



HAL
open science

Les polyoléfines : What else?

Vincent Monteil, Christophe Boisson

► **To cite this version:**

Vincent Monteil, Christophe Boisson. Les polyoléfines : What else?. L'Actualité Chimique, 2021, pp.64. hal-03382669

HAL Id: hal-03382669

<https://hal.science/hal-03382669>

Submitted on 18 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les polyoléfines : What else?

Vincent Monteil, Christophe Boisson

Résumé

Les polyoléfines sont la plus grande classe de matière plastique de par la combinaison d'un faible coût et de propriétés mécaniques remarquables. Elles rendent de grand service dans la vie de tous les jours dans les domaines de l'emballage, de l'automobile, du transport de fluides ou en médecine. Leurs utilisations variées permettent aux polyoléfines de contribuer largement aux exigences de développement durable via la réduction de la consommation d'énergie en particulier. Le succès des polyoléfines repose sur une activité de recherche innovante à la fois en chimie et procédés de polymérisation permettant d'accéder à de nouvelles propriétés et donc à de nouvelles applications où les polyoléfines remplacent d'autres matériaux. Au-delà de la synthèse des polyoléfines, le futur de ces polymères va s'inscrire de plus en plus dans une démarche d'économie circulaire en faisant appel à des bio-ressources, en développant leur écoconception ainsi que leur recyclage chimique et mécanique.

Mots clefs : Polyoléfines, Polyéthylène, Polypropylène, Ingénierie de la réaction, mélanges de polyoléfines, Economie Circulaire

Abstract

Polyolefins are the major class of plastics combining low production costs and outstanding mechanical properties. They are everywhere in our daily life with applications in advanced packaging, automotive industry, in fluid transport, or medicine. Based on their diverse uses they meet the demand of sustainable development via in particular the reduction of energy consumption. The success of polyolefins lies on an innovative research activity both in

chemistry and processes of polymerization. These researches have led to polymers with innovative properties and thus to new application where polyolefins have replaced other materials. Beyond the synthesis of polyolefins, the future of these polymers will integrate a circular economy model. This will lead to the use of bio-resources, the ecoconception and the mechanical and physical recycling of polyolefins.

Keywords : Polyolefins, Polyethylene, Polypropylene, reaction engineering, polyolefin blends, Circular Economy

Introduction aux polyoléfines

Les polyoléfines sont les polymères de commodité par excellence. Leur production annuelle avoisine les 170 millions de tonnes par an et leur progression annuelle autour de 3-4% pour les polyéthylènes et le polypropylène isotactique est remarquable. Cette famille représente à elle seule plus de 60% de la production de matière plastique.[1],[2] De façon simplifiée, on peut estimer qu'il existe quatre grandes classes de polyoléfines semi-cristallines qui sont le polypropylène isotactique (*i*PP), le polyéthylène de basse densité (PEBD), le polyéthylène de basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène haute densité (PEHD). La répartition à la fin des années 2010 de la production de polyoléfines est de l'ordre de 40% pour le *i*PP, 15% pour le PEBD, 18% pour le PEBDL et 27% pour le PEHD. Les polyéthylènes se différencient par la présence de ramifications courtes et longues qui vont impacter leur cristallinité et leurs propriétés d'usage (Figure 1).

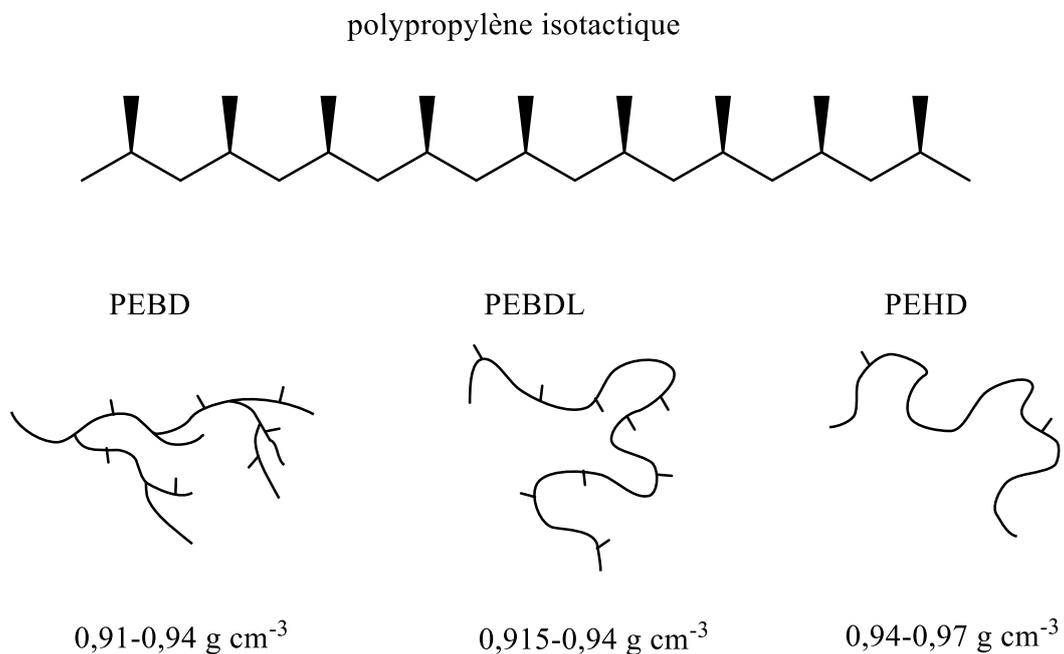


Figure 1. Représentation schématique d'un polypropylène isotactique et des trois grandes familles de polyéthylène.

