

*Chapitre I*  
*Partie Théorique*

www.tips.com

# Chapitre I : Partie Théorique.

---

## **I-1. Introduction.**

### **1) Historique. [1,2]**

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors.

Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900.

A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories:

**- Les cristalloïdes**

**- Les colloïdes**

Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies [3].

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies [4]. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieur à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats. Les chimistes allemands appelaient cette chimie la chimie des saletés (« Schmutzen Chemie »).

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire)

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent.

C'est le fondement de la théorie des polymères.

Dès cette époque, on a établi la notion de polymères.

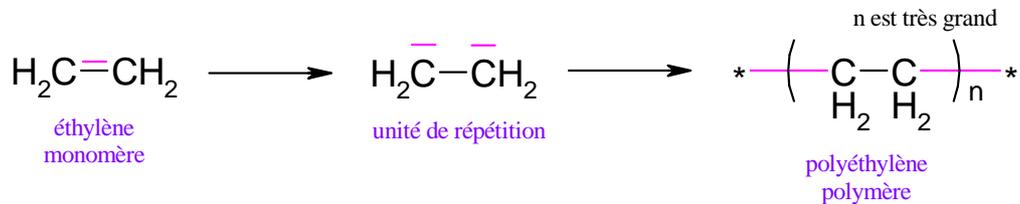
### **2) Définition et exemples de polymères.**

#### **a) Définition du polymère.**

## Chapitre I : Partie Théorique.

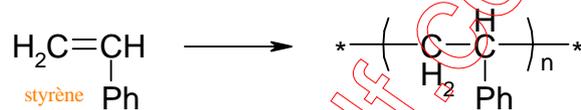
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'**unités** de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. [5]

Exemple :



-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.

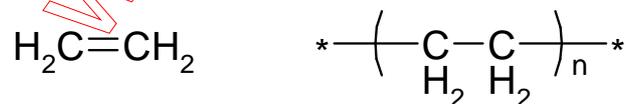


Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



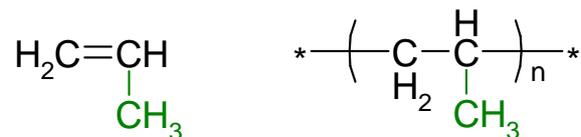
### b) Exemple de polymères usuels.

- Le polymère le plus utilisé est le polyéthylène **(PE)**



C'est le matériau d'emballage par excellence.

- Le deuxième polymère fort utilisé est le polypropylène **(PP)**

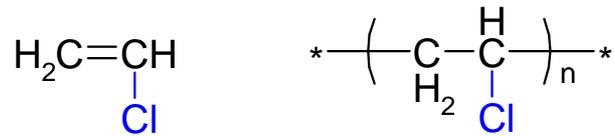


C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.

## Chapitre I : Partie Théorique.

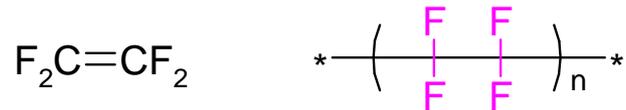
---

- Le polychlorure de vinyle  
(PVC).
- 



On l'utilise pour la fabrication des chaussures synthétiques et des disques.

- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE).



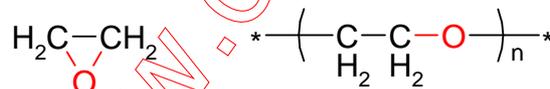
Ce polymère est plus connu sous le nom de Téflon<sup>®</sup> (anti-adhésif).

- Le polystyrène (PS).
- 



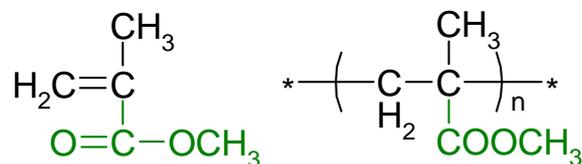
On s'en sert pour les emballages.

- Le polyoxyde d'éthylène  
(POE).
- 



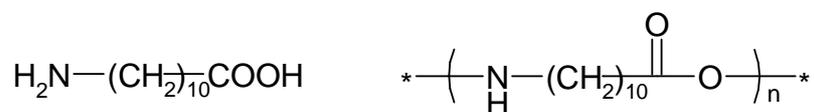
On l'utilise en cosmétique.

- Le polyméthacrylate de méthyle  
(PMMA).
- 



On l'utilise pour la fabrication de Plexiglas.

- Les polyamides avec l'exemple du nylon.
- 



On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

# Chapitre I : Partie Théorique.

---

L'écriture de ces polymères est très réductrice et ne parle pas de la réalité sous-jacente.

## 3) Différents types de polymères.

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères
- Les copolymères

### a) Les homopolymères.

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène. [6]

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons :

- les homopolymères linéaires.



- les homopolymères branchés.



- Les homopolymères étoilés.



# Chapitre I : Partie Théorique.

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

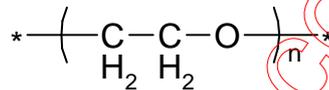
La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

## I-2. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse - température. [7, 8, 9]

### 1) Comment définir la masse d'un polymère :

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent très fortement de sa masse. [10, 11,12]

Exemple :



Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.

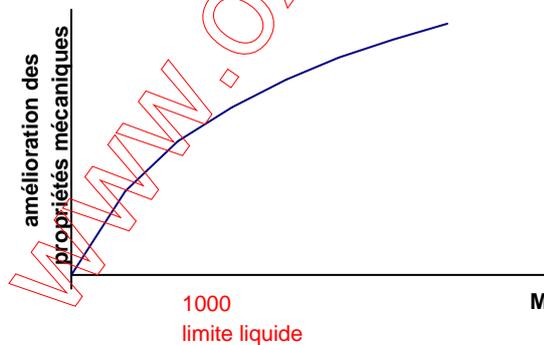


Fig.I.1

Comment définir la masse d'un polymère ?

Soit un échantillon de polymère qui est un mélange de  $N_i$  chaînes de masse  $M_i$ .

On ne traitera ce problème que de manière statistique. On parlera alors de masse statistique car leur distribution respecte à peu près une gaussienne.

La masse en nombre  $M_n$  d'un échantillon est :

## Chapitre I : Partie Théorique.

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{I-1}$$

masse moyenne d'un polymère  $\overline{M}_w$  en poids est :

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i \quad \text{I-2}$$

Où  $w_i$  est la fraction massique et  $w_i = C_i/C$ . Ainsi

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{I-3}$$

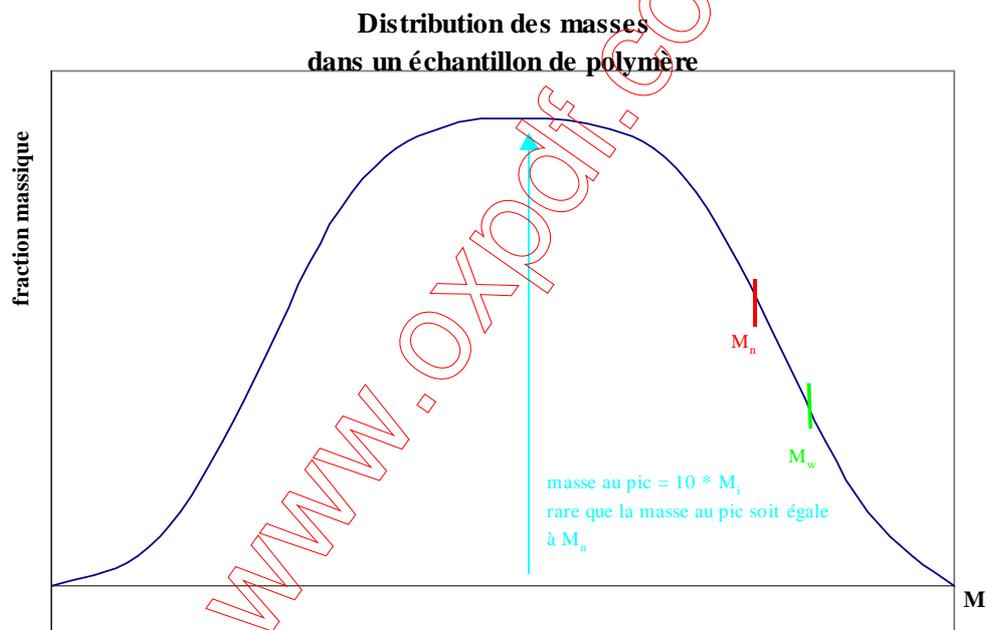


Fig.I.2

On appelle  $\overline{DP}_n$  le degré de polymérisation. Il est égal à :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_N}{m} \quad \text{I-4}$$

Le degré de polymérisation correspond au nombre de motifs moyens par chaîne [13].

$I_p$  est l'indice de poly moléularité qui mesure la largeur de la dispersion des masses.

## Chapitre I : Partie Théorique.

Il correspond au rapport. Généralement on trouve un  $I_p$  compris entre 2 et 20 car  $M_w > M_n$ .

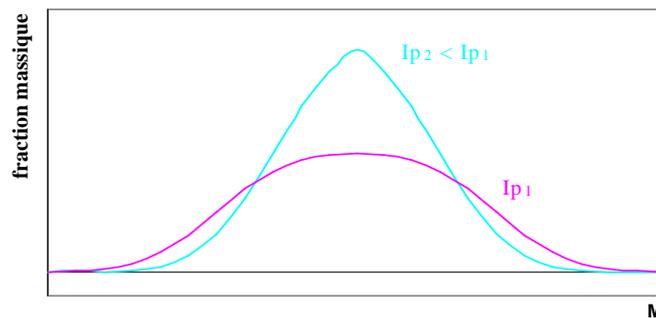


Fig. I.2

Quand  $M_w = M_n$  on a  $I_p = 1$  ; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon iso moléculaire. Suivant les propriétés que l'on veut donner le polymère, on va fabriquer un polymère de masse voulue. On considère que l'on a de bonnes propriétés pour un échantillon ayant un  $I_{p_{max}}$  de 1,1.

### 2) Structure du polymère : plusieurs niveaux de polymères.

Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux : [14]

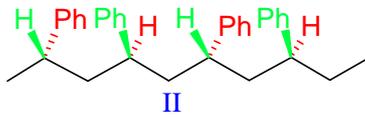
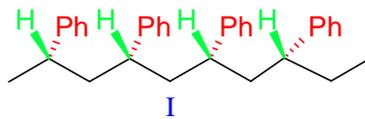
- Structure primaire.
- Structure secondaire.
- Structure tertiaire.

