

50376
1980
200

N° d'ordre : 860

50376
1980
200

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean-Jacques COTTART

**PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES DE GROUPEMENTS N-YLURIQUES
APPLICATIONS EN PHOTORETICULATION
ET EN PHOTOPOLYMERISATION**



Soutenu le 2 décembre 1980 devant la Commission d'Examen

MM. A. LABLACHE-COMBIER	Président
C. LOUCHEUX	Rapporteur
A. REISER	Examineur
Y. LECOQ	Membre Invité

B.U. LILLE 1



D 030 128577 2

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MES AMIS

en témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, où Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir.

Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER en a suivi le développement avec intérêt.

Je tiens à les remercier pour leurs conseils et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur A. REISER, Directeur de Recherches à la Société KODAK (Grand-Bretagne), a bien voulu juger ce travail et participer au Jury. Qu'il accepte mes remerciements respectueux.

Je suis également heureux de remercier Monsieur Y. LECOQ, Chef de Service à la Société JEUMONT-SCHNEIDER, qui a accepté d'examiner ce travail et faire partie du Jury.

J'associe à mes remerciements tous mes camarades de laboratoire qui ont su maintenir une ambiance chaleureuse et détendue.

Je tiens à citer particulièrement Monsieur J.L. DECOUT pour les discussions qui m'ont permis de mener à bien ce travail, Madame P. DELEDALLE et Madame C. ROUCOUX pour leurs collaborations amicales.

Je remercie également Madame N. STRATMAINS qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce travail, ainsi que Madame L. SAINLEGER qui s'est chargée de son impression.

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle}	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me}	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle}	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Organique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	PORCHET Maurice	Biologie Animale
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M.	RICHARD Alain	Biologie Animale
M.	RIETSCH François	Physique des Polymères
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me}	SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M.	SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SOMME Jean	Géographie
M ^{lle}	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STERBOUL François	Informatique
M.	TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M.	THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VERBERT André	Biochimie
M.	VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M.	WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
M.	WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me}	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

S O M M A I R E

	<u>PAGE</u>
I N T R O D U C T I O N.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : PARTIE EXPERIMENTALE.....	7
A) SYNTHÈSE.....	8
I - SYNTHÈSE DES POLYMERES CONTENANT LE MOTIF AMINE TERTIAIRE.....	8
II - POLYMERES ET COPOLYMERES PREPARES.....	12
III - CARACTERISATION DES POLYMERES PREPARES....	19
IV - QUATERNISATION DES POLYMERES.....	21
ANNEXE.....	31
B) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	34
I - APPAREILLAGE.....	34
II - METHODES D'ETUDE PHOTOCHEMIE.....	40
C) ETUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES DES FILMS.....	47
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDES PHOTOCHEMIE.....	51
A) PHOTORÉCULATION DES POLYMERES.....	52
I - ETUDE DE LA PHOTORECULATION.....	52
II - PROPRIETES DES POLYMERES.....	55
III - SENSITOMETRIE.....	62
IV - ADDITION EN MASSE.....	64

.../...

B) ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....	67
I - ETUDE INFRA-ROUGE.....	67
II - ETUDE ULTRA-VIOLETTE.....	75
III - ETUDE SPECTROSCOPIQUE QUANTITATIVE.....	77
C) PHOTSENSIBILISATION D'ETAT TRIPLET.....	84
I - PHOTSENSIBILISATION INTRAMOLECULAIRE...	84
II - PHOTSENSIBILISATION INTERMOLECULAIRE...	88
D) CONCLUSION DE L'ÉTUDE PHOTOCHEMIE DE LA RÉTICULATION.....	95
I - COMPARAISON AVEC LA REACTIVITE DU GROUPE- MENT N-OXYDE.....	95
II - CONCLUSION.....	98
CHAPITRE III : APPLICATION A LA PHOTOPOLYMERISATION.....	100
A) INTRODUCTION - SYNTHÈSES.....	101
I - INTRODUCTION.....	101
II - PARTIES EXPERIMENTALES.....	104
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	112
IV - METHODES DE MESURES ET TECHNIQUES UTILISEES EN PHOTOPOLYMERISATION.....	115
B) ETUDE GENERALE DE LA PHOTOPOLYMERISATION.....	125
I - MISE EN EVIDENCE DE LA PHOTOPOLYMERISATION	125
II - ETUDE DE LA PHOTOPOLYMERISATION.....	129

c) ETUDE CINÉTIQUE DE LA PHOTOPOLYMÉRISATION..... 135

 I - SCHEMA GENERAL DE LA REACTION DE
 PHOTOPOLYMERISATION..... 135

 II - PHOTOPOLYMERISATION PAR LA 3BrQNO..... 138

 II.1. AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE..... 138

 II.2. AVEC L'ACRYLAMIDE..... 148

CONCLUSION..... 163

C O N C L U S I O N..... 167

G L O S S A I R E

AIBN	$\alpha\alpha'$ AZABISISOBUTYRONITRILE
4VP	VINYL-4 PYRIDINE
4VQ	VINYL-4 QUINOLEINE
ST	STYRENE
MMA	METHACRYLATE DE METHYLE
PVB	PARA VINYL BENZOPHENONE
1VN	VINYL-1 NAPHTALENE
TCNE	TETRACYANOETHYLENE
TCNEO	TETRACYANOETHYLENE OXYDE
E ⁴ VPDCM	ETHYL-4 PYRIDINIUM DICYANOMETHYLURE
VPyz	VINYL PYRAZIDE
THF	TETRAHYDROFURANNE
PyNO	PYRIDINE N-OXYDE
PyzNO	PYRAZINE MONO N-OXYDE
PyzdiNO	PYRAZINE 1,4 DIOXYDES
3BrQNO	BROMO 3 QUINOLEINE-1 OXYDE
3BrQ	BROMO 3 QUINOLEINE
QNO	QUINOLEINE-1 OXYDE
3BrIsoQNO	BROMO 3 ISOQUINOLEINE N-OXYDE
PDMAST	POLY PARA N-DIMETHYL AMINO STYRENE
PDMASTNO	POLY PARA N-DIMETHYL AMINO STYRENE N-OXYDE
P ² M ⁵ VP	POLY METHYL-2 VINYL-5 PYRIDINE
P ² M ⁵ VPNO	POLY METHYL-2 VINYL-5 PYRIDINE N-OXYDE
P ⁴ QNO	POLY VINYL-4 QUINOLEINE N-OXYDE
P ⁴ PNO	POLY VINYL-4 PYRIDINE N-OXYDE

INTRODUCTION

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les amines aromatiques N-"ylures", définies au sens large par J. Streith, et qui regroupent les N-oxydes, les méthylures et les amidures, ont fait l'objet de nombreux travaux et publications ces dernières années du point de vue photochimique. Pour ne citer que quelques articles d'ordre général, sur ce sujet, les références (1)(2)(3) peuvent être consultées. Les équipes de Buchardt (4) et de Kaneko (5)(6) ont surtout étudié les N-oxydes et en particulier les dérivés de la quinoléine.

Tous ces dérivés subissent deux grands types de réactions photochimiques :

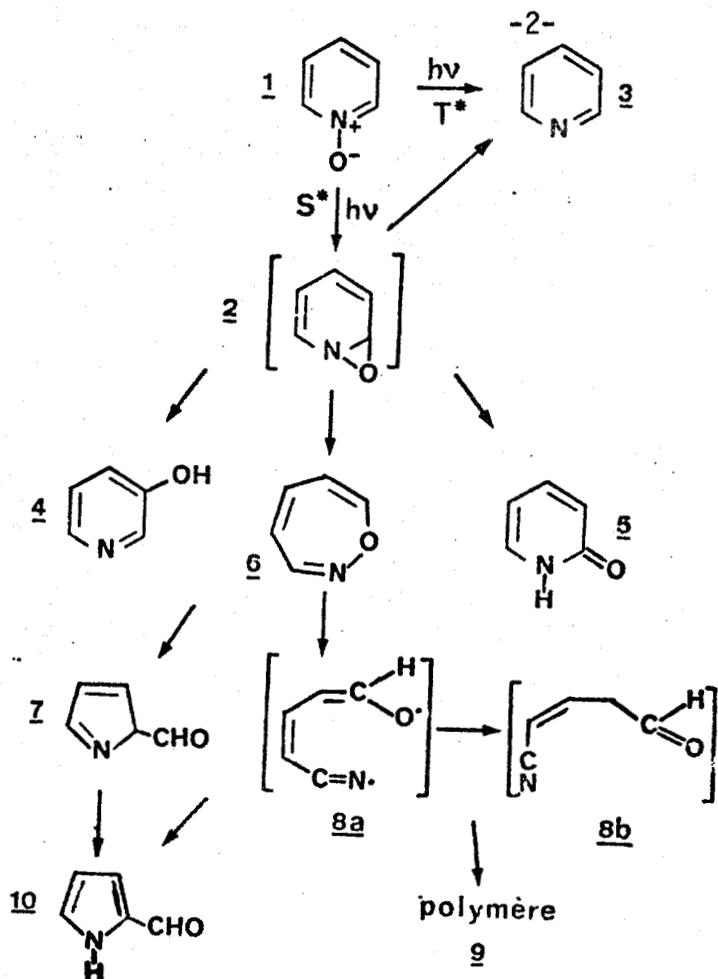
- Réactions du type I : ce sont des réactions de coupure photolytique de la liaison polaire avec formation d'amines aromatiques et d'espèces instables : carbènes, nitrènes et oxènes. Ces dernières espèces sont très réactives et réagissent très rapidement soit avec d'autres molécules, soit avec le solvant (3)(7).

- Réactions du type II : elles comprennent des réactions de photoréarrangement et (ou) de photoisomérisation dont l'origine est probablement due à l'état singulet excité de la molécule (8)(9) qui conduisent à des contractions ou des expansions de cycle.

REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DES "N-YLURES" :

- Pour les N-oxydes :

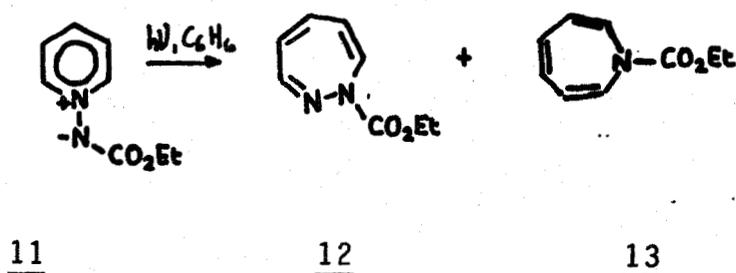
Des intermédiaires de réaction peuvent s'écrire par exemple :



Réactions photochimiques de la pyridine N-oxyde 1
2 oxaziridine, 3 pyridine, 4 hydroxy-3 pyridine, 5 pyridone-2,
6 oxazépine 1-2, 10 formyl-2 pyrrole.

S* état singulet, T* état triplet.

- Pour les amidures : un exemple typique est :



Réactions photochimiques du carbéthoxyamide de pyridium 11 en solution.

12 : carbéthoxy-1 (1-4) diazépine 1-2

13 : N-carbéthoxy-azépine

Dans une seconde partie, nous suivrons, par spectroscopie, l'évolution des films irradiés. L'influence de sensibilisateurs d'état triplet a été également réalisée et une étude comparative rapide avec les polymères comportant des chromophores N-oxydes sera effectuée.

Dans un autre chapitre, nous envisagerons l'utilisation d'ylures très photoréactifs, en l'occurrence les dérivés N-oxydés, dans le domaine de la photopolymérisation en phase liquide.

En effet, nous avons remarqué que les N-oxydes, lors de leurs irradiations, amorcent radicalairement des polymérisations en phase liquide. L'emploi de système binaire non photoréactif (molécules électrophiles/dérivés N-oxyde), en polymérisation radicalaire, a été étudié par T. Sato (13)(14) dans le cas particulier de la formation de complexes à transfert de charge. Ce qui est nouveau, c'est l'amorçage photochimique par un dérivé N-oxydé seul, cet amorçage, pensons-nous, pouvant se faire par l'intermédiaire du radical anion oxygène libéré (ou oxène) lors de l'irradiation.

R É F É R E N C E S

- (1) A. LABLACHE-COMBIER
"Photochemistry of Heterocyclic Compounds", O. Buchardt,
Ed. Wiley Interscience N.Y. 207, (1976).
- (2) F. BELLAMY et J. STREITH
Heterocycles 4, 1391 (1976) et en général les travaux de
J. STREITH.
- (3) G.G. SPENCE, E.C. TAYLOR et O. BUCHARDT
Chem. Rev. 70, 231 (1970).
- (4) O. BUCHARDT, C. LOHSE, A.M. DUFFIELD et C. DJERASSI
Tetrahedron Letters 2741 (1967).
- (5) C. KANEKO, S. YAMADA, I. YOKOE et M. ISHIKAWA
"Studies on the N-oxides of Pi. deficient N-heteroaromatics"
Part. IX, *Tetrahedron Letters* 1873 (1967).
- (6) C. KANEKO, S. YAMADA et I. YOKOE
Tetrahedron Letters 4701 (1966).
- (7) J. STREITH, B. DAWNER et C. SIGWALT
Chem. Comm. 979 (1967).
- (8) C. KANEKO, S. YAMADA et M. ISHIKAWA
Tetrahedron Letters 4609 (1968).
- (9) P.L. KUMBER et O. BUCHARDT
Chem. Comm. 1321 (1968).
- (10) J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER et C. LOUCHEUX
J. of Polymer. Sci. Chemistry Ed., vol. 18, 2371-2390 (1980).
- (11) J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER et C. LOUCHEUX
J. of Polymer. Sci. Chemistry Ed., vol. 18, 2391-2410 (1980).

- (12) M. PAPE
Pure and Applied Chem. 41, 4, 535 (1975).
- (13) M. IMOTO, T. SATO et K. TAKEMOTO
Die Makromolekulare Chemie 95, 117-127 (1966).
- (14) T. SATO, M. YOSHIOKA et T. OTSU
Die Makromolekulare Chemie 177, 2009-2019 (1976).
-

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

-0-0-0-0-0-

A) SYNTHÈSE

Les polymères photosensibles sont préparés en deux étapes :

- La première est celle de la synthèse du polymère ou copolymère, comportant des motifs amines aromatiques par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques.
- La deuxième étape est une réaction de quaternisation sur le support polymérique pour former des groupements ylures photosensibles.

Pour étudier le comportement photochimique de polymères contenant le groupement amine aromatique N-dicyanométhylure, nous avons choisi deux exemples de polymères préparés à partir de monomères suivants : la vinyl pyridine et la vinyl-4 quinoléine.

Nous avons voulu également étudier l'influence sur le comportement de nos polymères à se photoréticuler, des sensibilisateurs d'état triplet inclus dans la chaîne macromoléculaire.

R.B. Fox a montré qu'un photosensibilisateur semble plus efficace quand il est inclus dans la chaîne macromoléculaire que lorsqu'il est ajouté en masse au polymère photosensible.(1)

D'autres synthèses effectuées pour obtenir des ylures de types différents surtout par le quaternisant, n'ont pas abouti et cette partie ne sera pas développée dans ce mémoire.

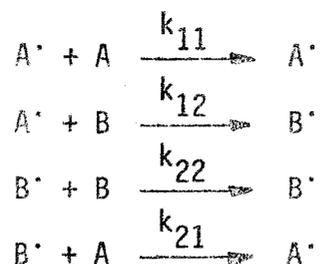
I - SYNTHESE DES POLYMERES CONTENANT LE MOTIF AMINE TERTIAIRE -

Nous avons préparé un certain nombre d'homopolymères et de copolymères à partir de monomères vinyl-aza aromatiques choisis, par polymérisation et copolymérisation radicalaire.

I.1. RAPPELS :

Le schéma de copolymérisation radicalaire de deux monomères A et B peut s'écrire de la façon suivante, après formation des premiers radicaux à partir de l'amorceur de réaction :

A est le monomère 1, B est le monomère 2



A partir de ce schéma réactionnel, nous pouvons, par un bref calcul cinétique, déterminer la composition du copolymère formé en fonction de la composition du mélange de monomères au départ, ceci tout au début de la réaction.

Pour cela, on définit les paramètres suivants :

f_i : fraction molaire du motif monomère i dans le copolymère obtenu

F_i : fraction molaire du motif monomère i dans le mélange de monomères de départ

r_i : rapport de réactivité du monomère i à la température de copolymérisation

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

On obtient donc l'équation (I) :

$$f_i = \frac{F_1^2(r_1 - 1) + F_1}{(r_1 + r_2 - 2) F_1^2 + 2 F_1(1 - r_2) + r_2} \quad (I)$$

Cette équation nous permet de calculer facilement la composition du mélange de monomères dont nous devons partir pour obtenir un copolymère de composition déterminée, à condition de connaître les rapports de réactivité des monomères et de nous placer à un taux de conversion relativement faible.

Au cas où les rapports de réactivité sont inconnus, nous pourrions les déterminer grossièrement par deux ou plusieurs essais de copolymérisation après avoir effectué une correction due au taux de conversion par la méthode de Joshi(2). Nous pourrions ainsi préparer des copolymères de composition désirées.

Correction due au taux de conversion :

$$F_1^C = \frac{F_1^O - \left[\frac{(F_1^O M_1 + (1 - F_1^O) M_2) C}{f_1 M_1 + (1 - f_1) M_2} \right] f_1}{1 - \left[\frac{(F_1^O M_1 + (1 - F_1^O) M_2) C}{f_1 M_1 + (1 - f_1) M_2} \right]} \quad (II)$$

F_1^C représente la fraction molaire du monomère 1 au taux de conversion c

M_i la masse moléculaire du monomère i

Pour le calcul de r_1 et r_2 , on prendra dans l'équation (I) pour F_1 :

$$\overline{F_1^O} = \frac{F_1^C + F_1^O}{2}$$

1.2. TECHNIQUE DE POLYMERISATION OU COPOLYMERISATION RADICALAIRE :

a) Polymérisation :

Les monomères sont distillés deux fois sous pression réduite peu avant la polymérisation pour éliminer le stabilisateur. Le ou les monomères sont dissous dans le solvant choisi ainsi que l'amorceur : le α, α' azobisisobutyronitrile (AIBN).

La solution est placée dans un ballon à sceller et gelée dans l'azote liquide. La masse gelée est dégazée en faisant un vide secondaire dans le ballon. Après avoir laissé se réchauffer le contenu du ballon, préalablement coupé du circuit de vide, la solution est gelée puis dégazée à nouveau, cela trois fois avant de sceller le ballon sous vide. Une autre technique de désoxygénation a également été utilisée dans certains cas. Cette technique consiste à faire passer dans la solution de monomères un fort courant d'azote pendant 30 à 60 minutes. Dans ce cas, la polymérisation sera réalisée en maintenant un léger courant d'azote au-dessus de la solution à polymériser.

Dans tous les cas, le mélange à polymériser est placé sous agitation dans un bain d'huile à la température choisie, cela pendant un temps qui sera fonction du taux de conversion désiré.

b) Récupération du polymère :

La solution obtenue après polymérisation est diluée convenablement avec le solvant choisi puis précipitée lentement sous agitation dans un non solvant du polymère.

Le polymère qui a précipité est filtré, lavé plusieurs fois avec le précipitant, puis séché. Dans certains cas, une reprécipitation s'avère nécessaire.

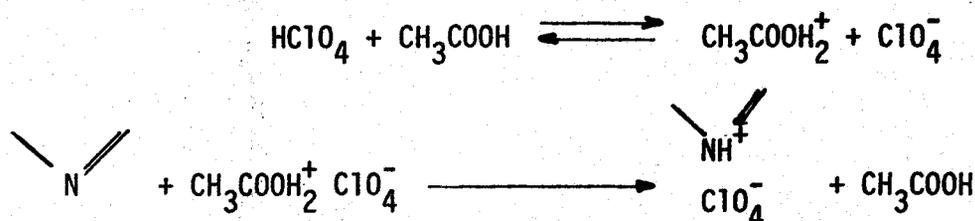
I.3. DOSAGE DES MOTIFS AMINES TERTIAIRES AROMATIQUES DANS LES POLYMERES :

Nous avons utilisé la méthode de dosage potentiométrique des copolymères vinyl-4 pyridine-styrène donnée par Tamikado.(3)(4)

Cette méthode adaptée à la conductimétrie permet de doser tous les polymères contenant le motif amine tertiaire aromatique que nous avons préparés.

a) Principe de la méthode :

En milieu acide acétique, on neutralise les fonctions amines tertiaires du polymère par l'acide perchlorique :



L'évolution de la conductance de la solution de polymère est suivie au cours de l'addition d'acide perchlorique titré.

b) Mode opératoire :

L'acide perchlorique en solution acétique est dosé en potentiométrie par une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique (4). Le potentiel de solution est mesuré entre une électrode au calomel et une électrode de verre.

Dosage des polymères :

Des prises d'essais de l'ordre de quelques centaines de milligrammes de polymère sont dissoutes dans un mélange de solvant de 100 cm³ au total, contenant de l'acide acétique R.P..

La conductance de la solution est suivie au fur et à mesure de l'addition d'acide perchlorique 0,05 N environ ajouté à la microburette.

Nous avons utilisé pour tous nos dosages conductimétriques un pont de mesure B 641 Wayne Kerr et une cellule de mesure Tacussel CM 05.

II - POLYMERES ET COPOLYMERES PREPARES -

II.1. POLYMERES CONTENANT LE MOTIF VINYL-PYRIDINE :

La vinyl-4 pyridine (4VP) est un monomère commercialisé.

a) Préparation de l'homopolymère :

La solvant de polymérisation est le méthanol. La solution introduite dans le ballon à sceller est :

- 100 cm³ de méthanol
- 100 g de 4VP distillé deux fois sous pression réduite (produit Merck)
- 2,5 g d'AIBN produit Merck (0,074 mole/l)

Le ballon scellé est laissé 16 heures à 60°C. Le polymère est précipité dans l'éther éthylique. Nous obtenons un polymère blanc. Taux de conversion : 90%.

b) Préparation des copolymères vinyl-4 pyridine/Styrène (4VP-ST) :

Les rapports de réactivité du styrène et de la 4VP ont été déterminés par Tamikado à 60°C en masse. (4)

$$r_{4VP}^{60^\circ C} = 0,7 \pm 0,1$$

$$r_{ST}^{60^\circ C} = 0,54 \pm 0,03$$

Le solvant choisi pour cette polymérisation est le dioxanne. Les conditions de polymérisation sont les suivantes :

- Solvant : 150 cm³ de dioxanne
- Amorceur AIBN : 0,3g soit $5,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l
- Dégazage sous vide (3 fois)
- Température de polymérisation : 60°C
- Temps de polymérisation : 12 à 15 heures
- Précipitant : éther de pétrole

TABLEAU I : Composition du mélange de monomères de départ et des copolymères obtenus lors de la copolymérisation vinyl-4 pyridine-styrène.

Masse de styrène : en g (F_{ST})	Masse de 4VP : en g (F_{4VP})	Masse de copolymère obtenue en g	Taux de conversion global en masse %	Pourcentage de 4VP en motifs
145,4 (0,969)	4,65 (0,031)	31	20,7	6,2
140,9 (0,940)	9,15 (0,060)	43	28,7	10,0
135,5 (0,904)	14,5 (0,096)	47	31,3	14,6

F_{ST} et F_{4VP} : fraction molaire des monomères dans le mélange de départ

c) Préparation d'un copolymère vinyl-4 pyridine/méthacrylate de méthyle (4VP/MMA) :

Les rapports de réactivité du méthacrylate de méthyle et de la 4VP sont :

$$r_{MMA}^{60^{\circ}C} = 0,574 \pm 0,004$$

$$r_{4VP}^{60^{\circ}C} = 0,79 \pm 0,05$$

Solvant : 150 cm³ de benzène

Amorceur AIBN : 0,3g soit $5,9 \cdot 10^{-3}$ mole/l

MMA : 134,3g soit $F_{MMA} = 0,900$

Dégazage sous vide

Température de polymérisation : 60°C

Temps de polymérisation : 15 heures

Précipitant : éther de pétrole

La masse de copolymère obtenue : 100g



Le polymère ainsi obtenu pour un taux de conversion de 70% est dosé par potentiométrie. La fraction molaire en 4VP dans le copolymère est $f_{4VP} = 0,126$.

Donc : % en motifs 4VP : 12,6

% en motifs MMA : 87,4

II.2. SYNTHESES DE TERPOLYMERES :

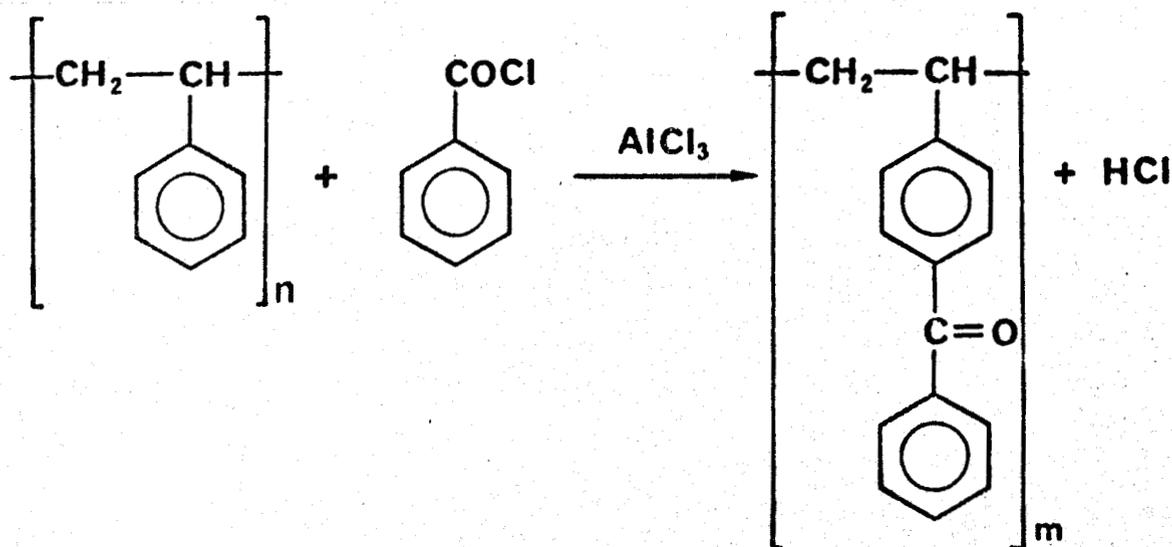
Nous avons préparé des terpolymères de façon à tester l'influence intramoléculaire de sensibilisateurs d'état triplet.

a) Préparation d'un terpolymère 4 vinyl-pyridine/styrène para vinyl benzophénone :

1° - Synthèse de la para vinyl benzophénone :

PRINCIPE : Cette synthèse de préparation du monomère se fait à partir du polymère correspondant qui est pyrolysé. Cette méthode assez particulière permet d'obtenir des composés vinyliques peu faciles à synthétiser de façon classique, elle est rendue possible par le mode de décomposition particulier de ce type de polymère à groupe latéral encombrant. C'est aussi le cas du PMMA.

Dans une première étape, le polystyrène est benzoylé par réaction de Friedel et Crafts.(5)



Le polymère ainsi obtenu est ensuite pyrolysé pour obtenir le monomère : la para vinyl benzophénone (6).

2° - Préparation :

BENZOYLATION DU STYRENE : Dans un ballon de 1 litre à deux tubulures, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 26 cm³ de chlorure de benzoyle (0,19 mole), 26g de chlorure d'aluminium et 200 cm³ de sulfure de carbone anhydre.

Au mélange précédent, maintenu à 0°C dans un bain de glace, on ajoute goutte à goutte et en deux heures environ de façon que la température dans le ballon ne dépasse pas 50°C, une solution de 20g de polystyrène (0,19 mole en unités monomères de polystyrène) dans 200 cm³ de sulfure de carbone anhydre.

Après avoir laissé revenir à température ambiante (2 heures), le mélange est porté 1 heure à 50°C au bain d'huile. Le polymère précipite, il est filtré après refroidissement, puis séché sous vide.

Le polymère est alors agité 2 heures avec une solution d'acide chlorhydrique à 20%. Il est à nouveau filtré, lavé à l'eau jusqu'à pH neutre, puis séché à l'étude sous vide.

Il est enfin dissous dans 700 cm³ de benzène, précipité dans l'éther de pétrole, filtré et séché (2 fois).

Caractéristiques du polymère : Spectre U.V. : 2 maxima d'absorption ;

264 nm (intense) et 335 nm (faible)
($\epsilon_{264 \text{ nm}} \# 16350 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

PYROLYSE DU POLYMERE : Le polymère préparé est chauffé progressivement, puis énergiquement au bec Bunsen dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, jusqu'à reflux d'un liquide incolore (5 à 10 minutes).

Le résidu obtenu est distillé sous 10⁻¹ mm de mercure.

L'huile brune recueillie est à nouveau distillée de la même façon. La fraction qui passe à 130-140°C sous 0,03 mm de mercure contient la para vinyl benzophénone.

A cette température et sous ce vide le styrène se condense dans le piège de garde de la pompe plongeant dans l'azote liquide.

Caractéristiques du monomère : Solide jaune F = 35-37°C (7)

3° - Synthèse du terpolymère :

Conditions de synthèse :

- 150 cm³ de dioxanne
- 0,3g AIBN, dégazage sous vide
- Température de polymérisation : 60°C
- Temps de polymérisation : 18 heures
- Précipitant : éther de pétrole

Le motif PVB se dose par spectroscopie U.V. à 290 nm.

$\epsilon_{290 \text{ nm}} = 5880 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour le motif PVB.

- Masse de styrène : 100g $F_{ST} = 0,95$
- Masse de 4VP : 4,30g $F_{4VP} = 0,0405$
- Masse de PVB : 2g $F_{PVB} = 0,0095$
- Masse de copolymère obtenue : 26g soit un taux de conversion = 24,9%
- Dosage des motifs 4VP : 6,90%
- Dosage des motifs PVB : 2,90%

b) Préparation d'un terpolymère 4 vinyl pyridine/styrène/vinyl 1-naphtalène (4VP/ST/1VN) :

Conditions de synthèse : les mêmes que le terpolymère ci-dessus

avec :

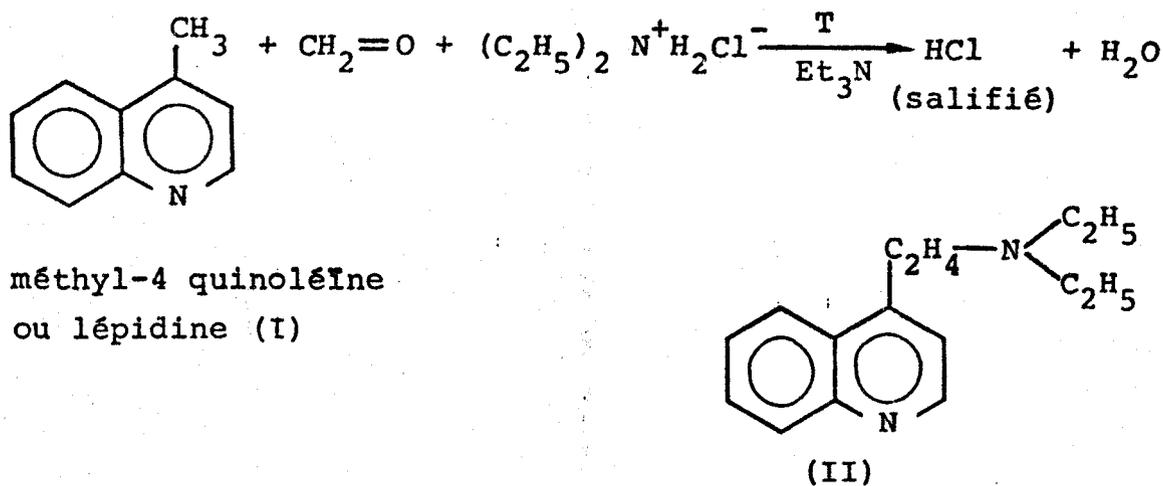
- $F_{ST} = 0,929$
 - $F_{4VP} = 0,0625$
 - $F_{1VN} = 0,0085$
 - Taux de conversion : 27%
 - Dosage du motif 1VN par U.V. à 297 nm
- $\epsilon_{297\text{nm}} = 4615 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour le motif 1VN
- Dosage des motifs 4VP : 10,8%
 - Dosage des motifs 1VN : 1,10%

II.3. PREPARATION D'UN COPOLYMERE 4 VINYLQUINOLEINE/STYRENE :

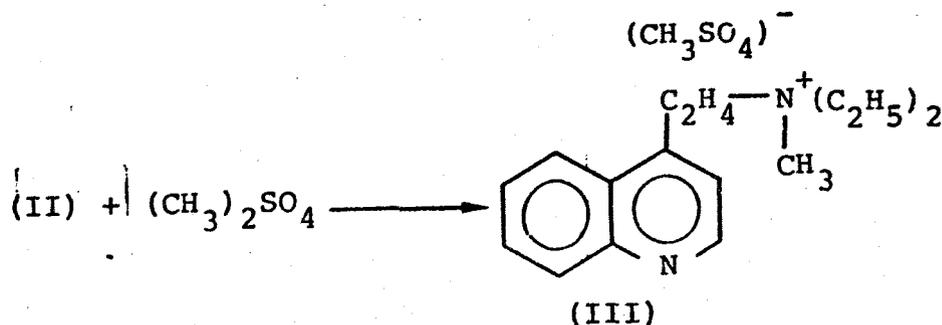
Le monomère vinyl-4 quinoléine n'est pas commercialisé, il a donc été synthétisé à partir de la méthyl-4 quinoléine au laboratoire par J.L. Decout(8).

a) Rappel du schéma réactionnel pour la préparation de la 4 vinylquinoléine (9) :

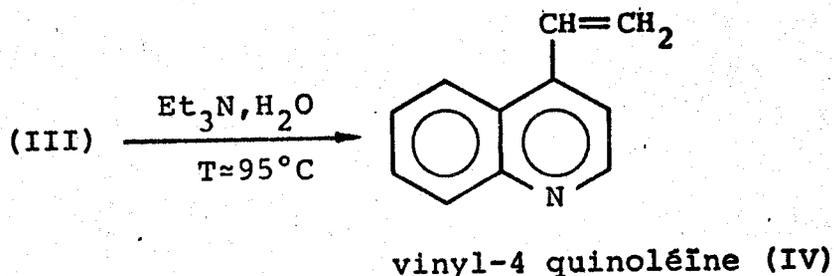
1ère étape : Réaction de Mannich conduisant à la formation d'une fonction amine tertiaire portée par l'hétérocycle :



L'amine tertiaire ainsi formée est ensuite facilement quaternisée par un dérivé méthylé :



Le sel d'ammonium quaternaire obtenu est chauffé en milieu basique de façon à décomposer l'hydroxyde d'ammonium quaternaire formé pour donner le dérivé vinylique (dégradation d'Hofmann).



b) Préparation du copolymère 4VQ/ST :

Les rapports de réactivité de ces deux monomères à 60°C , dans le dioxanne, sont déterminés d'après les équations (I) et (II), page 3 :

$$r_{\text{ST}}^{60^\circ\text{C}} = 0,3$$

$$r_{4\text{VQ}}^{60^\circ\text{C}} = 1,3$$

Les conditions de préparation sont les suivantes :

- Solvant de polymérisation : dioxanne 65 cm^3
- 5,25g de 4VQ soit $F_{4\text{VQ}} = 0,055$
- 60,27g de styrène soit $F_{\text{ST}} = 0,945$
- 0,25g d'AIBN soit 0,011 mole/l
- Dégazage sous vide
- Température de polymérisation : 60°C
- Temps de réaction : ≈ 20 heures
- Précipitant : éther de pétrole
- Dosage du motif 4VQ selon la méthode utilisée pour la 4VP avec comme mélange de solvant utilisé :
 - . 20 cm^3 chloroforme
 - . 40 cm^3 acétonitrile
 - . 5 cm^3 anhydride acétique
 - . 35 cm^3 acide acétique

Le polymère ainsi obtenu pour un taux de conversion de 32% contient 17,7% en masse de 4VQ soit $f_{4\text{VQ}} = 0,126$:

- . motifs 4VQ = 12,6%
- . motifs ST = 87,4%

II.4. PREPARATION DE LA POLY VINYL PYRAZINE :

La vinyl pyrazine est préparée à partir de la méthyl-2 pyrazine de la même façon que la 4-vinyl quinoléine.

Elle est ensuite polymérisée radicalairement.

III - CARACTERISATION DES POLYMERES PREPARES -

Les polymères préparés ont été caractérisés par leur spectre I.R. et dans certains cas par leur spectre U.V.. Les spectres sont rassemblés en annexe. La détermination de la masse moléculaire d'un copolymère est difficile à établir. Si on veut utiliser une détermination viscosimétrique, il est nécessaire de connaître un ensemble de lois $[\eta] = KM^a$ en fonction de la masse moléculaire et de la composition des copolymères.

Nous ne pouvons que mesurer la viscosité spécifique de solutions à 1g de polymère pour 100 cm³ de solvant.

Cette étude a été faite sur les copolymères avant quaternisation, ceci afin de donner une référence sur les matériaux utilisés et aussi pour éviter d'éventuels effets de polyélectrolyte.

III.1. SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE :

Les mesures sont faites grâce à un spectrophotomètre BECKMAN DB-G. Les principaux spectres sont rassemblés en annexe.

Le motif 4VP absorbe dans l'ultra-violet avec un maximum d'absorption à 210 nm et vers 257 nm dans le méthanol : $\epsilon_{257nm} = 2200 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (10).

Les copolymères ST/4VP ont un maximum d'absorption à 256 nm avec des épaulements à 270 nm et 250 nm, absorption due au styrène et à la 4VP.

Pour le copolymère MMA/4VP, seul le motif 4VP absorbe dans l'U.V. vers 250 nm ($\epsilon_{MMA} \neq 0$ à 250 nm).

Pour le terpolymère ST/4VP/PVB, il apparaît des épaulements sur le spectre ST/4VP vers 290 nm. Le motif PVB étant dosé par spectrométrie U.V..

Pour le copolymère 4VQ/ST, la vinyl 4-quinoléine a un maximum d'absorption à 312 nm.

III.2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE :

Les copolymères ont été caractérisés par leur spectre d'absorption I.R. enregistré sur :

- PERKIN ELMER 257
- ou - BECKMAN IR 18

Les spectres des copolymères sont rassemblés en annexe.

. Les spectres des copolymères ST/4VP sont très semblables à ceux de la 4VP, car les bandes d'absorption du motif aromatique recouvrent fortement celles du motif hétérocycle aromatique.

. Le spectre des copolymères MMA/4VP est une superposition des spectres des homopolymères. Aux bandes de la P4VP s'ajoutent la bande ester à 1720 cm^{-1} du méthacrylate et à 1200 cm^{-1} les bandes ester conjugué.

. Quant au terpolymère ST/4VP/PVB, une bande caractéristique du C=O à 1660 cm^{-1} est présente en faible proportion.

III.3. CARACTERISATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYMERES PREPARES :

Il n'existe pas de méthodes expérimentales permettant d'accéder facilement à la masse moléculaire d'un copolymère. Nous avons donc choisi de caractériser nos polymères par la mesure de la viscosité spécifique d'une solution de polymère à 1g pour 100 cm^3 de solvant,

$$\text{avec } \eta_{\text{Sp}} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

η_{Sp} = viscosité spécifique

t = temps d'écoulement de la solution à travers un capillaire placé dans un bain thermostaté à 25°C

t_0 = temps d'écoulement du solvant (DMF)

La valeur des viscosités spécifiques des copolymères utilisés se retrouve dans le tableau II. Ces valeurs ne peuvent servir qu'à comparer ultérieurement et qualitativement des copolymères préparés dans des conditions expérimentales similaires et ayant la même composition.

C'est surtout l'ordre de grandeur de ces viscosités spécifiques qu'il est important de retenir.

IV - QUATERNISATION DES POLYMERES -

Les synthèses d'ylures d'amines quaternaires ont été étudiées par Henrick (11), Kröncke (12) et Zugravesku (13). Différentes façons de procéder sont possibles selon la stabilité de l'ylure à obtenir. Mais souvent la dernière étape est une neutralisation par le carbonate de potassium des sels quaternaires synthétiques après plusieurs étapes.

Nous avons choisi une méthode plus directe de quaternisation utilisée par W.J. Linn et Rieche (14)(15), qui se fait en une seule étape avec un très bon rendement utilisant l'oxyde de tétracyanoéthylène (TCNEO).

Les pourcentages d'ylures obtenus par une autre méthode sont généralement souvent très faibles. De plus, l'application de ces réactions aux polymères ne se fait pas facilement (problèmes d'incompatibilité de solvant des réactifs, précipitation du polymère, instabilité des ylures, limitation des températures de réaction...). Il faut également utiliser une méthode donnant le minimum de réactions secondaires.

La quaternisation par le TCNEO se fait très bien sur les polymères à base de pyridine pour des taux faibles en pyridine et malheureusement moins bien avec les polymères contenant d'autres noyaux aromatiques.

IV.1. SYNTHÈSE ET QUATERNISATION PAR L'OXYDE DE TETRA-CYANOMETHYLENE :

Nous avons donc préféré quaterniser les copolymères directement. La formation de dérivés N-dicyanométhylure à partir des amines tertiaires est une réaction qui se fait avec un très bon rendement sur les petites molécules. Elle se fait, en série azaaromatique, par l'intermédiaire du TCNEO.

a) Synthèse de l'oxyde de tétracyanoéthylène :

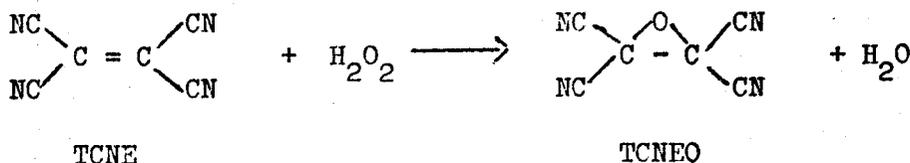
Deux méthodes peuvent être utilisées :

- soit par réaction du tétracyanoéthylène (TCNE) avec un peroxyde dans l'acétonitrile (rend. 65%) (ref. 16),
- soit par réaction du TCNE avec l'eau oxygénée dans l'éther éthylique.

La deuxième méthode est utilisée en raison de son meilleur rendement.

MODE OPERATOIRE : 1,50g de TCNE est dissous dans 50 cm³ d'éther éthylique et 3,1 cm³ de solution étherée, à 14,3% d'eau oxygénée, sont ajoutés goutte à goutte pendant 5 minutes. Par chauffage jusqu'à 32°C, le TCNE se dissout complètement. Après 30 mn de chauffage, on lave la solution étherée avec 2 cm³ d'eau (5 fois). On sèche sur Na₂SO₄, on évapore sous vide. Les cristaux jaunes clairs obtenus sont séchés sur P₂O₅.

REACTION D'ADDITION SUR OLEFINE :



Il est important que les préparations de TCNEO soient lavées complètement et séchées aussi rapidement que possible, l'hydrolyse du TCNEO étant très rapide (rendement = 95%).

Pour obtenir le TCNEO très pur, une recristallisation doit être faite avec le 1.2 dichloroéthane (10 ml/g) :

$$m^{\circ}p = 177-178^{\circ}$$

CARACTERISATION :

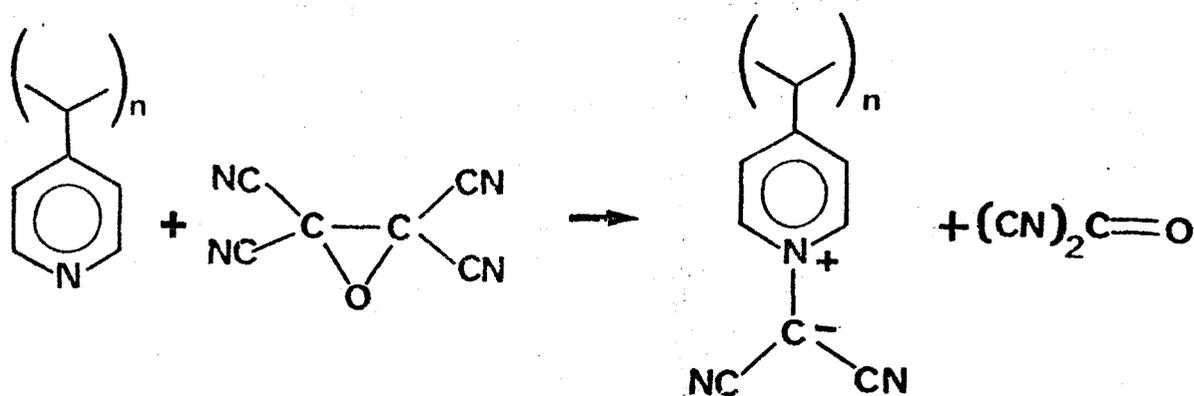
- En I.R. : le spectre dans le nujol montre les bandes caractéristiques des groupements C≡N à 2240 cm⁻¹ (bandes fortes) et du groupement C - C à 880-940 cm⁻¹ (bandes fortes).

- En U.V. : les solutions de TCNEO dans l'acétonitrile ou dans le chlorure de méthyle ne doivent pas absorber dans les régions 220-440 mμ.

b) Quaternisation par le TCNEO :

MODE OPERATOIRE : Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, d'une arrivée d'azote et d'une ampoule à brôme, on dissout 2g de copolymère dans 100 ml de tétrahydrofuranne (THF). Le ballon est placé dans un bain de glace et l'agitation du milieu se fait au moyen d'un barreau magnétique. On ajoute le TCNEO soluble dans 20 ml de THF par l'intermédiaire de l'ampoule à brôme, ceci goutte à goutte pendant 15 minutes. La quantité de TCNEO étant calculée en fonction du pourcentage de noyaux à quaterniser. Toujours sous barbotage d'azote, la solution est alors chauffée jusqu'à 40°C pendant 8 heures. La solution est précipitée dans de l'éther de pétrole, le polymère obtenu est ensuite purifié, c'est-à-dire dissous dans 40 cc de chloroforme et reprécipité de nouveau dans l'éther de pétrole, filtré et séché.