Les polyoléfines sont produites par polymérisation radicalaire ou par catalyse de polymérisation. La polymérisation radicalaire de l'éthylène est un procédé très ancien

développé dès les années 30 par ICI. Les conditions de polymérisations sont extrêmes avec des pressions ($P > 1000$ bars) et des températures très élevées ($T > 150^{\circ}\text{C}$). Dans ces conditions des réactions de transfert intra- ou inter-moléculaires au polymère sont très fréquentes et en conséquence le polyéthylène obtenu est très ramifié donc moins cristallin et moins dense que les polyéthylènes obtenus par catalyse de polymérisation. C'est le cas du polyéthylène basse densité (PEBD). Des copolymères polaires sont également obtenus notamment des copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA) de compositions très variées. La catalyse de polymérisation a été développée dans les années 1950 autour des catalyses Phillips et Ziegler-Natta et permet de travailler dans des conditions de polymérisation beaucoup plus douces.[3] Ces catalyseurs dits conventionnels sont des catalyseurs solides et hétérogènes (sauf pour certains catalyseurs Ziegler-Natta qui sont utilisés en solution) et multi-sites. Ils sont très utilisés industriellement du fait de leurs spécificités. La catalyse Phillips à base de chrome est uniquement utilisée pour la polymérisation de l'éthylène et elle fonctionne sans cocatalyseur (contrairement à la catalyse Ziegler-Natta). Sa caractéristique est de permettre de produire des PEHD de très larges distributions de masses molaires avec des ramifications longues combinant facilité de mise en forme et propriétés originales. La catalyse Ziegler-Natta domine la synthèse des polyoléfines. Elle est utilisée pour la production des polyéthylènes (PEHD, PEBDL) ainsi que du polypropylène isotactique (*i*PP). Les catalyseurs modernes utilisés aujourd'hui sont toujours à base chlorure de titane activés par des composés organométalliques de l'aluminium mais plusieurs générations de catalyseur Ziegler-Natta se sont succédées depuis les travaux pionniers de Ziegler et Natta dans les années 1950. Ceci a permis d'améliorer la productivité des catalyseurs (les résidus de catalyseur à l'état de traces ne sont plus séparés du polymère), la sélectivité en particulier l'isospécificité de la polymérisation du propylène par des processus de sélection de sites actifs utilisant des bases de Lewis mais aussi d'améliorer la morphologie du solide catalytique, paramètre essentiel par garantir une croissance de particules de

polymères.[4] En complément des catalyseurs conventionnels, des catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines ont été développés à partir des années 1980-90. Les catalyseurs les plus connus à l'origine de cette révolution technologique sont les métallocènes (Schéma 1). Une chimie de ligands permet de maîtriser plus finement qu'en catalyse hétérogène multi-site le fonctionnement du catalyseur et donc d'accéder à un meilleur contrôle de la composition chimique des (co)polymères et donc de leurs propriétés.[3] Ces catalyseurs ou leurs mélanges sont utilisés dans des procédés solution ou peuvent être supportés sur des solides de façon à être utilisés dans les procédés hétérogènes dans lesquels les polymères se façonnent sous forme de particules.[5]

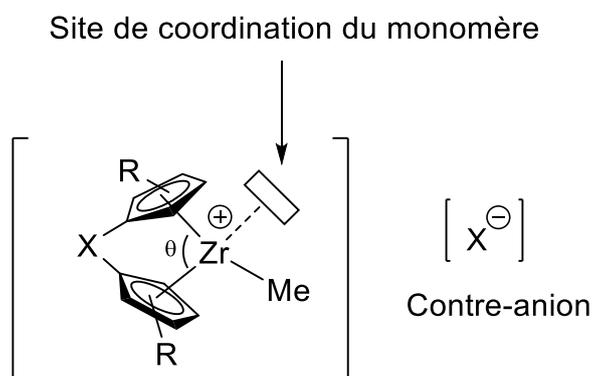


Schéma 1. Schéma général d'un catalyseur métallocène cationique du zirconium.