#### a) Structure primaire.

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Ainsi du point de vue stéréoisomérisque, le motif  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$  va avoir plusieurs formes :

## Chapitre I : Partie Théorique.



Le cas I est un isomère isotactique et le cas II est le cas syndiotactique.

Quand il n'y a aucun ordre dans le polymère, on parle d'isomère atactique.

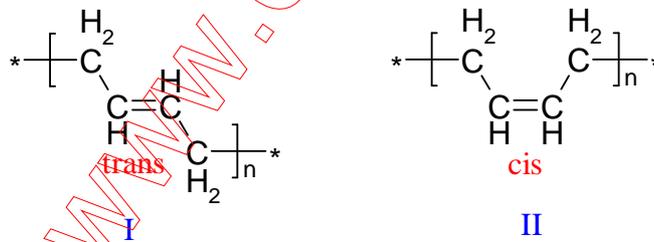
L'existence de plusieurs formes stéréoisomériques va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréoisomères.

Ainsi si on a un enchaînement covalent de monomères **St** et **Bu**, le polymère obtenu aura une structure primaire de type : **St-Bu-Bu-Bu-St-St-Bu-St**.

Exemple avec le butadiène :

Le butadiène de formule  $C_1H_2=C_2H-C_3H=C_4H_2$ .

Pour former le polybutadiène, on peut avoir deux types d'addition, l'addition 1,2 qui donne le PBU 1,2 et l'addition 1,4 qui donne le PBU 1,4. Ce dernier possède deux isomères géométriques I et II.

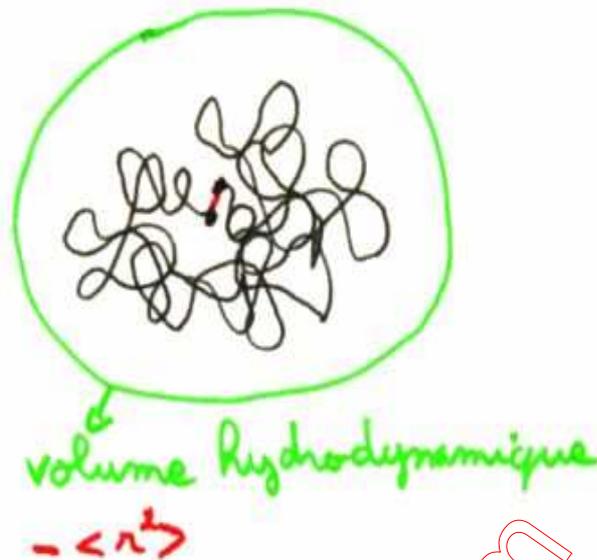


Ainsi cette différence géométrique va entraîner deux polymères de propriétés complètement différentes. Ainsi le polymère I trans est un élastomère [10] (caoutchouc naturel) tandis que le polymère II cis est la gutta percha (utilisé pour la balle de golf).

### b) Structure secondaire.

C'est la conformation d'une chaîne isolée.

Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique.



La pelote statistique est sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant, la distance entre les deux extrémités étant  $\langle r^2 \rangle$ .

Sous forme solide, on retrouve la chaîne sous deux formes.

- La chaîne garde son organisation en pelote et le solide obtenu est amorphe.

- La chaîne s'organise du fait d'interactions particulières (liaisons H, interactions polaires).

Ainsi, quand on a une chaîne d'hydrocarbures saturés du type polyéthylène, il y a peu d'interactions. Pour d'autres chaînes du type  $\text{HC}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$  (acrylonitrile), le groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$  a un grand moment dipolaire, ce qui va organiser la molécule de polymère en forme d'hélice.



## Chapitre I : Partie Théorique.

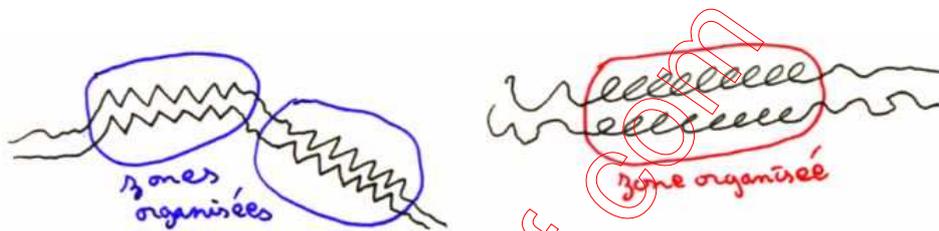
---

### c) Structure tertiaire.

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau.

Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau **amorphe** est un verre et l'on dit alors que le polymère est à **l'état vitreux**.

Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur.



Les zones organisées baignent dans des zones amorphes.

Ces structures sont parfaitement analysables par analyse thermique. Cette analyse va nous dire si le polymère a une structure amorphe ou s'il existe une certaine organisation de celle-ci.

### 3) Analyses thermiques. [15]

La fusion d'un petit polymère se fait sur un  $\Delta T$  d'environ 1 °C.

Le diagramme d'analyse d'un polymère amorphe est le suivant :

### ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE AMORPHE

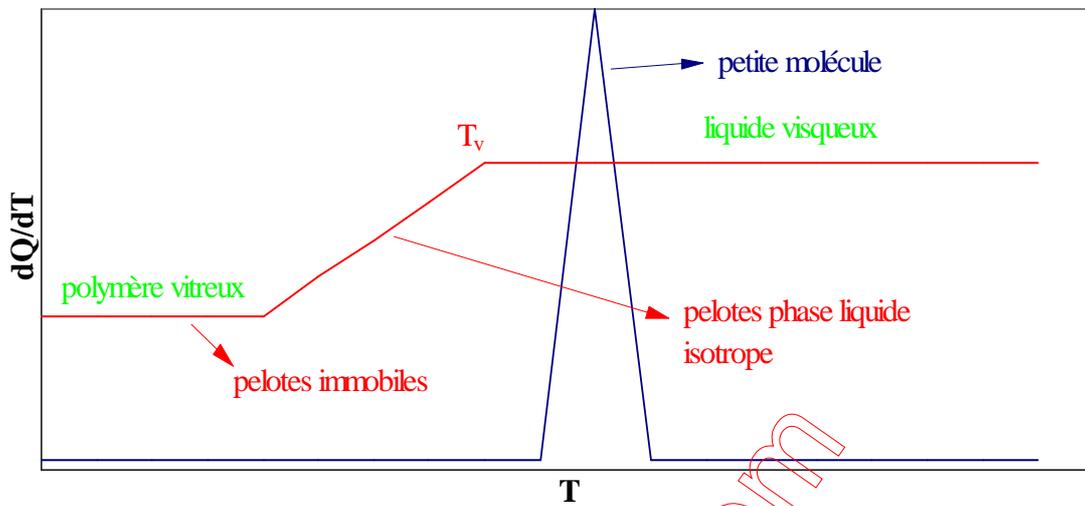


Fig. I.3

Le diagramme d'analyse d'un polymère organisé est le suivant :

### ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE ORGANISE

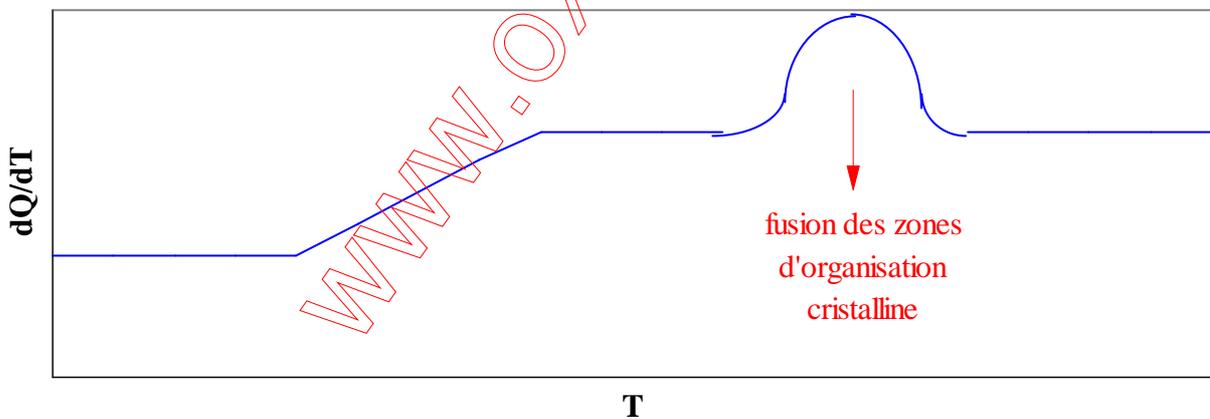


Fig.I.4

Ce pic de fusion est très large et n'a pas une amplitude importante. Ce pic de fusion représente la fusion des zones organisées en zigzag et qui sont appelées **zones cristallines**.

Les polymères dont la structure est basée sur un mélange de comportement vitreux et cristallin sont appelés des polymères semi-cristallins.

Suivant l'aire du pic de fusion, on peut donner un pourcentage de cristallinité.

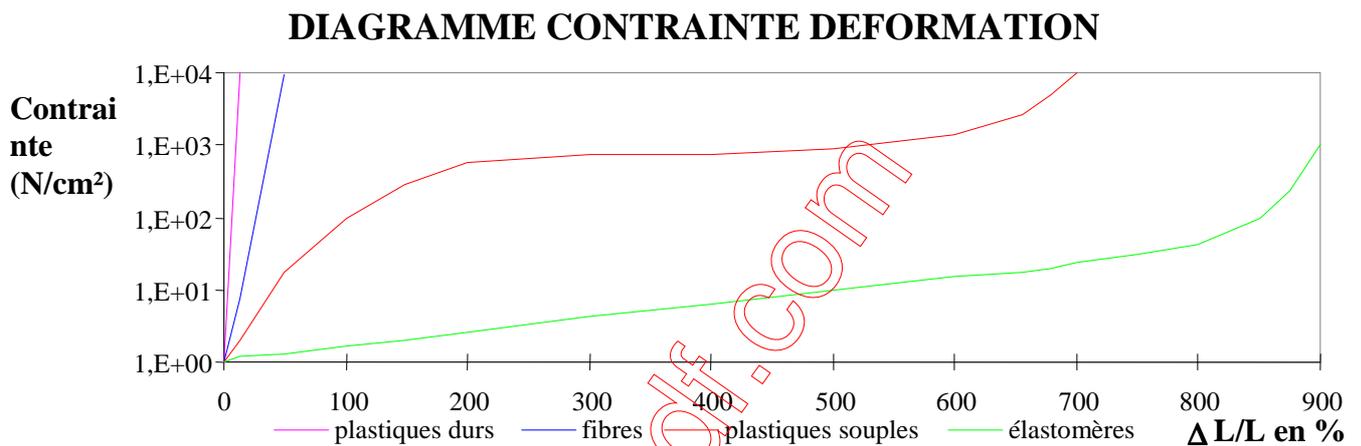
## Chapitre I : Partie Théorique.

