les prélèvements des catalyseurs s'effectuent par pesée, directement en boîte à gants où ils sont stockés. Avant utilisation, ils sont mis sous vide et sous agitation pendant au moins une heure.

L'éthylène (Air Liquide) est séché par passage à travers deux colonnes de tamis (13X et 3A).

Les autres réactifs et solvants sont utilisés directement sous leur forme commerciale.

II – Synthèse des supports

II.1 – Synthèse du PI-Φ₂OH

Un ballon flammé de 100 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec 40 ml de cyclohexane, du *s*-butyl lithium (1,67 ml, 0,002 mol) et d'isoprène (5,9 ml). Le ballon est ensuite immergé dans un bain d'huile à 50 °C pour 2h. Une solution (1M) de benzophénone est ajoutée (4ml, 0,004 mol) et le mélange est laissé à 50 °C pendant la nuit. La réaction est terminée par un ajout d'un peu de méthanol dégazé. Le polymère est ensuite précipité dans 500 ml de méthanol puis dans 500 ml d'éthanol à 30°C afin d'enlever l'excès de benzophénone qui n'a pas réagi. Le polymère est alors mis sous vide dynamique, à température ambiante, pendant 48h. Enfin le polymère est conservé à -20 °C à l'abri de la lumière.

II.2 – Synthèse du PI-*b*-PMMA

II.2.1 – Synthèse avec éther couronne

Un ballon flammé de 250 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec du potassium (0,117 g, 0,003 mol) que l'on place dans la cavité prévue afin de réaliser un miroir. Dans un autre ballon, du 18-couronne-6 (0,792 g, 0,003 mol) est introduit avec du THF (20 ml). Une fois le miroir réalisé, la solution d'éther couronne est ajoutée sur le miroir. La solution vire progressivement vers un bleu roi, puis est filtrée sous vide pour enlever les morceaux de potassium qui n'ont pas réagi. Un ballon flammé de 250 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec du THF (50 ml) à 10°C, et avec la solution d'amorceur. L'isoprène est ajouté doucement (6 ml) puis laissé à réagir pendant 1h. Ensuite, le méthacrylate de méthyle est ajouté doucement (1,6 ml) et laissé à réagir pendant 1h. La réaction est terminée par un ajout d'un peu de méthanol dégazé. Le polymère est ensuite précipité dans du méthanol. Enfin, il est mis sous vide dynamique, à température ambiante pendant 48h, puis est conservé à -20 °C à l'abri de la lumière.

II.2.2 – Synthèse « classique »

Un ballon flammé de 100 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec 40 ml de cyclohexane, du *s*-butyl lithium (1,07 ml, 0,015 mol) et de l'isoprène (5,5 ml). Le ballon est alors immergé dans un bain d'huile à 50 °C pour 2h. Le cyclohexane est tiré sous vide, du THF (40 ml) est introduit et le milieu est refroidi à -78 °C dans un bain d'éthanol. Le DPE (3eq, 0,8ml) est ajouté et la réaction est laissée pendant 2h. Puis le méthacrylate de méthyle (1,12 ml) est ajouté et laissé à réagir pendant 4h. La réaction est terminée par un ajout d'un peu de méthanol dégazé. Le polymère est précipité dans du méthanol. Enfin, il est mis sous vide dynamique, à température ambiante pendant 48h, puis est conservé à -20 °C à l'abri de la lumière.

II.3 – Synthèse du PI-*b*-PEO

Un ballon flammé de 100 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec 40 ml de cyclohexane, du *s*-butyl lithium (1,67 ml, 0,002 mol) et de l'isoprène (5,88 ml). Le ballon est alors immergé dans un bain d'huile à 50 °C pour 2h, puis est refroidi à 5°C. De l'oxyde d'éthylène est ajouté en excès et laissé à réagir pendant 1h. Le polymère est ensuite précipité dans 500 ml de méthanol et mis sous vide dynamique, à température ambiante, pendant 48h. Le PI-OH obtenu est lyophilisé durant une nuit, avec du dioxane. Du 1,3-diisopropyl-imidazole carbène (10% mol) est alors ajouté en boîte à gants. Le solvant, 50 ml

de THF, puis l'oxyde d'éthylène sont introduits dans le ballon de 100 ml. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 jours à 50 °C. Le polymère est ensuite précipité dans 500 ml de méthanol et mis sous vide dynamique, à température ambiante, pendant 48h. Enfin, le polymère est conservé à -20 °C à l'abri de la lumière.