REACTION :



$(\text{CN})_2\text{C} = \text{O}$ reste dissous dans le milieu étherée.

Lorsque la base quaternisée est la pyridine, les produits obtenus sont jaune paille. Cette coloration est due à la présence du groupement dicyanométhylpyridinium formé et plus particulièrement à la liaison ylorique N - C absorbant dans le visible.

+ -

PROBLEMES RENCONTRES AU COURS DE LA QUATERNISATION : Pour la quaternisation des copolymères ST/4VP ayant un fort pourcentage en 4VP (de 50 à 70%), nous avons rencontré un inconvénient majeur. En effet, lors de l'addition du TCNEO, nous constatons qu'une masse insoluble se forme. Ce copolymère est alors insoluble dans les solvants classiques utilisés (THF, dichloroéthane 1-2, diméthylformamide, acétate de méthylcellosolve, éthylcellosolve, méthyl éthyl cétone...). Des nouveaux essais ont été effectués directement sur la P4VP synthétisée pour obtenir des pourcentages intermédiaires, c'est-à-dire de 15 à 50% ; malheureusement, il a été impossible de quaterniser les noyaux pyridiniques au-delà de 15% toujours à cause de ce problème de précipitation. Ce phénomène est sans doute provoqué par le grand nombre de charges électrostatiques que portent le polymère, créant des phénomènes importants de répulsion-attraction qui forcent les chaînes macromoléculaires à avoir une certaine rigidité (insolubilité du polymère ?). Quant au copolymère 4VQ/ST, la quaternisation s'est montrée plus difficile. En effet, la réaction à 60° dans le THF avec le TCNEO nous donne un copolymère rosé, mais le spectre I.R. du produit purifié indique que peu de noyaux quinoléines sont quaternisés (les bandes C=N vers 2200 cm^{-1} sont très faibles). Le polymère absorbe cependant dans le visible jusqu'à 550 nm. En changeant les conditions opératoires, c'est-à-dire temps de réaction, température, des problèmes importants d'oxydation et de réactions parasites se produisent: en I.R., forte absorption vers 1700 cm^{-1} , absorption entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. L'encombrement stérique des molécules limiterait la quaternisation.

Ceci montre les difficultés rencontrées lors de l'adaptation de synthèses organiques des petites molécules aux matériaux polymères et explique le nombre réduit de copolymères étudiés.

IV.2. CARACTERISATION DES COPOLYMERES QUATERNISES :

a) Spectroscopie Infra-Rouge :

La spectroscopie infra-rouge est une méthode convenable pour suivre la cinétique de quaternisation des hétéroatomes. Elle permet d'apprécier l'état d'avancement de la réaction.

La quaternisation de l'azote du noyau aromatique ne modifie pas totalement le spectre d'absorption des copolymères. Les bandes du réactif quaternisant viennent se superposer ou s'ajouter à celles du polymère.

Trois nouvelles bandes caractéristiques du groupement N-ylure apparaissent à 1460 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 830 cm^{-1} (vibration de valence du $\bar{C} - \bar{N}$)

et à 2140 cm^{-1} et 2170 cm^{-1} (bandes représentant les vibrations de valence ν $\text{C}\equiv\text{N}$). La conjugaison abaisse légèrement la fréquence de ces deux dernières bandes.

b) Spectroscopie ultra-violette :

Les copolymères quaternisés sont également caractérisés par leur spectre U.V.. La liaison ylurique $\text{N}^+ - \text{C}^-$ absorbe dans le visible. Cette liaison est stabilisée par délocalisation électronique et par combinaison des électrons π du noyau et des orbitales sp^3 du C (ref. 17).

Le groupement chromophore dicyanométhyle conjugué avec le cycle aromatique augmente la polarisabilité des électrons, ceci se traduit par une absorption dans le visible. Les copolymères ylurés ont un maximum d'absorption à 410 nm pour les copolymères à base de pyridine et à 550 nm pour ceux à base de quinoléine.

c) Dosage des motifs :

Le dosage des groupements dicyanométhyl pyridinium a été réalisé par spectroscopie ultra-violette.

Le motif servant de modèle pour la détermination du coefficient d'extinction molaire étant l'éthyl-4 pyridinium dicyanométhylure (E4PDCM), molécule modèle des groupements se retrouvant dans le polymère.

SYNTHÈSE DE L'E4PDCM : A 1g de TCNEO dissous dans 100 cc d'éther bouillant, on ajoute 4 cc d'éthyl 4 pyridine. Dans un intervalle de deux minutes, le mélange est en ébullition et des aiguilles jaunes précipitent. Après 30 minutes à ébullition, on filtre et on lave. On obtient 0, g d'ylure recristallisé dans l'acétone.

Des spectres U.V. (absorption à 410 nm), I.R. et R.M.N. ont été fait pour vérifier la pureté du produit.

$$T_{\text{fusion}} = 169^{\circ}$$

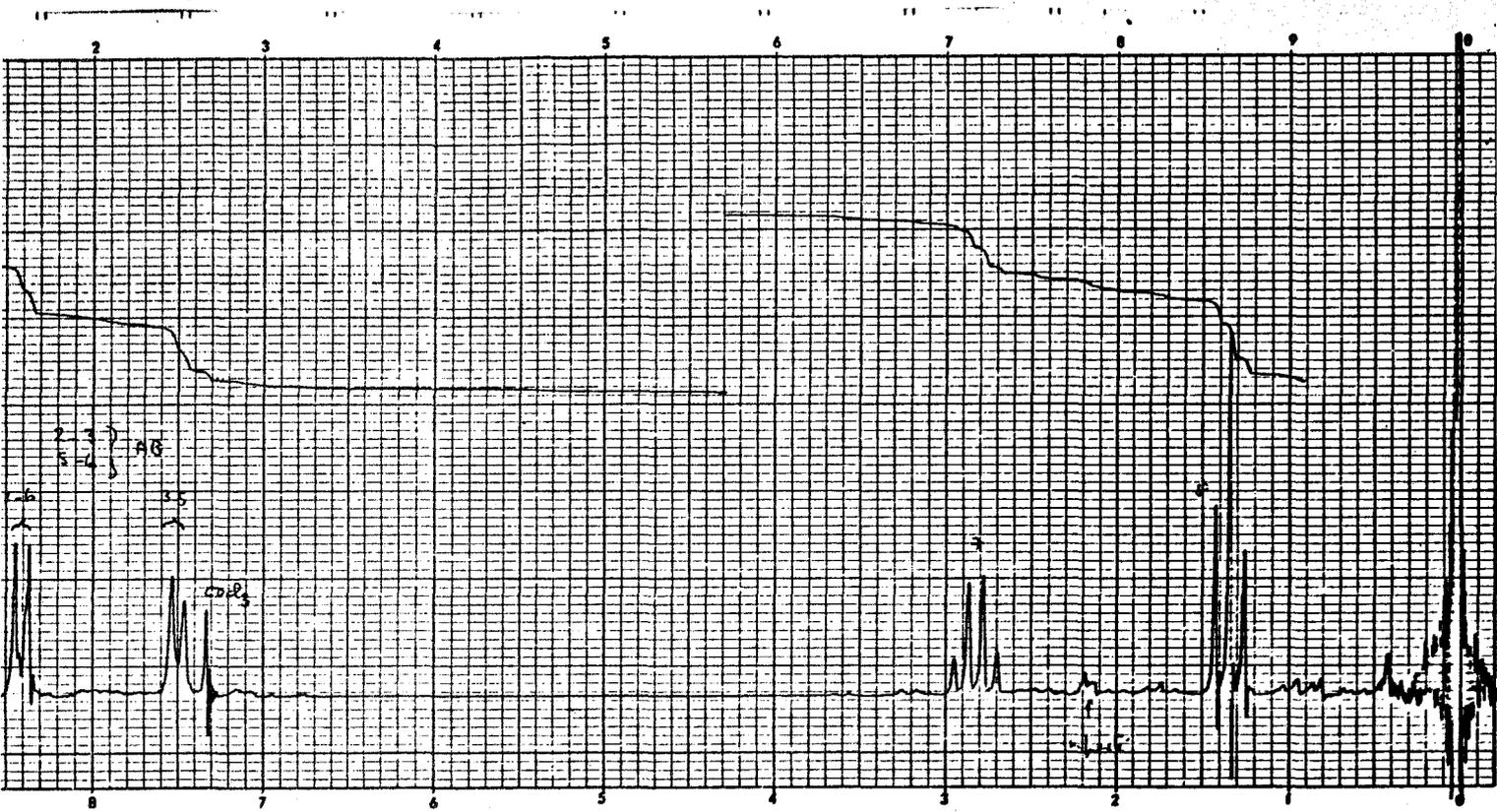
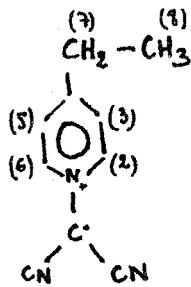


FIGURE N° 1 : Spectre R.M.N.
90 MHz



Solvent : CDCl₃
Température : 35°C
Ref. : TMS
Sweep Range : 10 ppm
Sweep Time : 300 S
Filtre : 2
H₁ Level : 9
Sensitivity : 1



DETERMINATION DE ϵ : Différentes concentrations sont réalisées par dilutions successives de E4PDCM à partir d'une solution mère $C = 10^{-4}$ mole/l dans le CHCl_3 . On mesure la densité optique à 410 nm :

$$\epsilon_{410\text{nm}} = 32000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

valeur en concordance aux dérivés analogues (ref. 18).

TAUX DE QUATERNISATION DES COPOLYMERES A MOTIF PYRIDINIUM : En supposant que le coefficient d'extinction molaire du modèle soit identique dans le cas des copolymères ylurés :

$$\begin{aligned} x &= \% \text{ masse de motifs ylures} \\ M &= 107\text{g pour E4PDCM} \\ \text{pour mg dans } V \text{ cm}^3 & \quad C = \frac{m}{V} 100 \cdot x \cdot \frac{10^{-2}}{170} \\ D = \epsilon \cdot l \cdot c &= \epsilon \frac{l \cdot c' \cdot x \cdot 10^{-2}}{170} = \frac{D_0 \cdot 17 \cdot 10^3}{\epsilon \cdot c'} \end{aligned}$$

TABLEAU II : Dosage des fonctions ylurées dans les polymères.

Copolymère	Composition	% en motif amine aromatique	% quaternisé	n_{sp} ml.g ⁻¹
1	4VP/ST	6,2%	6,1%	31
2	4VP/ST	10,0%	9,7%	34
3	4VP/ST	14,6%	13,8%	32
4	4VP/MMA	12,6%	12,0%	67
5	4VP/ST/PVB 2,90%	6,9%	6,8%	34
6	4VP/ST/1VN 1,10%	10,8%	10,2%	20
7	4VQ/ST	12,6%	1,12% (*)	19
8	Poly. V Pyz	100%	1,50%	12

n_{sp} : déterminée avant quaternisation

(*) : pourcentage déterminé par analyse élémentaire (effectué par le C.R.M. de Strasbourg)

Nous remarquons que seuls les dérivés dicyanométhylure de la pyridine sont obtenus avec un rendement correct dans nos conditions.

IV.3. THERMOGRAVIMETRIE :

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE : Nous avons testé, à titre indicatif, un copolymère ST/4VPDCM (15%) à l'aide de la thermobalance afin d'évaluer la stabilité du groupement quaternisé.

Nous suivons la variation de poids du copolymère de façon continue, en fonction de la variation régulière de la température.

Pour cela nous avons employé une thermobalance A.D.A.M.E.L. "59" préalablement étalonnée.

Un échantillon de copolymère ST/4VPDCM (15%) est placé sur le plateau (66 mg), la mesure est faite en présence d'air.

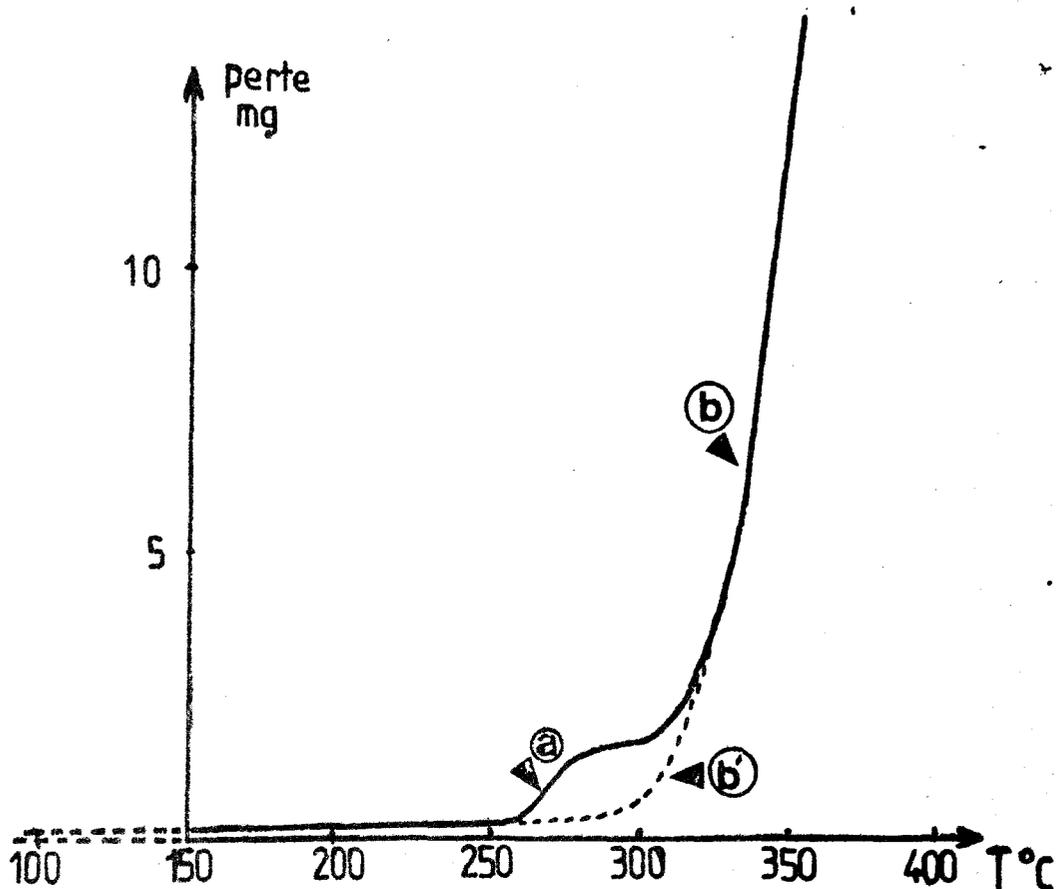


FIGURE 2 : Début du thermogramme du copolymère ST/4VPDCM (15%), dans l'air, montée en température 160°C/heure.

Nous voyons sur la courbe thermogravimétrique deux pertes de masse :

- l'une faible (partie a) débutant à 260°C et qui représente 2,76% du poids total initial,
- l'autre importante (partie b) débutant à 300°C et qui représente la perte de masse principale.

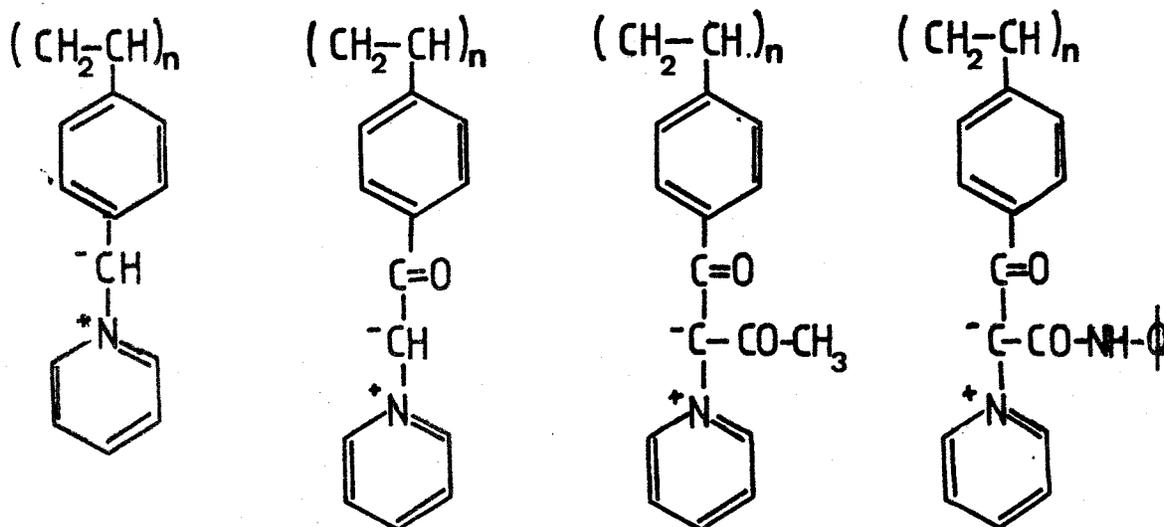
Des copolymères ST/4VP non quaternisés ont déjà été étudiés par thermogravimétrie dans l'air (19).

Avant 400°C, il a été constaté, pour ces polymères, qu'une seule perte de masse : la perte de masse principale qui commence généralement à partir de 300°C, courbe (b') de la figure 2.

Donc la partie (a) correspond aux fonctions quaternisées caractéristiques de nos polymères. Cette perte représente 2,76% du poids total initial ce qui correspondrait à la disparition des groupements nitriles du copolymère (pourcentage présent équivalent).

Aucune étude précise n'a été faite sur le mécanisme de dégradation et c'est à titre indicatif que nous donnons la courbe thermogravimétrique pour caractériser et définir nos produits.

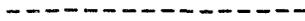
La préparation de polymères contenant des motifs ylures différents a été tentée sans succès. Comme par exemple :



Les problèmes rencontrés au cours des synthèses ont été multiples : instabilité des ylures formés, insolubilité des polymères formés, incompatibilité des réactifs avec les solvants des polymères.

Ces réactions ne seront pas développées. La quaternisation limitée des copolymères vinylpyridine-styrène et des copolymères vinylquinoléine-styrène montre le comportement assez particulier des ylures.

A N N E X E



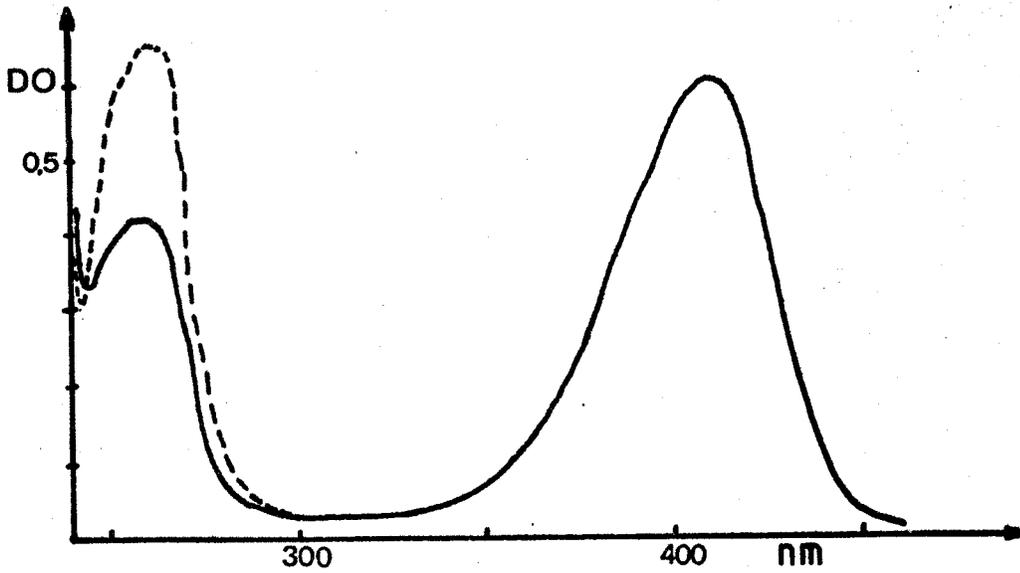


FIGURE 3 : Domaine d'absorption U.V. du copolymère ST/15% 4VP -----
Domaine d'absorption U.V. du copolymère ST/15% 4VPDCM ———
Solvant : CHCl_3

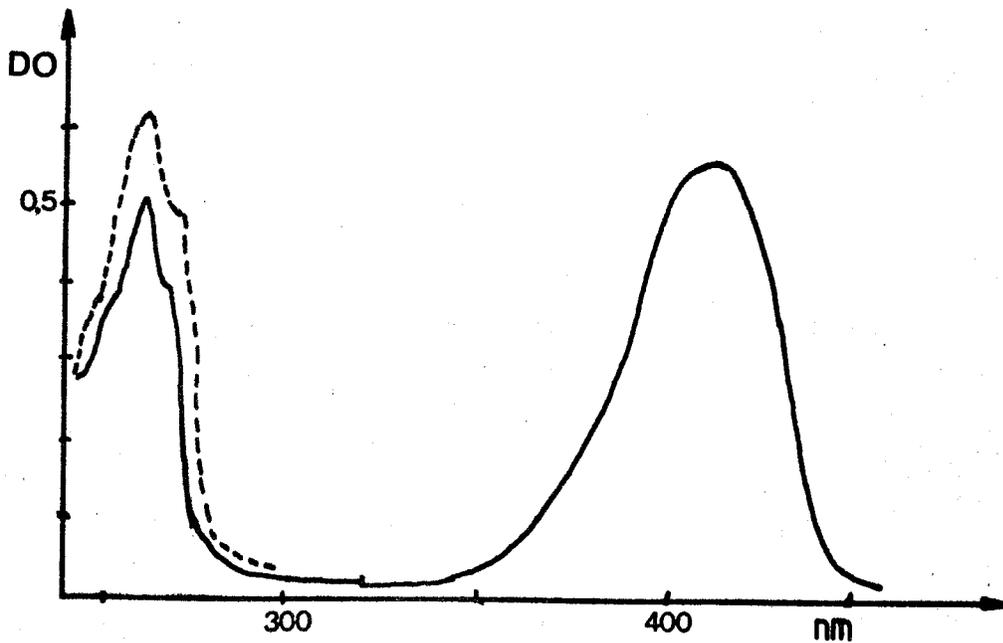


FIGURE 4 : Domaine d'absorption U.V. du copolymère MMA/4VP 12% -----
Domaine d'absorption U.V. du copolymère MMA/4VPDCM 12% ———
Solvant : CHCl_3

BUS
LILLE

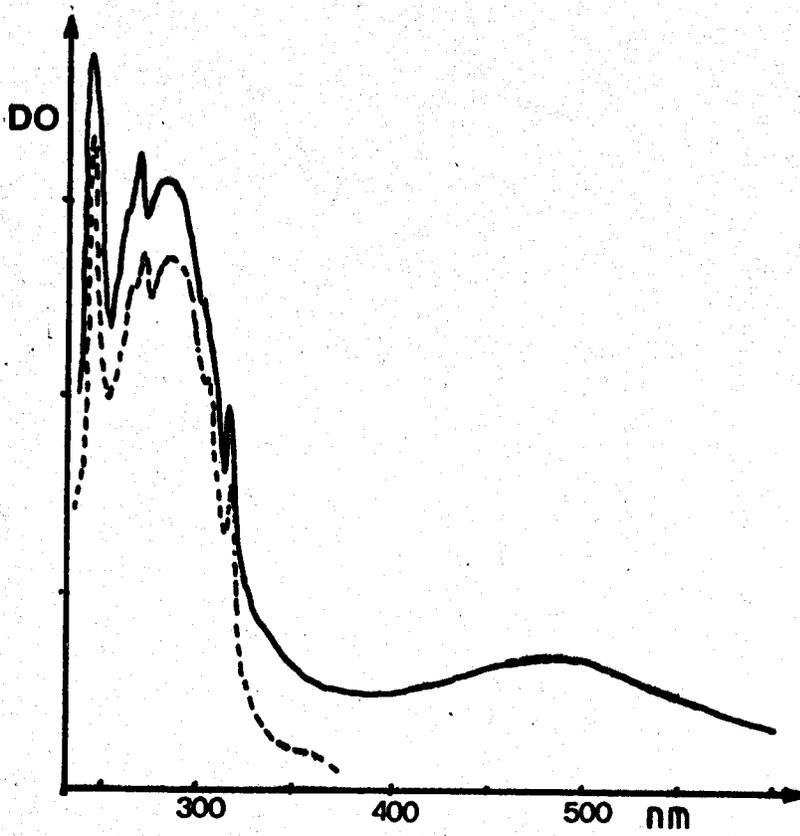


FIGURE 5 : Domaine
d'absorption U.V./visib
du copolymère ST/4VQ ---
du copolymère ST/4VQDCM
(1,12%) —
solvant : CHCl_3

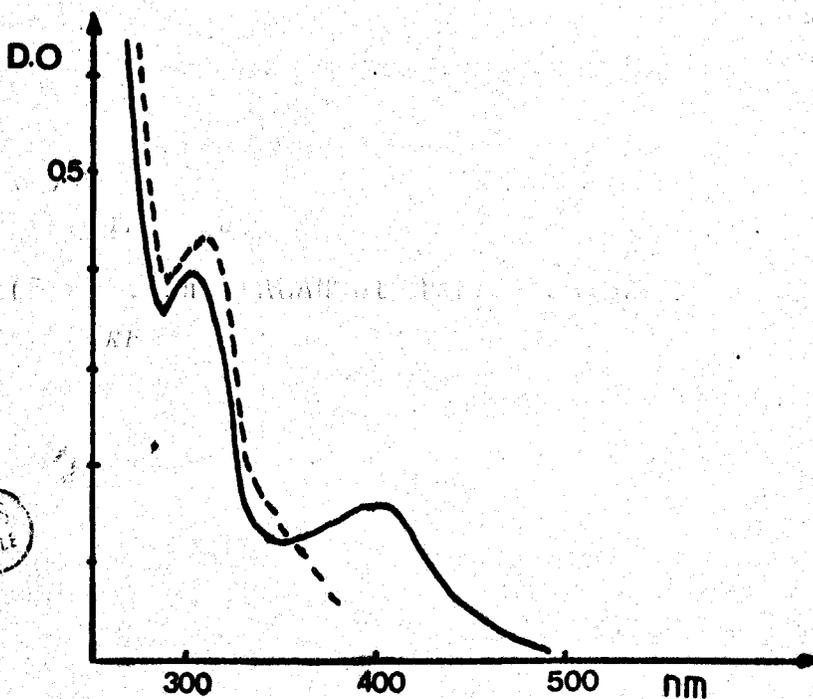


FIGURE 6 : Domaine
d'absorption U.V.
de la poly V_{Py_3} -----
de la poly V_{Py_3} DCM —
(1,5%)
solvant : THF

B) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'étude de la photoréticulation de films de polymères nécessite un équipement spécialisé et la mise au point de techniques expérimentales.

La photoréticulation provoque l'insolubilisation du film de polymère et limite donc son analyse à une analyse à l'état solide suivant deux types de méthodes. L'une consiste à la mesure du taux d'insolubilisation, l'autre à l'application d'un test de photosensibilité.

Pour l'étude des mécanismes de photoréticulation, nous nous sommes limités à suivre les variations visibles par spectroscopie infra-rouge et ultra-violette, qui sont les deux techniques qui nous donnent le plus de renseignements.

I - APPAREILLAGE -

I.1. MONTAGES OPTIQUES ET LEURS CARACTERISTIQUES :

Nous disposons de deux montages sur banc optique, pour pouvoir exposer nos films à des faisceaux lumineux d'intensité mesurable.

Un premier montage permet l'irradiation en lumière polychromatique (U.V.-visible), avec comme source lumineuse une lampe SP 500 PHILIPS. Un autre montage permet une exposition en lumière polychromatique ou monochromatique grâce à une lampe Xénon 900 Watts et d'un monochromateur.

a) Montage d'irradiation en lumière polychromatique :

La lampe utilisée est une lampe PHILIPS SP 500 W à vapeur de mercure haute pression refroidie par eau. Son spectre d'émission est montré figure 7. Le rayonnement infra-rouge émis est partiellement éliminé par un filtre à eau.

1° - Caractérisation de la source :

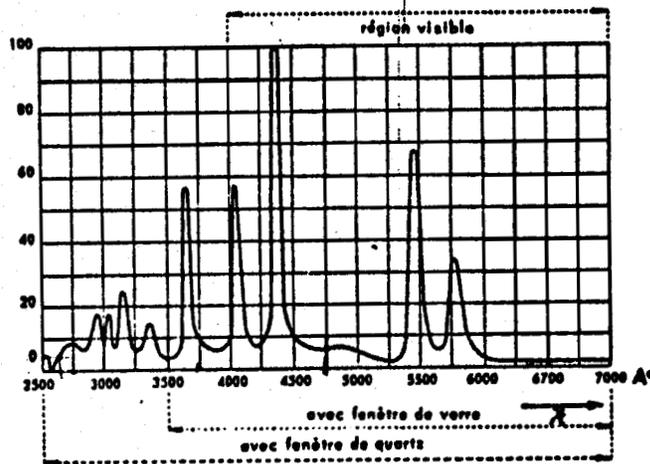


FIGURE 7 : Spectre d'émission de la lampe Philips SP 500 W. La répartition spectrale énergétique est donnée sur cette figure, l'émission de la raie 4358 Å étant prise arbitrairement égale à 100.

2° - Montage optique (I) - Lampe SP 500 :

Un montage optique simple a été conçu de façon à avoir un faisceau de lumière parallèle à partir de la lampe SP 500 et permettant d'irradier des films circulaires de polymères d'environ 30 cm³ de surface de façon reproductible.

L'optique de ce montage est en quartz de façon à conserver le rayonnement U.V. émis par la lampe.

Un filtre à eau arrête le rayonnement infra-rouge. Le contrôle du temps d'exposition se fait au moyen d'un obturateur simple ou électronique.

Ce montage a la propriété de s'adapter à des mesures photochimiques qualitatives et quantitatives faites sur des films de polymères d'épaisseur allant de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns.

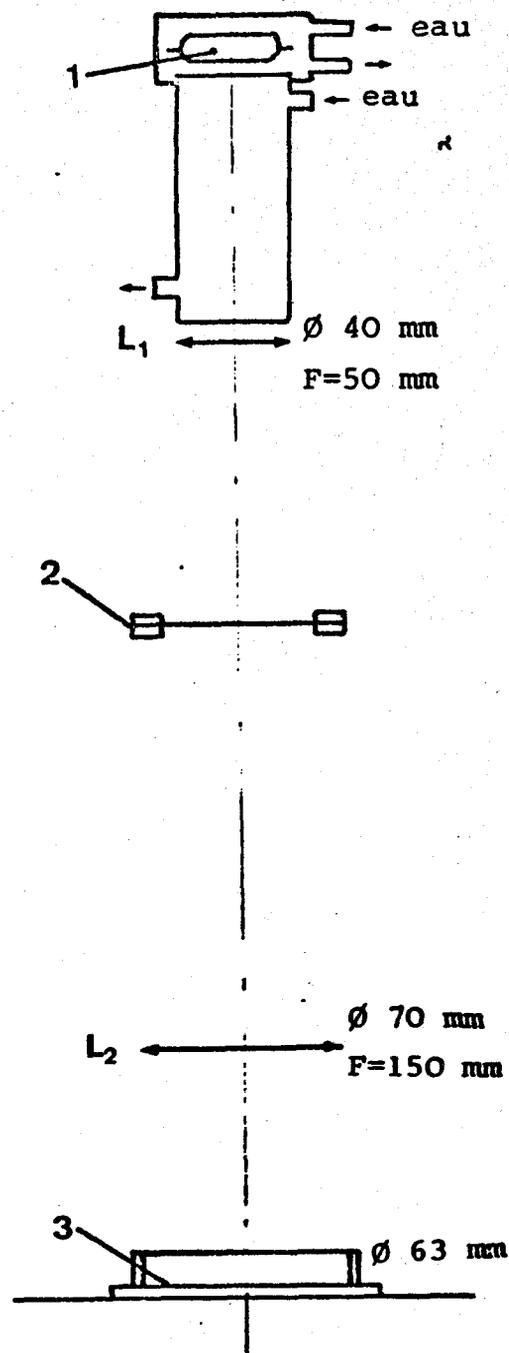


FIGURE 8 : Montage optique réalisé à partir de la lampe SP 500

1 : Lampe SP 500

2 : Obturateur

3 : Film de polymère

L_1 et L_2 : Lentilles de quartz

b) Montage d'exposition à une lumière chromatique :

Ce montage servira surtout à réaliser des études plus fondamentales de mécanismes de réactions photochimiques et à déterminer les courbes de photosensibilité de polymères en fonction de la longueur d'onde (sensitométrie).

Pour réaliser ces études, il nous faudra :

- une lumière monochromatique suffisamment intense pour provoquer la photoréticulation;
- une méthode de mesure de photosensibilité suffisamment fine pour travailler sur des films de polymères plus fins (0,5 à 1 μ) nécessitant de ce fait moins d'énergie pour se photoréticuler.

Nous avons choisi pour ce montage une lampe au Xénon OSRAM XBO 900 W.

1° - Caractérisation de la lampe :

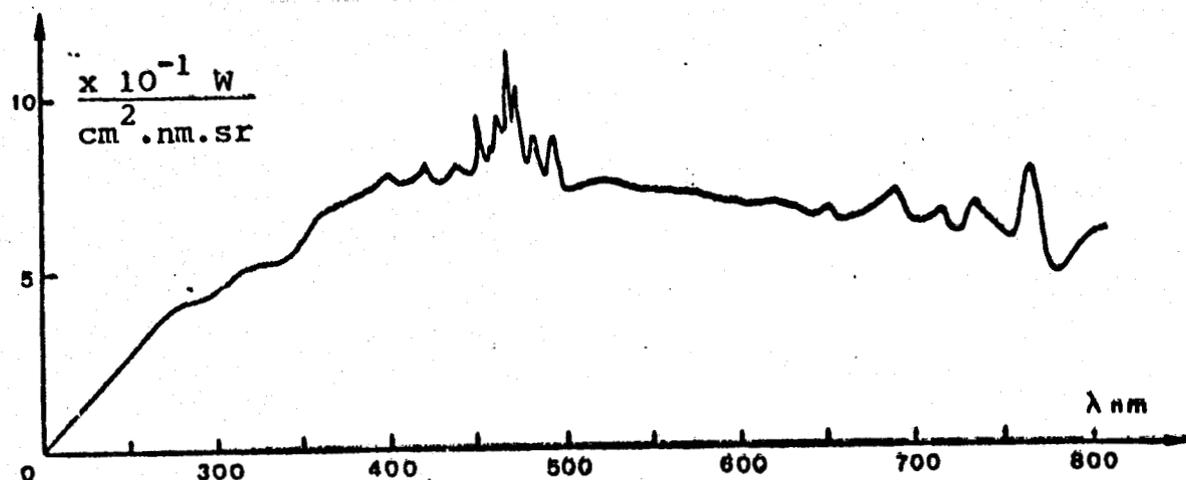


FIGURE 9 : Spectre d'émission de la lampe au Xénon OSRAM XBO 900 W.

Le spectre d'émission de cette lampe est suffisamment intense dans un domaine de longueurs d'ondes large et intéressant pour permettre des études de photoréticulation derrière un monochromateur.



2° - Montage optique (II) - Lampe au Xénon 900 W :

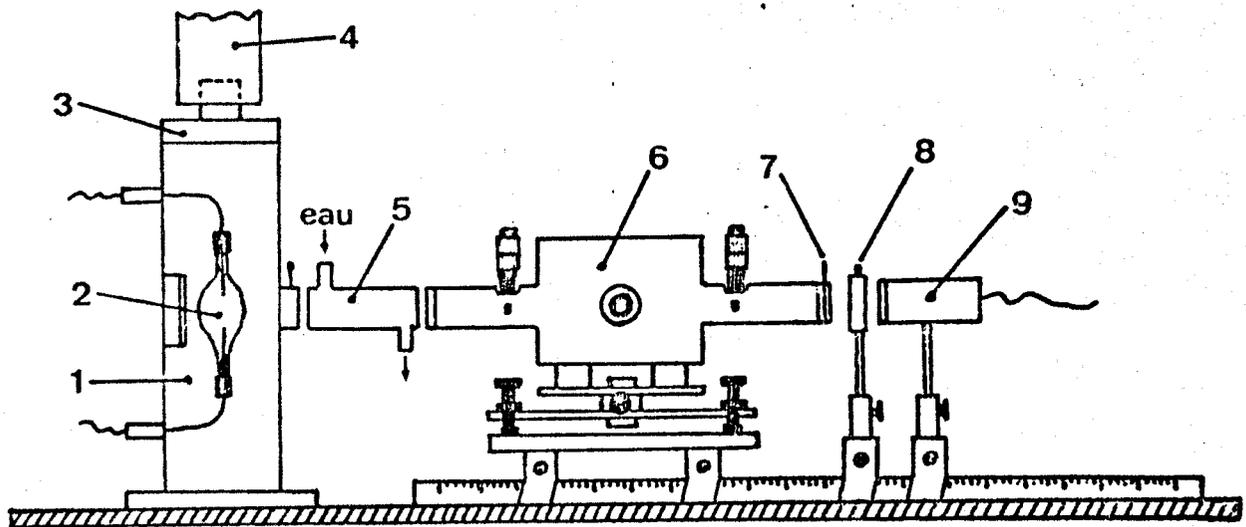


FIGURE 10 : Montage optique à partir de la lampe au Xénon 900 W permettant d'obtenir des faisceaux de lumière monochromatique de forte intensité.

- | | |
|--------------------------|---|
| 1 : Lanterne | 5 : Filtre à eau |
| 2 : Lampe au Xénon 900 W | 6 : Monochromateur |
| 3 : Ventilateur | 7 : Obturateur |
| 4 : Manche d'aération | 8 : Porte-échantillons |
| | 9 : Photodétecteur du radiomètre-photomètre |

L'alignement optique correct a été réalisé grâce à l'utilisation d'un laser d'alignement. Le montage étant fixé sur deux bancs optiques parallèles.



I.2. APPAREILS DE MESURE D'ECLAIREMENT :

La grandeur physique qu'il nous intéresse de mesurer est l'éclairement énergétique I reçu par l'échantillon. Cet éclairement énergétique correspond à l'énergie lumineuse reçue par unité de surface et par unité de temps. Il s'exprime en w/cm^2 . Nous avons deux types d'appareils à notre disposition pour effectuer la mesure : une thermopile et un radiomètre-photomètre.

La surface réceptrice du photodétecteur doit être entièrement située dans le faisceau lumineux parallèle et à la même distance de la source que l'échantillon testé.

CARACTERISTIQUES DE CES APPAREILS :

- La thermopile : Les thermopiles sont des récepteurs qui transforment l'énergie lumineuse en chaleur et donnent par un système de piles thermoélectriques une différence de potentiel détectable et enregistrable par un millivoltmètre. Elles sont étalonnées grâce à des appareils déjà calibrés ou par actinométrie.

Nous avons utilisé une thermopile KIPP et ZONEN calibrée. Elle permet des mesures d'éclairement jusqu'à $1500 w/cm^2$ en lumière polychromatique car elle donne une réponse constante sur une grande gamme de longueurs d'ondes (150 nm à 15μ). Sa fenêtre en quartz infrasil permet des mesures d'éclairement de 250 nm à $3,5\mu$.

Le domaine de sensibilité de cette thermopile convient pour les mesures d'éclairement sur le montage (I) où la lumière est polychromatique et intense.

- Le radiomètre-photomètre avec détecteur à semi-conducteur : Les radiomètres-photomètres fonctionnent sur le principe de l'absorption des photons par un semi-conducteur type silicium dopé qui crée des charges mobiles (électrons-trous) et donne naissance à un courant électrique. Leur sensibilité est meilleure que celle d'une thermopile, mais ils ne peuvent être utilisés dans un faisceau lumineux trop intense. La réponse spectrale varie avec le type de détecteur et la longueur d'onde.

Le détecteur utilisé est un détecteur ALPHAMETRICS P 1110 au silicium. C'est un détecteur non compensé qui est calibré pour chaque longueur d'onde entre 200 et 1100 nm et qui doit être utilisé en lumière monochromatique uniquement. Le signal est amplifié et affiché sur un radiomètre-photomètre ALPHAMETRICS 1010.

Cet ensemble est adapté pour les mesures d'éclairement sur le montage II utilisé avec le monochromateur.

II - METHODES D'ETUDE PHOTOCHEMIE -

II.1 METHODE DE MESURE DU TAUX D'INSOLUBILISATION :

La méthode consiste à exposer un film de 10 microns d'épaisseur environ, déposé dans une coupelle par évaporation d'une solution. La photoréticulation est suivie par la mesure du taux d'insolubilité du film en fonction du temps.

Le taux d'insolubilisation τ_i a été défini comme étant le rapport de la masse m_i insolubilisée par photoréticulation à la masse exposée m_0 , que multiplie 100 :

$$\tau_i = \frac{m_i}{m_0} \times 100$$

Ces mesures ont été réalisées sur le montage I (lampe SP 500).

a) Réparation des films :

Le montage I permet d'exposer des films de 30 cm² au maximum dans un faisceau de lumière parallèle et d'éclairement constant sur toute la surface.

La surface exposée étant ainsi limitée, nous avons optimisé les conditions expérimentales en choisissant d'exposer 30 mg de polymère par film. Cette quantité de polymère donne une précision correcte sur les pesées. L'épaisseur du film exposé est alors 10 microns, les phénomènes de pénétration de la lumière dans le film ne pourront être négligés. L'énergie reçue dépend de la profondeur à laquelle on se trouve dans le film.

Les films de polymères sont exposés directement dans les coupelles de 63 mm de diamètre intérieur à fond plat. Le bord extérieur du film est recouvert d'un cache qui supprime les effets parasites dus au bord intérieur de la coupelle.

Le film obtenu dans la coupelle par évaporation de 5 cm³ d'une solution de polymère à 10 g/l dans un solvant volatil (chloroforme) dans des conditions reproductibles de vide et de température.

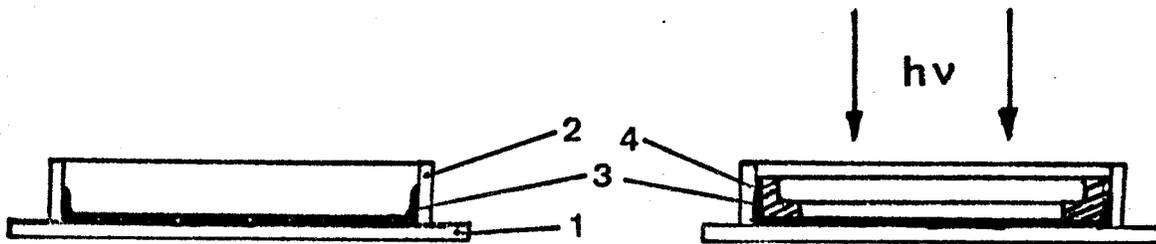


Figure 11 : Coupelle et cache-lumière utilisés lors de la détermination du taux d'insolubilisation

- | | |
|---------------------|---------------------------------------|
| 1 : plaque de verre | 3 : film de polymère |
| 2 : anneau en pyrex | 4 : cache lumière en aluminium noirci |

b) Détermination de la masse insolubilisée :

Le film préparé est exposé directement dans la coupelle munie du cache.

Le film exposé est repris avec le solvant du polymère, le gel insoluble est filtré sur creuset préalablement taré de porosité 4, lavé abondamment avec le solvant puis séché sous vide.

Le creuset est alors pesé. La masse de gel varie entre 5 et 30 mg en fonction du temps d'irradiation, précision 5 à 10%.

Une autre méthode peut être effectuée : celle de la détermination du taux de gonflement. Le gel est alors mis dans le solvant du polymère, puis égoutté. Le gel gonflé est ainsi pesé. De même, le gel sec est pesé après évaporation du solvant, le taux de gonflement est défini comme étant le rapport de la masse du gel gonflé à la masse du gel sec. Mais les précisions sur de telles mesures restent très importantes de l'ordre de 20%. Ces mesures n'ont donc pas été envisagées.

II.2. METHODE DU TEST DE PHOTOSENSIBILITE :

Les deux méthodes d'études précédemment décrites sont longues à mettre en oeuvre et nécessitent de grandes quantités de polymères. Cette méthode au contraire nécessite peu de polymère, de plus elle est rapide et précise pour déterminer la photosensibilité de nos produits.

