

N° d'ordre : 899

50376
1981
60

50376
1981
60

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Pascale DELEDALLE-MOTTE

SYNTHESE ET PHOTORETICULATION DE POLYMERES A GROUPEMENTS PYRAZINE N-OXYDES



Soutenue le 18 juin 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury	MM. C. LOUCHEUX	Président et Rapporteur
	A. LABLACHE-COMBIER	Rapporteur
	J. BROSSAS	Examineur
	F. RIETSCH	Examineur

A M O N M A R I

A M E S E N F A N T S

en témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé 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 m'a proposé ce sujet.

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leurs conseils et l'intérêt bienveillant qu'ils m'ont toujours témoignés.

Monsieur J. BROSSAS, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, a bien voulu juger ce travail et participer au Jury. Qu'il accepte mes remerciements respectueux.

Je remercie également Monsieur F. RIETSCH, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui m'a fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.L. DECOUT pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je suis heureuse d'associer tous mes camarades de Laboratoire qui ont su maintenir une ambiance détendue et chaleureuse.

Mademoiselle A. OLIVIER a réalisé avec soin et minutie la dactylographie, Madame SAINLEGER l'impression de ce mémoire. Qu'elles en soient très sincèrement remerciées.

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. BEAUFILS 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. BOSCOQ 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 Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
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. JOURNAL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
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 Hertzienne
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 ^{le}	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 ^{le}	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 ^{le}	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

P L A N

	pages
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE	
A - Polymères et copolymères de la vinyl-pyrazine	11
I .Synthèse de la vinyl-pyrazine	11
II.Polymères et copolymères préparés	17
III.N-oxydation des polymères	31
B - Techniques utilisées pour l'étude photochimique	47
I .Appareillage	47
II.Méthodes d'étude photochimique	53
CHAPITRE II : ETUDE PHOTOCHEMIE	
A - Propriétés de photoréticulation des polymères	65
I .Mise en évidence de la photoréticulation	65
II.Photosensibilité	67
III.Sensitométrie	73
B - Etude spectroscopique	75
I .Etude par ultra-violet	75
II.Etude par infra-rouge	81
C - Etude sur le rôle de l'état excité triplet	89
CONCLUSION	93

G L O S S A I R E

ST	: styrène
VPz	: vinyl-pyrazine
AIBN	: α, α' azobisisobutyronitrile
MMA	: méthacrylate de méthyle
4VP	: vinyl-4 pyridine
VPz NO	: vinylpyrazine mono N-oxyde
VPz di NO	: vinylpyrazine di N-oxyde
4VP NO	: vinyl-4 pyridine N-oxyde
PVPz	: polyvinyl pyrazine
PVPz NO	: polyvinyl pyrazine mono N-oxyde
PVPz di NO	: polyvinyl pyrazine di N-oxyde
P4VP NO	: polyvinyl-4 pyridine N-oxyde

I N T R O D U C T I O N

La photochimie des N-ylures d'amines tertiaires aromatiques a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années (1, 2). Parmi ces N-ylures, les méthylures, les amidures et les N-oxydes ont surtout intéressé les photochimistes (3). Deux grands types de photoréactions peuvent intervenir :

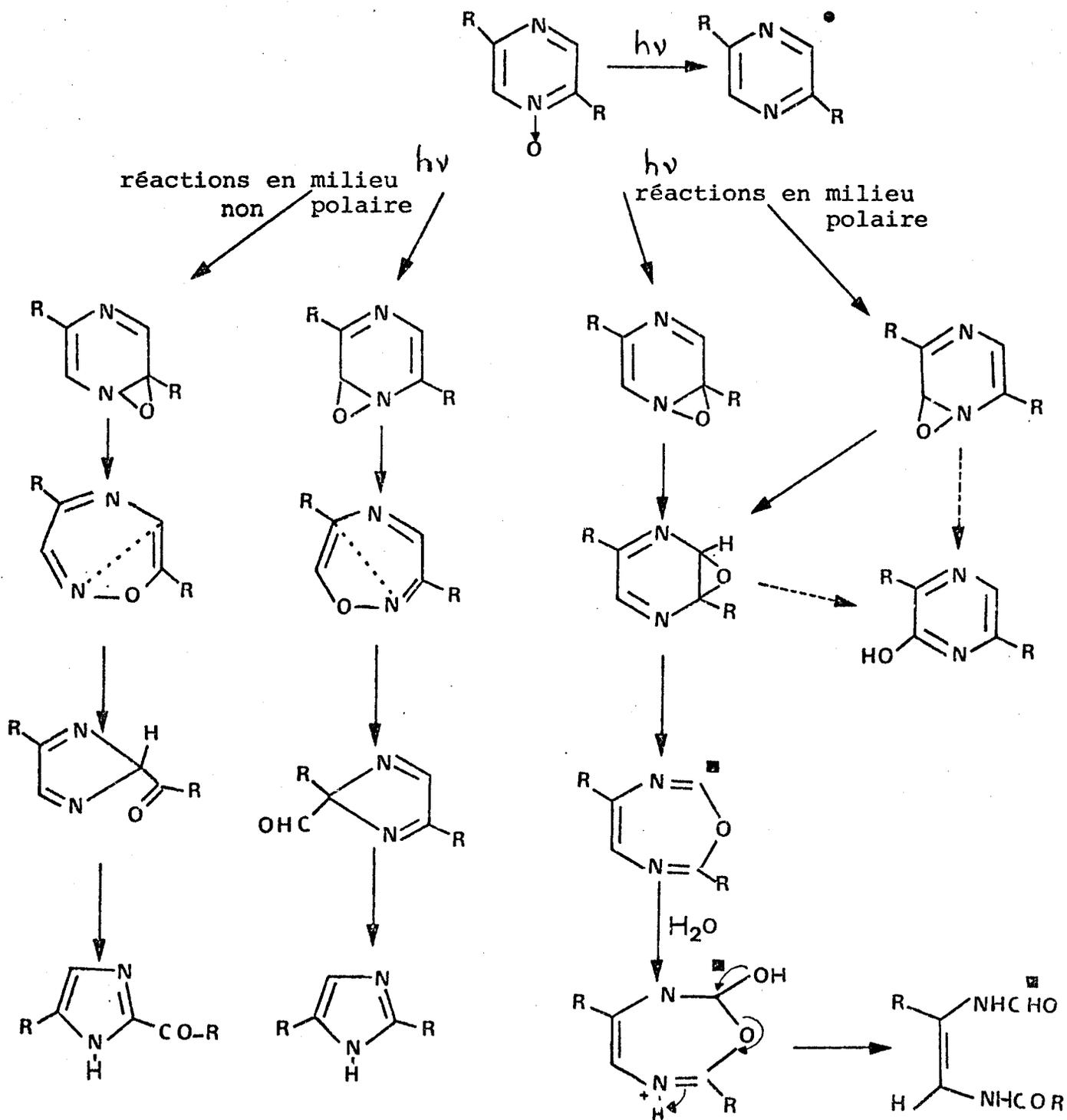
1) Les premières, dont on attribue l'origine à l'état singulet excité de la molécule conduisent à des photoréarrangements ou à des photoisomérisations (4, 5, 6).

2) Les secondes dues à l'état excité triplet de la molécule conduisent à des réactions de coupure de la liaison N-ylure, avec formation d'espèces chimiques très réactives (7, 8). Par exemple dans le cas de la pyridine N-oxyde, on obtient l'oxène ou radical anion oxygène. Celui-ci est un oxydant très actif susceptible de conduire à l'obtention du phénol si le benzène est utilisé comme solvant lors de la photoréaction (9). Nous avons supposé qu'en présence des macromolécules d'un film de polymère, une telle espèce active était capable de conduire à une réticulation. Deux types d'expériences ont ainsi été réalisées :

a) Une dispersion de quelques amines d'oxydes judicieusement choisies, au sein de quelques polymères conventionnels a été réalisée. L'étude de la photoréticulation a été faite sur des films minces (quelques μ). L'irradiation conduit effectivement à la réticulation des films (10).

b) Des films obtenus à partir de polymères portant des groupes latéraux amine N-oxyde (11, 12) ont été irradiés. La photoréticulation a lieu également et l'étude détaillée a montré que la photosensibilité de ces systèmes est meilleure que dans le cas a) où le groupe amine N-oxyde n'est pas lié au squelette macromoléculaire (15).

Parallèlement les possibilités de photoréticulation de films constitués de macromolécules portant des groupes latéraux dicyanométhylure de pyridinium ont été étudiées en détail (14, 15). Cependant les résultats ont été moins encourageants que dans le cas précédent pour deux raisons :



■ seulement si $R = \text{CH}_3$
 • seulement si $R = \text{Ph}$ (milieu non polaire)

Réactions photochimiques de la diméthyl - 2,5 pyrazine N-oxyde
 et de la diphényl - 2,5 pyrazine N-oxyde

Tout d'abord la photosensibilité de ce motif est notablement plus faible que celle du motif N-oxyde, et d'autre part il est très difficile de préparer des polymères portant un nombre important de ces motifs. C'est pourquoi l'orientation ultérieure des travaux du laboratoire nous a conduits dans le présent travail à l'étude de systèmes di-N-oxyde. Grâce à la présence de deux fonctions N-oxyde sur le même noyau nous espérons obtenir une meilleure photosensibilité.

De la même façon que les pyridines N-oxydes, les diazines N-oxydes subissent deux grands types de réactions photochimiques (4, 16 à 20) :

- Les premières conduisent à des photoréarrangements (la ^{diméthyle}pyrazine mono N-oxyde conduit à la diméthyl-2,4 imidazole et à de nombreux dérivés carbonylés), ou à des photoisomérisations (obtention de acétyl-2, méthyl-4 imidazole), les produits de réaction pouvant être différents selon que l'on se trouve dans un solvant polaire ou non (eau-benzène) (19).

- Les deuxièmes conduisent à des désoxygénations : la photolyse de la pyridazine 1 oxyde en présence de benzène donne la pyridazine et le benzène est oxydé en phénol (16). De même la photolyse de la quinoxaline 1-4 dioxide dans de l'acide chlorhydrique conduit à la formation de chloro-2 quinoxaline 1 oxyde (21). L'irradiation de diphényl-2,5 pyrazine N-oxyde en solution benzénique donne un pourcentage important de produits désoxygénés (19).

La synthèse du monomère étant déjà décrite (22) nous avons alors choisi d'effectuer la synthèse de polymères à motif pyrazine N-oxydes, la pyrazine pouvant ultérieurement être mono ou di N-oxydée (23). Nous avons pensé étudier des polymères à motifs pyrimidine N-oxyde, la synthèse du monomère étant décrite (24), mais la pyrimidine ne peut être di N-oxydée (25).

Lors de l'irradiation de nos polymères nous vérifierons nos hypothèses quant à l'amélioration de la sensibilité et au mécanisme photochimique de réticulation.

1. G.G. SPENCE, E.C. TAYLOR, O. BUCHARDT
Chem. Rev., 70, 231, (1970).
2. A. LABLACHE-COMBIER
"Photochemistry of Heterocyclic Compounds" O. BUCHARDT
Editeur Wiley Interscience, New-York, 207, (1976).
3. J. STREITH, A. BLIND, J.M. CASSAL, C. SIGWALT
Bull. Soc. Chim. France, 948, (1969).
4. F. BELLAMY, J. STREITH
Heterocycles, 4, 1391, (1976).
5. F. BELLAMY, J. STREITH, H. FRITZ
Nouveau Journal de Chimie, 3, 115, (1979).
6. O. BUCHARDT, J. BECHER, C. LOHSE
Acta. Chem. Scand., 20, 2467, (1966).
7. N. HATA, I. TANAKA
J. Chem. Phys., 36, 2072, (1962).
8. N. HATA
Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1444, (1961).
9. J. STREITH, B. DANNETZ, C. SIGWALT
Chem. Commun., 979, (1967).
10. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
Photograph. Sci. Engng., 24, 255, (1980).
11. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
J. Polym. Sci. Chem., 18, 2371, (1980).
12. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
J. Polym. Sci. Chem., 18, 2391, (1980).
13. J.L. DECOUT
Thèse de troisième cycle, Lille, (1978).
14. J.J. COTTART
Thèse de 3ème cycle, Lille, (1980).
15. J.J. COTTART, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
J. Appl. Polym. Sci. (sous presse)

16. H. IGETA, T. TSUCHIYA, M. YAMADA, H. ARAI
Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 16, 767, (1968).
17. J. STREITH, P. MARTZ
Tetrahedron Letters, 4899, (1969).
18. J. STREITH, C. LEIBOVICI, P. MARTZ
Bull. Soc. Chem. France, 11, 4152, (1971).
19. N. IKEKAWA, Y. HONMA
Tetrahedron Letters, 1197, (1967).
20. H. KAWATA, S. NIIZUMA, H. KOKUBUN
J. Photochem., 13, 261, (1980).
21. C.W. CHEESEMAN, E.S. TORZS
J. Chem. Soc. (C), 157, (1966).
22. M. KAMAL, N. NEUBERT, R. LEVINE
J. Org. Chem., 27, 1363, (1962).
23. B. KLEIN, J. BERKOWITZ
J. Am. Chem. Soc., 81, 5160, (1959).
24. C.G. OVERBERGER, I.C. KOGON
J. Amer. Chem. Soc., 76, 1881, (1954).
25. C.F. KOELSCH, W.H. GUMPRECHT
J. Org. Chem., 23, 1603, (1958).

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

A - POLYMERES ET COPOLYMERES DE LA VINYL-PYRAZINE

La préparation de polymères contenant le motif vinyl-pyrazine N-oxyde se fait en polymérisant ou en copolymérisant la vinyl-pyrazine puis en N-oxydant les fonctions amines tertiaires du (co)-polymère obtenu.

La polyvinyl-pyrazine a été préparée par KITCHEN et HANSON en 1954 (1). Des copolymères radicalaires de vinyl-pyrazine ont été synthétisés en masse par SAKURAGI, HASEGAWA et NISHIGAKI en 1976 (2).

Nous effectuerons les (co)-polymérisations en solution par amorçage radicalaire après avoir déterminé approximativement les rapports de réactivité des comonomères.

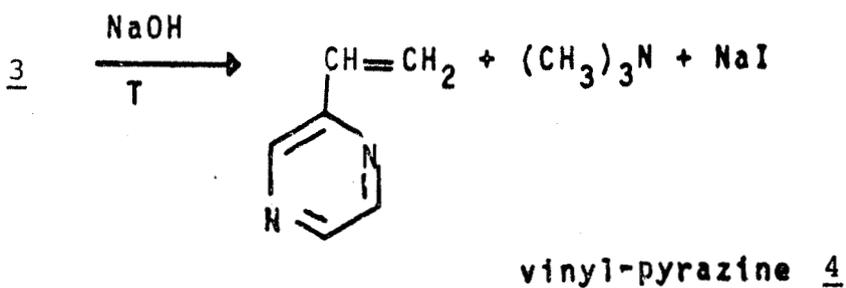
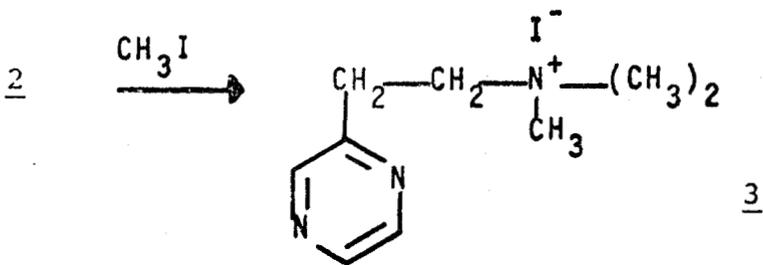
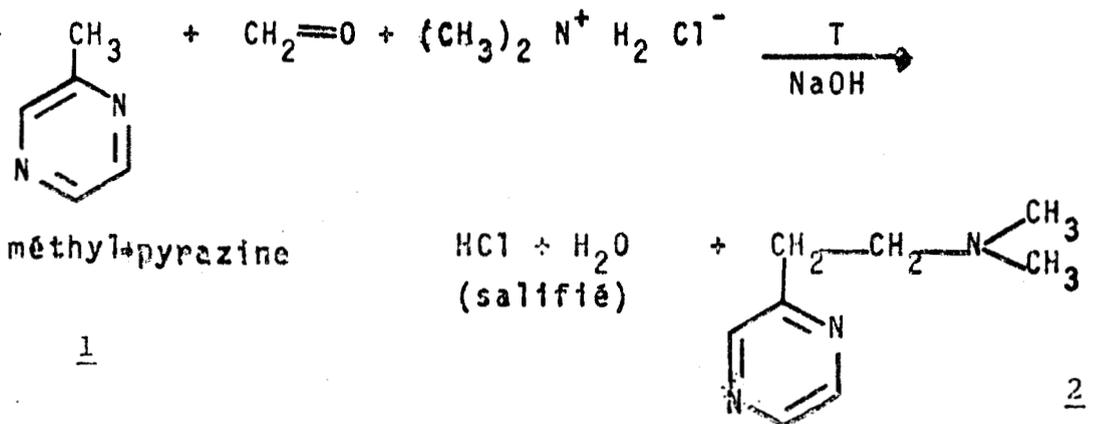
Diverses synthèses de la vinyl-pyrazine sont décrites (1-3), nous nous inspirerons du mode opératoire utilisé par KAMAL (3) où le monomère est préparé à partir de la méthyl-pyrazine.