II.4 – Synthèse du [PI-NMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

Un ballon flammé de 100 ml, équipé d'un barreau aimanté, est rempli avec 40 ml de cyclohexane, du *s*-butyl lithium (1,67 ml, 0,002 mol) et de l'isoprène (5,88 ml). Le ballon est alors immergé dans un bain d'huile à 50 °C pour 2h. Du diphényléthylène est ajouté (0,7 ml, 0,004 mol) puis laissé à réagir une nuit à 50°C, pendant laquelle une couleur rouge apparaît. Ensuite du chloropropyle de diméthylamine est introduit (0,006 mol, 0,8 ml) dans le ballon et laissé sous agitation jusqu'à complète décoloration. Le polymère est précipité dans 500 ml de méthanol et mis sous vide dynamique, à température ambiante, pendant 48h.

Le PI-NMe₂ (0,8g, $6,15 \times 10^{-4}$ mol) est mis dans un ballon puis lyophilisé à l'aide de dioxane pendant une nuit. Du tetrakis(perfluorophenyl)borate de *N,N*-diméthylbenzènaminium (1,5eq, 0,7395g, $9,23 \times 10^{-4}$ mol) est introduit dans le ballon, en boîte à gants. Du dichlorométhane sec est ensuite ajouté dans le ballon et le mélange est laissé sous agitation pendant 1h30. Le dichlorométhane est évaporé sous vide et de l'heptane sec est ajouté. La solution est laissée sous agitation puis filtrée sous vide. L'heptane est alors évaporé sous vide pendant 48h et le polymère fonctionnalisé est récupéré en boîte à gants et conservé dans celle-ci.

III – Polymérisation de l'éthylène

III.1 – Calcul du nombre de moles de MAO pour le MAO commercial

Le MAO commercial est dissous dans le toluène à 10% en masse. Cela signifie que dans 100 mL de solution, sont dissous 10 g de MAO. Le motif de répétition du MAO [-Al(Me)O-] ayant une masse molaire de 58 g/mol, la concentration en MAO est égale à (10/58)/0,1 soit 1,724 mol/L.

III.2 – Utilisation du PI-Φ₂OH comme support

Le PI-Φ₂OH (30 mg) est introduit dans un Schlenk et lyophilisé durant une nuit avec du dioxane. De l'heptane sec (30 ml) et l'activateur (TMA ou MAO) sont ensuite ajoutés sous

flux d'argon. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à 65 °C puis refroidi à température ambiante.

III.3 – Utilisation du PI-*b*-PMMA et du PI-*b*-PEO comme support

Le PI-*b*-PMMA (ou PI-*b*-PEO) est introduit dans le schlenk avec du dichlorométhane, fraîchement distillé sur hydrure de calcium. Le schlenk est mis sous vide dynamique pendant 1h, puis le MAO est introduit sous flux d'argon. Du toluène sec est introduit afin d'obtenir un volume total de 1ml de solution. Cette solution est mise sous agitation pendant une demi-heure et de l'heptane (30 ml) est rapidement ajouté. Le mélange est de nouveau laissé sous agitation une demi-heure.

III.4 – Utilisation du [PI-NMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ comme support

Le [PI-NMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ est introduit dans le schlenk en boîte à gants, puis du dichlorométhane, fraîchement distillé sur hydrure de calcium, est ajouté. Après une demi-heure sous agitation, l'heptane est introduit rapidement toujours sous agitation. Puis 0,1 ml de TiBA est additionné.

III.5 – Polymérisation de l'éthylène

Le Schlenk contenant la solution est placé sous un balayage d'éthylène, sous agitation à 30°C pendant 15 minutes, afin d'éliminer l'argon. La polymérisation est amorcée par l'ajout du catalyseur en solution dans le toluène. Au bout d'une heure (ou moins), la polymérisation est stoppée par ajout d'éthanol acidifié. Pour une meilleure précipitation du polymère, de l'éthanol est alors ajouté dans le tube de Schlenk. Le polyéthylène est ensuite filtré, et séché sous vide. L'activité est mesurée en fonction de la masse de polyéthylène récupéré, de la pression d'éthylène et du temps de polymérisation, et est exprimée en Kg PE/(mol Cata heure bar).