Il faut cependant préciser que l'évolution des polymères photoréticulables s'est faite dans des domaines où les techniques de photographie, de reprographie et de fabrication de microcircuits électroniques type "photoresist" sont très employés. La technique dans ce dernier domaine peut se résumer comme suit :

Sur un support inerte recouvert d'une pellicule photosensible, un dispositif de cache optique s'interpose entre la lumière et la couche photosensible. Le développement peut alors se faire de deux manières :

Les zones irradiées deviennent solubilisables dans le premier cas (plaque négative) et insolubilisable dans le second (plaque positive) (20) :

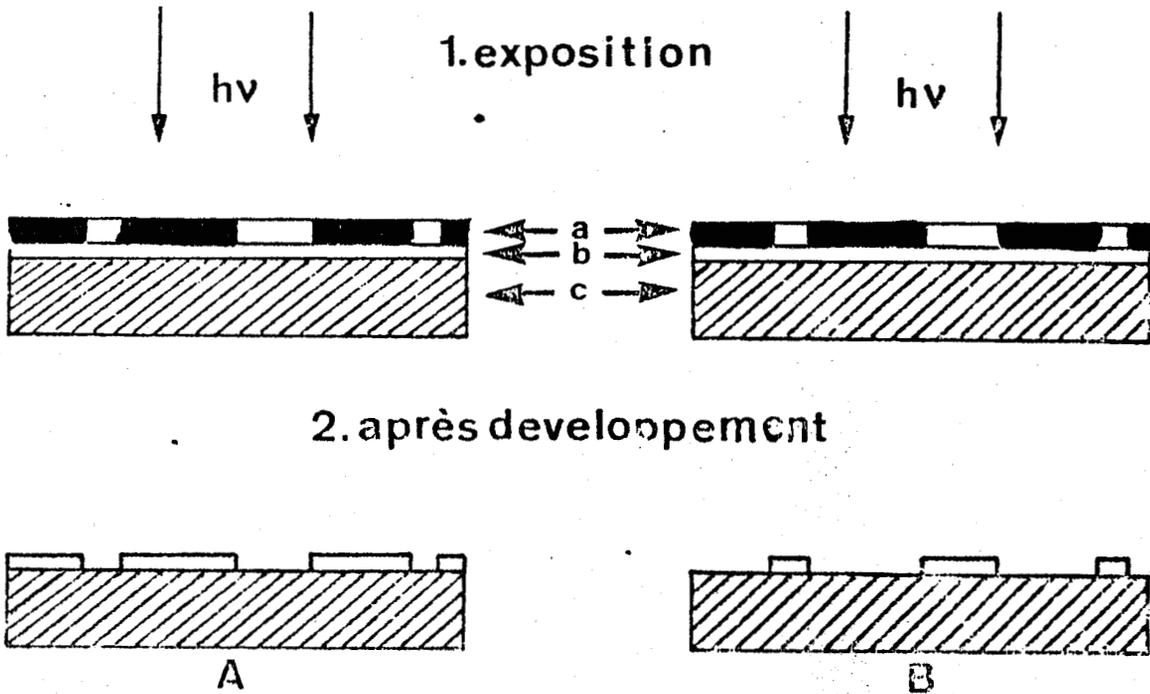


FIGURE 12 : Schéma de principe des plaques positives et négatives

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| a : cache lumière | A : plaque positive |
| b : couche photosensible | B : plaque négative |
| c : support | |

Les techniques photographiques, non conventionnelles, représentant un marché important sont couvertes par d'innombrables brevets.

Cependant, les systèmes les plus employés sont en résumé :

- pour les plaques dites positives : surtout des molécules organiques "diazotées" qui permettent la reproduction de couleur et offrent de nombreuses possibilités (21). Elles subissent soit une photodécomposition qui provoque la réticulation (22) (23), soit un changement de solubilité après exposition à la lumière (24),
- pour les plaques dites négatives : surtout des arylazidopolymères qui forment des nitrènes par irradiation et provoquent des pontages (25) (26) et des polymères types cinnamiques ou chalcone par photodimérisation {2+2} (25)(27)(28).

Dans notre cas, l'irradiation des films conduit à leur insolubilisation ; il s'agit donc de "photoresist" de type négatif.

a) Principe de la méthode type "photoresist" :

Un film de polymère d'épaisseur voisine de 1 micron est déposé sur un support, puis exposé à la lumière par l'intermédiaire d'un système de cache. Le polymère ayant reçu suffisamment d'énergie lumineuse réticule et devient insoluble. Le film est lavé avec un solvant laissant sur le support la partie réticulée qui peut être visualisée.

La photosensibilité S est inversement proportionnelle à l'énergie lumineuse E nécessaire pour photoréticuler complètement le polymère (29)(30)(31).

b) Application de la méthode :

LE SUPPORT : C'est une feuille de polyester de 75μ d'épaisseur, préalablement lavée à l'alcool et séchée, sur laquelle une fine couche de bismuth métallique a été déposée par évaporation sous vide (quelques centaines Å).

DEPOT DU FILM DE POLYMERE : Il se fait à l'aide d'une table à rainure et d'un filmographe BRAIVE. Le support est plaqué sous vide sur une table plane et horizontale. Une solution de polymère (25 mg/cm^3) dans un solvant volatil est déposée et étirée rapidement sur toute la surface du support à l'aide d'un filmographe de 50μ (règle en acier permettant d'étaler un film liquide régulier de 50μ). Après évaporation du solvant, on obtient un film sec et régulier de polymère d'environ 1μ .

L'EXPOSITION : Une bande du film préparé précédemment est placée dans un système de cache à glissière. Ce système permet d'exposer sur cette bande, successivement selon le temps d'exposition croissant, six plages circulaires de 1 cm^2 de surface du polymère photosensible.

LE DEVELOPPEMENT : Le film est lavé dans un solvant du polymère sous agitation pendant une minute permettant au polymère non réticulé de se dissoudre et laissant le polymère insoluble sur le support. Le film est ensuite séché.

LA VISUALISATION : On révèle en immergeant le support dans une solution aqueuse de chlorure ferrique à 300 g/l , sous agitation pendant 20 secondes. Si le polymère est insuffisamment réticulé, aucune trace n'apparaît sur le support, par contre si le polymère est réticulé, il protège le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et une trace brillante apparaît sur le support.

c) Mise en oeuvre de la méthode :

Le test se fait en trois étapes :

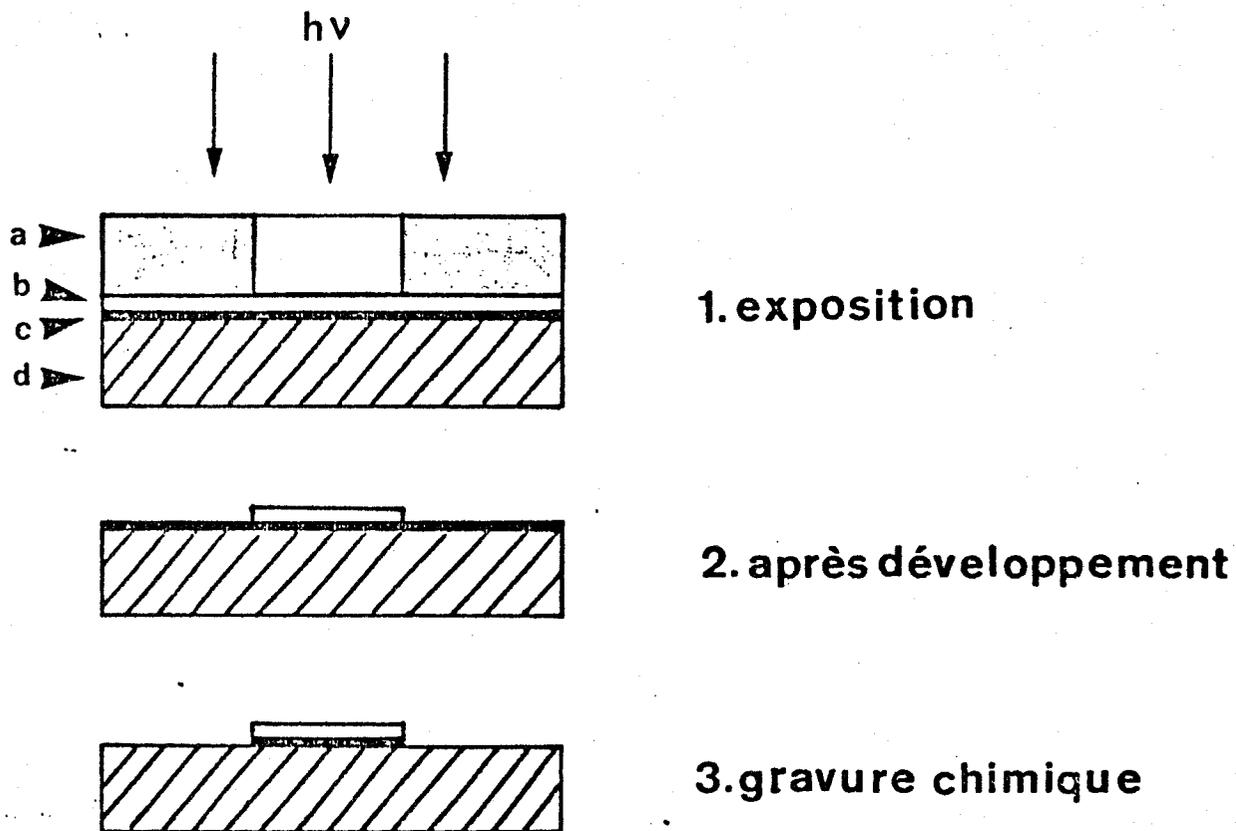


FIGURE 12 bis : Test de photosensibilité utilisé pour les "photo-resists" (type négatif).

a : cache lumière c : couche de bismuth
b : polymère photosensible d : support (polyester)

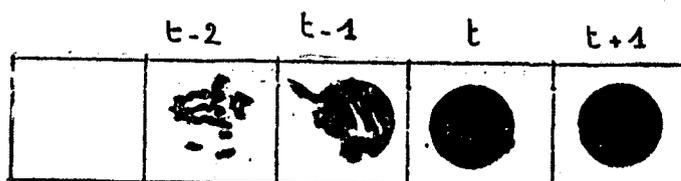


d) Détermination de la photosensibilité :

La photosensibilité S est ensuite calculée en appliquant la formule :

$$S = \frac{k}{E} = \frac{k}{I \cdot t}$$

t en seconde est le temps nécessaire à l'insolubilisation complète du polymère.



Exemple de plaque obtenue après exposition, développement, puis gravure chimique lors du test de photosensibilité.

I en $W \cdot cm^{-2}$ est l'éclairement énergétique mesuré grâce à la thermopile ou au radiomètre-photomètre.

$E = I \cdot t$ s'exprime en $joule/cm^2$ et est l'énergie lumineuse nécessaire à l'insolubilisation.

k est une constante arbitraire.

$k = 1$ si E est exprimé en $joule/cm^2$.

e) Sensitométrie :

L'étude de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde est faite en déterminant la photosensibilité du polymère par la méthode ci-dessus décrite, pour une bande $\Delta\lambda$ de 20 nm.

Le montage optique II avec monochromateur permet de tracer ainsi les sensitogrammes des polymères. Les réglages de la puissance de la lampe et de la largeur de la fente d'entrée du monochromateur permettent d'ajuster la valeur de l'énergie lumineuse incidente.

C) ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES FILMS :

a) Spectrophotométrie infra-rouge :

Un film de polymère est obtenu par évaporation d'une solution concentrée de polymère dans un solvant volatil (chloroforme). Cette solution est évaporée sur une pastille de KBr transparente en I.R.. Le film doit avoir une épaisseur d'une dizaine de microns pour un spectre correct. Il est possible de suivre l'évolution du spectre en fonction du temps d'exposition à la lumière.

b) Spectrophotométrie ultra-violette :

Le film de polymère est obtenu par évaporation d'une solution de polymère sur une lame de quartz suprasil. L'épaisseur du film est ajustée pour avoir une densité optique voulue voisine de 1.

L'étude de l'évolution du spectre U.V. au cours de la photoréticulation est faite en enregistrant successivement les spectres d'un film donné pour des temps d'exposition croissants (32).

On définit un taux de réaction :

$$\tau_r = \frac{D_{\lambda t} - D_{\lambda 0}}{D_{\lambda 0}} \times 100$$

avec $D_{\lambda t}$: densité optique du film à la longueur d'onde λ au temps t .

$D_{\lambda 0}$: densité optique du film à la longueur d'onde λ au temps $t = 0$

CHAPITRE I : R É F É R E N C E S

- (1) R.B. FOX
Pure and Applied Chim. 34, 2, 235 (1973).
- (2) R.M. JOSHI
J. Macromol. Sci. A7, 1231 (1973).
- (3) Y. IWAKURA, T. TAMIKAO, M. YAMAGUCHI et K. TAKEI
J. Polym. Sci. 39, 203 (1959).
- (4) T. TAMIKADO
J. Polym. Sci. 43, 489-500 (1960).
- (5) S.H. MERRILL, C.C. UNRUH et E.M. ROBERTSON
U.S. Patent 2831768
Chem. Abst. 52, 14400 (1958).
- (6) C. DAVID, W. DEWARTEAU et G. GEUSKENS
Polymer. G.B. 10, 21 (1969).
- (7) V.D. BRAUN, W. NEWMANN et J. FAUST
Makromol. Chem. 85, 143 (1965).
- (8) J.L. DECOUT
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1978).
- (9) F. Sh. KAGAN et B.I. ARDASHEV
Khim. Geterotskl Soedin. 4, 701 (1967).
Chem. Abst. 68, 114408 y (1968).
- (10) D. GUAESQUIERES
Thèse de Docteur de 3ème Cycle, Lille (1973).
- (11) C.A. HENRICK, E. RITCHIE et W.C. TAYLOR
Aust. J. Chem. 20, 2441-2453 (1967).
20, 2455-2465 (1967).

- (12) F. KRÖHNKE
Bericht. dt. Chem. 68, 1350 (1935)
68, 1177 (1935)
69, 614 (1936)
70, 1728 (1937)
Angew. Chem. 75, 317 (1963).
- (13) C. LEONTE et I. ZUGRAVESCU
Tetrahedron Letters 20, 2027-2028 (1972).
20, 2029-2032 (1972).
- (14) W.J. LINN, O.W. WEBSTER et R.E. BENSON
J. Am. Chem. Soc. 85, 2032 (1963).
- (15) A. RIECHE et P. DIETRICH
Chem. Ber. 96, 3044 (1963).
- (16) W.J. LINN, O.W. WEBSTER et R.E. BENSON
J. Amer. Chem. Soc. 87, 16 (1965).
- (17) I. ZUGRAVESCU et M. PIETROVANN
W-ylid Chemistry, Mc Graw-Hill Int-Book, p. 163-164 (1976).
- (18) T. SASAKI, K. KANEMATSU, Y. YOKIMOTO et J. OCHIAI
J. Org. Chem. 36, n°6, 814 (1971).
- (19) P. VERDAVAINE
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1980).
- (20) P. PAPE
Pure and Applied Chem. 41, 4, 535 (1975).
- (21) K.I. JACOBSON et R.E. JACOBSON
"Imaging Systems", Focal Press, London, New-York, 158 (1976).
- (22) A. POOT, G. DELZENNE, R. POLLET et V. LARIDOW
J. Photograph. Sci. 19, 88 (1971).
- (23) M.S. DINABURG
"Photosensitive Diazo Compounds and their Uses", Focal Press,
London, 183 (1964).
- (24) K. SHIMAZU
Phot. Sci. and Eng. 17, 83 (1973).
- (25) M. IMOTO, T. SATO et K. TAKEMOTO
Die Makromolekulare Chemie 95, 117-127 (1966).

- (26) T. SATO, M. YOSHIOKA et T. OTSU
Die Makromol. Chem. 177, 2009-2019 (1976).
- (27) N. GAYLORD
S.P.S.E. Seminar Proceedings : "Applications of Photopolymers"
7 (1970).
- (28) H. HATAMAKA, K. SUZIYAMA, T. NAKAYA et M. IMOTO
Die Makromol. Chemie 95, 117-127 (1966).
- (29) G.A. DELZENNE
Encyclopedia of Polym. Sci. and Technology, J. Wiley Ed.
401-443 (1976).
- (30) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. WAN DENSEN et J.F. WRIGHT
J. Appl. Polymer. Sci. 2, 302-307 (1959).
- (31) M.S. HTOO
Photograph. Sci. and Eng. 12, 169 (1968).
- (32) C. ROUCOUX
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1978).
-

CHAPITRE II : ETUDES PHOTOCHEMIQUES

-0-0-0-0-0-

Nous rappellerons brièvement les hypothèses qui nous ont conduits à entreprendre cette étude.

Les ylures d'amines aromatiques, c'est-à-dire les N-oxydes, les méthylures et les amidures, soumis à l'irradiation conduisent à deux types de réactions :

- des réactions donnant lieu à la formation de photoisomères (dérivés carbonylés, oxazépines) dues à l'état singulet excité de la molécule,
- des réactions de coupures photolytiques des liaisons semi-polaires N-X, réactions de l'état triplet excité.

Dans le cas des N-oxydes, tel la pyridine N-oxyde, la photoréaction de l'état triplet en solution provoque la création d'un radical anion oxygène $O_2^{\cdot -}$ qui est capable d'oxyder le solvant (1)(2), mais aussi de provoquer la réticulation de polymères (3) sous forme de film.

Par analogie, nous avons donc essayé d'utiliser les méthylures d'amines aromatiques dans le but de provoquer également la réticulation photochimique de polymères.

Le carbène, qui serait libéré de la même façon que "l'oxène" dans les N-oxydes, arracherait alors de préférence les protons tertiaires des chaînes macromoléculaires.

Les problèmes de synthèses rencontrés lors des quaternisations ont cependant limité l'étude à un exemple de groupement méthylure.

A) PHOTORÉCULATION DES POLYMÈRES

I - ETUDE DE LA PHOTORETICULATION -

I.1. MISE EN EVIDENCE :

Les polymères synthétisés sont irradiés pour vérifier leur photoréticulation. Après exposition à la lumière polychromatique du montage I (SP 500), pendant 15 mn, les polymères quaternisés sont devenus insolubles dans les solvants classiques. Repris par le chloroforme, solvant du polymère avant réticulation, nous obtenons la formation de gels.

Un test de photosensibilité sur les polymères, non quaternisés, à base de motifs pyridine nous indique que leur photosensibilité est inférieure à 3.10^{-3} Joule⁻¹ cm², alors que les mêmes polymères porteurs de sites photosensibles ont une sensibilité voisine de 0,10 Joule⁻¹ cm².

L'introduction du motif dicyanométhylure dans un polymère induit donc une photoréticulation de ce polymère.

I.2. MESURES DU SEUIL D'INSOLUBILISATION :

Pour les copolymères ST/4VPDCM :

Par la méthode décrite précédemment, sur le montage I, avec la lampe Philips SP 500, des mesures du seuil d'insolubilisation sont effectuées dans des conditions comparables. Les gels formés au cours du temps sont pesés après filtration.

La figure 2 montre que les vitesses initiales d'insolubilisation sont sensiblement les mêmes pour les trois copolymères du styrène étudiés.

Le taux maximal d'insolubilisation augmente avec le pourcentage de motifs 4VPDCM dans le copolymère.

L'allure générale des courbes montre cependant que l'efficacité de la réaction de photoréticulation est meilleure quand le pourcentage en 4VPDCM augmente (taux maximum d'insolubilisation qui augmente).

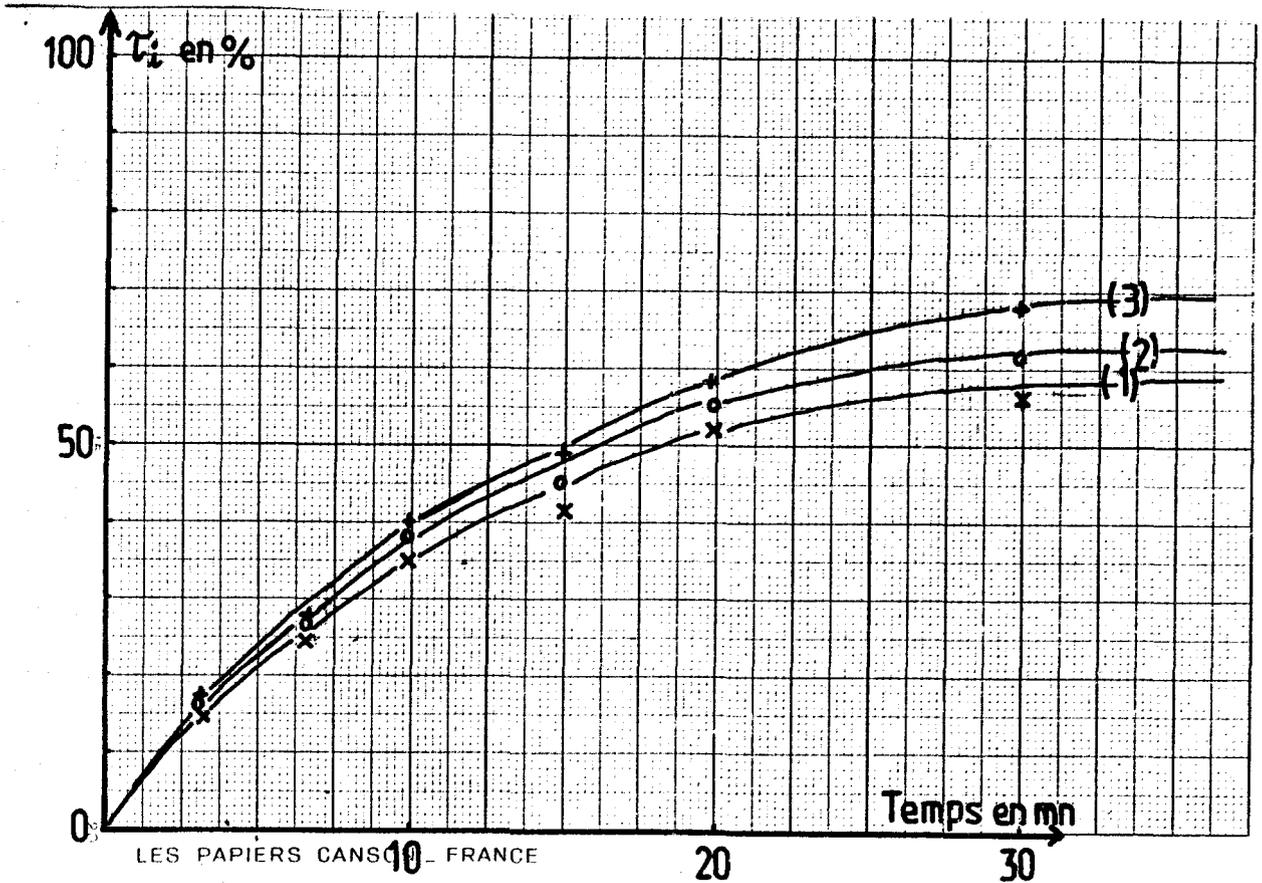


FIGURE 2 : Variation du taux d'insolubilisation (τ_i) de films de 10μ de copolymères en 4VPDCM-ST en fonction du temps d'irradiation avec la lampe SP 500.

$$I = 0,2 \text{ W/cm}^2 \text{ (de } 250 \text{ nm à } 800 \text{ nm)}$$

- (1) = copolymère 4VPDCM-ST (6,1% - 97,9%) (n°1)
- (2) = copolymère 4VPDCM-ST (9,7% - 90,3%) (n°2)
- (3) = copolymère 4VPDCM-ST (13,8% - 86,2%) (n°3)

Pour comparer les produits entre-eux, il faut considérer le spectre d'absorption et le spectre d'émission de la lampe qui est discontinu. A titre indicatif, nous avons donné la photosensibilité de deux systèmes commerciaux KODAK du type acide cinnamique : le KPR et le PE 4125 (voir tableau III). Ces systèmes serviront de référence dans les conditions expérimentales de nos tests.

Les copolymères ylurés absorbant dans l'U.V. et le visible, il nous paraît intéressant de calculer une nouvelle sensibilité S_1 de ces polymères, au rayonnement émis par la lampe SP 500 munie d'un filtre U.V. (lame de verre de 1 mm d'épaisseur) entre 350 et 800 nm, ainsi que la sensibilité S_2 qui représente la sensibilité de nos copolymères à l'éclairement émis entre 250 nm et 480 nm, limite d'absorption des méthylures de pyridine. Cet éclairement représente environ 75% de l'émission totale de la lampe SP 500 entre 250 nm et 800 nm. Les résultats obtenus en utilisant ces tests sont rassemblés dans le tableau III.

Nous avons toujours $S_2 > S > S_1$. Ceci montre l'intérêt de déterminer S en fonction de la longueur d'onde et de dresser les sensitogrammes des copolymères (voir plus loin).

Les copolymères testés sont cependant moins sensibles que les produits commerciaux du type cinnamique et nous remarquerons cependant que la valeur limite, imposée par la synthèse du taux de quaternisation, ne permet pas d'obtenir les conditions les plus favorables.

II - PROPRIETES DES POLYMERES -

II.1. INFLUENCE DU POURCENTAGE DE 4VPDCM :

Une augmentation de la photosensibilité est constatée lorsque le nombre de sites photosensibles portés par le polymère augmente. Ceci est en accord avec le premier test, dit d'insolubilisation, effectué sur des films de 10 μ .

*N° du polymère	Composition	% ylure	S Joule ⁻¹ cm ⁻¹
1	4 VPDCM/ST	6,1%	0,06
2	4 VPDCM/ST	9,7%	0,10
3	4 VPDCM/ST	14,6%	0,20

TABLEAU IV

TABLEAU III

N° du polymère	Composition	Solvant de développement	S Joule ⁻¹ cm ²	S ₁ Joule ⁻¹ cm ²	S ₂ Joule ⁻¹ cm ²	R = $\frac{S}{S_1 S_2}$
	KPR Kodak	acétate d'éthyle glycol	10			0,4
	PE 4125 Kodak	phatlate de butyle	25			1
1	4VPDCM/ST 6,1% ylure	CHCl ₃	0,06	0,018	0,08	0,24.10 ⁻²
2	4VPDCM/ST 9,7% ylure	CHCl ₃	0,10	0,037	0,13	0,40.10 ⁻²
3	4VPDCM/ST 14,6% ylure	CHCl ₃	0,20	0,126	0,26	0,80.10 ⁻²
3'	4VP/ST non yluré	CHCl ₃	0,003	-	-	
4	4VPDCM/MMA 12% ylure	CHCl ₃	0,10	0,025	0,13	0,40.10 ⁻²
5	4VPDCM/ST/pVB 6,8% ylure	CHCl ₃	0,25	0,045	0,33	10 ⁻²
6	4VPDCM/ST/1VN 10% ylure	CHCl ₃	0,20	0,013	0,26	0,80.10 ⁻²
7	4VQDCM/ST 1,12% ylure	CHCl ₃	0,015	-	-	
8	Polyvinylpyrazine DCM # 1,5% ylure	THF	< 0,010	-	< 0,013	-

$S = \frac{1}{E \text{ en Joule/cm}^2}$: photosensibilité d'un film de 1μ au rayonnement émis par la lampe SP 500 entre 250 nm et 800 nm
 $S_1 = \frac{1}{E_1 \text{ en Joule/cm}^2}$: photosensibilité d'un film de 1μ au rayonnement émis par la lampe SP 500 entre 350 nm et 800 nm
 $S_2 = \frac{1}{E_2 \text{ en Joule/cm}^2}$: photosensibilité d'un film de 1μ au rayonnement émis par la lampe SP 500 entre 250 nm et 480 nm
 R = S/S_E : rapport de la photosensibilité S du polymère testé par rapport à la photosensibilité du produit kodak PE 4125.



La figure 3 montre une croissance de la photosensibilité non proportionnelle au pourcentage de motifs photosensibles. Cette variation est plus rapide qu'une variation linéaire.

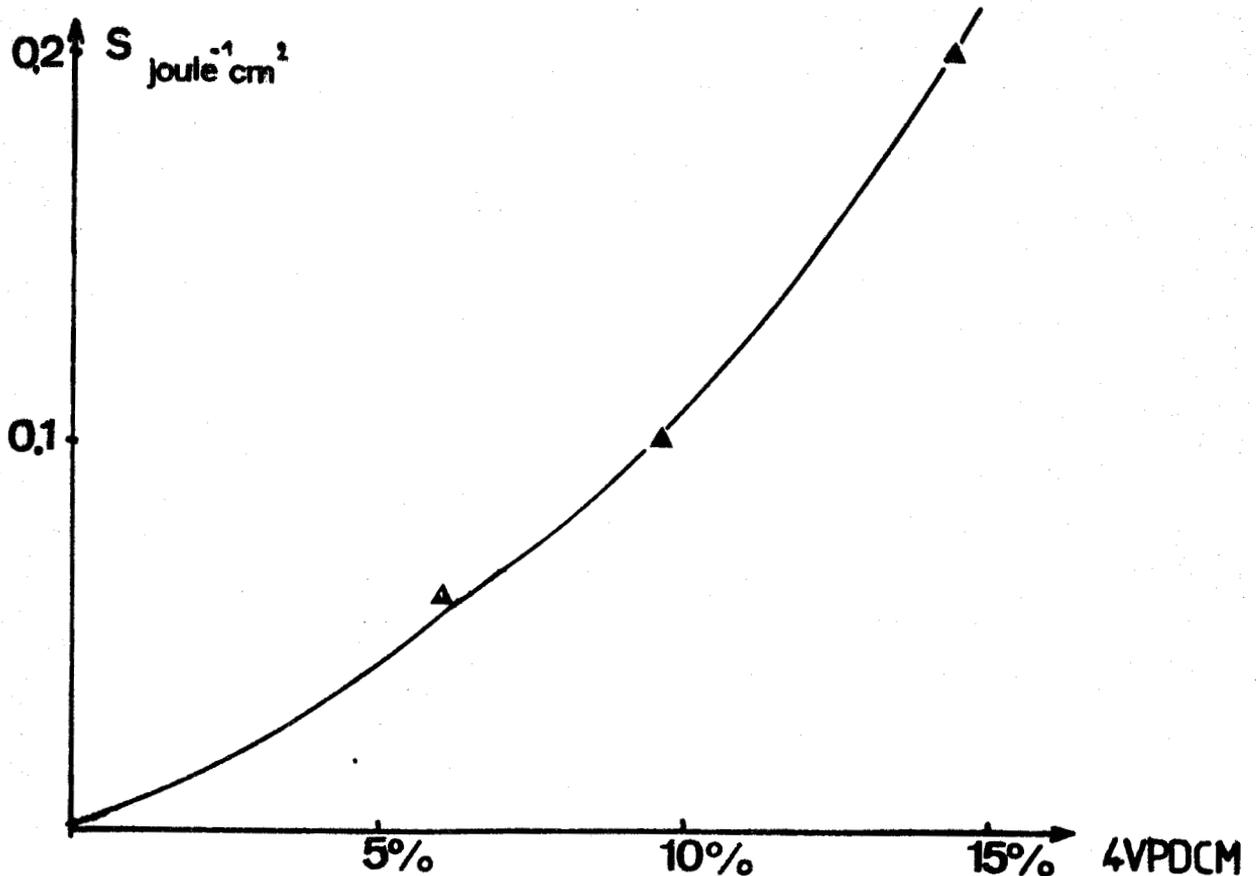


FIGURE 3 : Variation de la sensibilité en fonction du pourcentage en 4VPDCM dans les copolymères, d'un film de 1μ d'épaisseur, lampe SP 500 (250 à 800 nm).

Cependant, il est délicat de comparer différents copolymères d'un même motif amine N-ylure car de nombreux paramètres interviennent sur leur photosensibilité :

- la masse moléculaire du polymère et la polydispersité de celle-ci,
- la polydispersité en composition.

L'adhérence du film de copolymère à la couche de bismuth au support varie peu avec le pourcentage en 4VPDCM lors du développement. La figure 3 nous donne cependant une allure raisonnable de la courbe de photosensibilité en fonction du pourcentage de motifs amines quaternisés. Nous constatons, dans des conditions de lavage identiques, une croissance rapide de la photosensibilité en fonctions du pourcentage d'ylure (nous supposons que l'adhérence est la même dans ce domaine de quaternisation).

La courbe se limite expérimentalement à un taux de 15%.

II.2. INFLUENCE DU COMONOMERE :

Nous avons testé l'influence de deux comonomères avec le motif 4VPDCM : le styrène et le méthacrylate de méthyle. Si nous comparons les photosensibilités des copolymères 2 et 4, c'est-à-dire la 4VPDCM-MMA (12% ylure) et le 4VPDCM/ST (9,7% ylure), nous constatons que leur sensibilité est égale dans le domaine d'émission de la source (250 nm - 800 nm).

Le copolymère à base de MMA, plus quaternisé, semble donc être un peu moins sensible que le copolymère à base de ST. Ceci est vérifié dans les courbes d'insolubilisation des deux copolymères, figure 4.

Ce résultat diffère un peu de celui obtenu dans le cas des copolymères à base de N-oxyde (3), mais cette photosensibilité ne dépend pas seulement de la présence du comonomère, mais dépend également de la masse moléculaire, de l'affinité pour le support et du gonflement au solvant de développement des films obtenus.

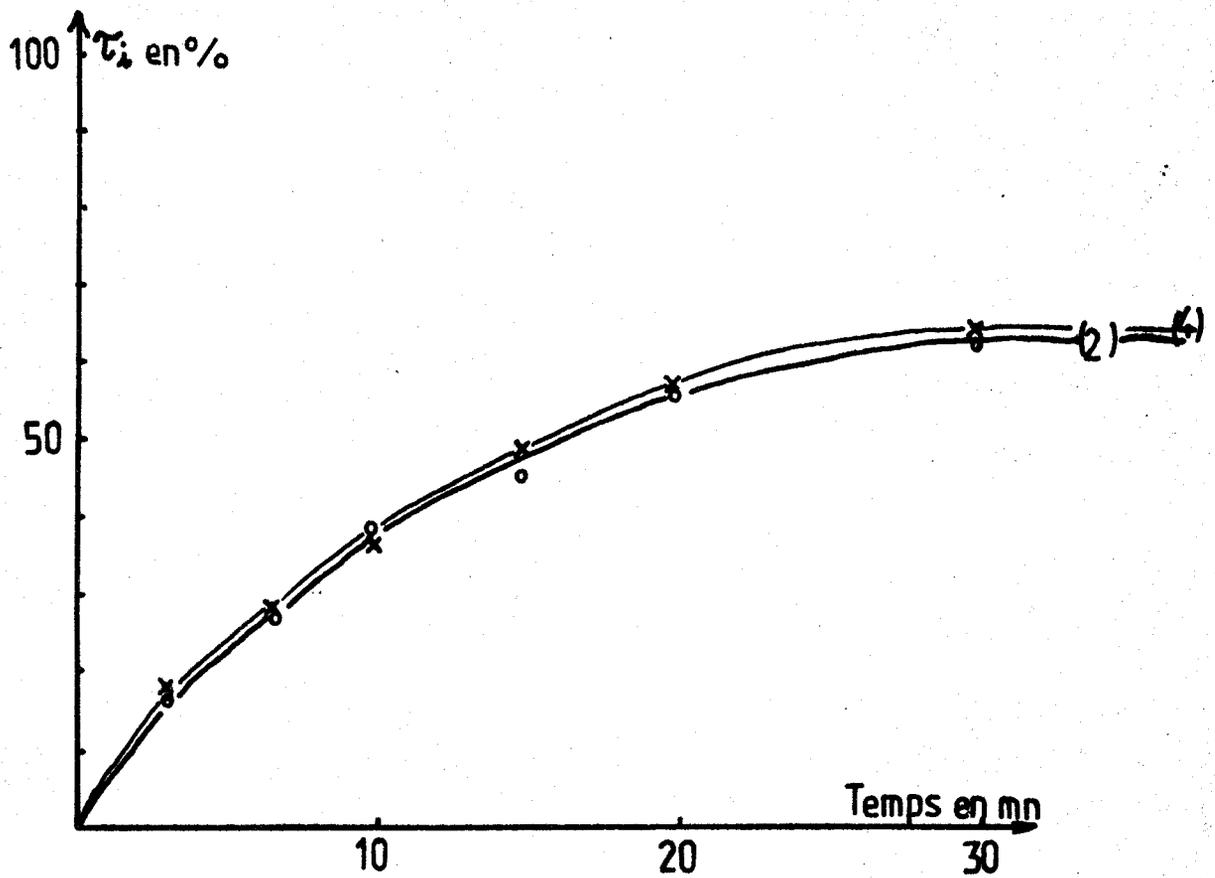


FIGURE 4 : Variation du taux d'insolubilisation τ_i de films de 10μ des copolymères n° 2 et n° 4 en fonction du temps d'irradiation avec la lampe SP 500

$$I = 0,2 \text{ W/cm}^2 \text{ (de 250 nm à 800 nm)}$$

(2) : copolymère 4VPDCM/ST (9,7% - 90,3%)

(4) : copolymère 4VPDCM-MMA (12,0% - 88,0%)



II.3. INFLUENCE DU MOTIF AMINE QUATERNISE :

Le copolymère 7 : ST/VQDCM est peu sensible : $S = 0,015 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$ par rapport au copolymère aux motifs pyridines le moins yluré ($S = 0,060 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$).

De même, le polymère 8 : la polyvinylpyrazine DCM montre également une faible sensibilité : $S < 0,010 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$. Plusieurs remarques doivent être faites :

- Les réactions de quaternisation par le TCNEO des noyaux aromatiques ne se font pas bien sur les sites quinoléines et pyrazines des polymères. Le nombre de sites photosensibles obtenu est donc faible.
- Cependant, pour les faibles taux en 4VPDCM, nous pouvons déduire de la figure 3 une valeur approximative de la photosensibilité. Pour un pourcentage analogue au copolymère n° 7 en motif pyridine-ylure nous obtenons une sensibilité voisine de $0,010 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$, donc proche de celle trouvée pour le copolymère 4VQDCM.

Mais la comparaison entre différents polymères doit être prudente. Des facteurs peuvent intervenir, comme :

- La masse moléculaire des copolymères : cette grandeur intervient directement dans la variation de photosensibilité dans le cas des polymères à fonctions cinnamiques. La sensibilité étant proportionnelle au M_w (4). Dans notre cas, nous n'avons pas vérifié cette donnée.
- Le domaine d'absorption des produits : mais les U.V. semblent les plus efficaces (voir sensitogramme).
- L'adhésion au support : Nous avons une image moins bien définie pour le polymère VPyzDCM au développement.

Il est difficile de conclure du rôle du motif aza-aromatique dans ces conditions et les polymères ainsi obtenus seront peu étudiés spectroscopiquement. Etant moins quaternisés, ces produits semblent moins intéressants que les dérivés de la vinylpyridine.

II.4. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM :

Des films de différentes densités optiques, donc d'épaisseur variable, ont été préparés avec le copolymère ST-4VPDCM (14,6%). La photosensibilité S augmente lorsque la D.O. diminue : figure 5.

Nous constatons une variation de la sensibilité en fonction de l'épaisseur du film, ceci montre que le film est réticulé plus vite quand l'épaisseur est moindre, l'adhésion sur le support se faisant plus rapidement. La photoréticulation n'est efficace que si la couche de polymère directement en contact avec le support est réticulée.

A la limite, l'irradiation à travers le support transparent, c'est-à-dire la feuille de terphane sans dépôt métallique dessus, augmente considérablement la sensibilité d'un film de polymère de l'ordre de 300 fois (5), les réactions polymères-support se faisant plus rapidement. Mais nos mesures de photosensibilité n'ont pour but que d'être comparatives aux systèmes employés en photoresist d'épaisseur $\approx 10\mu$.

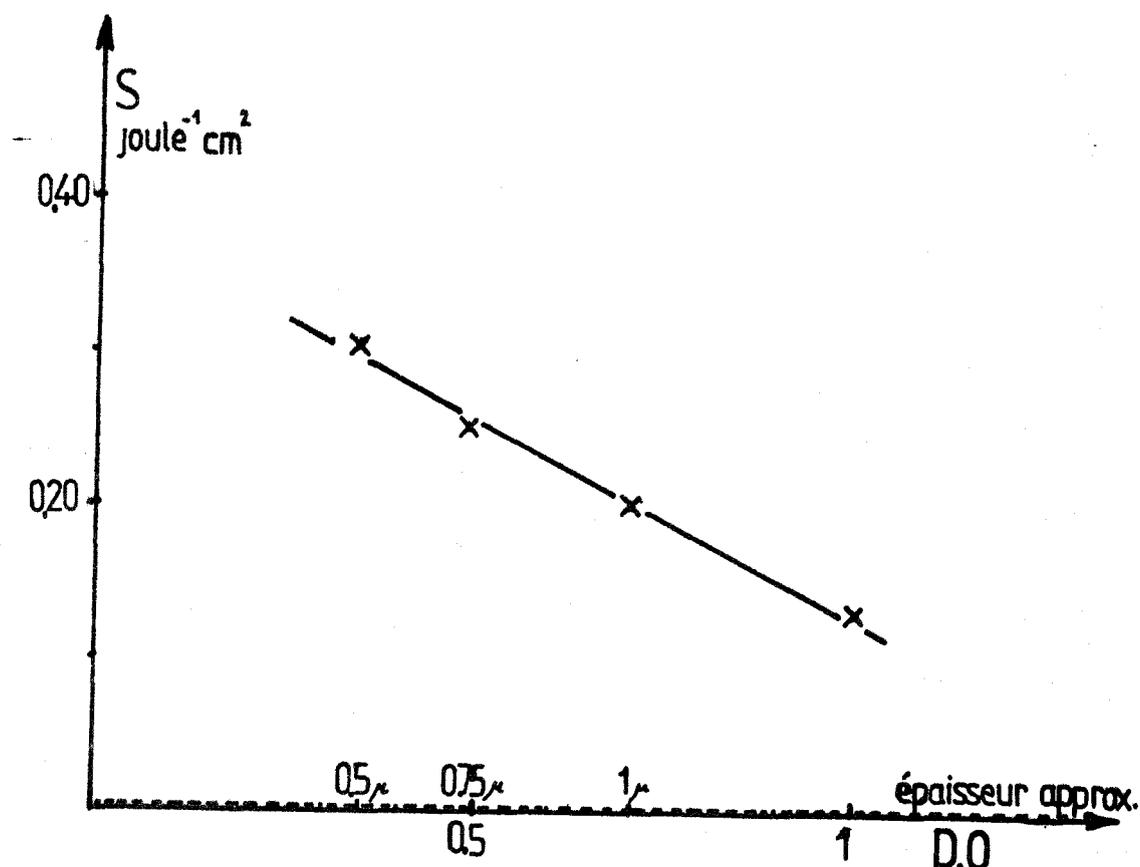


FIGURE 5 : Variation de la sensibilité S en fonction de la densité optique de films de copolymères n° 3 ST/4VPDCM 15%.

III - SENSITOMETRIE -

III.1. POLYMERES A MOTIFS PYRIDINES :

Nous avons suivi l'évolution de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. On établit alors le sensitogramme du produit (4).

Nous avons déterminé cette photosensibilité, par le test sur plaques recouvertes de bismuth, pour les films d'environ 1μ irradiés successivement par différents faisceaux monochromatiques de longueur d'onde λ , de bande passante $\Delta\lambda$ et une énergie lumineuse voisine de 7.10^{-3} W/cm^2 .

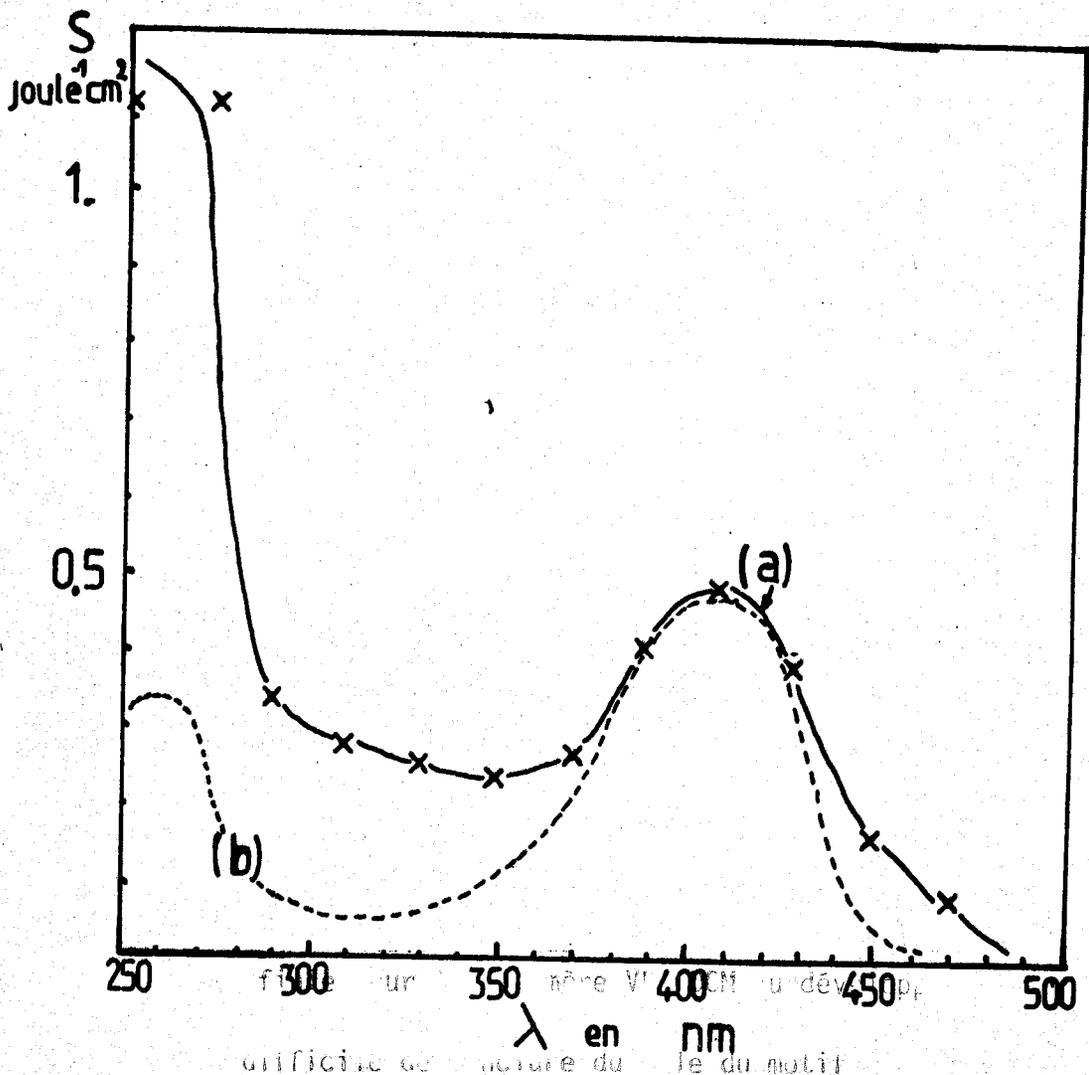


FIGURE 6 : Courbe a : photosensibilité d'un film de 1μ de copolymère ST-4VPDCM (15%) non sensibilisée
Courbe b : spectre d'absorption U.V. du film de copolymère
 $I = 7.10^{-3} \text{ W/cm}^2$ $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$

Le sensitogramme suit l'allure du spectre d'absorption du motif 4VPDCM avec une beaucoup plus grande sensibilité, cependant dans le domaine des ultra-violets (entre 250 nm et 300 nm).