La chimie de synthèse des polyoléfines est intimement associée aux procédés de polymérisation. La polymérisation radicalaire est généralement effectuée dans l'éthylène supercritique dans des réacteurs tubulaires à haute température et haute pression ($P > 1000$ bars, $T > 150^{\circ}\text{C}$). Du côté de la catalyse de polymérisation des procédés en solution d'une part et hétérogènes d'autre part sont utilisés. Si les procédés en solution permettent des changements de grades très rapides du fait des temps de résidence courts, ils présentent certains inconvénients. Ils demandent l'utilisation de solvant, sont très demandeurs en énergie et la viscosité augmente très rapidement avec la masse molaire ce qui rend difficile la production de polymères de hautes masses molaires. Ils sont surtout utilisés pour la synthèse de polymères

possédant une basse température de ramollissement ou/et très solubles. Il s'agit des polyéthylènes de basse densité linéaire (PEBDL), de très et ultra basse densité (VLDPE, ULDPE), les élastomères comme les EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et les plastomères. Les procédés les plus utilisés dans l'industrie pour la production de polyoléfines de commodité par catalyse sont les procédés hétérogènes en suspension (slurry) et en phase gaz. Ces procédés sont caractérisés par le fait que le polymère est formé sous forme de particules sphériques de façon à ne pas encrasser les réacteurs. Chaque grain de catalyseur donne lieu à une particule de polymère à l'échelle de la centaine de μm au mm . [4] Ceci implique l'utilisation de catalyseurs hétérogènes qui sont généralement supportés sur des solides de grande surface spécifique (silice poreuse ou chlorure de magnésium). La production de polyoléfines peut être réalisée dans un seul réacteur mais l'utilisation de plusieurs réacteurs, souvent de nature différente, en série (cascade) a été largement développée. En fait dans le cas des procédés pour lesquels le polymère est formé sous forme de particules, la croissance du polymère se fait à l'intérieur de la structure poreuse de celles-ci là où se trouvent les fragments de catalyseurs actifs. Si les conditions de polymérisation sont modifiées d'un réacteur à l'autre, il est alors possible de réaliser des mélanges intimes (alliages) de polymères au sein d'une même particule. Cette méthode est plus avantageuse que le mélange de polymère après polymérisation. Un exemple de réacteurs en série est décrit sur la Figure 2 pour la synthèse de polypropylène à haute résistance aux chocs. Dans un premier temps, le polypropylène isotactique est produit dans des réacteurs en boucle (40-45 barg, 75-80°C) puis un copolymère amorphe éthylène-propylène est synthétisé dans les réacteurs à lit fluidisé (10-14 barg, 70-80°C) pour apporter des propriétés de résistance aux chocs.

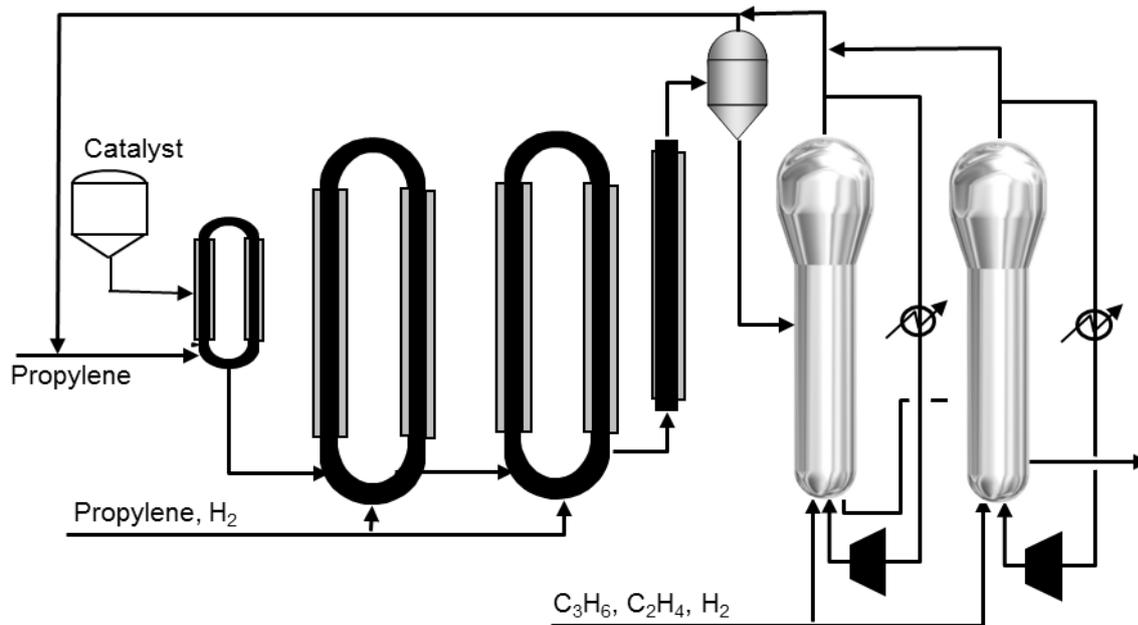


Figure 2. Exemple de procédé en série (Spheripol de LyonDellBasell) pour la synthèse de polypropylène (PP) à résistance élevée aux chocs. 3 réacteurs boucles tubulaires sont utilisés pour obtenir la partie homopolypropylène isotactique du PP choc en suspension dans le propylène liquide puis 2 réacteurs phase gaz à lit fluidisé sont utilisés pour obtenir la partie copolymère éthylène-propylène du PP choc.

