



# CHIMIE DES POLYMERES

« Catalyse » en Polymérisation

V. Monteil (C2P2 – Lyon)

ANF Science des Polymères

12/11/2014 LE MANS

# CATALYSE DE POLYMERISATION (CP) EN FRANCE ANALYSE THEMATIQUE



## *POLYMERISATION EN CHAINE*

- **CP des monomères vinyliques** (oléfines, dioléfines...)
- **CP par ouverture de cycle: ROP** hétérocycles, ROMP...
- Utilisation des métaux de transition pour d'autres chimies de polymérisations (ex: ionique, radicalaire contrôlée)

## *POLYMERISATION PAR ETAPE*

- Polycondensations, Polyadditions, Réticulations...
- Remplacement des métaux toxiques et /ou stratégiques !

# CATALYSE DE POLYMERISATION (CP) EN FRANCE ANALYSE THEMATIQUE



## *CATALYSE PAR DES METAUX DE TRANSITION (MT)*

- Catalyse homogène (monosite) / catalyse hétérogène (multisite)...
- Chimie de coordination / Chimie organométallique / Compréhension Mécanismes / Spectroscopies / Chimie théorique
- Interface Chimie / Procédé
- « Vraie » catalyse / « Fausse » catalyse (amorçage par MT)
- Chimies hybrides (ex: catalyse + radicalaire...)

*ORGANOCATALYSE vs CATALYSE par MT*

*OLIGO vs POLYMERISATION*

# Les forces nationales



- Les piliers nationaux

- C2P2 Villeurbanne

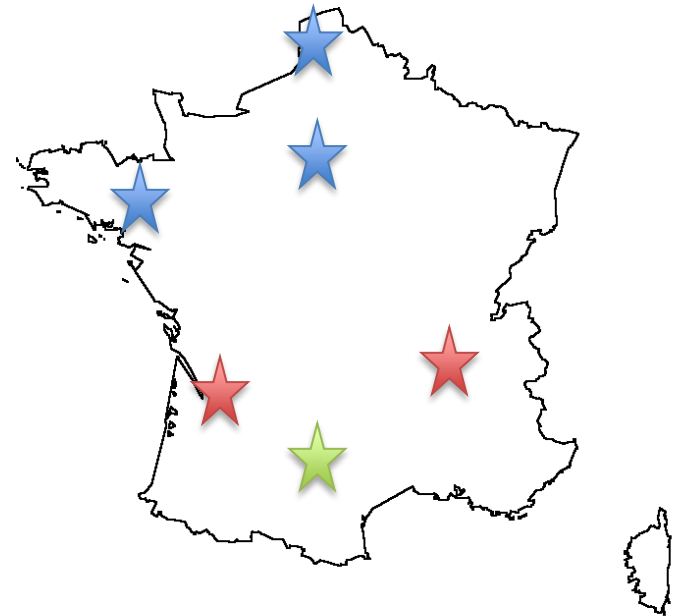
- LCPO Bordeaux

- UCCS Lille

- I SC Rennes

- IRCP Paris

- LHFA Toulouse



# Les forces nationales

- **C2P2 Villeurbanne (2 équipes CPP et COMS)**

- centré sur les **grands polymères industriels** (PE, PP, copolymères, Polydiènes, Polyesters, Polyamides, Silicones...) mais aussi sur les **polymères de spécialité** (EBR, copos polaires...)

- grandes catalyses industrielles (Ziegler-Natta, Phillips, métallocènes...; polyesterifications, réticulation silicones...)

- **ensemble de la chaîne de connaissances de la synthèse du catalyseur au procédé de polymérisation**

-**Ouverture** dans la période récente sur:

- **Interface avec COMS** (Catalyse monosite supportée, Phillips...)

- chimies **hybrides** (radicalaire / catalyse, radicalaire éthylène)

- **architectures** (fonctionnalisation, copos blocs, supraPE...)

- **chimie « durable »**: CO<sub>2</sub>, monomères biossourcés / milieux de polymérisation non conventionnels / remplacement des catalyseurs toxiques et/ou stratégiques...