Le copolymère réticule également pour des longueurs d'onde supérieures à 300 nm et l'utilisation d'optique en verre est possible. Ce type de copolymère peut donc être utilisable en reprographie à condition d'en améliorer suffisamment la photosensibilité.

III.2. CAS DE LA 4VQDCM/ST :

Nous avons comparé le sensitogramme de la 4VQDCM/ST faiblement ylurée (1,12%) avec son spectre ultra-violet pris dans le chloroforme. Les sensibilités sont évidemment plus faibles.

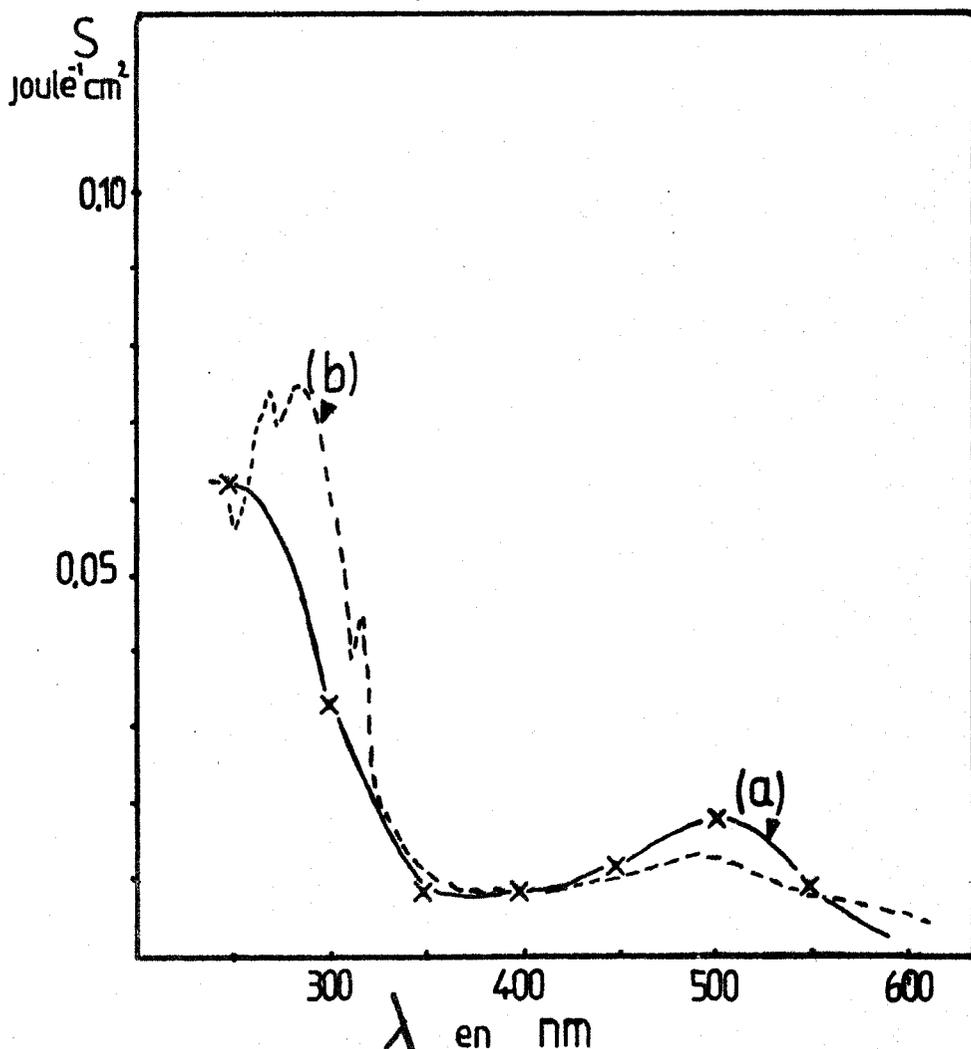


FIGURE 7 : Courbe a : photosensibilité d'un film de 1μ de copolymère n° 7
Courbe b : spectre d'absorption U.V. du film de copolymère n° 7 $I = 7.10^{-3} \text{ W/cm}^2$ $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$.

Cette courbe montre que la sensibilité du copolymère évolue de la même manière que son spectre U.V. et que ce copolymère réticule dans la région du visible (450 nm - 550 nm). Cette caractéristique intéressante n'était pas ressortie de l'étude faite à la SP 500 Philips qui n'émet que très peu de radiation dans ce domaine. Mais les difficultés à quaterniser ce motif sans provoquer des réactions parasites nous en limitera l'étude.

IV - ADDITION EN MASSE -

Nous avons testé la photoréactivité en utilisant le test de "photoresist" et en ajoutant la pyridine dicyanométhylure (PyDCM) à divers pourcentages en masse à un polymère. Le polymère que nous avons choisi est un copolymère de la vinyl-4 pyridine non quaternisé et du styrène (10% - 90%).

CONDITIONS EXPERIMENTALES : Epaisseur du film = 1μ
Montage utilisé : SP 500 Philips
 $I = 0,125 \text{ W/cm}^2$ entre 125 nm et 800 nm

% masse de PyDCM dans le polymère	E Joule/cm ²	S Joule ⁻¹ cm ²
0	> 300	0,003
15	100	0,010
40	56	0,018

TABLEAU V : Variation de la sensibilité en fonction du pourcentage de PyDCM, ajouté en masse.

D'autres petites molécules ont été synthétisées suivant le mode de quaternisation de l'E4VPDCM (voir chapitre "Synthèse") et sont ajoutées en masse.

	% Masse dans le polymère	E Joule/cm ²	S Joule ⁻¹ cm ²
Bromo-3 pyridine DCM	15	62	0,016
Bromo-3 pyridine DCM	30	50	0,020
Isoquinoléine DCM	15	125	0,008
Isoquinoléine DCM	30	100	0,010

TABLEAU VI : Variation de la sensibilité en fonction de différents dérivés ylurés.

Remarque : Le dépôt ne semble pas toujours homogène avec les petites molécules.

D'après le tableau V, la PyDCM ajoutée en masse à un polymère favorise sa photoréticulation. Les espèces radicalaires créées par l'irradiation de ce motif provoquent les pontages entre les macromolécules.

La bromo-3 pyridine DCM augmente légèrement la sensibilité ; ceci est un argument en faveur de l'influence de l'état triplet excité dans la réticulation et l'addition d'un brome provoquerait un effet d'atome lourd (bien que le spectre d'absorption soit modifié).

CONCLUSION

Les sensitogrammes nous ont permis de mettre en évidence les domaines de photosensibilité de nos polymères. Ils suivent l'allure du spectre d'absorption. Le motif ylide est responsable de la réticulation et il ressort que les 4VPDCM/ST sont plus intéressants étant donné les pourcentages plus élevés en noyaux quaternisés par rapport aux autres aza-aromatiques.

Le domaine des ultra-violets est plus efficace toutefois pour initier la réaction de réticulation.

B) ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

L'évolution des spectres d'absorption infra-rouge et ultra-violet lors de l'irradiation des films permet de suivre les réactions photochimiques au cours du temps.

I - ETUDE INFRA-ROUGE -

I.1. DISPOSITION DES BANDES CARACTERISTIQUES DE LA QUATERNISATION :

La figure 8 montre l'évolution du spectre I.R. d'un film de copolymères 4VPDCM-ST (10%-90%) n° 2 au cours de son irradiation avec la lampe SP 500.

Epaisseur du film : environ 10μ

$I = 0,12 \text{ W/cm}^2$ de 250 à 800 nm

Temps d'irradiation (1) : $t = 0$; (2) : $t = 40 \text{ mn}$

Nous voyons disparaître les bandes I.R. caractéristiques de la N-yluration à 1460 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} et 830 cm^{-1} , surtout caractéristiques à la vibration de valence $\text{C}^- - \text{N}^+$, mais aussi la disparition des bandes à 2140 et 2170 cm^{-1} caractéristiques des vibrations de valence $\text{C}\equiv\text{N}$.

Nous avons vérifié également sur des films de même épaisseur de copolymères du styrène (1 et 3) à 6% et 15% de 4VPDCM que les fonctions ylures de ces polymères disparaissent avec la même rapidité pour un éclaircissement constant.

De même, le copolymère 4VPDCM/MMA présente les mêmes caractéristiques : figure 9.

Pour le copolymère n° 7, à base de 4VQDCM, les spectres I.R. n'indiquent pas de gros changements si ce n'est la disparition des bandes à 2140 et 2170 cm^{-1} des $\text{C}\equiv\text{N}$ (ces bandes étant cependant d'intensité faible).

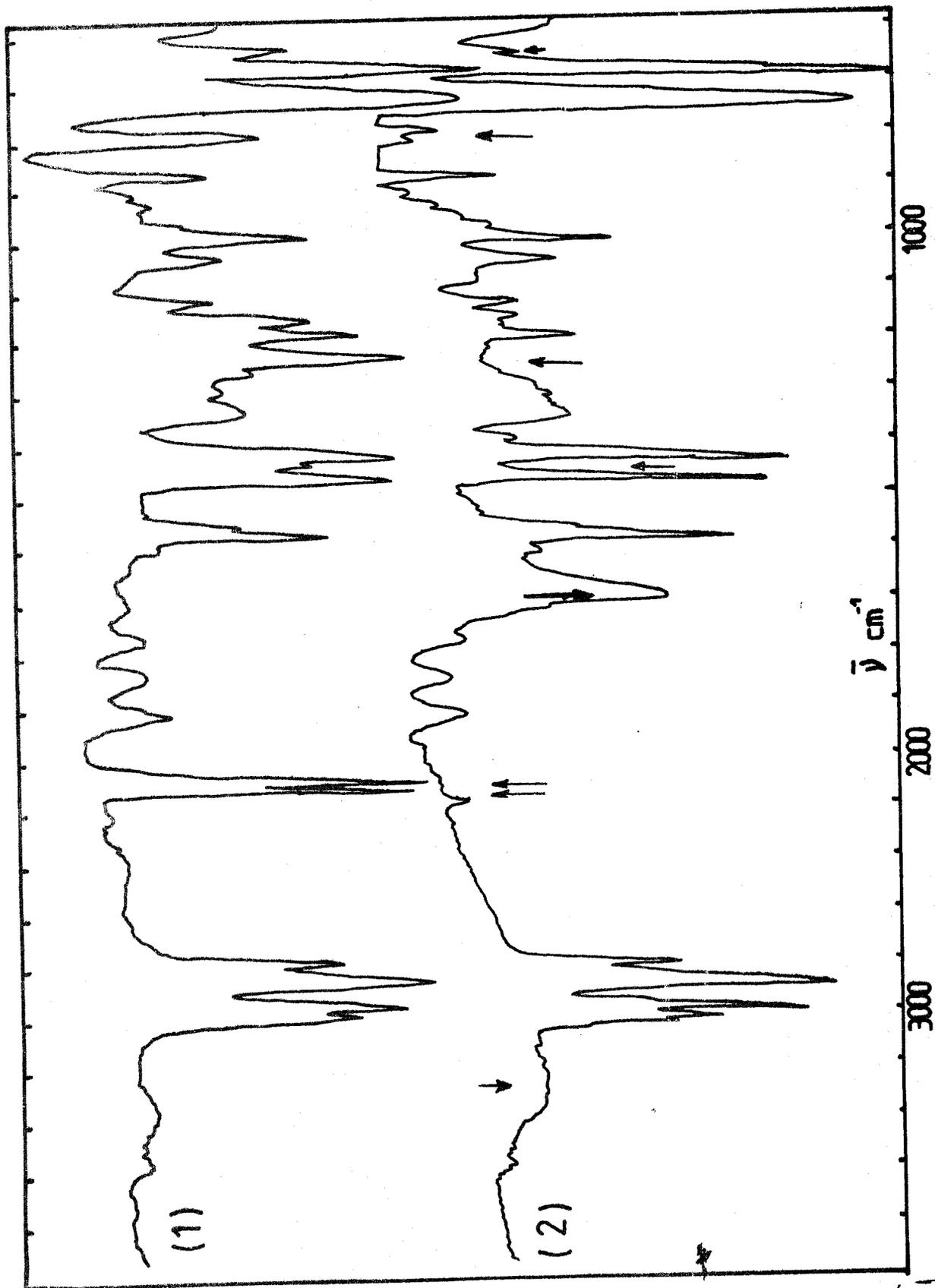


FIGURE 8 : Evolution du spectre I.R. au cours de l'irradiation - Polymère n° 2

BUS
LILLE

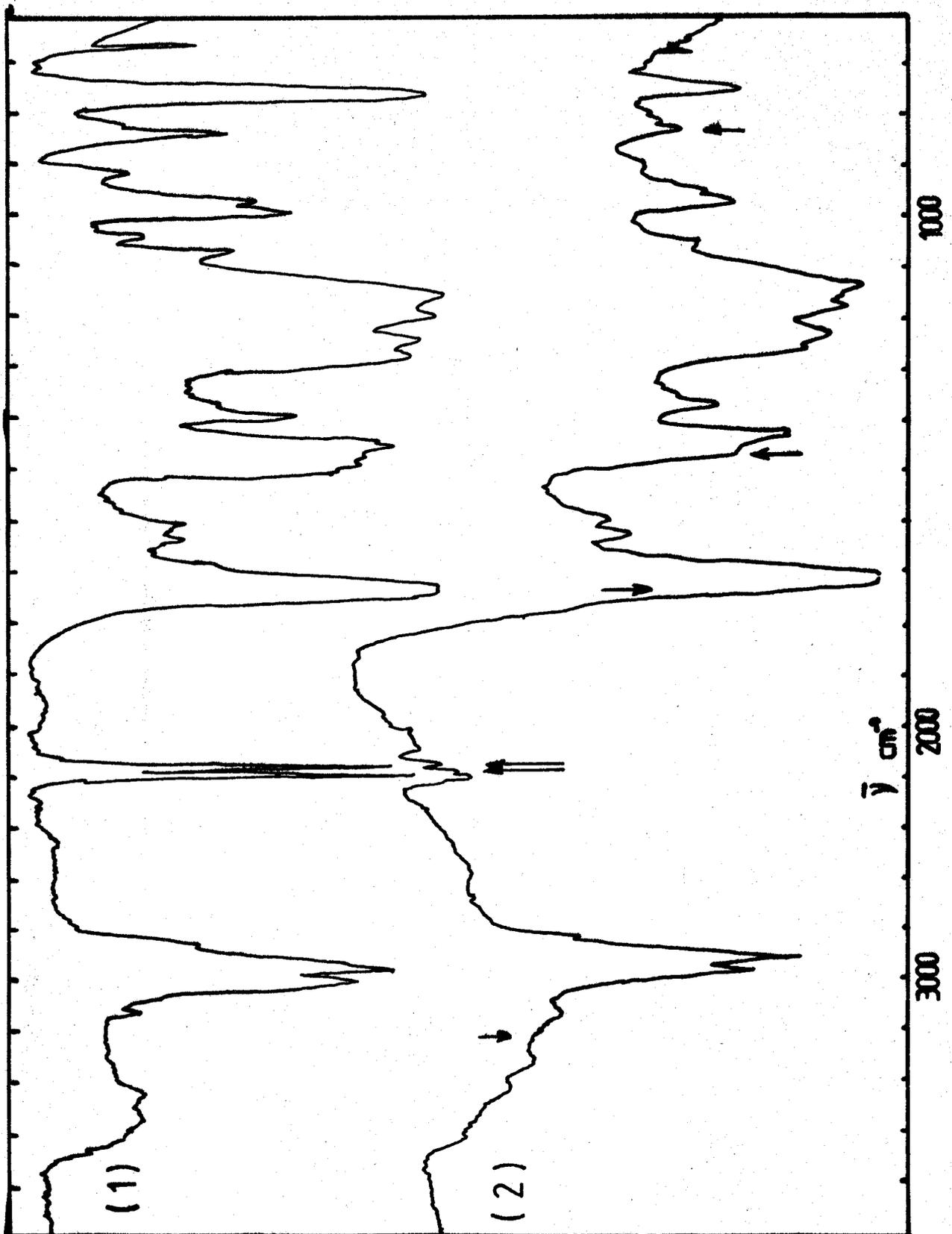


FIGURE 9 : Evolution du spectre I.R. au cours de l'irradiation
 Polymère n° 4
 Film sur pastille kBr
 Temps d'irradiation (1) : $t = 0$ (2) : $t = 40$ mn
 $I = 0,12 \text{ W/cm}^2$



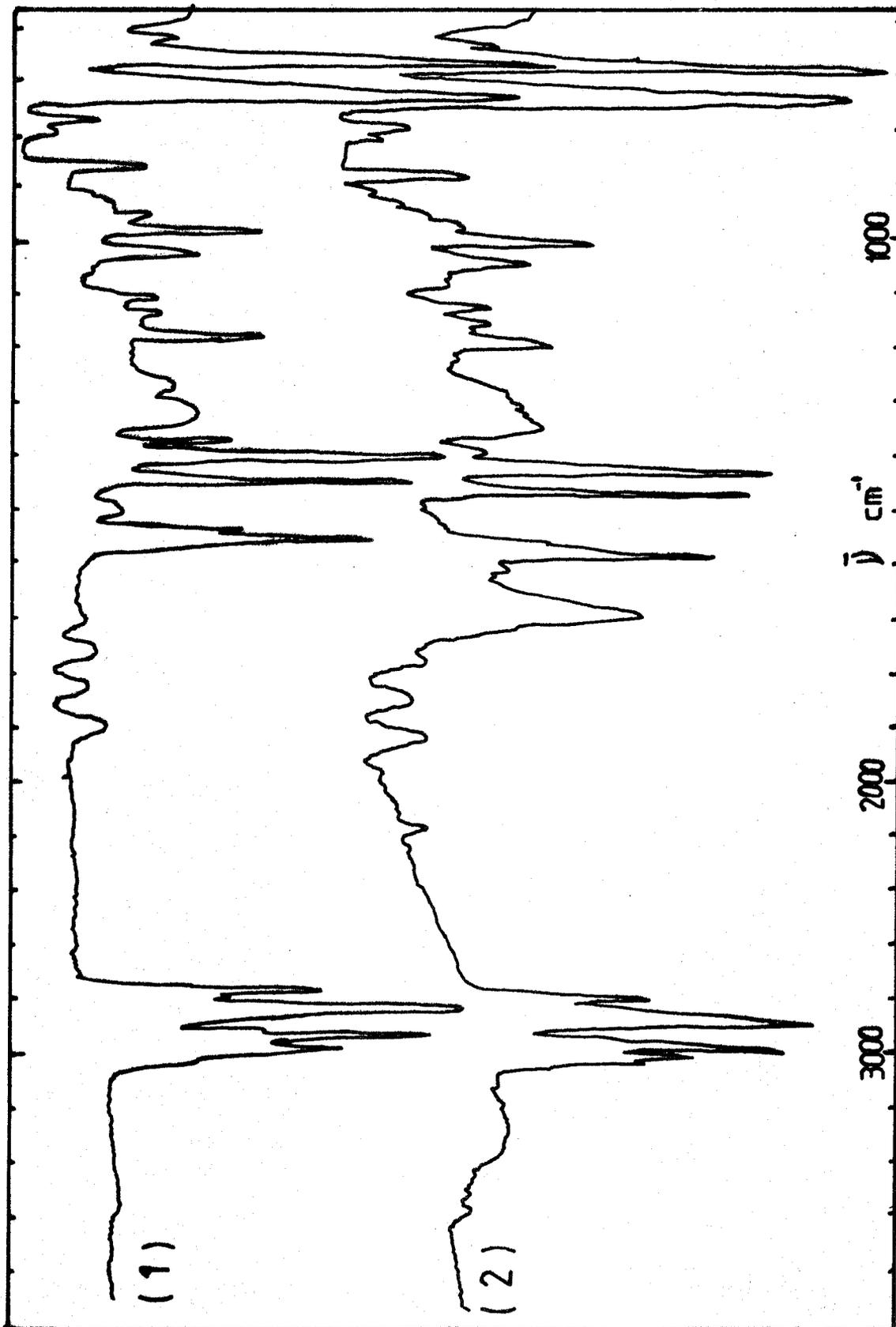


FIGURE 10 : Comparaison des spectres I.R. d'un film de ST/4VP 10% (1) et d'un film de ST/4VPDCM 10% (2) après disparition complète des groupements $N^+ - C^-(CN)_2$ par irradiation à la lampe SP 500

BUS
LILLE

Les spectres I.R. du polymère n° 8, à base de vinylpyrazine, n'évoluent pas ou peu en fonction du temps d'irradiation et confirment le peu de réactivité photochimique de celui-ci.

Nous retrouvons donc, après irradiation, les spectres des copolymères non quaternisés auxquels s'ajoutent probablement des bandes d'oxydation ($-C=O$, $-O-H...$) ou des bandes analogues ($-C=N$, $-N-H$) qui peuvent se confondre.

La "déquaternisation" apparaît sur les spectres I.R. et nous le verrons plus loin également sur les spectres U.V.-visible de nos copolymères lors de l'irradiation. La particularité de nos films soumis à la lumière est la disparition des groupes nitriles.

En comparant le spectre I.R. d'un film de ST/4VPDCM 10% obtenu après disparition complète des bandes ylures, nous constatons (figure 10) que ce spectre est très ressemblant à celui du copolymère ST/4VP 10% initial. Ceci nous montre bien que la coupure $\overset{+}{N} - \bar{C}$ initie la réticulation et que des liaisons, du même type que celles déjà existantes dans la chaîne macromoléculaire, se forment.

I.2. DISPARITION DES NITRILES :

En suivant l'évolution des bandes nitriles au cours du temps d'irradiation, nous constatons (figure 11) :

- une décroissance d'abord rapide, puis lente, des bandes à 2140 et 2170 cm^{-1} jusqu'à leur disparition totale ; ceci indique le départ des $C\equiv N$ conjugués du film de polymère
- l'apparition d'un léger massif résultant (vers les 2210 cm^{-1}) qui indique la présence de groupes nitriles $C\equiv N$ en très faible quantité peu ou non conjugués.

La disparition de ces deux bandes montre que la réticulation est bien provoquée par la photolyse du groupement 4VPDCM inclus dans le polymère. La disparition des groupes nitriles n'était pas prévisible d'après nos hypothèses de départ ; en effet, nous pensions former un carbène assez actif pour provoquer la réticulation par pontage intermoléculaire des chaînes macromoléculaires. Ce carbène comportant des groupes nitriles devait alors se recombiner ou se réarranger dans le film. La liaison $C\equiv N$ étant difficile à couper,

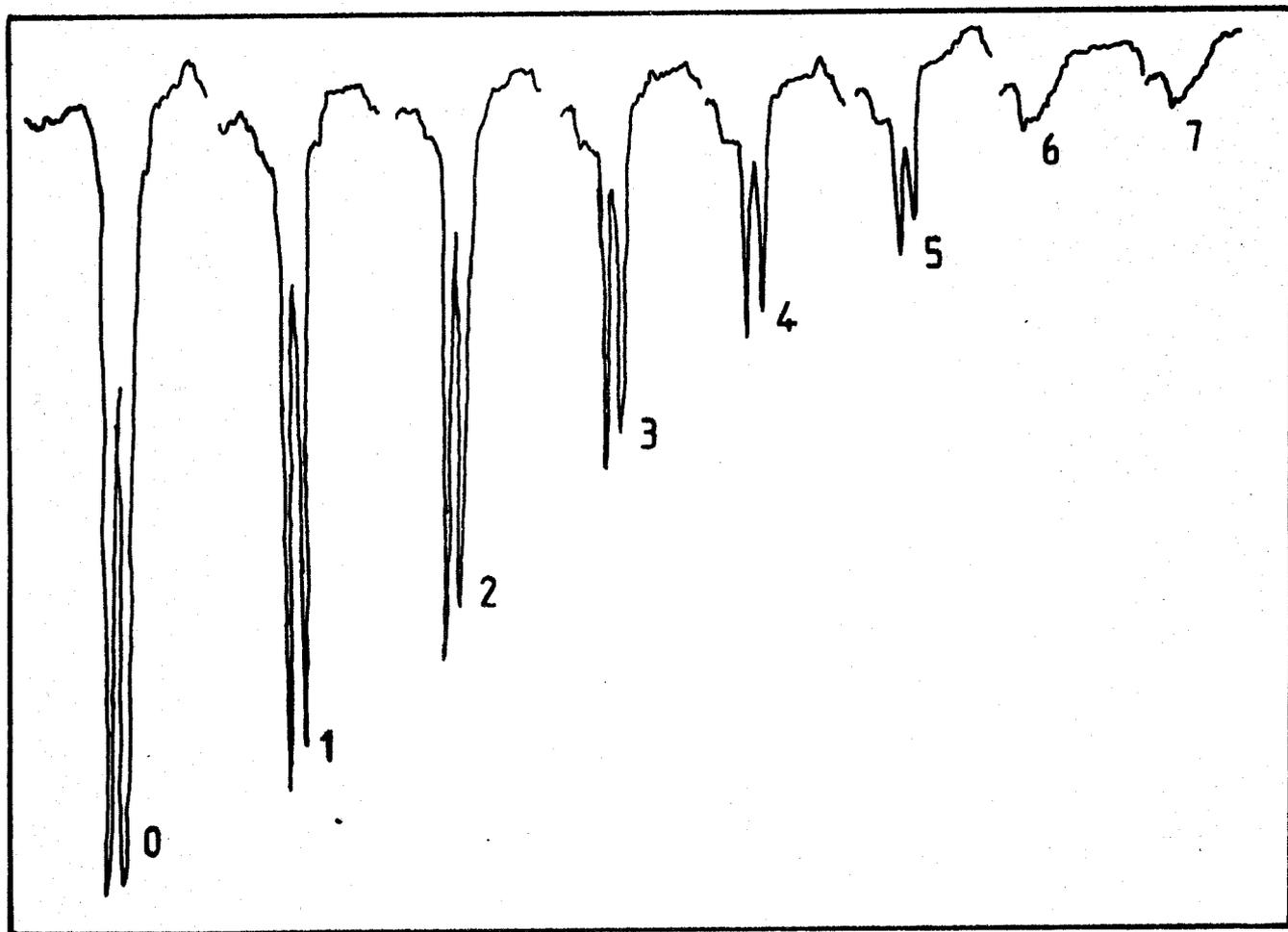


FIGURE 11 : Evolution des bandes nitriles en fonction du temps d'irradiation
Copolymère ST/4VPDCM 10% (bandes à 2140 et 2170 cm^{-1})
Film de 10 μ d'épaisseur
Intensité = 0,12 W/cm^2 , lampe SP 500 (350 nm - 800 nm)
Temps d'irradiation :

0 : t = 0 mn	4 : t = 48 mn
1 : t = 2 mn	5 : t = 65 mn
2 : t = 5 mn	6 : t = 95 mn
3 : t = 20 mn	7 : t = 150 mn



/4VP 10%

(-) ap.

01/07/80

nous pensons que des recombinaisons intramoléculaires secondaires donnent des produits volatils qui diffusent alors dans le film, d'où la disparition des bandes à 2140 et 2170 cm^{-1} ou alors à des dérivés types C=N et N-H dont les bandes se confondraient avec celles relatives à l'oxydation.

I.3. APPARITION DE BANDE A 1700 cm^{-1} :

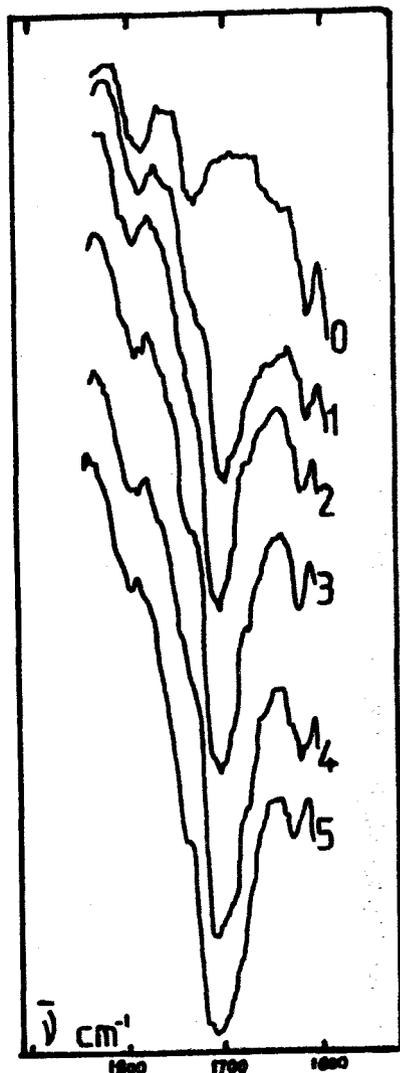


FIGURE 12 : Evolution des bandes vers 1700 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

Copolymère ST/4VPDCM 10%

Epaisseur du film : 10μ

$I = 0,12 \text{ W/cm}^2$ (350 nm - 800 nm)

Temps d'irradiation :

0 : t = 0 mn 3 : t = 48 mn

1 : t = 5 mn 4 : t = 65 mn

2 : t = 20 mn 5 : t = 150 mn

Les bandes d'absorption C=O qui apparaissent sur les spectres proviennent d'une oxydation du squelette macromoléculaire à l'air (figure 12). Cette oxydation est importante et inhibe en partie la réaction radicalaire. La photoréticulation dépend des dérivés carbonyles formés. Nous avons effectué l'irradiation d'un film de copolymère sous atmosphère d'azote, mais l'apparition de bandes carbonyles persiste. En effet, l'oxygène est en fait dissout dans le film et il faudrait irradier celui-ci après un dégazage poussé sous vide.

De plus, dans cette zone la formation de dérivés comportant des groupes C=N peut se produire lors de l'irradiation, les imines présentant des bandes de valence vers $1650-1690 \text{ cm}^{-1}$

I.4. APPARITION DE BANDE D'ABSORPTION VERS 3000 cm^{-1} :

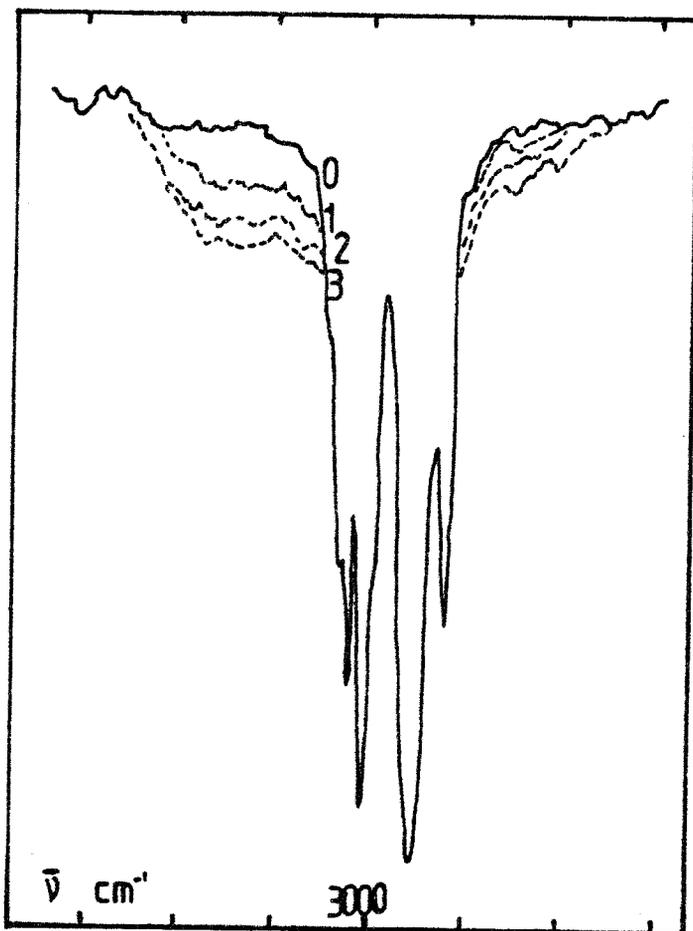


FIGURE 13 : Evolution en I.R. dans la région des 3000 cm^{-1} au cours de l'exposition d'un film de copolymère ST/4VP/DCM 10% à la lampe SP 500.
Epaisseur du film : 10μ
 $I = 0,12 \text{ W/cm}^2$
Temps d'irradiation :
0 : $t = 0 \text{ mn}$
1 : $t = 5 \text{ mn}$
2 : $t = 48 \text{ mn}$
3 : $t = 150 \text{ mn}$

Les seules bandes caractéristiques des polymères irradiés qui augmentent sont dans la région des carbonyles et dans celle des liaisons O-H. Cette apparition est plus importante que lors de l'irradiation d'un film non quaternisé. Cependant, l'augmentation d'absorption dans cette région reste faible, la formation de fonctions hydroxylées peut être considérée comme une réaction secondaire à partir des fonctions carbonylées formées (figure 13). Les polymères sont donc facilement oxydables, sûrement à partir des espèces radicalaires que l'on forme lors de l'irradiation des groupements aza-aromatiques ylure

De plus, des imines contenant un groupe N-H, présentent elles aussi une bande de valence dans cette zone et peuvent être masquées par les hydroxyles.

Les réactions les plus caractéristiques ont été obtenues avec les copolymères ST/4VPDCM ; par contre les spectres I.R. des polymères à base de 4VPDCM ou VPyzDCM montrent peu d'évolution (ou pas du tout pour la polyvinylpyrazine ylurée). Ceci est en accord avec leurs faibles sensibilités dues pour une bonne part également à leur faible pourcentage de motifs ylures. Nous n'observons pas ou peu d'évolution pour ces derniers dans le domaine des dérivés carbonylés ou hydroxylés et le fait que ces produits soient peu réactifs implique qu'il y a peu de radicaux formés, donc moins d'oxydation en résultant.

II - ETUDE ULTRA-VIOLETTE -

Nous avons suivi la disparition de la bande d'absorption U.V. du motif amine N-dicyanométhylure en fonction du temps d'exposition à la lampe SP 500.

II.1. COPOLYMERE A BASE DE 4VPDCM :

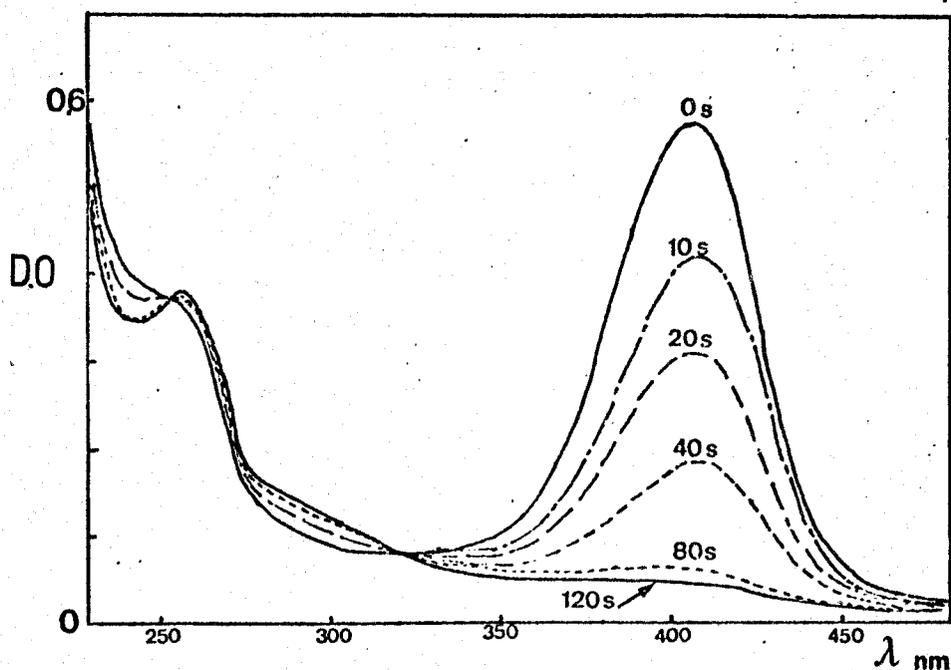
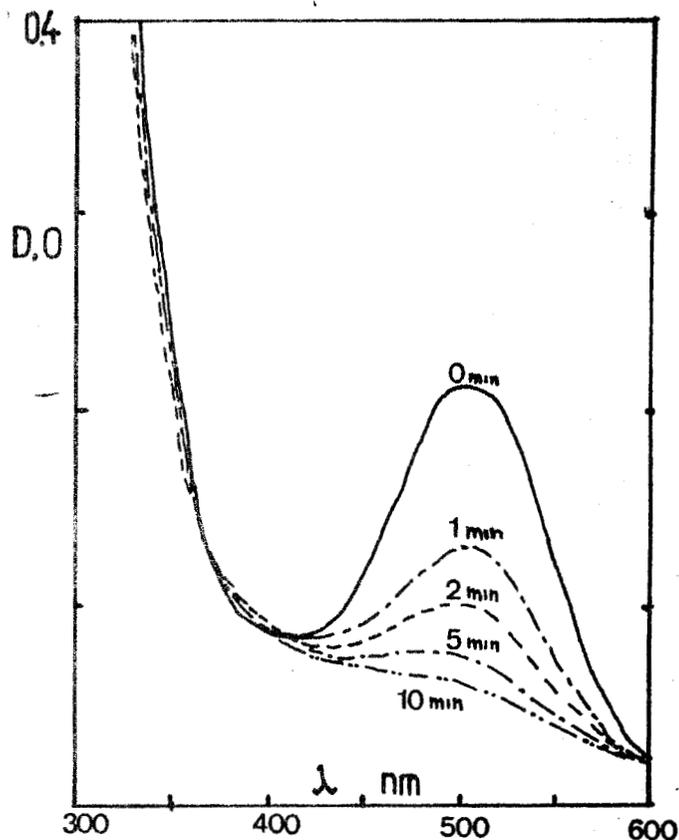


FIGURE 14 : Evolution d'un spectre U.V. de film de ST/4VPDCM 10% au cours de son irradiation (lampe SP 500)
 $I = 0,20 \text{ W/cm}^2$

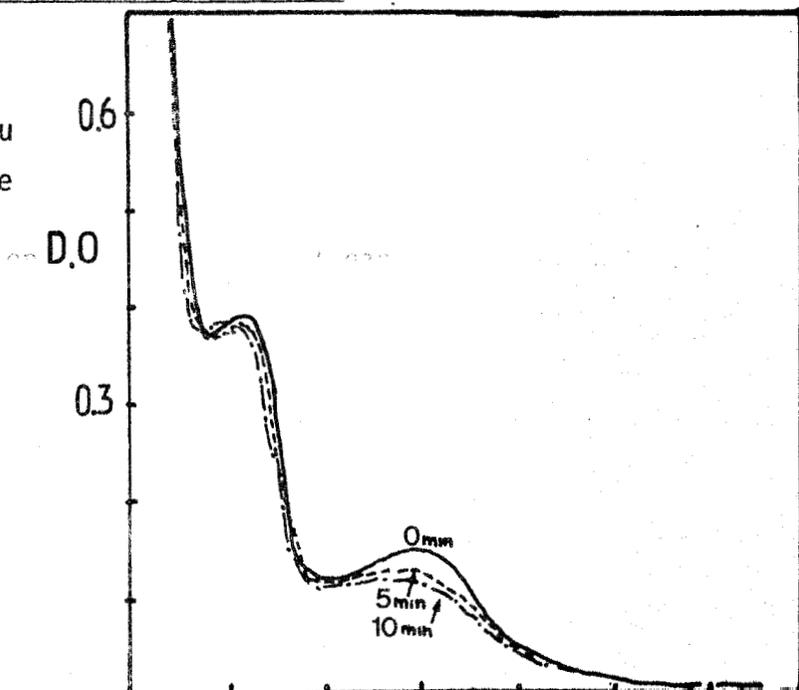
II.2. COPOLYMERE A BASE DE 4VQDCM :

FIGURE 15 : Evolution d'un spectre U.V. de film ST/4VPQDCM (1,12%) au cours de son irradiation
lampe SP 500
 $I = 0,2 \text{ W/cm}^2$



II.3. POLYMERE A BASE DE VPyzDCM :

FIGURE 16 : Evolution du spectre U.V. d'un film de VPyzDCM (1,5%) au cours de son irradiation
lampe SP 500
 $I = 0,2 \text{ W/cm}^2$



Dans tous les cas, l'irradiation provoque la disparition du motif amine N-dicyanométhylure. Les bandes d'absorption U.V. du motif disparaissent plus rapidement pour les copolymères à base de vinylpyridine.

L'apparition des deux points isobestiques (figure 14) s'accompagne de la disparition du pic à 410 nm et de l'apparition d'un pic vers 260 nm, accompagnée d'une augmentation d'absorption dans le domaine 270-320 nm. Cependant, le coefficient d'absorption correspondant à ce dernier domaine semble faible. Le nouveau pic à 260 nm peut être attribué à l'apparition de noyaux pyridine non quaternisés.

Pour le copolymère ST/4VQDCM, peu quaternisé, la variation du spectre est lente. Il faut remarquer que la lampe SP 500 émet peu de rayonnement dans le domaine d'absorption du produit (500 nm).

En ce qui concerne la polyvinylpyrazine DMC, le spectre U.V. évolue peu. Son faible pourcentage d'yluration en est certainement l'une des raisons, car pour la pyridine la vitesse de disparition du chromophore décroît au cours de l'irradiation.

L'évolution des spectres I.R. et U.V. nous indique que le groupement le plus intéressant est la pyridine quaternisée, que la photolyse de la liaison $N^+ - C^-$ provoque la réticulation par un mécanisme radicalaire.

III - ETUDE SPECTROSCOPIQUE QUANTITATIVE -

III.1. ETUDE ULTRA-VIOLETTE :

Nous avons suivi la disparition de la bande d'absorption U.V. du groupement 4VPDCM dans les films de copolymères d'épaisseurs telles que leur densité optique soit voisine de 1, au cours de leur irradiation (figure 17).

a) Disparition des groupements ylures suivant le pourcentage en motifs :

Les courbes obtenues pour ces différents copolymères sont voisines, les écarts entre ces courbes n'excèdent pas 10% et sont dans le domaine des erreurs expérimentales.

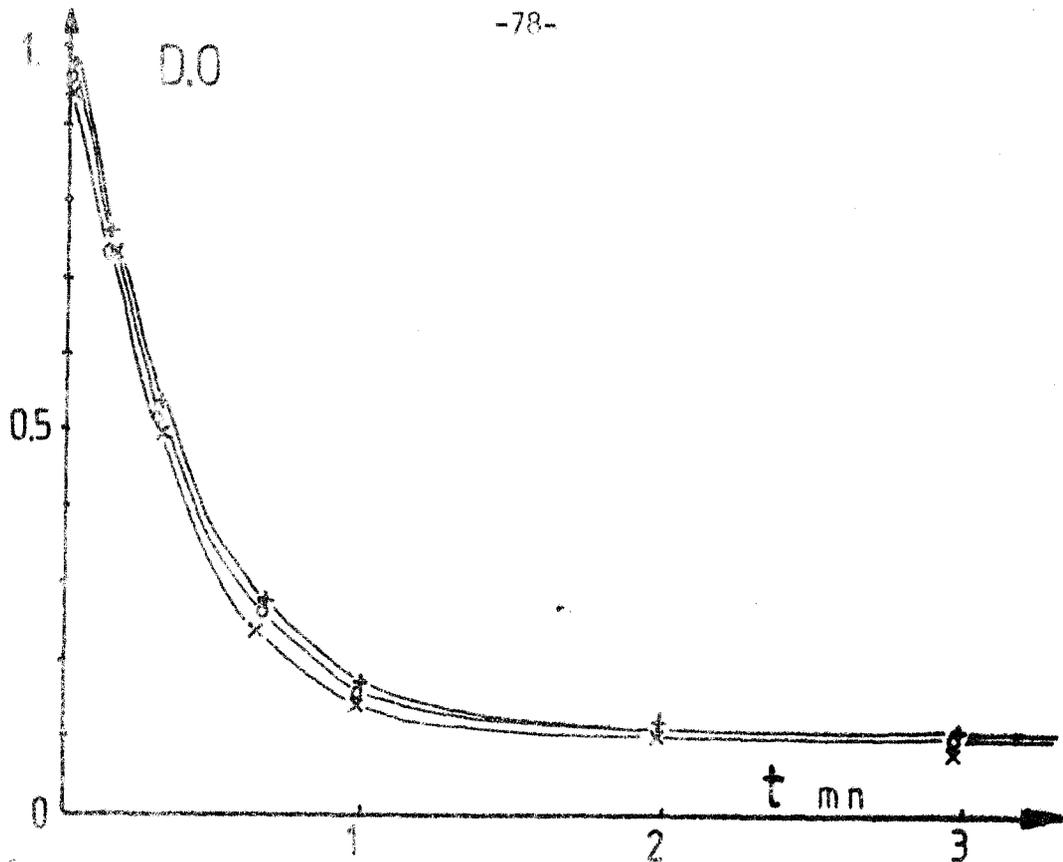


FIGURE 17 : Variation de la densité optique à 410 nm de films de copolymères 4VPDCM/ST en fonction du temps d'exposition (t) à la lampe SP 500.

$$I = 0,2 \text{ W/cm}^2$$

- + : copolymère ST/4VPDCM 15%
- o : copolymère ST/4VPDCM 10%
- x : copolymère ST/4VPDCM 6%

La vitesse de disparition des groupements $N^+ - C^-$ varie peu pour une même concentration de motifs dans des films à divers pourcentages. Cette disparition est rapide, mais il ne faut pas oublier que le motif VPDCM possède un très fort coefficient d'absorption moléculaire.

Le processus photochimique de disparition du groupement VPDCM dépend donc peu de la composition en groupements photosensibles du polymère.

