

Nouveaux concepts et outils pour la synthèse contrôlée des polymères

Alain Deffieux

Résumé Faisant suite au développement de nouveaux concepts et méthodologies de synthèse, des avancées importantes ont été réalisées ces dernières années dans le domaine de l'élaboration des polymères et du contrôle des polymérisations en chaîne. Dans le cas des polymérisations radicalaires et ioniques, les recherches ont concerné principalement la maîtrise de la réactivité des espèces actives lors des étapes d'amorçage et de propagation, avec pour objectif de supprimer les réactions parasites et d'accéder à des structures macromoléculaires de plus en plus sophistiquées. Ainsi récemment, des percées spectaculaires ont été obtenues en polymérisation radicalaire. En catalyse de polymérisation des oléfines, illustrée par l'essor des catalyseurs métallocènes puis des catalyseurs post-métallocènes, les objectifs ont longtemps été différents et visaient à la formation d'un très grand nombre de chaînes par métal actif avant que, tout récemment, de nouveaux complexes ne réorientent une partie des recherches vers la polymérisation à caractère vivant des oléfines et ses applications.

Mots-clés **Polymérisation, anionique, radicalaire contrôlée, coordination.**

Abstract **New concepts and tools in controlled synthesis of polymers**

Following the development of new concepts and methodologies, important breakthroughs have been achieved recently in the field of polymer synthesis and control of chain polymerisations. Concerning radical and anionic, the research activities have mainly concerned the control of reactivity of active species involved in the initiation and propagation reactions, in order to suppress side processes and allow the synthesis of complex macromolecular structures. In polymerisation catalysis, illustrated by metallocenes and post metallocenes catalysis, the goals were quite different and aimed at the formation of a very large number of chains by active metal. Very recently, however, with the discovery of new complexes, research has been reoriented towards the living polymerisation of olefins and its applications.

Keywords **Polymerization, anionic, controlled radical, coordination.**

Les recherches menées en chimie des polymères ont conduit ces dernières années à des avancées importantes dans les concepts et méthodologies de synthèse. Celles-ci permettent maintenant l'élaboration avec une grande précision de structures macromoléculaires de plus en plus sophistiquées.

En fonction du monomère et du mode de formation de la chaîne, les polymérisations peuvent être classées en deux grandes catégories : les polymérisations en chaîne et les polymérisations par étapes (polycondensation, polyaddition). Les premières sont à la base de la production de la majeure partie des polymères industriels ; c'est le cas en particulier pour les quatre premiers polymères produits au niveau mondial annuellement : polyéthylène (55 Mt), polypropylène (35 Mt), polychlorure de vinyle (25 Mt) et polystyrène (20 Mt). Aptes à répondre au gigantisme, les polymérisations en chaîne peuvent également être utilisées comme des outils de précision lorsqu'elles mettent en jeu des processus réactionnels « contrôlés ». Ceux-ci permettent la préparation de polymères et copolymères de structure et d'architecture précises qui apportent au produit des propriétés originales et par là une plus grande valeur ajoutée. Bien que les débouchés par produit soient plus étroits, les opportunités d'applications sont plus nombreuses et plus diversifiées.

Selon la nature des espèces actives et le mécanisme de réaction, trois grands types de polymérisation en chaîne

peuvent être distingués : radicalaire, ionique (anionique, cationique) et par coordination.

Dans le cas des polymérisations ioniques et radicalaires, les recherches ont concerné principalement la maîtrise de la réactivité des espèces actives lors des étapes d'amorçage et de propagation, avec pour objectif de supprimer les réactions parasites de transfert et de terminaison. Ces polymérisations sont identifiées comme « contrôlées » ou « vivantes ». Une polymérisation a ces qualificatifs lorsque les polymères obtenus possèdent au moins les caractéristiques suivantes :

- des masses molaires correspondant au rapport des concentrations en monomère consommé et en amorceur,
- un indice de polymolécularité étroit (inférieur à 1,3),
- la possibilité de redémarrer la polymérisation d'un monomère à partir de l'extrémité des chaînes formées.

Outre l'absence de réactions de transfert et de terminaison non réversible durant la polymérisation, ces critères impliquent une réaction d'amorçage rapide par rapport au temps de propagation. L'ensemble de ces caractéristiques peut être ensuite mis à profit pour construire des polymères de structure ou d'architecture complexes : copolymères à blocs, polymères fonctionnels, polymères ramifiés et hyper-ramifiés, macrocycles, brosses, etc.

