




## CARACTERISATION DES POLYETHYLENES : DES TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT THERMIQUE A LA SPECTROMETRIE

Il y a un siècle, en 1920, Staudinger a démontré l'existence de « longues molécules » qu'il décrivait comme des chaînes constituées d'unités moléculaires répétitives liées par des liaisons covalentes.<sup>[1]</sup> Ses travaux pionniers, récompensés par le prix Nobel de chimie en 1954,<sup>[2]</sup> ont conduit à de nombreuses avancées. Aujourd'hui, les polymères forment l'un des groupes de matériaux les plus attractifs grâce à leurs propriétés polyvalentes et uniques qui les rendent omniprésents dans notre vie quotidienne. Ils ont des atouts indéniables qui permettent à la société de répondre à de multiples défis et sont encore au cœur de nombreuses innovations.

En particulier, l'industrie des polyoléfines a évolué de façon spectaculaire. Aujourd'hui, elle représente plus de 60% (170 millions de tonnes) de la production de plastique et progresse encore tous les ans de 4%.<sup>[3]</sup> Les polyoléfines sont constituées simplement d'atomes de carbone et d'hydrogène qui selon leurs organisations aboutissent à divers matériaux aux propriétés spécifiques. Plusieurs centaines de grades de polyoléfines, qui possèdent autant de propriétés variées, sont actuellement commercialisés.

Avec le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) est une classe majeure de polyoléfines. Il existe principalement trois types de PE regroupés selon leur densité (Table 1) : (1) Le PE haute densité (PEHD), (2) le PE basse densité (PEBD) présente une structure comprenant des ramifications longues et courtes (LCB et SCB) (3) et le PE basse densité linéaire (PEBDL) caractérisé par des ramifications courtes (SCB). Les LLDPE industriels sont issus de la copolymérisation d'éthylène avec une  $\alpha$ -oléfine par catalyse Ziegler-Natta.

Tableau 1 : Classification des polyéthylènes selon leurs structures.

Type de PE	PEHD	PEBDL	PEBD
Structure			

Les récents développements en chimie de polymérisation utilisant des catalyseurs mono-sites ont donné naissance à des systèmes catalytiques toujours plus performants. Ils permettent de contrôler finement la structure des chaînes de polymères via l'organisation des carbones et hydrogènes. Associés aux avancés en procédés de polymérisation avec l'utilisation de réacteurs multiples en cascade, ils ont conduit à la production directe de polyoléfines de performances.

Ces remarquables avancées représentent de grands défis pour la **caractérisation** de ces matériaux. Il est donc essentiel de développer des outils analytiques nouveaux pour explorer et comprendre ces

structures de plus en plus complexes. La détermination de la composition chimique moyenne, obtenue habituellement par la mesure de la densité et du « melt flow index » en milieu industriel ou par RMN en laboratoire de recherche, ne suffit plus. Il faut accéder à la **distribution** de composition chimique seulement accessible par des techniques de fractionnement thermique. Ce travail est axé sur le développement de méthodes basées sur ces techniques séparatives.

Pour mettre en place ces nouvelles méthodes, il a été nécessaire, dans un premier temps, de préparer nos propres étalons. Ainsi, 88 copolymères d'éthylène avec des  $\alpha$ -oléfines (propène, hexène, octène, octadécène et norbornène) ont été synthétisés en utilisant les complexes  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (Figure 1) et  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  activés par le méthylaluminoxane.

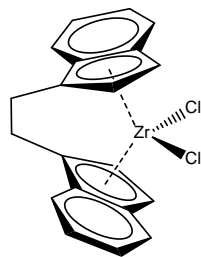


Figure 1 : Complexe  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  utilisé pour la synthèse de PEBDL

Ces catalyseurs ont permis la synthèse d'une large gamme de PEBDL (Figure 2) avec des compositions chimiques variées. Ces valeurs de compositions chimiques, ou teneur moyennes  $\alpha$ -oléfines, ont été déterminées par la RMN  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ .

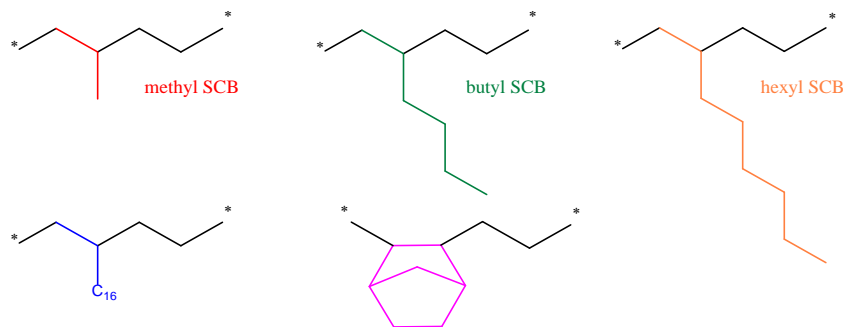


Figure 2 : Familles de copolymères synthétisés lors de cette étude

Les PE modèles ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) haute température et ont montré une distribution de masse molaire étroite comme attendu avec des catalyseurs mono-site. La SEC a été aussi utilisée pour mesurer le nombre de ramifications longues (LCB) présentes dans nos polymères modèles. Une approche originale, utilisant le détecteur viscosimétrique, a été proposée pour quantifier à la fois le LCB et le SCB dans les PEBDL.