On peut également porter le taux de réaction en fonction du temps. Le taux de réaction est défini par :

$$r_r = \frac{D \lambda_t - D \lambda_0}{D \lambda_0} \times 100 \text{ pour une énergie lumineuse donnée.}$$

b) Taux de réaction de différents copolymères :

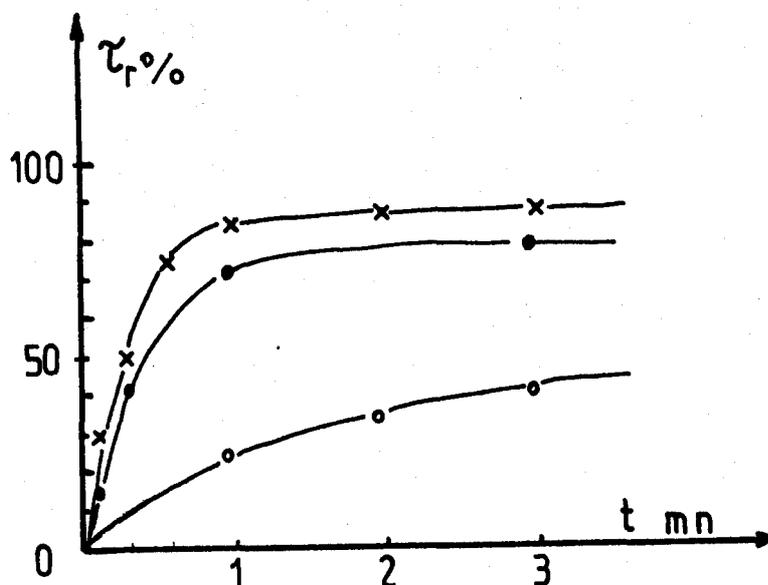


FIGURE 18 : Taux de réaction τ_r en fonction du temps d'irradiation des copolymères

$$I = 0,2 \text{ W/cm}^2$$

x : copolymère ST/4VPDCM 6% Polymère n° 1 (410 nm)

• : copolymère MMA/4VPDCM 12% Polymère n° 4 (410 nm)

o : copolymère ST/4VQDCM 1,12% Polymère n° 7 (400 nm)

La réaction semble être rapide : en 20 secondes nous avons déjà un taux de réaction équivalent à 50% pour le polymère n° 1.

Dans le cas de copolymère ST/4VQDCM, l'évolution photochimique du spectre U.V. semble moins rapide et le taux de réaction reste relativement bas.

c) Taux de réaction à différentes longueurs d'onde :

Nous avons suivi la disparition des bandes d'absorption U.V. du motif $N^+ - C^-$ en fonction de la longueur d'onde d'irradiation avec une intensité identique :

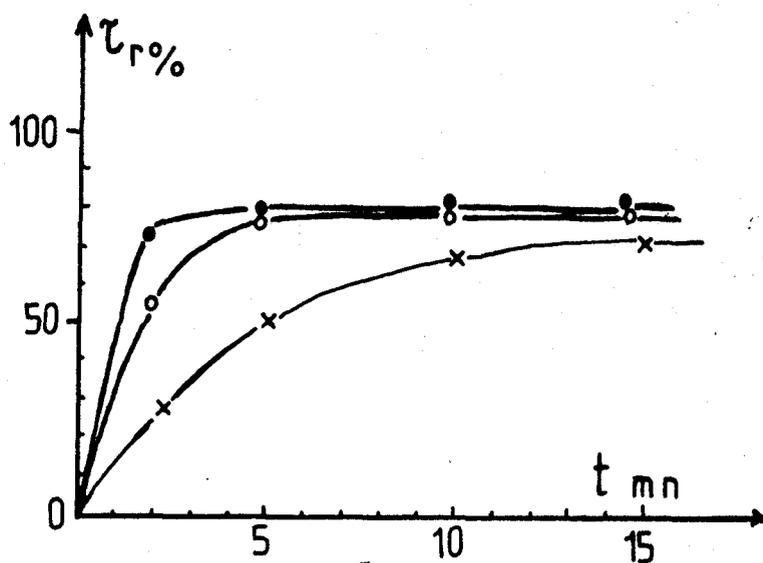


FIGURE 19 : Taux de réaction τ_r en fonction du temps d'irradiation du copolymère ST/4VPDCM (10%) à différentes longueurs d'onde

● : 270 nm \pm 20 nm

x : 300 nm \pm 20 nm

o : 410 nm \pm 20 nm

I = 0,07 W/cm²

Lampe Xénon munie du monochromateur

L'évolution est plus rapide quand on irradie à 270 nm. Dans le sensitogramme du copolymère, nous avons également noté cette différence.

A 300 nm, l'évolution est beaucoup plus lente, le produit n'absorbant que peu de lumière dans ce domaine.

III.2. ETUDE INFRA-ROUGE :

a) Disparition du motif 4VPDCM :

Nous avons suivi la disparition des motifs 4VPDCM dans des films de 10 μ , au cours de leur irradiation.

Le nombre de motifs 4VPDCM a été déterminé sur les bandes d'absorption I.R. des nitriles à 2140 cm⁻¹ - 2170 cm⁻¹ après étalonnage. En effet, les bandes nitriles, très nettes, suivent la même cinétique que la disparition de la liaison N⁺ - C⁻ qui pourrait être aussi suivie à 1250 cm⁻¹, mais avec moins de précision (épaulement).

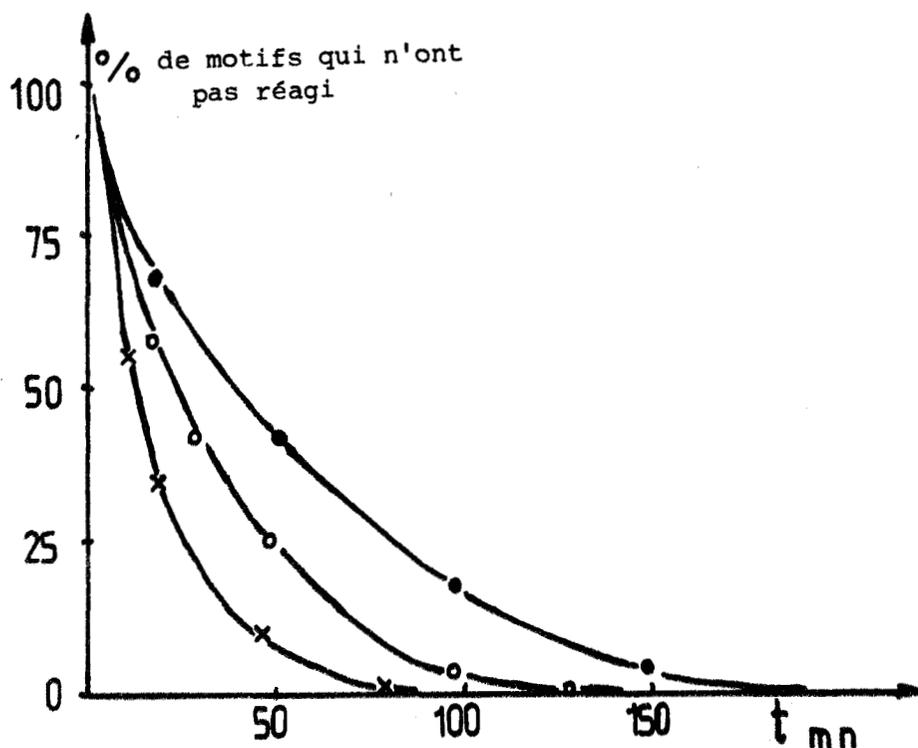


FIGURE 20 : Variation du pourcentage de motifs 4VPDCM n'ayant pas réagi dans des films de 10μ de copolymères 4VPDCM/ST en fonction du temps d'irradiation t à la lampe SP 500 (250 nm - 800 nm).

$$I = 0,12 \text{ W/cm}^2$$

- : 14% copolymère à 14% 4VPDCM
- : 10% copolymère à 10% 4VPDCM
- x : 6% copolymère à 6% 4VPDCM

Nous constatons que la vitesse de disparition des motifs 4VPDCM varie d'une façon non régulière quand, dans le copolymère irradié, le pourcentage de motifs ylores augmente.

Un phénomène autre que l'absorption de la lumière par le motif 4VPDCM intervient dans la cinétique de disparition de ce motif.

Dans le cas des copolymères N-oxydes, le même phénomène a été constaté (3).

La photoréaction des motifs 4VPDCM dans l'état excité triplet conduit à la libération de noyaux pyridines par coupure. Il a été montré (6) que la présence de pyridine dans un copolymère le photostabilise, l'énergie lumineuse absorbée par le polymère est transformée en énergie thermique par les noyaux pyridine.

La dissipation de l'énergie lumineuse en énergie thermique entraîne un autoralentissement de la vitesse de disparition des 4VPDCM et de la vitesse de réticulation.

Dans l'étude U.V. des films, le phénomène d'autodésactivation n'était pas apparu car en fait nous travaillons à des densités optiques comparables, donc à des concentrations en motifs 4VPDCM similaires.

Le temps de disparition des groupements 4VPDCM, lorsque 75% des motifs ont déjà disparus, en fonction du pourcentage de motifs 4VPDCM dans le copolymère, augmente quand le pourcentage en motifs augmente et cela de façon non proportionnelle (figure 21) :

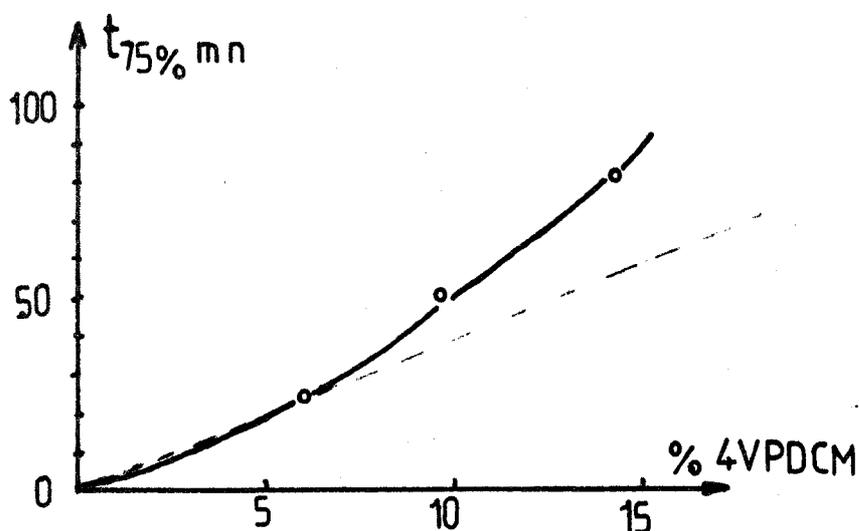


FIGURE 21 : Variation du temps au bout duquel 75% des motifs 4VPDCM ont disparu, en fonction de la composition en motifs 4VPDCM des copolymères du styrène irradiés en film de 10μ avec la lampe SP 500.

b) Apparition des bandes vers 1700 cm^{-1} :

Nous avons suivi, sur les mêmes films de copolymères que précédemment, l'évolution de la surface des bandes apparaissant en I.R. vers 1700 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation (figure 22).

Les dérivés carbonylés se forment en grandes proportions, ceci est certainement une conséquence de l'oxydation à l'air et de la présence de radicaux dans le film. Plus les temps d'irradiation sont longs, plus on observe une croissance légère des bandes carbonyles, même après une totale dequaternisation. La quantité de dérivés carbonylés formés augmente également avec le pourcentage de motifs 4VPDCM du copolymère.

La présence de dérivés comportant un chromophore C=N (imines, oximes...) résultant de la photolyse pourrait influencer l'aire des pics, mais ces dérivés apparaîtraient plus bas ($1650 - 1670\text{ cm}^{-1}$).

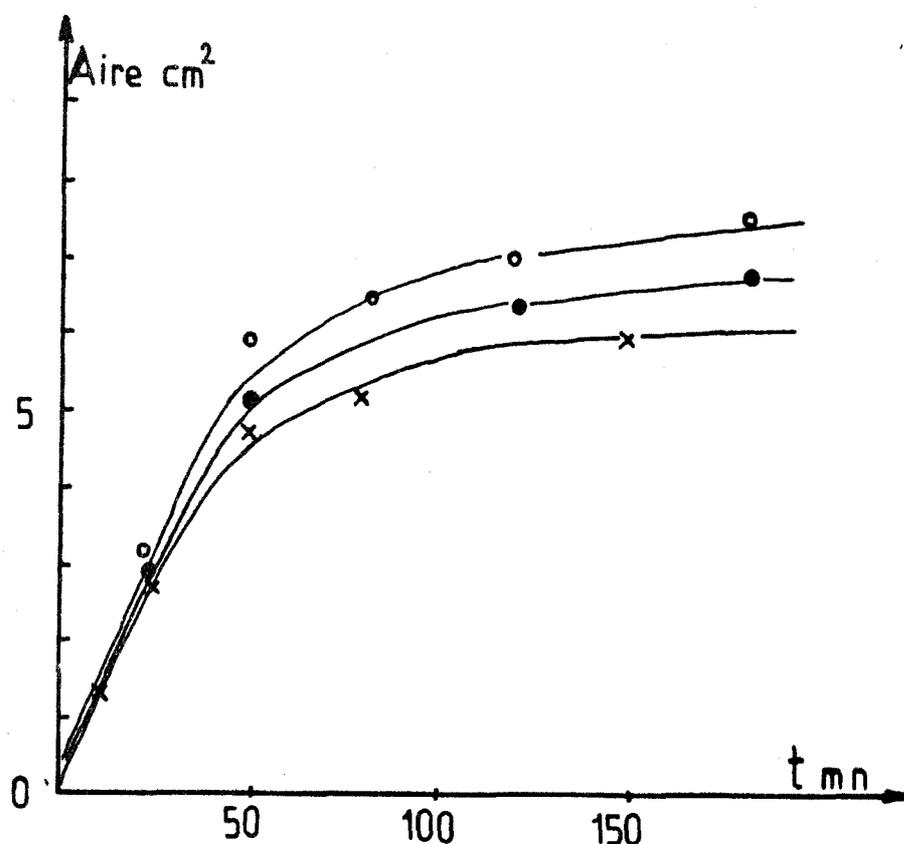


FIGURE 22 : Variation en I.R. de la surface des bandes C=O formées (vers 1700 cm^{-1}) dans des copolymères 4VPDCM/ST en fonction du temps d'irradiation avec la lampe SP 500.

Epaisseur des films : 10μ $I = 0,12\text{ W/cm}^2$

- x : Copolymère ST/4VPDCM (6%)
- : Copolymère ST/4VPDCM (10%)
- o : Copolymère ST/4VPDCM (15%)

C) PHOTOSENSIBILISATION D'ÉTAT TRIPLET

Nous avons étudié l'influence de différents photosensibilisateurs d'état triplet sur la photoréticulation des polymères à base de 4VPDCM. Le photosensibilisateur est introduit dans les copolymères étudiés sous forme d'un monomère convenable ajouté lors de la synthèse du copolymère lui-même, ou alors introduit par addition à l'état de molécules libres dans le film de copolymère.

L'efficacité du premier procédé est plus grande car il a été montré qu'un transfert d'énergie intramoléculaire est, dans un polymère, beaucoup plus efficace qu'un transfert intermoléculaire (7).

Il reste cependant que l'emploi de photosensibilisateurs à l'état de molécules libres est plus facile.

I - PHOTOSENSIBILISATION INTRAMOLECULAIRE -

Les terpolymères préparés sont à base de PVB et de 1VN. Ces deux photosensibilisateurs ont un très bon rendement de passage intersystème ϕ_{isc} , mais leur absorption U.V. dans les copolymères préparés est faible par rapport à celle du motif 4VPDCM. La photosensibilité a été établie de la même façon que pour les copolymères non sensibilisés.

Benzophénone : $\phi_{isc} = 1,00$

Energie de l'état triplet excité : $E_T = 69,8$ kcal/mole (8)

Naphtalène : $\phi_{isc} = 0,8$ $E_T = 60,9$ kcal/mole (9)

a) Résultats des tests "photoresist" :

TABLEAU VII : Photosensibilités de copolymères ST/4VPDCM contenant un pourcentage de 1VN ou de PVB dans la chaîne macromoléculaire

Polymère	Composition	S Joule ⁻¹ cm ²
1	ST/4VPDCM (6,1%)	0,06
2	ST/4VPDCM (9,7%)	0,10
5	ST/4VPDCM (6,8%) / PVB (2,90%)	0,25
6	ST/4VPDCM (10,2%) /1VN (1,10%)	0,20

S : Photosensibilité au rayonnement par la lampe SP 500 entre 250 et 800 nm.

Solvant de développement : chloroforme

D'après ce tableau, nous voyons que la présence de PVB ou de 1VN augmente la sensibilité des copolymères contenant le motif 4VPDCM. L'augmentation de photosensibilité est importante, de l'ordre de 4 fois celle du copolymère non sensibilisé, quand on emploie la PVB.

b) Taux d'insolubilisation :

Nous avons suivi l'évolution du taux d'insolubilisation des copolymères précédents au cours de leur irradiation avec la lampe SP 500 (figure 23) :

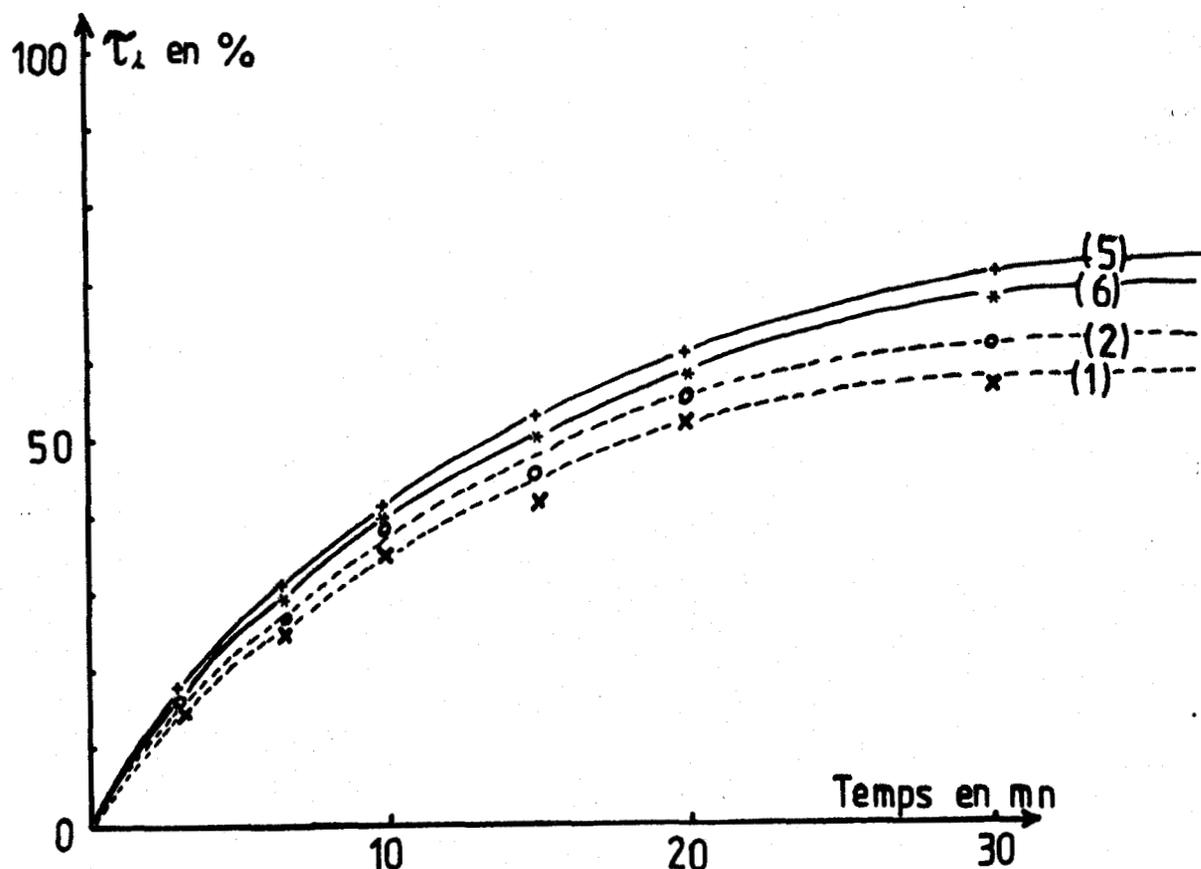


FIGURE 23 : Variation du taux d'insolubilisation (τ_i) en fonction du temps d'irradiation, avec la lampe SP 500, de films de 10μ de copolymères 4VPDCM/ST avec et sans sensibilisateur dans la chaîne macromoléculaire.

$I = 0,2 \text{ W/cm}^2$ (de 250 nm à 800 nm)

(1) : copolymère ST/4VPDCM (97,9% - 6,1%)

(2) : copolymère ST/4VPDCM (90,3% - 9,7%)

(5) : copolymère ST/4VPDCM-PVB (90,3% - 6,8% - 2,9%)

(6) : copolymère ST/4VPDCM-1VN (88,7% - 10,2% - 1,1%)



Nous obtenons une augmentation du palier correspondant au taux maximum d'insolubilisation obtenu par irradiation lorsque l'on sensibilise. Ce palier passe de 56% d'insolubilisation pour le copolymère (1) à plus de 70% pour le copolymère (5) de composition analogue mais contenant 2,9% de PVB. Les sensibilisateurs d'état triplet ayant une énergie triplet supérieure à 60,9 kcal/mole augmentent la réticulation de nos polymères. Il faut noter cependant que la polyparavinylobenzophénone est connue pour se photoréticuler par arrachement d'hydrogène par le motif PVB (10), mais le pourcentage en PVB étant faible, cette réaction d'arrachement d'hydrogène peut être considérée comme une réaction secondaire. Le processus de transfert d'énergie étant dominant.

De toutes façons, cette photoréticulation des groupes PVB augmente la photosensibilité globale du matériau.

c) Etude Infra-Rouge :

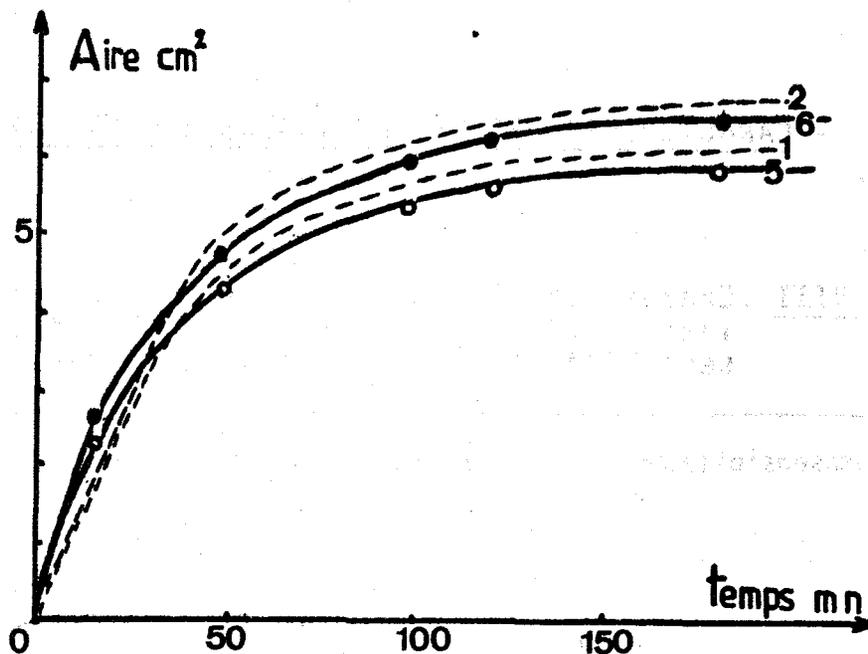


FIGURE 24 : Variation en I.R. de l'aire des bandes à 1700 cm^{-1} formées dans les copolymères ST/4VPDCM avec et sans sensibilisateurs dans la chaîne.

Epaisseur des films : 10μ $I = 0,12\text{ W/cm}^2$

1 : copolymère ST/4VPDCM (97,6% - 6,1%)

2 : copolymère ST/4VPDCM (90,3% - 9,7%)

5 : copolymère ST/4VPDCM-PVB (90,3% - 6,8% - 2,9%)

6 : copolymère ST/4VPDCM-1VN (88,7% - 10,2% - 1,1%)

La photosensibilisation par la PVB et le 1VN ne s'accompagne pas d'une augmentation de dérivés carbonylés, mais au contraire d'une légère diminution, même dans le cas de la benzophénone.

II - PHOTOSENSIBILISATION INTERMOLECULAIRE -

Les photosensibilisateurs sont testés à 10% en masse dans le film de polymère par la méthode de mesures de photosensibilité.

Leur influence peut être mise en évidence de deux manières :

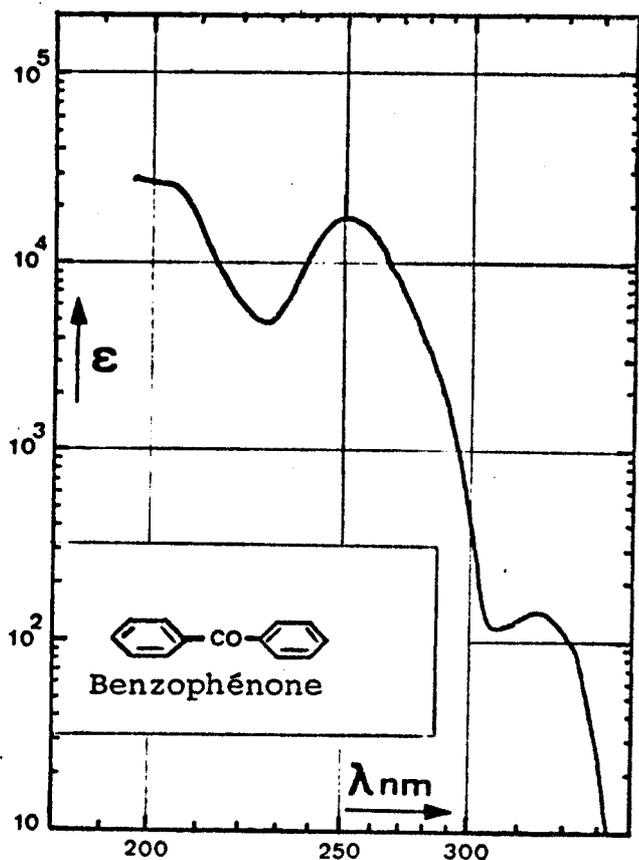
- en irradiant le film avec tout le rayonnement émis par la lampe SP 500 (montage I),
- en éclairant avec un faisceau monochromatique de bande passante $\Delta\lambda$ dans la bande d'absorption du photosensibilisateur (montage II).

- CARACTERISTIQUES DES PHOTOSENSIBILISATEURS D'ETAT TRIPLET

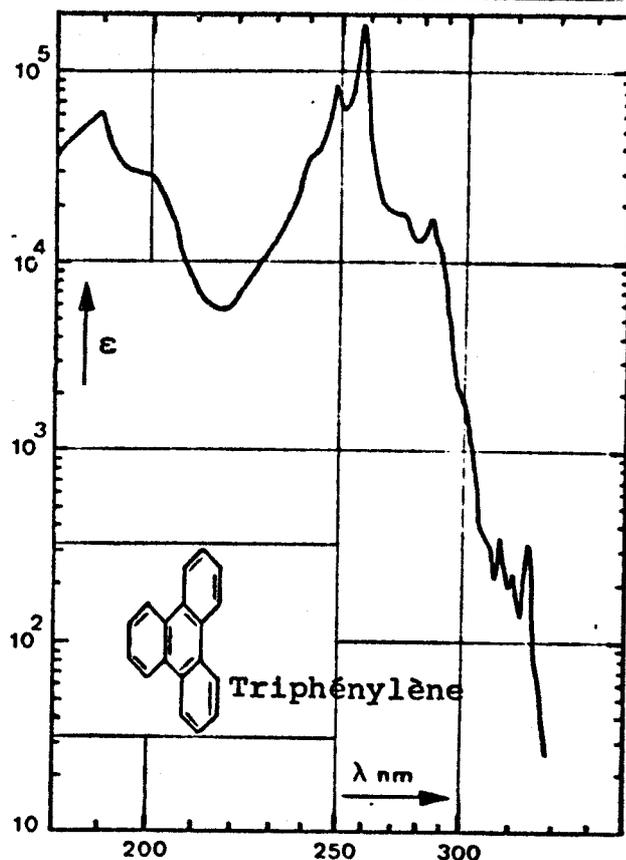
TESTES :

TABLEAU VIII : Energie de l'état triplet E_T et rendement de passage intersystème ϕ_{isc} pris dans le benzène (8) des photosensibilisateurs de triplet utilisés

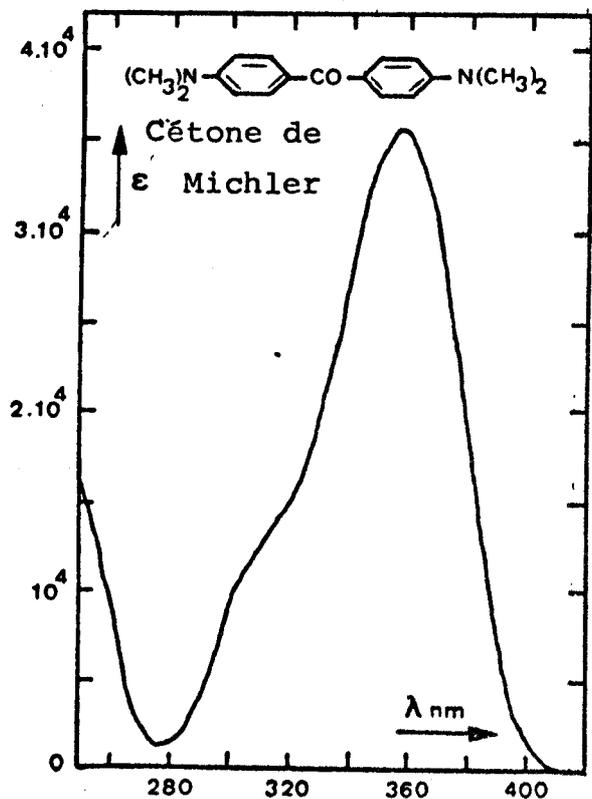
Photosensibilisateurs	E_T en kcal/mole	ϕ_{isc}	Spectre U.V.
Benzophénone	69,80	1,00	a
Triphénylène	68,00	0,95	b
Cétone de Michler	62,90	1,00	c
Phénanthrène	62,25	0,76	d
Naphtalène	60,90	0,80	
1-Naphtylamine	58,00		e
Fluorénone	53,00	0,93	f



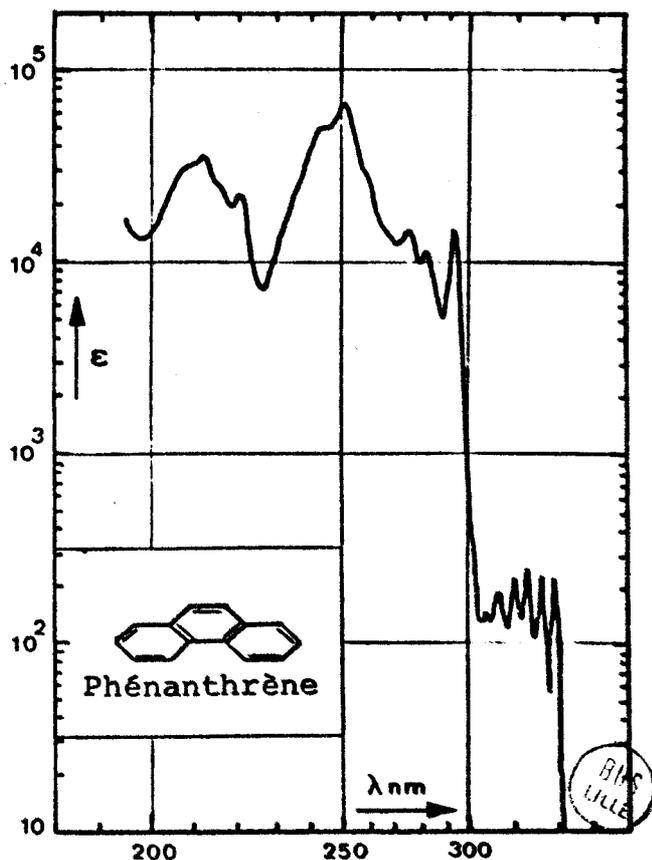
Spectre a : Spectre U.V. de la benzophénone dans l'éthanol.



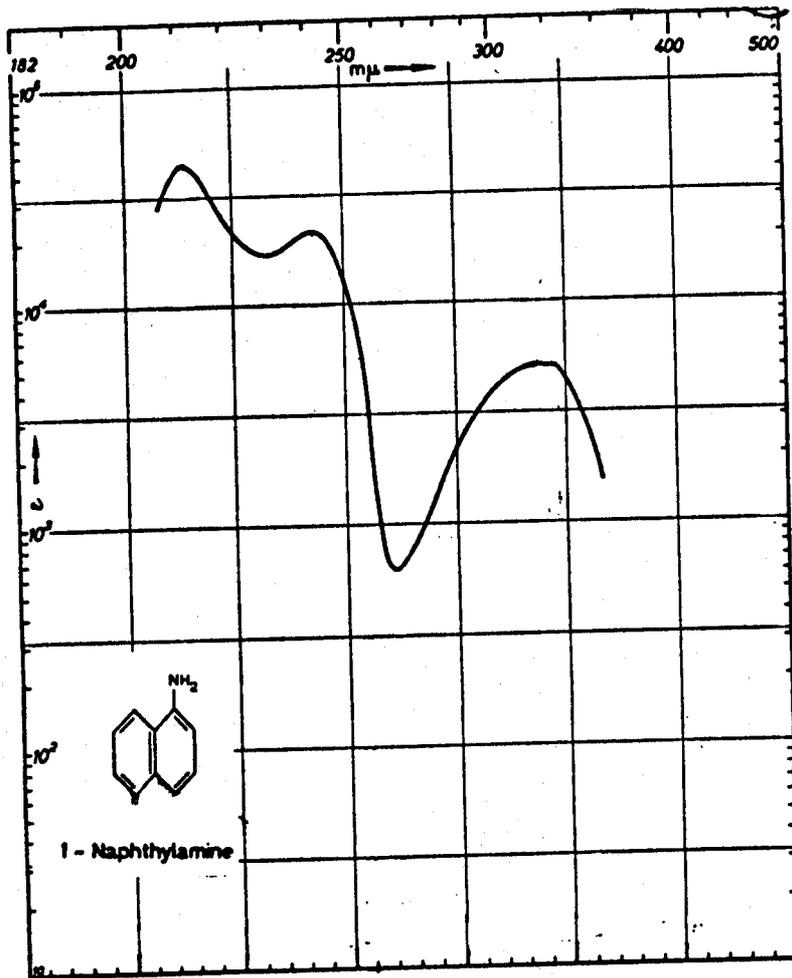
Spectre b : Solvant heptane



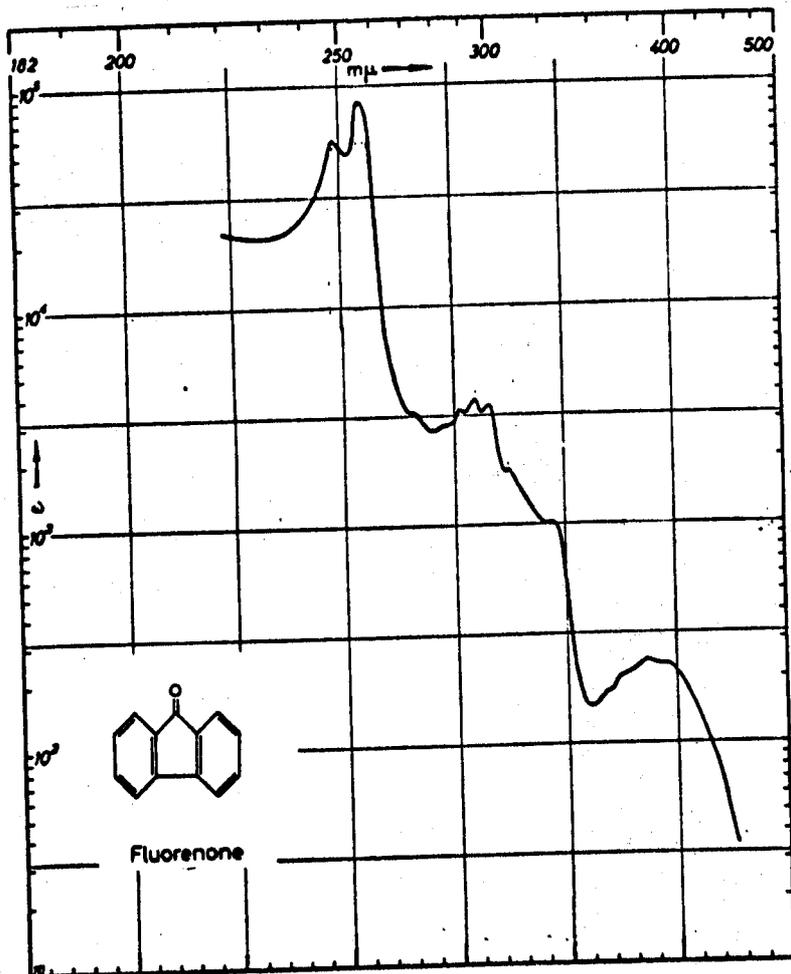
Spectre c : Solvant chloroforme



Spectre d : Solvant hexane



Spectre e : solvant ethano



Spectre f : solvant éthanol

BIS
VILLE

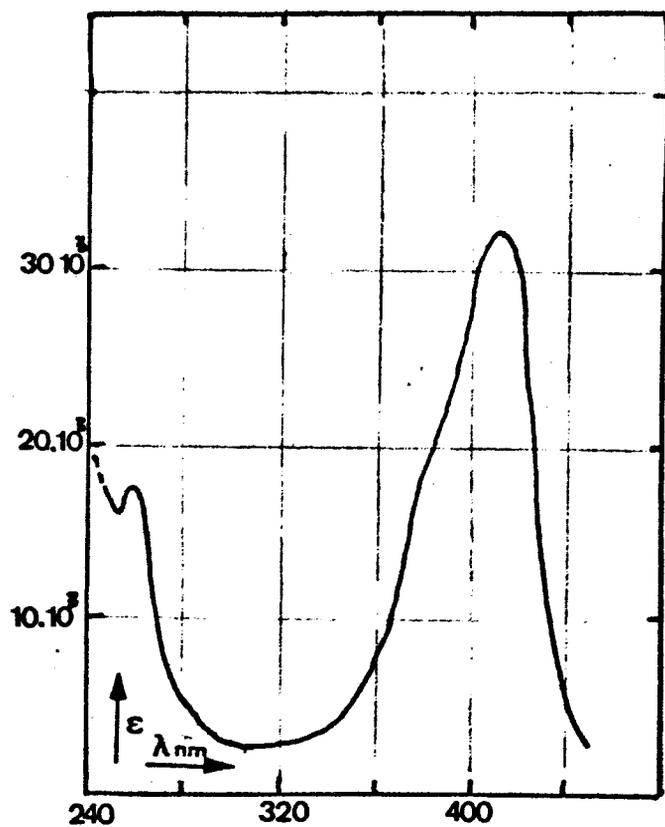


FIGURE g : Spectre U.V.
 $\epsilon.l \text{ motif}^{-1} \text{ cm}^{-1} = f(\lambda \text{ nm})$ dans le chloroforme du
copolymère 4VPDCM/ST à 9,7% en 4VPDCM



différents, nous ne constatons pour certains photosensibilisateurs qu'une faible augmentation.

b) Rayonnement monochromatique :

Nous avons testé la photosensibilité des copolymères ST/4VPDCM à différents pourcentages avec 10% en masse de cétone de Michler, en éclairant avec un faisceau monochromatique dans la bande d'absorption du photosensibilisateur.

Maximas d'absorption pour l'acétone de Michler :

$$\lambda_{\max} = 366 \text{ nm} \quad \epsilon = 28.000$$

$$\lambda_{\max} = 313 \text{ nm} \quad \epsilon = 11.000$$

$$\lambda_{\max} = 254 \text{ nm} \quad \epsilon = 13.000$$

La courbe U.V. du mélange ST/4VPDCM (15%) + 10% acétone de Michler est donnée :

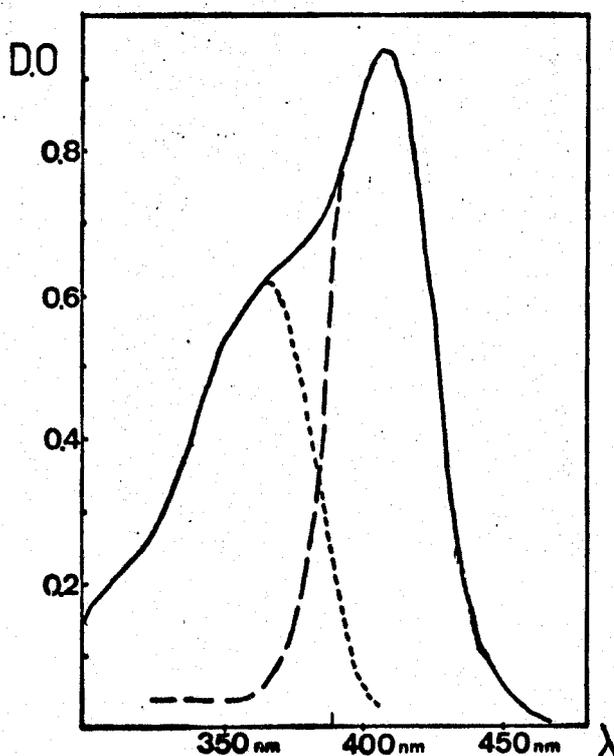


FIGURE 25 : Spectre U.V.
— Copolymère ST/4VPDCM (15%) + 10% sensibilisateur
--- Sensibilisateur cétone de Michler
-.-.-Copolymère seul
Solvant CHCl_3

- RESULTATS : L'irradiation est faite à 350 nm ($\Delta\lambda = \pm 10$ nm)

Copolymère	S Joule ⁻¹ cm ²	S Joule ⁻¹ cm ² avec sensibilisateur
ST/4VPDCM (6%)	0,05	0,15
ST/4VPDCM (10%)	0,12	0,28
ST/4VDCM (15%)	0,24	0,47

TABLEAU X

L'énergie nécessaire à la réticulation diminue fortement. Les transferts triplet-triplet des états excités sont donc favorisés par des réactions intermoléculaires. Le mécanisme de la photoréticulation passe donc par un état triplet excité du motif pyridine N-dicyanométhylide (ou d'un dérivé de ce motif).



D) CONCLUSION DE L'ÉTUDE PHOTOCHEMIQUE DE LA PHOTORÉTICULATION

I - COMPARAISON AVEC LA REACTIVITE DU GROUPEMENT N-OXYDE -

De grandes similitudes photochimiques existent entre les noyaux aza-aromatiques N-oxydes et N-méthylures, comme nous l'avons indiqué en introduction (3).

Il est intéressant de comparer rapidement le comportement de nos produits avec les polymères analogues comportant des groupes N-oxydes dans les mêmes proportions.

I.1. TAUX D'INSOLUBILISATION :

En comparant les taux d'insolubilisation de films de 10μ de copolymères ST/4VP de pourcentages voisins en N-oxydes et en N-méthylures, nous constatons une évolution beaucoup plus rapide pour les N-oxydes : le taux maximal d'insolubilisation est beaucoup plus élevé pour les polymères N-oxydés (près de 100%) en comparaison avec les polymères N-ylures (voisin de 70%) (figure 27).

L'efficacité de la réaction photochimique est donc meilleure et l'acte qui provoque la réticulation plus rapide (vitesse initiale plus grande).

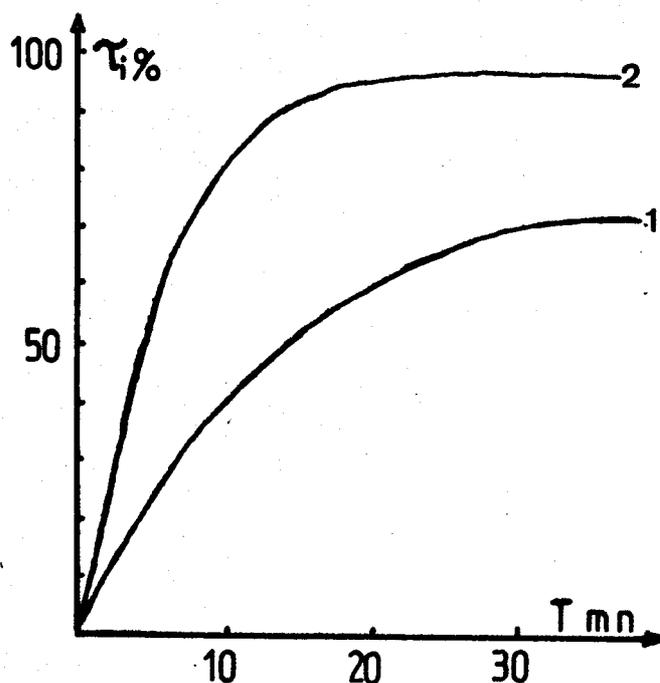


FIGURE 27 : Variation du taux d'insolubilisation de films de 10μ en fonction du temps d'irradiation

1 : copolymère ST/4VP ($\approx 15\%$)

2 : copolymère ST/4VP ($\approx 15\%$)

$I = 0,2 \text{ W/cm}^2$

lampe SP 500

I.2. TEST "PHOTORESIST" :

Polymère Structure	% N-méthylure	S Joule ⁻¹ cm ²	% N-oxyde	S Joule ⁻¹ cm ²
ST/4VP	6,1%	0,06	6,4%	0,14
ST/4VP	9,7%	0,10	10,0%	0,34
ST/4VP	14,6%	0,20	14,4%	0,34

TABLEAU XI : Photosensibilité de différents polymères N-oxydes et N-méthylures (sensibilité prise entre 250 et 850 nm)

Les tests de photosensibilité effectués sur les différents copolymères montrent que les N-oxydes sont plus photosensibles à la réticulation mais que leurs sensibilités plafonnent quand le pourcentage en N-oxyde augmente.