Au cours de ces dernières années, les approches anionique, cationique et radicalaire ont connu tour à tour des

périodes d'activité intense faisant suite à l'apparition de nouveaux concepts relatifs au contrôle de la réactivité des espèces actives, avant de retrouver des phases d'évolution plus lentes de consolidation et de mise en application de ces avancées. Ainsi récemment, des percées spectaculaires ont été réalisées en polymérisation radicalaire. Des progrès dans le contrôle de la polymérisation anionique d'un nombre croissant de monomères, aussi bien éthyléniques que hétérocycliques, ont également été réalisés.

En catalyse de polymérisation par coordination des oléfines, illustrée par l'essor des catalyseurs métallocènes et maintenant des post-métallocènes, les objectifs sont relativement différents : alors que dans le cas des polymérisations vivantes, une molécule d'amorceur doit conduire, par définition, à l'élaboration d'une seule chaîne polymère, c'est la formation d'un très grand nombre de chaînes par métal actif qui est recherchée en polymérisation par coordination des oléfines, d'où sa dénomination de « catalyse » de polymérisation. L'approche catalyse répond notamment à des problèmes de coût et de toxicité des dérivés organométalliques qui doivent être utilisés en proportion la plus faible possible. Ainsi, plusieurs milliers de chaînes polyoléfiniques peuvent être obtenues par molécule de catalyseur, ce qui peut conduire à la production de dizaines de tonnes de polyoléfiniques par gramme de catalyseur. D'autres paramètres tels que le contrôle de la stéréochimie (tacticité) des chaînes doivent être également pris en compte, notamment dans le cas du polypropylène, pour accéder aux propriétés visées (cristallinité).

En fait, les approches radicalaire, ionique et par voie coordonnée sont relativement complémentaires et concernent généralement, comme nous allons le voir, des monomères différents.

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

L'applicabilité des réactions radicalaires à la plupart des monomères vinyliques ainsi que leur grande facilité de mise en œuvre expliquent l'importance de ce mode de polymérisation et son intérêt au plan industriel. En effet, les espèces propagatrices sont peu sensibles à l'eau, aux solvants protiques et tolèrent la présence de groupements fonctionnels.

La durée de vie d'un radical libre étant extrêmement courte, le déroulement d'un processus de polymérisation radicalaire conventionnel implique le recouvrement des étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison. Ceci exclut *a priori* un contrôle fin de la structure des polymères. Afin de conférer une durée de vie suffisante aux chaînes en croissance et de séparer chacune des étapes, un certain nombre de solutions ont été récemment proposées : la stratégie consiste à bloquer temporairement et de façon réversible les centres actifs propagateurs [1]. Il s'établit alors un équilibre dynamique entre les espèces alternativement sous formes active et « dormante » (non propageante) (figure 1). La diminution importante de la concentration

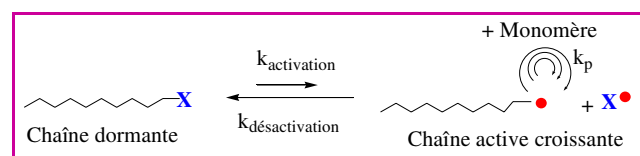


Figure 1 - Principe général des polymérisations radicalaires contrôlées.

instantanée en macroradicaux actifs résultant de cet équilibre permet de réduire fortement les processus de désactivation par recombinaison et accroît ainsi leur durée de vie, ce qui permet de réaliser de l'ingénierie macromoléculaire comme la synthèse de copolymères à blocs par addition décalée de plusieurs monomères, par exemple.

Trois méthodes principales de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ont été développées ces dernières années [1] :

• Modulation de la réactivité des radicaux propagateurs par des contre-radicaux nitroxyde ou « nitroxyde mediated polymerization » (NMP)

Cette approche est fondée sur l'aptitude des radicaux stables nitroxyde à piéger certains radicaux carbonés de façon réversible (figure 2) [2]. Alors que le premier nitroxyde utilisé, le TEMPO, n'autorise que le contrôle de la polymérisation du styrène et des acrylates d'alkyle, de nouveaux dérivés (figure 2) permettent aujourd'hui de maîtriser la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique, de l'acrylonitrile, de certains dérivés acrylamide et des diènes [2], la polymérisation des méthacrylates d'alkyle restant encore problématique. Plusieurs laboratoires français ont contribué avec TotalFina au développement de cette méthodologie [3]. La transposition de cette technique aux polymérisations en milieu aqueux est une importante avancée récente réalisée dans ce domaine [4].