Comme les copolymères préparés ont une composition chimique homogène, ils ont pu être utilisés pour étalonner les techniques de fractionnement thermique : TREF, CRYSTAF, CEF, TGIC et SGIC. Ces

travaux ont fourni des courbes d'étalonnage pour toutes les techniques de fractionnement existantes, pour différents types de comonomères et pour une large gamme de teneurs en  $\alpha$ -oléfines. Outre les étalonnages pour les  $\alpha$ -oléfines classiques (propylène, hexène et octène) des étalonnages ont été établis pour des copolymères avec des ramifications plus longues ( $C_{16}$ ) et des cycles (norbornène). Ils ont permis d'étudier l'effet de ces unités sur la cristallisation du polymère par DSC et par CEF. Ces courbes d'étalonnage sont rassemblées pour la première fois dans un travail unique. Elles sont, aujourd'hui, utilisées pour accéder à la distribution de composition chimique (CCD) de copolymères hétérogènes comme présenté en Figure 3.<sup>[4-6]</sup>

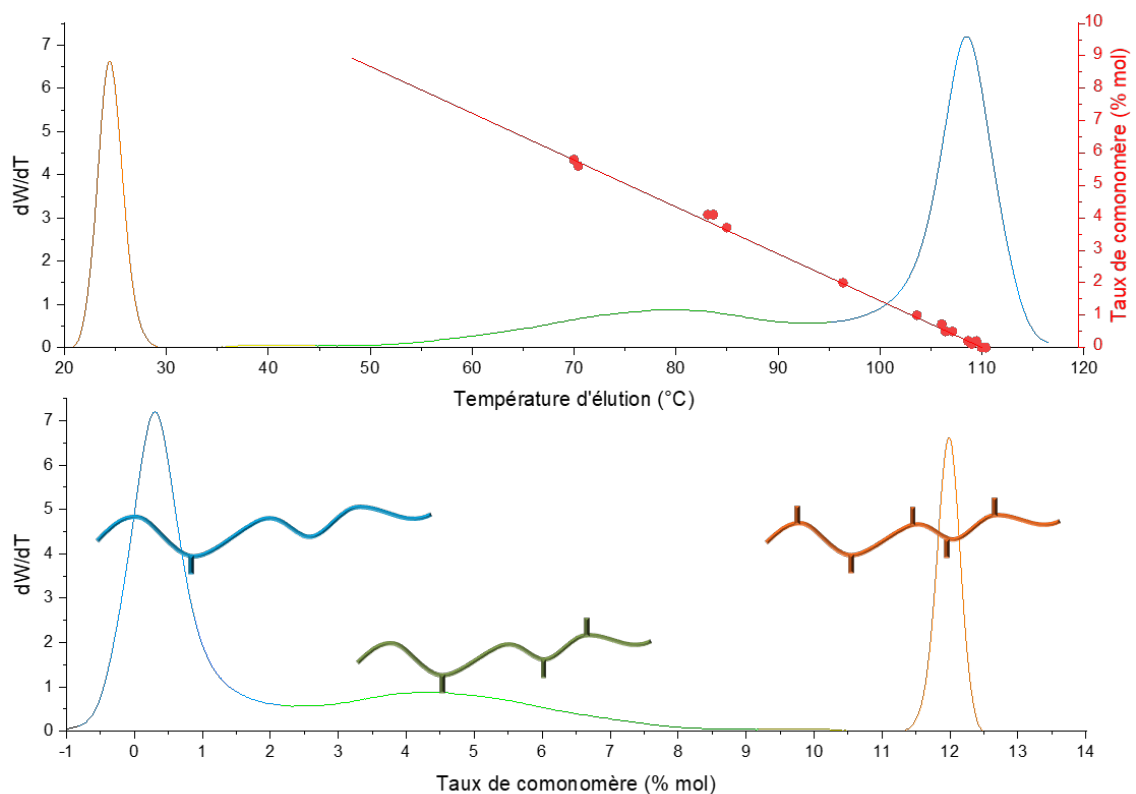


Figure 3 : Chromatogramme CEF pour un échantillon de composition chimique hétérogène (a) et distribution de composition chimique obtenue grâce aux étalonnages mis en place (b).