Nos produits ont une sensibilité deux fois moins importante.

I.3. INFLUENCE DES PHOTOSENSIBILISATEURS D'ETAT TRIPLET :

L'influence de photosensibilisateurs d'état triplet sur la photoréticulation des polymères a été étudiée dans les deux cas.

Le passage par un état triplet excité, qui provoque la déquaternisation des groupements aza-aromatiques, est également montré pour les copolymères N-oxydés.

L'énergie de l'état excité triplet du motif 4VPNO est plus élevée (# 69 Kcal/mole) que celle du motif 4VPDCM (<60 Kcal/mole) mais la photocoupure de la liaison N^+-O^- responsable de la réticulation de polymère n'est peut-être pas plus rapide, on n'a pas un meilleur rendement que la photocoupure de la liaison N^+-C^- , mais le radical anion oxygène $O^{\cdot-}$ est plus réactif que le radical carbène formé. De plus, il est probablement plus mobile dans la matrice polymérique que le carbène.

Dans le cas des copolymères ST/4VPDCM, le mécanisme réactionnel de la photoréticulation ne semble pas être aussi simple que prévu.

I.4. PHENOMENES D'OXYDATION :

L'étude des phénomènes d'oxydation, lors de l'irradiation de copolymère à motifs N-oxydes, a montré que l'apparition des carbonyles formés était proportionnelle au pourcentage de motifs 4VPNO.

En ce qui concerne les copolymères à base de 4VPDCM, on remarque une oxydation plus importante qui expliquerait une moins bonne photosensibilité de nos produits par un phénomène d'inhibition. La synthèse de nos polymères et l'étude photochimique en milieu contrôlé (absence d'oxygène, vide poussé) n'a pas été envisagée à cause des difficultés évidentes.

II - CONCLUSION -

Le motif 4VPDCM inclus dans un polymère présente une photosensibilité dans l'ultra-violet, mais aussi dans le visible, ce dernier avantage permet, dans le domaine de la reprographie, l'utilisation de plaques et d'optiques en verre (plutôt qu'en quartz plus coûteuses).

La photosensibilité de nos produits peut être améliorée par l'utilisation de photosensibilisateurs d'état triplet appropriés.

Cependant, les problèmes de synthèse rencontrés pour augmenter soit le domaine spectral (emploi de vinyl-quinoléine), soit le pourcentage en motifs photosensibles (quaternisation impossible au-delà de 15%), a limité considérablement leur étude et limitera sûrement la possibilité d'application de nos copolymères.

L'étude spectroscopique nous donne quelques indications quant au mécanisme qui produit la réticulation. La disparition de la liaison N^+-C^- amène la déquaternisation des noyaux aromatiques avec apparition de vinylpyridine, mais la disparition des groupements nitriles nous laisse supposer que le mécanisme réactionnel passe par de multiples étapes qui semblent complexes à appréhender.

CHAPITRE II : R É F É R E N C E S

- (1) G.G. PENCE, E.C. TAYLOR et O. BUCHARDT
Chem. Rev. 70, 231 (1970).
- (2) J. STREITH, B. DANNER et C. SIGWALT
Chem. Comm. 979 (1967).
- (3) J.L. DECOUT
Thèse de 3ème Cycle
J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER et C. LOUCHEUX
J. Polym. Sc. Polym. Chem. Ed. 18, 2371, 2391 (1980).
- (4) G.A. DELZENNE
"Encyclopedia of Polym. Sci. and Techn." Suppl. vol. 1,
p. 401-443, J. Wiley Ed. (1976).
- (5) C. ROUCOUX
Thèse de 3ème Cycle, Lille, 1978.
- (6) J.P. QUAGEBEUR, A. LABLACHE-COMBIER et C. CHACHATY
Makromol. Chem. 178, 1507 (1977).
- (7) R.B. FOX
Pure and Applied Chem. 34, 2, 235 (1973).
- (8) A.A. LAMOLA et G.S. HAMMOND
J. Chem. Phys. 43, 2129 (1965).
- (9) A.R. HORROCK et F. WILKINSON
Roc. Ray. Sol. A306, 257 (1968).
- (10) G. SANCHEZ, G. WEILL et R. KNOESEL
Makromol. Chem. 179, 131 (1978).



CHAPITRE III

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Nous venons d'étudier un motif ylure particulier dans son application en photoréticulation. Ce motif 4VPDCM est cependant moins réactif que le N-oxyde correspondant.

Nous avons envisagé l'emploi des N-ylures en photopolymérisation. En effet, les réactions de coupures photolytiques des liaisons semi-polaires provoquent la création de radicaux. Ces radicaux libérés peuvent alors amorcer la polymérisation de composés vinyliques.

A) INTRODUCTION - SYNTHÈSES

I - INTRODUCTION -

Les dérivés amine N-oxydes sont susceptibles de se décomposer pour donner des espèces activées en phase liquide. Cette formation s'effectue beaucoup plus facilement que celle des dérivés dicyanométhylures correspondants et c'est pourquoi nous avons essayé de les utiliser comme amorceurs de polymérisation.

Les N-oxydes ont déjà été employés en polymérisation dans :

I.1. DES REACTIONS NON PHOTOCHEMIQUES :

Des dérivés N-oxydes ont été utilisés comme amorceurs de polymérisation radicalaire, en absence de radiation. Ces travaux portent sur les systèmes binaires N-N diméthylaniline N-oxyde avec quelques molécules électrophiles, comme l'anhydride benzoïque (1-4), le chlorure de p-toluène sulfonyle (5), des chlorosilanes (6) ou des sels métalliques (7) qui amorcent la polymérisation de dérivés vinyliques.

L'existence de complexes à transfert de charge radicalaire a été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (8).

De même, la polymérisation anionique de monomères vinyliques par un système pyridine N-oxyde/sodium a été entreprise (9).

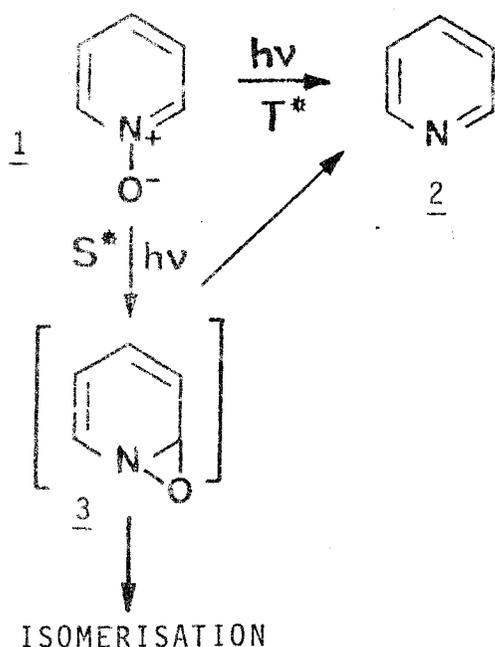
L'utilisation d'amine oxydes comme amorceurs de polymérisation a entraîné le dépôt de quelques brevets pour l'obtention de résines époxy (10,11, 12), de polyesters (13) et comme agent de vulcanisation (14). Ce sont des réactions purement thermiques.

I.2. DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES :

Les dérivés de la pyridine N-oxyde peuvent s'utiliser dans des réactions d'époxydation.

Certains auteurs utilisent l'atome d'oxygène libéré par irradiation ultra-violette de la pyridine N-oxyde pour former des époxydes par addition sur la double liaison du cis-2 butène. Ils obtiennent alors le cis et le trans 2-3-époxybutane (15).

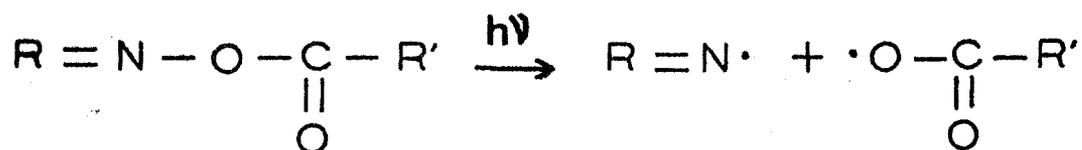
Les réactions photochimiques de dérivés aromatiques N-oxydes suggèrent la présence d'un intermédiaire non stable : l'oxaziridine pouvant provoquer la désoxygénation et qui intervient dans le processus de coupure de la liaison N-O :



Exemple : 1 : pyridine N-oxyde
2 : pyridine
3 : oxaziridine

Des dérivés analogues, mais stables, de ces composés ont été étudiés par Delzenne et utilisés pour photopolymériser des dérivés éthyléniques (16)(17). Par exemple, l'irradiation d'un oxaziridine tel que le 2 éthyl-3,3 pentaméthylène oxaziridine conduit en présence de Fe_{III} à la polymérisation.

La coupure de la liaison N-O est observée également dans des dérivés d'oximes. En irradiation ces derniers on provoque la formation de radicaux qui peuvent amorcer des polymérisations (18)(19) :



Réaction primaire lors de l'irradiation d'oximinocétone



Les réactions photoinduites de N-oxydes aromatiques en solution ont été étudiées par différents auteurs et plus particulièrement par le groupe de Buchardt à Copenhague, par celui de Kaneko à Tokyo et par celui de J. Streith à Mulhouse.

Les réarrangements obtenus à partir de N-oxydes aromatiques sont assez nombreux. La réaction de désoxygénation est cependant quasi-générale et a déjà été décrite dans les séries des N-oxydes de pyridine (20), quinoléine (21), isoquinoléine (22), phénanthridine (23), acridine (24), pyridazine (25), cinnoline (26), phtalazine (27), quinazoline (28), quinoxaline (29), purine (30) et pyrimidine (31).

La réaction de désoxygénation peut être directe ou peut passer par l'intermédiaire de l'oxaziridine. L'oxygène atomique libéré semble très réactif et peut arracher un proton benzénique facilement.

C'est cette oxygène atomique (oxène) qui provoque la réticulation de polymères et qui, pensons-nous, serait également à l'origine de la photopolymérisation des monomères en phase liquide.

II - PARTIES EXPERIMENTALES -

II.1. SYNTHESES :

a) Petites molécules :

. Pyridine N-oxyde : La pyridine N-oxyde est un produit commercial, elle est repurifiée par distillation sous pression réduite avant utilisation :

$$\lambda_{\max} = 265 \text{ nm} \quad \epsilon = 13\,500 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dans l'éthanol}$$

. Pyrazine mono N-oxyde : La pyrazine est chauffée avec l'équivalent de deux moles d'eau oxygénée à 30% dans 5 moles d'acide acétique glacial pendant 8 heures à 70°C. La moitié de la quantité d'eau oxygénée est additionnée au début, le reste 4 heures après. La solution est alors concentrée sous pression réduite jusqu'au tiers de son volume et diluée avec une quantité égale d'eau froide. La solution est rendue alcaline avec de la soude à 20%. On extrait alors l'amine avec du chloroforme. Après séchage de la phase organique, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu refroidi.

Les cristaux formés sont recristallisés dans le benzène (32) (Rdt = 55%) :

$$\lambda_{\max} = 214 \text{ nm} \quad \epsilon = 14\,200 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 263 \text{ nm} \quad \epsilon = 8\,950 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (éthanol)}$$

. Pyrazine 1-4-dioxyde : La pyrazine est chauffée à 70°C avec l'équivalent de 10 moles d'acide acétique glacial et 4 moles d'eau oxygénée à 30% ajoutées en deux fois, pendant 16 à 24 heures. La méthode de séparation décrite ci-dessus est appliquée pour purifier l'amine.

Les cristaux formés sont recristallisés dans le méthanol :

$$\lambda_{\max} = 222 \text{ nm} \quad \epsilon = 6050 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 302 \text{ nm} \quad \epsilon = 21900 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (éthanol)}$$

. Bromo-3 quinoléine 1-oxyde : La bromo-3 quinoléine (104g, 0,5 mole) est chauffée à 75°C avec 85 cc d'eau oxygénée dans 300 cc d'acide acétique glacial. L'acide acétique est enlevé du milieu par chauffage sous pression réduite, puis la réaction est menée pendant 12 heures.

On neutralise par une solution de carbonate de sodium, puis on ajoute 200 cc de chloroforme. On extrait la phase organique, puis après évaporation du chloroforme sous pression réduite on précipite dans 200 cc d'éther froid. On récupère par filtration la bromo-3 quinoléine 1-oxyde :

$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= 279 \text{ nm} & \epsilon &= 3400 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_{\max} &= 323 \text{ nm} & \epsilon &= 3250 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (eau + méthanol} \\ & & & \text{à 10\%)} \end{aligned}$$

. Méthode générale pour la N-oxydation : La méthode la plus générale de N-oxydation fait appel à l'utilisation de l'acide peracétique. Celui-ci est obtenu par irradiation d'eau oxygénée (30%) à l'acide acétique glacial.

La température peut varier de 20 à 90°C et la durée de la réaction de 3 à 24 heures. Nous avons travaillé le plus souvent à 70°C pendant une douzaine d'heures. A la fin de la réaction, l'excès d'acide peracétique est évaporé sous pression réduite. Le produit brut de la réaction est alors lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée qui est évaporée ensuite sous pression réduite à 450°C. Ceci afin d'éliminer toute trace d'acide.

On neutralise par une solution de carbonate de sodium et du chloroforme est ajouté. Après avoir agité le mélange, la phase organique est récupérée, puis séchée sur chlorure de calcium. La solution est filtrée, puis on évapore le chloroforme. Le solide récupéré est recristallisé dans l'acétate d'éthyle ou le benzène ou peut être distillé sous 1 mm de mercure.

b) Macromolécules :

Des polymères portant des groupements N-oxydes ont été également préparés. De tels polymères pouvant servir d'amorceurs macromoléculaires.

. Poly para N-diméthylamino styrène N-oxyde : Le poly para N-diméthylamino styrène (PDMAST) est préparé par polymérisation radicalaire du monomère correspondant à 70°C, en solution dans le dioxanne et en utilisant l'AIBN comme amorceur.

Le polymère est ensuite précipité dans l'isopropanol, filtré et séché.

La N-oxydation se fait, ici, par l'eau oxygénée dans un mélange chloroforme-méthanol à 60°C, pendant 15 heures. Pour 3g de polymère, on utilise 30 cc de chloroforme, 20 cc de méthanol et 7 cc d'eau oxygénée à 35% ajoutée en plusieurs fois.

Le chloroforme et le méthanol sont ensuite évaporés sous vide. La solution aqueuse de polymère est précipitée dans l'acétone. Le polymère est filtré, redissous, puis précipité une nouvelle fois.

$$\lambda_{\max} = 307 \text{ nm} \quad \epsilon = 260 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 260 \text{ nm} \quad \epsilon = 2460 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (méthanol)}$$

$$\text{I.R.} = 975 \text{ cm}^{-1} \text{ vibration de valence } \text{N}^+ - \text{O}^-$$

$$n_{\text{sp}} = 0,92 \text{ dl.g}^{-1} \text{ pour une concentration de 1\% de polymère non oxydé dans l'orthochlorophénol (OCP).}$$

. Polyméthyl-2 vinyl-5 pyridine N-oxyde : La polyméthyl-2 vinyl-5 pyridine (P2M5VP) est préparée également radicalairement à partir du monomère correspondant. Dans 70 cc de méthanol sous barbotage d'azote, on dissout 70g de monomère et 0,011 mole/l d'AIBN (température de réaction = 70°C, temps de réaction = 16 heures). On précipite dans l'eau le polymère brut, puis on filtre.

Le polymère est ensuite N-oxydé par l'acide peracétique à 75°C pendant 18 heures. On précipite le polymère dans l'acétone, plusieurs fois, pour le purifier.

$$\lambda_{\max} = 263 \text{ nm} \quad \epsilon = 8100 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\max} = 218 \text{ nm} \quad \epsilon = 14850 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (méthanol)}$$

$$n_{\text{sp}} = 0,76 \text{ dans OCP (solution à 1\%)}$$

. Polyvinyl-4 pyridine N-oxyde : La polyvinyl-4 pyridine N-oxyde (P4VPNO) est préparée par polymérisation radicalaire de la vinyl-4 pyridine (4VP), puis par N-oxydation par le mélange acide-acétique-eau oxygénée du polymère obtenu (33).

Solvant de polymérisation : méthanol

AIBN : $0,074 \text{ mole.l}^{-1}$

Température de polymérisation : 60°C

Durée de polymérisation : 16 heures

Précipitant : éther de pétrole

Température de N-oxydation : 70°C

Durée : 12 à 15 heures

Spectres d'absorption U.V. du P4VPNO :

$$\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm} \quad \epsilon = 12100 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 206 \text{ nm} \quad \epsilon = 11500 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (solvant eau)}$$

. Polyvinyl-4 quinoléine N-oxyde : La polyvinyl-4 quinoléine N-oxyde (P4VQNO) est préparée de façon analogue à partir de la vinyl-4 quinoléine (34).

Solvant de polymérisation : dioxanne

AIBN : $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$

T° polymérisation : 60°C pendant 30 heures

Précipitant : éther de pétrole

N-oxydation dans un mélange : 20 cc chloroforme, 40 cc acétonitrile, 5 cc anhydride acétique, 35 cc acide acétique.

T° de N-oxydation : 70°C

Durée de N-oxydation : 15 heures

$$\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm} \quad \epsilon = 9400 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm} \quad \epsilon = 9900 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm} \quad \epsilon = 14000 \text{ l.motif}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ (chloroforme)}$$

II.2. PURIFICATIONS :

Les monomères utilisés sont des produits commerciaux.

L'acrylamide est recristallisé dans l'acétate d'éthyle, filtré et séché sous vide et gardé dans un dessiccateur.

L'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle, le styrène sont lavés trois fois, par une solution de soude à 1% afin d'éliminer le stabilisateur.

Les monomères sont ensuite lavés à l'eau distillée et séchés sur chlorure de calcium. Une distillation sous pression réduite est effectuée, on recueille alors la fraction intermédiaire.

CHAPITRE III : R É F É R E N C E S

(DES PAGES 101 A 108)

- (1) M. IMOTO, T. SATO et K. TAKEMOTO
Makromol. Chem. 95, 117 (1966).
- (2) T. SATO, K. TAKEMOTO et M. IMOTO
Makromol. Chem. 104, 297 (1967).
- (3) T. SATO, K. TAKEMOTO et M. IMOTO
J. Macromol. Sci. Chem. 2, 69 (1968).
- (4) T. SATO et T. OISU
Makromol. Chem. 137, 43 (1970).
- (5) T. SATO, M. YOSHIOKA et T. OTSU
Makromol. Chem. 153, 47 (1972).
- (6) T. SATO, K. YAMADA, Y. YASUDA et T. OTSU
Résultats non publiés.
- (7) T. SATO et T. OTSU
Makromol. Chem. 125, 1 (1969).
- (8) T. SATO, S. KITA et T. OTSU
Makromol. Chem. 180, 1911-1916 (1979).
- (9) K. YAMAGUCHI, T. YOSHIDA et Y. MINOURA
J. of Polym. Sci. Polym. Chem. 10, 2501-2505 (1972).
- (10) S. SEARLESS
U.S. 3.239.535 (Cl. 260-313), Marsh 1968 - CA, 64, 17815 F.
- (11) J. FURUKAMA and all.
Japan 70.22.343 (Cl. 26 C 115-1), July 1970 - CA, 73, 88390 t.
- (12) A. KATZAKIAN, H. WEYLAND et R.B. STEELE
Ger. Offen 2 303 752 (Cl. B 01 j, C 08 g) Auguste 1973 - CA, 80,
P 4372 x.

- (13) N. HAYASHI, I. MORIYA, M. ABO et I. NISHIKAWA
Japan 71.26.337, July 1971 - CA, 76, 15218 v
- (14) G. KRAUS et K.W. ROLLMANN
U.S. 3.314.926 (Cl. 260-795), April 1967 - CA, 67, 12373 v.
- (15) T. FUJIO, K. MASAKI et I. TSUNEO
Kogyo Kagaku Zasshi 73 (12), 2655-7 (1970).
- (16) G.A. DELZENNE et U.L. LARIDON
Brit. 1.123.103, Auguste 1968 - CA, 69, 82312 q.
- (17) G.A. DELZENNE et U.L. LARIDON
Belg. 702.354, February 1968 - CA, 70, P 24600 s.
- (18) S.I. HONG, T. KUROSAKI et M. OKAWARA
Journal of Polymer Scien. Chemistry Ed., vol. 12, 2553-2566(1970).
- (19) G.A. DELZENNE, U.L. LARIDON et H. PEETERS
Europ. Polymer. Journ., vol. 6, 933-943 (1970).
- (20) N. HATA
Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 1440-1444 (1961).
- (21) O. BUCHARDT
Acta. Chem. Scand. 17, 1461 (1963).
- (22) M. ISHIKAWA, S. YAMADA et C. KANEKO
Chem. Pharm. Bull. Tokyo 13, 747 (1965).
- (23) E.C. TAYLOR et G.G. SPENCE
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1037 (1968).
- (24) M. ISHIKAWA, C. KANEKO et S. YAMADA
Tetrahedron Letters 4519 (1968).
- (25) P.L. KUMLER et O. BUCHARDT
J. Amer. Chem. Soc. 30, 5640 (1968).
- (26) W. HORSPOOL, J.R. RERSHAW et A.W. MURRAY
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 345 (1973).
- (27) O. BUCHARDT
Tetrahedron Letters 1911 (1968).
- (28) C. KANEKO et S. YAMADA
Tetrahedron Letters 5233 (1967).

- (29) G.W.H. CHEESEMAN et E.S.G. TÖRGS
J. Chem. Soc. C 157 (1966).
- (30) G.B. BROWN, G. LEVIN et S. MURPHY
Biochemistry 3, 880 (1964).
- (31) J. STREITH et P. MARTZ
Tetrahedron Letters 55, 4899 (1969).
- (32) B. KLEIN et J. BERKOWITZ
J. Am. Chem. Soc. 81, 4, 5160 (1959).
- (33) P.F. HOLT et E.T. NASRALLAH
J. Chem. Soc. (B), 233 (1968).
- (34) E. Sh. KAGAN et B.I. ARDASHEV
Khim. Geterotsikl. Soedin. 4, 701 (1967)
Chem. Abst. 68, 114408 y (1968).

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

III.1. MONTAGES OPTIQUES UTILISES :

a) Montage optique I :

Ce montage est identique à celui utilisé dans la partie photoréticulation (voir APPAREILLAGE, page 36).

La lampe utilisée est la lampe PHILIPS SP 500 à vapeur de mercure haute-pression, l'irradiation se faisant en lumière polychromatique.

Le banc optique est ici utilisé horizontalement pour des facilités de manipulation.

b) Montage optique II :

Nous utilisons le montage muni de la lampe Xénon 900 couplée au monochromateur (voir page 38) pour pouvoir irradier en lumière monochromatique.

c) Cellules d'irradiation :

Les cellules d'irradiation sont en verre pyrex ou en quartz d'une capacité de 18 ml (diamètre extérieur 21 mm, hauteur 65 mm) surmontées d'un tube pyrex de diamètre = 10 mm qui permet le passage d'un barreau aimanté et l'utilisation d'un capillaire afin de dégazer les solutions par barbottage d'azote.

Les cellules peuvent être dégazées sur une rampe à vide et ensuite scellées.

d) Porte-cellule :

Un porte-cellule muni d'un circuit d'eau, afin de thermostatier les solutions, a dû être confectionné. Celui-ci est en verre-pyrex et possède une fenêtre en quartz permettant le passage des ultra-violets.

L'ensemble est fixé sur le banc optique (voir figure 28).

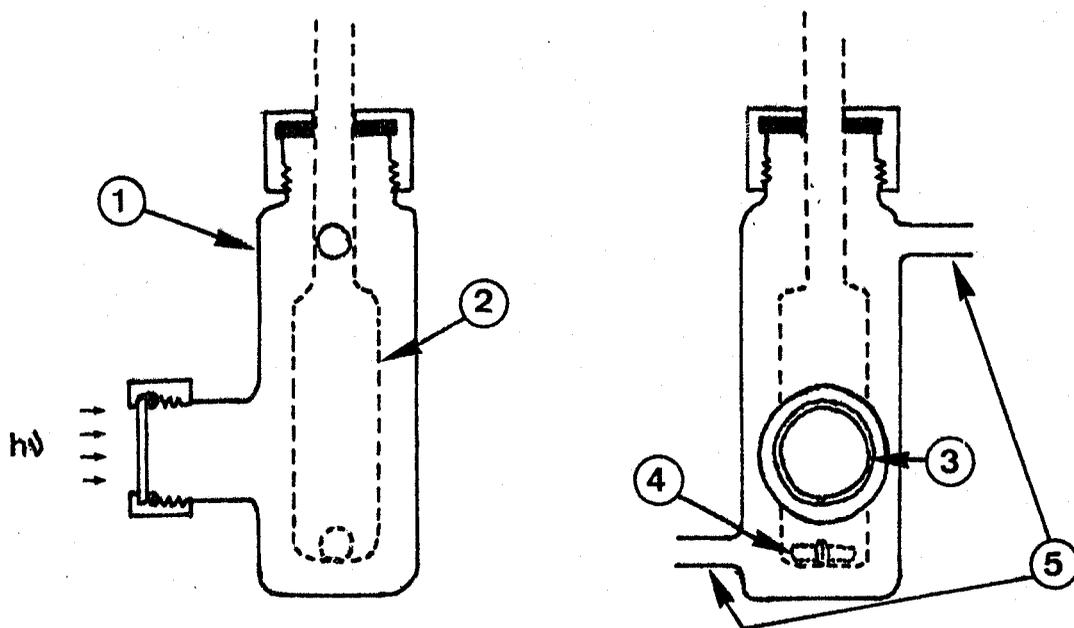


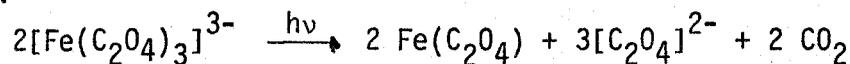
FIGURE 28 : Système d'irradiation

- (1) Porte-cellule
- (2) Cellule (18 ml)
- (3) Fenêtre en quartz diamètre = 2,2 cm, $S = 3,80 \text{ cm}^2$
- (4) Agitation magnétique
- (5) Circuit de thermostatisation

III.2. MESURE DE L'INTENSITE LUMINEUSE :

La mesure absolue de l'éclairement énergétique se fait à l'aide de la thermopile ou du radiomètre-photomètre décrit dans la première partie. On se place dans les mêmes conditions que celles de l'irradiation en mettant, devant le détecteur, un filtre à eau muni de fenêtre en quartz du porte-cellule à la cellule elle-même. L'actinométrie en phase liquide est utilisée pour les mesures relatives : le système d'Hatchard et Parker au ferrioxalate de potassium est utilisé. Son domaine d'utilisation est grande : 2500-4800 Å (1)(2).

Ce système est basé sur la réduction de décomposition à la lumière suivant l'équation :



a) Préparation du liquide actinométrique :

Trois volumes d'oxalate de potassium (1,5 M) sont ajoutés à un volume de chlorure ferrique (1,5 M), le mélange étant agité vigoureusement. Le ferrioxalate de potassium précipité est recristallisé trois fois à partir d'eau chaude. Les cristaux sont ensuite séchés : $K_3 Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.

Une solution 0,006 M est préparée dans 800 ml d'eau, 100 ml H_2SO_4 (1N) et complétée à un litre.

Une courbe de calibration est tracée pour les ions ferreux à l'aide de solutions :

- $0,4 \cdot 10^{-6}$ m/ml de Fe^{2+} dans 0,1 N H_2SO_4
- 0,1% de phénanthroline 1 : 10 monohydrate
- une solution tampon d'acétate de sodium (N) dans H_2SO_4 (N)

On mesure la densité optique des différentes solutions à 510 nm. La densité optique corrigée est reportée en fonction de la concentration en Fe^{2+} et nous obtenons alors une courbe de calibration.

b) Procédure pour les mesures (3) :

On irradie la solution pendant une période suffisante. A un volume V_2 de photolyte, on ajoute $V_2/2$ de solution tampon puis 2 ml de la solution de phénanthroline. Après 30 minutes, on mesure la D.O. à 510 μ .

La différence de D.O. par rapport à une solution non irradiée est reportée sur la courbe de calibration.

La quantité de (Fe^{2+}) formé est transformée en dose d'irradiation en utilisant le coefficient quantique donné :

$$I_0^i = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\phi \cdot t (1 - 10^{-\epsilon[A]l})} \text{ quanta/sec.} \quad (4)$$

n : nombre de molécules formées pendant le temps t d'irradiation

ϕ : le rendement quantique du produit formé

$(1 - 10^{-\epsilon[A]l})$: fraction de lumière incidente absorbée par l'actinomètre

$[A]$: concentration du complexe

l : longueur de la cellule en cm

ϵ : coefficient d'extinction molaire du complexe Fe^{2+} déterminé par calibration

Le nombre d'ions Fe^{2+} formés pendant la photolyse ($n_{\text{Fe}^{2+}}$) peut être calculé en utilisant la formule :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \cdot 10^{20} V_1 V_3 \log_{10}(I_0/I)}{V_2 l \epsilon}$$

où V_1 = volume de solution irradiée (ml)

V_2 = volume de la prise pour analyse (ml)

V_3 = volume final dilué (ml)

$\log(I_0/I)$ = mesure à 5100 Å de la densité optique

La valeur de l'intensité lumineuse I_0^i sera donnée en quanta/min. ou en Einstein/min. en division par \mathcal{S} .

IV - METHODES DE MESURES ET TECHNIQUES UTILISEES EN PHOTOPOLYMERISATION

IV.1. PREPARATION DES SOLUTIONS A POLYMERISER :

Les photopolymérisations sont faites soit en tubes scellés, soit en tubes ouverts.

a) En tube scellé :

La solution de monomère et d'amorceur est placée dans une cellule pyrex ou quartz/pyrex. La solution est gelée à la température de l'azote liquide et on applique un vide poussé. Quand le vide est établi, on laisse revenir à la température ambiante. Après trois cycles identiques, le dégazage est terminé et l'on procède au scellement. Après irradiation, la totalité de la solution polymérique est alors précipité, filtrée, lavée et séchée. On pèse ensuite la quantité de polymère formée.

b) En tube ouvert :

La solution est alors dégazée par un barbotage d'azote. Cette technique permet d'éliminer en grande partie l'oxygène de la solution. Le barbotage de gaz inerte se fait pendant 15 minutes avant l'irradiation et se pour-

suit au cours de la photoréaction.

Ceci permettant de suivre l'évolution, en fonction du temps, de la réaction par l'intermédiaire de prises d'essai, les mesures se font alors généralement par gravimétrie.

IV.2. MESURE DE LA CONCENTRATION DU POLYMERE FORME :

a) Par densimétrie :

L'étude de la polymérisation photochimique se fait souvent à l'aide d'un dilatomètre. Le taux de polymérisation, suivi en fonction de la contraction du mélange, dépend également de la densité de ceux-ci.

Nous avons donc pensé suivre la photopolymérisation par une méthode directe de mesure de densité, dans l'hypothèse que la différence entre la densité de la solution de monomère et celle du polymère soit relativement importante pour une même concentration. Cela ne pouvant se faire que si le polymère ne précipite pas dans le milieu où il se forme.

1° - Principe du densimètre [5] : Les mesures sont faites sur un appareil "PRECISION DENSITY METER DMA 02C". La mesure de la densité est déduite de la détermination de la fréquence de vibration d'un oscillateur excité électroniquement, dont la masse effective est composée de sa masse propre et de la masse du liquide qu'on y introduit.

L'oscillateur est formé par un tube en U creux. Les limites du volume occupé par la solution qui prend part aux oscillations sont maintenues constantes par un changement brusque dans la section du tube. Le système peut être décrit par le modèle simple du ressort pesant, de constante d'élasticité C et de masse m .

$$m = M_0 + dV$$

M_0 = masse effective de l'oscillateur vide

d = densité de la solution

V = volume de la solution

Si le système est en oscillation non amortie, sa fréquence de résonance f est donnée par :

$$2\pi f = \left(\frac{C}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{C}{M_0 + Vd}\right)^{1/2}$$

La période T est alors :

$$T = \frac{2\pi}{\left(\frac{M_0 + Vd}{C}\right)^{1/2}} = 2\pi \left(\frac{kVd + I_0}{C}\right)^{1/2}$$

où I_0 = moment d'inertie du tube vide

k = constante dépendant de la géométrie de l'oscillateur

$$\begin{aligned} \text{D'où :} \quad T^2 &= 4\pi^2 \left(\frac{kVd + I_0}{C}\right) \\ &= Kd + \frac{4\pi^2}{C} I_0 \end{aligned}$$

$$\text{avec} \quad K = \frac{4\pi^2}{C} kV$$

La densité est alors donnée par la relation :

$$d = \left(T^2 - \frac{4\pi^2}{C} I_0\right) \frac{1}{K}$$

La détermination de la constante K peut s'effectuer à l'aide de deux fluides de références, de densités d_1 et d_2 connues et de périodes de vibration correspondantes mesurées T_1 et T_2 :

$$T_1^2 - T_2^2 = K(d_1 - d_2)$$

La cellule est thermostatée à 25°C, la valeur de la constante K est déterminée à partir de la mesure des périodes de deux fluides de référence : l'air et l'eau :

$$K = \frac{d_{\text{eau}} - d_{\text{air}}}{T_{\text{eau}}^2 - T_{\text{air}}^2}$$

2° - Mode opératoire : Nous avons surtout utilisé l'acrylamide en tant que monomère en solution dans l'eau, pour l'étude densimétrique.

Le monomère et le polymère ayant l'avantage d'être solubles tout deux dans l'eau, les solutions sont filtrées sur filtre millipore, puis introduites dans la cellule de mesure à l'aide d'une seringue. Quand l'équilibre thermique est atteint, on procède à la mesure de la période.

Un programme de calcul de densité nous donne directement la valeur de chaque solution d'après la relation donnée ci-dessus.

3° - Courbe d'étalonnage : Nous avons tracé la masse volumique en fonction du pourcentage de monomère ou de polymère pour une concentration totale constante, c'est-à-dire $C_M + C_P = \text{cst.}$

Nous constatons que la variation de la masse volumique est linéaire donc proportionnelle au pourcentage de polymère dans le milieu.

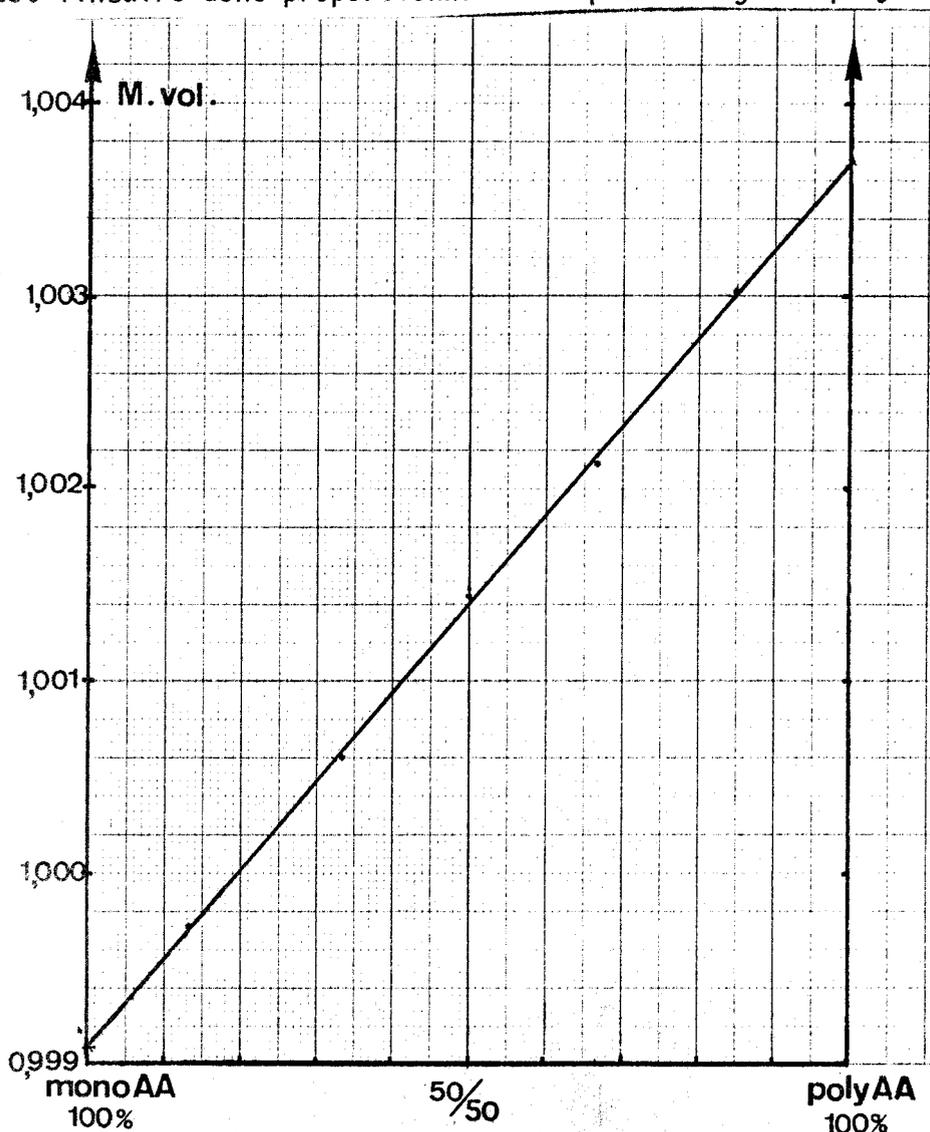


FIGURE 29 : Courbe expérimentale de la variation de la masse volumique en fonction de la composition du milieu acrylamide/polyacrylamide dans l'eau.

($C_{\text{total}} = \text{Const.} = 500 \text{ mg dans } 20 \text{ ml H}_2\text{O}$)

4° - Loi en fonction des concentrations : Nous pouvons établir une relation en fonction de la concentration des constituants, utilisés en photopolymérisation en phase liquide, dépendant des densités.

Une solution, comprenant un monomère (m) et un amorceur (i) dissout dans un solvant, va polymériser au fur et à mesure de son irradiation (réaction radicalaire).

A un temps t donné, au cours de la photopolymérisation, la densité de la solution ρ peut s'écrire :

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m C_m + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p C_p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_i C_i$$

ρ_0 = densité du solvant

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m$ = l'incrément de densité du monomère

C_m = concentration du monomère en g/ml

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p$ = l'incrément de densité du polymère

C_p = concentration du polymère en g/ml

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_i$ = l'incrément de densité de l'initiateur

C_i = concentration de l'initiateur en g/ml

La concentration en monomère est fixée par les conditions opératoires initiales.

Au cours de la polymérisation, la somme des concentrations monomère + polymère est constante.

D'où :

$$C_M + C_P = C_0$$

D'après la relation précédente et en remplaçant C_M par la valeur $C_0 + C_P$, nous obtenons :

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m [C_0 - C_P] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p C_P + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_i C_i$$

On pose que : $\rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_i C_i = \text{constante} = A$

En effet, la densité du solvant ne change pas et au cours de l'irradiation nous supposons que l'incrément de densité et la concentration de l'amorceur n'évoluent pas. On est obligé de supposer que les produits formés par photolyse de l'amorceur possèdent un incrément de densité voisin. On introduit ici une faible erreur systématique. De plus, la concentration C_i d'initiateur, qui est de l'ordre de 1% par rapport à celle du monomère de départ, peut être négligée. Cette valeur étant dans la limite de la précision de nos mesures.

D'où :

$$\rho_t = A + C_p \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p - \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m \right] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m C_0$$

au temps $t = 0$, nous avons $C_0 = C_m$ et : $\rho_{t_0} = A + \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m C_0$

La mesure de la différence de densité en fonction du temps d'irradiation peut donc s'écrire :

$$\Delta \rho = \rho_t - \rho_{t_0}$$

avec ρ_t = densité au temps t

ρ_0 = densité au temps $t = 0$

$$\Delta \rho = C_p \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p - \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m \right]$$

et

$$C_p = \frac{\Delta \rho}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_p - \left(\frac{\partial \rho}{\partial C}\right)_m}$$

Nous obtenons directement la concentration en polymère en mesurant $\Delta \rho$, car les incréments de densité peuvent facilement être calculés

5° - Cas de l'acrylamide :

L'incrément de densité du monomère ou du polymère dans l'eau s'obtient par le calcul de la pente de la courbe masse volumique en fonction de la concentration (figure 30 et figure 31).

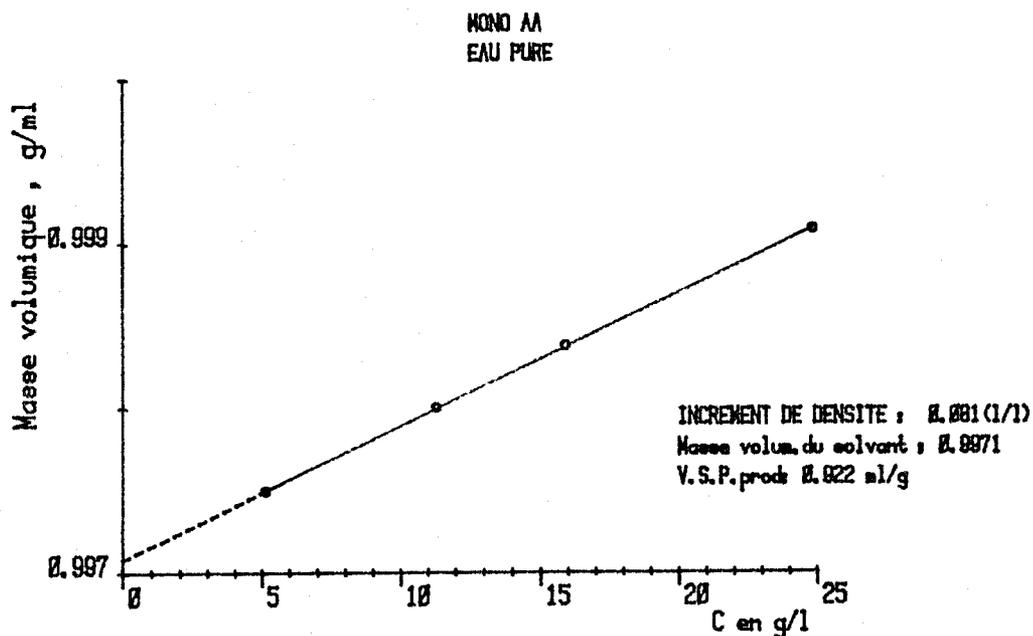


FIGURE 30 : Variation de la masse volumique en fonction de la concentration en acrylamide.

Calcul de l'incrément de densité $(\frac{\partial \rho}{\partial C})_m$

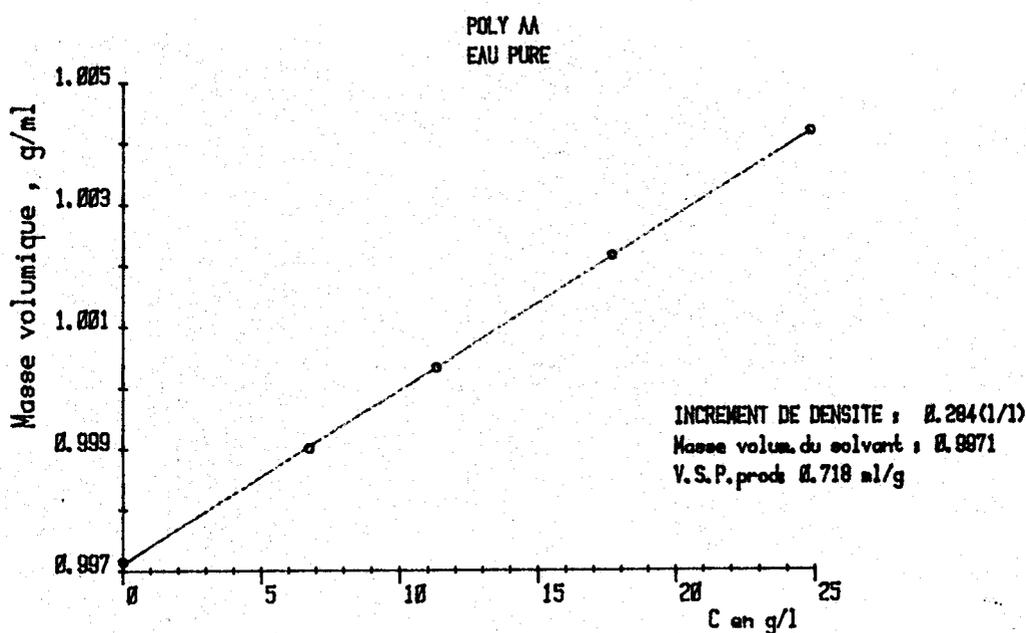


FIGURE 31 : Variation de la masse volumique en fonction de la concentration en polyacrylamide.

Calcul de l'incrément de densité $(\frac{\partial \rho}{\partial C})_p$

Nous obtenons :

$$C_p = \frac{\Delta \rho}{0,284 - 0,081} \times 10^3$$

$$C_p = \frac{\Delta \rho}{0,203} \times 10^3 \text{ en mg/ml}$$

b) Par dosage de l'acrylamide (6)(7) :

La détermination des doubles liaisons par iodométrie peut être employée.

Des prélèvements de solutions d'acrylamide sont faits lors de la réaction de polymérisation. Ceci sont transférés dans des flacons de 500 cc.

A ces prises sont ajoutés 25 cc de solution de bromure-bromate (solution contenant 5,58g de bromate de potassium et 20g de bromure de potassium par litre) et 10 cc d'acide sulfurique 2N.

Pour éviter les pertes de brôme, la pression dans les flacons était réduite lentement par refroidissement jusqu'à ce que les produits soient absorbés.