I - SYNTHESE DE LA VINYL-PYRAZINE

La méthyl-pyrazine est un produit commercial ALDRICH. Nous avons choisi une méthode classique de préparation des dérivés vinyliques en série aromatique.

Les hydrogènes portés par le groupement méthyle de la méthyl-pyrazine sont très réactifs. Une réaction de MANNICH conduit à la formation d'une fonction amine tertiaire ; celle-ci est alors quaternisée par l'iodure de méthyle. Le sel d'ammonium quaternaire obtenu est chauffé en milieu basique de façon à décomposer l'hydroxyde d'ammonium quaternaire formé et à donner le dérivé vinylique cherché (dégradation d'HOFMANN).

1 - Schéma réactionnel (3)



2 - Mode opératoire

a : réaction de MANNICH

Dans un ballon de 250 cm³, à deux tubulures, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à reflux, et d'une ampoule à brome, on place 56,4 g de méthyl-pyrazine 1 (0,6 mole), 52,2 g de chlorhydrate de diméthylamine (0,63 mole). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation et on y ajoute une suspension de 31,5 g de paraformaldéhyde dans 80 cm³ d'éthanol. Le mélange est laissé à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, l'éthanol est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est dilué avec 150 cm³ d'eau, rendu basique avec une solution de soude et extrait au chloroforme. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du chloroforme, on distille sous pression réduite (15 mm de mercure) pour obtenir 19,3 g de β diméthylamino éthylpyrazine 2.

Rendement obtenu

(moyenne sur 5 synthèses) : 22 % Eb 15 mm Hg = 107-115°C

Référence (3)

Rendement : 64 % Eb 20 mm Hg = 114-122°C

Après avoir effectué 5 fois la réaction, on peut s'étonner du rendement élevé obtenu par KAMAL, NEUBERT et LEVINE dans les conditions expérimentales décrites dans leur publication.

b : Formation du sel d'ammonium quaternaire

A une solution de 19,3 g (0,128 mole) de 2 dans 130 cm³ d'éther anhydre, on ajoute lentement 19,1 g (0,134 mole) d'iodure de méthyle à froid et sous agitation magnétique. L'iodure de β pyrazyl-éthyl triméthyl ammonium 3 précipite. Le mélange est laissé au repos une nuit à température ambiante. Le solide blanc formé est filtré et séché. Ce composé est très hygroscopique, il est utilisé directement dans l'étape suivante de la synthèse (R \approx 95 %).

c : Dégradation d'HOFMANN

L'iodure de β pyrazyl-éthyl triméthyl ammonium 3, formé précédemment est dissous dans 130 cm³ d'eau. On ajoute alors 5,1 g de soude en pastilles et le mélange est chauffé à reflux durant 1 heure. On laisse refroidir et on extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite et le résidu est distillé sous environ 15 mm de Hg pour donner la vinyl-pyrazine 4.

Rendement obtenu : 55 % Eb 13-18 mm Hg = 30-50°C
(référence 3)
rendement : 60,5 % Eb 19 mm Hg = 61-62°C

Rendement global à partir de la méthyl-pyrazine :
12 % au lieu de 39 % (3)

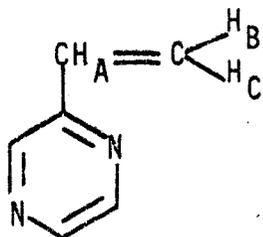
Le rendement obtenu en monomère est très faible.

3 - Caractérisation de la vinyl-pyrazine

Aspect. Le monomère est un liquide de coloration jaune très pâle, très sensible à l'oxydation et à la lumière. Il faudra donc le conserver sous atmosphère d'azote et au congélateur.

Pureté. vérifiée par chromatographie sur plaque de silice, éluant : chloroforme-méthanol (80-20 %).

Spectre RMN 90 MHz du proton



solvant : CDCl₃
Référence : TMS

Le spectre classique de type ABC des protons vinyliques est ici modifié par la présence du système aza-aromatique.

- Partie A

5,5 à 5,7 ppm, 4 raies, intensité : 1

- Partie BC

6,3 à 7 ppm massif complexe, intensité : 2

- Le massif de 8,4 à 8,6 ppm intensité : 3, correspond aux protons aromatiques, le déblindage est dû à la présence d'azote sur le cycle.

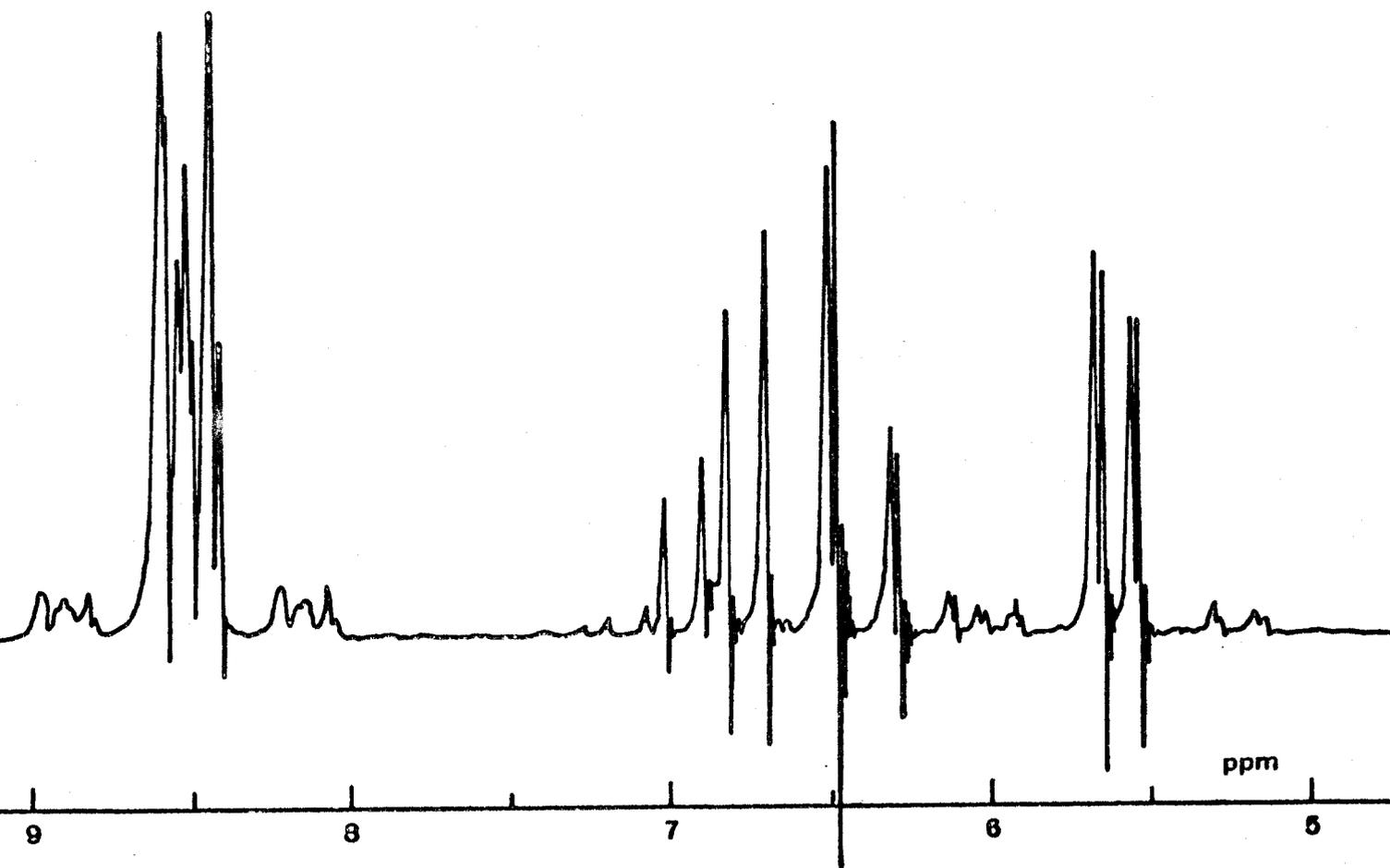


Figure 1

Spectre RMN du proton 90 MHz de la vinyl-pyrazine

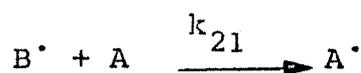
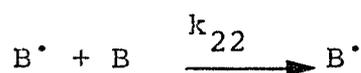
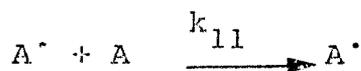
Le spectromètre RMN utilisé est un appareil PERLIN ELMER R 32-90 MHz.

II - POLYMERES ET COPOLYMERES PREPARES

1 - Rappels théoriques

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.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

On obtient donc l'équation (I) :

$$f_1 = \frac{F_1^2 (r_1 - 1) + F_1}{(r_1 + r_2 - 2) F_1^2 + 2 F_1 (1 - r_2) + r_2} \qquad (I)$$

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. Dans le cas de copolymérisation où les rapports de réactivité sont inconnus, nous pouvons les déterminer grossièrement par l'analyse de deux ou plusieurs essais de copolymérisation après avoir effectué une correction due au taux de conversion par la méthode de JOSHI (4). Nous pourrions ainsi préparer des copolymères de compositions désirées.

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

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

F_1^O représente la fraction molaire du monomère 1 dans le mélange monomère de départ

M_1 la masse moléculaire du monomère 1.

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

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

r_1 rapport de réactivité du monomère 1

r_2 rapport de réactivité du monomère 2

2 - Techniques de (co) polymérisation radicalaire

2.1. Choix de l'amorceur, essais de copolymérisation

Pour choisir l'amorceur, différents essais ont été réalisés, le comonomère de la vinyl-pyrazine étant le styrène.

Polymère	F Sty	F Vpz	Initiateur en mole/l	τ^*
1	0,894	0,106	t-butylhydroperoxyde $1,88 \cdot 10^{-2}$	4,7
2	0,894	0,106	peroxyde de benzoyle $1,50 \cdot 10^{-2}$	3,8
3	0,892	0,108	α, α' azobisisobutyronitrile (AIBN) $1,52 \cdot 10^{-2}$	5,5

TABLEAU 1

Composition de mélange de monomère de départ lors des essais de copolymérisation ST-VPz

avec :

F_i : fraction molaire de monomère i dans le mélange de départ

τ^* : taux de conversion en %

Le temps de copolymérisation est de 16 heures

Solvant : dioxanne

Précipitant choisi : éther de pétrole.

Comme on peut le voir sur le tableau 1, le meilleur facteur d'amorçage est obtenu avec l'AIBN ; les autres amorceurs conduisent à des taux de conversion plus faibles. Dans le cas du peroxyde de benzoyle, nous observons dès le mélange des réactifs un jaunissement de la solution ; il y aurait oxydation très rapide de la vinyl-pyrazine. La solution obtenue après polymérisation, dans le cas du t-butyl-hydroperoxyde

est rouge, probablement en raison de l'oxydation des réactifs. Nous utiliserons l'AIBN comme amorceur, celui-ci semblant donner le moins de réactions parasites ; néanmoins la solution de polymère obtenue est légèrement jaune. Mais il nous faudra par la suite augmenter les temps de polymérisation et les concentrations en amorceur pour obtenir des taux de conversion plus élevés.

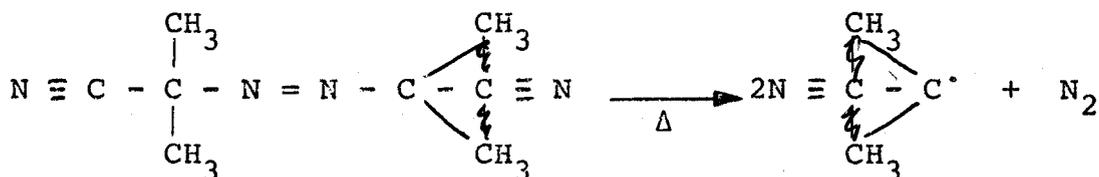
Nous avons déterminé approximativement les rapports de réactivité des monomères à 60°C dans le dioxanne. Ce solvant a été choisi car il a donné de bons résultats de copolymérisation dans le cas de la vinyl-4-pyridine. Les calculs de r_1 et r_2 nous donnent des valeurs sensiblement identiques à celles que nous avons calculées à partir des résultats de copolymérisation en masse de SAKURAGI (2), soit :

$$\left. \begin{array}{l} r_1 \text{ ST} \approx 0,5 \\ r_2 \text{ VPz} \approx 3,8 \end{array} \right\} \text{ pour le système VPz/ST}$$

$$\left. \begin{array}{l} r_1 \text{ MMA} \approx 0,5 \\ r_2 \text{ VPz} \approx 3,8 \end{array} \right\} \text{ pour le système VPz/MMA}$$

2.2. Polymérisation

Les monomères sont distillés sous pression réduite peu avant la polymérisation. Le ou les monomères choisis sont dissous dans le dioxanne ainsi que l'amorceur. Nous avons choisi comme amorceur l' α, α' azobisisobutyronitrile (AIBN) qui se décompose thermiquement :



La solution est placée dans une ampoule à sceller et gelée à la température de l'azote liquide. La masse gelée est dégazée plusieurs fois jusqu'à désoxygénation complète de la solution, puis l'ampoule est scellée.

Le mélange à polymériser est ensuite placé sous agitation dans un bain d'huile thermostaté à la température choisie.

2.3. Récupération du polymère

La solution obtenue après polymérisation est diluée convenablement avec le solvant, puis précipitée dans un non solvant du polymère. Le polymère qui a précipité est filtré, lavé plusieurs fois avec le non solvant et séché à l'étuve à 40°C sous vide. Il est parfois nécessaire de reprécipiter le polymère.

3 - Dosage des noyaux pyrazines

Dans le cas présent, nous ne pouvons utiliser la potentiométrie comme TAMIKADO (5) dans le cas des (co) polymères de la vinyl-4 pyridine.

En effet si la pyridine est une base dont les fonctions amines peuvent être neutralisées par un acide fort ($pK BH^+$ pyridine = + 5,23), la pyrazine est une base beaucoup plus faible de $pK BH^+ = + 0,6$. C'est l'introduction du deuxième atome d'azote dans le cycle qui diminue très fortement la force de la base (6). De tels phénomènes se retrouvent aussi dans les hétérocycles aromatiques telles la quinoléine $pK BH^+ = 4,94$ et la quinoxaline $pK BH^+ \approx 0,8$ (7). Il faut remarquer que l'hétérocycle où les deux azotes sont en position para, a le $pK BH^+$ le plus faible (8).

Nous avons donc choisi un dosage spectrophotométrique pour déterminer la teneur des copolymères en noyaux pyrazines. Les résultats obtenus par U.V. seront vérifiés par analyses élémentaires. Les résultats obtenus concordent aux incertitudes d'analyse près, ce qui montre que si 'il y a des interactions entre chromophores voisins ST et VPz en solution dans le chloroforme, elles sont de faibles intensités et peuvent être négligées en première approximation. Dans le cas de copolymères MMA VPz, seule la VPz absorbe dans cette région de l'U.V., les dosages seront donc plus simples. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre U.V. BECKMAN DBG.

4 - Polymères préparés

4.1. Homopolymère de la vinyl-pyrazine (N° 1)

- solvant de polymérisation : dioxanne 4 cm³ (≈50 % en poids)
- masse de monomère : 4 g
- AIBN : $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l
- température de réaction : 60°C
- temps de réaction : 64 heures
- taux de conversion : 31 %
- précipitant : éther de pétrole.

Nous n'avons pas utilisé l'éther éthylique comme précipitant, car nous obtenons un précipité trop fin difficile à filtrer et conduisant à des pertes abondantes en polymère lors de la récupération.

4.2. Copolymères styrène - vinyl-pyrazine

Le tableau n° 2 rassemble les données relatives aux conditions expérimentales de copolymérisation et à la composition des copolymères styrène - vinyl-pyrazine.