Il existe dans tous les polymères que l'on a synthétisés ou que l'on a trouvé dans la nature des zones vitreuses et des zones cristallines. [10 ,17]

Seuls douze polymères sont strictement cristallins dont le Téflon et la cellulose.

Il existe cependant, un autre type de diagramme important : le diagramme masse – température.

### 4) Diagrammes Contraintes / Déformations.



Ainsi, un élastomère va s'allonger de 800 à 900% de sa longueur initiale pour une contrainte faible puis va se rompre. L'élongation est réversible, c'est à dire qu'il reprend sa forme initiale.

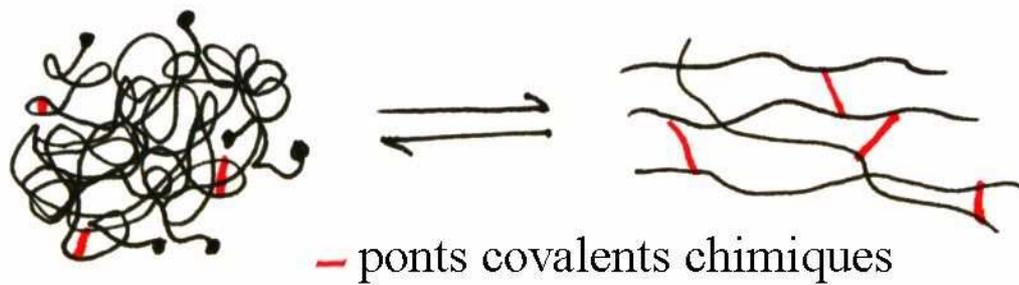
Pour un plastique souple, il y a un allongement important pour une contrainte importante. Cependant, ce n'est pas un phénomène réversible.

Les fibres ne supportent qu'un allongement à la rupture d'environ 10%. La contrainte de rupture est très élevée.

Les plastiques durs supportent un allongement de 0,5%.

Pour que le phénomène soit réversible, il faut qu'il y est des pontages.

## Chapitre I : Partie Théorique.



Le polymère va retourner à sa forme amorphe.

Elastomères	Plastiques	Fibres
Silicones	PE Téflon	
← Polystyrène	→	
← PVC	→	
	← Nylon	→
	← Polypropylène	→

Différence entre un thermoplastique et un thermodurcissable :[18, 19]

Un thermoplastique est un plastique qui a été moulé à chaud (au dessus du point de fusion) et il est utilisé à froid.

Un thermodurcissable est un plastique qui a été moulé à chaud et a été réticulé à cette température. Il ne pourra plus jamais changer d'état. Il devient résistant à la température.

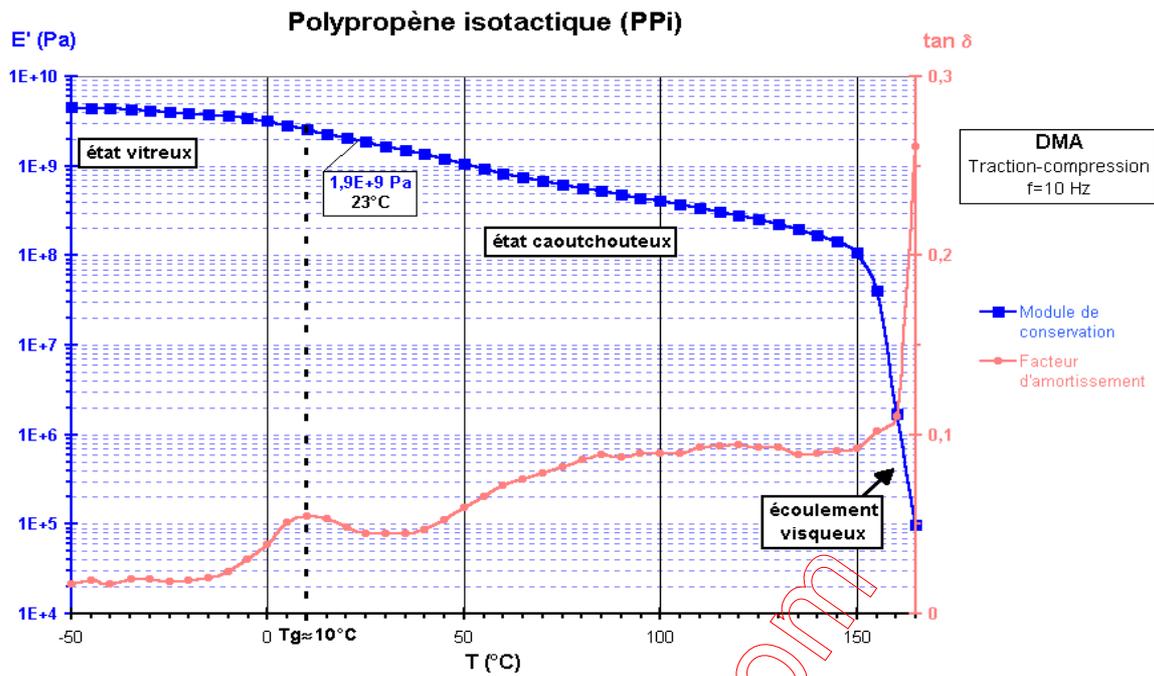
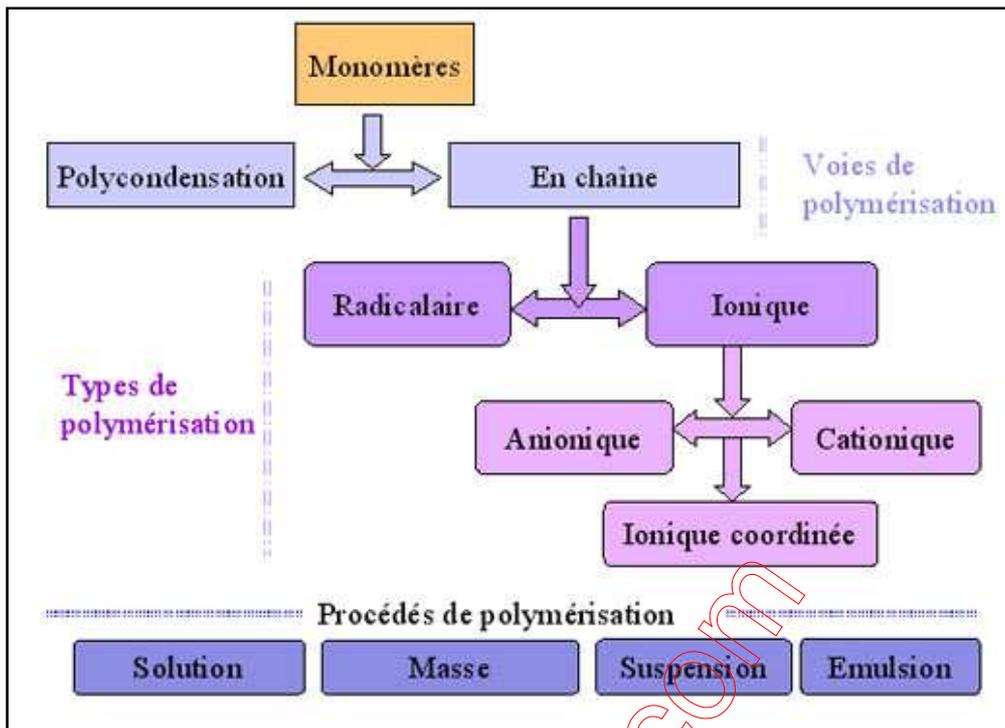


Fig. I-6 : Variation du module d'un polypropylène avec la température, obtenue par analyse mécanique dynamique

### I-3. VOIES DE POLYMERISATION :

Il existe deux grandes voies de **polymérisation** : la polymérisation en chaîne et la polycondensation.



Voies, types et procédés de polymérisation.

### I-3-1. La polycondensation [20]

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation **successives entre les** fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que  $H_2O$ , fonction des monomères en présence. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

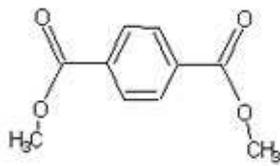
L'un des polycondensats les plus connus est le PET : PolyÉthylèneTéréphtalate qui fait partie de la famille des polyesters. Il est obtenu à partir de diméthyl téréphtalate (DMTP) et d'éthane-1, 2-diol (ou éthylène glycol).

## Chapitre I : Partie Théorique.

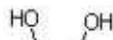
---



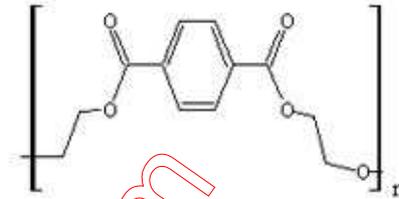
Bouteille d'eau en PET



DMTP



Ethylène Glycol

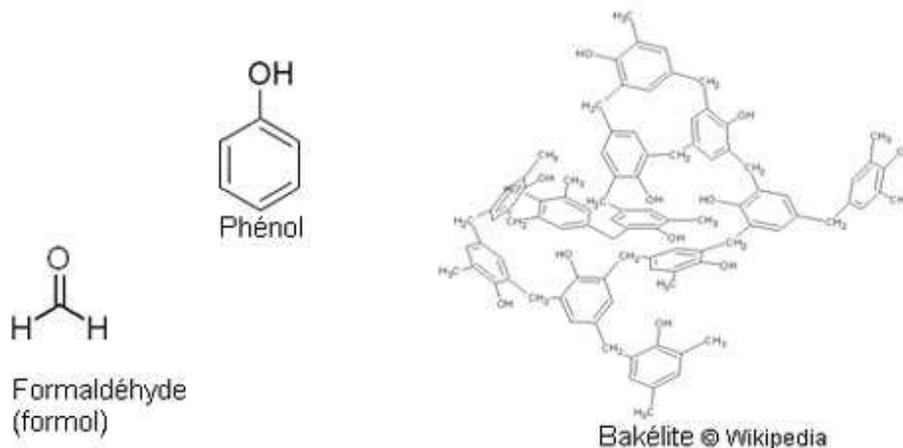


PET

En raison de sa faible perméabilité aux gaz, le PET est très utilisé comme contenant de liquides alimentaires. Il peut être recyclé sous forme de fibres (fibres textiles à base de PET dans les polaires) ou sous forme de contenants.