L'ensemble des possibilités offertes par le contrôle de la chimie et des procédés de polymérisation est à la base de la richesse des innovations dans le domaine des polyoléfines. Il peut sembler paradoxal que des chaînes macromoléculaires constituées d'enchaînement de simples groupes CH₂, CH et CH₃ suscitent un tel engouement. Cela apparait plus clair si nous mettons cela en perspective des nombreuses possibilités d'arranger ces groupements afin de contrôler la distribution de composition chimique (DCC) et de masses molaires (DMM) de ces polymères mais aussi la possibilité de réaliser des alliages de ces polymères pour améliorer les performances. Il en résulte l'existence de plusieurs centaines de références (grades) de polyoléfines. La créativité des chercheurs autour de ces simples motifs que sont l'éthylène, le propylène et les α -oléfines supérieures semble donc inépuisable.

Les polyoléfines sont largement utilisées car elles sont une solution de choix dans de nombreuses applications en contribuant à la vie de tous les jours dans un contexte de

développement durable.[6] Elles sont employées en procurant des avantages majeurs dans de nombreux domaines[7] comme :

- Les infrastructures pour le transport en toute sécurité de l'eau, de gaz et d'électricité.
- L'emballage en permettant un conditionnement sûr et allégé ce qui permet d'augmenter la durée de vie des aliments et de réduire la consommation d'énergie pour le transport.
- L'automobile en remplaçant le métal permettant encore une fois un allègement et donc une réduction des émissions.
- La médecine en étant utilisé dans des prothèses ou comme fil de suture.

Ces caractéristiques associées à leur inertie chimique, la possibilité de les recycler (vide supra) installent les polyoléfines au tout premier rang en terme d'analyse de cycle de vie (ACV).[8] Ceci étant dit, les polyoléfines souffrent du problème du devenir des déchets plastiques notamment lorsqu'ils se retrouvent en décharge ou pire disséminés dans les océans. La collecte et le recyclage chimique et mécanique de ces plastiques apparaît donc comme un enjeu majeur dans le futur (vide infra).

Les enjeux du domaine des polyoléfines

Les polyoléfines sont des polymères composés que de carbone et d'hydrogène. L'absence de fonctions polaires leur confère des propriétés d'interface limitées. L'introduction de groupements fonctionnels polaires dans des polyoléfines représente un défi qui permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes comme, par exemple, dans le domaine de la coloration, de l'impression ou de l'adhésion. Pratiquement on pourrait imprimer directement sur un sachet plastique sans passer par un post-traitement physico chimique du film de polyéthylène.[9] Il existe une gamme limitée de polyoléfines polaires obtenues par polymérisation radicalaire de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (EVA) ou des acrylates (par exemple Lotader®) dans des procédés hautes pressions et hautes températures. Le

développement d'une polymérisation radicalaire dans des conditions plus douces et via des techniques de polymérisation contrôlées est un axe de recherches qui connaît actuellement un grand engouement.[10] Par exemple, différentes structures originales de copolymères possédant des blocs de polyéthylène, de poly(acétate de vinyle) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) ont ainsi été synthétisés. La modification de polyoléfines permet d'introduire des fonctionnalités dans les polyoléfines comme dans le cas du polyéthylène greffé anhydride maléique. L'extrusion réactive fait l'objet de développements pour introduire des fonctionnalités de plus en plus spécifiques. Cependant l'enjeu majeur reste la synthèse directe par catalyse de coordination de copolymères d'oléfines apolaires et de monomères vinyliques fonctionnels polaires. Certains catalyseurs permettent d'obtenir des polymères aux propriétés remarquables mais jusqu'à ce jour aucun catalyseur n'a montré des performances suffisantes pour être industrialisé.[9]

La recherche de meilleures performances est un grand défi dans le domaine des polyoléfines qui a permis à ces polymères de remplacer des matériaux comme l'acier dans l'industrie automobile ou pour le transport d'eau potable. L'ingénierie macromoléculaire est largement utilisée pour créer des polyoléfines de performance. Ceci concerne à la fois la production de polyoléfines séquencées ou de polyoléfines multimodales. Pour atteindre ces objectifs les chercheurs vont tirer profit de l'immense boîte à outils que constituent les catalyseurs de polymérisation. Cela concerne les catalyseurs moléculaires basés sur des complexes de coordination de métaux de transition dont les propriétés peuvent être ajustées très finement mais aussi sur les avancées récentes dans le domaine des catalyses Phillips et Ziegler-Natta. Des polymères multi-séquencés (Schéma 2) ont été développés par Dow Chemical en combinant deux catalyseurs et un agent de transfert de chaînes dans un procédé en solution.[11]