IV – Techniques de caractérisation

IV.1 – Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) a été réalisée à l'aide d'un appareil Brüker série AC 400 à 400 MHz à température ambiante. Les analyses faisant intervenir des dérivés aluminiques sont réalisées dans des tubes hermétiques de 5 mm de diamètre.

IV.2 – Chromatographie d'exclusion stérique

Les chromatogrammes SEC des polystyrènes ont été enregistrés avec un appareil de type VARIAN muni de quatre colonnes TSK (G2000 HXL, G3000 HXL, G4000 HXL et G5000 HXL) et d'une double détection réfractométrie différentielle / spectroscopie UV. Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante et l'étalonnage a été réalisé à partir de polyisoprènes standards.

Les échantillons de polyéthylène ont été analysés par M. Olivier Boyron au Laboratoire de Chimie des Procédés de Polymérisation (ESCPE, Lyon). Ceux-ci sont mis en solution dans le TCB à environ 1 mg/ml. Les échantillons sont dissous à 150°C sur un appareil de préparation à haute température (PL-SP260), commercialisé par Polymer Laboratories, pendant environ 2 heures. Après agitation mécanique les échantillons sont éventuellement filtrés à 1 µm. Ils sont alors injectés à l'aide d'un passeur d'échantillons sur les colonnes de chromatographie d'exclusion stérique. Les analyses sont effectuées sur un ensemble WATERS GPCV2000 équipé d'un réfractomètre et d'un viscosimètre. L'ensemble est thermostaté à 150°C. Un PC pilote l'ensemble et traite les résultats au moyen d'un logiciel : « Millennium32 » version 4.00 de chez Waters Corporation. Le jeu de colonnes utilisé comprend une pré-colonne (PLgel Olexis Guard 7.5x50mm) suivie de trois colonnes, hautes températures, montées en série (PLgel Olexis Guard 7.5x300mm) dont la gamme de masses molaires est de 500 à 7 000 000 (PS). La phase mobile est du TCB à 150°C à un débit de 1 ml/min. Le solvant est stabilisé par du butylhydroxytoluol, à raison de 0,2 g/l.

IV.3 – Diffusion de la lumière

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées à 30°C grâce à un bain thermostaté. Les solutions analysées ont été préparées selon le protocole correspondant à la polymérisation. Les solvants ont été filtrés à travers des filtres de 0,1 µm. Les mesures de dynamique ont été effectuées à différents angles ($40^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$). Les fonctions de corrélation ont été traitées par la méthode CONTIN. Le programme utilisé pour ces traitements est le logiciel d'acquisition et de contrôle d'ALV: ALV-5000E.

IV.4 – Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de type JEOL JSM 2500. Les échantillons sont déposés sur le plot et maintenus grâce à du scotch en cuivre double face.

IV.5 – Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les spectres ont été réalisés par le CESAMO (Bordeaux, France) sur un appareil de type Spectromètre de masse Voyager (Applied Biosystems). L'instrument est équipé par un laser pulsé N₂ (337 nm). La matrice utilisée était du 2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitrile (DCTB). Une solution contenant de l'argent (I) a également été parfois utilisée.

IV.6 – Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil de type Brüker Tensor 27 en transmission sur par réflexion totale atténuée (ATR) sur un cristal de ZnSe. L'échantillon est dissous dans du dichlorométhane puis déposé sur le cristal. Le solvant est retiré par un balayage à l'azote.

IV.7 – Analyse Enthalpique Différentielle

Les thermogrammes obtenus par Analyse Enthalpique Différentielle ont été mesurés sur un appareil de type Q100 de TA instruments. Les mesures ont été conduites à une vitesse de 10 °C min⁻¹.

IV.8 – Diffusion Dynamique de la lumière

Il existe deux types de diffusion de la lumière : la diffusion statique dite aussi diffusion élastique et la diffusion dynamique qualifiée aussi de quasi-élastique. La première est basée sur la mesure de l'intensité moyenne, elle néglige les fluctuations temporelles et repose sur l'analyse des fluctuations spatiales. La seconde traite de l'évolution de l'intensité dans le temps, elle permet d'accéder à la fonction de corrélation temporelle des fluctuations de concentration dues au mouvement des particules de la solution étudiée. Nous ne développerons que cette dernière technique. En effet, c'est cette méthode qui a été utilisée pour caractériser nos échantillons dans ce travail.