Les solutions sont laissées dans le noir pendant 20 minutes et agitées fréquemment.

25 cc d'iodure de potassium à 20% étaient ensuite additonnés en utilisant la même méthode de refroidissement.

L'iode était ensuite dosée avec une solution de thiosulfate de sodium préalablement titrée. Un dosage à blanc est fait pour le temps $t = 0$; On détermine le pourcentage de monomère par la formule :

$$\% = \frac{N(V_2 - V_1) M}{20.W}$$

où N = normalité de la solution de thiosulfate de sodium

V_1 et V_2 = volumes de thiosulfate de sodium utilisé au temps $t = 0$ et à différents temps (cc)

M = poids moléculaire de l'acrylamide (g)

W = poids de l'échantillon (g)

c) Par gravimétrie :

C'est la méthode utilisée pour des taux de conversion souvent supérieurs à 10%. Elle consiste à suivre la polymérisation du monomère par détermination de la masse de polymère obtenue par pesée.

Pour des solutions concentrées, on peut descendre en-dessous de 10% de monomère converti.

IV.3. MESURE DE VISCOSITE :

La viscosité inhérente η_{inh} de polymère dans certaines conditions est mesurée lorsque cela est possible.

Nous avons :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{C}$$

C : concentration de la solution de polymère en g pour 100 cm³

t : temps d'écoulement de la solution

t₀ : temps d'écoulement du solvant pur

B) ÉTUDE GÉNÉRALE DE LA PHOTOPOLYMÉRISATION

I - MISE EN EVIDENCE DE LA PHOTOPOLYMERISATION -

I.1. AMORCAGE PAR DIFFERENTS N-OXYDES :

Une solution de monomère et d'amine N-oxyde est placée dans un ballon de 100 cc.

Le contenu du ballon est ensuite dégazé pendant 30 minutes à 1 heure par un barbotage rapide d'azote.

L'exposition à la lumière de ce ballon se fait par le col supérieur (rôdage 29/32) au moyen du montage I utilisant la lampe Philips SP 500 moyenne pression de mercure.

Le faisceau de lumière est rendu parallèle par réglage de la position des deux lentilles de quartz.

La photopolymérisation se fait à température ambiante et l'on maintient pendant l'irradiation un léger courant d'azote à la surface de la solution qui est agitée magnétiquement.

Le polymère obtenu est précipité dans un non solvant (méthanol), la masse de polymère obtenue nous donne le taux de conversion.

D'après le tableau XII, les amines N-oxydes amorcent la polymérisation de l'acrylamide par réactions radicalaires.

Le polymère ainsi formé est soluble dans le milieu, sauf dans le cas où l'amorceur est la pyrazine di-N-oxyde, nous constatons la formation de gels insolubles.

Amine testée	Masse d'amine en mg	Masse de polymère en g	Taux de conversion en %	n_{inh} du polymère
Pyridine N-oxyde	50	1,0	20	3
Pyrazine di N-oxyde	30	1,2	25	2,6
Bromo-3 quinoléine N-oxyde	118	3,7	75	1,1
Sans initiateur	-	-	0	-

TABLEAU XII : Mise en évidence de la photopolymérisation de l'acrylamide (5g) par des amines N-oxyde (environ 10^{-2} mole/litre) dans l'eau distillée (40 ml).

Intensité lumineuse à la surface de la solution :
 $I = 0,15 \text{ W/cm}^2$ (lampe SP 500)

Temps d'irradiation : 2h30

n_{inh} mesurée pour une solution de polymère à 0,5% et de nitrate 1N dans l'eau.

I.2. AVEC DIFFERENTS MONOMERES VINyliques :

Toujours dans les mêmes conditions que précédemment, différents monomères vinyliques sont utilisés.

Cette généralisation a été faite suivant deux conditions expérimentales :

- La solution à polymériser comprend 40 cm^3 d'eau, 10^{-2} mole/l environ de bromo-3 quinoléine N-oxyde et 5g de monomère. Dans le cas de l'acide acrylique, le monomère est soluble dans l'eau ; dans le cas du méthacrylate de méthyle et du styrène, qui ne sont miscibles à l'eau, la photopolymérisation a lieu en suspension.

- La photopolymérisation se fait dans le monomère pur avec environ 10^{-2} mole/l de bromo-3 quinoléine N-oxyde.

Monomère	Amine oxyde en mole/l	Conditions expérimentales	Masse de polymère en g	Taux de conversion en %	η_{inh} du polymère
Acide acrylique	$1,3 \cdot 10^{-2}$	soluble dans l'eau	3	60	1,0 éthanol
Méthacrylate de méthyle	$1,3 \cdot 10^{-2}$	en suspension dans l'eau	1,1	23	0,27 benzène
Styrène	$1,3 \cdot 10^{-2}$	en suspension dans l'eau	0,4	8	
Méthacrylate de méthyle 10g	$1,7 \cdot 10^{-2}$	monomère pur	1,9	20	0,18 benzène
Styrène 15g	$1,7 \cdot 10^{-2}$	monomère pur	≈ 0,5	4	

TABLEAU XIII: Généralisation à d'autres monomères vinyliques de la photopolymérisation par amine N-oxyde.
 $I = 0,15 \text{ W/cm}^2$ à la surface de la solution (lampe SP 500 Philips) ; temps d'irradiation : 2h30
 η_{inh} mesurée pour une solution à 1%

I.3. GENERALISATION AUX POLYMERES D'AMINES N-OXYDES :

La solution à polymériser contient 5g d'acrylamide, environ 10^{-2} mole/litre de polymère N-oxyde et 40 cm^3 d'eau.

Photoamorceur	Masse en mg	Masse de polymère en g	Taux de conversion en %
P4VPNO	64	2,2	45
P4VQNO	90	1,5	30
PDMASTNO	77	0,7	14
P2M5 VPNO	70	0,5	10

TABLEAU XIV : Photopolymérisation amorcée par des polymères d'amines oxydes.

$I = 0,15 \text{ W/cm}^2$ à la surface de la solution

SP 500 Philips

Temps d'irradiation : 150 min.

Température : 20°C

Remarques : La P4VQNO est peu soluble dans l'eau, moins de la masse indiquée est dissoute. Le polymère obtenu est un gel insoluble et transparent.

En choisissant un composé N-oxydé approprié comme amorceur, nous pouvons alors photopolymériser des dérivés vinyliques.

II - ETUDE DE LA PHOTOPOLYMERISATION -

L'acrylamide est un monomère particulièrement intéressant en photopolymérisation en phase aqueuse. Les raisons en sont principalement ses propriétés de solubilité, sa constante de propagation intéressante et son utilisation dans des émulsions photographiques.

II.1. VARIATION DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DE LA NATURE DES N-OXYDES UTILISES :

Différents N-oxydes solubles dans l'eau sont utilisés pour suivre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation, l'irradiation se faisant en lumière chromatique. (Figure 32)

Nous constatons que la bromo-3 quinoléine N-oxyde est l'amorceur le plus efficace pour la polymérisation en phase aqueuse de l'acrylamide. Le taux de conversion est proche de 90% après 200 mn d'irradiation. Il faut cependant remarquer que le domaine d'absorption des dérivés de la pyridine-N-oxyde est proche de celui de l'acrylamide (270 nm) et qu'une partie importante de la lumière est donc absorbée par le monomère.

II.2. AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE :

Les amorceurs sont dissous dans le monomère, la polymérisation se faisant en masse. On suit alors le taux de conversion par méthode gravimétrique en précipitant le polymère formé dans le méthanol. (Figure 33).

L'amorçage de la polymérisation par la bromo-3 quinoléine N-oxyde pour le méthacrylate de méthyle est le plus efficace comme dans le cas de l'acrylamide.

II.3. COMPARAISON AVEC LES N-OXYDES UTILISES EN PHOTO-RETICULATION :

L'irradiation des films de polymères contenant des molécules libres d'amines N-oxyde a été entreprise au laboratoire en utilisant le test de "Photo-resist", décrit dans la première partie (8).

Les polymères utilisés pour le test sur plaques bismuthées sont le 1-4 trans polyisoprène (PI) et la polyvinyl-3 pyridine (P4VP) dans respectivement le chloroforme et le méthanol comme solvant de développement.

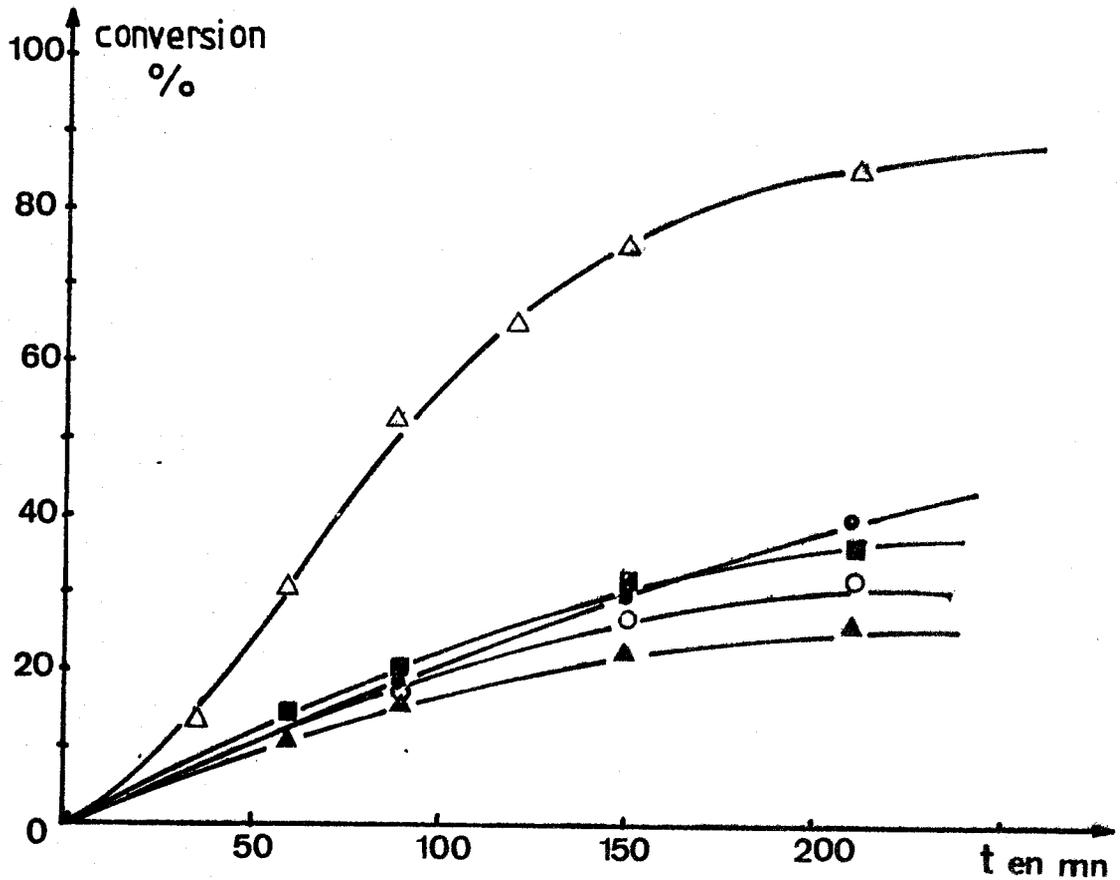


FIGURE 32 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation

[Acrylamide] = 1,75 mole/l

[Amorceur] = 10^{-2} mole/l

Intensité relative = $0,15 \text{ W/cm}^2$ (SP 500 Philips)

Température = 20°C

△ : Bromo-3 quinoléine N-oxyde

● : Triméthylène di Pyridine di N-oxyde

■ : Pyrazine di N-oxyde

○ : 2-2' dipyridinyl di N-oxyde

▲ : Pyridine N-oxyde



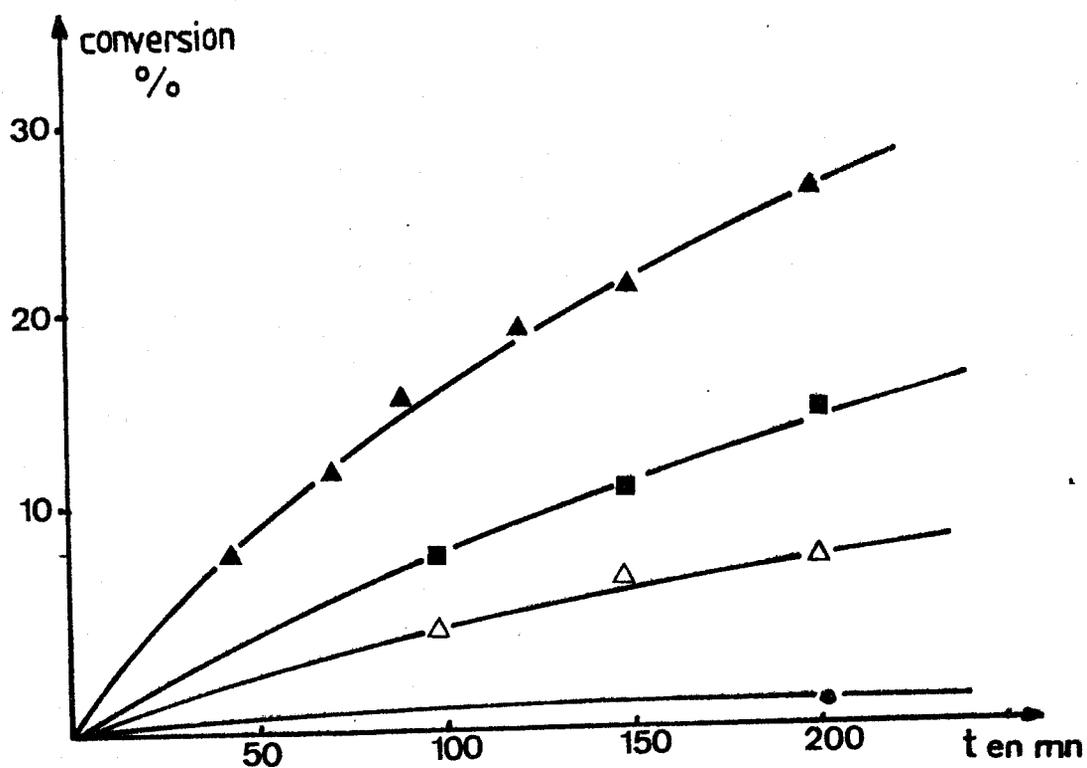


FIGURE 33 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation
[MMA] = 10 cc
[Amorceur] = $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l
Intensité relative = $0,10 \text{ W/cm}^2$ (SP 500 Philips)
Température = 20°C

- ▲ : Bromo-3 quinoléine N-oxyde
- : Bromo-3 isoquinoléine N-oxyde
- Δ : Pyrazine mono N-oxyde
- : MMA seule



Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Polymère	Amine N-oxyde testée	Moles d'amine N-oxyde pour 500 mg de polymère	Sensibilité $\text{Joule}^{-1} \text{cm}^2$
PI (50 mg)	. Pyridine N-oxyde	0,32	0,017
	. Méthyl-4 pyridine N-oxyde	0,32	< 0,003
	. Cyano-2 pyridine N-oxyde	0,32	0,018
	. Quinoléine N-oxyde	0,33	< 0,003
	. Bromo-3 quinoléine N-oxyde	0,33	0,050
P4VP (50 mg)	. Para N,N diméthyl aniline N-oxyde hydraté	0,53	0,011
	. Triémthylamine N-oxyde hydraté	0,52	< 0,005
	. Pyrazine di N-oxyde	0,53	0,033

TABEAU XV : Photosensibilité de films composés de mélange polymère amine N-oxyde
Sensibilité déterminée par le test de "photoresist" à la lumière d'une lampe SP 500 Philips (250 nm - 800

D'après les valeurs du tableau, en photoréticulation la bromo-3 quinoléine N-oxyde est l'amine N-oxyde qui donne le meilleur résultat. Ceci est donc en accord avec les mesures en photopolymérisation de l'acrylamide et du méthacrylate de méthyle.

Ceci est certainement dû à une bonne photoréactivité et à son large spectre d'absorption :

$\lambda_{\max} = 251$	$\epsilon = 33.100 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\lambda_{\max} = 327$	$\epsilon = 9.500 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\lambda_{\max} = 342$	$\epsilon = 8.300 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\lambda_{\max} = 358$	$\epsilon = 7.150 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dans le chloroforme

Cependant, d'autres N-oxydes ont été testés en photopolymérisation en phase liquide avec l'acrylamide comme monomères, entre autres :

- la méthyl-4 pyridine N-oxyde
- la cyano-2 pyridine N-oxyde
- la phényl-9 acridine N-oxyde
- l'acridine N-oxyde
- l'hydrate de triméthyl amine N-oxyde
- l'acétone de Michler di N-oxyde
- la quinoléine N-oxyde

Ces N-oxydes n'ont pas, ou peu, formé de polymère quand ils ont été employés.

En comparant la réactivité en photopolymérisation et la sensibilité des N-oxydes testés en utilisant le test de "photoresist" (tableau XV), nous en concluons que les amorceurs sont généralement efficaces quand leur sensibilité est supérieure à $0,010 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$, sauf peut-être pour la cyano-2 pyridine N-oxyde qui n'a pas donné de résultat satisfaisant en photopolymérisation.

La bromo-3 quinoléine N-oxyde, dont la sensibilité est la plus élevée : $0,05 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$, est nettement plus efficace.

La différence entre le spectre d'absorption de la quinoléine N-oxyde et de la bromo-3 quinoléine N-oxyde, dans le cas de la photopolymérisation ou dans celui de la photoréticulation, n'est pas suffisante pour expliquer le comportement très différent de ces amines.

La photoréactivité de la bromo-3 quinoléine N-oxyde, supérieure à celle de l'amine N-oxydé non halogénée, est peut-être due :

- soit à un effet d'atome lourd : la présence de l'atome de brome facilite, en effet, la conversion intersystème entraînant alors une augmentation de la durée de vie de l'état triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ qui est à l'origine des réactions photochimiques de ces N-oxydes,
- soit à une déshalogénéation : l'étude de la déshalogénéation de la bromo-3 quinoléine a été réalisée et montre que la réaction nécessite la présence de donneur d'électron ou de donneur de proton dans des conditions particulières : solvant basique, irradiation dans l'ultra-violet.

Avec l'acrylamide, la participation de la bromo-3 quinoléine à la photopolymérisation reste très faible.

L'irradiation d'une solution d'acrylamide en présence de bromo-3 quinoléine à 2% molaire nous donne, après 200 min., un faible taux de conversion inférieur à 1%.

L'effet de déshalogénéation, dans nos conditions de mesure, est donc faible.

L'effet d'atome lourd serait important et confirmerait la participation de l'état triplet excité de la molécule.

C) ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA PHOTOPOLYMÉRISATION

En polymérisation, la croissance d'une macromolécule se produit uniquement par fixation d'un monomère sur un centre actif. Il y a formation d'un nouveau centre actif, pouvant fixer une nouvelle molécule de monomère et ainsi de suite.

Comme toute réaction en chaîne, la polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique est essentiellement le résultat de trois processus : les réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison (10).

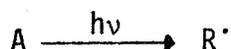
I - SCHEMA GENERAL DE LA REACTION DE PHOTOPOLYMERISATION -

I.1. SCHEME CINETIQUE :

a) Amorçage :

C'est la réaction de formation des radicaux libres. La lumière absorbée par l'amorceur amène celui-ci dans un état électronique d'énergie plus élevé. L'espèce excitée peut, soit se décomposer pour donner des radicaux actifs, soit interagir avec une autre espèce moléculaire et conduire également à des radicaux, comme c'est le cas par exemple dans la photosensibilisation à l'aide de colorants.

Dans notre hypothèse :



La vitesse de formation des radicaux sera proportionnelle à l'intensité I du rayonnement absorbé par l'amorceur.

La vitesse sera définie par :

$$v = \Phi_A \epsilon I[A]$$

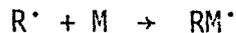
avec Φ_A : représentant le rendement en radicaux libres

I : l'intensité lumineuse incidente

$[A]$: concentration en amorceur

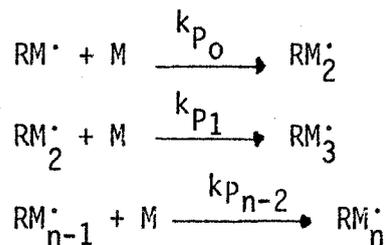
ϵ : coefficient d'absorption de l'amorceur

La radical peut alors se fixer sur le monomère en donnant un centre actif :

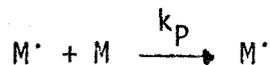


b) Propagation :

La propagation s'effectue ensuite par fixation successive du monomère sur les centres actifs :

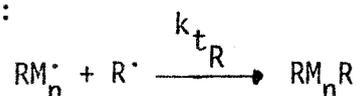


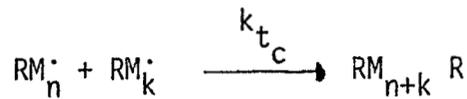
En admettant que la réactivité des radicaux portés par le monomère est indépendante de la masse moléculaire, on symbolise tous les centres actifs par M^{\cdot} et on écrit alors une seule équation de propagation :



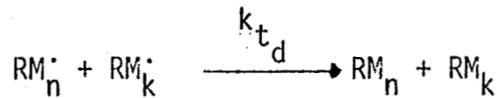
c) Terminaison :

Les réactions de terminaison détruisent les centres actifs et font décroître la vitesse de polymérisation. Ces destructions de centres actifs s'effectuent par réaction des radicaux entre eux. On peut avoir terminaison par combinaison des radicaux :





ou par dismutation :



I.2. ETAT STATIONNAIRE :

D'après l'hypothèse de l'état stationnaire, la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de disparition des centres actifs qui sont détruits par paires :

$$v_t = v_a = k_t [M^\cdot]^2$$

avec

$$k_t = k_{tR} + k_{tc} + k_{td}$$

d'où

$$M^\cdot = \left[\frac{v_a}{k_t} \right]^{1/2}$$

La vitesse de propagation est donc, dans les cas les plus courants où la concentration en monomère est très grande par rapport à la concentration en radicaux :

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M^\cdot] [M] = k_p \left[\frac{v_a}{k_t} \right]^{1/2} [M]$$

$$v_p = k_p \left[\frac{\phi_A \cdot \epsilon \cdot I}{k_t} \right]^{1/2} [A]^{1/2} [M]$$

La vitesse de polymérisation est donc dans ce cas proportionnelle à la concentration en monomère et à la racine carrée de la concentration en amorceur.

Nous avons donc suivi la polymérisation de deux monomères : le méthacrylate de méthyle et l'acrylamide en utilisant comme amorceur la bromo-3 quinoléine N-oxyde. La vitesse de polymérisation (appelée R_p) dépend donc des concentrations en amorceur, en monomère, de l'intensité lumineuse...

II - PHOTOPOLYMERISATION PAR LA 3BRQNO -

II.1. AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE :

a) Taux de conversion :

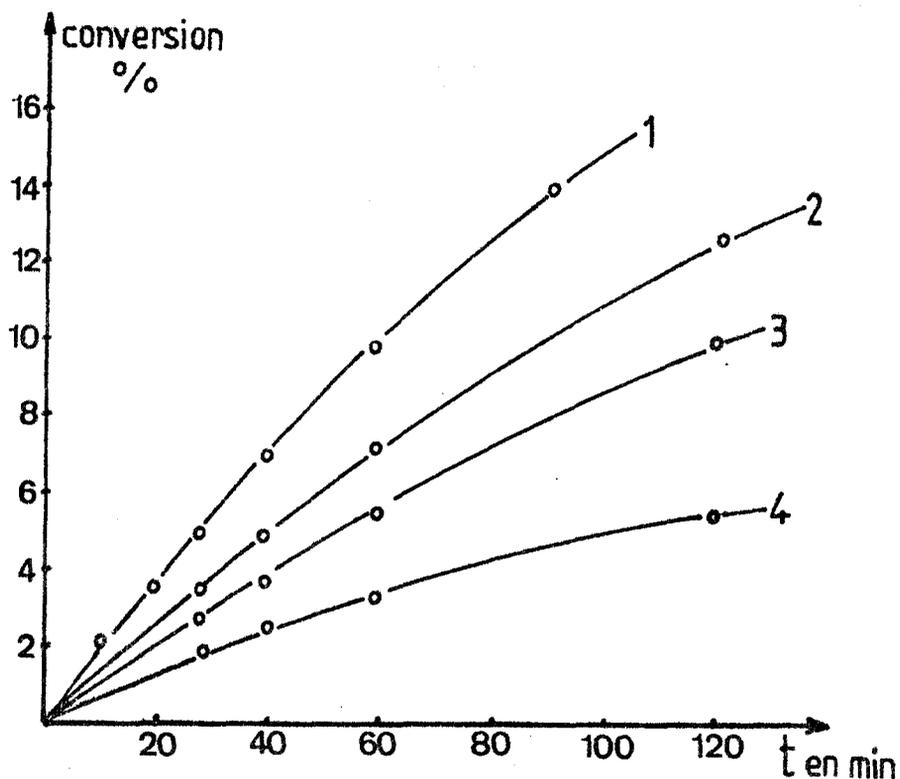


FIGURE 34 : Photopolymérisation du méthacrylate de méthyle à 20°C en masse (1) en solution dans le benzène (2-4).

Photoamorceur : la bromo-3 quinoléine N-oxyde

Intensité lumineuse : 0,10 W/cm²

Lampe SP 500 avec filtre UV (300-800 nm)

Dégazage sous vide

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 : MMA en masse (10 cc) | [A] = 2,0.10 ⁻² mole/l |
| 2 : MMA = 6,30 mole/l ⁻¹ | [A] = 1,34.10 ⁻² mole/l |
| 3 : MMA = 4,72 mole/l | [A] = 2,0.10 ⁻² mole/l |
| 4 : MMA = 3,15 mole/l | [A] = 3,52.10 ⁻² mole/l |

La figure 34 montre la variation du taux de conversion du MMA en fonction du temps dans des conditions différentes.

L'amorceur mis dans le monomère non dilué est le plus efficace.

b) Influence de la concentration en monomère :

L'influence de la concentration sur la vitesse de photopolymérisation du méthacrylate de méthyle est déterminée à concentration constante d'amorceur et à intensité lumineuse fixée.

L'irradiation est faite, dans des tubes scellés, en filtrant les ultra-violets.

3BrQNO mole.l^{-1}	MMA mole.l^{-1}	R_p $\text{mole.l}^{-1}.\text{mn}^{-1}$
$1.34.10^{-2}$	6,30	$6,85.10^{-3}$
$1,34.10^{-2}$	5,60	$5,92.10^{-3}$
$1.34.10^{-2}$	4,72	$4,89.10^{-3}$
$1,34.10^{-2}$	3,15	$3,07.10^{-3}$
$1,34.10^{-2}$	2,75	$2,78.10^{-3}$

TABLEAU XVI

D'après la figure 35, la concentration en monomère est proportionnelle au taux de photopolymérisation et l'ordre par rapport au MMA est donc voisin de l'unité.

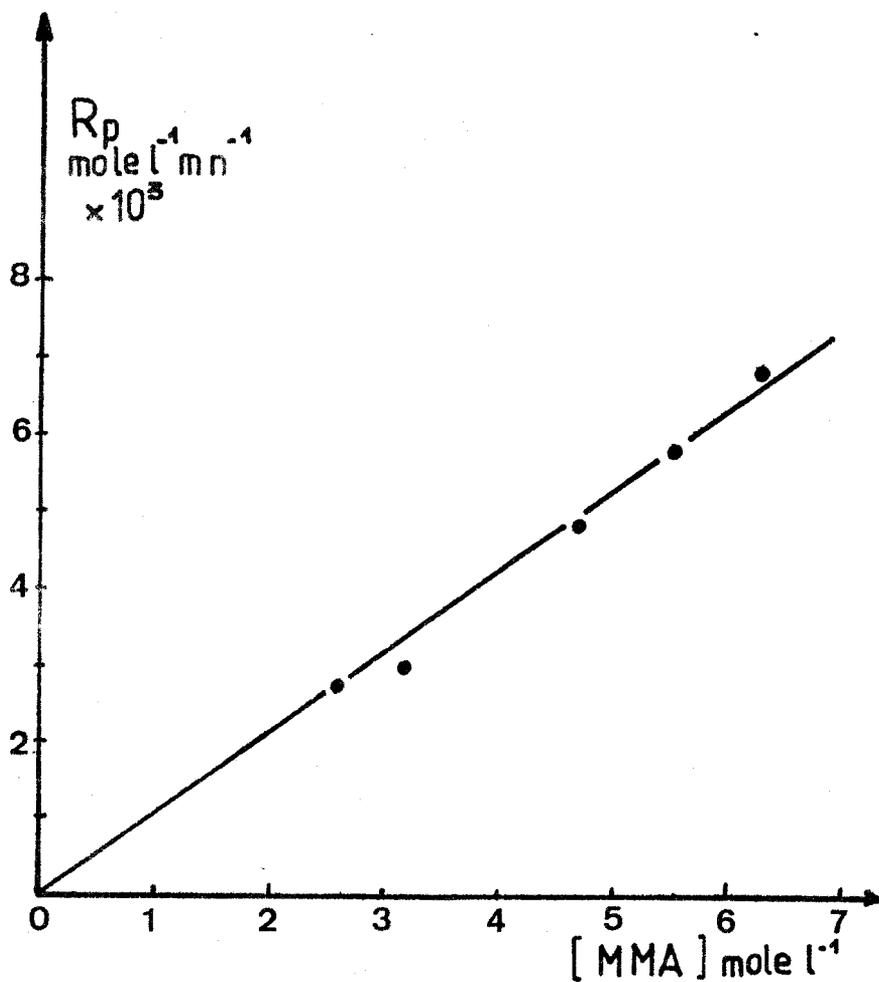


FIGURE 35 : Variation de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration de MMA à 20°C.

[Bromo-3 quinoléine N-oxyde] = $1,34 \cdot 10^{-2}$ mole/l

Intensité lumineuse = $0,10 \text{ W/cm}^2$

Lampe SP 500 : filtre U.V.



c) Influence de la concentration en amorceur :

L'influence de la concentration en amorceur sur la vitesse de photopolymérisation du MMA est déterminée à concentration de monomère constante.

3BrQNO mole.l ⁻¹	MMA mole.l ⁻²	R _p mole.l ⁻¹ .mn ⁻¹
0,64.10 ⁻²	4,72	3,62.10 ⁻³
1,34.10 ⁻²	4,72	4,89.10 ⁻³
2.10 ⁻²	4,72	5,93.10 ⁻³
3,52.10 ⁻²	4,72	8,40.10 ⁻³

TABLEAU XVII

La variation du taux de photopolymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en amorceur montre que l'ordre par rapport au [3BrQNO] est voisin de 0,50. Cela signifie que la terminaison de chaîne est un processus bimoléculaire (figure 36).

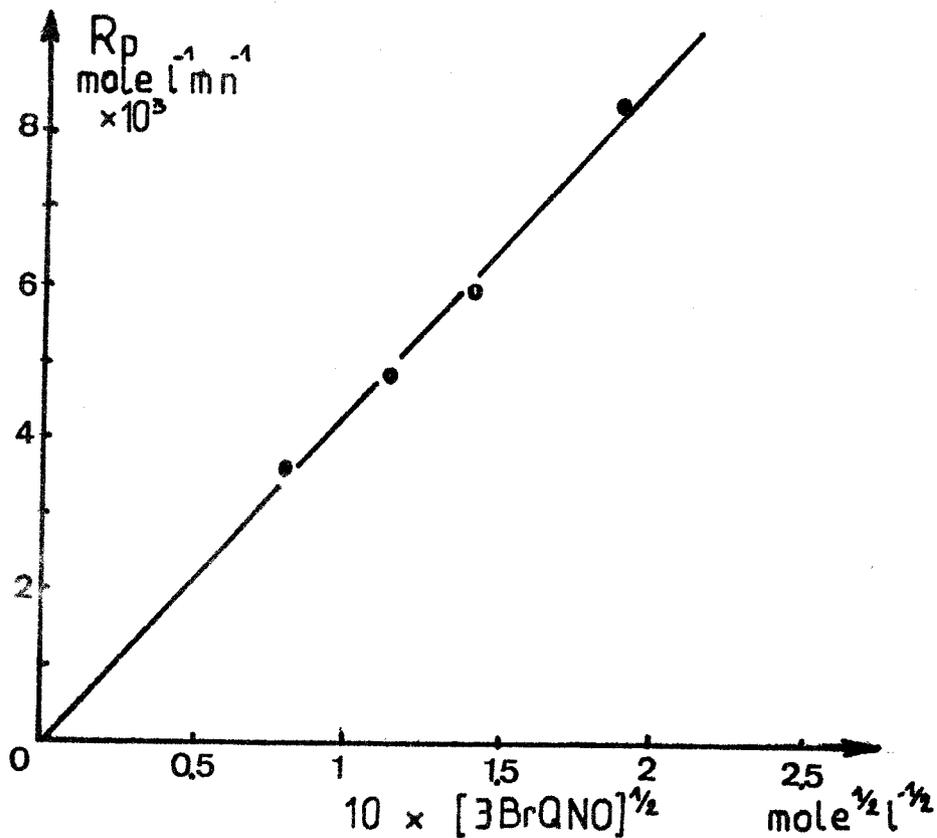


FIGURE 36 : Variation de la vitesse de polymérisation avec la concentration de 3BrQNO à 20°C [MMA] = 4,72 mole.l⁻¹
Intensité lumineuse : 0,10 W/cm²
Lampe SP 500, filtre U.V.



d) Influence de l'intensité lumineuse :

L'influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de polymérisation est déterminée à concentrations d'amorceur et de monomère constantes.

La variation de l'intensité est obtenue par déplacement de la cellule sur le banc optique. Le maximum d'intensité est pris comme référence 100 pour l'intensité lumineuse relative.

3BrQNO mole.l ⁻¹	MMA mole.l ⁻¹	Intensité relative	R _p mole.l ⁻¹ .mn ⁻¹
2.10 ⁻²	4,72	100	5,93.10 ⁻³
2.10 ⁻²	4,72	50	4,20.10 ⁻³
2.10 ⁻²	4,72	25	3,10.10 ⁻³

TABLEAU XVIII

D'après la figure 37, la pente de la droite est voisine de 0,50 (0,48). La vitesse de polymérisation dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Le résultat de ces mesures montrent que l'expression de la cinétique de photopolymérisation peut s'écrire :

$$R_p = k_p k_i^{1/2} k^{-1/2} [MMA]^1 [3BrQNO]^{1/2}$$

qui représente une cinétique classique en photopolymérisation.

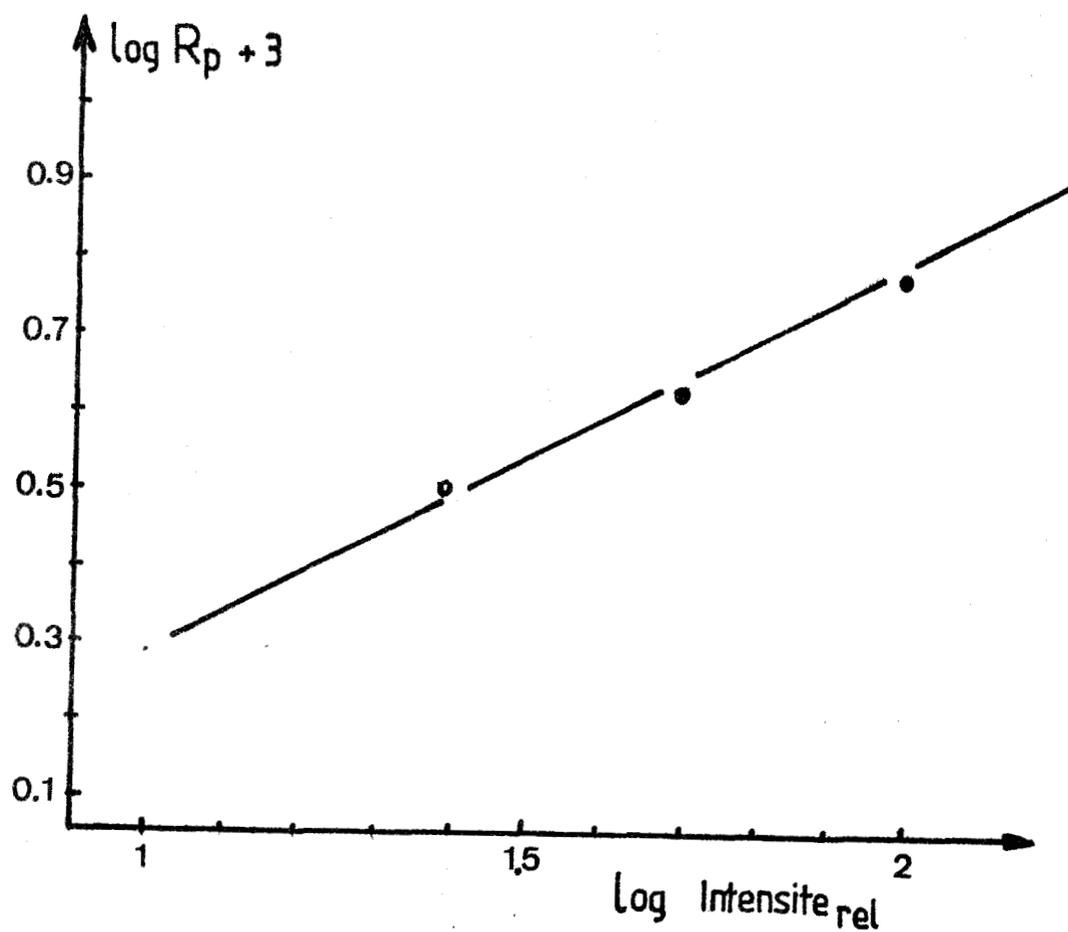


FIGURE 37 : Influence de l'intensité lumineuse sur le taux de photopolymérisation du MMA sensibilisé par la 3BrQNO à 20°C

$$[\text{MMA}] = 4,72 \text{ mole.l}^{-1}$$

$$[\text{3BrQNO}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$$



e) Viscosités :

Les viscosités intrinsèques des polymères sont mesurées dans le benzène à 30°C, par extrapolation de la viscosité réduite à concentration nulle :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta - \eta_0}{c} \right]$$

Les masses moléculaires moyennes du polyméthacrylate de méthyle sont calculées à partir de l'équation (11) :

$$[\eta] = 8,69 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0,76} \text{ à } 30^\circ\text{C avec } [\eta] \text{ en dl/g}$$

A mole.l ⁻¹ x 10 ⁻²	MMA mole.l ⁻¹	[η] dl/g	\bar{M}_n x 10 ⁻⁵	$\frac{1}{DP_n}$ x 10 ⁻³
1,34	6,30	0,540	0,98	1,01
1,34	5,60	0,421	0,71	1,41
1,34	4,72	0,350	0,55	1,80
1,34	3,15	0,241	0,34	2,94
1,34	2,75	0,205	0,27	3,65
0,64	4,72	0,437	0,74	1,34
1,34	4,72	0,350	0,55	1,80
2,00	4,72	0,267	0,39	2,57
3,52	4,72	0,215	0,30	3,30

TABEAU XIX : Variation des masses moléculaires moyennes en fonction des concentrations

La masse moléculaire moyenne augmente quand augmente la concentration en monomère et diminue quand l'amorceur est en quantité plus importante. Le nombre de radicaux étant plus élevé, les chaînes sont donc plus courtes (figure 38).

Le degré de polymérisation est égal au rapport de la vitesse de polymérisation par la somme des vitesses de formation de centres actifs non macromoléculaires, par amorçage ou par transfert :

$$DP_n = \frac{v_p}{v_a + v_{s_{\text{transfert}}}}$$

Le transfert à l'amorceur peut être négligé dans les concentrations utilisées. Le transfert au solvant est peu important dans le cas des hydrocarbures aromatiques (10). Le transfert au monomère peut être considéré :

$$DP_n = \frac{k_p [M][M^*]}{(\phi \epsilon I_0 k_p)^{1/2} [A]^{1/2} [M^*] + k_{t_{rm}} [M][M^*]}$$

la représentation de :

$$\frac{1}{DP_n} \text{ est fonction de } [A]^{1/2}, \text{ de } [M] \text{ et donne } \frac{k_{t_{rm}}}{k_p}$$

comme ordonnée à l'origine.

Compte-tenu de nos valeurs de $\frac{1}{DP_n}$ qui correspondent à des DP_n pas très grands, cette constante est faible ; ceci peut être dû aussi au fait que la distribution des masses peut être très large et très différente de celle avec laquelle la loi de viscosité a été établie.

La figure 38 montre les variations de $\frac{1}{DP_n}$ en fonction de la concentration en amorceur et en monomère qui obéissent à $\frac{1}{DP_n} \# k \frac{[A]^{1/2}}{[M]^1}$

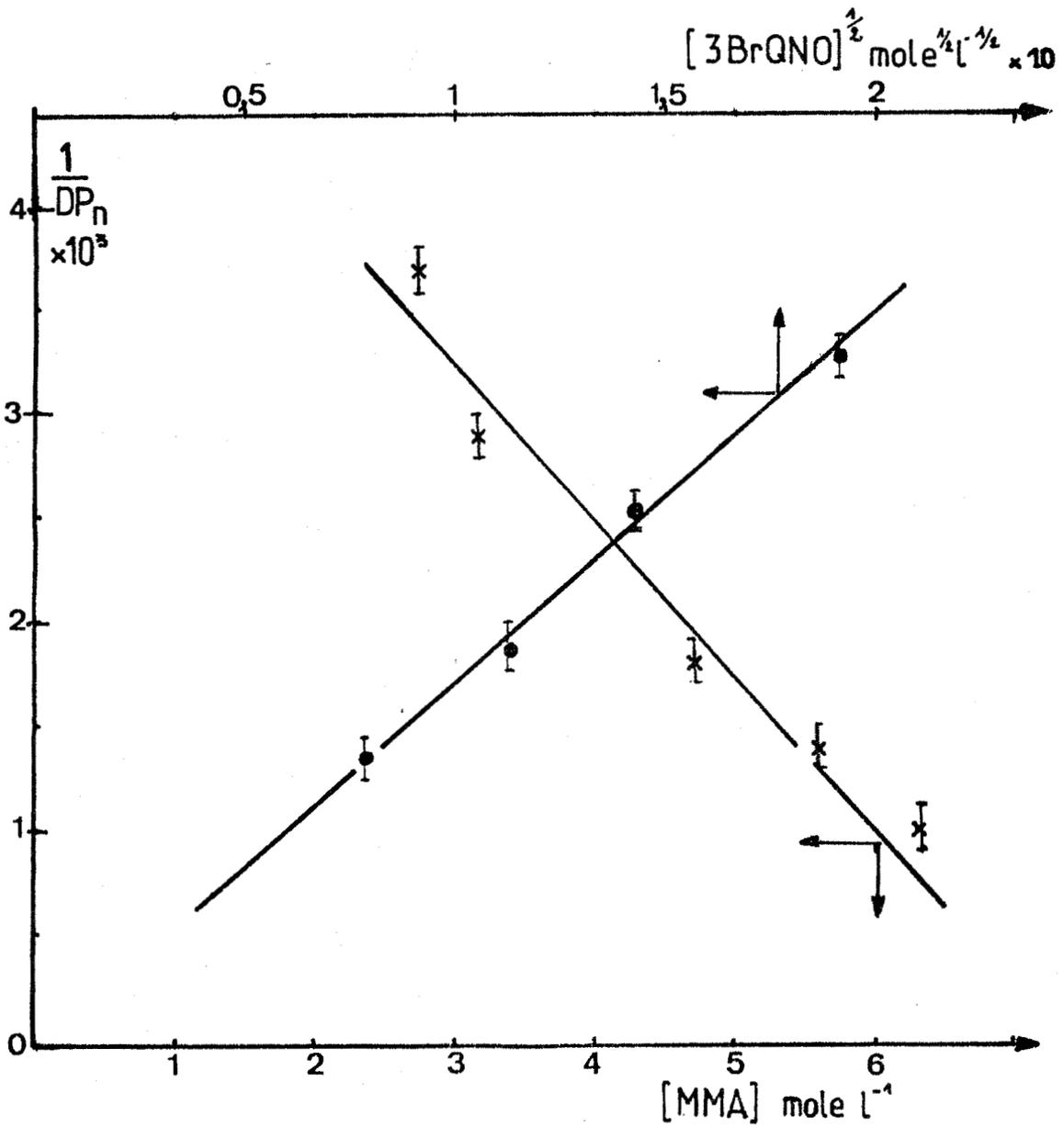


FIGURE 38 : Variation de $\frac{1}{DP_n}$ en fonction des concentrations du monomère et de l'amorceur.



II.2. AVEC L'ACRYLAMIDE :

Nous avons suivi la photopolymérisation de l'acrylamide par la 3BrQNO de deux façons :

- soit dans des tubes scellés préalablement dégazés sous vide poussé : le polymère formé est alors précipité dans un non solvant et pesé après irradiation ; le dégazage se faisant dans un mélange de solvants (éther monoéthylénique, de l'éthylène glycol/ eau 40%)
- soit dans des tubes ouverts munis d'un dégazage par barbottage d'azote : des prélèvements peuvent être effectués pour un dosage ou une étude densimétrique.

a) Irradiation sous vide :

1° - Influence de la concentration du monomère :

Cette influence est déterminée à concentration en amorceur constante et à intensité lumineuse fixée.

3BrQNO mole.l ⁻¹	AA mole.l ⁻¹	R_p mole.l ⁻¹ mn ⁻¹
$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,938	$2,75 \cdot 10^{-3}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,407	$4,42 \cdot 10^{-3}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,876	$5,89 \cdot 10^{-3}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,345	$7,41 \cdot 10^{-3}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,814	$8,44 \cdot 10^{-3}$
$1,4 \cdot 10^{-2}$	3,283	$9,58 \cdot 10^{-3}$

TABEAU XX

La concentration en monomère est proportionnelle au taux de photopolymérisation dans le domaine étudié ; l'ordre par rapport à l'AA est donc égale à l'unité.

