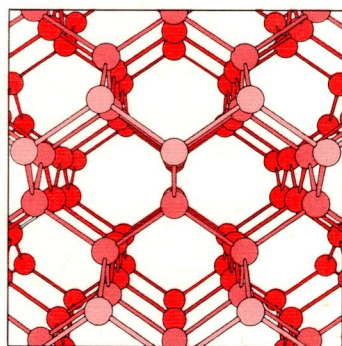


TRAITÉ DES MATÉRIAUX

13



***CHIMIE
DES POLYMÈRES***

Synthèses, réactions, dégradations

Jean Pierre Mercier Ernest Maréchal

CHIMIE DES POLYMÈRES

Ce volume est consacré à l'étude des principales synthèses et des réactions les plus importantes de la chimie macromoléculaire qui sont à la base de la synthèse ou de la modification chimique des matériaux polymères.

Les auteurs montrent en particulier que c'est par un contrôle strict de la structure chimique que l'on a développé à partir des mêmes polymères un ensemble de matériaux aux propriétés entièrement nouvelles.

La compréhension de cet ouvrage n'exige que des connaissances élémentaires de chimie organique, de cinétique et de thermodynamique chimique.

TRAITÉ DES MATÉRIAUX

Une approche unifiée, quantitative et fondamentale de la description des matériaux de l'ingénieur est devenue indispensable et c'est dans cette approche que s'inscrit le Traité des Matériaux. Celui-ci vise à rassembler en une vingtaine de volumes les connaissances de cette science multidisciplinaire qui fait appel à la chimie et à la physique du côté des sciences de base, à la mécanique, à l'électricité et au génie civil du côté des applications et des procédés de fabrication.

Ce Traité des Matériaux est principalement l'œuvre d'enseignants de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (Suisse), de l'Université catholique de Louvain (Belgique), de l'Université de Nancy I et de l'Institut national polytechnique de Lorraine (France).

ISBN 2-88074-240-4





TABLE DES MATIÈRES

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

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
------------------------------	-----