Les polyamides (Nylon), les polyesters, les silicones, et les Polyuréthanes sont également obtenus par polycondensation [20].

L'utilisation de monomères polyfonctionnels conduit à des systèmes tridimensionnels. La bakélite, obtenue à partir de phénol et de formaldéhyde est un polymère tridimensionnel. Ce polymère est un bon isolant thermique utilisé comme supports de circuits imprimés, queues de casseroles ...



La réticulation des résines époxy par des durcisseurs (diamines aromatiques par exemple) conduit à un polymère thermodurcissable dont les composites élaborés avec des fibres de verre sont utilisés comme matériau constitutif des coques de bateaux ultra légères. Certaines coques de bateaux sont en polyesters. La condensation de l'urée avec du formol donne une résine formant un réseau tridimensionnel serré, utilisée comme colle à bois et dans les panneaux de particules.

### I.3.2 . La polymérisation en chaîne [21]

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1 seconde)

**Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :**

- **L'amorçage** qui conduit à la formation du premier centre actif.
- **La propagation** pendant laquelle les macromolécules croissent.
- **La terminaison** qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. **En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires** [21]. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dis mutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

## Chapitre I : Partie Théorique.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée. La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition [22, 23]. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires.

Type de Polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Benzoïne Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivés d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Brønsted)	Chimique

L'amorçage radicalaire se fait par rupture homolytique d'une liaison (-O-O- dans les peroxydes par exemple).

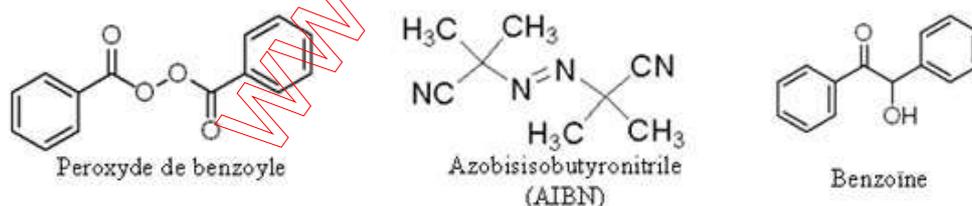


Fig.I.7

Les matériaux obtenus par polymérisation ionique ont une structure et des caractéristiques mieux contrôlées que celles des matériaux obtenus lors des polymérisations radicalaires. Les réactions de polymérisation ioniques sont plus rapides du fait du nombre important de centres actifs.

## Chapitre I : Partie Théorique.

L'orientation vers une polymérisation anionique, cationique ou radicalaire est fonction du caractère électro-donneur ou électro-attracteur des substituants du groupement fonctionnel, de l'encombrement stérique et des possibilités de stabilisation par mésomérie du centre actif créé. Un polymère donné peut être obtenu suivant différents types de polymérisations mais les caractéristiques du matériau final seront fonction du type de polymérisation choisi. Ainsi, le Polyéthylène (PE) produit par voie radicalaire est fortement ramifié (basse densité) alors que le PE produit par polymérisation ionique coordonnée est linéaire et possède une masse  $M_n$  très élevée (haute densité).

Parmi les polymères d'usage courant obtenus par polymérisation radicalaire, on peut citer le polychlorure de vinyle (PVC) obtenu à partir du chlorure de vinyle, le Polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon), le polystyrène (PS) obtenu à partir du styrène et certains copolymères de styrène et de diènes.

L'un des polymères d'importance également obtenu par voie radicalaire est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) obtenu par homopolymérisation du Méthacrylate de Méthyle.

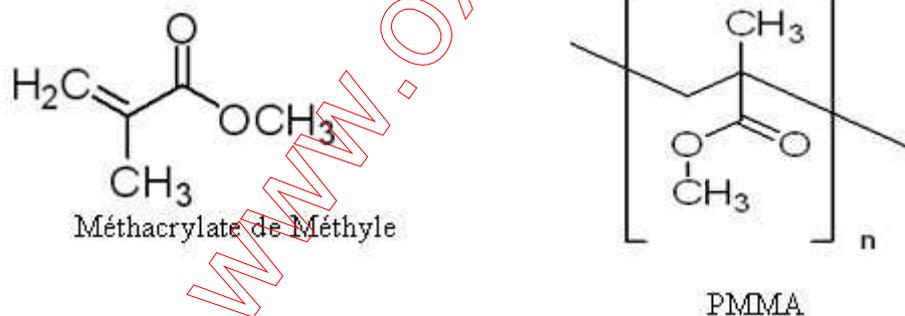


Fig.I.8

Le PMMA est un matériau rigide possédant d'excellentes qualités optiques. Il est entre autres utilisé pour les prothèses dentaires, les cristallins artificiels, les enseignes, les meubles design, les accessoires de sécurité, les biberons...etc. Il est également connu sous les appellations Plexiglas, Altuglas, Lucite ou simplement verre acrylique.

## Chapitre I : Partie Théorique.

---



Biberon « incassable » : corps en PMMA, bague en PP et tétine en Silicone (moins résistante aux micro-ondes)

Les premières lentilles de contact étaient élaborées en PMMA. Toutefois, la rigidité du matériau les rendait impropres à leur usage (irritation, faible perméabilité aux gaz). Le PMMA a donc été remplacé dans un premier temps par des copolymères PMMA-Silicone pour des lentilles semi-rigides perméables aux gaz. Les lentilles souples sont faites à partir d'hydrogels de poly(méthacrylate de 2-hydrox éthyle) réticulé (PHEMA). Ce dernier, grâce au groupement hydroxyle et à la réticulation avec du di méthacrylate d'éthylène glycol est hydrophile sans être soluble. Ce matériau aurait une faible tenue mécanique en l'absence de réticulation.



Lentilles de contact

Le PMMA peut être refondu et remoulé. Il peut également être dépolymérisé à chaud pour la synthèse d'un nouveau polymère.

Parmi les polymères obtenus par voie ionique, on peut citer entre autres le PS, les poly diènes et les polymères obtenus à partir de di alkyl oléfines ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2)-\text{n}$ ,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des groupements alkyls).

## Chapitre I : Partie Théorique.

---

Les élastomères synthétiques sont obtenus par polymérisation ionique coordonnée (EPR, EPDM..). L'élastomère le plus connu est le caoutchouc naturel. Les élastomères sont appréciés pour leur grande incompressibilité, leur grande déformabilité et leur caractéristique rebond. Ainsi, les élastomères synthétiques sont utilisés comme joints d'étanchéité (silicone, acrylique), comme colle (polychloroprène plus connu sous le nom commercial néoprène ®) ou comme absorbeurs de chocs. L'un de ces absorbeurs de choc est le SBR, un copolymère styrène-butadiène.



Intérieur d'un casque en polystyrène élastifié

Les propriétés mécaniques des élastomères sont améliorées par la vulcanisation qui consiste à introduire un nombre raisonnable de ponts covalents entre les chaînes du polymère. Les pneumatiques sont composés d'un mélange de caoutchouc naturel, de caoutchouc synthétique, d'agents de vulcanisation (contenant du soufre), d'accélérateurs de vulcanisation, et d'additifs.



Pneumatique : tenue à l'abrasion

L'un des caoutchoucs synthétiques les plus utilisés est un copolymère Styrène-Butadiène comportant 15% molaires de styrène (SBR = Styrène-Butadiène Rubber).

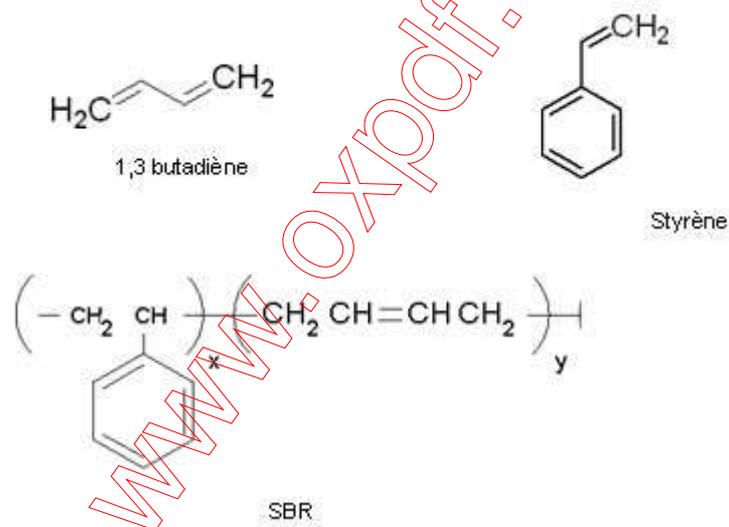


Fig.I.9

Les chambres à **air** et le revêtement intérieur des pneumatiques tubeless initialement en caoutchouc butyle sont actuellement en caoutchouc butyle halogéné. Le caoutchouc butyle est obtenu par vulcanisation de polyisobutylène. Ce polyisobutylène est en réalité un copolymère statistique obtenu par polymérisation cationique d'iso butylène (98% molaires) et d'isoprène (2% molaires).

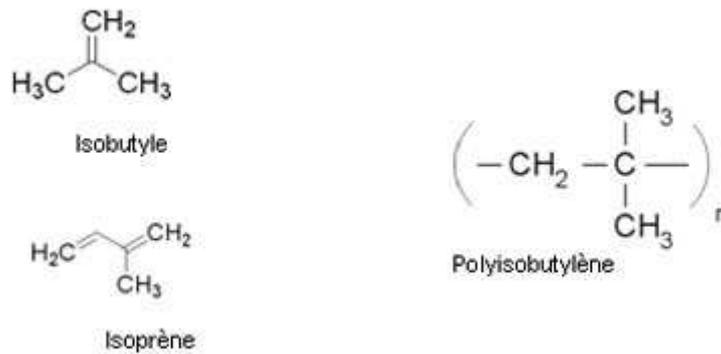


Fig.I.9

La présence d'isoprène dont il reste une double liaison après polymérisation permet la vulcanisation. Le caoutchouc butyle est environ 30 fois moins perméable que le caoutchouc naturel.

Ce type de polymérisation concerne les doubles liaisons. On a alors deux sites réactifs possibles par monomère.

$C_1H_2=C_2H_2$  possède 2 centres actifs  $C_1$  et  $C_2$ .

### I.3.2-1. Caractéristiques générales des polymérisations en chaîne. [21]

#### Généralités :

Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation [20].

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

#### La première phase est la phase d'amorçage.

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



$M^*$  est le monomère activé ou centre actif.