CPP: McKenna, Boisson, Monteil, Raynaud, (D'Agosto)

COMS: Taoufik, Quadrelli

~ 5-7 chercheurs



# Les forces nationales

- **LCPO Bordeaux**



- Culture historique sur les polyoléfinés, sur la catalyse ZN, les polymérisations ioniques ...

- **Positionnement du LCPO en catalyse a évolué :**

- Catalyse sans métaux:

- **organocatalyse** (carbenes NHC...)

application en ROP, GTP, polym. par étapes, PILs...

Taton

- **chimie bioinspirée** / catalyse enzymatique

Peruch

- Utilisation de métaux en **anionique / polymérisations par étapes** (polystyrènes, polydiènes, polyéthers, polyesters, polyamides...)

Carlotti

- **milieux dispersés aqueux** (ROMP, ATRP...)

Heroguez

- catalyse de polymérisation des monomères biosourcés (ADMET...) **Cramail**

~ 6 chercheurs

# Les forces nationales

- UCCS Lille

(équipe catalyse de polymérisation)

Visseaux / Zinck

- **Laboratoire de Catalyse** avec activités anciennes en catalyse de polymérisation (**Mortreux** / Carpentier)...
- **Catalyse par les terres rares** pour la polym des oléfines et des diènes conjugués, ROP lactones.
- **Chain Catalysis Transfer Polymerization (CCTP)** pour la synthèse de copolymères à bloc (oléfines, diènes...)
- Catalyse sur MOFs
- Organocatalyse

~ 6 chercheurs



# Les forces nationales

- I SC Rennes

(équipe Catalyse , Organométalliques et Polymères)

Guillaume / Carpentier

- Synthèse de complexes métalliques très oxophiles (groupes 3 (Ln) et 4 (Ti, Zr), groupes 2, 12 (Zn) et 13 (Al, In) pour une **catalyse monosite de polymérisation**
- **Chimie de coordination** / organométallique: complexes neutres/cationiques avec ligands multidentates sans ligands Cp
- (Co)polymérisation stéréosélective d'oléfines, de styréniques et de diènes conjugués par métallocènes / post-métallocènes
- **ROP d'hétérocycles** biossourcés (lactones, lactides, carbonates cycliques...) – polymérisation « immortelle » vivante - accès à des architectures complexes

~ 4 chercheurs





# Les forces nationales

- IRCP Paris

(équipe Chimie organométallique, Catalyse)

Thomas



- Synthèse de complexes organométalliques (terres rares, groupe principal) pour **ROP stéréosélective d'hétérocycles** (lactone, lactides...), GTP méthacrylates...
- Catalyse homogène / homogène supporté
- Catalyse tandem

~ 5 chercheurs

# Les forces nationales

- LHFA Toulouse ( 2 équipes)

- Equipe LPBP (Bourissou / Martin-Vaca)

- développement de systèmes d'organocatalyse pour ROP hétérocycles (lactones, lactides...)

- synthèse de monomères, polymères biodégradables

- catalyse de polymérisation à l'or (Au)?

- ~ 5 chercheurs

- Equipe COIH (Baceiredo/Kato)

- Organocatalyse par carbènes NHC, organophosphorés  
application en réticulation silicones, PUs..

- NEWSILICON: ERC Kato / chimie de coordination du Si(II) par analogie avec MT

- ~ 3 chercheurs



# Les forces nationales

- Les autres sites

- Organométallique / Métathèse / ROP

- IMM Le Mans ([L. Fontaine](#)) ROMP / ATRP

- LCC Toulouse ([C. Bonduelle](#)) ROP / chimie bioinspirée

- ICMUB Dijon ([J-C. Hierso](#)) chimie de coordination ...

- Polycondensations / Polyadditions

- ICG Montpellier (organocatalyse, CO<sub>2</sub> ...[S. Caillol](#))

- LCP Paris ([A. Fradet](#)) ...

- Interface avec Radicalaire contrôlé

- LCC Toulouse ([R. Poli](#)) OMRP / ATRP ...

