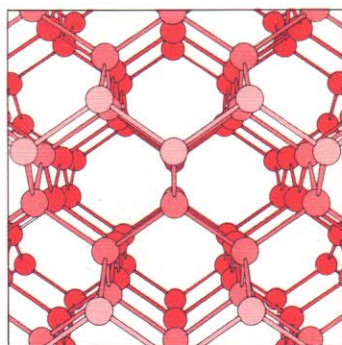


TRAITÉ DES MATÉRIAUX

13



***CHIMIE
DES POLYMÈRES***

Synthèses, réactions, dégradations

Jean Pierre Mercier Ernest Maréchal

TABLE DES MATIÈRES

PRÉSENTATION DU TRAITÉ DES MATÉRIAUX ... v	v
PRÉFACE ix	ix
AVANT-PROPOS xi	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	
1.1 Objectifs 1	1
1.2 Historique et perspective 1	1
1.3 Structure des polymères 2	2
1.4 Classification des réactions de polymérisation 9	9
1.5 Résumé et conclusions principales 12	12
1.6 Exemple illustratif: polymères organiques et science des matériaux 12	12
1.7 Références 13	13
CHAPITRE 2 ÉTUDE APPROFONDIE DE LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE HOMOGENE	
2.1 Objectifs 15	15
2.2 Schéma général 15	15
2.3 Cinétique globale à faible taux de conversion 23	23
2.4 Cinétique à taux de conversion élevé - Effet autocatalytique ou effet de gel 38	38
2.5 Stéréochimie de la polymérisation radicalaire 42	42
2.6 Transferts, inhibition et longueur de chaîne cinétique 48	48
2.7 Résumé et conclusions principales 67	67
2.8 Exemple illustratif: verres organiques ou hydrogels pour lentilles de contact 67	67
2.9 Références 69	69
CHAPITRE 3 POLYMÉRISATIONS RADICALAIRES HÉTÉROGÈNES	
3.1 Objectifs 73	73
3.2 Polymérisation en masse avec précipitation du polymère 74	74

3.3	Polymérisation de l'éthylène sous haute pression	79
3.4	Polymérisation en suspension	82
3.5	Polymérisation en émulsion	85
3.6	Résumé et conclusions principales	94
3.7	Exemple illustratif: le polytétrafluoroéthylène, matériau polymère exceptionnel	95
3.8	Références	96
CHAPITRE 4 COPOLYMÉRISATION STATISTIQUE		
4.1	Généralités	99
4.2	Composition des copolymères statistiques	103
4.3	Variation de la composition du copolymère en fonction des valeurs de r_1 et r_2	108
4.4	Copolymérisation alternée par les complexes de transfert de charge	113
4.5	Détermination expérimentale de r_1 et r_2	116
4.6	Structure chimique et réactivité des monomères	117
4.7	Vitesse de copolymérisation radicalaire	126
4.8	Résumé et conclusions principales	130
4.9	Exemple illustratif: propriétés barrières des copolymères à base d'acrylonitrile	131
4.10	Références	133
CHAPITRE 5 POLYMÉRISATION ET COPOLYMÉRISATION RADICALAIRES DES DIÈNES		
5.1	Objectifs	137
5.2	Copolymérisation d'un diène à groupes vinyle indépendants avec un monomère vinylique de même réactivité	139
5.3	Polymérisation des diènes conjugués	144
5.4	Cyclopolymérisation des 1-6 heptadiènes	149
5.5	Greffage du styrène et de l'acrylonitrile sur les polydiènes	151
5.6	Résumé et conclusions principales	161
5.7	Exemple illustratif: la vulcanisation des élastomères	162
5.8	Références	168
CHAPITRE 6 POLYMÉRISATIONS IONIQUES		
6.1	Objectifs	171
6.2	Généralités	171

6.3	Polymérisation anionique des monomères vinyliques	174
6.4	Thermodynamique de polymérisation	200
6.5	Polymérisation cationique des monomères vinyliques	206
6.6	Polymérisation ionique des monomères cycliques	216
6.7	Polymérisation par transfert de groupe	229
6.8	Résumé et conclusions principales	233
6.9	Exemple illustratif: caoutchouc butyle	234
6.10	Références	235

CHAPITRE 7 POLYMÉRISATION PAR COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

7.1	Introduction	239
7.2	Polymérisation des oléfines et des 1,3-diènes par les catalyseurs de Ziegler et Natta	241
7.3	Polymérisation de l'éthylène par le catalyseur Phillips	268
7.4	Polymérisation de cyclooléfines par métathèse	272
7.5	Principaux polymères synthétisés par les complexes de métaux de transition	274
7.6	Résumé et conclusions principales	277
7.7	Exemple illustratif: procédés industriels de polymérisation de l'éthylène et des α -oléfines	278
7.8	Références	281

CHAPITRE 8 POLYCONDENSATION

8.1	Objectifs	285
8.2	Aspects généraux	285
8.3	Caractéristiques des polycondensations	291
8.4	Masses moléculaires des polycondensats linéaires	294
8.5	Distribution des masses moléculaires dans les polycondensats linéaires	298
8.6	Polycondensations équilibrées	303
8.7	Cinétique des polycondensations	306
8.8	Formation de cycles	321
8.9	Formation de réseaux tridimensionnels - Point de gel	323

8.10	Les techniques de polycondensation	328
8.11	Copolycondensation	338
8.12	Polycondensats à haute performances thermomécaniques et chimiques	341
8.13	Résumé et conclusions principales	349
8.14	Exemple illustratif: synthèses des polyéthers-bloc-polyamides	350
8.15	Références	352
CHAPITRE 9 MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMÈRES		
9.1	Objectifs	353
9.2	Introduction	353
9.3	Principales réactions sur polymères	354
9.4	Réactivité et mécanismes	368
9.5	Cinétique	376
9.6	Techniques de modification chimique des polymères	378
9.7	Principales applications de la modification chimique des polymères	382
9.8	Résumé et conclusions principales	387
9.9	Exemple illustratif: le greffage des fibres textiles	388
9.10	Références	391
CHAPITRE 10 DÉGRADATION DES POLYMÈRES		
10.1	Objectifs	393
10.2	Généralités	393
10.3	Dépolymérisation	395
10.4	Dégradation thermique	402
10.5	Dégradation oxydante	406
10.6	Photodégradation	411
10.7	Dégradation par les radiations ionisantes	427
10.8	Dégradation mécanique des polymères	432
10.9	Dégradation biologique	434
10.10	Résumé et conclusions principales	435
10.11	Exemple illustratif: membranes de microfiltration préparées par voie nucléaire	436
10.12	Références	438
	INDEX	439
	BIOGRAPHIE DES AUTEURS	449