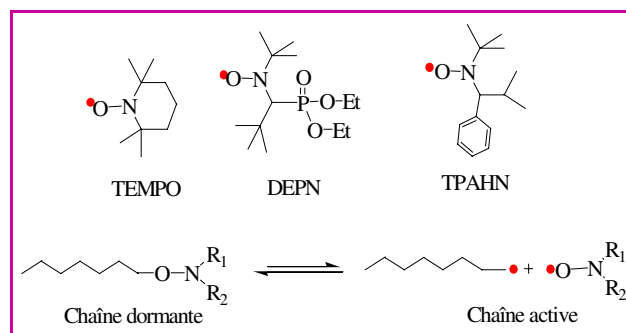


Figure 2 - La voie nitroxyde.

• Polymérisation par transfert d'atome [5] ou « atom transfer radical polymerization » (ATRP)

Basée sur le clivage homolytique réversible d'un composé ω -halogéné par un dérivé d'un métal de transition, elle fait appel à la formation transitoire d'un radical carboné et d'un complexe métallique oxydé, porteur de l'halogène (figure 3). La répétition de ce même processus un grand nombre de fois durant le déroulement de la propagation

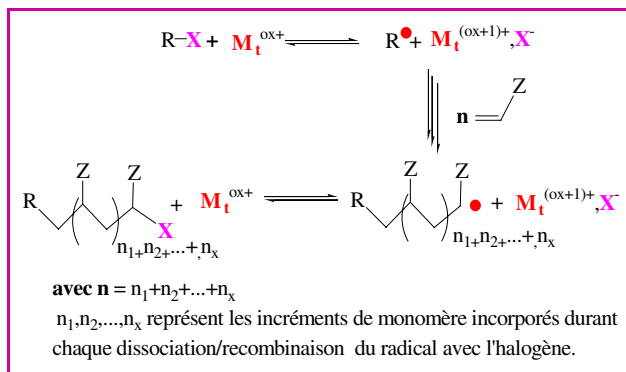


Figure 3 - Le mécanisme ATRP.

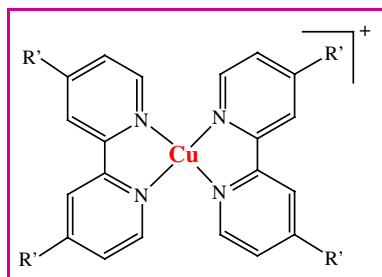


Figure 4 - Complexe du cuivre utilisé en ATRP.

permet le contrôle de la polymérisation. Les complexes aminés du cuivre, dont un exemple est présenté figure 4, sont parmi les plus efficaces et les plus utilisés dans ce procédé [5].

Cette méthode permet de polymériser de manière contrôlée la plupart des monomères vinyliques à l'exception de l'acide acrylique, de l'acétate de

vinyle et du chlorure de vinyle. Elle est actuellement très utilisée à des fins d'ingénierie macromoléculaire (copolymères à blocs, polymères hyperramifiés, greffage de surfaces...). Son inconvénient majeur pour un développement industriel provient de la difficulté à se débarrasser du complexe métallique en fin de polymérisation.

• **Utilisation d'agents de fragmentation réversible [6] correspondant aux procédés RAFT (« reversible addition-fragmentation chain transfer ») et MADIX (« macromolecular design by interchange of xanthates »)**

Cette approche est basée sur l'aptitude de certains composés organiques à provoquer un transfert réversible amenant une chaîne polymère à passer par des stades actifs, durant lesquels elle peut incorporer de nouvelles unités monomères, et inactifs ou dormant.

Les composés porteurs de groupements thiocarbonylthio (R-S(C=S)Z) font partie des agents de transfert réversible permettant le contrôle des polymérisations radicalaires: Dans ces réactions (figure 5), un radical (R_1^\bullet , P_n^\bullet) s'additionne sur la double liaison C=S de l'agent de transfert, générant un intermédiaire radicalaire qui se fragmente rapidement par β scission pour former un oligomère dithiocarboné et libérer un nouveau radical (R_2^\bullet ou P_m^\bullet). Ce dernier est capable à son tour de poursuivre la polymérisation. Un contrôle optimal est atteint lorsque l'échange du fragment thio carbonylthio entre chaînes est rapide.