Solvant : dioxanne (5 cc ≈ 50 % en poids)

Température de réaction : 60°C

Précipitant : éther de pétrole

Polymère N°	F Sty	F VPz	AIBN en moles/l	Temps en heure	τ^*	f VPz
2	0,823	0,177	$22 \cdot 10^{-3}$	56	2,6	0,39
3	0,898	0,102	$20 \cdot 10^{-3}$	56	2,9	0,22
4	0,671	0,329	$21 \cdot 10^{-3}$	64	2,9	0,55

TABLEAU 2

Résultats et conditions de la copolymérisation ST-VPz

- F_i : fraction molaire de monomère i dans le mélange de départ
 f_i : fraction molaire du motif monomère i dans le copolymère obtenu
 τ^* : taux de conversion en %

4.3. Copolymères méthacrylate de méthyle - vinyl-pyridine

Le tableau 3 rassemble les données relatives aux conditions expérimentales de copolymérisation et à la composition des copolymères méthacrylate de méthyle - vinyl-pyrazine.

Solvant : dioxanne (5 cc \approx 50 % en poids)

Température de réaction : 60°C

Précipitant : éther de pétrole

Polymère N°	F MMA	F VPz	AIBN en moles/l	Temps en heure	τ^*	f VPz
5	0,813	0,187	$21 \cdot 10^{-3}$	40	14	0,46
6	0,896	0,104	$34 \cdot 10^{-3}$	40	19	0,23

TABLEAU 3

Résultats et conditions de la copolymérisation MMA-VPz

τ^* : taux de conversion en %

Nous pouvons noter d'après les résultats ci-dessus que plus le pourcentage en vinyl-pyrazine dans le mélange de départ augmente, plus le taux de conversion diminue (ceci étant valable pour un même temps de copolymérisation et pour des concentrations en initiateur peu différentes). Cette remarque peut s'expliquer par la faible valeur de la constante de propagation k_p dans l'homopolymérisation de la vinyl-pyrazine. La forte teneur en vinyl-pyrazine des copolymères s'explique par le fait que r_1 ST et r_1 MMA sont tous deux

inférieurs à 1. Une chaîne en croissance terminée par un radical styryle ou méthylméthacrylyle a une plus grande probabilité d'additionner une molécule de vinyl-pyrazine que d'additionner une molécule de styrène ou de méthacrylate de méthyle.

L'homopolymère et les copolymères obtenus sont solubles dans le dioxanne, le chloroforme. Il est intéressant de noter que l'homopolymère est également soluble dans l'eau.

5 - Caractérisation des polymères

5.1. Aspect

L'homopolymère de la vinyl-pyrazine obtenu est un solide de couleur brun pâle. Les copolymères à faible teneur en vinyl-pyrazine sont presque blancs. Plus le pourcentage de vinyl-pyrazine augmente, plus la coloration s'accroît. Cette coloration pourrait être due à une oxydation du groupe $-CH=CH_2$ de la vinyl-pyrazine lors de la polymérisation conduisant à des produits colorés. Cependant ces produits éventuels sont difficiles à séparer des polymères et copolymères obtenus car une purification par dissolutions et précipitations répétées ne diminue la coloration que de façon peu sensible.

5.2. Détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre de polymères

Nous avons utilisé la tonométrie pour estimer la masse moléculaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) des polymères. L'étude est effectuée à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur KNAUER. Le solvant utilisé est le chloroforme et l'étalon le benzile, la température est de 30°. Dans le tableau suivant (N° 4) nous remarquons que tous les (co)polymères formés ont des masses faibles inférieures à 10 000.

Polymère	Mn
1 homopolyvinylpyrazine	3 500
2 copo ST - VPz (61 - 39 %)	3 700
3 copo ST - VPz (78 - 22 %)	7 100
4 copo ST - VPz (46 - 54 %)	4 400
5 copo MMA - VPz (54 - 46 %)	6 600
6 copo MMA - VPz (77 - 23 %)	8 000

TABLEAU 4

Masse moléculaire moyenne en nombre (Mn)
des polymères préparés

5.3. Spectres Infra-Rouge

L'appareil utilisé est un spectromètre BECKMAN IR 18. Dans l'homopolyvinyl-pyrazine, on retrouve les principales bandes caractéristiques de la méthyl-2 pyrazine (9) (voir Fig. 2a).

3020 F	}	bandes de vibration C - H
1580 f		
1520 m	}	bandes de vibration C = C et C = N
1460 m		
1400 F		
1140 m		
1060 m	}	bandes de vibration du noyau et les déformations des CH
1020 F		
840 m		
770-750 F		

symbole utilisé : f : faible ; m : moyenne ; F:forte

TABLEAU 5

Nombre d'ondes en cm^{-1} correspondant aux principales bandes d'absorption IR

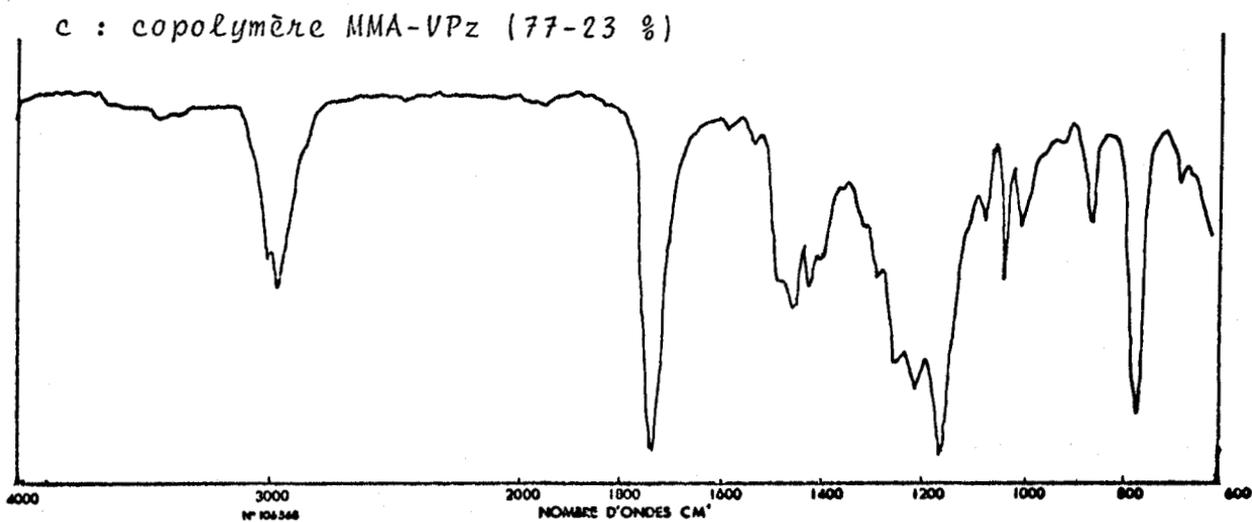
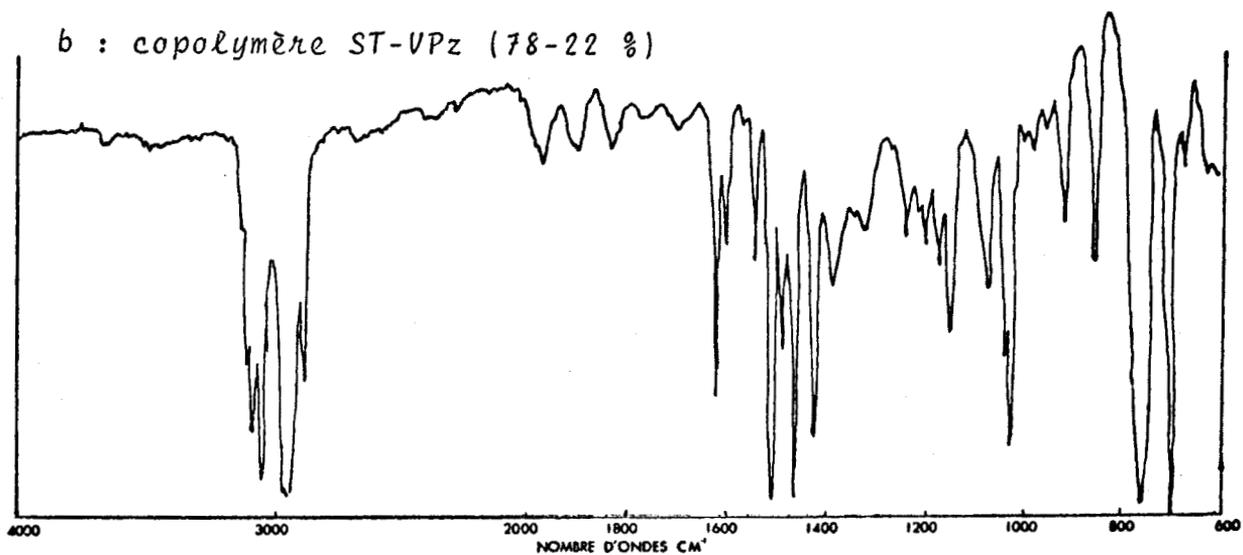
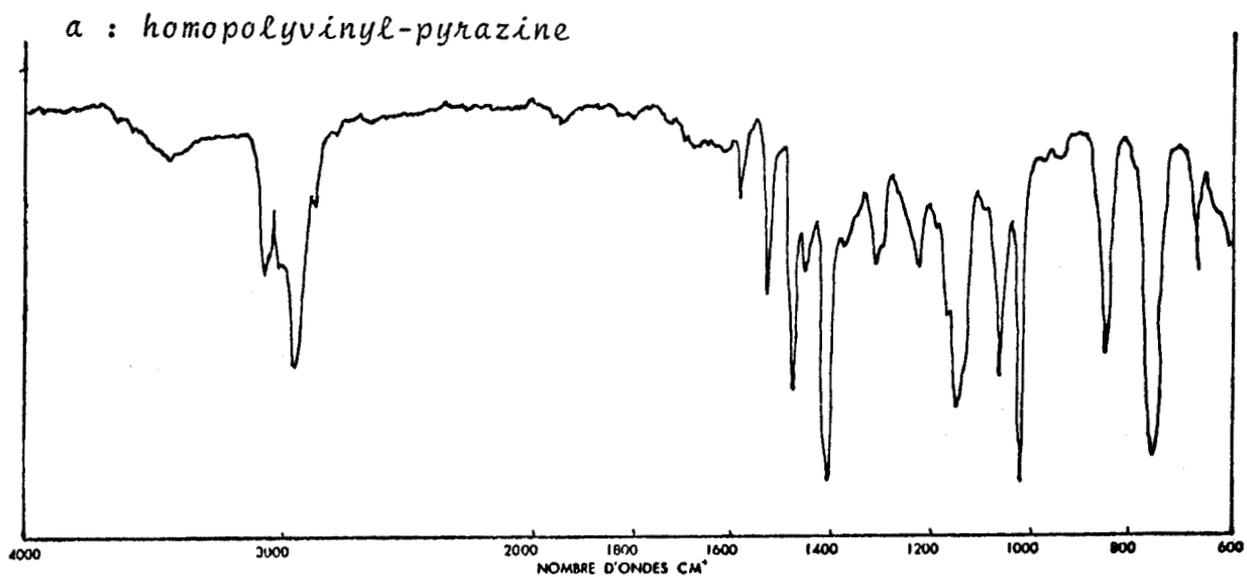


FIGURE 2

Spectres I.R. de polymères préparés



Les copolymères du styrène préparés présentent un grand recouvrement des bandes d'absorption du motif hétérocyclique aromatique avec celles du motif styrène (voir Fig. 2 b).

On peut néanmoins noter dans le copolymère Sty - VPz (80 - 20 %), les bandes caractéristiques de la vinyl-pyrazine à 1520 et 1400 cm^{-1} et la bande à 1020 cm^{-1} nettement séparée de celle à 1030 cm^{-1} due au styrène. Les spectres des copolymères MMA, VPz correspondent à une superposition des spectres des homopolymères. Aux bandes caractéristiques de la vinyl-pyrazine s'ajoutent à 1720 cm^{-1} la bande ester du méthacrylate et dans la région de 1200 cm^{-1} les bandes ester conjugué (voir Fig. 2 c).

5.4. Spectrophotométrie Ultra-Violette

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre BECKMAN DBG

Solvant		λ	ϵ l.mole $^{-1}$ cm $^{-1}$
Méthylpyrazine	chloroforme	268 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	6700
		272	6950
		épaulement à 310 ($n \rightarrow \pi^*$)	
	eau pH 7 (10)	270	5660
Polyvinylpyrazine	chloroforme	266	5350
		273	4400
		313	900
	eau pH 7	266	5600

TABLEAU 6

Principales caractéristiques des spectres d'absorption UV des polymères

Nous pouvons noter que dans un même solvant, les maxima d'absorption varient peu entre le polymère et la méthylpyrazine mais les coefficients d'extinction molaire sont plus faibles dans le cas du polymère (voir Figure 3 a). Dans le cas des copolymères styrène - vinylpyrazine (21) nous retrouvons les mêmes caractéristiques : maximum à 266 nm avec épaulement à 257 nm dû au motif styrène (voir Figure 3 b). Pour les copolymères méthacrylate de méthyle-vinyl-pyrazine seul le motif pyrazine absorbe dans cette région de l'ultra-violet (voir figure 3 c).

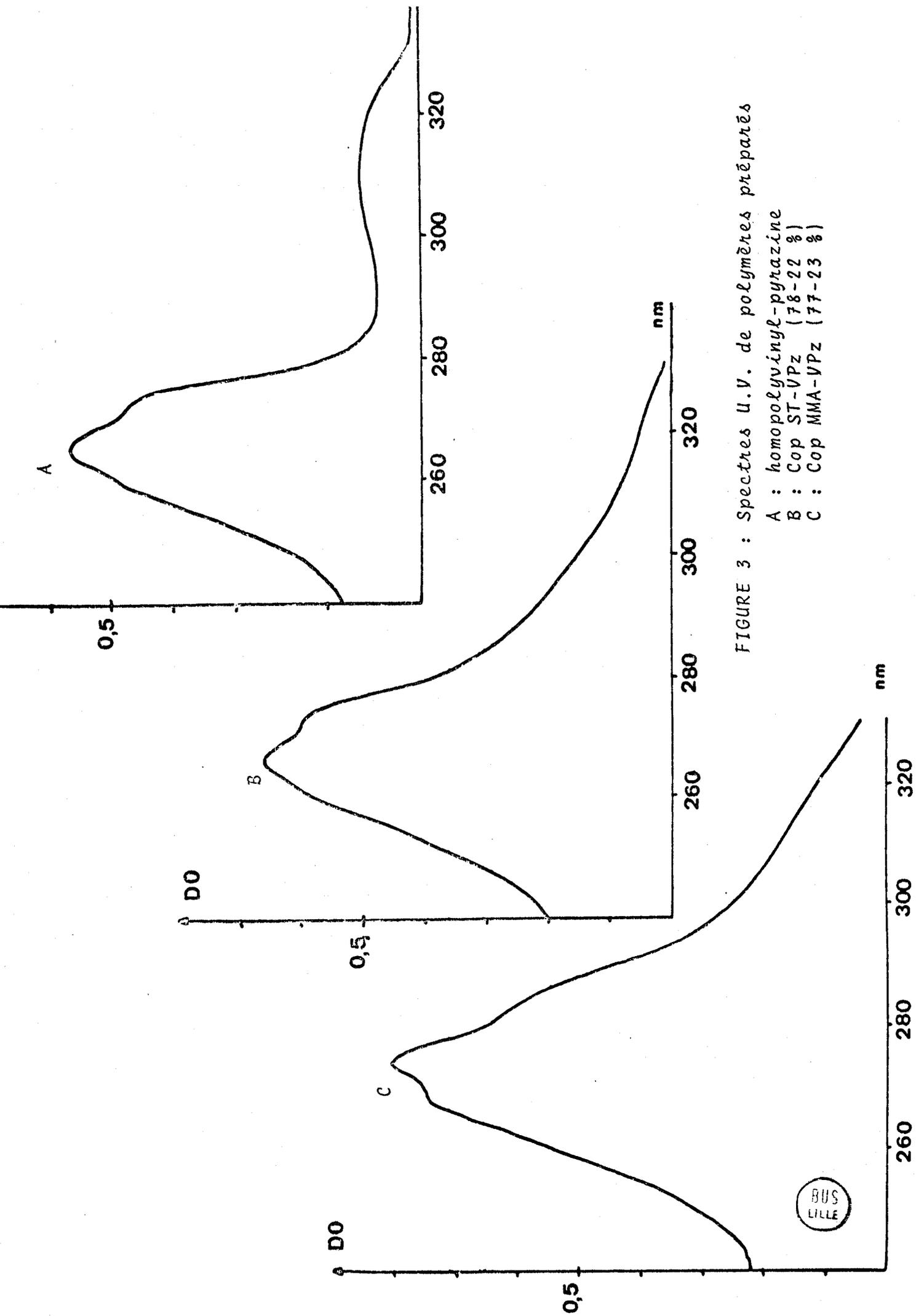
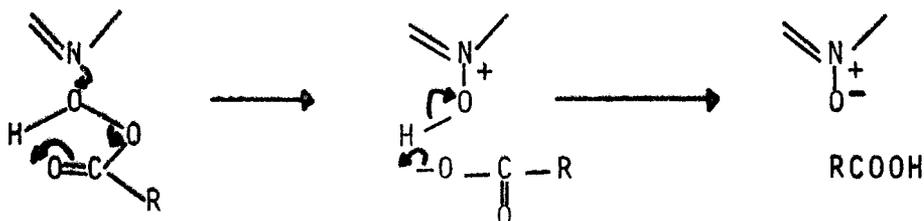
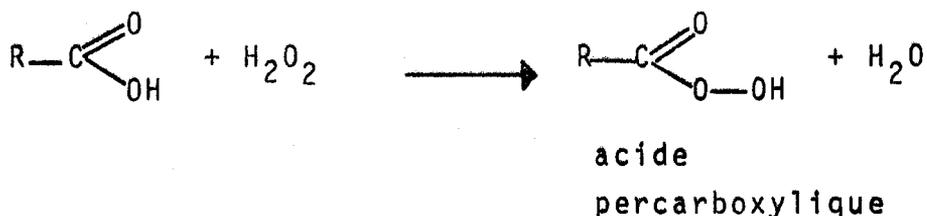


FIGURE 3 : Spectres U.V. de polymères préparés

- A : homopolvinyl-pyrazine
- B : Cop ST-VPz (78-22 %)
- C : Cop MMA-VPz (77-23 %)

III - N-OXYDATION DES POLYMERES ET COPOLYMERES DE PYRAZINE

La N-oxydation est une réaction qui se fait facilement sur des amines tertiaires aromatiques (11, 12). Elle se fait généralement par l'intermédiaire d'un acide percarboxylique.

