

Les polyoléfines, des matériaux toujours aussi innovants

Vincent Monteil et Christophe Boisson

Résumé

Les polyoléfines présentent une importance économique et sociétale indéniable qui se traduit par un marché en croissance constante. La production de ces polymères requiert de maîtriser la chimie mais aussi l'ingénierie de la réaction de polymérisation. Cet article montre comment de par une combinaison astucieuse de réacteurs de polymérisation en série, il est possible de préparer des polymères aux propriétés physiques améliorées. De façon parallèle mais non opposée, le contrôle de la chimie *via* la conception de catalyseurs sur mesure permet de créer des polymères avec des microstructures originales conférant de nouvelles propriétés d'usage à cette famille de polymères. L'ensemble de ces travaux souligne combien l'innovation est forte dans le domaine de la catalyse de polymérisation des oléfines et est intimement liée à une recherche fondamentale. Une dernière partie concerne la polymérisation radicalaire de l'éthylène. Si cette chimie est généralement réalisée dans des conditions très dures de température et de pression, des travaux récents ont montré qu'il était possible de travailler dans des conditions plus douces. Les premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène sont rapportés.

Mots clés

Polyoléfines, polyéthylène, polypropylène, polymérisation catalytique, polymérisation radicalaire.

Abstract

Polyolefins: ever-innovative materials

Polyolefins display a major societal and economic impact in the society. The market is driven by the innovation and is in constant growing. The production of polyolefins requires to mastering the chemistry but also the polymerization reaction engineering. The ingenious association of polymerization reactors in series has permitted to produce high performance resins. In parallel, the control of the chemistry *via* the design of tailor made catalysts has led to original polymers with new usage properties. These innovations are all based on a fundamental knowledge of the olefin polymerization catalysis. A last part of the paper deals with the radical polymerization of ethylene. This chemistry is generally performed under high pressure and high temperature conditions but recent works have shown that it is possible to work under milder conditions. The first examples of controlled radical polymerization of ethylene are reported.

Keywords

Polyolefins, polyethylene, polypropylene, catalytic polymerization, free radical polymerization.

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 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]. De façon simplifiée, on peut estimer qu'il existe quatre grandes classes de polyoléfines semi-cristallines qui sont le polypropylène isotactique (iPP), le polyéthylène de basse densité (PEBD), le polyéthylène de basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène haute densité (PEHD). Les polyéthylènes se différencient par la présence de ramifications courtes et longues qui vont impacter leur cristallinité et leurs propriétés d'usage.

Il semble paradoxal que des chaînes macromoléculaires constituées d'enchaînement de simples groupes CH₂, CH et CH₃ suscitent un tel engouement. Cela apparaît plus clair si nous mettons cela en perspective des possibilités incroyables d'arranger ces groupements afin de contrôler la distribution de composition et de masses molaires de ces matériaux, et donc leurs propriétés. Il en résulte l'existence de plusieurs centaines de références (grades) de polyoléfines pour des applications dans la vie de tous les jours (emballages, films, containers, matériaux pour l'automobile...). La créativité des

chercheurs autour de ces simples motifs que sont l'éthylène, le propylène et les α -oléfines supérieures semble donc inépuisable. L'avènement de la chimie organométallique a permis un contrôle de la microstructure des polyoléfines, i.e. l'homogénéité de la distribution des ramifications dans les chaînes de polyéthylène, le développement de l'ingénierie macromoléculaire, le contrôle de la stéréosélectivité de la polymérisation du propylène. Cependant, expliquer l'engouement suscité par les polyoléfines par le développement de catalyseurs moléculaires dans les années 1990 et 2000 serait très réducteur, tout du moins du côté de l'industrie. En effet, ce n'est pas un hasard si des millions de tonnes de PEBD sont produits annuellement par voie radicalaire et que la majorité des polyoléfines produites par catalyse de coordination le sont avec des catalyseurs hétérogènes classiques, à savoir les catalyseurs Ziegler-Natta (à base de titane) et Phillips (à base de chrome). Si le domaine de la polymérisation radicalaire de l'éthylène n'a que peu évolué, elle donne naissance à des produits tout à fait spécifiques (basse densité et pas de contamination métallique). En parallèle, les catalyseurs classiques ont subi un grand nombre d'évolutions qui ont donné naissance à des systèmes catalytiques toujours plus performants. De plus, un paramètre souvent oublié est l'importance du procédé de polymérisation. En effet, les polyoléfines

Classement des polymères suivant le caractère écologique de leur synthèse et selon une évaluation du cycle de vie. PLA : acide polylactique ; PHA : poly(hydroxyalcanoate).

Adapté avec permission de *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, p. 8264-69. © 2010, American Chemical Society.

Matériau	Conception écologique	Évaluation du cycle de vie
PLA (naturel)	1	6
PHA (à partir de tiges de plantes)	2	4
PLA (général)	2	8
PHA (général)	4	9
Polyéthylène de haute densité	5	2
Polyéthylène téréphtalate	6	10
Polyéthylène de basse densité	7	3
Bio-polyéthylène téréphtalate	8	12
Polypropylène	9	1
Polystyrène	10	5
Polychlorure de vinyle	11	7
Polycarbonate	12	11

synthétisées par catalyse le sont généralement dans des unités de production en continu en utilisant des procédés en phase gaz et en suspension (« slurry » en anglais). L'utilisation de réacteurs en cascade ou la modification des conditions de polymérisation dans un réacteur unique a permis de réaliser des mélanges constituant des matériaux de haute performance qui sont venus suppléer certains matériaux comme l'acier dans les canalisations d'eau par exemple. Ces unités de production dépassent de plus en plus des capacités de 500 000 tonnes par an.

Un autre aspect souvent ignoré et pourtant si important dans un monde où les ressources s'amenuisent est le caractère durable des polyoléfinés. En effet, lors de la transformation d'une oléfine en polymère, toute la matière est conservée et va être recyclée sous forme d'huile ou d'énergie. L'allègement des matériaux est également un point important qui permet d'économiser plusieurs fois le poids de l'objet *via* les économies d'énergie engendrées. C'est donc sans surprise ou une grande surprise pour d'autres qu'en termes de cycle de vie (« life cycle assessment » (LCA) – voir *tableau*), le polypropylène est classé n° 1, suivi du polyéthylène de haute densité (PEHD) et du polyéthylène de basse densité (PEBD).

Cet article a pour but de mettre en avant la richesse des polyoléfinés et le dynamisme du domaine de la synthèse de ces matériaux qui en font le numéro un des plastiques.

Polyoléfinés par le procédé

Trois composants principaux sont nécessaires à la synthèse des polyoléfinés :

- une combinaison de monomères (éthylène, propylène, α -oléfinés...);
- un système catalytique (précatalyseur + cocatalyseur) ou un système d'amorçage dans le cas du procédé radicalaire ;
- un réacteur de polymérisation.

La chimie sera traitée dans les paragraphes suivants mais il est indispensable de la considérer dans le contexte d'un procédé de polymérisation dans un réacteur. Si on met de côté le procédé radicalaire haute pression et haute

température très particulier, trois grandes familles de procédés sont utilisées : phase gaz, suspension (« slurry ») et solution.