Dans le cas où l'irradiation est faite en présence d'ultra-violet (montage I sous filtre U.V.), l'ordre par rapport au monomère reste voisin de l'unité :

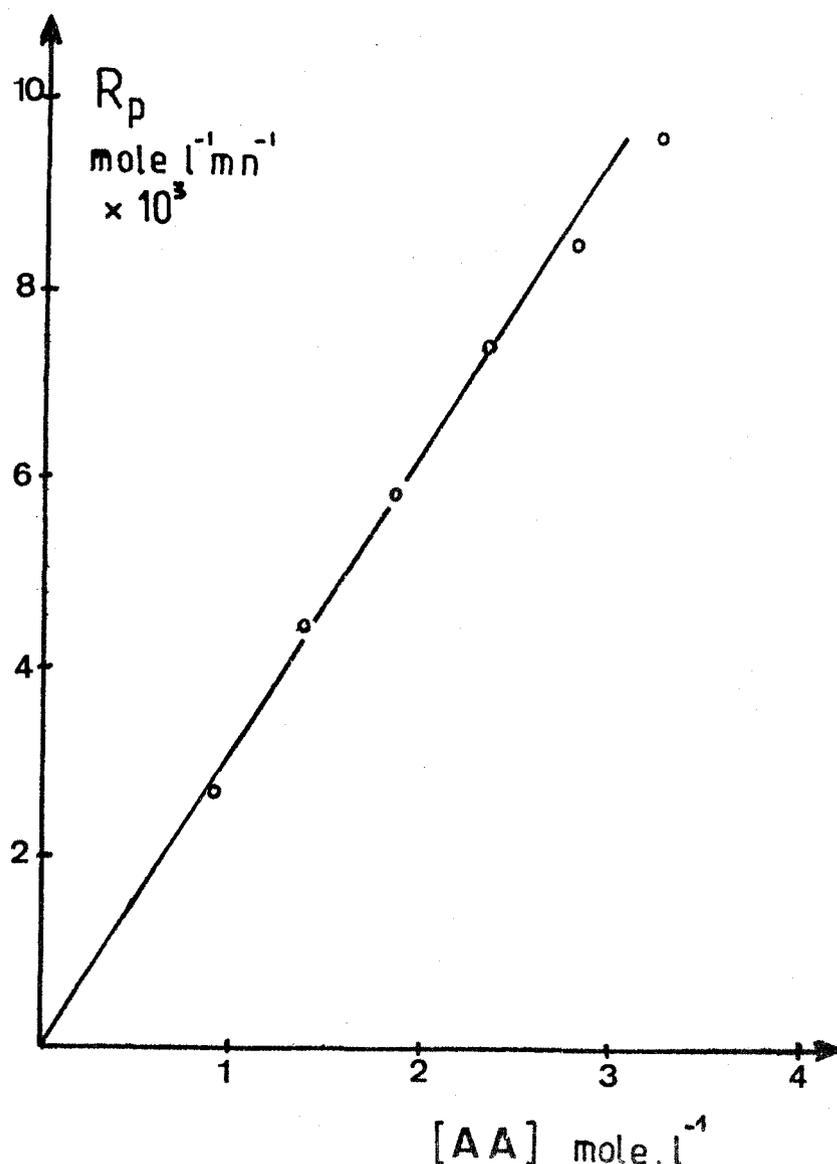


FIGURE 39 :Variation du taux de polymérisation en fonction de la concentration de l'AA à 20°C
[3BrQNO] = $1,4 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹
Solvant : eau/glycol
Intensité lumineuse : 0,10 W/cm², filtre U.V. ;
dégazage sous vide

2° - Influence de la concentration en amorceur :

De la même façon, la variation de la concentration en 3BrQNO est effectuée à concentration en monomère constante.

AA mole.l ⁻¹	3BrQNO mole.l ⁻¹	R _p mole.l ⁻¹ .mn ⁻¹
1,69	0,65.10 ⁻²	3,10.10 ⁻³
1,69	0,92.10 ⁻²	4,43.10 ⁻³
1,69	1,34.10 ⁻²	4,70.10 ⁻³
1,69	1,45.10 ⁻²	4,81.10 ⁻³
1,69	2,14.10 ⁻²	6,22.10 ⁻³

TABLEAU XXI

En portant la racine carrée de la concentration en initiateur, nous obtenons une droite en fonction de la vitesse de polymérisation (figure 40).



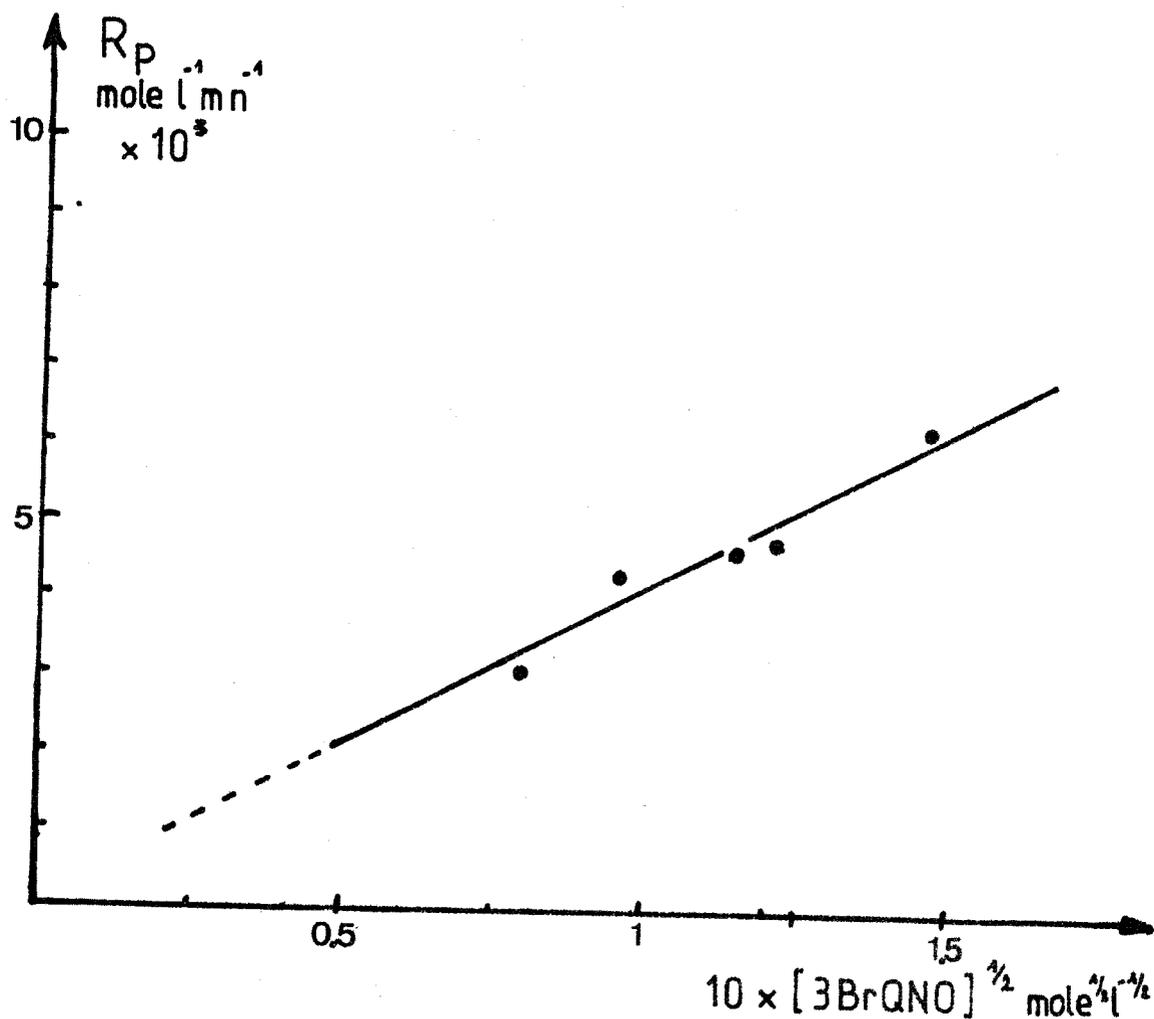


FIGURE 40 : Variation du taux de polymérisation en fonction de la concentration de 3BrQNO à 20°C
[AA] = 1,69 mole.l⁻¹
Solvant : glycol, eau (40%)
Intensité lumineuse : 0,10 W/cm², filtre U.V.,
dégazage sous vide



3° - Influence de l'intensité lumineuse :

Déterminée à concentrations constantes en amorceur et en monomère :

3BrQNO mole.l ⁻¹	AA mole.l ⁻¹	Intensité relative	R _p mole.l ⁻¹ .mn ⁻¹
1,34.10 ⁻²	1,69	100	4,70.10 ⁻³
1,34.10 ⁻²	1,69	75	4,07.10 ⁻³
1,34.10 ⁻²	1,69	50	3,38.10 ⁻³
1,34.10 ⁻²	1,69	25	2,37.10 ⁻³

TABLEAU XXII

La pente de la droite construite sur la figure 41 est voisine de 0,50. Le taux de polymérisation dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse.



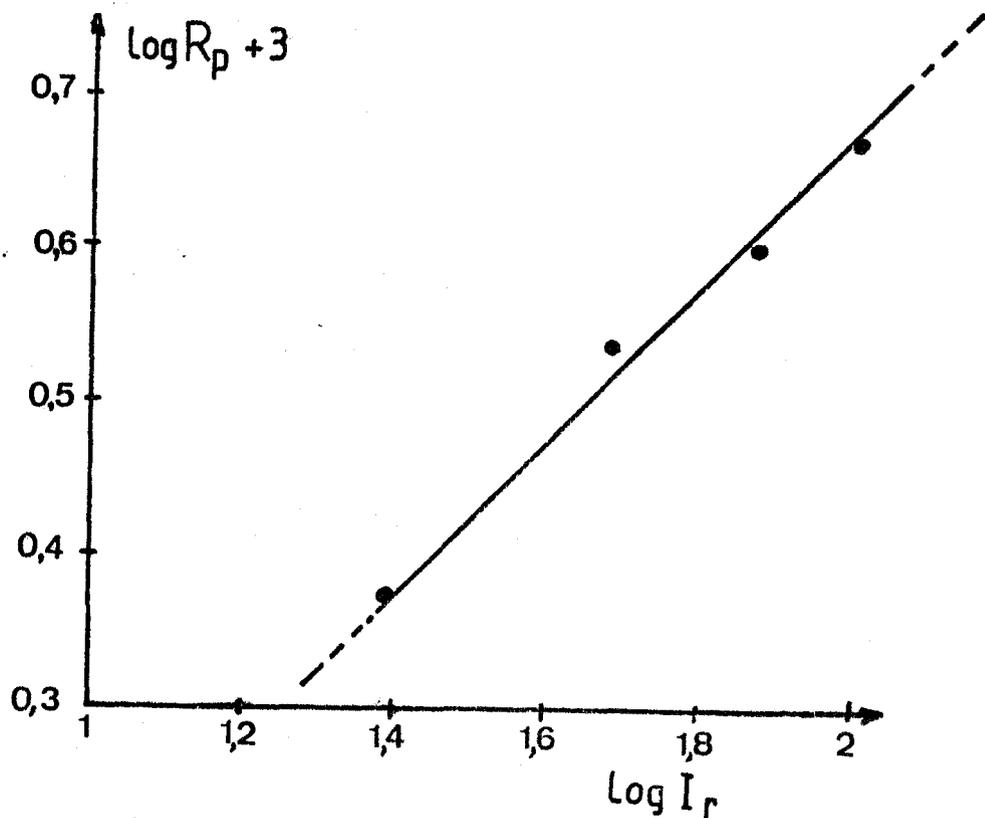


FIGURE 41 : Influence de l'intensité lumineuse sur le taux de photopolymérisation de l'AA sensibilisé par la 3BrQNO à 20°C

$$[AA] = 1,69 \text{ mole.l}^{-1}$$

$$[3BrQNO] = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$$

Le résultat de ces mesures nous donne une cinétique de photopolymérisation dont l'expression est de la forme :

$$R_p = K [AA]^1 [3BrQNO]^{1/2} [I_0]^{1/2} \quad \text{pour une irradiation sous U.V.}$$



b) Irradiation sous barbottage d'azote :

L'irradiation des solutions se fait dans les cellules ouvertes préalablement dégazées par un barbottage d'azote. Le courant d'azote est maintenu durant l'irradiation. Le monomère et l'amorceur sont dissous dans l'eau distillée et l'ensemble est thermostaté.

1° - Influence de la concentration du monomère :

L'irradiation se faisant ici sans filtre :

3BrQNO mole.l ⁻¹	AA mole.l ⁻¹	R_p mole.l ⁻¹ .mn ⁻¹
$2,21 \cdot 10^{-2}$	2,81	$3,51 \cdot 10^{-3}$
$2,21 \cdot 10^{-2}$	3,38	$4,55 \cdot 10^{-3}$
$2,21 \cdot 10^{-2}$	3,94	$5,89 \cdot 10^{-3}$
$2,21 \cdot 10^{-2}$	4,50	$6,75 \cdot 10^{-3}$
$2,21 \cdot 10^{-2}$	5,06	$7,54 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU XXIII

La figure 42 représente la variation du taux de polymérisation en fonction de la concentration à 20°C. La pente de la droite est de 1,5.

Cette dépendance de la concentration du monomère peut être expliquée par la participation de l'AA dans la formation de radicaux primaires :

- soit par absorption d'énergie : l'intensité lumineuse, plus importante que précédemment, serait absorbée par l'AA

- soit par un complexe de transition, supposé par Delzenne, quand l'acrylamide est photopolymérisé par l'intermédiaire de dérivés analogues du type oximes (12).

La cinétique non idéale observée par rapport au monomère (ordre partiel = 1,5) pourrait être expliquée par la participation de celui-ci dans la formation de radicaux primaires dans un complexe de transition. Cependant cette hypothèse n'est pas confirmée.

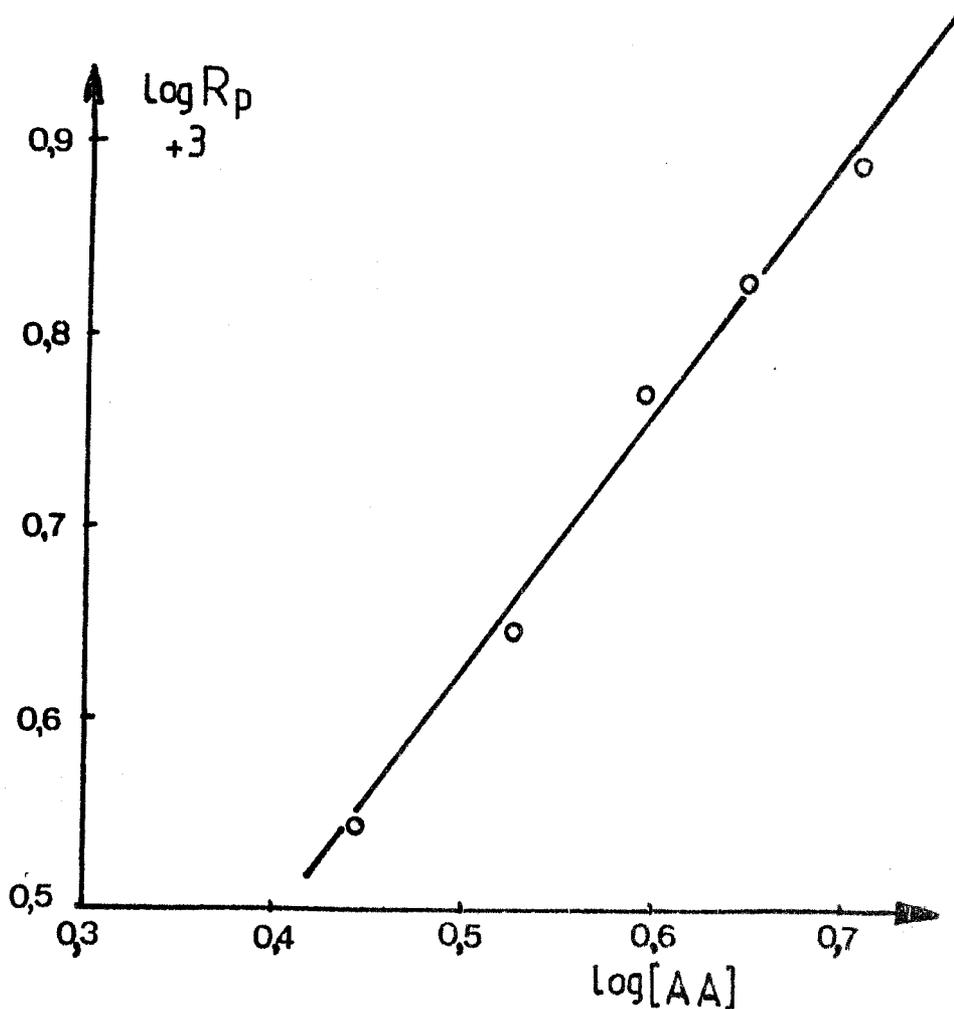


FIGURE 42 : Variation du taux de polymérisation en fonction de la concentration en AA à 20°C
[3BrQNO] = $2,21 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹
Intensité lumineuse = 0,15 W/cm² (SP 500)

2° - Mesure de poids moléculaire :

Le poids moléculaire moyen des polymères sont déterminés par mesure de viscosité à 30°C dans une solution de NaNO₃ (1N) en utilisant la relation :

$$[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} (\bar{M}_w)^{0,66} \quad (13)$$

3BrQNO mole.l ⁻¹	AA mole.l ⁻¹	[η] ml/g	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
2,21.10 ⁻²	2,81	70,1	0,913
2,21.10 ⁻²	3,38	99,4	1,550
2,21.10 ⁻²	3,94	119,5	1,905
2,21.10 ⁻²	4,50	141,5	2,472
2,21.10 ⁻²	5,06	152,6	2,968

TABLEAU XXIV

Le poids moléculaire moyen du polymère est croissant proportionnellement à la concentration en monomère dans le domaine étudié.

Mais à concentration élevée en monomère, des gels parfois se forment lors de l'irradiation (le proton de l'acrylamide étant labile peut provoquer des réactions de réticulation) et des problèmes de dépôt sur la paroi interne de la cellule empêchent une bonne pénétration de la lumière, malgré l'agitation.

Les polymérisations de l'acrylamide dans l'eau sont généralement des solutions à 10% en monomère, catalysé par 1% d'amorceur.

Un agent de transfert de chaîne est quelquefois ajouté pour réduire les poids moléculaires tel que l'alcool isopropylique. Pour des solutions

dont les concentrations sont supérieures à 10%, des précautions doivent être prises pour éviter les réactions parasites et la formation de produits insolubles.

Nous avons donc commencé à effectuer des mesures à plus faibles concentrations et à mettre en oeuvre une méthode pour suivre la polymérisation en fonction de la densité du milieu.

c) Etude de la photopolymérisation par mesure de densité :

Les solutions sont irradiées dans des cellules, non scellées, le dégazage se faisant par barbottage d'azote.

Des prises de 1cc sont effectuées, à différents temps, lors de la polymérisation et introduite dans le densimètre thermostaté à 25°C.

Le monomère et le polymère étant solubles dans l'eau, l'appareil nous donne alors une valeur de la période de vibration de la cellule remplie du mélange. Un programme de calcul nous donne directement le taux de conversion, à différents temps, en appliquant la formule préalablement établie :

$$C_p = \frac{\Delta \rho}{0,203} \times 10^3 \text{ en mg/ml}$$

C_p = concentration en polymère

$\Delta \rho$ = variation de densité en fonction du temps d'irradiation
le taux de conversion étant $\tau = \frac{C_p}{C_0} \times 100$

C_0 = concentration initiale en monomère

1° - Résultats :

Les taux de conversion trouvés par cette méthode sont en correspondance avec le taux de conversion trouvée par une autre méthode.

Nous obtenons les faibles taux de conversion d'une façon rapide.

Les premières mesures (figure 43) montrent une évolution lente au début de la polymérisation, puis une accélération du phénomène. Plusieurs paramètres peuvent intervenir :

- que l'espèce active n'apparaît qu'après un temps d'irradiation mais les N-oxydes réagissent très rapidement, donc hypothèse peu probable.

- que l'oxygène joue un rôle important : en effet, l'oxygène dissous peut agir de deux façons par sa présence ; en effet, il retarde la polymérisation par addition aux centres actifs et inhibe la réaction jusqu'à ce qu'il soit consommé et également empêche la formation de l'espèce active dont l'origine passe par un état triplet (inhibition d'état triplet).

L'influence de la température a été faite sur une solution à concentration constante en amorceur et en monomère pour une intensité fixée. Nous constatons une régulière accélération de la photopolymérisation (figure 44) lorsque la température de la solution augmente.

Les solutions à mesurer sont prélevées à 30°C, ceci afin d'éviter un dégazage dans la cellule de mesure qui fausserait la mesure.

2° - Influence de la concentration en monomère en lumière monochromatique :

L'amorceur est irradié par un faisceau monochromatique dans son domaine d'absorption (345 nm).

Les courbes de conversion (figure 45) indiquent que ce taux augmente quand la concentration en monomère augmente. Le taux de polymérisation de l'acrylamide est proportionnel à la concentration en monomère (figure 46). Ceci confirme l'ordre unité par rapport au monomère, comme l'indique de la même manière S. Misra (14)(15) pour les courbes d'allures identiques en photopolymérisation de l'acrylamide en phase aqueuse.

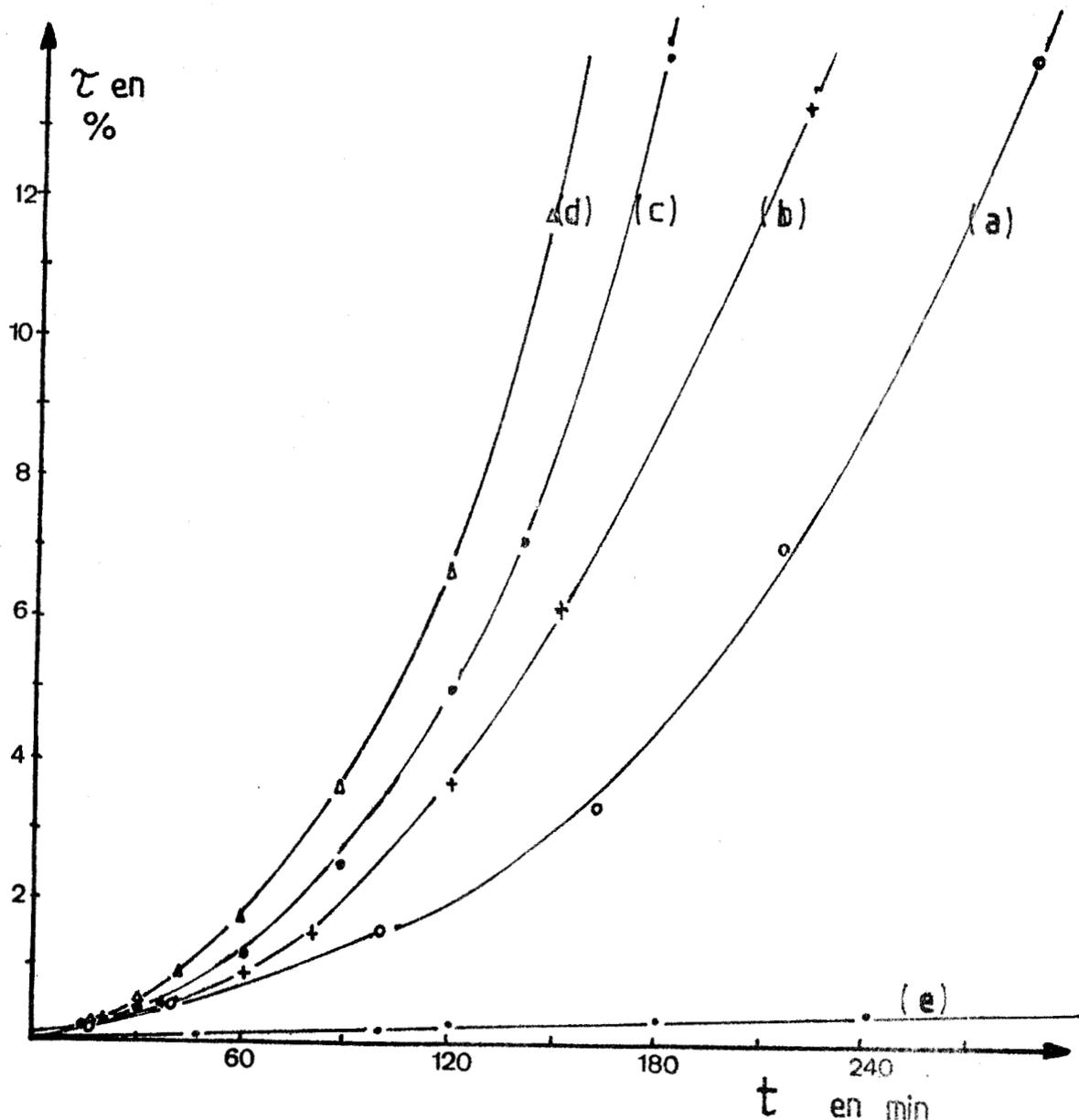


FIGURE 43 : Variation du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation (courbes déduites des mesures de densités) Dégazage sous azote, température 20°C, solvant : eau ; lampe SP 500, filtre U.V.

Intensité lumineuse = 0,033 W/cm²

- (a) [AA] = 169,95 mg/ml (2,392 mole.l⁻¹) ; [3BrQNO] = 0,749.10⁻² m/l
- (b) [AA] = 180,25 mg/ml (2,536 mole.l⁻¹) ; [3BrQNO] = 0,760.10⁻² m/l
- (c) [AA] = 189,34 mg/ml (2,664 mole.l⁻¹) ; [3BrQNO] = 0,754.10⁻² m/l
- (d) [AA] = 199,50 mg/ml (2,807 mole.l⁻¹) ; [3BrQNO] = 0,763.10⁻² m/l
- (e) [AA] = 198,70 mg/ml (2,795 mole.l⁻¹) ; [3BrQNO] = 0



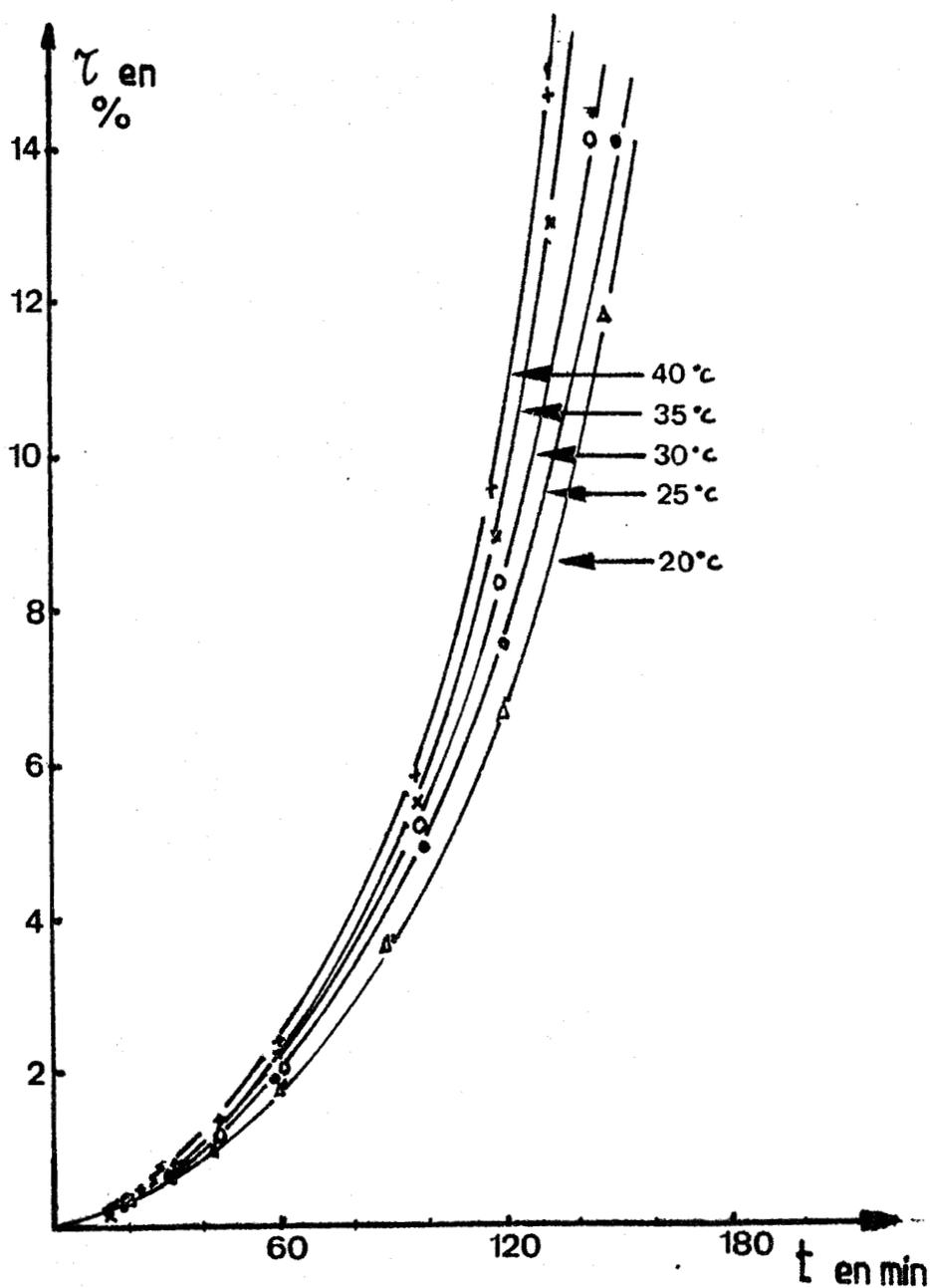


FIGURE 44 : Influence de la température sur la photopolymérisation
Intensité lumineuse = $0,033 \text{ W/cm}^2$
Lampe SP 500, filtre U.V.
[AA] = $2,807 \text{ mole.l}^{-1}$; [3BrQNO] = $0,763 \cdot 10^{-1} \text{ m/l}$



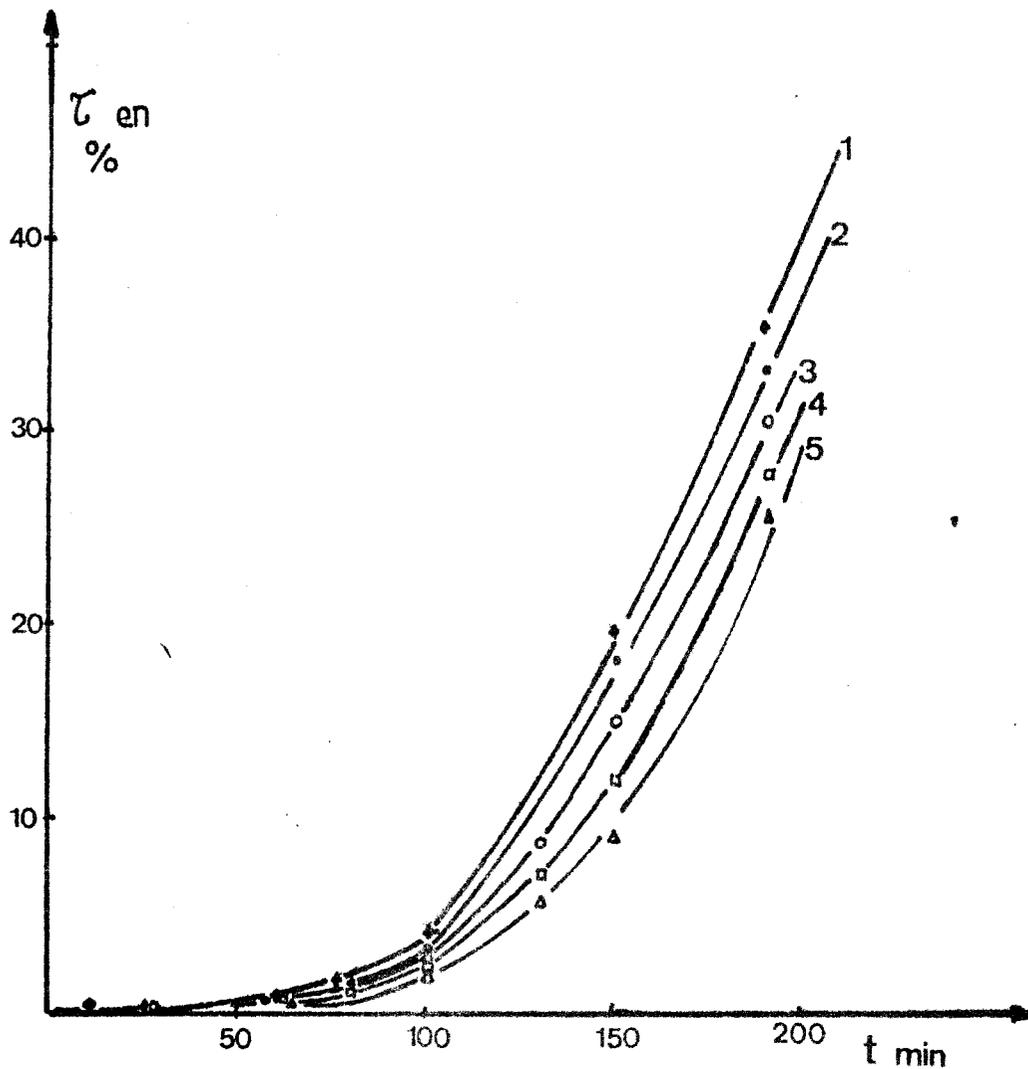


FIGURE 45 : Variation du taux de conversion en fonction du temps

d'irradiation à 30°C

$[3\text{BrQNO}] = 1,40 \cdot 10^{-2}$ mole/l

$[\text{AA}] = 1,40$ mole/l (1) ; $1,20$ mole/l (2) ;

$1,13$ mole/l (3) ; $0,95$ mole/l (4) ;

$0,75$ mole/l (5)

$I = 5,45 \cdot 10^{-8}$ E/Mn x cc

$\lambda_i = 345$ nm

solvant : eau



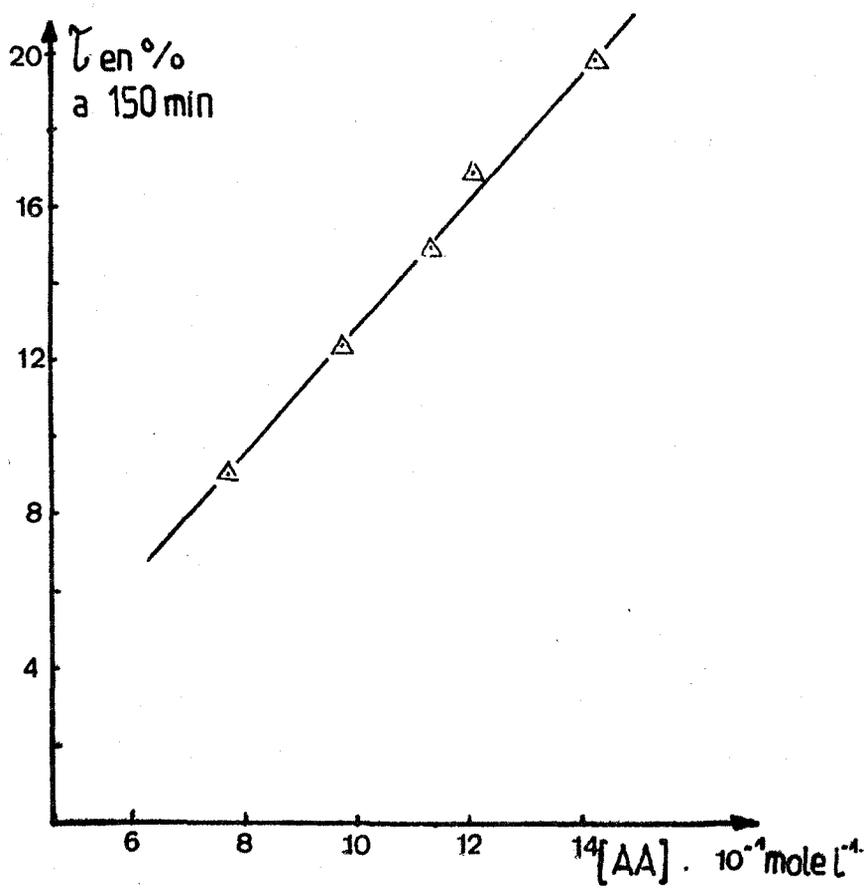


FIGURE 46 : Variation du taux de conversion en fonction de la concentration en [AA]

[3BrQNO] = $1,40 \cdot 10^{-2}$ mole/l

λ_j = 345 nm

I = $5,45 \cdot 10^{-8}$ E/mn.cc



d) Etude comparative :

Une étude comparative de la photopolymérisation de l'AA en présence d'AIBN a été faite (figure 47).

L'évolution de la polymérisation est très rapide avec l'AIBN comme prévue, dans des conditions similaires d'irradiation.

L'AIBN se décomposant en deux radicaux par irradiation a été mis en plus faible quantité. Avec la 3BrQNO, la cinétique est lente au début.

Pour l'AIBN, il n'y a pas de période d'induction, cet amorceur ne réagissant que par l'intermédiaire d'état singulet, donc ne subit pas l'influence de l'oxygène dissous.

CONCLUSION

Dans cette étude préliminaire nous avons suivi l'influence de la concentration du monomère et de l'amorceur ainsi que l'influence de l'intensité lumineuse et déterminer leurs ordres partiels. La vitesse de polymérisation suit la loi cinétique établie dans le cas général.

Nous avons cependant essayé d'améliorer le mécanisme de photodés-oxygénation des amines par l'addition de sels de cuivre dans les solutions aqueuses d'acrylamide, mais ces sels ont plutôt provoqué un effet inhibiteur.

L'approche de la photopolymérisation en phase aqueuse par une méthode de mesure de densité paraît intéressante dans la mesure où le monomère et le polymère sont tous les deux en solution.

Le mécanisme photochimique supposé n'a pas été confirmé, mais il semble que l'état triplet excité de telles molécules joue un rôle important en photoréticulation (8) et, pensons-nous, également en photopolymérisation.

L'efficacité de ces dérivés n'est peut être pas comparable à l'AIBN, mais cette étude complètera leurs domaines d'application.

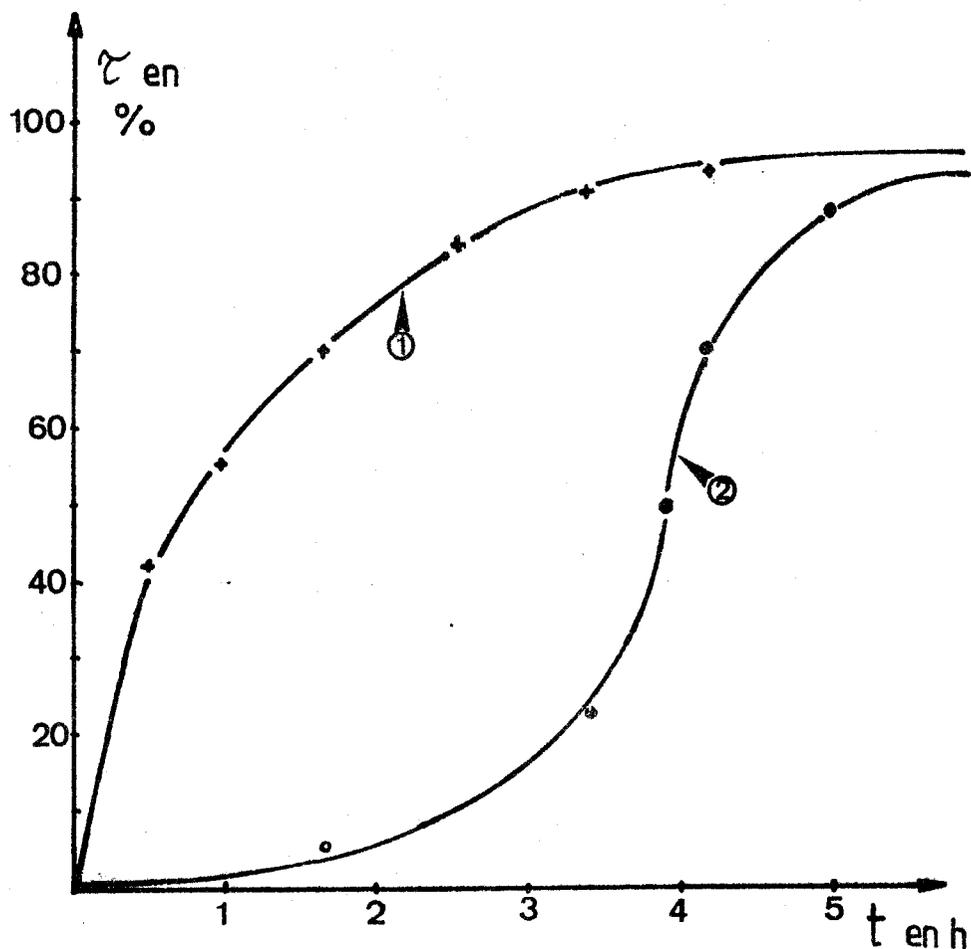


FIGURE 47 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation à 20°C

Courbe 1 : [AA] = 0,422 mole/l ; [AIBN] = $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l
 $\lambda_i = 350 \text{ nm}$; $I = 5,82 \cdot 10^{-8} \text{ E/mn} \times \text{cc}$
 solvant : méthanol/eau (90%)

Courbe 2 : [AA] = 0,422 mole/l ; [3BrQNO] = $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l
 $\lambda_i = 345 \text{ nm}$; $I = 5,70 \cdot 10^{-8} \text{ E/mn} \times \text{cc}$
 solvant : eau



CHAPITRE III : R É F É R E N C E S

(DES PAGES 112 A 164)

- (1) C.A. PARKER
Proc. Roy. Soc. A 220, 104 (1953).
- (2) C.G. HATCHARD et C.A. PARKER
Proc. Roy. Soc. A 235, 518 (1956).
- (3) W.D. BOWMAN et J.N. DEMAS
J. Phys. Chem. 80, 21, 2434 (1976).
- (4) J.G. CALVERT et J.N. PITTS
Photochemistry 780-787 (1966), Wiley Ed.
- (5) O. KRATKY, H. LEOPOLD et H. STABINGER
Methods in Enzymology 27, 98 (1973).
- (6) M.M. JUSAIN, A. GUPTA et S. MISRA
Die Makromolekulare Chemie 176, 2861-2870 (1975).
- (7) G. MINO, S. KASRMAN et R. RASMUSSEN
Journal of Polym. Scien. Vol. 38, 393-401 (1959).
- (8) J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER et C. LOUCHEUX
A paraître
- (9) C. PARKYNYI et Y.J. LEE
Tetrahedron Letters 13, 1115-1118 (1974).
- (10) G. OSTER et N.L. YANG
Chemical Reviews 68, 2 (1968).
G. OSTER
Encyclopedia of Polymers, Vol. 10, 151-156 (19), Sci. and Techn.
G. CHAMPETIER
Chimie Macromoléculaire, tome I, Ed. Hermann, Paris III, 80-110 (1970).

- (11) T.G. FOX, J.B. KINSINGER, H.F. MASON et E.M. SHUELE
Polymer. 3, 71 (1962).
E.A. LISSI, M.V. ENLINA et M.T. ABARCA
Journal of Polym. Scien. Chem. Ed. 17, 19-26 (1979).
- (12) G.A. DELZENNE, U. LARIDON et H. PEETERS
Eur. Polymer. Jour. 6, 933-943 (1970).
- (13) N.M. BIKALES
"Vinyl and Diene Monomers - Part. I", E.C. Leonard Ed. Wiley,
Science (1970).
- (14) S. MISRA, A. GUPTA et M. HUSAIN
Die Makromolekulare Chemie 176, 2861-2870 (1975).
- (15) S. MISRA et J.S. SHUKLA
Makromol. Chem. 158, 9 (1972).
- (16) S. MISRA et J.S. SHUKLA
Journal of Polym. Scien. 11, 751 (1973).

C O N C L U S I O N

L'étude des propriétés photochimiques de films de polymères contenant différents groupements amines-N dicyanométhylures nous a permis, tout d'abord, de montrer que la photoréticulation était possible.

Les résultats obtenus sur le mécanisme de photoréticulation de ces polymères nous montrent que la photolyse de la liaison $N^+ - C^-$ est à l'origine de la réticulation.

Le carbène ainsi libéré serait alors assez actif pour réagir avec les hydrogènes tertiaires des chaînes macromoléculaires et conduire à la réticulation par pontage entre macromolécules.

Le mécanisme chimique de cette photoréticulation n'a pas été analysé ici, mais nous avons cependant montré que l'état excité du motif amine aromatique N-dicyanométhylure intervenait dans le mécanisme.

La photolyse du groupement $N^+ - C^-$ et la photoréticulation ont pour origine l'état triplet de ce groupement.

Le motif N-dicyanométhylure est cependant moins photosensible que le motif N-oxyde correspondant, mais son domaine spectral, plus étendu, peut nous faire espérer d'éventuelles applications à condition toutefois d'améliorer encore sa photosensibilité.

En photopolymérisation amorcée par des dérivés N-yluriques, il semble que certains N-oxydes soient plus particulièrement adaptés. Dans cette étude préliminaire, la 3 Bromoquinoléine N-oxyde est l'amorceur le plus efficace.

Le mécanisme photochimique n'a pas été étudié particulièrement, il faut cependant envisager une étude plus précise pour déterminer, par exemple, la participation du noyau aromatique, des états excités des molécules, etc... qui permettrait d'améliorer la réaction.