Les techniques de fractionnement sont indispensables pour accéder à la distribution en composition chimique des PEBDL. Ces techniques séparatives, tout comme l'analyse RMN, requièrent une mise en solution des échantillons ; ce qui pour les polyoléfines nécessitent l'utilisation de solvants toxiques (DCB, TCB, xylène) ainsi que des températures élevées (130°C à 150°C). Dans ce contexte de préparation des échantillons, il faut à la fois être vigilant sur la bonne mise en solution du polymère et éviter sa dégradation. Cette préparation délicate demande des temps d'analyse longs. Il est d'un réel intérêt de développer en parallèle des techniques rapides et simples pour accéder à la composition chimique moyenne.

Les PEBDL modèles ont ainsi pu être utilisés pour le développement de méthodes alternatives de mesure de la composition chimique basées sur la spectroscopie infrarouge (FTIR), technique utilisée depuis de nombreuses années pour la caractérisation des polyoléfines. Le développement de la chimiométrie, outil mathématique et statistique pour obtenir des informations à partir d'un grand nombre de données, permet une nouvelle approche dans l'exploitation des spectres obtenus. La chimiométrie permet d'atteindre des informations sur les polymères en observant l'ensemble des longueurs d'ondes significatives des informations recherchées. Nous avons montré qu'elle peut s'appliquer efficacement à la fois au moyen infrarouge et au proche infrarouge sur les PEBDL mais aussi sur d'autres copolymères (poly(éthylène-co-butadiène)) qui présentent des microstructures complexes. Nos polymères modèles ont ainsi servi à construire des méthodes chimiométriques, appliquées aux spectres IR, pour la prédiction de la teneur en comonomère dans des échantillons inconnus. Rapides, simples et sans préparation d'échantillons, ces méthodes chimiométriques ont montré leur potentiel pour caractériser les PE (Figure 4).<sup>[7, 8]</sup>

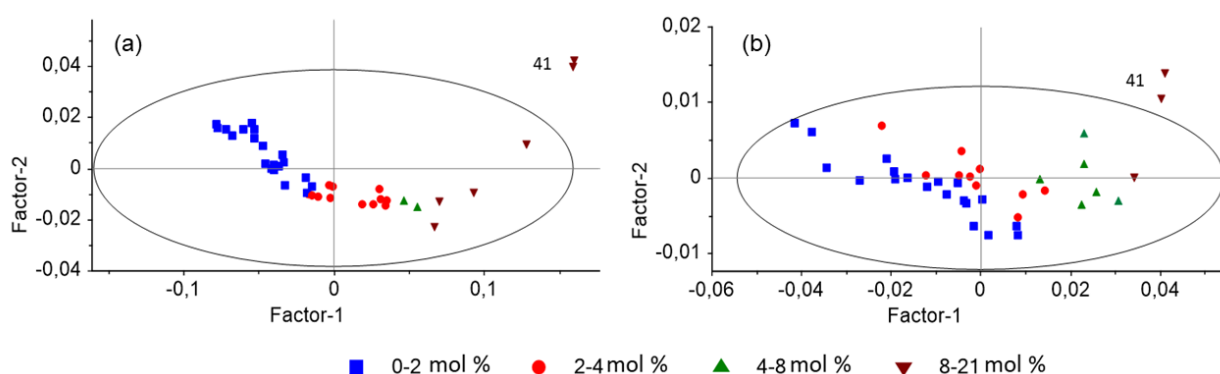


Figure 4 : Analyse en composantes principales (PCA, principal component analysis) pour un intervalle de confiance de 95% moyen infrarouge (a) et en proche infrarouge (b) pour des copolymères éthylène-hexène. Les échantillons ont été séparés de manière distincte en quatre groupes (bleu, rouge, vert et marron) en fonction de leur teneur en 1-hexène (en mol%).

Ce travail a montré d'une part l'apport unique des techniques séparatives de fractionnement thermique pour accéder à la distribution de compositions chimiques des polyoléfines et d'autre part la puissance de la spectrométrie pour obtenir rapidement la composition chimique moyenne des polyoléfines.

## REFERENCES

- [1] H. Staudinger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1920**, *53*, 1073.
- [2] *Chemical & Engineering News Archive* **1954**, *32*, 162.
- [3] T. J. Hutley, M. Ouederni, Springer International Publishing, Cham, 2016, p. 13.
- [4] E. Cossoul, L. Baverel, E. Martigny, T. Macko, C. Boisson, O. Boyron, *Macromol. Symp.* **2013**, *330*, 42.
- [5] R. Chitta, T. Macko, R. Bruell, C. Boisson, E. Cossoul, O. Boyron, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 721.
- [6] F. Brunel, O. Boyron, A. Clement, C. Boisson, *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*.
- [7] O. Boyron, M. Taam, C. Boisson, *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1900376.
- [8] O. Boyron, B. Macqueron, M. Taam, J. Thuilliez, C. Boisson, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700609.