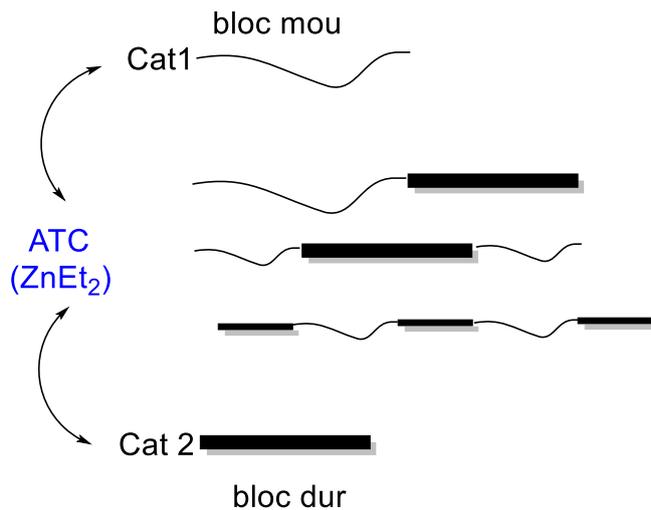


Schéma 2. Représentation schématique de la synthèse de copolymères oléfiniques à blocs. ATC : agent de transfert de chaînes.

La préparation de polyoléfiniques bimodales ou multi-modales fait également l'objet d'intenses efforts de recherches. Il s'agit ici de contrôler finement la distribution des masses molaires et de la composition chimique dans les chaînes de polymères de façon à combiner facilité de transformation et propriétés des polyoléfiniques. Ces résines sont fabriquées dans des procédés hétérogènes et font appel soit à l'utilisation de réacteurs en cascade permettant de modifier les conditions de polymérisation d'un réacteur à l'autre soit en combinant des catalyseurs aux propriétés différentes sur un même support.[7],[12]

Comme nous l'avons vu plus haut, les polyoléfiniques s'inscrivent dans une démarche de développement durable et dans ce cadre le recyclage est un enjeu majeur. Pour anticiper le recyclage, des recherches autour de l'écoconception de matériaux à base de polyoléfiniques ont émergé. Un bon exemple concerne le développement de composites tout hydrocarbonés qui font appel à la combinaison de plusieurs catalyseurs. Chaque catalyseur va permettre de produire du polyéthylène de nature différente et en particulier une fraction de polyéthylène ultra haute masse molaire (UHMWPE). Ce dernier va jouer le rôle de phase de renfort sous la forme de nanofibres dispersées dans le polymère.[13]

Directions futures et perspectives

La recherche, tout au moins dans l'industrie, va continuer à étendre les capacités des catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips pour la préparation de nouveaux grades de polyoléfines. Les catalyseurs moléculaires sont l'objet de grands enjeux car en faisant varier les métaux et les ligands il est possible de modifier très finement les propriétés des catalyseurs. Des propriétés comme la « réponse » au comonomère ou à l'hydrogène, la stabilité en température, les réactions de transfert au métal ont particulièrement besoin d'être ajustées. Les enjeux concernent la large gamme d'alliages de polyoléfines ou des architectures polyoléfines de type multi-blocs pouvant être obtenues par la combinaison de catalyseurs (y compris avec des catalyseurs Ziegler –Natta ou Phillips).[7] Il est primordial de pouvoir faire varier très finement la distribution de compositions chimiques et de masses molaires de ces nouveaux grades en jouant sur les paramètres du procédé de polymérisation. La bonne association de catalyseurs nécessite une boîte à outils fournie. Du fait d'une grande compétition entre les différents industriels, la découverte de nouveaux catalyseurs dont les caractéristiques sont décalées par rapport à l'état de l'art est donc très importante. Au-delà de la combinaison de catalyseurs pour l'ingénierie macromoléculaire, l'association de la catalyse de coordination avec d'autres chimies de polymérisation comme la polymérisation radicalaire[14] ou anionique[15] est un domaine encore sous exploité qui permettra dans le futur d'accéder à de nouveaux matériaux comme par exemple des élastomères thermoplastiques comme des copolymères à blocs PS-*bloc*-poly(éthylène-co-propylène)-*bloc*-PS.

La recherche de nouveaux catalyseurs bénéficie des progrès en chimie théorique et notamment de la modélisation des mécanismes de polymérisation en utilisant la DFT comme méthode.[16] Le développement de modèles prédictifs va permettre dans l'avenir d'orienter les travaux expérimentaux vers la synthèse de nouveaux composés organométalliques. Le développement

de modèles cinétiques permettra également aux ingénieurs de mieux en mieux contrôler le procédé de polymérisation.