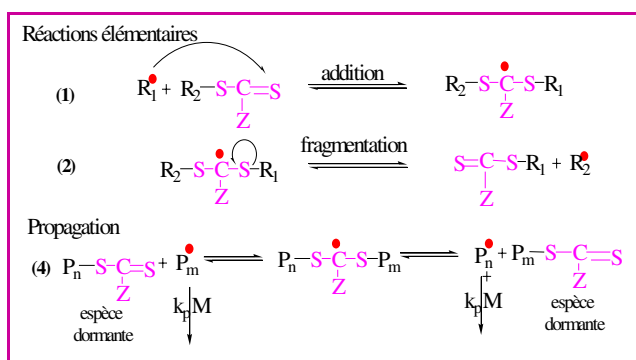


Figure 5 - Le processus RAFT/MADIX.

Les dithioesters (figure 6) sont des agents très efficaces avec les monomères (méth)acryliques et styréniques mais inhibent totalement la polymérisation de l'acétate de vinyle. Les xanthates et les dithiocarbamates sont eux capables de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle.

Les polymérisations RAFT [6a] et MADIX [6b] peuvent être réalisées à partir de radicaux libres générés par voie

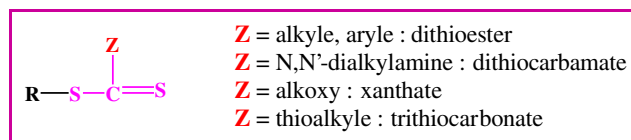


Figure 6 - Agents thio carbonylthio utilisés dans les processus RAFT/MADIX.

thermique ou photochimique, en masse, en solvant organique, en solution aqueuse ou en milieu dispersé. Les chaînes terminées à leur extrémité par un groupement dithiocarboné peuvent être conservées et réactivées en vue de synthétiser ultérieurement des copolymères à blocs. Toutefois, ces extrémités dithiocarbonées sont à l'origine d'une coloration des polymères et leur transformation en groupement plus stable est nécessaire.

Les différentes techniques de PRC constituent aujourd'hui d'excellents outils pour la préparation de polymères d'architecture et de composition diverses : macromolécules fonctionnalisées, copolymères à blocs, copolymères greffés, copolymères à gradient de composition, polymères hyperramifiés... Certaines de ces nouvelles structures devraient être mises sur le marché dans un avenir très proche pour des applications ciblées.

Les polymérisations ioniques

Les polymérisations anioniques [7] et cationiques [8] « vivantes » et/ou contrôlées constituent également un outil de synthèse majeur tant au plan académique qu'industriel. De nombreux polymères sont obtenus commercialement par polymérisations ioniques contrôlées ou non. La production de caoutchoucs synthétiques et d'élastomères thermoplastiques à base de polydiènes et de polystyrène fait ainsi appel à des procédés anioniques, malgré les difficultés liées à la nécessaire purification poussée des monomères et solvants.

Les processus ioniques, caractérisés par des espèces réactives nucléophiles (anionique) ou électrophiles (cationique) permettent de polymériser de nombreux monomères éthyléniques ($CH_2=CHR$) et hétérocycliques (figure 7).

Les récentes avancées dans le contrôle des polymérisations ioniques se situent principalement dans le domaine anionique ; la polymérisation cationique vivante, après avoir connu une activité intense vers les années 1985-1995 étant, faute de nouveaux concepts, dans une phase de sommeil, si ce n'est les travaux concernant les tentatives de polymérisation cationique en milieu aqueux.

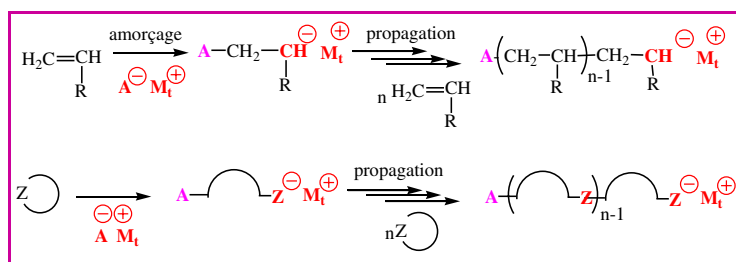


Figure 7 - Polymérisation anionique des monomères éthyléniques et hétérocycliques.