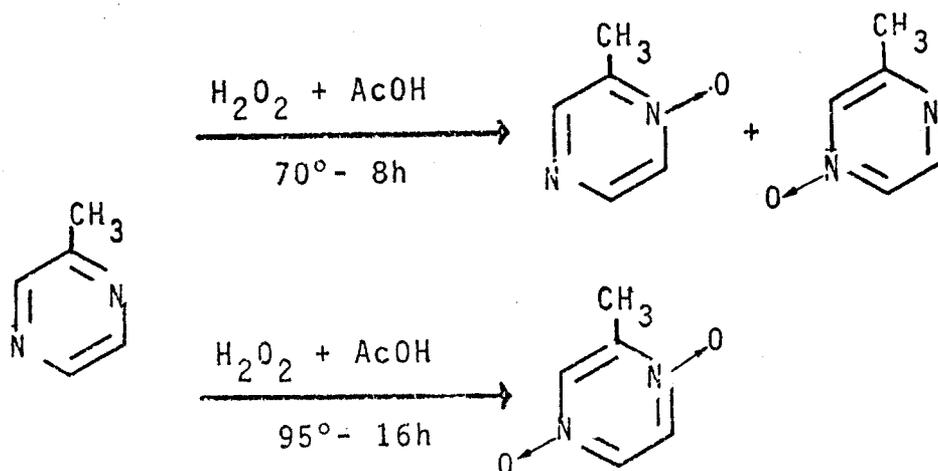


Dans le cas de la pyrazine ou de la méthyl-pyrazine elle se fait avec de bons rendements mais dans des conditions assez dures, et il est déjà très difficile d'obtenir sélectivement le mono ou le di N-oxyde. On obtient un mélange des deux N-oxydes qu'il faut séparer. La N-oxydation du polymère conduira donc aussi à un mélange des deux N-oxydes. Nous chercherons à obtenir sélectivement une proportion majoritaire de l'un ou l'autre de ces deux dérivés lors de la N-oxydation de l'homopolyvinyl-pyrazine ou des copolymères styrène - vinyl-pyrazine et méthacrylate de méthyle vinyl-pyrazine.

1. Synthèse de N-oxyde de la méthyl-2 pyrazine

Nous avons tout d'abord synthétisé les N-oxydes de la méthyl-2-pyrazine en vue d'avoir des modèles qui permettent le dosage du taux de mono-ou di-N-oxydation des polymères et copolymères.

Schéma réactionnel



Synthèse du mélange de mono N-oxyde (13)

Lors de l'oxydation de la méthyl-2 pyrazine nous obtenons un mélange de deux mono N-oxydes : la méthyl-2 pyrazine 4 oxyde et la méthyl-2 pyrazine 1 oxyde. Ne pouvant prévoir la place préférentielle de l'oxydation sur le polymère, et ces deux molécules ayant peu de différences spectrales nous ne les séparerons pas.

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux et d'une agitation mécanique sont placés : 10 g de méthyl-pyrazine (0,106 mole), 120 cm³ d'acide acétique et 11,5 g d'eau oxygénée à 35 % (0,12 mole). Le mélange est porté à 70°C et la réaction poursuivie 8 heures. Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite et rincé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le maximum d'acide acétique. La solution huileuse obtenue est extraite à l'éther de pétrole. L'évaporation des phases étherées nous donne un mélange des mono n-oxydes. Ceux-ci peuvent être séparés par distillation fractionnée mais nous les laisserons en mélange car on ne peut les dissocier dans le polymère.

Les produits ainsi obtenus seront caractérisés.

Le spectre d'absorption Infra-Rouge montre une bande d'absorption forte à $1305-1300\text{ cm}^{-1}$ (9) (voir Fig.4a)

La chromatographie sur plaque de silice ne permet pas de séparer clairement les deux mono N-oxydes mais permet de vérifier l'absence de dérivés di N-oxydes - éluant: (chloroforme - méthanol - éther éthylique 60 - 20 - 20 %)

R_F du produit obtenu : 0,65

R_F de la méthyl-pyrazine de départ : 0,78

Les spectres Ultra-Violetts des deux mono N-oxydes étant identiques (14) nous prendrons le spectre U.V. du mélange (voir Tableau N° 7).

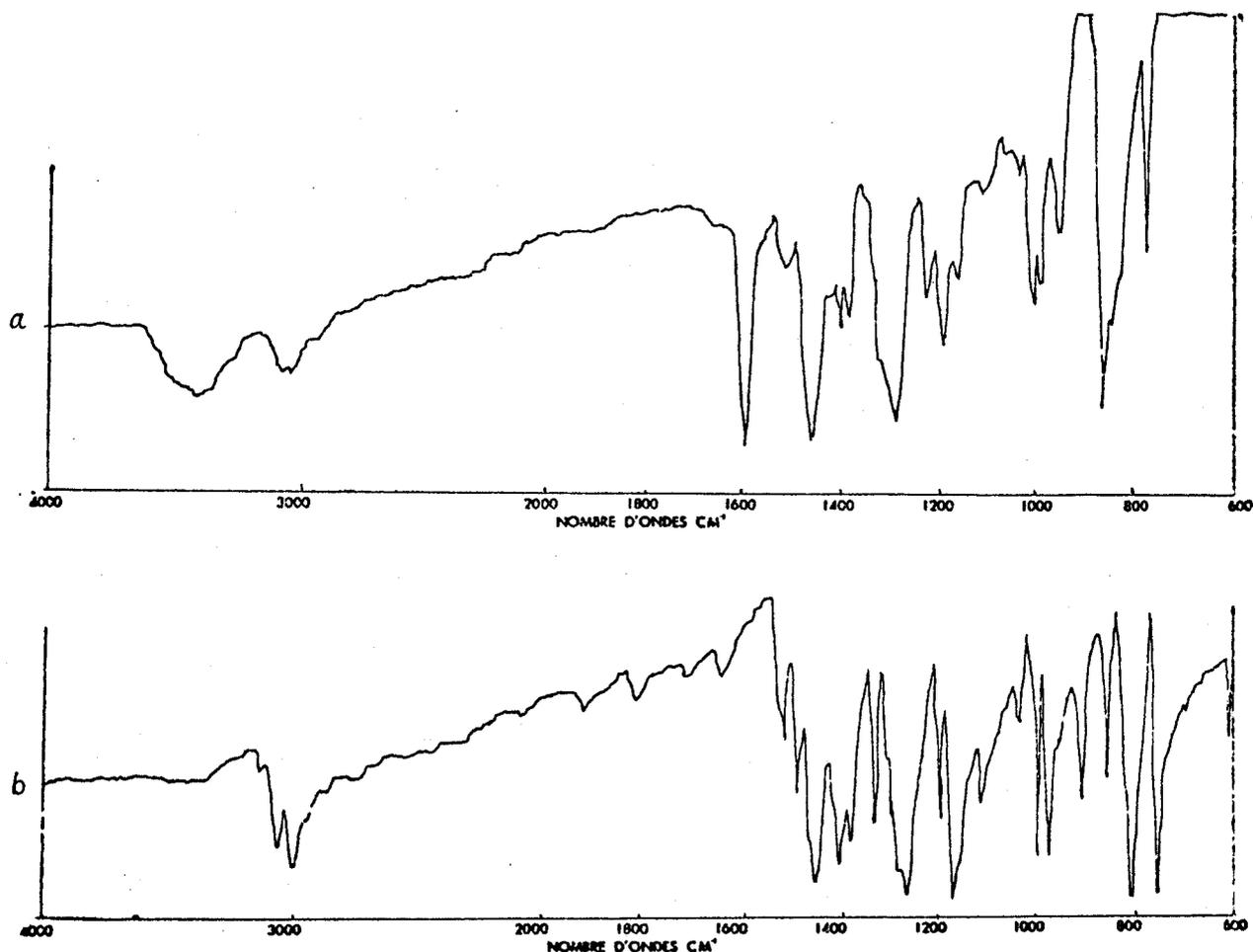


FIGURE 4

Spectres Infra-Rouge des molécules N-oxydées
a) méthyl-pyrazine mono N-oxyde
b) méthyl-pyrazine di N-oxyde

Synthèse de la méthyl-2 pyrazine di N-oxyde (15)

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant à reflux et d'une agitation magnétique sont placés 9,4 g de méthyl-pyrazine (0,1 mole), 57 cm³ d'acide acétique. Le mélange est porté à 95°C sous agitation et on ajoute 40 cm³ d'eau oxygénée à 35 % (0,4 mole). La réaction est poursuivie 16 heures à la même température. Une fois la réaction terminée, la solution est évaporée sous pression réduite abondamment lavée à l'eau puis évaporée à sec. Le produit obtenu est cristallisé dans un mélange méthanol-eau à 90-10 %.

Le produit est alors caractérisé.

Le spectre d'absorption Infra-Rouge montre une forte bande à 1260 cm⁻¹ (9) (voir figure 4b).

Le solide blanc a un point de fusion de 250°C

La pureté est vérifiée par chromatographie sur gel de silice dans le solvant (85 % chloroforme - 10 % méthanol - 5 % acide acétique).

Nous observons une seule tache de R_F 0,58 alors que le R_F du produit de départ est de 0,79.

Le spectre U.V. dans le chloroforme nous donne un maximum à 317 nm de ε égal à 22 300 l.mole⁻¹cm⁻¹ (voir tableau 7).

solvant	méthyl-2 pyrazine		méthyl- pyrazine mono N-oxyde		méthyl-2 pyrazine di N-oxyde	
	λ _{Max}	ε	λ _{Max}	ε	λ _{Max}	ε
H ₂ O	270	6300	259	11600	300	21800
			214	12600	226	20700
CHCl ₃	272	6950	274	10730	317	22300

TABLEAU 7

Spectres U.V. de la méthyl-2 pyrazine et de ses dérivés N-oxydés (voir Fig.5)

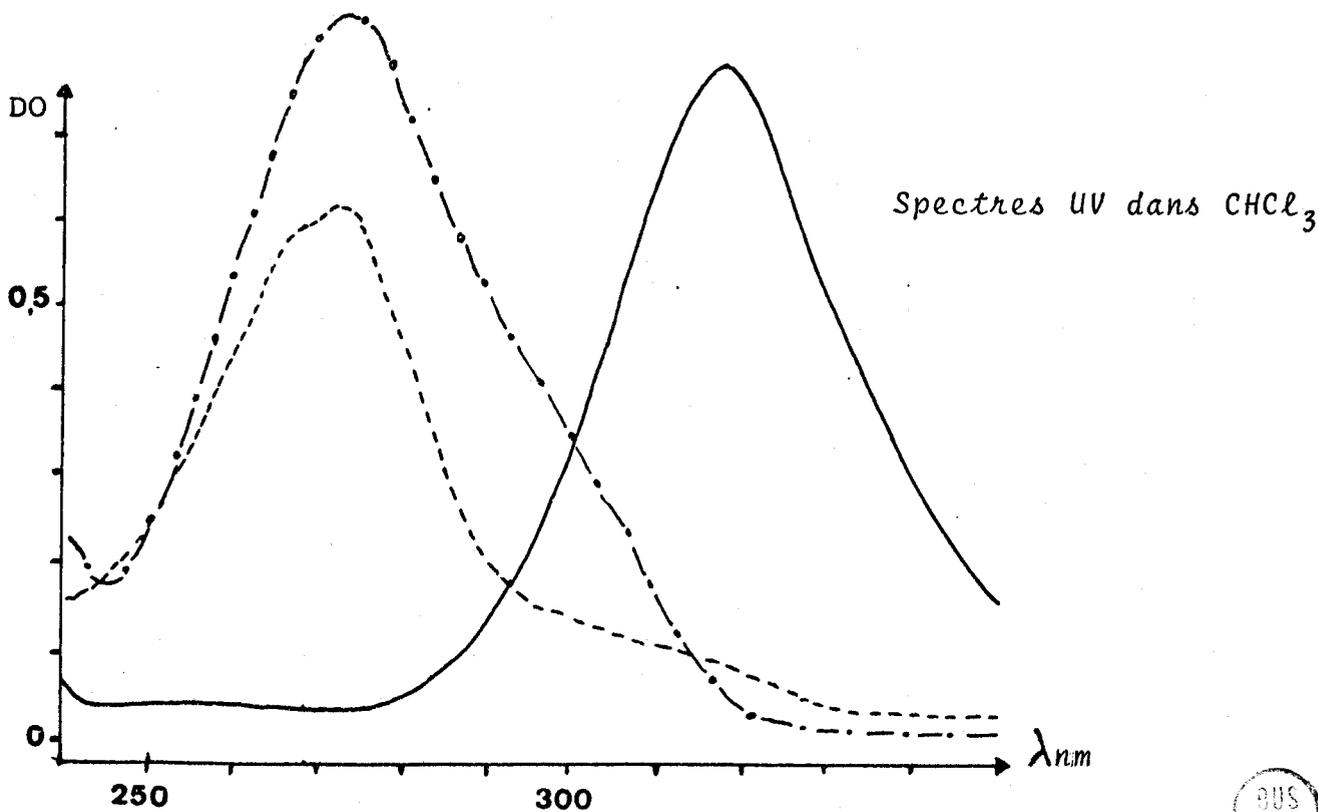
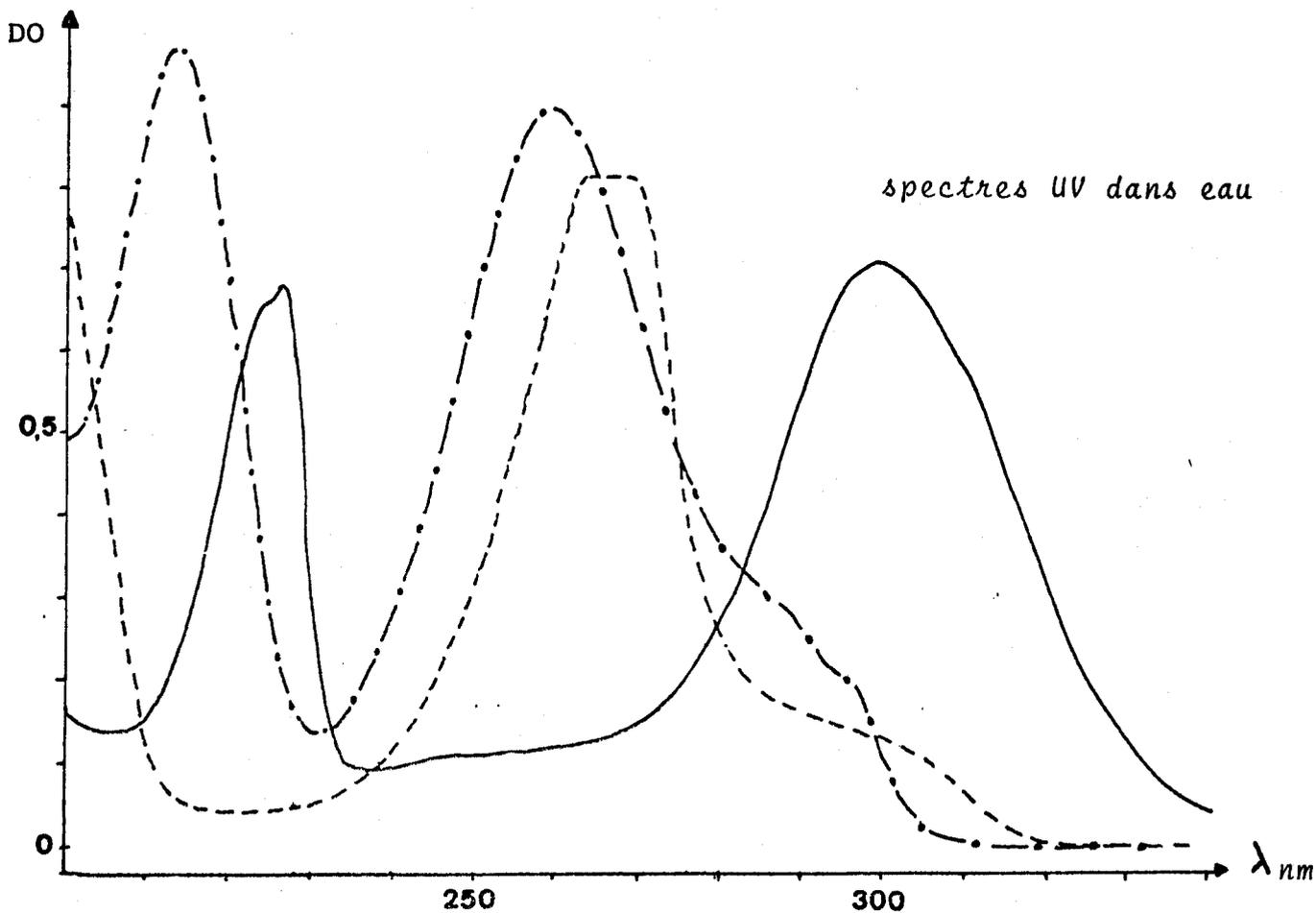


FIGURE 5

Spectres UV de la méthyl-pyrazine et ses N-oxydes.