La diffusion dynamique permet de mesurer les temps de relaxation des particules en présence et de remonter ainsi à leur coefficient de diffusion. Cependant, les informations

dynamiques ne sont pas mesurées directement. Expérimentalement, le paramètre accessible est la fonction d'auto-corrélation $g^2(q,t)$ de l'intensité diffusée, mesuré à un angle θ donné, c'est à dire pour une valeur du vecteur d'onde q ($q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$). Cette fonction $g^2(q,t)$ est directement liée, par la relation de Siegert, à $g^1(q,t)$ qui est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation.

$$g^2(q,t) = 1 + \beta |g^1(q,t)|^2$$

En conséquence, connaissant $g^2(q,t)$, le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde q . Si pour des solutions de macromolécules monodisperses, la fonction d'auto-corrélation peut être décrite par une simple exponentielle:

$$g^1(q,t) = Ae^{-\Gamma t}$$

Lorsque deux modes dynamiques apparaissent, une double exponentielle est alors nécessaire pour décrire $g^2(q,t)$.

$$g^2(q,t) = a + b |A_1 e^{-\Gamma_1 t} + A_2 e^{-\Gamma_2 t}|^2$$

avec Γ_i les fréquences de relaxation de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle donné, c'est à dire pour q (avec $\Gamma_i = 1/\tau_i$ où τ_i est le temps de relaxation de l'espèce i).

Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants.²¹³ On développe la fonction d'auto-corrélation en puissance de t en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln(g^1(q,t))_{t \rightarrow 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \dots$$

Les coefficients Γ_n sont appelés cumulants. Pour une solution idéale monodisperse, le développement s'arrête au terme linéaire du premier cumulant Γ_1 . Pour une solution « polydisperse », le premier cumulant Γ_1 donne la valeur moyenne de la fréquence de relaxation tandis que le deuxième cumulant Γ_2 donne l'écart type de la distribution des fréquences de relaxation. Le degré de dispersité est obtenu par le rapport Γ_2/Γ_1 .

Enfin, l'approche la plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode CONTIN, développée par Provencher. Elle présente l'avantage de ne pas imposer initialement de contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle et permet d'évaluer la distribution des tailles hydrodynamiques. Ainsi, si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-lorentzienne, alors $g^1(q,t)$ peut se mettre sous la forme :

$$g^1(q, t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma$$

où $G(\Gamma)$ représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et Γ l'amplitude de la décroissance. Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où le rapport des fréquences est supérieur à 5. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements).

La mesure de la fréquence de relaxation Γ n'est cependant pas une information dynamique en soi. Il faut la relier à un coefficient de diffusion d'objets. Ainsi pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en particules, chaque temps de relaxation τ ($1/\Gamma$) est associé à un coefficient de diffusion apparent D par la relation de Fick :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2}$$

Le temps de relaxation dépend aussi de la concentration de la solution étudiée. La valeur du coefficient d'auto-diffusion D_0 est obtenue en prenant en compte la dépendance du coefficient de diffusion D avec la concentration (C) et du vecteur d'onde (q) selon l'expression :

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D_0(1 + AC + \dots)(1 + Bq^2 + \dots)$$

où A et B sont des paramètres caractéristiques propres au système. Le coefficient D_0 est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. Dans le cadre d'un modèle où les macromolécules sont assimilées à des « sphères dures », diffusant dans un

milieu de viscosité η_0 , ce paramètre D_0 permet de déterminer le rayon hydrodynamique R_H des objets diffusants, en régime dilué, grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_b T}{6\pi\eta_0 D_0}$$

avec $k_b T$ le facteur d'énergie de Boltzman. En régime dilué, la viscosité η_0 du milieu est considérée égale à la viscosité du solvant.

IV.9 – Analyses Mécaniques Dynamiques (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques ont été conduites sur un appareil de type Thermal Analysis RSA 3 en utilisant une géométrie cylindrique. Les mesures ont été effectuées sur une plage de température comprise entre -140 et 150 °C en évoluant à une vitesse de 10 °C/min, sous un flux d'azote et à la fréquence de 1 Hz. L'échantillon a été mis en forme de pastille par fonte dans un moule.