Dans le cas des procédés solution, le catalyseur et le polymère sont solubles dans le milieu de polymérisation. Mise à part la synthèse de polyoléfinés amorphes comme les EPDM (terpolymère de l'éthylène, du propylène et d'un diène non conjugué), la synthèse de polyoléfinés semi-cristallins dans un procédé solution réclame l'utilisation de températures élevées (supérieures à 130 °C) pour éviter la cristallisation du polymère. De nos jours, les procédés solution comme ceux opérés par Borealis (« Compact Process »), Dow Chemicals (« Dowlex ») et Nova Chemicals (« Sclairtech ») permettent la production d'une large gamme de polyoléfinés de commodité et de spécialité. Si les procédés en solution permettent des changements de grades très rapides du fait des temps de résidence courts, ils présentent certains inconvénients : ils nécessitent l'utilisation de solvant, sont très demandeurs en énergie et la viscosité augmente très rapidement. 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 EPDM et les plastomères.

Les procédés les plus utilisés dans l'industrie, notamment pour la production de polyoléfinés de commodité, sont les procédés suspension (« slurry ») et 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. Ceci implique l'utilisation de catalyseurs hétérogènes qui sont généralement supportés sur des solides de grande surface spécifique (silice poreuse ou chlorure de magnésium). Le grain de catalyseur va se fragmenter en début de polymérisation pour donner lieu à une particule où les macromolécules vont se former autour des fragments de catalyseur. La particule de polymère va grossir au cours du temps. Dans le cas des procédés « slurry », on utilise soit un diluant qui est en général un alcane de C3 à C6, soit on polymérise en masse dans le propylène liquide dans le cas de la synthèse du polypropylène isotactique. Les réacteurs sont des autoclaves ou des réacteurs en boucle (« loop »). La polymérisation phase gaz est réalisée dans des réacteurs à lit fluidisé ou à lit agité de type horizontal ou vertical. Dans le premier cas, c'est le flux de gaz (monomère + azote) qui va permettre de fluidiser les particules de polymère, et dans le second, on utilise une agitation mécanique. La production de polyoléfinés 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 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 de polymères au sein d'une même particule. Cette méthode est plus avantageuse que le mélange de polymères après polymérisation. L'utilisation de réacteurs en série permet de préparer du polypropylène à haute résistance aux chocs (« high impact polypropylene », HIPP). Un exemple de procédé est décrit sur la *figure 1*. Il s'agit du procédé Spheripol de LyonDellBasell qui combine un réacteur de pré-polymérisation boucle suivi de deux réacteurs boucle et de deux réacteurs phase gaz à lit fluidisé. La synthèse du polypropylène isotactique est réalisée dans les réacteurs boucle et les particules sont ensuite fluidisées dans des

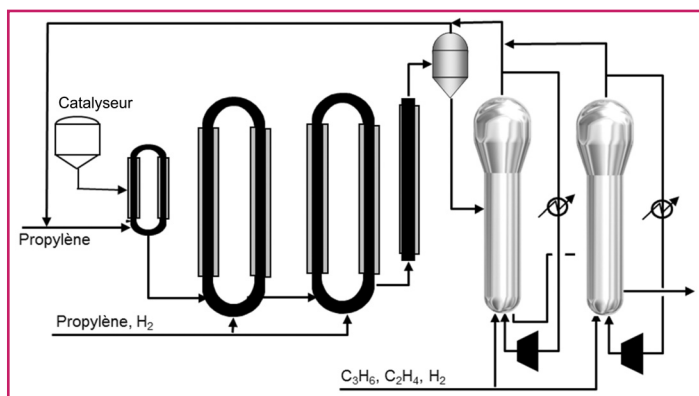


Figure 1 - Exemple de procédé en série (Spheripol de LyonDellBasell) pour la synthèse de polypropylène (PP) à résistance élevée aux chocs (PP choc). Trois réacteurs boucles tubulaires sont utilisés pour obtenir la partie homopolymère isotactique du PP choc en suspension dans le propylène liquide puis deux réacteurs phase gaz à lit fluidisé sont utilisés pour obtenir la partie copolymère éthylène-propylène du PP choc.

réacteurs phase gaz où l'on va préparer un caoutchouc éthylène/propylène (« ethylene propylene rubber », EPR) qui apporte des propriétés de résistance aux chocs au matériau final. Ces polypropylènes chocs sont typiquement utilisés dans les pare-chocs de voitures. Les polyéthylènes bimodaux (gamme PE100) sont une autre gamme importante de « polyoléfines de procédé ». Ineos a développé la première génération de ces polymères *via* son procédé InnoveneTM S qui utilise deux réacteurs boucle (« slurry ») en série. Dans le premier réacteur, un polyéthylène de haute densité et de faible masse molaire est produit, alors que dans le second réacteur, un polyéthylène de basse densité linéaire de haute masse molaire est produit. Pour obtenir cette deuxième fraction de polymère, les opérateurs vont à la fois diminuer la quantité d'agent de transfert (H_2) et injecter de l'hexène (comonomère qui en s'insérant donne des ramifications C4). De cette façon, un matériau facilement transformable (distribution large des masses molaires) et avec une résistance mécanique accrue est produit (ramifications dans la fraction de haute masse molaire, voir encadré). Ces polyéthylènes sont utilisés notamment pour réaliser des canalisations d'eau potable qui ont une durée de vie supérieure à cinquante ans.

Le lecteur qui souhaiterait plus de détails sur les procédés et les réacteurs de polymérisation des oléfines peut se rapporter au livre édité par J.B.P. Soares et T.F.L. McKenna [2].

Polyoléfines par la chimie (catalyse)

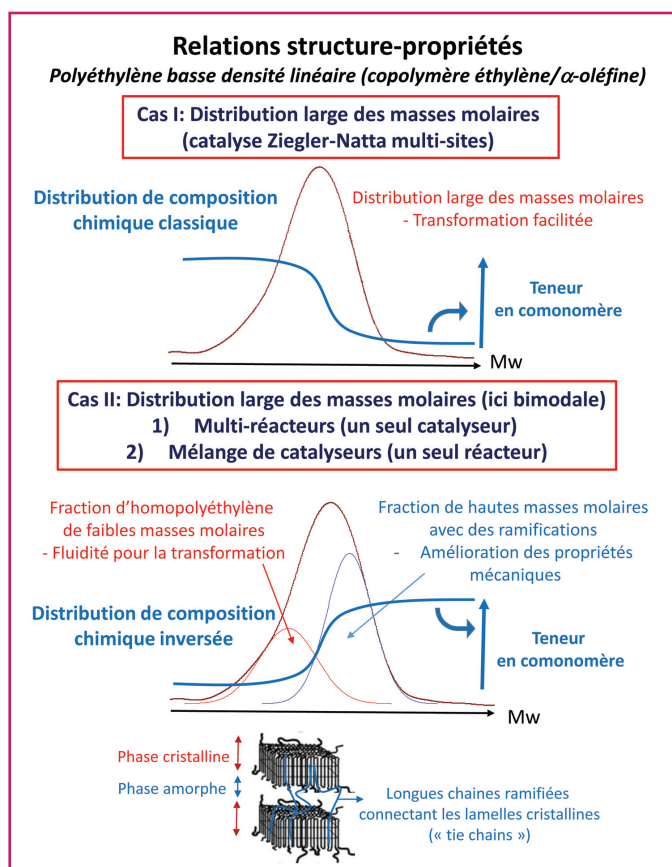
Catalyse hétérogène multi-site

La synthèse de polyoléfines reste malgré l'essor des catalyseurs moléculaires (présentés dans le paragraphe suivant) dominée au niveau industriel par la catalyse hétérogène multi-site. Deux grandes catalyses historiques sont à considérer : la catalyse Ziegler-Natta à base de titane et la catalyse Phillips à base de chrome.

