



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **15 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **CORDIER Astrid**

Titre de la thèse : « *Oligomérisation et polymérisation de l'éthylène par des catalyseurs au titane de type phenoxy-imine* ».



Résumé

L'hexène-1 est une des oléfines les plus importantes puisqu'elle est principalement utilisée comme comonomère pour la production de polyéthylènes (HDPE, LLDPE), matériaux aux diverses applications à l'échelle mondiale. Dans le domaine de la trimérisation sélective de l'éthylène par voie catalytique, quelques complexes de titane portant un ligand phenoxy-imine tridente (SFI) et activé par le méthylaluminoxane (MAO) sont les plus actifs et sélectifs parmi les systèmes au titane. Néanmoins, la polymérisation de l'éthylène est une réaction secondaire inhérente à ces systèmes. Même si cette production de polymère impacte à la fois la sélectivité et le procédé de trimérisation, peu d'études sont focalisées sur la rationalisation de cette réaction indésirable. Pour répondre à cette problématique, ce projet s'est appuyé sur une stratégie originale qui consiste à analyser le polymère pour récolter des informations sur le catalyseur. Dans un premier temps, le comportement du système catalytique (activité, sélectivité) a été étudié sur une large gamme de température (26-80 °C). Il a été prouvé que ce système est le plus actif et sélectif en hexène-1 à basse température (30-40 °C) mais produit d'autant plus de polymère que la température est haute ($T > 49$ °C). En combinant des techniques d'analyses classiques (SEC, RMN, DSC) et plus avancées (CEF, SIST, rhéologie), il a été observé que tous les polyéthylènes obtenus entre 26 et 80 °C sont de haute masse molaire (10^{5-6} g mol⁻¹) et contiennent un faible taux de branchement (< 1 mol %). Ces éléments démontrent que l'espèce active en polymérisation a une faible capacité d'incorporation de l'hexène-1 et engendre peu de réactions de transfert. De plus, l'élargissement des distributions de masse molaire à haute température ($\bar{\nu} > 2$) témoignent de l'évolution d'un système de polymérisation de mono-site vers multi-site. Par la suite, des études cinétiques ont révélé que quelle que soit la température, la production de polyéthylène est continue pendant la réaction et ce dès les premiers instants de la réaction. Pour étudier le comportement du système SFI, les conditions des tests catalytiques ont été modifiées (ajout d'hexène-1, d'hydrogène, prémélange avec le MAO ou emploi du TMA comme co-catalyseur). Dans tous les cas, l'activité et/ou la sélectivité en hexène-1 en sont impactés. En étudiant les potentielles voies menant à la formation d'espèces polymérisantes, les principaux paramètres impliqués dans ces réactions sont la température et le MAO. Concernant les réactions induites par le co-catalyseur, une espèce active « $TiMe_x^+$ » de type Ziegler-Natta ne portant plus de ligand, car potentiellement abstrait par le TMA, a été modélisée par le système $TiCl_4/MAO$. De plus, l'hypothèse d'une réduction partielle au Ti^{III} a été vérifiée en testant le système $(FI)Ti^{III}Cl_2/MAO$. Ces deux hypothèses s'avèrent peu probables

puisque les performances catalytiques de ces systèmes ne permettent pas d'expliquer la quantité de polymère obtenues avec (FI)Ti^{IV}Cl₃/MAO. Par la suite, la formation d'une espèce de polymérisation par modification thermique du complexe (FI)TiCl₃ a été mise en évidence. Cette espèce portant un ligand tridentate de type [O⁻,N,O⁻] présente une réponse à l'hexène-1 similaire au système SFI mais ses faibles performances catalytiques montrent qu'il ne s'agit pas de l'espèce de polymérisation principale dans le système SFI. Finalement, même si le catalyseur de polymérisation n'a pas été clairement identifié dans cette étude, ce projet a permis d'orienter de futures recherches en ciblant les paramètres clés à étudier pour expliquer la formation de cette espèce secondaire.