#### La deuxième phase est la phase de propagation.

## Chapitre I : Partie Théorique.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



Pour symboliser  $M_nM^*$ , on va écrire simplement  $M^*$ . Cela veut dire que le monomère activé  $M^*$  est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par  $M^*$  ( $M_nM^*$ ).

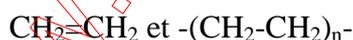
On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

### La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



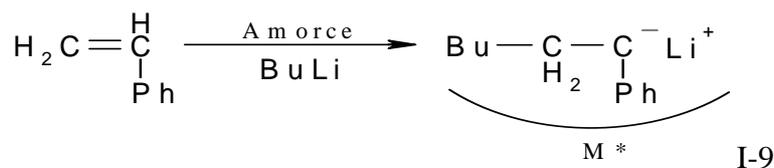
Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.



Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

En vérité, la proportion de  $M^*$  dans le milieu de la réaction est très faible.

Si on met autant de A que de M, tous les monomères sont actifs dès le départ il ne se passe plus rien car deux centres actifs ne réagissent pas entre eux. En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé.



## Chapitre I : Partie Théorique.

Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de  $10^{-5}$  M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5M.

### I.3.2.2. Différence entre polycondensation et polymérisation en chaîne.

La polymérisation en chaîne se déroule donc de manière différente que la polycondensation.

Dans notre cas, la disparition du monomère est progressive et assez régulière car la proportion de molécules activées est très faible. De plus, le polymère dans ce cas a la même structure que le monomère car il n'y a pas de pertes de petites molécules.

En polycondensation, à l'inverse, pratiquement tous les monomères ont disparu dès le départ. De plus, le polymère a une structure différente de monomère du fait de pertes de petites molécules ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ...).

Ainsi on va voir, suivant le type de polymérisation, une évolution différente du  $\overline{DP}_n$  et de [M] :

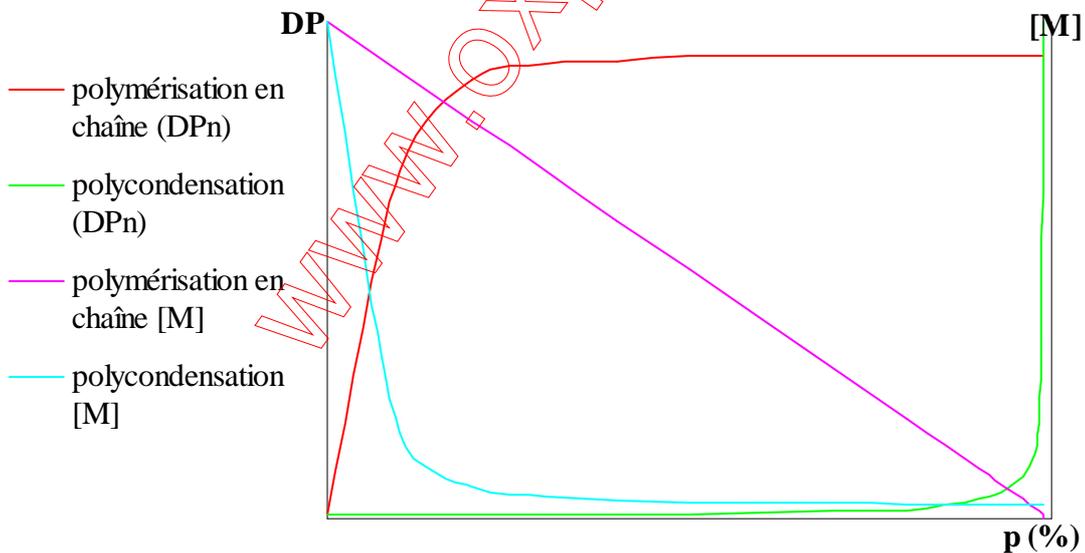
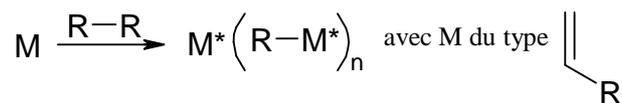


Fig. I.10

### I.3.3 Nature des centres actifs.

On va étudier les centres actifs dans le cas des doubles liaisons.

## Chapitre I : Partie Théorique.



La nature du centre actif va dépendre de la nature de R.

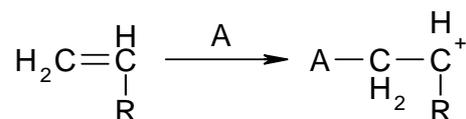
Il existe trois espèces de centres actifs.

### a) Le centre actif est un carbocation :

Dans ce cas, on parle de polymérisation cationique.

Le groupement R a tendance à être donneur d'électrons (exemple : CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-...).

Exemple :

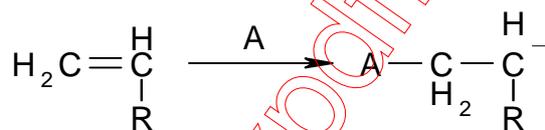


### b) Le centre actif est un carbanion :

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique.

Le groupement R a tendance à être accepteur d'électrons (exemple : CN, COOR,...).

Exemple :

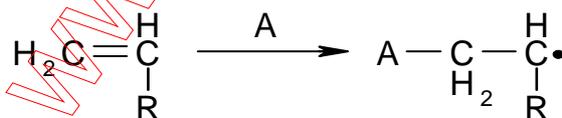


### c) Le centre actif est un radical :

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire.

Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH<sub>3</sub>...).

Exemple :



## Chapitre I : Partie Théorique.

Voici différents exemples de monomères qui influencent sur le type de polymérisation en chaîne.

Monomère	Radicalaire	Cationique	Anionique
$CH_2=CH_2$	⊕	⊕	—
$CH_2=CH-Cl$	⊕	—	—
$CH_2=CH-OOCR$	⊕	—	—
$CH_2=CH-O-R$	—	⊕	—
$CH_2=CH-C\equiv N$	⊕	—	⊕
$CH_2=CH-Ph$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-CH=CH_2$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-COOCH_3$	⊕	—	⊕

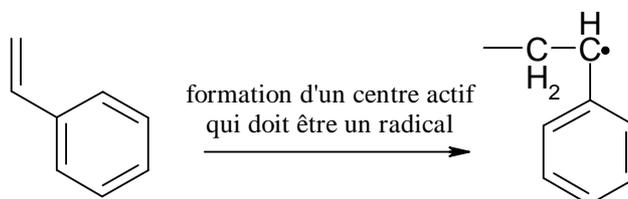
Avec un groupement phényle, la mésomérisation de la charge ⊕ et - dans le cycle explique pourquoi, avec ce R, on peut effectuer les trois types de polymérisations en chaîne.

De manière générale, un groupement accepteur entraîne une anionique et un donneur une cationique.

### I.3.4. Polymérisation radicalaire. [21]

#### 1) Formation du centre actif.

Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.



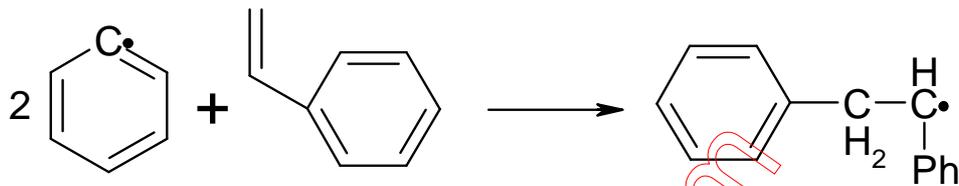
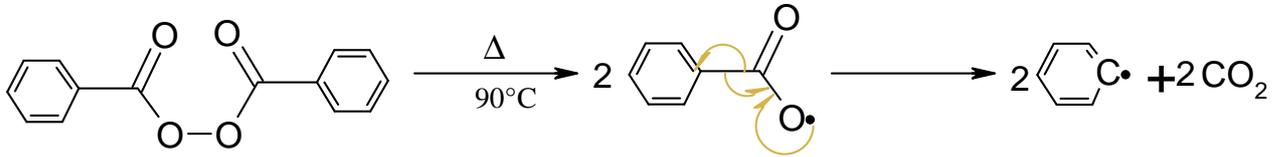
Il existe plusieurs types d'amorceur.

#### a) Amorceur thermique.

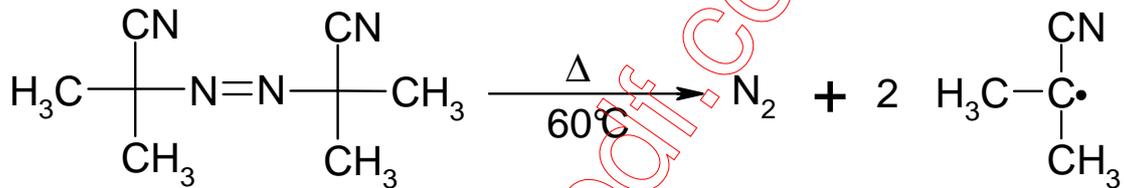
## Chapitre I : Partie Théorique.

C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec la peroxyde de benzoyle :



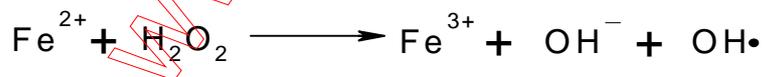
Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile AIBN :



### b) Amorceur redox.

Ces catalyseurs sont utilisés dans le 1<sup>er</sup> cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.

Les amorceurs couramment utilisés sont  $\text{OH}\cdot$  Et  $\text{RC}\cdot\text{HOH}$ .



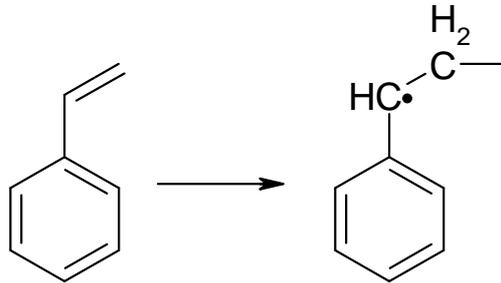
Cette catégorie d'amorceur est très importante.

### c) Amorceurs de type radiations ionisantes.

Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X,  $\gamma$  et  $\alpha$ .

## Chapitre I : Partie Théorique.

Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage.