La catalyse Phillips est très peu mise en avant mais elle est très importante au niveau industriel. Elle est uniquement utilisée pour la polymérisation de l'éthylène et fonctionne sans cocatalyseur (contrairement à la catalyse Ziegler-Natta). Sa caractéristique est de permettre de produire des polymères de très larges distributions de masses molaires (dispersités supérieures à 10) avec des ramifications longues (ce qu'il n'est pas possible d'obtenir en catalyse Ziegler-Natta)

combinant facilité de mise en forme et propriétés originales. Le catalyseur est obtenu en supportant des oxydes de chrome sur silice par exemple, puis le précatalyseur subit des traitements thermiques à haute température. Son mécanisme de polymérisation fait toujours l'objet d'intenses débats. Ses performances sont sans cesse améliorées mais les développements importants (hors études mécanistiques) sont surtout effectués au niveau industriel. On peut citer le contrôle des paramètres physiques des catalyseurs solides qui permet de gérer la formation de ramifications longues ou la génération *in situ* d' α -oléfines pour obtenir à partir seulement d'éthylène des polyéthylènes ramifiés (PEBDL) [3].

La catalyse Ziegler-Natta domine la synthèse des polyoléfines. Elle est utilisée pour la production des polyéthylènes (PEHD, PEBDL) ainsi que du polypropylène isotactique. Les catalyseurs modernes utilisés aujourd'hui sont toujours à base de chlorure de titane, activés par des composés organométalliques de l'aluminium, mais plusieurs générations de catalyseurs Ziegler-Natta se sont succédées depuis le travail pionnier de Ziegler 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 la morphologie du solide catalytique, paramètre essentiel pour garantir une croissance de particules de polymères (comme décrit dans le paragraphe précédent) [4]. Le travail sur le développement de nouvelles synthèses de catalyseurs n'a donc jamais cessé. Dans la période récente, on peut mentionner la prise en compte de contraintes « environnementales » avec les travaux sur le remplacement des phtalates comme base de Lewis dans les catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation stéréospécifique du propylène.



Enfin, les progrès à la fois des analyses de surface et de la modélisation théorique des surfaces ont conduit à revoir les mécanismes de polymérisation, de contrôle de sélectivité et à remettre parfois en cause certains mécanismes historiques [5].

Catalyse moléculaire : vers de nouveaux produits

Le développement de catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines dans les années 1990 a permis de concevoir de nouveaux produits possédant des propriétés améliorées. Les catalyseurs les plus connus à l'origine de cette révolution technologique sont les métallocènes. Une chimie de ligands permet de maîtriser le fonctionnement moléculaire du catalyseur plus finement qu'en catalyse hétérogène multi-site, et donc d'accéder à un meilleur contrôle de la composition chimique des (co)polymères et donc de leurs propriétés. Dès le début des années 1990, Dow Chemical Company (Dow) a développé sa technologie INSITE™ basée sur des complexes à géométrie contrainte (CGC, *figure 2*) utilisés dans un procédé solution [6]. Même si les catalyseurs CGC ne sont pas à proprement parler des métallocènes, ils sont souvent référencés comme tels. Le développement de cette technologie a permis à Dow de lancer un certain nombre de nouveaux produits incluant des plastomères polyoléfinés (AFFINITY™) et des élastomères polyoléfinés (ENGAGE™).

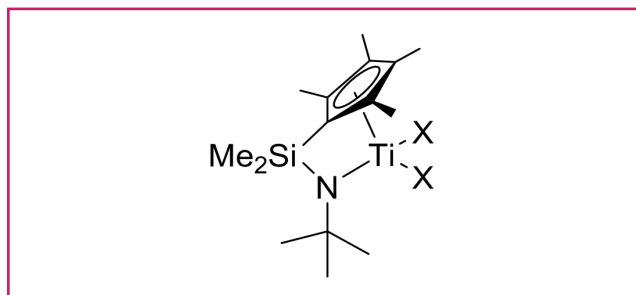


Figure 2 - Exemple de complexe à géométrie contrainte.

De son côté, Exxon a développé des catalyseurs métallocènes classiques pour produire des copolymères éthylène/hexène dans un procédé phase gaz. Ceci a abouti à un partenariat avec Union Carbide pour former Univation Technologies dans lequel Union Carbide a amené la partie procédé et Exxon ses catalyseurs. Les polyoléfinés basés sur la technologie métallocène trouvent des applications dans les domaines de l'emballage alimentaire sous forme de films, des fibres pour l'habillement, de l'isolation de câbles, et dans le domaine de l'automobile pour améliorer les propriétés de résistance aux chocs des polyoléfinés thermoplastiques.

Plus récemment, le développement de catalyseurs non métallocène, les catalyseurs pyridyl-amine d'hafnium (*figure 3*) [7], a conduit au lancement d'une nouvelle famille de copolymères propylène/éthylène (VERSIFY™). Il s'agit d'élastomères et de plastomères propylène/éthylène produits dans un procédé solution. Ces produits présentent d'excellentes performances dans les applications élastomères. Sur une base de polypropylène isotactique, l'incorporation de 19,4 mol% d'éthylène permet d'abaisser la température de transition vitreuse, T_g , à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, apportant ainsi d'excellentes performances à basse température.

Dans le domaine des élastomères, la catalyse moléculaire a permis d'apporter de nouvelles solutions à leur production. Historiquement, les élastomères EPDM sont produits par

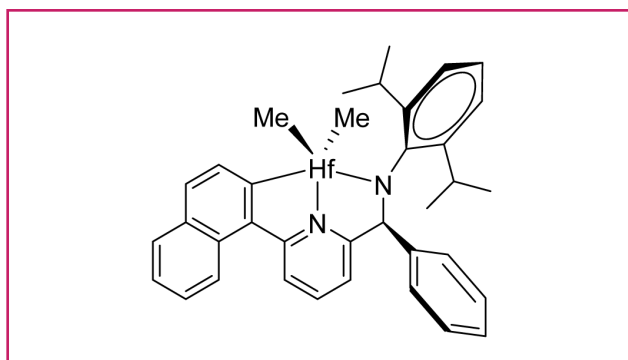


Figure 3 - Exemple de pré-catalyseur pyridyl-amine d'hafnium.

