

Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires.
Volume 3. Chimie des Polymères (éd. 98).

Chapitre I : Caractères généraux des réactions de polymérisation	1
(Ecrit par Marcel Van BEYLEN)	
I - Classification des réactions de synthèse des composés macromoléculaires	1
I.1 - Réactions de polycondensation	1
I.2 - Réactions de polymérisation en chaîne	4
II-Polymérisabilité, ou influence de la nature des centres actifs et des monomères sur la réactivité en polymérisation radicalaire et ionique	11
II.1- Polymérisations radicalaires	11
II.2- Polymérisations anioniques	16
II.3- Polymérisations cationiques	22
II.4- Polymérisations ioniques ou polaires par ouverture des hétérocycles ou de la liaison carbone-oxygène	27
III - Equations cinétiques	32
III. 1-Cas d'une polymérisation radicalaire, amorcée, à l'aide d'un amorceur A et caractérisée par une réaction de terminaison de second ordre	34
III. 2-Cas d'une polymérisation ionique	37
III.3-Cas de la polymérisation cationique	50
IV - Thermodynamique de la polymérisation	60
IV. 1 -Approche thermodynamique	60
IV. 2 - Approche cinétique	62
IV. 3 - Application spécifique : réactions d'équilibre entre le monomère et le polymère en polymérisation anionique	65
Chapitre II : Réactions de polycondensation	69
(Ecrit par Albert GOURDENNE)	
I - Généralités sur la polycondensation	69
II - Polycondensation des monomères bifonctionnels	74
II.1- Schémas cinétiques des réactions de polycondensation	74
II.2- Distribution des masses molaires	78
II.3- Réactions d'échange	83
II.4- Réactions de cyclisation	84
III - Polycondensation des monomères polyfonctionnels	86
III.1 - Généralités sur les monomères polyfonctionnels	86
III.2 - Rappels sur les théories de la gélification	86
III.3 - Distribution des masses molaires	92
IV - Quelques grandes réactions de polycondensation	95
IV.1 Réactions sans modification de la composition chimique : cas des polyuréthanes	95
IV.2 Réactions avec modification de la composition chimique .cas des polyesters	96
V - Bibliographie générale	98
Chapitre II : Polymérisation radicalaire	99
(Co-écrit par François SCHUE et René SAGNES)	
<i>1ère partie : Aspect chimique de la polymérisation radicalaire</i>	99
I - Introduction	99
II - Amorçage	99
III - Propagation	108
IV - Transfert	109
V - Réaction de terminaison	112
VI - Réaction d'inhibition et de retardement	113
<i>2ème Partie : Aspect cinétique de la polymérisation radicalaire</i>	117
I Introduction	117
II Equations cinétiques	118
III Degré de polymérisation	121
IV Détermination des constantes de transfert	123
V Cinétique des phénomènes d'inhibition et de retardement	127
VI Evaluation des différentes constantes	128
VII Thermodynamique de la polymérisation radicalaire	133
VIII Distribution des masses molaires	136
Chapitre IV : Polymérisation anionique	137
(Ecrit par Michel FONTANILLE)	
I - Définition et caractères généraux	137
II - Rappels sur la structure des composés organométalliques intervenant en polymérisation anionique	138
III - Polymérisation anionique des monomères éthyléniques	141
IV - Polymérisation anioniques des hétérocycles	153
V - Application de la polymérisation anionique à la synthèse macromoléculaire	157
VI - Conclusions	161

Chapitre V : Polymérisation cationique	163
(Ecrit par Hervé CHERADAME)	
I. Généralités	163
II. Les réactions d'amorçage	172
III. Réaction de propagation	184
IV. Les réactions de transfert	189
V. Polymérisation cationique vivante	191
VI. Copolymérisation	195
Bibliographie	197
Chapitre VI : Polymérisation stéréospécifique	201
(Ecrit par J-Pierre VAIRON)	
I - Généralités	201
I.1 - Configuration et stéréorégularité des macromolécules	201
I.2 - Propriétés des polymères stéréoréguliers	202
I.3 - Stéréochimie de l'addition et forces gouvernant la stéréorégulation	203
II - Polymérisation anionique coordonnée	207
II.1 - Polymérisation stéréospécifique des monomères vinyliques	207
II.2 - Polymérisation stéréospécifique des diènes	209
II.3 - Polymérisation stéréosélective et stéréosélective des oxiranes et thioranes	211
III - Polymérisation cationique coordonnée	214
IV - Polymérisation amorcée par les complexes des métaux de transition	215
IV.1 - Polymérisations stéréospécifiques des α -oléfines par les catalyseurs Ziegler-Natta	215
IV.2 - Polymérisation stéréospécifique des diènes	242
V - Polymérisation par métathèse	250
Bibliographie	252
Références	252
Chapitre VII : Copolymérisation	257
(Co-écrit par Philippe DUMAS, Guy HURTREZ et Gérard RIESS)	
I - Définition, classification, nomenclature	258
II - Synthèses	263
II.1 - Copolymères statistiques	263
II.2 - Copolymères alternés	285
II.3 - Copolymères à blocs	287
II.4 - Copolymères greffés	297
III - Quelques propriétés caractéristiques des copolymères	300
IV - Quelques exemples d'applications. Copolymères industriels	306
IV.1 - Copolymères statistiques	307
IV.2 - Copolymères à blocs	308
IV.3 - Copolymères greffés	309
Références	310
Chapitre VIII : Techniques de polymérisation	311
(Ecrit par Morand LAMBLA)	
I - Introduction	311
I.1 Aspect économique	311
I.2 - Considérations générales	315
II - Grands procédés et polymères obtenus	321
II.1 - Polymérisation en masse	321
II.1.1 - Polymérisation en masse du styrène	321
II.1.2 - Polymérisation de l'éthylène sous haute pression	328
II.1.3 - Polymérisation du chlorure de vinyle	338
II.2 - Polymérisation en dispersion aqueuse	341
II.3 - Polycondensation	343
II.4 - Polymérisation en milieu solvant	344
Bibliographie	348
Chapitre IX : Modification chimique des polymères	349
(Ecrit par Ernest MARECHAL)	
I - Place de la modification chimique dans l'élaboration des substances macromoléculaires	349
II - Similitudes et différences essentielles entre une réaction chimique sur polymère et sur petite molécule	349
III - Grandes classes de réactions de modifications des polymères	351
IV - Réactivité des fonctions chimiques portées par les polymères	360
V - Cinétique et statistique de la modification des polymères	371
VI - Dégradation des polymères	374
VII - Mise en oeuvre de réactions sur les polymères	386
VIII - Applications	387

ANNEXES : Conférence d'actualisation
Nouveaux développements en polymérisation radicalaire en émulsion
Programme d'enseignement G.F.P