Polymérisation anionique des monomères éthyléniques

Bien que les premières polymérisations « vivantes » décrites par Szwarc dès 1956 concernaient déjà le styrène et les diènes, les conditions nécessaires à la mise en œuvre d'une telle polymérisation (utilisation de solvant organique, amorceurs organo-lithiens coûteux) répondaient mal aux exigences économiques d'une production industrielle à grande échelle de polymères de commodité, comme le polystyrène. Pour rivaliser avec les procédés radicalaires peu coûteux, des systèmes d'amorçage très simples, permettant d'effectuer des polymérisations sans solvant et à haute température – au-dessus de la température de ramollissement du polystyrène ($T_g \sim 100\text{ °C}$) – étaient nécessaires (figure 8). Pour cela, il était indispensable de maîtriser la réactivité beaucoup trop élevée des espèces propagatrices. La polymérisation anionique « modulée » (« **retarded anionic polymerization** »), basée sur la formation de complexes « ate » entre amorceurs (notamment des hydrides de métaux alcalins et certains acides de Lewis [9]), a permis de maîtriser la réactivité des espèces propageantes à haute température et de préserver ainsi leur pérennité. Les caractéristiques essentielles des polymérisations vivantes sont alors conservées jusqu'à des températures supérieures à 100 °C dans le monomère pur.

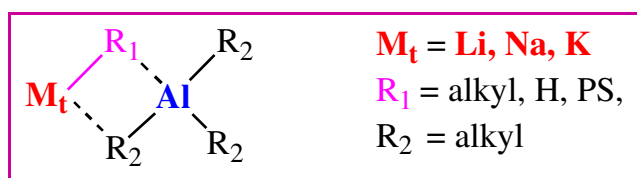


Figure 8 - Nouveaux amorceurs pour la polymérisation anionique modulée du styrène et des diènes.

Selon le même concept, l'ajout d'agents organométalliques électrophiles capables de coordonner les centres actifs anioniques (sels de lithiens, dérivés aluminiques ou zinciques, trialkylbore) a permis de contrôler la polymérisation de monomères vinyliques polaires (méthacrylates, acrylates, acrylamides...) qui était accompagnée d'importantes réactions secondaires, même à très basse température. Ainsi, la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle peut être contrôlée jusqu'à 40 °C à partir de tert-butyllithium complexé par le 2,6-di-tert-butyl-(4-méthyl)-phénoxydiisobutyl-aluminium [10] (figure 9).

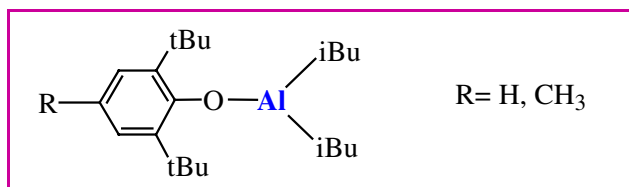


Figure 9 - Modulateur de réactivité utilisé en polymérisation anionique.

L'ajout d'acides de Lewis (ZnEt_2 , BEt_3) permet également de contrôler la polymérisation anionique des $\text{N,N}'$ -dialkylacrylamides [11] et du méthacrylonitrile [12] et de préparer des copolymères à blocs à partir de ces monomères.

Polymérisation anionique par ouverture de cycles

La polymérisation anionique par ouverture de cycles de nombreux monomères hétérocycliques (lactones, lactides, époxydes) amorcée par des dérivés de métaux alcalins est généralement altérée par des réactions de transfert à la chaîne (intra- et/ou intermoléculaires) ou au monomère, et conduit à une distribution large des masses molaires et à la formation d'oligomères linéaires ou macrocycliques. On a pu réaliser le contrôle de la polymérisation de plusieurs de ces monomères (caprolactone, lactide...) en associant à nouveau aux amorceurs anioniques conventionnels (BuLi) des dérivés de type RAl(BHT)_2 , ou en utilisant comme amorceur des alcoolates de zinc ou d'aluminium moins nucléophiles, ou encore des dérivés de terres rares [13]. Pour ces derniers systèmes, la frontière entre polymérisation anionique pure et polymérisation anionique coordonnée est vraisemblablement franchie.