catalyse Ziegler-Natta homogène par des catalyseurs au vanadium, par exemple à partir de VOCl_3 en combinaison avec un composé alkylaluminium. Cependant, ces catalyseurs se désactivent rapidement avec le temps et la température de polymérisation est limitée, ce qui entraîne des coûts énergétiques élevés pour refroidir les réacteurs. Le développement de catalyseurs moléculaires a constitué une formidable opportunité vers la recherche de systèmes catalytiques plus efficaces. La technologie INSITE™, discutée plus haut, a permis de réaliser la synthèse d'élastomères EPDM de la gamme NORDEL™ commercialisés par Dow. Plus récemment, un travail remarquable basé sur le développement de catalyseurs cyclopentadiényl-cétiminato et cyclopentadiényl-amidinato du titane (*figure 4*) a permis la commercialisation d'une nouvelle gamme d'EPDM sous la marque Keltan Ace™ (Advanced Catalysis Elastomers) [8]. Les composés cétimide du groupe 4 ($\text{Cp}'(\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2)\text{MX}_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ ou C_5Me_5 ; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Bn}$) ont été décrits par Nova Chemicals et DSM a acheté une licence de ce type de catalyseur pour la production d'élastomères. Sur cette base, des catalyseurs encore plus efficaces ont été développés jusqu'au complexe cyclopentadiényl-amidinato du titane (*figure 4b*). Les monomères diène utilisés pour la synthèse des EPDM sont le dicyclopentadiène (DCPD), l'éthylidène norbornène (ENB) et le 5-vinyl norbornène (VNB) (*figure 4c*). L'introduction d'unités VNB dans un élastomère est recherchée car ces dernières possèdent une meilleure réactivité lors de l'étape de réticulation. La copolymérisation du VNB entraîne avec les catalyseurs Ziegler-Natta classiques la formation de gel, alors que de façon avantageuse, les catalyseurs cyclopentadiényl-amidinato du titane insèrent quasi exclusivement le VNB *via* la double liaison tendue du cycle. Cette technologie a été acquise par Lanxess en 2011. Actuellement, 95 000 tonnes par an d'EPDM sont produites sur le site de Geleen au Pays-Bas en utilisant la technologie Keltan ACE et une usine d'une capacité de 160 000 tonnes par an a été construite en Chine.

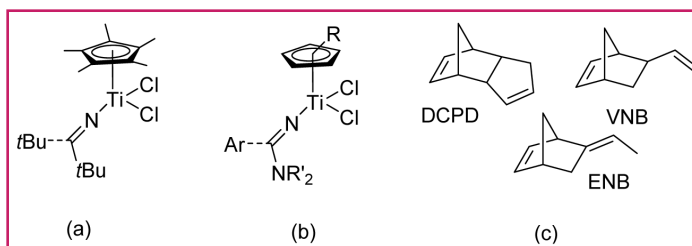


Figure 4 - Complexes cyclopentadiényl-cétiminato (a) et amidinato (b) développés pour la synthèse d'EPDM de nouvelle génération à partir de différents diènes non conjugués (c).

Les catalyseurs Ziegler-Natta sont utilisés industriellement pour la synthèse de polyoléfines et d'élastomères polybutadiène. Cependant, un défi depuis la découverte de cette catalyse consiste à copolymériser ces deux types de monomères d'importance industrielle. La difficulté concernant la copolymérisation des oléfines avec les diènes conjugués est liée aux deux mécanismes de polymérisation différents. En effet, en polymérisation des oléfines, l'insertion du monomère se fait dans une liaison métal-alkyle, alors que dans le cas des diènes conjugués (butadiène, isoprène), il s'agit d'une liaison métal-allyle plus stable. Les catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines conduisent généralement, en présence de diènes conjugués, à la formation de copolymères à structure à blocs, mais surtout ceci est accompagné de la formation de gels et d'une forte désactivation du catalyseur. Le laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2/CNRS, ESCPE, Univ. Claude Bernard Lyon 1), en collaboration avec la société Michelin, a développé les premiers catalyseurs efficaces pour la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène, en travaillant sur les complexes métallocènes de néodyme. Le complexe *ansa*-bis(fluorényl) de néodyme $\{(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_8)_2)\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)[(\mu\text{-BH}_4)\text{Li}(\text{THF})]\}_2$ a permis l'accès à une nouvelle gamme d'élastomères par copolymérisation de l'éthylène et du butadiène *via* la formation d'unité cyclohexane dans le squelette du polymère (figure 5). Ces nouveaux élastomères sont connus sous le nom de caoutchouc éthylène butadiène (EBR) [9].

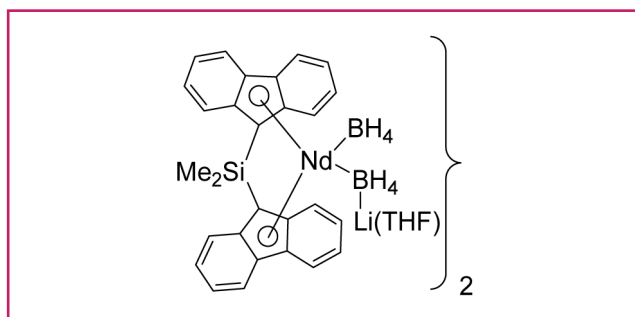


Figure 5 - Complexe *ansa*-bis(fluorényl) de néodyme utilisé en copolymérisation éthylène-butadiène.

L'utilisation de catalyseurs moléculaires est parfaitement adaptée pour la synthèse de polyoléfines dans les procédés solution. Nous avons vu plusieurs exemples de production de nouveaux polymères dans des procédés solution. Cependant, la majorité des procédés industriels (phase gaz et suspension), en particulier pour les polyoléfines semi-cristallines, sont des procédés hétérogènes pour lesquels il faut être capable de contrôler la formation des particules de polymère. Pour cela, il faut utiliser des catalyseurs supportés et être capable de contrôler la fragmentation du grain de catalyseur pour que chaque grain donne naissance à une particule de polymère qui grossira au cours de la polymérisation. Le contrôle de la morphologie des particules est un point clé du procédé comme mentionné dans la partie précédente. Le greffage de catalyseurs moléculaires sur des supports est un axe majeur et continu de recherche qui a abouti à la production de plusieurs millions de tonnes par an de PEBDL à partir de catalyseurs moléculaires supportés, notamment des métallocènes du groupe 4 [10]. Les supports les plus employés sont MgCl_2 et la silice de précipitation mais des supports polymères ont également été utilisés. Les solutions actuelles, qui consistent notamment à utiliser du méthylaluminoxane (MAO, $[-(\text{CH}_3)_{1,4-1,5}\text{AlO}_{0,80-0,75}]_n$) supporté sur

silice, présentent quelques limitations, ce qui ouvre un large champ de recherche pour trouver des systèmes plus simples à obtenir, plus stables, moins dangereux (le MAO est un produit qui s'enflamme à l'air) et moins onéreux [11].

Nous avons vu que la préparation ingénieuse de polymère bimodal dans deux réacteurs en cascade permet d'atteindre des propriétés remarquables (voir encadré p. 26). La synthèse de polymère bimodal en combinant deux catalyseurs dans un seul réacteur a également été un challenge important ces dernières années. De façon remarquable, Univation Technologies a développé la synthèse de polyéthylènes bimodaux dans son procédé Unipol avec un réacteur unique en phase gaz *via* la combinaison de deux catalyseurs métallocènes co-immobilisés sur le même support. D'autres combinaisons ont été utilisées comme des catalyseurs Ziegler/métallocène et métallocène/post-métallocène. Cette société a ainsi développé les catalyseurs Prodigy pour les applications dans le domaine des tuyaux de type PE100 (transport de l'eau potable) [12]. Les polymères bimodaux présentent un grand nombre d'avantages (voir encadré p. 26). En effet, une polyoléfine de distribution de masses molaires étroite va être très difficile à transformer. À l'inverse, dans une distribution large, la présence de chaînes relativement courtes va permettre d'améliorer la capacité du polymère à être transformé. Si la distribution des masses molaires large est un avantage pour la transformation des polyéthylènes obtenus par catalyse classique Ziegler-Natta, la distribution de composition chimique pénalise énormément les propriétés mécaniques du fait que les ramifications sont principalement localisées dans la fraction de basses masses molaires. L'ingénierie catalytique basée sur la co-immobilisation sur un même support de plusieurs catalyseurs a permis de produire des polymères pour lesquels les ramifications sont situées sur la fraction de hautes masses molaires, conférant ainsi des propriétés remarquables à ces polymères. C'est ce que l'on désigne comme une distribution de composition chimique inverse (voir encadré p. 26).