Une autre direction qui va être poursuivie est l'adaptation des catalyseurs moléculaires aux procédés hétérogènes qui nécessitent des catalyseurs supportés. Les solutions les plus utilisées concernent les activateurs supportés comme le MAO ou les sels de borates supportés sur silice mais l'utilisation de la réactivité de surface des supports inorganiques offrent des possibilités à exploiter pour la création de nouveaux activateurs. Par exemple, la chimie organométallique de surface a permis d'accéder à des complexes bis(pentafluorophénoxyaluminate) supportés sur silice qui se sont révélés d'excellents activateurs pour des composés métallocènes (Schéma 3).[17]

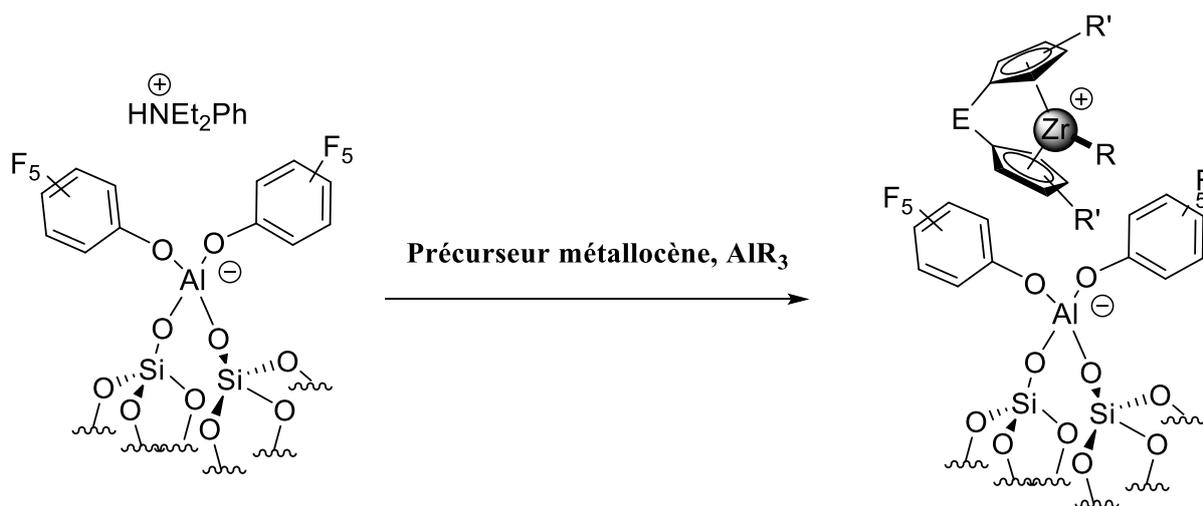


Schéma 3. Préparation d'un catalyseur métallocène supporté sur silice à partir d'un activateur bipodal bis(pentafluorophénoxyaluminate)

La préparation de polyoléfines polaires demeure un enjeu très important et continuera de bénéficier d'efforts de recherches. Si le développement de catalyseurs capables de copolymériser directement une oléfine apolaire avec un monomère polaire continuera à être étudié dans le but de découvrir des systèmes suffisamment performants pour être industrialisés, le renouveau de la polymérisation radicalaire de l'éthylène va permettre d'accéder à de

nouvelles architectures macromoléculaires (copolymères à blocs d'éthylène et de comonomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle ou des méth(acrylates)) qui pourront répondre à certains défis dans le domaine des matériaux polymères (compatibilisation polymère-polymère ou polymère-charge). L'introduction de groupes fonctionnels dans les polyoléfines va permettre également d'accéder à de nouvelles propriétés. Par exemple, l'introduction de liaisons covalentes réversibles via la modification chimique du polyéthylène a permis récemment de faire rentrer le polyéthylène dans le monde des vitrimères.[18] L'obtention de polyéthylènes réticulés mais transformable apparaît comme un enjeu pour le recyclage des polyoléfines.

Comme mentionné dans la première partie de cette note les polyoléfines répondent par bien des caractéristiques aux ambitions de développement durable. En plus d'une chimie verte en termes d'économie d'atome ou de procédés sans solvant (polymérisation en phase gaz), l'utilisation d'éthylène bio-sourcé est déjà une réalité. On peut cependant se poser la question de l'impact sur l'environnement de la production d'éthylène à partir de bio-éthanol issu de la canne à sucre. De façon très intéressante, des travaux en cours dans le domaine de la catalyse montrent la possibilité d'utiliser le CO₂ comme source de carbone (d'éthylène) par un procédé de photosynthèse artificielle.[19] L'utilisation de monomères bio-sourcés dont la pureté sera différente d'un éthylène pétrosourcé amènera sans doute les chercheurs à adapter les catalyseurs pour les rendre moins sensibles aux impuretés.

Des recherches sont également effectuées pour obtenir par polycondensation ou polyaddition de monomères α - ω -difonctionnels à longues chaînes aliphatiques (le plus souvent bio-sourcés) des simili-polyéthylènes avec des propriétés physiques proches.[20]

Les industriels et les laboratoires académiques ont également pris conscience du problème environnemental provoqué par les déchets plastiques. Les projections actuelles prévoient que la croissance future de la production des polyoléfines sera portée par des unités de recyclage de

ces polymères et non pas par de nouvelles unités de synthèse intégrant les principes de l'économie circulaire (Figure 3).