Une stratégie similaire, utilisant des dérivés alkylaluminiques comme modulateur de réactivité des espèces anioniques, a récemment permis de contrôler la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène [14]. Avec ce monomère, les additifs organoaluminiques ont le double rôle de réduire la réactivité des espèces actives par formation d'un complexe « ate » avec l'extrémité active et d'accroître la réactivité du monomère par coordination.

Ces différents exemples illustrent les principaux concepts appliqués en polymérisation ionique, visant à moduler la réactivité des espèces actives et/ou du monomère. Par ces approches, le contrôle de la polymérisation d'un nombre croissant de monomères et l'utilisation de conditions réactionnelles de plus en plus favorables à une application industrielle ont pu être obtenus.

La catalyse de polymérisation des oléfines

L'utilisation de nouveaux complexes de coordination, construits sur mesure pour la catalyse de polymérisation, est à l'origine de la révolution qui s'est opérée dans le domaine des polyoléfines et de l'engouement suscité par ces catalyseurs, tant au plan académique qu'industriel. Après avoir exploré les métallocènes du groupe 4, les chimistes organométalliciens ont considérablement élargi la gamme des catalyseurs de polymérisation des oléfines en s'intéressant d'une part, aux métaux de la droite de la classification périodique, et d'autre part, en développant de nouvelles familles de ligands oxygénés ou azotés non métallocènes. Ces avancées successives peuvent être attribuées à une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires conduisant à l'insertion du monomère dans la chaîne en croissance.

Deux conditions apparaissent nécessaires pour qu'un complexe organométallique puisse polymériser une oléfine. La première est l'existence d'une liaison métal-carbone et la seconde concerne la présence sur le métal d'une lacune de coordination en position cis par rapport à cette liaison métal-carbone, pour permettre la coordination de l'oléfine. Ainsi les catalyseurs de polymérisation des oléfines sont des complexes déficitaires en électrons, la plupart possédant 14 électrons ou moins dans leur couche périphérique.

La catalyse par les métallocènes [15]

L'activation des métallocènes par le méthylaluminoxane (figure 10) ou par certains dérivés du bore permet d'obtenir

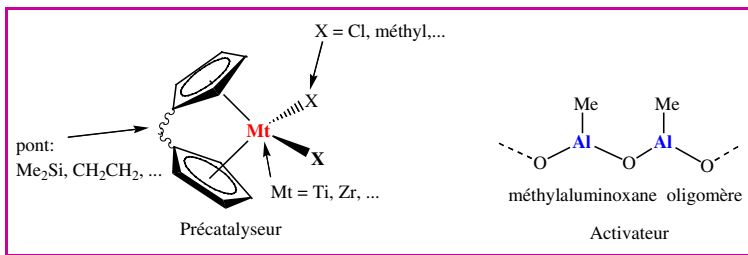


Figure 10 - Complexes métallocènes et leur activateur.

des catalyseurs possédant un seul type de site actif. Ceci conduit à des polyoléfines présentant une distribution resserrée des masses molaires ($Ip \approx 2$), mais également à une incorporation homogène des comonomères en copolymérisation. Par ailleurs, l'introduction de substituants sur les ligands cènes conduit à un contrôle très fin de l'environnement stérique et électronique du métal, et permet de préparer des catalyseurs dédiés à la préparation d'un type particulier de polymère ou de copolymère. Le design de catalyseurs métallocènes pour les polymérisations isospécifique et syndiospécifique du propylène [16], ou permettant de moduler les rapports de réactivité de l'éthylène et d'oléfines encombrées en copolymérisation, a constitué des étapes importantes dans le développement des métallocènes. Le problème qui limite encore leur utilisation industrielle à grande échelle réside dans la complexité de leur activation par le méthylaluminoxane. Ce composé de structure mal connue, peu stable dans le temps, doit être utilisé en très gros excès par rapport au métallocène. Ceci entraîne, outre les difficultés d'utilisation, un surcoût important pour cette catalyse.

La catalyse post-métallocène [17]

Les catalyseurs possédant un seul ligand cène (1) utilisés pour la synthèse du polystyrène syndiotactique (polymère cristallin présentant une fusion à 270 °C) et les complexes pontés du titane dits à géométrie contrainte (CGC, (2)), qui permettent de préparer des polyéthylènes plus facilement mis en forme, sont les premiers systèmes non métallocènes ayant connu un développement industriel (figure 11).