Spectrophotomètre : BECKMAN D.B.G.

- méthyl-pyrazine
- méthyl-pyrazine mono N-oxyde
- méthyl-pyrazine di N-oxyde



2. Essais de N-oxydation des (co) polymères

2.1. Des essais préliminaires effectués par J.L.DECOUT (21) sur des copolymères styrène-vinyl-4 pyridine et sur l'homopolyvinyl-4 pyridine ont montré que les chaînes du polymère étaient plus ou moins dégradées selon les conditions dans lesquelles se faisait la N-oxydation. Nous pensons qu'il risque d'en être de même pour les (co) polymères de la vinyl-pyrazine.

Nous effectuerons donc une mise au point des conditions minimales de température et de concentrations en acide, nécessaires à l'obtention des différents N-oxydes des polymères sans trop dégrader la chaîne macromoléculaire. Les essais préliminaires ont été effectués sur 100 mg d'homopolymère.

Essais	AcOH	H ₂ O ₂ 35 %	temps	température
1	10 cc	5 cc	16 h	85°C
2	6 cc	1 cc +0,5 cc après 4 h	7 h	75°C
3	4 cc	0,5 cc +0,5 cc après 3 h	5 h	70°C

TABLEAU 8

Conditions expérimentales de la réaction de N-oxydation de la polyvinyl-pyrazine

Discussion des résultats obtenus

L'étude en solution dans l'eau des spectres U.V. des polymères récupérés montre les résultats suivants :
1er essai : Nous obtenons un spectre ayant son maximum d'absorption à 307 nm avec un faible épaulement vers 260 nm et un autre maximum à 228 nm ce qui correspondrait en majeure partie à un di N-oxyde (par comparaison au spectre obtenu avec la méthyl-pyrazine di N-oxyde, p. 35).

2ème essai : Le spectre présente comme précédemment deux maxima d'absorption l'un à 305 nm, l'autre à 227 nm et toujours un épaulement mais plus important cette fois à 263 nm, ce qui correspondrait à une formation prépondérante de di N-oxyde avec un peu de mono N-oxyde.

3ème essai : Nous notons un épaulement à 302,5 nm et deux maxima à 266 et 219 nm d'où formation d'un mélange de mono et de di N-oxyde sur le polymère.

Des spectres U.V., nous pouvons donc dire que plus la température est élevée, plus nous obtenons de di N-oxyde. Le meilleur essai serait le premier, mais il faut tenir compte de la dégradation de la chaîne de polymère.

Une étude qualitative a été aussi effectuée sur les spectres Infra-Rouge de polymères en pastilles KBr.

Dans tous les cas, nous notons l'apparition d'un massif à 3300 cm^{-1} et vers $1650-1700\text{ cm}^{-1}$, qui correspond à une oxydation parasite de la chaîne macromoléculaire. Cette oxydation diminue quand les conditions de réactions s'adoucissent. Le premier essai donne une oxydation très importante de la chaîne macromoléculaire.

Nous notons aussi dans le premier et le deuxième cas une bande à 1260 cm^{-1} correspondant au di N-oxyde (par référence à la méthyl-pyrazine di N-oxyde), dans le troisième essai un massif à $1300-1260\text{ cm}^{-1}$ correspondant à un mélange de mono et di N-oxyde.

Des résultats obtenus précédemment, c'est l'essai 2 qui donne les meilleures conditions expérimentales de N-oxydation avec une prépondérance de polymère di N-oxyde et une oxydation parasite de la chaîne pas trop importante.

2.2. Les essais réalisés dans la N-oxydation avec l'acide acétique montrent une oxydation parasite importante de la chaîne macromoléculaire. Nous avons donc essayé un autre acide percarboxylique, l'acide métachloroperbenzoïque, oxydant beaucoup plus énergique et qui permet d'oxyder à froid et en un temps plus court. (Cet acide est commercialisé par ALDRICH).

Comme précédemment une mise au point sera effectuée, les essais se feront sur 100 mg de polyvinylpyrazine (1.10^{-3} mole). Au polymère en solution dans le chloroforme (3 cm^3) nous ajoutons une solution d'acide chloroperbenzoïque (345 mg de 3 cm^3 de CHCl_3 (2.10^{-3} mole)). La réaction se fait à température ambiante sous agitation. Lors d'un premier essai, le mélange est laissé sous agitation durant cinq heures ; mais, au bout de trois heures, nous notons la formation d'un précipité. Un deuxième essai sera effectué en arrêtant la réaction au bout de trois heures, avant la formation du précipité.

Résultats

L'étude ultra-violette des spectres des polymères dans l'eau nous donne :

- pour le premier essai : un faible épaulement à 310 nm avec deux bandes à 266 nm et à 220 nm.
- pour le deuxième essai : deux maxima à 268 nm et à 217 nm, ce qui correspondrait à un polymère partiellement mono N-oxydé pouvant cependant présenter des groupes pyrazines non N-oxydés. Il semble qu'au bout de trois heures de réaction le polymère di N-oxydé, insoluble dans le milieu réactionnel, commence à précipiter.

Ces résultats sont confirmés par l'étude des spectres infra-rouge pris sur pastille KBr.

Pour les deux essais réalisés nous notons une forte oxydation de la chaîne macromoléculaire et une bande vers 1300 cm^{-1} correspondant au mono N-oxyde nettement plus importante dans le deuxième essai. De plus, nous pouvons noter dans le premier essai l'apparition d'une bande vers 1260 cm^{-1} correspondant au di N-oxyde. C'est donc le deuxième essai qui sera utilisé pour l'obtention du polymère mono N-oxydé.

3 - Technique de N-oxydation

3.1. Mode opératoire utilisé pour la préparation de (co)polymères di N-oxydés de vinyl-pyrazine

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, la solution de (co)polymère dans l'acide acétique est portée à la température de 75°C au bain d'huile sous agitation. On ajoute alors une première fraction d'eau oxygénée à 35 %, puis une deuxième fraction après 4 heures. La réaction est poursuivie ainsi au total durant 7 heures. Le mélange réactionnel est alors concentré sous vide et lavé à l'eau. Le polymère précipite, il est alors lavé à l'eau plusieurs fois de façon à éliminer le maximum d'acide acétique restant. Le polymère récupéré est ensuite séché sous vide à 40°C. Il est parfois nécessaire de le reprécipiter (solvant formamide, précipitant méthanol).

3.2. Mode opératoire utilisé pour la préparation de (co)polymères mono N-oxydés de vinyl-pyrazine

Au (co)polymère en solution dans le chloroforme, on ajoute l'acide méthachloroperbenzoïque, en solution dans le chloroforme. On opère avec 1,3 mole d'acide perbenzoïque par motif à N-oxyder. Avec un excès d'oxydant plus grand il se produit d'importantes réactions parasites. La réaction se fait à 20°C pendant 3 heures et sous agitation magnétique. La concentration de la solution de polymère est ajustée de façon à avoir une concentration de 0,05 g/cm³ d'acide dans le ballon réactionnel. Le polymère récupéré en solution est précipité dans l'acétone, filtré, lavé abondamment à l'éther éthylique, puis séché à 40°C sous vide.

4 - Caractérisation des polymères N-oxydés

Tous les polymères N-oxydés sont très hygroscopiques et sont conservés au dessiccateur.

Les spectrométries I.R. et U.V. ont été largement utilisées pour caractériser le degré de N-oxydation des polymères et copolymères. Cependant quelques précisions supplémentaires peuvent être apportées :

4.1. Spectres infra-rouges

Dans le cas des (co)polymères mono et di N-oxydés une diminution des bandes à 1400 et 1060 cm^{-1} correspondant au polymère initial est observée. Corrélativement une bande à 1300 cm^{-1} apparaît pour les (co)polymères mono N-oxydés d'une part et à 1260 cm^{-1} pour les (co)polymères di N-oxydés de l'autre (voir fig. 6).

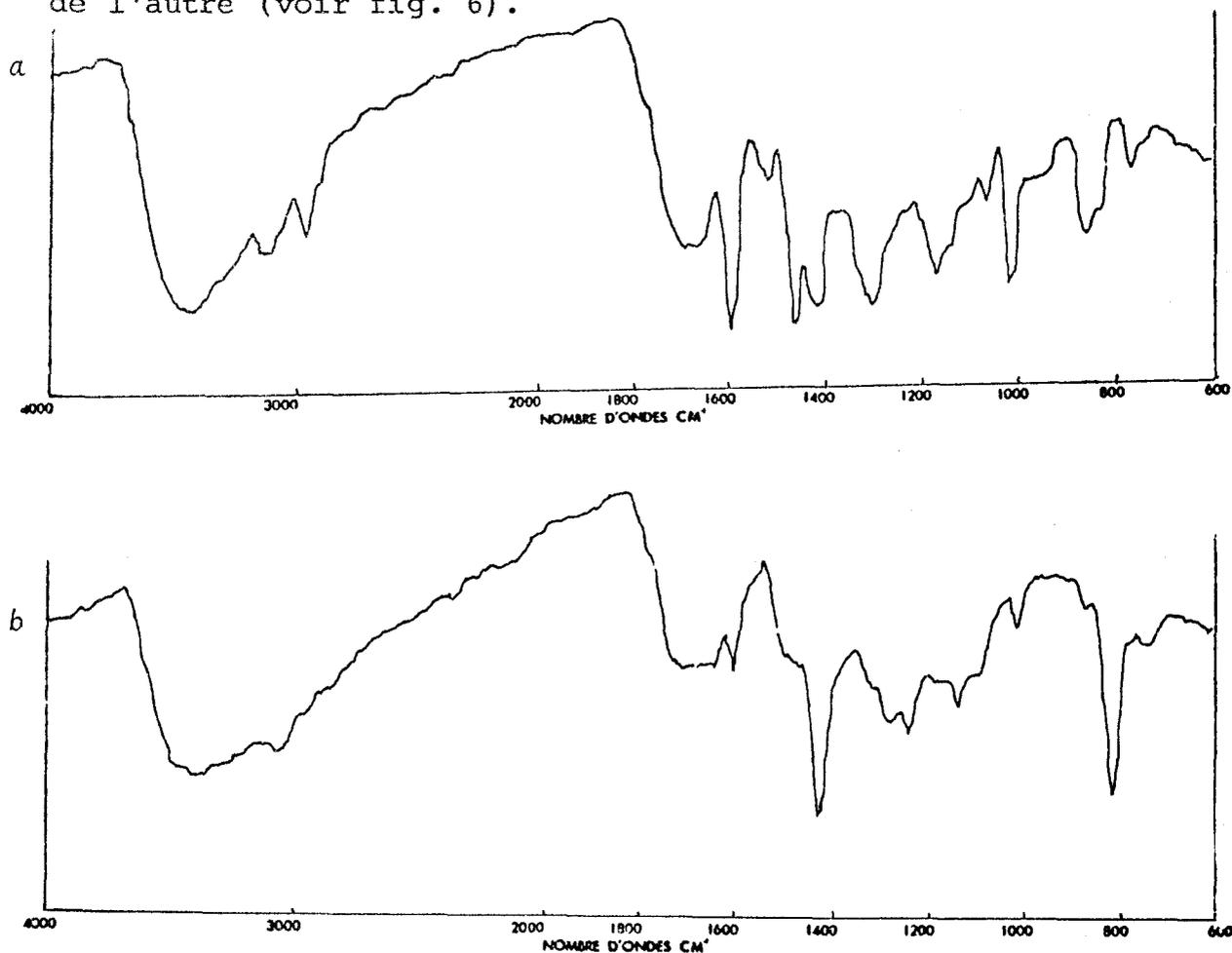


FIGURE 6

Spectres infra-rouges de la polyvinyl-pyrazine N-oxydée

- a) homovinyl-pyrazine mono N-oxydée
- b) homovinyl-pyrazine di N-oxydée

4.2. Spectres ultra-violets

Les homopolymères mono ou di N-oxydés sont insolubles dans les solvants d'usage courant à l'exception du formamide, mais ce solvant a un domaine d'absorption qui ne permet pas l'étude U.V. des homopolymères. Cependant ces homopolymères sont faiblement solubles dans l'eau et des spectres ont pu, malgré tout, être obtenus (voir Fig. 7).

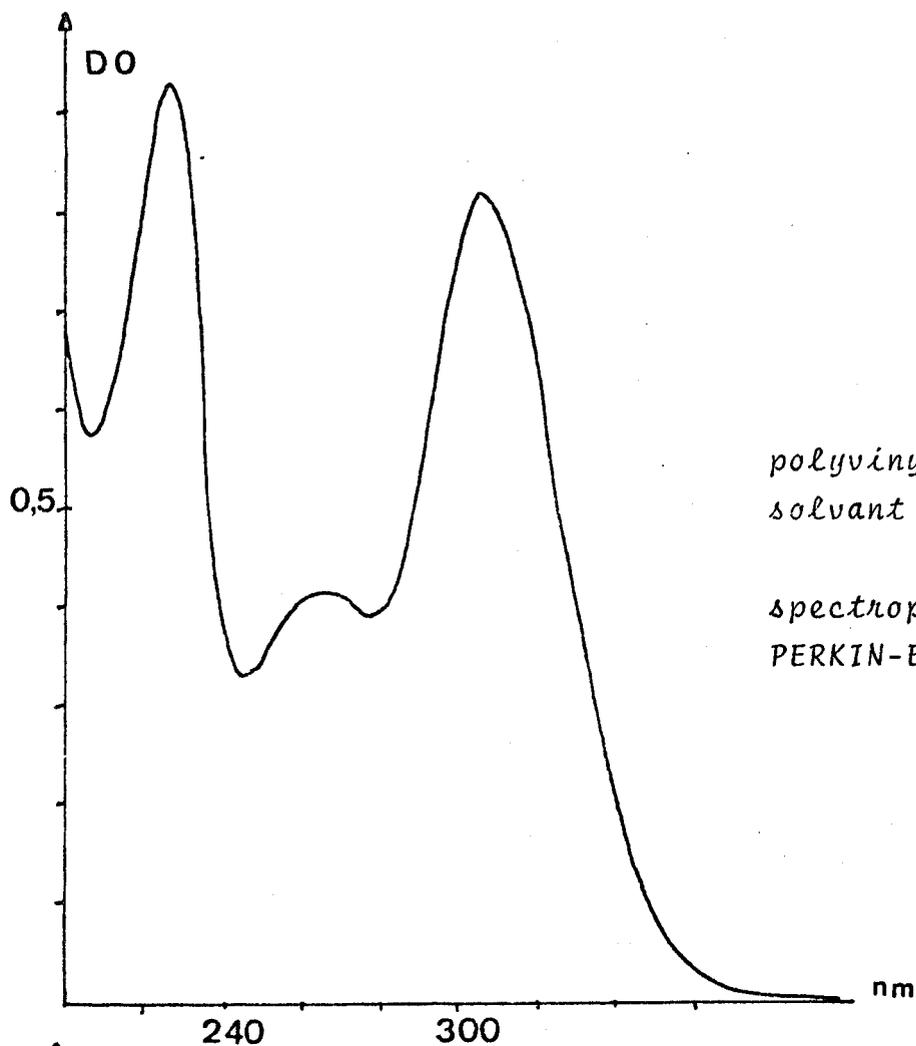
Les copolymères styrène- vinyl-pyrazine ou Méthacrylate de méthyle- vinyl-pyrazine mono et di N-oxydés à faible teneur en vinyl-pyrazine sont solubles dans le chloroforme. Ils sont insolubles dans l'eau.