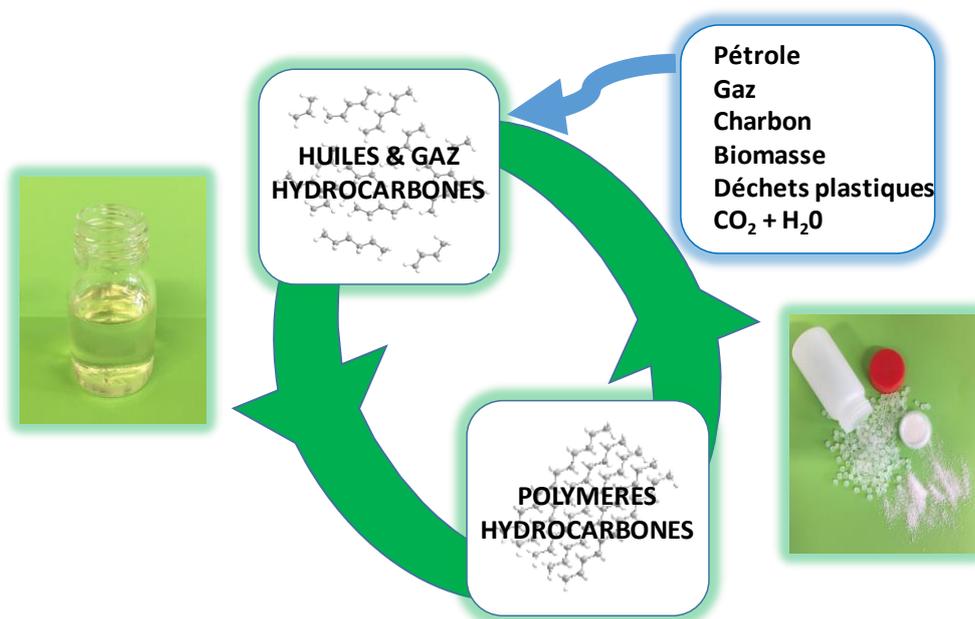


Figure 3. Economie circulaire illustrée pour le Polyéthylène. Adaptée avec la permission de *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, *40*, 1800608. Copyright (2018) John Wiley and Sons.

De nombreuses recherches sont mises en place pour développer le recyclage chimique des polyoléfinés[21] et aller au-delà de leur incinération pour produire de l'énergie (accompagnée d'émission de CO_2) ou de leur recyclage mécanique (accompagnée le plus souvent d'une dégradation des propriétés physiques). Des procédés de dissolution/précipitation (y compris dans des milieux supercritiques) permettent de séparer des mélanges de polyoléfinés ou d'en retirer les additifs pour obtenir des grades de polymère réutilisables sans toucher à la chaîne du polymère. Des procédés de pyrolyse à haute température ($T > 400\text{ °C}$) conduisent à une dégradation du polymère pour produire des mélanges de gaz, d'huiles et de cires. En jouant sur les paramètres du procédé (température, temps de séjour...) il est possible d'optimiser le rendement en oléfines (retour au monomère). Les huiles de pyrolyse peuvent aussi alimenter un vapocraqueur pour produire plus classiquement des oléfines. La catalyse joue un rôle important pour mener les pyrolyses dans des conditions plus douces et de manière plus sélective

vers certains produits (monomères, composés aromatiques...).[22] D'autres réactions catalytiques sont mises en œuvre pour dégrader les polyoléfines dans des conditions plus douces que la pyrolyse ($T < 200^{\circ}\text{C}$) comme la métathèse croisée d'alcanes, l'hydrogénolyse.[23] La chimie pourrait être facilitée par un stimulus mécanique externe (broyage à billes, extrusion réactive...) comme cela a été mis en œuvre pour la dégradation de polymères naturels comme la lignine. On parle alors de mécanochemie (voir de mécanocatalyse).

En vue du recyclage, l'écoconception (« design for recycling ») des polyoléfines va constituer aussi une orientation majeure dans le domaine des polyoléfines avec par exemple comme déjà évoqué des composites tout polyoléfines sans additifs.



Vincent Monteil

est directeur de recherche au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1/ ESCPE Lyon) à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (ESCPE Lyon).*



Christophe Boisson

est directeur de recherche au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS / Université Claude Bernard Lyon 1 / ESCPE Lyon) à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (ESCPE Lyon).*

* Laboratoire C2P2, ESCPE Lyon, 43, Bd du 11 novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex. Courriel : vincent.monteil@univ-lyon1.fr / christophe.boisson@univ-lyon1.fr.