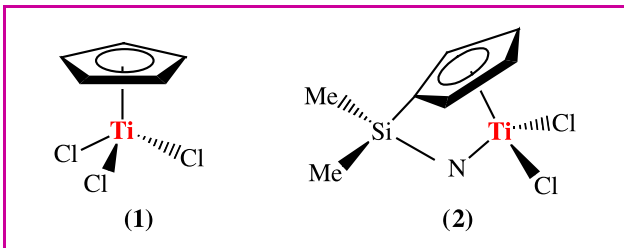


Figure 11.

Sur la base des connaissances acquises avec les métallocènes, des complexes des métaux de la droite de la classification périodique des éléments (colonnes 8 à 10), aptes à polymériser les oléfines, ont été ensuite développés. Le contrôle de l'environnement stérique autour de ces métaux par une chimie de ligands a permis de construire des catalyseurs conduisant, avec des rendements catalytiques très élevés, à la synthèse de polymères de hautes masses molaires. Les principaux complexes [17] utilisés sont des

dérivés du nickel, du palladium (3), ou du fer (4) (figure 12) possédant des ligands α -diimine encombrés, le métal conservant toute sa spécificité en polymérisation. Ainsi dans le cas du palladium et du nickel, des polyoléfines très ramifiées sont obtenues, alors qu'à l'inverse, le fer conduit à des polyéthylènes totalement linéaires. La possibilité de « copolymériser » les oléfines avec des monomères polaires comme les acrylates est une autre caractéristique spécifique des catalyseurs au nickel et au palladium. Ces copolymères sont à nouveau fortement ramifiés tandis que les unités acrylate sont localisées en bout des ramifications.

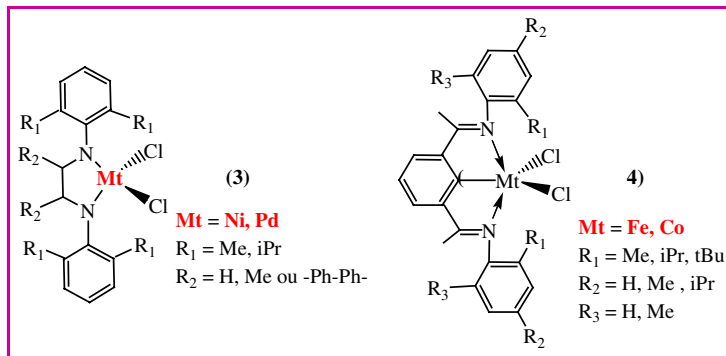


Figure 12 - Précurseurs de catalyseurs de polymérisation à base de métaux des colonnes 8 à 10.

Dernièrement, Mitsui Chemicals et plusieurs équipes universitaires ont développé de nouveaux catalyseurs basés sur des métaux du groupe 4 associés à des ligands chélates phénoxy-imine (catalyseurs FI, (5) et (6)) présentant des caractéristiques exceptionnelles [18]. Ainsi après activation, les composés du zirconium (figure 13) présentent des activités supérieures d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux métallocènes correspondants.

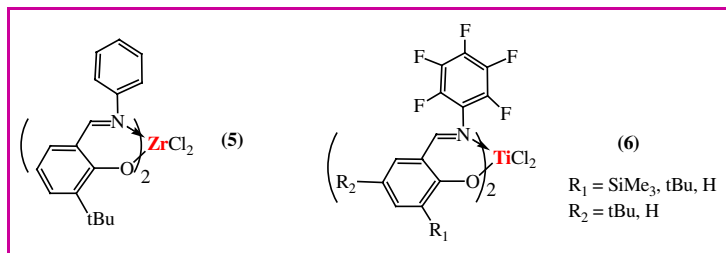


Figure 13.

La dernière révolution en cours dans ce domaine concerne la synthèse de complexes FI du titane (figure 13) capables de polymériser de façon « vivante » [19] l'éthylène et le propylène, et de produire des copolymères à blocs possédant à la fois des segments amorphes et d'autres cristallisables. Notons que l'on quitte dans ce cas la catalyse proprement dite pour revenir à des systèmes d'amorçage comme dans les polymérisations radicalaires ou ioniques vivantes. Si cela présente un réel progrès d'un point de vue scientifique, le développement industriel de tels catalyseurs ne pourra se justifier que par une haute valeur ajoutée des polymères et copolymères correspondants.