Le tableau N° 9 indique dans chaque cas les valeurs λ_{\max} obtenues. Ces valeurs peuvent être rapprochées de celles du tableau N° 7 correspondant à la méthyl-pyrazine

Polymère	λ_{\max}
homopolymère mono N-oxydé	268 nm
	217 nm
homopolymère di N-oxydé.	305 nm
	227 nm

TABLEAU 9

Valeurs de λ_{\max} obtenues sur les spectres
d'homovinylpyrazine N-oxydés

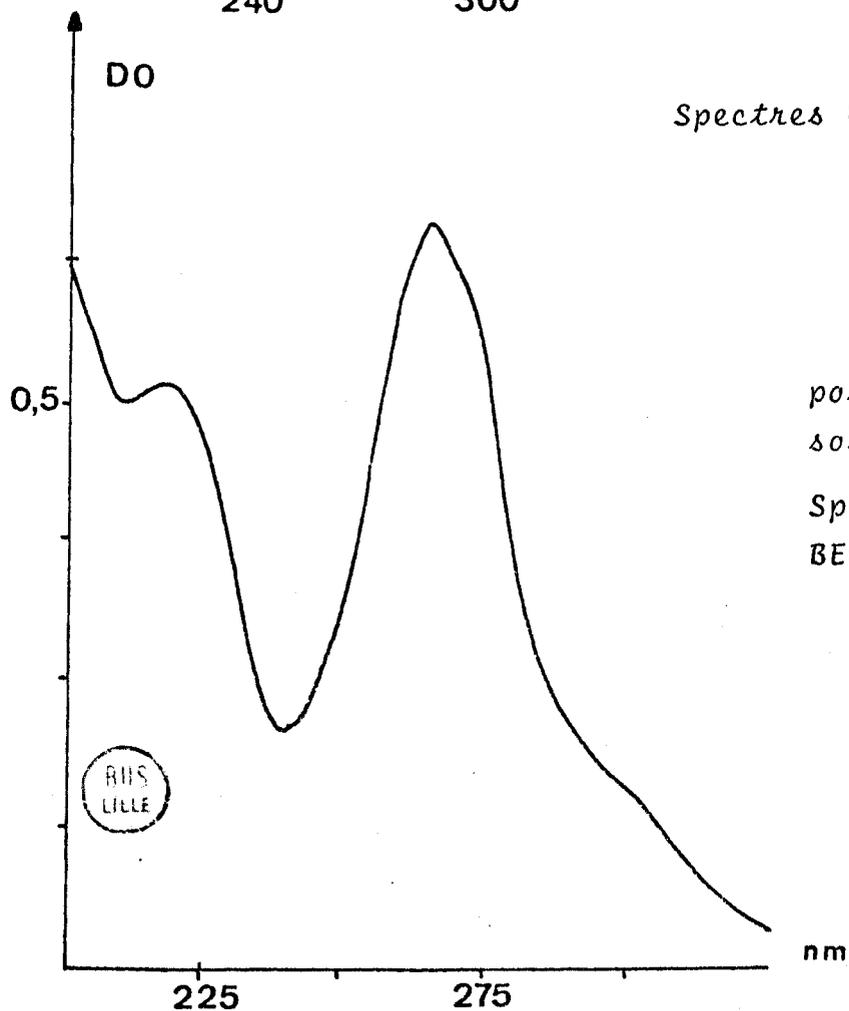


polyvinyl-pyrazine di N-oxylée
solvant H₂O

spectrophotomètre utilisé
PERKIN-ELMER 552 - U.V. vis

FIGURE 7

Spectres U.V. de l'homopolymère N-oxylé



polyvinyl-pyrazine mono N-oxylée
solvant H₂O

Spectrophotomètre utilisé :
BECKMAN DB-G

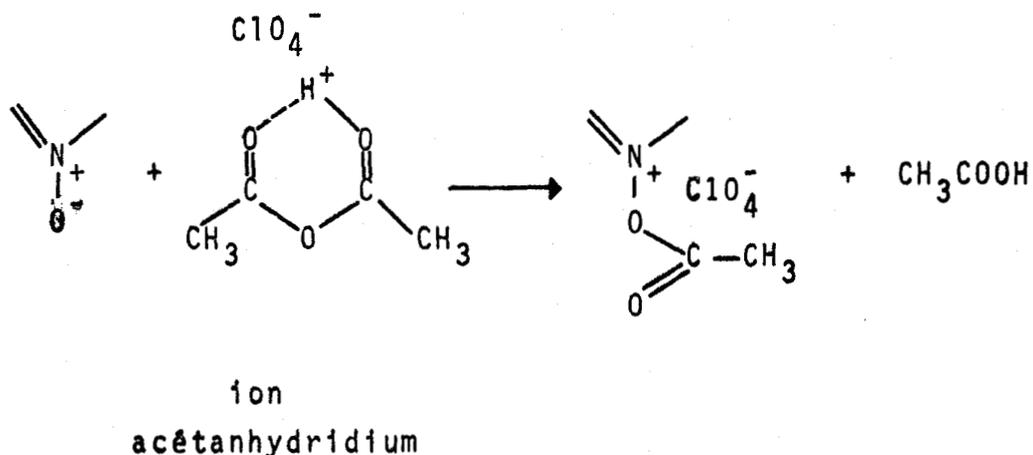
4.3. Dosage des (co)polymères N-oxydés

Les dosages des polymères N-oxydés ne peuvent être effectués par analyse élémentaire, en effet les groupements carbonyles dus à l'oxydation parasite de la chaîne lors de la N-oxydation, faussent les résultats.

Aucune méthode de dosage des diazine N-oxyses n'est décrite dans la littérature. Cependant une méthode potentiométrique pour le dosage des pyridine N-oxyses a été publiée par MUTH et al (16). Nous avons essayé d'appliquer cette méthode, d'abord aux molécules modèles mono et di N-oxydées, puis aux polymères et copolymères mono et di N-oxydés également.

Principe du dosage potentiométrique

En présence d'acide perchlorique, le mélange acide acétique/anhydride acétique donne principalement l'ion $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}^+$ qui réagit avec la fonction N oxyde :



Le dosage se fait en suivant l'évolution du potentiel de la solution à doser au fur et à mesure de l'addition d'acide perchlorique titré en milieu acide acétique, anhydride acétique.

Mode opératoire

L'acide perchlorique en solution acétique est dosé en potentiométrie par une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique (5).

Le dosage des fonctions N-oxyde se fait en dissolvant dans un mélange constitué par 50 cm³ d'acide acétique et 50 cm³ d'anhydride acétique, des prises d'essais de l'ordre de quelques cinquante milligrammes. Le potentiel de la solution est noté au fur et à mesure de l'addition de l'acide perchlorique ajouté à la microburette. Nous avons utilisé pour tous nos dosages un pHmètre Radiometer 26 équipé d'une électrode de verre (réf. G202 C) et d'une électrode au calomel (réf K 401).

Dosages effectués

a) Dosage de la méthyl-2 pyrazine

Un dosage témoin, effectué sur la méthyl-2 pyrazine, montre qu'aucune fonction azote libre ne réagit (voir Fig. 8a).

b) Dosage de la méthyl-2 pyrazine mono N-oxydée

Le mono N-oxyde de méthyl-2 pyrazine utilisé est en fait un mélange de méthyl-2 pyrazine 4 oxyde et de méthyl-2 pyrazine 1 oxyde. La place préférentielle de mono-oxydation n'est pas discernable sur le polymère, il est alors inutile de séparer les mono N-oxydes de la méthyl-2 pyrazine. En conclusion, on arrive à doser par potentiométrie la fonction N-oxyde d'un mono N-oxyde de pyrazine (voir Fig. 8b).

c) Essai de dosage du di N-oxyde de la méthyl-2 pyrazine

Dans ce dosage, on n'arrive à doser qu'une fonction N-oxydée sur les deux contenues dans la molécule (voir Fig.8c).

d) Dosage d'un mélange de méthyl-2 pyrazine mono N-oxyde et méthyl-2 pyrazine di N-oxyde (50-50 %)

Dans le but de voir si l'on peut discerner les vagues de dosages potentiométriques d'une fonction N-oxyde d'un mono N-oxyde et celle d'un di N-oxyde, nous avons dosé suivant la même méthode un mélange 50-50 % (voir Fig. 8d).

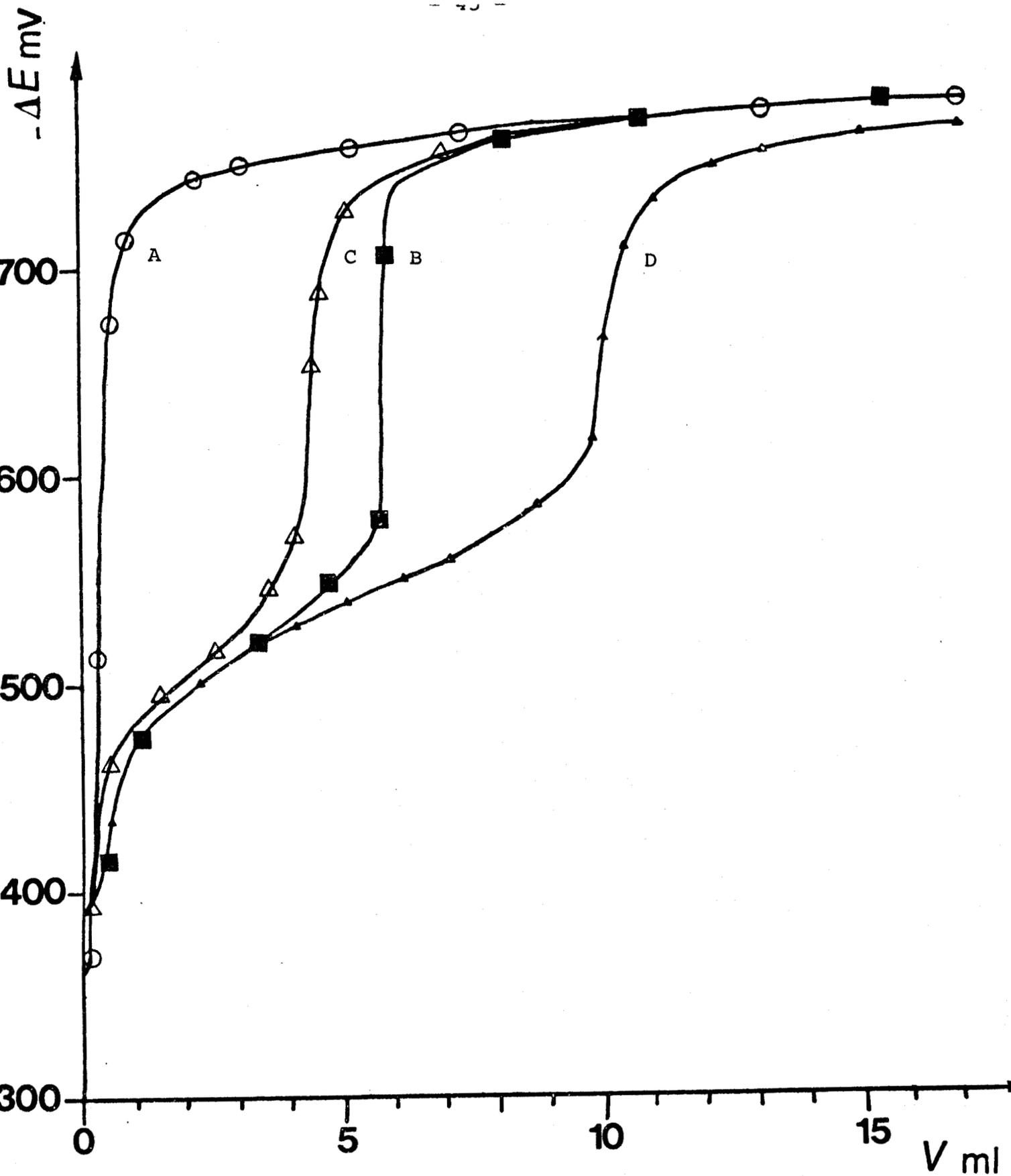


FIGURE 8

Evolution de la d.d.p. en fonction du volume
d'acide perchlorique ($\approx 0,1 N$) ajouté.

- A : méthyl 2-pyrazine ($0,58 \cdot 10^{-3}$ mole)
 B : méthyl 2-pyrazine mono N-oxyde ($0,54 \cdot 10^{-3}$ mole)
 C : méthyl 2-pyrazine di N-oxyde ($0,50 \cdot 10^{-3}$ mole)
 D : mélange mono N-oxyde ($0,54 \cdot 10^{-3}$ mole) + di N-oxyde ($0,51 \cdot 10^{-3}$ mole)



Un seul saut de potentiel est observé et nous dosons par ces méthodes les noyaux possédant au moins une fonction N-oxyde. Nous ne pourrions donc pas discerner ces deux types de fonctions. Si nous appliquons cette méthode de dosage aux polymères, le résultat obtenu ne nous permettra que de connaître le nombre de noyaux N-oxydés (mono ou di N-oxydés). Ce résultat est cependant intéressant car il n'est pas possible d'accéder à cette valeur par dosage potentiométrique des noyaux pyrazine restant dans le polymère, par l'acide perchlorique (voir page 21).

e) Dosage des polymères N-oxydes

Nous pouvons connaître le nombre de noyaux possédant au moins une fonction N-oxydée par potentiométrie.

La spectrométrie U.V. est utilisée pour connaître le nombre de fonctions di N-oxydées. Nous utilisons la valeur de ϵ mesurée pour les molécules modèles, et assimilons cette valeur au ϵ du polymère. Les valeurs de ϵ de la méthyl-2 pyrazine et de ses N-oxydes dans l'eau et dans le chloroforme sont rassemblées dans le tableau 8. Connaissant le nombre de groupes pyrazines possédant au moins une fonction N-oxyde et le nombre de groupes pyrazines di N-oxydés, nous pouvons calculer le nombre de groupes pyrazines mono N-oxydés sur un polymère. Les valeurs obtenues après dosages sont rassemblées dans le tableau suivant (N° 10).

Polymère	Solvant utilisé	oxydation	Noyaux N-oxydés
homopolymère	H ₂ O	à froid	40 % mono N-oxyde 0 % di N-oxyde
copolymère MMA-VPz (77-23%)	CHCl ₃	à 75°C	16 % mono N-oxyde 70 % di N-oxyde
		à froid	48 % mono N-oxyde 0 % di N-oxyde

TABLEAU 10

Pourcentage de noyaux N-oxydés dans les polymères

B - TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHEMIQUE

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

I - APPAREILLAGE

1 - Montages optiques

Deux montages sur banc optique ont été utilisés de façon à pouvoir exposer nos films à des faisceaux lumineux de formes reproductibles et d'intensité mesurable. Le premier permet l'exposition à une lumière polychromatique (U.V. - Visible) et a pour source lumineuse une lampe SP 500 Philips. L'autre, équipé d'une lampe Xénon 900 watts et d'un monochromateur sera utilisé pour l'exposition en lumière monochromatique.

1.1. Montage d'exposition à une lumière polychromatique

La lampe Philips SP 500 W, à vapeur de mercure haute pression utilisée est caractérisée par son spectre d'émission (fig. 9). Elle peut être utilisée pour irradier les polymères préparés, compte tenu de leur spectre d'absorption U.V.