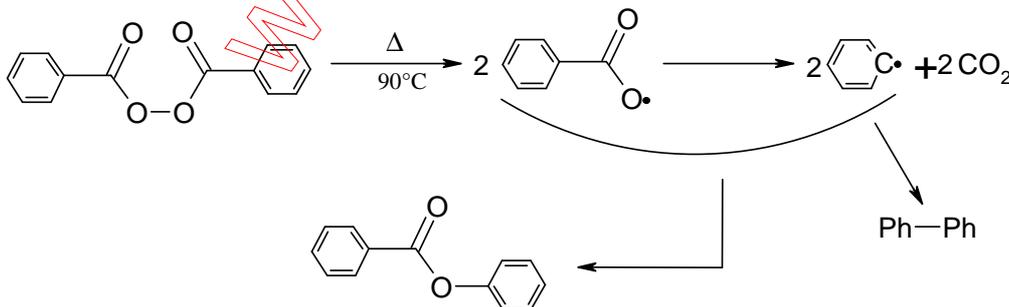
L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

### d) Conditions d'utilisation de l'amorceur.

Dans une réaction, la concentration en amorceur est de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de radical pour 0,5 à 10 mol  $\text{L}^{-1}$  de monomère.

Quand on polymérise en masse, on utilise une convention propre au calcul de polymérisation. On parle alors de concentration d'un monomère même si celui-ci est en masse. Ainsi, si on part de 0,5 L de styrène, on va pouvoir calculer sa masse grâce à sa densité ( $m = d \times V$ ). De cette masse, on va pouvoir en tirer le nombre de moles grâce à la masse molaire ( $n = m/M$ ). On obtient alors la concentration du styrène ( $C = n/V$ ).

Un amorceur n'est jamais efficace à 100%. En effet, la recombinaison des radicaux diminue l'efficacité réelle de l'amorceur.



Ainsi, seule une fraction de l'amorceur est efficace. Appelons cette fraction  $f$ .

Si la réaction est efficace à 100%,  $f=1$ . Dans la réalité, 30 à 80% de l'amorceur est efficace donc  $f$  appartient à  $[0,3 ; 0,8]$ . Ce facteur tient compte des pertes par désactivation.

## Chapitre I : Partie Théorique.

---

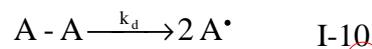
Dans le cas, d'un rayonnement  $\gamma$ , il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

Pour compenser les pertes, on rajoute donc en cours de manipulation de l'amorceur.

### 2) Cinétique d'une polymérisation radicalaire. [24]

#### a) Amorçage.

Le peroxyde de benzoyle et l'AIBN se décomposent en deux radicaux  $R^\bullet$ .



$k_d$  est la constante de dissociation de  $[A]$ .

$$v_d = 2k_d[A] \times f \quad \text{I-11}$$



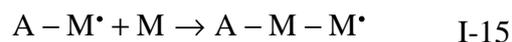
$k_a$  est la constante d'amorçage du polymère.

$$v_a = k_a[M][A^\bullet] \quad \text{I-13}$$

$v_d$  est la vitesse limitante car c'est la plus lente. Globalement, on a donc :

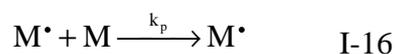
$$v_a = 2 f k_d[A] \quad \text{I-14}$$

#### b) Propagation.



Il y a équiréactivité des centres actifs quelle que soit la longueur de la chaîne portée par le

monomère ( $AM^\bullet \equiv AMMM^\bullet \equiv A(M)_n M^\bullet$ ).



## Chapitre I : Partie Théorique.

---

$k_p$  est la constante de propagation du polymère.

$$v_p = k_p [M][M^\bullet] \quad \text{I-17}$$

La détermination de  $[M^\bullet]$  est difficile car toute chaîne porteuse de  $M^\bullet$  s'écrit  $M^\bullet$ .

### c) Terminaison.



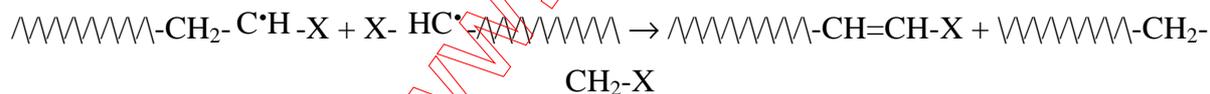
Il va y avoir désactivation du monomère radical. Dans ce cas, on observe deux cas :

#### **La première est une réaction de recombinaison.**



Dans ce cas, on a statistiquement un doublement de la masse.

#### **La deuxième est une réaction de dismutation.**



Dans ce cas, on a deux espèces inactives. Cette réaction n'a pas beaucoup d'influence sur les masses.



On a alors la vitesse de terminaison  $v_t$ .

$$v_t = 2 k_t [M^\bullet]^2 \quad \text{I-20}$$

Le 2 n'a pas de réelle signification mais est plutôt là par convention.

Remarque :

## Chapitre I : Partie Théorique.

---

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (EQS) est l'état où, à tout instant, il y a autant de centres actifs détruits que formés. On a donc  $dM'/dt = 0$  et par conséquent  $v_a = v_t$  et donc

$$f k_d [A] = k_t [M\cdot]^2 \quad \text{I-21}$$

De cela, on peut en déduire  $[M\cdot]$  car  $k_d$  est stable,  $f$  est connu,  $[A]$  choisi et  $k_t$  est mesuré.

On a donc  $[M\cdot]$  :

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}} \quad \text{I-22}$$

On remplace alors ceci dans  $v_p = k_p [M][M\cdot]$  et on obtient :

$$v_p = k_p [M] \times \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}} \quad \text{I-23}$$

Ainsi, de manière générale, on assimile  $v_p$  la vitesse de propagation à la vitesse de polymérisation.

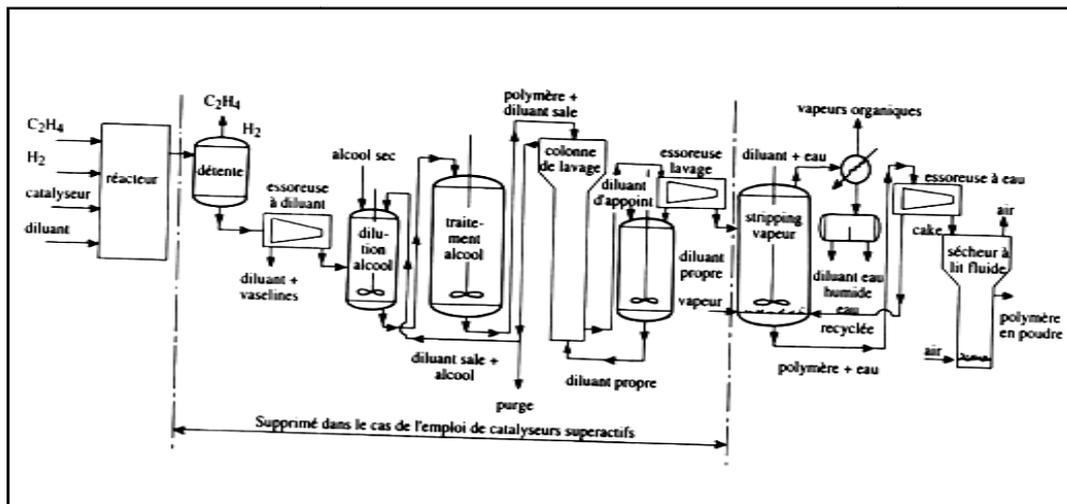
### **4) Exemples de polymères « radicalaires » industriels.**

#### a) Le polyéthylène (PE).

La production mondiale est de 15 à 20 millions de tonnes par an.

Les procédés utilisés sont différents de ceux utilisés en laboratoire. Le polyéthylène est synthétisé à partir du gaz éthylène. Le problème est qu'à température ambiante, le réactif est un gaz. On augmente donc la pression pour que l'éthylène soit sous forme liquide. On l'utilise à une température de 300°C et à une pression de 150 à 300 Mpa.

## Chapitre I : Partie Théorique.



Le polymère obtenu n'a pas un taux de conversion très élevé car s'il l'était, il prendrait en masse dans le réacteur et l'encrasserait.

Dans ce cas, on obtient un polymère de faible qualité car il est très branché du fait d'un très grand nombre de réactions de transfert.

Comme le polymère est très branché, il va être peu cristallin.

Si ce polymère est très linéaire, il va former des couches qui vont pouvoir s'organiser et former un réseau cristallin.

Dans notre polymère, on a un taux de cristallinité de 40 % c'est à dire que seulement 40 % de la masse va former des zones cristallines et 60% des zones amorphes.

En plus, ce polymère aura tendance à avoir une basse densité car si l'échantillon était très cristallin, l'espace occupé serait moindre que celui possédant des chaînes non réticulés et donc sa densité serait grande.

Dans notre cas, la densité du polystyrène est de 0.92.

Le polystyrène est un thermoplastique semi-rigide c'est à dire un plastique que l'on peut mouler à chaud et qui garde sa forme.

Sa transition vitreuse  $T_V$  est de 120°C et sa température de fusion de 110°C. Le polyéthylène à une température de changement d'état supérieur à 100°C, ce qui va permettre d'adapter les récipients dès qu'on les chauffe.

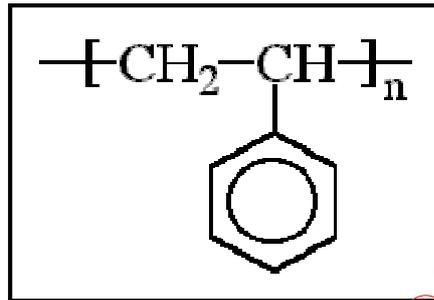
Le polyéthylène est un isolant exceptionnel ; 8 % de la production est consacrée aux applications d'isolations des câbles électriques.

## Chapitre I : Partie Théorique.

---

60 % de la production sert comme emballage car il est souple, malléable et résistant à la déchirure. On utilise plutôt le polyéthylène comme matériau d'emballage technique qu'alimentaire.

### b) Le polystyrène (PS). [25]



Monomères constitutifs

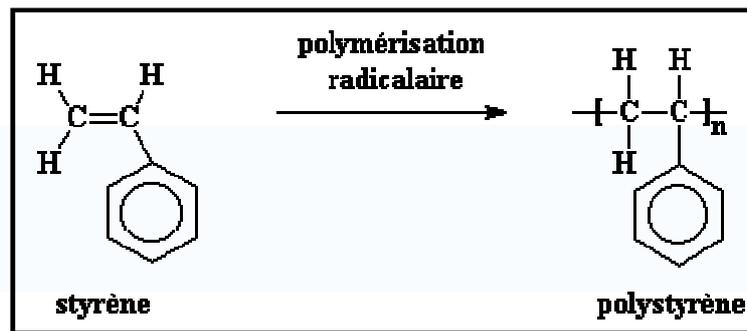
La synthèse du polystyrène en masse provoque un effet Trommsdorff [26, 27]. Par conséquent, la réaction se fait en émulsion ou en solution car c'est plus économique.