D'autres sociétés comme LyondellBasell ont aussi développé leurs propres combinaisons de catalyseurs moléculaires pour la préparation de polymères multimodaux. De façon remarquable, Mülhaupt *et coll.* ont rapporté la synthèse de polymères basée sur la co-immobilisation de trois catalyseurs moléculaires sur de la silice mésoporeuse [13]. Ces polymères de très large distribution de masses molaires possèdent de façon originale une fraction de polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE). Le lecteur est invité à lire la revue très complète de Mülhaupt *et coll.* pour avoir une vision plus large des développements dans le domaine des catalyseurs multi-sites avancés et les propriétés des polymères pouvant ainsi être produits [4b].

Parmi les différentes gammes de polyéthylène, le polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE) tient une place à part. Il s'agit d'un matériau extraordinaire qui est un des plastiques les plus solides qui soit. Ces propriétés les plus impressionnantes sont son inertie chimique, son faible coefficient de frottement, sa résistance à l'impact et à l'abrasion. C'est un matériau de haute performance utilisé dans le domaine médical comme matériau de support pour les articulations artificielles [14], mais aussi dans les domaines de l'habillement (fibres), des chaussures de sport, des équipements sportifs ou des gilets pare-balles et des chaînes synthétiques [15]. L'enchevêtrement des chaînes de polyéthylène rend très difficile la transformation du UHMWPE par les techniques classiques comme l'extrusion. Différents procédés ont été élaborés pour transformer le UHMWPE, comme

par exemple la dissolution du polymère dans un solvant suivie d'un filage de la solution visqueuse pour la synthèse de fibres. Récemment, Rastogi *et coll.* ont montré qu'en contrôlant la synthèse du polymère il était possible de diminuer l'enchevêtrement des chaînes [16]. En utilisant des catalyseurs moléculaires, le même groupe a déterminé que favoriser la cristallisation par rapport à la croissance de chaînes et éloigner les centres actifs étaient les deux paramètres clés pour diminuer l'enchevêtrement des UHMWPE, facilitant ainsi la transformation de ce matériau [17]. La littérature brevets montre également comment le développement des catalyseurs moléculaires supportés a catalysé la recherche dans le domaine du UHMWPE, notamment vers la synthèse de copolymères [18].

Copolymérisation catalytique des oléfines apolaires et polaires

Les polyoléfines sont des polymères composés uniquement de carbone et d'hydrogène. L'absence de fonctions polaires leur confère des propriétés d'interface limitées. La synthèse directe de copolymères d'oléfines apolaires et de monomères vinyliques fonctionnels polaires représente donc une attente importante car l'incorporation de groupements fonctionnels polaires dans des polyoléfines permettrait de leur amener des propriétés d'usage importantes, par exemple dans les domaines 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 [19].

La copolymérisation directe d'oléfines apolaires comme l'éthylène et de monomères vinyliques polaires ((méth)acrylates, acétate de vinyle...) est néanmoins un important challenge car la plupart des catalyseurs classiques (Ziegler-Natta, Phillips, métallocènes...) sont empoisonnés par les fonctions polaires. Le développement à partir des années 1990-2000 de catalyseurs moléculaires de polymérisation des oléfines à base de métaux de transition de la droite de la classification périodique (Fe, Co, Ni, Pd) a ouvert des perspectives nouvelles dans ce domaine. En effet, ces métaux moins oxophiles sont moins sensibles aux fonctions polaires.

En 1996, une percée majeure a été effectuée dans ce domaine par Brookhart *et coll.* qui ont rapporté la copolymérisation d'éthylène et d'acrylates en utilisant des complexes cationiques α -diimine de palladium(II). En raison d'un mécanisme de polymérisation plus complexe que le mécanisme de base, en impliquant une isomérisation de l'extrémité de chaîne (dit de « chain walking »), les polymères sont très ramifiés et les unités acrylate sont principalement localisées en extrémité des ramifications. Les activités et les incorporations d'unités acrylate sont plutôt limitées (jusqu'à 15 % en mole) [20].

En 2002, une seconde avancée importante a été rapportée par Drent *et coll.* En utilisant des complexes neutres de palladium(II), générés *in situ*, portant des ligands phosphino-sulfonate, ils obtinrent des copolymères linéaires d'éthylène et d'acrylate grâce à une moindre importance du mécanisme de « chain walking » [21]. Depuis quelques années, des composés neutres parfaitement définis, $[P, S(O)]PdMe(L)$ (L = pyridine, 2,6-lutidine, TMEDA, DMSO...) (figure 6), sont synthétisés, conduisant à des copolymères linéaires d'éthylène et d'acrylates (le plus souvent l'acrylate de méthyle) [22]. Des incorporations d'acrylate de méthyle allant jusqu'à 52 % en mole ont été observées. Ces complexes de palladium ont également démontré leur capacité à copolymériser l'éthylène

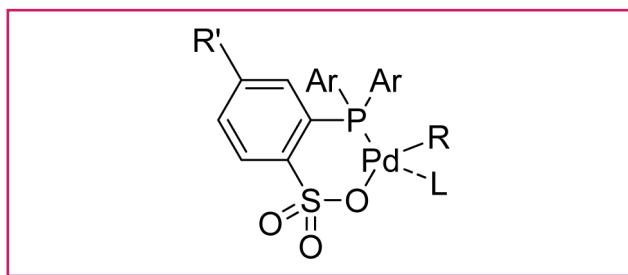


Figure 6 - Complexes phosphino-sulfonate de palladium développés pour la copolymérisation d'éthylène et de monomères vinyliques polaires.

avec un grand nombre de monomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, les éthers vinyliques, les halogénures de vinyle, la *N*-vinylpyrrolidone, l'acrylamide ou l'acide acrylique.

Dans tous les cas, la polymérisation est inhibée par la présence du comonomère polaire, même si c'est dans une moindre mesure avec ces complexes neutres phosphino-sulfonate de palladium qu'avec des complexes métalliques à base d'autres métaux (Ti, Zr...). Les activités en copolymérisation sont donc pour l'instant trop faibles pour que ces technologies soient transférées au niveau industriel, en particulier à cause du coût des catalyseurs.

Néanmoins, il a été démontré que le choix de métaux de la droite de la classification périodique était pertinent en copolymérisation des oléfines polaires et apolaires. Une autre illustration du côté moins oxophile de ces métaux a été également apportée par Mecking qui a montré qu'il était possible de polymériser l'éthylène dans l'eau à partir de complexes hydrosolubles de nickel(II) ou de mini-émulsions de complexes hydrophobes de nickel(II) [23].

Un concept alternatif a été proposé en 2011, basé sur la combinaison de mécanismes catalytiques (par coordination-insertion) et radicalaires dans le milieu de polymérisation. En particulier, des complexes neutres de nickel(II) actifs en polymérisation catalytique ont été combinés à des amorceurs radicalaires, conduisant à des copolymères à tendance multi-blocs d'éthylène et de monomères vinyliques polaires comme des acrylates ou des méthacrylates [24]. Les mécanismes d'interaction complexe métallique/radicaux sont très complexes et cette voie reste pour l'instant encore très prospective.