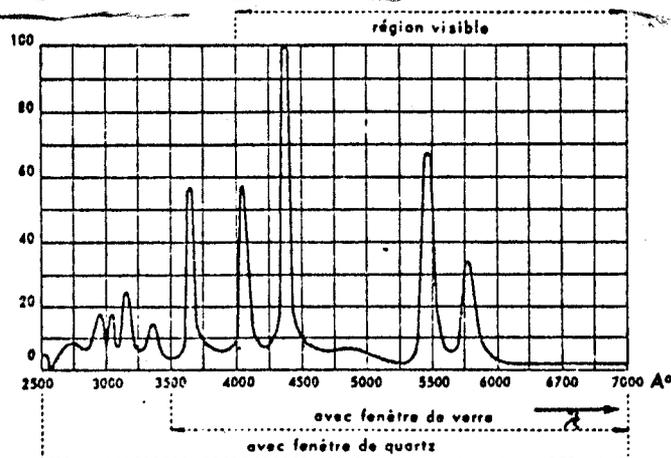
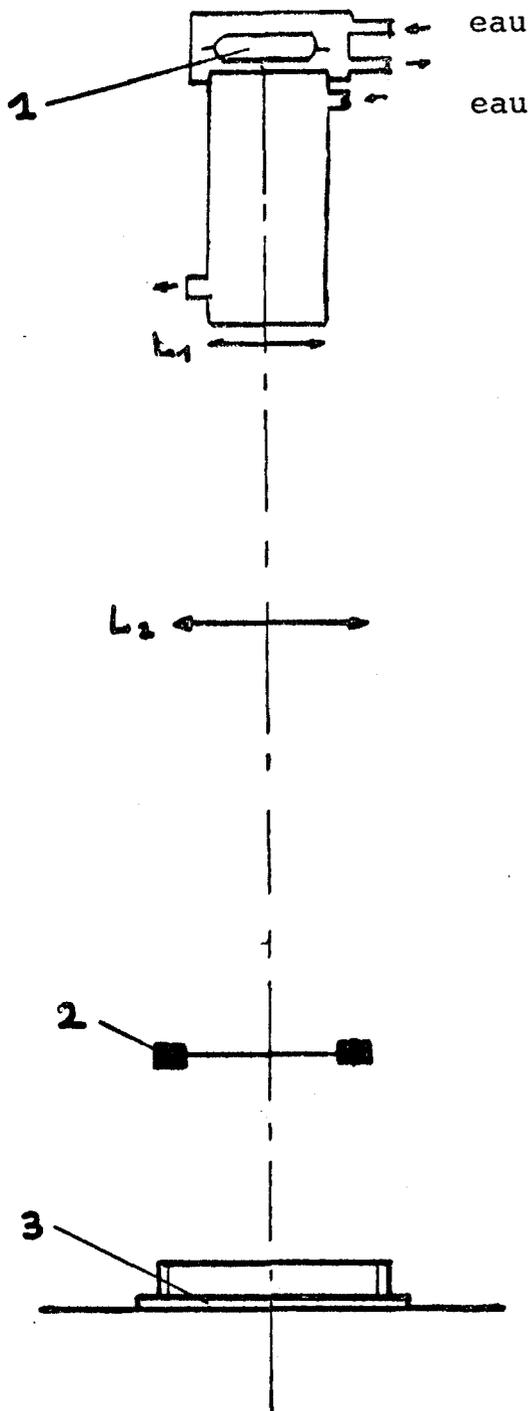


FIGURE 9

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.



Le montage optique de la lampe SP 500 est simple, il est conçu de façon à obtenir à partir de la lampe |1| un faisceau de lumière parallèle par l'intermédiaire de deux lentilles de quartz notées $|L_1-L_2|$.

L_1 \varnothing 40 mm $F = 50$ mm
 L_2 \varnothing 70 mm $F = 150$ mm

Un filtre à eau arrête la majorité du rayonnement Infra-Rouge. Le contrôle du temps d'exposition se fait au moyen d'un obturateur |2| mécanique, pour des temps plus courts un obturateur électronique est utilisé.

Ce montage permet d'irradier des films circulaires de polymères |3| de façon reproductible, de plus il s'adapte à des mesures photochimiques qualitatives ou quantitatives sur des films.

FIGURE 10
Montage optique réalisé à partir de la lampe SP 500.

1.2. Montage d'exposition à une lumière monochromatique

La lampe choisie pour ce montage est une lampe au Xénon OSRAM XBO 900 W. Son spectre d'émission est suffisamment intense dans le domaine de longueur d'onde d'absorption de nos polymères pour permettre des études de photoréticulation derrière un monochromateur (SCHOEFFEL) (voir figure 11).

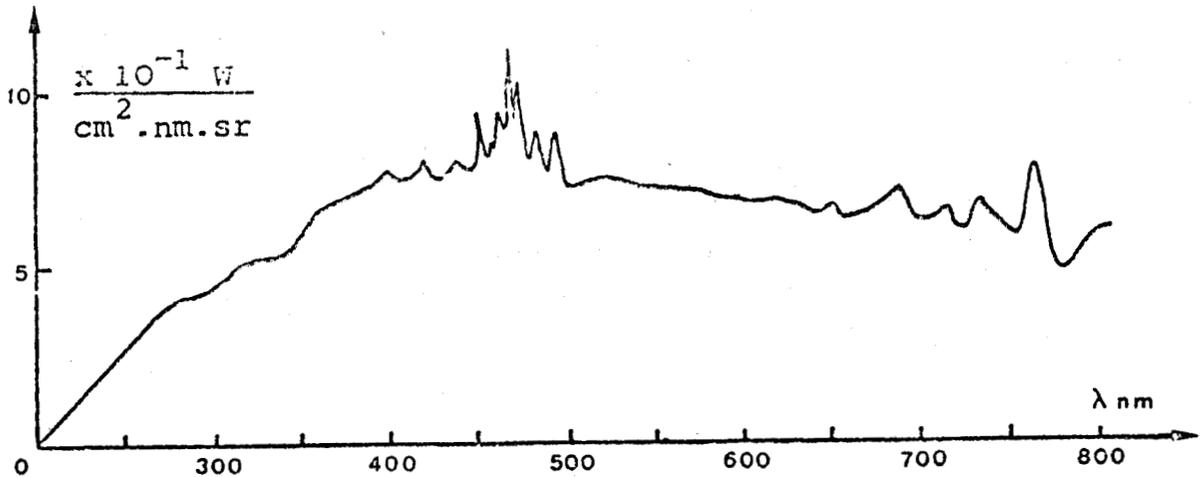


FIGURE 11

Spectre d'émission de la lampe au Xénon OSRAM XBO 900 W

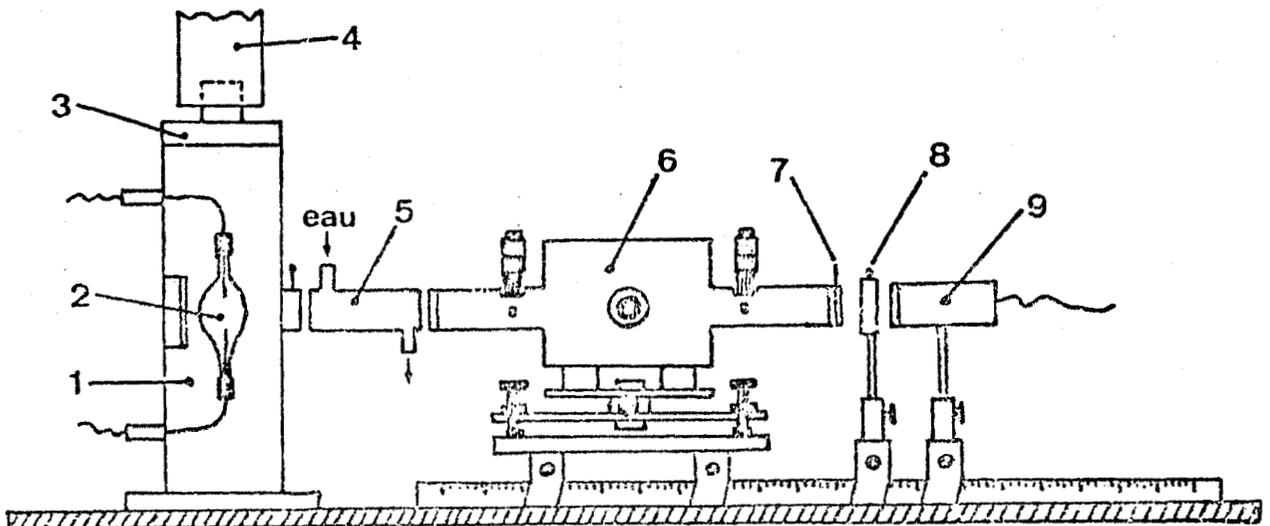


FIGURE 12

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

- | | | | | | |
|---|-------------------|---|----------------------|---|--|
| 1 | lanterne | 2 | lampe au Xénon 900 W | 3 | ventilateur |
| 4 | manche d'aération | 5 | filtre à eau | 6 | monochromateur |
| 7 | obturateur | 8 | porte-échantillons | 9 | photodétecteur du radiomètre-photomètre. |

Ce montage permet de déterminer les courbes de sensitométrie de nos polymères (courbes de photosensibilité des polymères en fonction de la longueur d'onde).

La lumière monochromatique obtenue derrière le monochromateur |6| est assez intense pour réticuler les films de polymère |situés en 8|. Le filtre à eau |5| permet d'éliminer le rayonnement Infra-Rouge, un ventilateur |3| permet le refroidissement par air de la lampe et l'élimination de l'ozone formé (voir fig. 12).

2 - Appareils de mesure d'éclairement

Deux appareils de mesure d'éclairement (une thermopile ou un radiomètre-photomètre) seront utilisés suivant le montage d'exposition. Ils nous permettent de mesurer 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 watts/cm^2 .

2.1. Caractéristiques de la thermopile

La thermopile est utilisée pour les mesures d'éclairement en lumière polychromatique (montage 1). Une thermopile est un appareil qui transforme l'énergie lumineuse en chaleur et donne en signal de sortie sur un millivoltmètre, une différence de potentiel. Elle est étalonnée grâce à des appareils du même genre déjà calibrés par actinométrie. Nous utilisons une thermopile KIPP et ZONEN. Elle permet la mesure d'éclairements importants en lumière polychromatique (jusqu'à 1500 W/m^2) et a l'avantage de donner une réponse constante sur une grande gamme de longueur d'onde 150 à 15 000 nm. Sa fenêtre en quartz infrasil permet des mesures d'éclairement de 250 à 3 500 nm.

2.2. Caractéristiques du radiomètre-photomètre

Le radiomètre-photomètre avec détecteur à semi-conducteur est utilisé pour les mesures en lumière monochromatique (montage 2). Il fonctionne sur le principe de

l'absorption de photons par un semi-conducteur qui crée des charges mobiles (électrons-trous) et donne naissance à un courant électrique. Sa sensibilité est meilleure que celle des thermopiles et son temps de réponse plus court. Cependant, sa réponse spectrale varie avec le type de détecteur et la longueur d'onde. Il doit donc être calibré pour chaque longueur d'onde et utilisé en lumière monochromatique. Le radiomètre-photomètre Alphametrics 1010 est utilisé avec un détecteur Alphametrics au silicium P 1100 dont le domaine d'utilisation varie de 200 à 1100 nm.

II - METHODES D'ETUDE PHOTOCHEMIQUE

1 - Tests de photosensibilité - type "photoresist" (17)

1.1. Préparation des films

Un film de polymère d'épaisseur voisine de 1 micron est déposé sur un support. Celui-ci est une feuille de polyester * (180 x 220 mm) de 75 μ d'épaisseur sur laquelle une fine couche de bismuth métallique (quelques centaines d'Angströms) a été déposée par évaporation sous vide.

Le dépôt se fait à l'aide d'un filmographe (BRAIVE), le support est plaqué grâce au vide sur une table à rainures, plane et horizontale. Une solution de polymère (50 mg/2 cm³) est déposée et étirée sur toute la surface du support à l'aide d'un filmographe de 50 μ . Si le solvant utilisé est volatil, l'évaporation est très rapide. Si le solvant utilisé n'est pas volatil, la feuille de terphane est placée sur une plaque de verre, celle-ci est déposée dans une étuve où le solvant est évaporé sous vide jusqu'à sa disparition complète. Nous obtenons alors un film régulier de polymère d'environ 1 micron d'épaisseur sur le support bismuthé. Il ne faut surtout pas chauffer sinon le film obtenu n'est pas homogène.

1.2. Description du test "photoresist"

C'est une méthode d'étude rapide et précise nécessitant peu de polymère. Le film de polymère est exposé à la lumière par l'intermédiaire d'un système de cache. Le polymère photosensible, exposé à une lumière suffisamment intense réticule et devient insoluble. Le film est lavé avec un solvant du polymère, laissant sur le support la partie insoluble qui peut être visualisée. Les polymères qui, irradiés, deviennent insolubles sont dits plaques ou "résines" négatives (18).

* TERPHANE de la Société RHONE POULENC

a) l'exposition : une bande du film déposé sur support polyester est découpée (15 x 180 mm) et placée dans un cache à glissière (voir fig. 13). Ce système permet d'exposer successivement selon des temps d'exposition croissants, six plages circulaires de 1 cm² de surface du polymère photosensible.

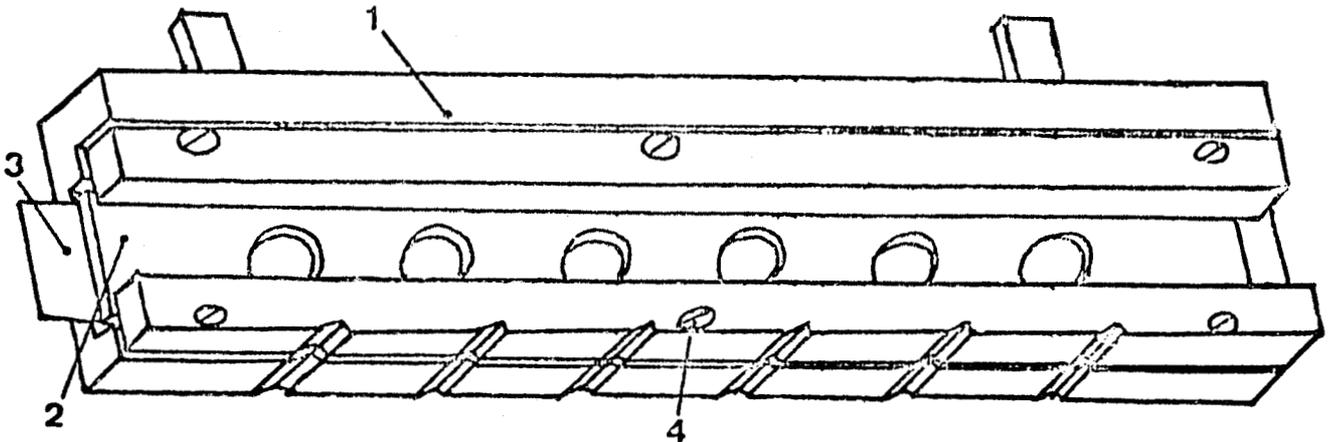


FIGURE 13

Cache qui introduit dans une glissière permet d'irradier successivement six plages circulaires d'un film

- 1 - porte objet comportant 6 trous circulaires
- 2 - plaque amovible comportant 6 trous circulaires
- 3 - film de polymère sur support polyester ou tissu
- 4 - vis de blocage

b) le développement : la bande de film exposée à la lumière, est lavée dans un solvant du polymère sous agitation pendant un temps fixé permettant à la partie non réticulée du polymère de se dissoudre pour laisser le polymère insoluble sur le support. Le film est ensuite séché (sous vide dans le cas de solvant non volatil).

c) la visualisation (ou gravure chimique) : le support sec est trempé sous agitation durant 20 secondes dans une solution de chlorure ferrique à 300 g/l. Quand le polymère est réticulé, il protège le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et une trace métallique brillante apparaît sur le support (voir fig. 15).

Le temps nécessaire à l'insolubilisation complète du polymère détermine sa photosensibilité.