#### Le styrène :

Le styrène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  est le monomère principal des polymères styréniques, il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

La compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères a permis le développement d'une famille variée de polymères avec des propriétés différentes allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant aux chocs, du rigide à l'élastomérique. Le plus important est le polystyrène (le styrène est le seul monomère).

Les polystyrènes (PS) sont des matériaux thermoplastiques amorphes ils résultent de la polymérisation radicalaire du monomère styrène, lui-même issu du pétrole (alkylation du benzène). [25]



Copolymères :

II-1 Polystyrène choc (SB) :

Si on prenait du monomère styrene, et qu'on le fasse polymériser (par polymérisation radicalaire), mais en mélangeant, disons un peu de polybutadiène, et de fait le polybutadiène copolymère avec le monomère styrene, pour obtenir un type de copolymère appelé copolymère greffé. C'est un polymère avec des chaînes de polymères qui poussent sur lui, et ces chaînes sont d'un type différent de la chaîne principale. Dans notre cas, c'est une chaîne de polystyrène avec des chaînes de polybutadiène qui poussent sur lui.

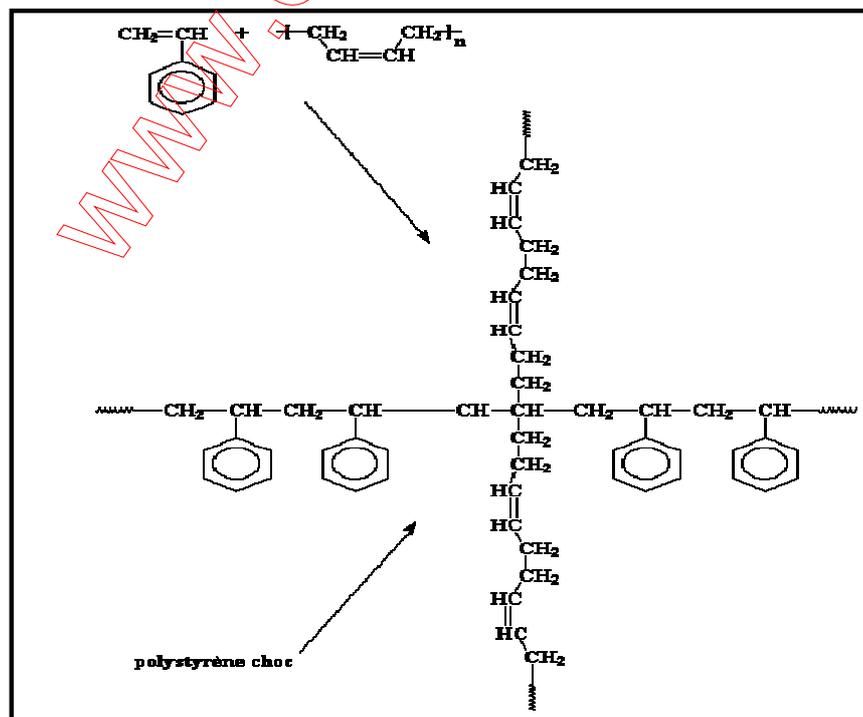


Fig. I.11 : Polystyrènes choc

## Chapitre I : Partie Théorique.

Cela le rend plus résistant, moins fragile, et capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal. Ce matériau est appelé **polystyrène choc**, ou HIPS (High-impact polystyrène) [28].

### \* L'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) :

Est obtenu par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN) avec adjonction d'un élastomère acrylique greffé [25].

### \* L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) : [29]

Est schématiquement obtenu en dispersant une phase élastomérique greffée (butadiène) dans une phase styrénique (ABS) La résistance au choc est très nettement améliorée (entre 40 C° et 80 C°)

- ❖ L'ABS est opaque du fait de sa structure à deux phases
- ❖ La résistance chimique est semblable à celle du SAN.

### \* Le polystyrène anhydride maléique modifié élastomère (mSMA):

Ce polymère, qui présente une température de transition vitreuse de 30C° supérieure à celle du PS, offre une bonne résistance thermique [18].

#### II. Les mélanges ou alliages à base de polystyrène :

Le polystyrène ne se mélange pas avec beaucoup de polymères, mais si l'on utilise un copolymère fait de styrène et de p-(hexafluoro-2-hydroxyisopropyle) styrène, le mélange devient possible [28].

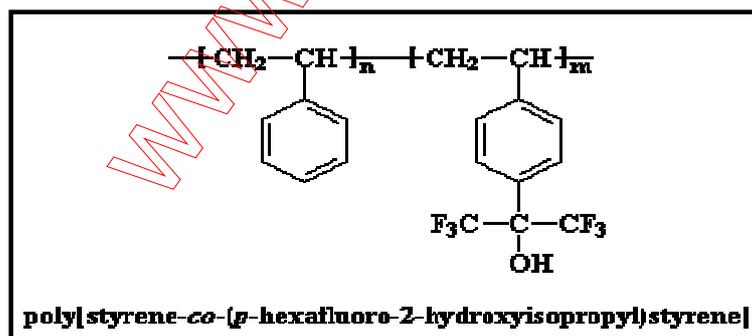


Fig. I.12 : poly [styrène-co-(p-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl) styrène.

Il devient donc facile de mélanger un copolymère à des polycarbonates, poly méthacrylate de méthyle, et poly acétate de vinyle.

Si on prend un copolymère statistique de styrène et d'acrylonitrile. Ce copolymère peut se mélanger au poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [29].

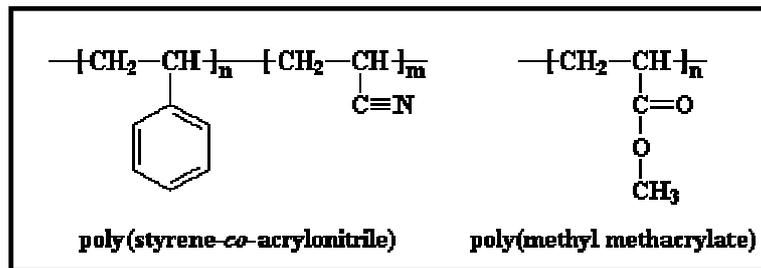


Fig.I.13 : Poly (styrène-co-acrylonitrile) et le poly (méthyle méthacrylate)

### Propriétés du polystyrène [25]

#### 1/. Propriétés chimiques :

Les polystyrènes résistent bien aux acides dilués, aux solutions salines aqueuses et aux bases. Les acides très oxydants l'attaquent (nitrique). Le PS se dissout et gonfle dans de nombreux milieux organiques.

Le SAN (copolymère styrène-acrylonitrile) et l'ABS (copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène) résistent bien aux hydrocarbures, huiles, graisses (intéressants pour les usages mécaniques).

- Fissuration : le PS-CHOC en faibles épaisseurs, thermoformé, est sensible à la fissuration.
- les colorants et charges inertes accentuent cet effet.
- l'addition de PS « cristal » dans un PS-CHOC diminue cet effet de fissuration.
- Action physiologique : les PS standard peuvent convenir pour la fabrication d'objets satisfaisant aux règlements sur les denrées alimentaires (pots de yaourt ou de matière grasse). "L'alimentarité" étant conditionnée par le système d'adjuvant ou de coloration utilisé, il convient à chaque utilisateur de le vérifier pour son application propre. Les ABS sont reconnus de qualité alimentaire pour la fabrication d'objets utilitaires pour autant qu'il ne s'agisse pas d'emballage.

#### 2/. Propriétés thermiques :

Les PS ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, sont combustibles.

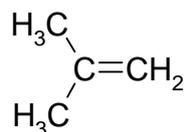
La température de décomposition du PS est de 280 à 320°C°. Lors de sa combustion, le PS produit des fumées noires et denses du CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et coule sous forme de gouttelettes.

## Chapitre I : Partie Théorique.

### I.3.5 La polymérisation cationique.

Le centre actif est un cation. Seul l'étude du monomère est intéressante en polymérisation cationique car la polymérisation cationique est identique à l'anionique sauf que le centre actif a changé de signe.

Le monomère de référence pour la polymérisation cationique est l'iso butylène.



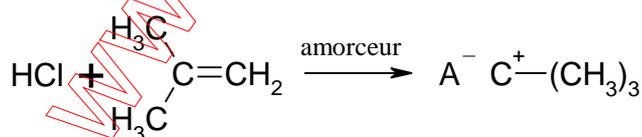
Il est utilisé pour la fabrication de matériau élastomère tel chambre à air, joint de cocotte minute, intérieur de pneus. L'imperméabilité au gaz est 100 fois supérieure à celle des caoutchoucs naturels. En plus, ces polymères à base d'isobutylène sont résistants thermiquement et peuvent être utilisés comme joints d'étanchéité dans les circuits vapeurs.

#### a) Amorçage.

On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique.

#### Acide de Brönsted :

Les acides de Brönsted conduisent très souvent à des oligomères.



Ce type d'amorçage de polymère est peu utilisé.

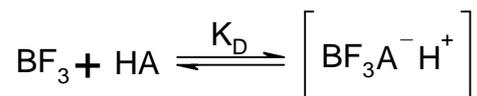
#### Acide de Lewis :

On utilise généralement  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ , ..., en clair tous les halogénures des métaux de transition.

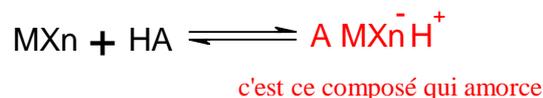
Mais l'acide de Lewis seul ne suffit pas pour la réaction. On rajoute donc un acide fort HA.

On a donc pour l'étape prépondérante :

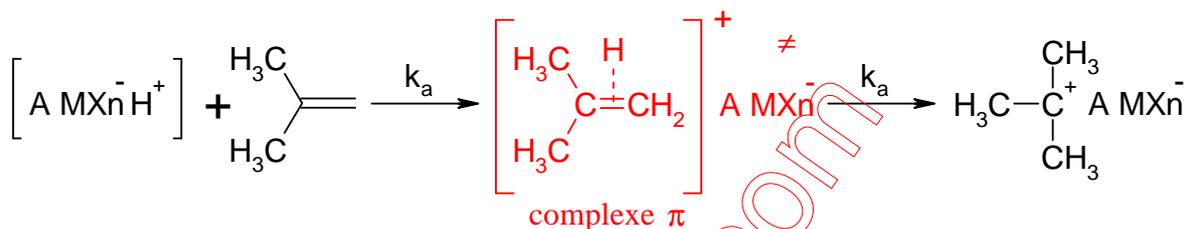
## Chapitre I : Partie Théorique.