Conclusion

Les avancées récentes dans le domaine de l'élaboration des polymères résultent de l'application et du développement de nouvelles approches permettant de moduler la réactivité des espèces propagatrices afin de les rendre plus sélectives vis-à-vis des réactions d'amorçage et de propagation. Ceci peut être réalisé par ajout d'additifs, qui viennent modifier la réactivité d'espèces relativement conventionnelles, ou par le design de nouveaux systèmes catalytiques comme en polymérisation par coordination. Ces approches permettent l'élaboration avec une grande précision de structures macromoléculaires de plus en plus sophistiquées.

Références

- [1] Matyjaszewski K., Davis T., *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski (ed), Wiley Interscience, New York, **2002**, chap. 8, p. 361.
- [2] Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., **New** polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 3661.
- [3] Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.P., Tordo P., Gnanou Y., Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and *n*-butyl acrylate in the presence of an acyclic β -phosphonylated nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 5929.
- [4] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, p. 2083.
- [5] Matyjaszewski K., Xia J., Atom transfer radical polymerization, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2921.
- [6] a) Moad G., Chieffari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadune R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer, *Polym. Int.*, **2000**, *49*, p. 993 ; b) Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G., Controlled radical polymerisation in dispersed media, *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, p. 23.
- [7] *Anionic Polymerization – Principles and Practical Applications*, H.L. Hsieh, R.P. Quirk (eds), Marcel Dekker, **1996**.
- [8] *Cationic Polymerizations – Mechanisms, Synthesis and Applications*, K. Matyjaszewski (ed), Marcel Dekker, **1996**.
- [9] Menoret S., Fontanille M., Deffieux A., Desbois P., Demeter T., Initiation of styrene retarded anionic polymerization using the combination of lithium alkoxides with organometallic compounds, *Macromolecules*, **2002**, *35(12)*, p. 5827.
- [10] Ballard D.G.H., Bowles R.J., Haddleton D.M., Richards S.N., Sellens R., Twose D.L., Controlled polymerization of methyl methacrylate using lithium aluminium alkyls, *Macromolecules*, **1992**, *25*, p. 5907.
- [11] Kobayashi T., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S., Stereospecific anionic polymerization of *N,N*-dialkylacrylamides, *Macromolecules*, **1999**, *32*, p. 6466.
- [12] Ishizone T., Yanase E., Matsushita T., Nakahama S., Controlled anionic polymerization of methacrylonitrile with diphenylmethylpotassium in the presence of triethylborane, *Macromolecules*, **2001**, *34*, p. 6551.
- [13] Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D., Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 6147.
- [14] Billouard C., Carloti S., Deffieux A., Desbois P., Controlled high speed anionic polymerization of propylene oxide initiated by alkali metal alkoxide/trialkylaluminium systems, *Macromolecules*, **2004**, *37*, p. 4038.
- [15] Imanishi Y., Naga N., Recent developments in olefin polymerizations with transition metal catalysts, *Prog. Polym. Science*, **2001**, *26*, p. 1147.
- [16] Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F., Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts, *Chem. Rev.*, **2000**, *100(4)*, p. 1253.
- [17] Gibson V.C., Spitzmesser S.K., Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis, *Chem. Rev.*, **2003**, *103(1)*, p. 283.
- [18] Makio H., Kashiwa N., Fujita F., FI catalysts: a new family of high performance catalysts for olefin polymerization, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, p. 493.
- [19] Coates G.W., Hustad P.D., Reinartz S., Catalysts for the living insertion polymerization of alkenes: access to new polyolefin architectures using Ziegler-Natta chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2236.



Alain Deffieux

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de chimie des polymères organiques de l'ENSCP*

* LCPO, Université Bordeaux 1, ENSCPB-CNRS, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex.
Tél. : 05 40 00 84 85. Fax : 05 40 00 84 87.
Courriel : deffieux@enscpb.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience, la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles,...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Editions D'Île de France

102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00

e-mail : edition@edif.fr

Régisseur exclusif
de la Revue l'ACTUALITÉ CHIMIQUE