Polymérisation de coordination contrôlée : vers de nouvelles architectures

L'avènement de la polymérisation radicalaire contrôlée a constitué une percée dans le domaine de la chimie de polymérisation permettant l'accès à des architectures macromoléculaires originales pour un grand nombre d'applications. Le domaine de la catalyse de polymérisation n'est cependant pas resté en reste et d'intenses efforts de recherche depuis les années 1990 ont conduit à des avancées décisives.

C'est sûrement en 1993 que l'on trouve le premier rapport concernant le contrôle de la croissance de chaîne polyéthylène sur le magnésium par l'équipe de Mortreux [25]. Le mécanisme de contrôle (figure 7) est basé sur un transfert dégénéralif similaire à celui de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (« reversible addition-fragmentation chain transfer » (RAFT))

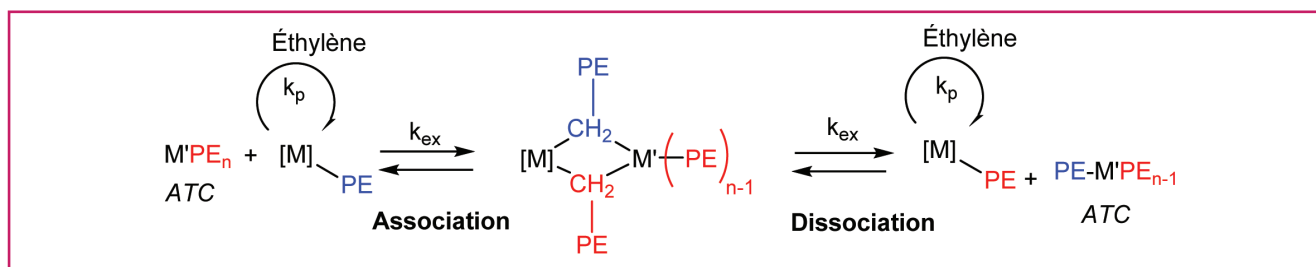


Figure 7 - Mécanisme général de polymérisation par transfert de chaîne par coordination.
M : métal de transition ; M' : Al, Mg, Zn ; ATC : agent de transfert de chaîne.

[26]. Cette technique de polymérisation est souvent nommée polymérisation par transfert de chaîne par coordination (CCTP), mais ce qu'il est important de retenir, c'est que les chaînes croissent sur un complexe de métal de transition et sont transférées de façon réversible sur un métal d'un groupe principal ou le zinc. Le fait que les chaînes de polyoléfines soient stockées sur un métal en fin de polymérisation a été mis à profit pour introduire des fonctionnalités en extrémité de chaînes du polyéthylène [27] et pour la production unique de polyéthylènes α - ω -difonctionnels (téléchéliques) [28].

À l'Université de Maryland, Sita *et coll.* ont développé un catalyseur mono(pentaméthylcyclopentadiényle)-amidinate d'hafnium (*figure 8*) particulièrement performant pour le contrôle de la polymérisation des oléfines lorsqu'il est associé avec ZnEt_2 ou un mélange de ces composés [29]. Ce catalyseur permet non seulement le contrôle de la polymérisation de l'éthylène mais aussi du propylène (polypropylène atactique) et des α -oléfines supérieures. Sur la base de ces travaux, Sita a fondé en 2008 la société Precision Polyolefins qui commercialise des huiles polyoléfines (amorphes).

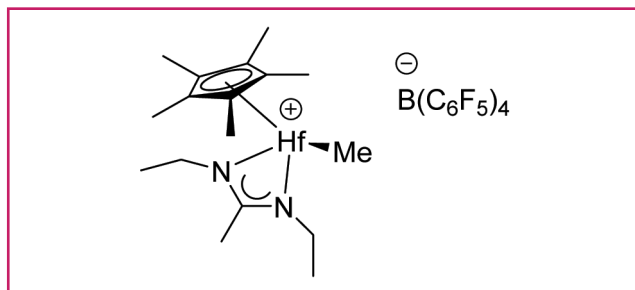


Figure 8 - Catalyseur mono(pentaméthylcyclopentadiényle)-amidinate d'hafnium.

Une version plus élaborée de l'ingénierie catalytique a été réalisée par les chercheurs de Dow. Ils n'ont plus considéré un catalyseur en association avec un agent de transfert mais la combinaison de deux catalyseurs (*figure 9*) et d'un agent de transfert. Cet agent ne permet plus seulement de stocker les chaînes sur un métal mais va permettre aux chaînes de faire la navette entre deux centres actifs. L'utilisation d'un catalyseur pyridyl-amine d'hafnium capable de copolymériser efficacement l'éthylène avec l'octène et d'un catalyseur bis(phénoxy-imine) du zirconium qui insère très mal l'octène a permis de préparer des copolymères multiblocs possédant des segments mous (copolymère éthylène-octène) et des segments durs de polyéthylène (*figure 10*) [30]. Ces nouveaux matériaux, dénommés copolymères oléfines à blocs (OBC), ont été commercialisés sous la marque INFUSE™ par Dow et sont produits dans un procédé solution [31].

Pour une vision plus complète sur ce domaine de recherche, le lecteur est invité à lire la revue de Zinck *et coll.* [32].

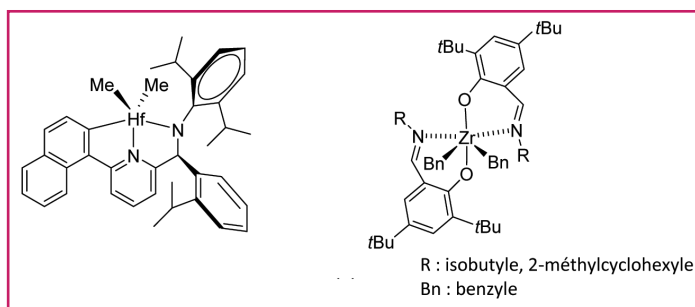


Figure 9 - Exemples de précatalyseurs utilisés pour la synthèse de copolymères oléfines à blocs.

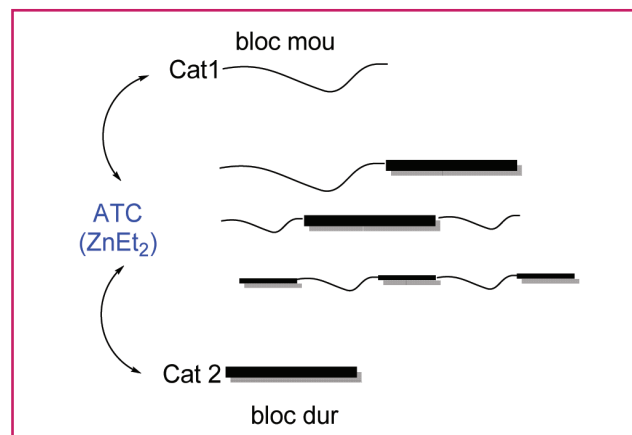


Figure 10 - Représentation schématique de la synthèse de copolymères oléfines à blocs.

Progrès en polymérisation radicalaire de l'éthylène

La polymérisation radicalaire de l'éthylène est un procédé très ancien développé dès les années 1930 par ICI. Les conditions de polymérisation sont extrêmes avec des pressions et des températures très élevées ($P > 1\,000\text{ bar}$; $T > 150\text{ °C}$). Dans ces conditions, des réactions de transfert intra- ou intermoléculaires 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.