Notes et références

- [1] Hutley T.J., Ouederni M., *Polyolefin Compounds and Materials*, M. Al-Ali AlMa'adeed., I. Krupa, Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer International Publishing, **2016**, p. 13-50.
- [2] Sauter D., Taoufik M., Boisson C., Polyolefins, a success story, *Polymers*, **2017**, *9*, p. 185.
- [3] Mülhaupt R., Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, p. 289.
- [4] Böhm L.L., The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 5010.
- [5] Severn J.R., Chadwick J.C., Duchateau R., Friederichs N., "Bound but not gagged" - Immobilizing single-site α -olefin polymerization catalysts, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, p. 4073.
- [6] Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R., From multisite polymerization catalysis to sustainable materials and all-polyolefin composites, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 1398.
- [7] Severn J.R., *Multimodal Polymers with Supported Catalysts*, A. R. Albus, F. Prades, D. Jeremic, Springer, **2019**, p. 1-53.
- [8] Tabone M.D., Cregg J.J., Beckman E.J., Landis A.E., Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, p. 8264.
- [9] Franssen N.M.G., Reek J.N.H., de Bruin B., Synthesis of functional "polyolefins": state of the art and remaining challenges, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 5809.
- [10] a) Kermagoret A., Debuigne A., Jérôme C., Detrembleur C., Precision design of ethylene- and polar-monomer-based copolymers by organometallic-mediated radical polymerization, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 179. b) Nakamura Y., Ebeling B., Wolpers A., Monteil V., D'Agosto F., Yamago Y., Controlled radical polymerization of ethylene using organotellurium compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 305. c) Wolpers A., Bergerbit C., Ebeling B., D'Agosto F., Monteil V., Aromatic xanthates and dithiocarbamates for the polymerization of ethylene through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 14295.
- [11] Hustad P.D., Frontiers in olefin polymerization: reinventing the world's most common synthetic polymers, *Science*, **2009**, *325*, p. 704.
- [12] Monteil V., Boisson C., Les polyoléfines, des matériaux toujours aussi innovants, *Actualité Chimique*, **2017**, n°422-423, p. 24.
- [13] Hees, T., Zhong F., Stürzel M., Mülhaupt R., Tailoring hydrocarbon polymers and all-hydrocarbon composites for circular economy, *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, *40*, 1800608.
- [14] Keyes A., Basbug Alhan H. E., Ordonez E., Ha U., Beezer D. B., Dau H., Liu Y.-S., Tsogtgerel E., Jones G. R., Harth E., Olefins and vinyl polar monomers: bridging the gap for next generation materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 12370.

-
- [15] Park S.S., Kim C.S., Kim S.D., Kwon S.J., Lee H.M., Kim T.H., Jeon J.Y., Lee B.Y., Biaxial chain growth of polyolefin and polystyrene from 1,6-hexanediylzinc species for triblock copolymers, *Macromolecules*, **2017**, *50*, p. 6606.
- [16] Harvey J.N., Himo F., Maseras F., Perrin L., Scope and challenge of computational methods for studying mechanism and reactivity in homogeneous catalysis, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, p. 6803.
- [17] Sauter D.W., Popoff N., Ahsan Bashir M., Szeto K.C., Gauvin R.M., Delevoye L., Taoufik M., Boisson C., Design by surface organometallic chemistry of a bipodal bis(pentafluorophenoxy)aluminate supported on silica as activator for ethylene polymerization, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 4776.
- [18] a) Röttger M., Domenech T., van der Weegen R., Breuillac A., Nicolaÿ R., Leibler L., High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis, *Science*, **2017**, *356*, p. 62. b) Van Zee N.J., Nicolaÿ R., Vitrimers: permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, *104*, 101233.
- [19] Huan T.N., Dalla Corte D.A., Lamaison S., Karapinar D., Lutz L., Menguy N., Foldyna M., Turren-Cruz S.-H., Hagfeldt A., Bella F., Fontecave M., Mougél V., Low-cost high-efficiency system for solar-driven conversion of CO₂ to hydrocarbons, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2019**, *116*, p. 9735.
- [20] a) Maisonneuve L., Lebarbé T., Grau E., Cramail H., Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, p. 5472. b) Stempfle F., Ortmann P., Mecking S., Long-chain aliphatic polymers to bridge the gap between semicrystalline polyolefins and traditional polycondensates, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 4597. c) Mecking S., Polyethylene-like materials from plant oils, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2020**, *378*, 20190266.
- [21] a) Rahimi A., García J.M., Chemical recycling of waste plastics for new materials production, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, 0046. b) Vollmer I., Jenks M.J.F., Roelands M.C.P., White R.J., van Harmelen T., de Wild P., van der Laan G.P., Meirer F., Keurentjes J.T.F., Weckhuysen B.M., Beyond mechanical recycling: giving new life to plastic waste, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, p. 15402.
- [22] Zhang F., Zeng M., Yappert R. D., Sun J., Lee Y.-H., LaPointe A.M., Peters B., Abu-Omar M.M., Scott S.L., Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis / aromatization, *Science*, **2020**, *370*, p. 437.
- [23] Jia X., Qin C., Friedberger T., Guan Z., Huang Z., Efficient and selective degradation of polyethylenes into liquid fuels and waxes under mild conditions, *Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1501591.