- Interface ionique /catalyse?

- IMP Villeurbanne (cationique, [F. Ganachaud](#))

- ICS Strasbourg (ROP, [P. Lutz](#)) ...

- **Oligo vs Poly**

- IFPEN (groupe [H. Olivier-Bourbigou](#)...)



# Les thématiques phares actuelles (international)



- Thématiques bien installées
  - Polyoléfines et copolymères (du ZN à post-métallocènes, stéréosélectivité, CCTP, mécanismes?)
  - Copolymérisation oléfines polaires (inclus CO)
  - Elastomères polydiènes, EBR
  - ROMP, ADMET (métathèse)
  - Copolymérisation hétérocycles / CO ou CO<sub>2</sub>
  - ROP hétérocycles (dont organocatalyse)
  - Polycondensations / Polyadditions (catalyse transestérification, réticulation...)

# Les compétiteurs internationaux

- Les labos/personnes de référence à l'étranger

Quelques domaines choisis...

- *Polym. catalytique oléfines par MT:*

(groupes industriels)

Dutch Polymer Institute (DPI)

R. Muelhaupt (D) / Mecking (D) / Busico (IT) / Zechina (It) / Cavallo (IT) / Nozaki (JP) / Terano (JP) / Fujita (JP) / Jordan (US) / Marks (US) / McDaniel (US)...

- *Métathèse:*

Grubbs (US), Buchmeiser (D), Schrock (US), Hillmyer (US), Wagener (US), Meier (D), Kiessling (US), Stelzer (Aut)...

- *ROP:*

Endo (JP), Hedrick (US), Waymouth (US), Coates (US), Dubois (Bel), Hillmyer, Albertsson (SW)...*littérature très abondante*



# Les thématiques phares actuelles (international)

- Thématiques en émergence / tendances



- Challenge polarité en Polyoléfines / Polydiènes
- Architectures (*OBC, PE (di)fonctionnelles...*)
- Chimie du C1 : incorporation CO<sub>2</sub>, polyméthylènes...Fischer – Tropsch (H<sub>2</sub>+CO)...
- Chimie du C2 vs C3/C4 (*conséquence gaz de schiste US*)
- Catalyse hybride / tandem /duale /latente (métal- et organo-catalyse)
- Remplacement des catalyseurs toxiques et/ou stratégiques
- Défi des monomères biosourcés (plus oxygénés, plus polaires, moins bien définis...)
- Milieux non conventionnels (supercritique, aqueux, LI...)

# Les thématiques phares actuelles

- Domaines peu (ou pas) travaillés en France



- Catalyses hétérogènes multisites

- Catalyses hybrides / tandem...

- Copos hétérocycles / CO ou CO<sub>2</sub>

- Chimie du CO<sub>2</sub> en polymérisation

  - (1 recrutement CR2 en 2012) / ITE IDEEL ?*

- Métathèse en polymérisation?

- Interface catalyse petites molécules / catalyse polymérisation

# Point de vue sur la situation en France



- Tous les acteurs sont dans la compétition internationale
- Peu d'équipes très spécialisées (ROP, catalyse monosite) avec des effectifs limités
- Disproportion tonnage polymères / activités de recherche: beaucoup de ROP!
- Des domaines à plus explorer: CO<sub>2</sub> / catalyses hybrides...
- Pas assez de prise en compte du procédé
- Pas assez de prise en compte des aspects matériaux à la synthèse (dont mise en forme)
- Pas assez d'interactions catalyse petites molécules / catalyse polymérisation



# Défis à relever à long terme



- **Abattre les frontières:**

Catalyse homogène (mono site) / catalyse hétérogène (multisite)

Organocatalyse / Catalyse métallique

Monomères biosourcés vs fossiles

- **Travailler aux interfaces** / développer des chimies hybrides / bioinspirées (métaux + organique)...

- **Exemples:**

- Copolymérisation oléfines / CO<sub>2</sub>

- Organocatalyse des monomères vinyliques (oléfines...)

- Chimie macromoléculaire de précision (architectures...) de tous les monomères utilisant différentes chimies