Contrairement à la polymérisation catalytique des oléfines sans cesse en évolution, la polymérisation radicalaire des

oléfines n'a que peu évolué depuis les années 1930 mais elle n'a pas disparu. À cela deux raisons principales :

- le PEBD est un polymère particulier mais très utile et difficile à reproduire par catalyse, notamment à cause de la présence de ramifications longues ;
- la chimie radicalaire reste la solution de choix pour copolymériser oléfines apolaires et polaires, la catalyse n'ayant pas réussi jusqu'à présent à répondre au défi des monomères polaires (voir paragraphe « Copolymérisation catalytique des oléfines apolaires et polaires » p. 29).

Néanmoins dans la période très récente, quelques groupes de recherche se sont intéressés à nouveau à la polymérisation radicalaire de l'éthylène en allant vers des conditions plus douces de polymérisation moins demandeuses en énergie [33]. Il a été démontré en particulier qu'il était possible d'activer l'homopolymérisation de l'éthylène à basse température ($T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) et moyenne pression ($P > 200\text{ bar}$) en utilisant des solvants inhabituels comme les dialkylcarbonates ou le THF, voire l'eau. Cet effet activateur du solvant est peu courant en polymérisation radicalaire et a pour origine une organisation particulière des molécules d'éthylène dans un solvant polaire.

Le procédé moyenne pression/basse température en solvant organique permet de synthétiser un polyéthylène de masse molaire moyenne proche d'un PEBD bien que moins ramifié [34]. Le procédé dans l'eau permet d'obtenir un polyéthylène de haute masse molaire plus proche du PEBD sous forme de dispersions stables de nanoparticules ellipsoïdales de 10 à 100 nm de diamètre moyen [35]. Ils permettent également de produire des copolymères de l'éthylène et des monomères vinyliques polaires comme l'acétate de vinyle.

Dans ces conditions plus douces que le procédé industriel de synthèse de PEBD, le premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) de l'éthylène a été rapporté en 2014 en utilisant la technique RAFT⁽¹⁾ (figure 11) [36]. La PRC de l'éthylène n'en est qu'à ses débuts. Les masses molaires atteintes sont encore faibles mais cette technique devrait permettre de synthétiser des copolymères à blocs polaires/apolaires à base de segments semi-cristallins d'éthylène et d'acétate de vinyle par exemple. Dans le domaine de la synthèse de copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), une autre technique utilisant comme agent de contrôle des complexes de cobalt a permis d'atteindre un très bon contrôle de

la copolymérisation et de synthétiser des copolymères EVA à blocs [37].

Un autre résultat remarquable a été rapporté par Michl *et coll.* qui ont réussi à polymériser par chimie radicalaire les oléfines dont l'éthylène dans des conditions très douces en utilisant un acide de Lewis très particulier, $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$, qui vient interagir avec la double liaison de l'oléfine, la rendant beaucoup plus réactive [38]. Si ce dernier exemple a peu de chance d'être transféré au niveau industriel, la polymérisation radicalaire en milieu solvant organique ou en milieu aqueux semble plus prometteuse.

Conclusion

La synthèse des polyoléfines est souvent considérée comme un domaine de recherche mature pour lequel tout a été découvert dans les années 1950-80. Il paraît pourtant évident à la lecture de ce qui précède que c'est un domaine de recherche foisonnant avec un flux continu d'innovations tant au niveau chimie (catalyse notamment mais pas seulement) qu'au niveau procédé, les deux étant en fait intimement liés. Il apparaît également que les matériaux polyoléfines ne sont plus seulement des polymères « basiques » de grande diffusion mais ont conquis des marchés dans le domaine des polymères de spécialité. Le polyéthylène de ultra haute masse molaire (UHMWPE) en est une remarquable illustration.

La catalyse occupe une place centrale dans la synthèse des polyoléfines. L'essor de la catalyse moléculaire n'a pas fait disparaître les catalyses « historiques » hétérogènes multi-sites Ziegler-Natta et Phillips qui restent très efficaces et surtout très robustes. Elle a en revanche permis d'accéder à un niveau de contrôle supérieur de la microstructure des polymères, de l'homogénéité des compositions des copolymères, et donc *in fine* à de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées.

Le contrôle de l'architecture, préoccupation récente en catalyse de polymérisation des oléfines, a ouvert de nouvelles perspectives, avec par exemple des polyoléfines multiblocs ou téléchéliques qui devraient permettre d'élargir encore les domaines d'application de ces polymères en allant davantage encore vers les polymères de spécialité.

La recherche incessante d'innovation a même réussi à toucher très récemment le procédé de polymérisation radicalaire de l'éthylène qui semblait pourtant immuable. L'accès à des conditions plus douces de polymérisation laisse entrevoir là encore des perspectives intéressantes, en particulier avec les premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène ou la synthèse de dispersions aqueuses de polyéthylène.

La recherche en synthèse des polyoléfines dans toute sa pluridisciplinarité a plus que jamais de l'avenir. Il reste encore des défis à relever. L'introduction de fonctions polaires dans le squelette apolaire des polyoléfines en est une très bonne illustration. Des avancées décisives en catalyse de polymérisation ont permis d'introduire des fonctions en extrémités de chaîne, mais la copolymérisation directe des oléfines apolaires avec des monomères vinyliques polaires d'usage doit encore faire des progrès pour accéder à un développement industriel.

Note et références

- (1) La « RAFT » est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée procédant par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (« reversible addition-fragmentation chain transfer » en anglais). Les agents de transfert utilisés sont des dérivés thio-thiocarbonylés de formule générale R-S-C(=S)-Z .

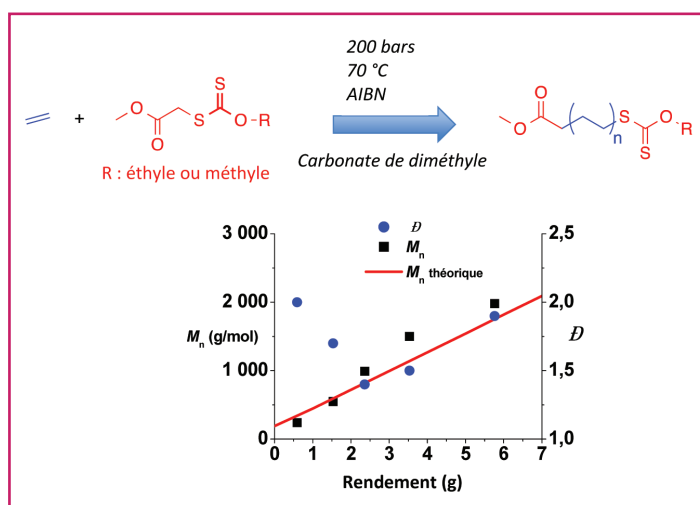


Figure 11 - Premier exemple de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par la technique RAFT (adapté avec permission de *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, p. 6683 ; © 2014, Wiley).