L'écriture générale de cette réaction est :



On a donc



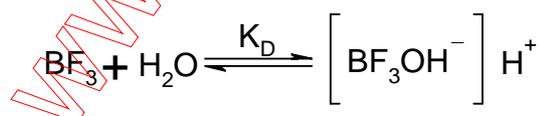
Le complexe  $\pi$  est un état de transition qui n'intervient pas en cinétique.

$$v_a = k_a [\text{M}][\text{A}] = k_a [\text{M}][\text{HA}][\text{MX}_n] K_D$$

Cas particulier :

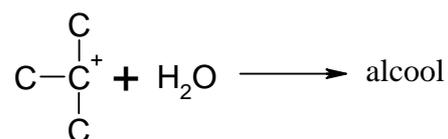
On se retrouve dans un cas particulier quand le composé protonique HA ajouté à  $\text{BH}_3$  est  $\text{H}_2\text{O}$ .

On a alors l'équation :



$\text{H}_2\text{O}$  est le cocatalyseur le plus utilisé.

Il faut cependant faire attention car le danger de ce catalyseur est qu'il peut réagir avec le carbocation pour former un alcool.



On s'est aperçu de ce rôle de cocatalyseur car quand on séchait les réactifs, on constatait que la réaction s'arrêtait et qu'au contraire, la réaction s'accélérait quand les réactifs contenaient des traces d'eau.

## Chapitre I : Partie Théorique.

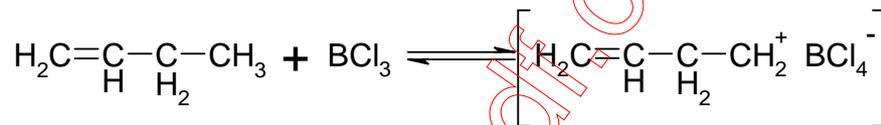
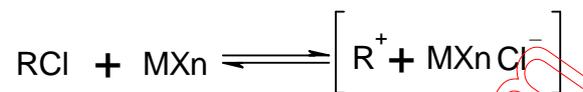
---

Cependant, il faut faire attention car la concentration en H<sub>2</sub>O doit rester de l'ordre de 10<sup>-6</sup> M.

H<sub>2</sub>O qui est le tueur de polymérisation cationique est aussi le meilleur cocatalyseur.

Sels de cations stables :

On peut utiliser des sels de cations stables ou des dérivés halogénés RX (RCl) que l'on fait réagir sur un acide de Lewis (MX<sub>n</sub> (généralement BCl<sub>3</sub>)). Cela donne alors un carbocation.

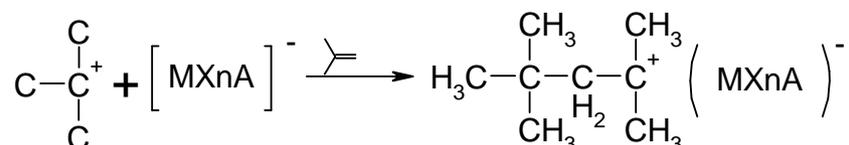


Les réactifs les plus utilisés pour la polymérisation cationique sont RCl + MX<sub>n</sub>.

## Chapitre I : Partie Théorique.

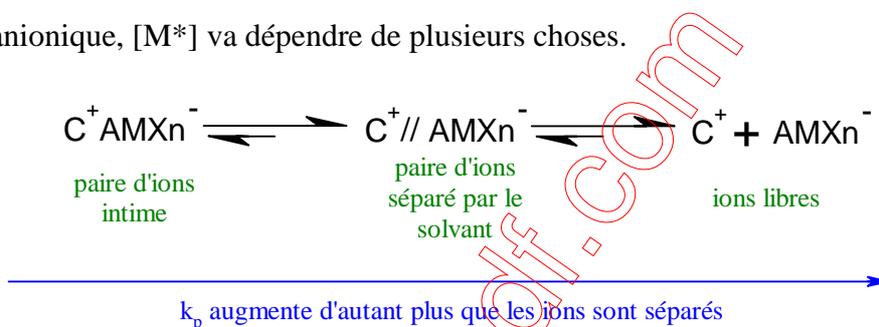
### b) Propagation.

La propagation en polymérisation cationique, comme en polymérisation anionique, peut donner des phénomènes complexes et difficiles à définir. Pour étudier cette propagation, on va reprendre le monomère d'iso butylène.



avec  $v_p = k_p [\text{M}] [\text{M}^*]$ .

Comme en anionique,  $[\text{M}^*]$  va dépendre de plusieurs choses.



Cette séparation des ions dépend de la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant, de la température et de la taille du contre ion.

Elle dépend de la température car les constantes  $k$  en dépendent et que la solvation des extrémités ioniques est fonction de la température. Ainsi, plus une extrémité est solvate et plus elle va réagir différemment avec la température. Cependant, la solvation diminue quand la température augmente à cause de l'agitation thermique.

La séparation dépend également de la taille du contre ion. Si le contre ion est petit (par exemple  $\text{BF}_3$ ), il va pouvoir rester très proche du petit carbocation. Par contre, si le contre ion est gros, on aura tendance à avoir des ions libres.

#### Exemple 1 :

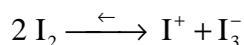
On va observer la variation de  $k_p$  en fonction de plusieurs amorceurs avec le monomère de styrène et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme solvant.

Type amorçage	Brönsted	Lewis	sels de cations
Amorceur	$\text{HClO}_4$	$\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2$

## Chapitre I : Partie Théorique.

$k_p$	17	6	0,003
-------	----	---	-------

Quand  $I_2$  est utilisé comme amorceur cationique, on le considère comme  $I_3^-$ .



$I_2$  est le plus gros contre ion de la série et donc  $k_p$  est la plus petite.

### Exemple 2 :

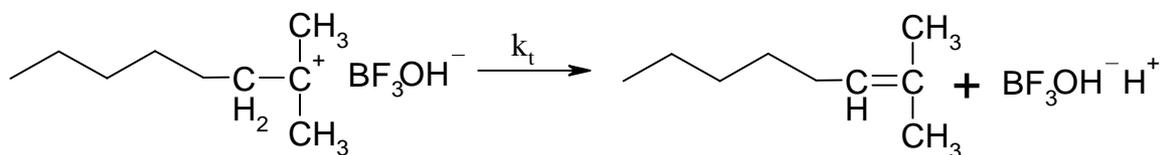
On va observer la variation de  $k_p$  en fonction de la constante diélectrique de plusieurs solvants avec le monomère de styrène et  $HClO_4$  comme amorceur.

Solvant	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Pourcentage	100	40 60	20 80	100
$\epsilon$	2,3	5,16	7	9,72
Amorceur	HClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
$k_p$	0,001	0,4	3,2	17

Quand  $\epsilon$  augmente,  $k_p$  augmente car la concentration en ions libres augmentent du fait de l'augmentation de la polarité du solvant.

### c) Terminaison.

Le seul mode de terminaison possible est unimoléculaire comme en polymérisation anionique car deux cations ne peuvent pas se recombinaison.



On observe que très rarement ce type de recombinaison covalente du cation et du contre ion.

On a donc  $v_t = k_t [M^*]$ .

## Chapitre I : Partie Théorique.

Les chercheurs se sont demandés pourquoi on n'aurait pas, comme en anionique, des polymères vivants. La raison principale est qu'en polymérisation cationique, il existe une écriture de terminaison.

### d) Polymérisation vivante.

On s'est posé la question : comment supprimer la terminaison ou comment contrôler ce qui se passe au niveau du centre actif car la réaction va toujours se faire (pour arrêter cette terminaison, il faudrait atteindre la température de  $-100^{\circ}\text{C}$  en 30s) ?

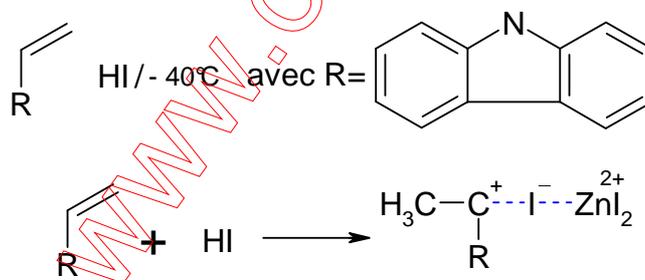
On va donc essayer de vérifier ce qui se passe au niveau du centre actif et contrôler la structure de l'extrémité active.

Ce contrôle va s'effectuer sur la distance entre le site carbocation  $\text{C}^+$  et l'anion contre-ion.

Pour cela, on fait rentrer un monomère à la fois car il n'y a pas dans ce cas de capture du proton par le contre-ion.

Le maintien d'une distance contrôlée entre  $\text{C}^+$  et le contre-ion empêche la réaction de terminaison moléculaire.

Exemple de polymérisation vivante :



La liaison  $\text{C}^+-\text{I}^-$  auquel on a rajouté l'additif  $\text{ZnI}_2$  est assez lâche pour permettre une polymérisation vivante.

$\text{ZnI}_2$  va effectuer une faible attraction et va augmenter la séparation  $\text{C}^+ \text{I}^-$ . Cela va permettre l'insertion d'un nouveau monomère.

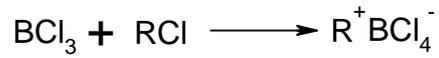
On a également une polymérisation vivante avec  $\text{R}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

La polymérisation vivante radicalaire existe maintenant.

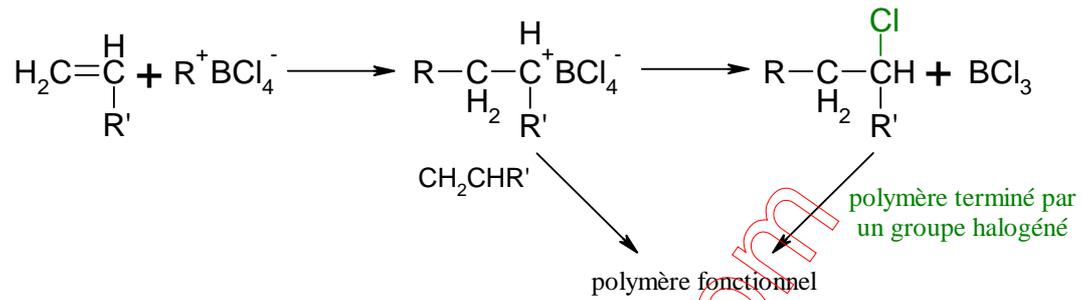
## Chapitre I : Partie Théorique.

### e) Réaction de transfert à l'amorceur.

Au départ, c'est une réaction parasite entre un acide de Lewis et un chlorure d'alcane.



Exemple :



On retrouve ces réactions de transfert dans les polymères téléchéliques.