- [1] Hutley T.J., Ouederni M., *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*, M.A.-A. AlMa'adeed, I. Krupa (eds), Springer Series on Polymer and Composite Materials, Springer, **2016**, p. 13-50.
- [2] Soares J.B.P., McKenna T.M.L., *Polyolefin Reaction Engineering*, Wiley-VCH, **2012**.
- [3] McDaniel M.P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, *Adv. Catal.*, **2010**, *53*, p. 123.
- [4] a) Mülhaupt R., Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, p. 289 ; b) Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R., From multisite polymerization catalysis to sustainable materials and all-polyolefin composites, *Chem. Rev.*, **2015**, *116*, p. 1398.
- [5] Yu Y., Busico V., Budzelaar P.H.M., Vittoria A., Cipullo R., Of poisons and antidotes in polypropylene catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 8590.
- [6] Chum P.S., Swogger K.W., Olefin polymer technologies: history and recent progress at the Dow Chemical Company, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, p. 797.
- [7] Boussie T.R. et al., Nonconventional catalysts for isotactic propene polymerization in solution developed by using high-throughput-screening technologies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 3278.
- [8] Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S., Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 9722.
- [9] a) Thuilliez J., Ricard L., Nief F., Boisson C., Boisson C., ansabis(fluorenyl)neodymium catalysts for cyclocopolymerization of ethylene with butadiene, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 3774 ; b) Nsiri H., Belaid I., Larini P., Thuilliez J., Boisson C., Perrin L., Ethylene-butadiene copolymerization by neodymocene complexes: a ligand structure/activity/polymer microstructure relationship based on DFT calculations, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 1028.
- [10] a) *Tailor-Made Polymers*, J.R. Severn, J.C. Chadwick (eds), Wiley-VCH, **2008** ; 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 ; b) Heurtefey B., Bouilhac C., Cloutet E., Taton D., Defieux R., Cramail H., Polymer support of "single-site" catalysts for heterogeneous olefin polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, *36*, p. 89.
- [11] a) Prades F., Broyer J.-P., Belaid I., Boyron O., Miserque O., Spitz R., Boisson C., Borate and MAO free activating supports for metallocene complexes, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, p. 2288 ; b) 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)aluminum supported on silica as activator for ethylene polymerization, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 4776.
- [12] Liu H.T., Davey C.R., Shirodkar P.P., Bimodal polyethylene products from UNIPOL™ single gas phase reactor using engineered catalysts, *Macromol. Symp.*, **2003**, *195*, p. 309.
- [13] Kurek A., Mark S., Enders M., Kristen M.O., Mülhaupt R., Mesoporous silica supported multiple single-site catalysts and polyethylene reactor blends with tailor-made trimodal and ultra-broad molecular weight distributions, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, p. 1359.
- [14] Kurtz S.M., *UHMWPE Biomaterials Handbook (3rd ed.)*, **2016**.
- [15] www.dsm.com/products/dyneema/en_GB/home.html
- [16] Rastogi S., Lippits D.R., Peters G.W.M., Graf R., Yao Y., Spiess H.W., Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals, *Nat. Mat.*, **2005**, *4*, p. 635.
- [17] a) Pandey A., Champouret Y., Rastogi S., Heterogeneity in the distribution of entanglement density during polymerization in disentangled ultrahigh molecular weight polyethylene, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 4952 ; b) Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., van der Eem J., Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route, *Macromolecules*, **2011**, *44*, p. 5558.
- [18] Severn J.R., Berthoud R., Kidd T.J., Préparation d'un copolymère de l'éthylène à ultra-haute masse moléculaire, **2015**, WO2015059280, DSM.
- [19] 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.
- [20] a) Johnson L.K., Mecking S., Brookhart M., Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *116*, p. 267 ; b) Mecking S., Johnson L.K., Wang L., Brookhart M., Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and α -olefins with methyl acrylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 888.
- [21] Drent E., van Dijk R., van Ginkel R., van Oort B., Pugh R.I., Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain, *Chem. Commun.*, **2002**, p. 744.
- [22] Nakamura A., Ito S., Nozaki K., Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5215.
- [23] a) Mecking S., Polymer dispersions from catalytic polymerization in aqueous systems, *Colloid Polym. Sci.*, **2007**, *285*, p. 605 ; b) Godin A., Göttker-Schnetmann I., Mecking S., Nanocrystal formation in aqueous insertion polymerization, *Macromolecules*, **2016**, *49*, p. 8825.
- [24] Leblanc A., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Synthesis of copolymers of ethylene and (meth)acrylates or styrene by an original dual radical/catalytic mechanism, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, p. 2113.
- [25] a) Olonde X., Mortreux A., Petit F., Bujadoux K., A useful method for the synthesis of neodymocene homogeneous catalysts for ethylene polymerization, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *82*, p. 75 ; b) Pelletier J.-F., Mortreux A., Olonde X., Bujadoux K., Synthesis of new dialkylmagnesium compounds by living transfer ethylene oligo- and polymerization with lanthanocene catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1996**, *35*, p. 1854.
- [26] a) D'Agosto F., Boisson C., A RAFT analogue olefin polymerization technique using coordination chemistry, *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, p. 1155 ; b) Ribeiro R., Ruivo R., Nsiri H., Norsic S., D'Agosto F., Perrin L., Boisson C., Deciphering the mechanism of coordinative chain transfer polymerization of ethylene using neodymocene catalysts and dialkylmagnesium, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, p. 851.
- [27] Mazzolini J., Espinosa E., D'Agosto F., Boisson C., Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene, *Polym. Chem.*, **2010**, *1*, p. 793.
- [28] a) German I., Kelhifi W., Norsic S., Boisson C., D'Agosto F., Telechelic polyethylene from catalyzed chain-growth polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 3438 ; b) Norsic S., Thomas C., D'Agosto F., Boisson C., Divinyl-end-functionalized polyethylenes: ready access to a range of telechelic polyethylenes through thiol-ene reactions, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **2015**, *54*, p. 4631.
- [29] a) Zhang W., Wei J., Sita L.R., Living coordinative chain-transfer polymerization and copolymerization of ethene, α -olefins, and α,ω -nonconjugated dienes using dialkylzinc as "surrogate" chain-growth sites, *Macromolecules*, **2008**, *41*, p. 7829 ; b) Wei J., Zhang W., Sita L.R., Aufbaureaktion redux: scalable production of precision hydrocarbons from AlR_3 ($\text{R}=\text{Et}$ or iBu) by dialkyl zinc mediated ternary living coordinative chain-transfer polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 1768.
- [30] Arriola D.J., Camahan E.M., Hustad P.D., Kuhlman R.L., Wenzel T.T., Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization, *Science*, **2006**, *312*, p. 714.
- [31] Hustad P.D., Frontiers in olefin polymerization: reinventing the world's most common synthetic polymers, *Science*, **2009**, *325*, p. 704.
- [32] Valente A., Mortreux A., Visseaux M., Zinck P., Coordinative chain transfer polymerization, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 3836.
- [33] Merna J., Vlček P., Volkis V., Michl J., Li^+ catalysis and other new methodologies for the radical polymerization of less activated olefins, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 771.
- [34] Grau E., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Free ethylene radical polymerization under mild conditions: the impact of the solvent, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 7279.
- [35] Grau E., Dugas P.-Y., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V., Aqueous dispersions of nonspherical polyethylene nanoparticles from free-radical polymerization under mild conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6810.
- [36] Dommanget C., D'Agosto F., Monteil V., Polymerization of ethylene through reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 6683.
- [37] 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.
- [38] Vyakaranam K., Barbour J.B., Michl J., Li^+ -catalyzed radical polymerization of simple terminal alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 5610.



V. Monteil



C. Boisson

Vincent Monteil et **Christophe Boisson** sont directeurs de recherche au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2), UMR 5265 (CNRS/ Université Claude Bernard de Lyon/ESCE Lyon), École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (ESCE Lyon)*.

* Laboratoire C2P2, Équipe Chimie et Procédés de Polymérisation, ESCPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, F-69616 Villeurbanne Cedex.
Courriels : vincent.monteil@univ-lyon1.fr ; christophe.boisson@univ-lyon1.fr