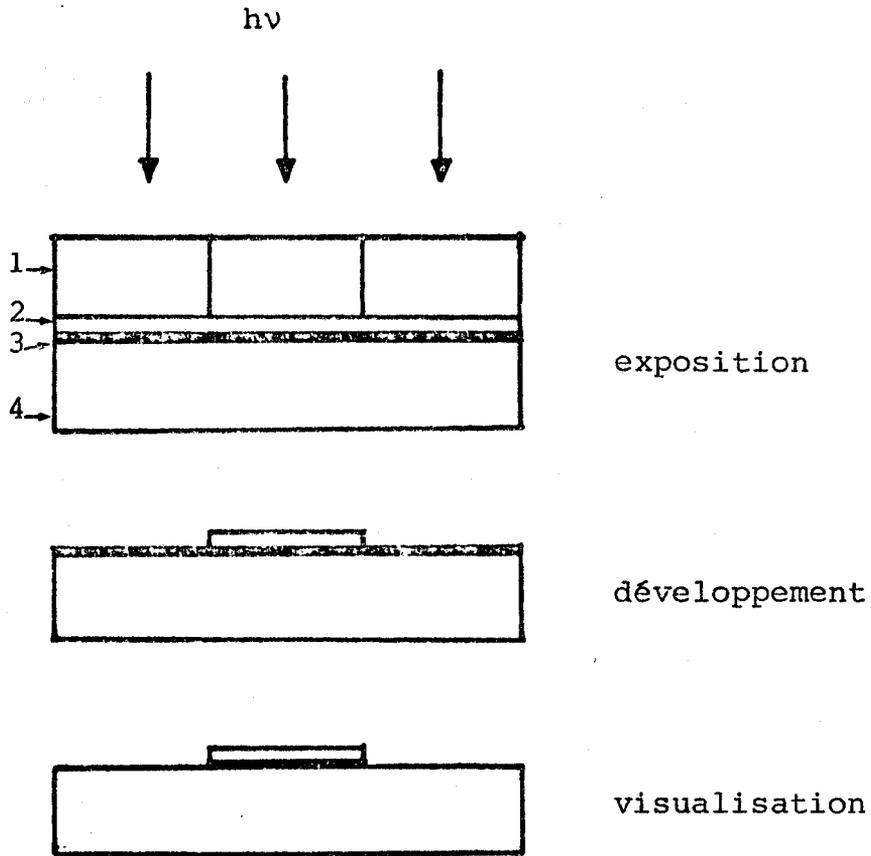


FIGURE 14

Test de photosensibilité utilisé

- 1 - cache lumière
- 2 - polymère photosensible
- 3 - couche de bismuth
- 4 - support

Exemple

temps en secondes	t-2	t-1	t	t+1
plaque obtenue				

FIGURE 15

Exemple de plaque obtenue après exposition, développement et visualisation lors du test de photosensibilité



1.2. Détermination de la photosensibilité (19,20)

La photosensibilité S du polymère est définie par la formule :

$$S = \frac{K}{E} \quad \text{avec } E = I.t$$

K : constante arbitraire égale à 1 si E exprimé en joules

E : énergie lumineuse nécessaire à la photoréticulation complète d'une surface de 1 cm^2 , exprimée en joule/cm^2

I : éclairement énergétique reçu par le polymère et mesuré à l'aide de la thermopile ou du radiomètre-photomètre, exprimé en Watt/cm^2 ou en $\text{erg/cm}^2/\text{sec}$.

t : temps nécessaire à l'insolubilisation complète d'une surface de 1 cm^2 de polymère, exprimé en secondes.

1.3. Sensitométrie (20)

L'étude de la photosensibilité du polymère en fonction de la longueur d'onde est faite à l'aide du montage 2 (lampe au Xénon) en utilisant le test de photosensibilité.

La photosensibilité sera déterminée pour des faisceaux monochromatiques de bande passante $\Delta\lambda$ de 20 nm. Des réglages de puissance de la lampe et de fente d'entrée du monochromateur permettent d'obtenir un éclairement suffisant et de valeur constante.

2 - Etude spectroscopique réalisée

2.1. Etude de la spectrophotométrie ultra-violette

Le film de polymère est obtenu par évaporation sous vide d'une solution de polymère sur lame de quartz suprasil. L'épaisseur du film est ajustée pour avoir une densité optique inférieure à 1. L'étude de l'évolution de spectre U.V. se fait en enregistrant les spectres d'un film au cours de sa photoréticulation, pour des temps d'exposition croissants.

L'exposition des films a été réalisée à l'aide du montage 1 à la lampe SP 500 avec un éclairage atténué ($I = 3.10^5 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ de 250 à 800 nm).

2.2. Etude infra-rouge

Des études qualitatives ont été réalisées par spectroscopie Infra-Rouge en suivant l'évolution du spectre I.R. de films de copolymères de 10 à 50 μ d'épaisseur en fonction du temps d'exposition à la lumière.

L'exposition des films a été réalisée à l'aide du montage 1 à la lampe SP 500.

1. M. KAMAL, M. NEUBERT , R. LEVINE
J. Org. Chem., 27, 1363, (1962).
2. M. SAKURAGI, M. HASEGAWA, M. NISHIGAKI
J. Polym. Sci. (C), 14, 521, (1976).
3. L. KITCHEN, E. HANSON
J. Am. Chem. Soc., 73, 1838, (1951).
4. R.M. JOSHI
J. Macromol. Sci., A7, 1231, (1973).
5. T. TAMIKADO
J. Polym. Sci., 43, 489, (1960).
6. C.W.H. CHEESEMAN, E.S. WERSTIUK
in "Advances in Heterocyclic Chemistry" Ed. A.R. KATRITZKY,
A.J. BOULTON (1972), vol. 14, Academic Press, New-York,
London.
7. I. GYENES
"Titration in non aqueous media", p. 89, London Iliffe
Books LTD (1969).
8. A. ALBERT, R. GOLDACRE, J. PHILLIPS
J. Chem. Soc., 2240, (1948).
9. H. SHINDO
Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 8, 33, (1960).
10. S.F. MASON
J. Chem. Soc., 1247, (1959).
11. E. OCHIAI
"Aromatic Amines Oxides" ELSEVIER Editeur, Amsterdam,
Londres, New-York, (1967).
12. A.R. KATRITZKY, J.M. LAGOWSKI
"Chemistry of the heterocyclic N-oxides" Academic Press,
Londres, New-York, (1971).
13. C.F. KOELSCH, W.H. GUMPRECHT
J. Org. Chem., 23, 1603, (1958).

14. B. KLEIN, J. BERKOWITZ
J. Am. Chem. Soc., 81, 5160, (1959).
15. B. KLEIN, N.E. HETMAN, M.E. O'DONNELL
J. Org. Chem., 28, 1682, (1963).
16. C.W. MUTH, R.S. DARLAK, W.H. ENGLISH, A. T. HAMNER
Anal. Chem., 34, 9, 1164, (1962).
17. M. PAPE
Pure and Applied Chem., 41, n° 4, 535, (1975).
18. G.A. DELZENNE
Ind. Chim. Belge, 39, 1149, (1969).
19. M.S. HTOO
Photograph. Sci. & Eng., 12, 169, (1968).
20. G.A. DELZENNE
Ind. Chim. Belge, 39, 249, (1974).
21. J.L. DECOUT
Thèse de 3ème cycle, Lille (1978).

C H A P I T R E I I

ETUDE PHOTOCHEMIQUE

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

Les N-oxydes de diazines aromatiques photoexcitées subissent deux types de réactions(1 à 4) lors de leur irradiation :

- des réactions de photoréarrangements et photoisomérisations conduisant à la formation de dérivés carbonylés et d'oxazepines

- des réactions conduisant à une désoxygénation du motif N-oxyde.

Les différents auteurs sont en désaccord au sujet de la nature des états excités susceptibles de conduire à ces produits d'irradiation. Cependant il semblerait qu'une hypothèse de travail raisonnable soit de considérer que les phororéactions de désoxygénation seraient dues à un état excité donné et les autres photoréactions à un autre état excité (1, 7 à 9). Il faut, de plus, remarquer que les travaux des différents auteurs sont généralement menés en solution polaire ou non, alors que nos propres expériences sont effectuées en masse, le produit étant sous forme de film déposé sur un support solide.

Dans le cas de polymères à groupements amines N-oxydes (5), le mécanisme de la photoréticulation a été relié à la photochimie des petites molécules. Il paraît probable que le radical anion oxygène formé par la coupure de la liaison N^+-O^- , provoque le pontage entre macromolécules par réaction radicalaire. Nous avons pensé que le même mécanisme s'appliquerait à l'irradiation de films de polymères de vinyl pyrazine N-oxydes. Par comparaison aux travaux effectués sur des (co) polymères où le motif réactif est la pyridine N-oxyde, la présence d'un deuxième atome d'azote N-oxydé peut a priori améliorer la vitesse de photoréticulation du polymère.

Dans ce travail, nous essaierons de montrer que l'oxydation d'un polymère à base de pyrazine augmente son

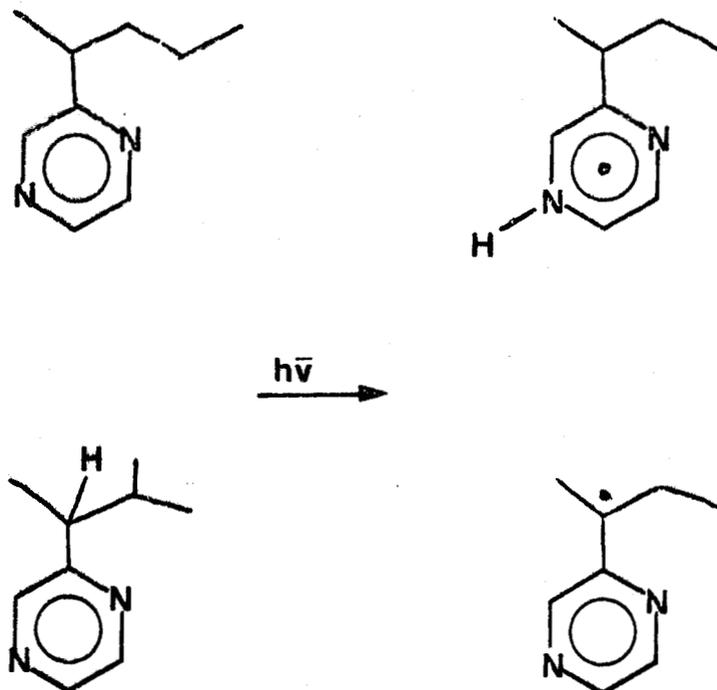
aptitude à se photoréticuler. Nous étudierons l'influence d'un plus grand pourcentage de motifs N-oxydes en comparant les sensibilités de nos polymères à celles de polymères à motifs pyridine N-oxyde.

Par les études spectroscopiques, nous chercherons à savoir si le mécanisme de photoréticulation passe ou non par la rupture de la liaison N-O comme dans le cas de polymères à motifs pyridine N-oxyde.

A - PROPRIETES DE PHOTORETICULATION DES POLYMERES

I - MISE EN EVIDENCE DE LA PHOTORETICULATION DES POLYMERES

L'exposition à la lumière suivant le montage 1 (lampe SP 500) de films d'homopolymère non N-oxydé, préparé suivant la technique décrite p. 54 montre qu'après 15 minutes d'irradiation le polymère est insoluble. Le test de photosensibilité permet donc de voir que le polymère à motif vinyl-pyrazine réticule. Sa sensibilité est égale à 29.10^{-3} Joule $^{-1}$ cm 2 et est environ dix fois plus forte que celle de l'homopolymère à motif vinyl pyridine (6) (photosensibilité inférieure à 3.10^{-3} Joule $^{-1}$ cm 2). La photoréticulation est probablement due à la recombinaison de radicaux libres formés par photoréduction de la pyrazine. (10).



Ces mêmes polymères, une fois N-oxydés ont une sensibilité supérieure à $0,5 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$ (Tableau 12). L'introduction d'un motif N-oxyde dans le polymère augmente donc considérablement sa photosensibilité.

II - PHOTOSENSIBILITE DES (Co)POLYMERES PREPARES

1 - Résultats du test de photosensibilité

La photosensibilité d'un polymère dépend du recouvrement entre le spectre d'émission de la lampe et d'absorption du polymère.

De ce fait, on peut définir la photosensibilité de plusieurs manières :

- photosensibilité en lumière monochromatique dans une bande d'absorption du polymère.
- photosensibilité à un rayonnement polychromatique émis par une source donnée.

Lorsque l'on veut comparer les photosensibilités de plusieurs polymères, c'est cette dernière définition qui est retenue.

La technique de mesure de cette photosensibilité a été décrite p. 54.

Le recouvrement du spectre d'absorption du polymère photosensible et du spectre d'émission de la source lumineuse utilisée est un paramètre très important intervenant sur la valeur de la photosensibilité de ce polymère et sa comparaison avec celles d'autres polymères.

Il est donc important de bien choisir les conditions expérimentales de mesure de la photosensibilité des polymères.

Nos polymères photoréticulant surtout aux U.V., la source lumineuse utilisée (lampe SP 500 Philips) a été choisie car elle émet un fort rayonnement dans ce domaine spectral. Son utilisation est courante dans le domaine de la photochimie.

Comme nous l'avons dit p. 56, la photosensibilité $S_{(11,12)}$ s'exprimera en fonction de l'énergie lumineuse E nécessaire à l'insolubilisation du film polymère :

$$S = \frac{k}{E} \quad \begin{array}{l} k = 1 \text{ constante arbitraire} \\ E \text{ exprimé en Joule /cm}^2 \end{array}$$

Il convient de remarquer que la photosensibilité calculée par ce test tient compte de toute l'énergie E arrivant sur l'échantillon et mesurée par la thermopile. L'échantillon n'absorbe qu'une partie de cette énergie puisqu'il est transparent dans le visible. Cette photosensibilité S n'a donc qu'une valeur indicative.

A titre de comparaison, nous avons mesuré de la même façon la photosensibilité de deux produits commerciaux KODAK du type cinnamique : le KPR et le PE 4125.

Cependant il est délicat de comparer directement nos polymères à ces produits commerciaux qui sont photosensibilisés et absorbent de la lumière dans le visible et dans l'U.V. Les photosensibilités de ces deux produits serviront de référence pour les conditions expérimentales de notre test de photosensibilité.

2 - Discussion des résultats du tableau 12

a : Influence de la masse moléculaire

La masse moléculaire des polymères photosensibles est un paramètre qui intervient sur la photosensibilité de ces polymères, plus la masse moléculaire de départ est élevée, plus le nombre d'actes photochimiques efficaces nécessaires à l'insolubilisation est faible. C'est bien ce que nous remarquons dans le cas du copolymère ST VPz diNO à faible pourcentage en motif pyrazine qui a une photosensibilité plus grande que celle de l'homopolymère diNO (Tableau 11).

Polymère	Masse	Sensibilité
homopolymère diNO	3450	0,84
Copo ST-VPz (78-22 %) diNO	7100	1,50

TABLEAU 11

*Influence de la masse moléculaire sur
la sensibilité des polymères*

N° du polymère	Composition	masse moléculaire avant N-oxydation	Solvant de développement	S Joule ⁻¹ cm ²
Produits commerciaux	KPR Kodak+sensibilisateur		acétate d'éthylène glycol	10
	P.E. 4125 (Kodak) + sensibilisateur		phtalate de butyle	25
1	PZVPz	3450	formamide	0,029
1'	PZVPz di N-oxyle		formamide	0,84
1''	PZVPz mono N-oxyle		formamide	0,506
2'	Cop ST-VPz (61-39) di NO *	3700	formamide	1,32
3'	Cop ST-VPz (78-22) di NO	7100	chloroforme	1,5
3''	Cop ST-VPz (78-22) mono NO		chloroforme	0,463
4'	Cop ST-VPz (46-54) di NO	4400	formamide	1,4
5'	Cop MMA-VPz (54-46) di NO	6000	formamide	0,95
6'	Cop MMA-VPz (77-23) di NO	8000	chloroforme	0,55
	P4VPNO	165000	Méthanol + eau > 5 %	1,2

* les compositions des copolymères sont données en %.

TABLEAU 12

Conditions expérimentales et résultats du test de photo-sensibilité effectué sur les polymères préparés



b - Influence du solvant de développement

Le solvant de développement est aussi un facteur qui intervient sur la valeur de la photosensibilité. C'est pourquoi il est utile de trouver un solvant de développement suffisamment efficace et qui fait peu gonfler le polymère réticulé. Nous avons utilisé dans tous les cas, le solvant qui a servi à déposer le film de polymère préparé.

Remarque : Le chloroforme ne dissout pas les copolymères à fort pourcentage à motifs pyrazine N-oxydes. Nous avons pris pour solvant le formamide, bon solvant de la poly vinyl pyrazine N-oxydée, mais la dissolution est longue. Nous n'avons pas trouvé de solvant plus efficace. Les conditions de développement des polymères peu solubles dans la formamide sont un peu différentes de celles des polymères facilement solubles. Dans le premier cas, le temps est plus long (≈ 10 mn au lieu de 1 mn).

c - Comparaison des photosensibilités des différents (co)polymères préparés

c.1. Influence du motif amine N-oxyde

Nous comparerons les photosensibilités S de la poly vinyl 2 pyrazine N-oxydée et de la poly vinyl 4 pyridine N-oxydée sous le rayonnement émis par la lampe SP 500 Philips entre 250 et 800 nm (tableau 13).

Polymère	S
poly(vinyl 4 pyridine) N-oxydée	1,2
poly(vinyl 2 pyrazine) mono N-oxydée	0,506
poly(vinyl 2 pyrazine) di N-oxydée	0,84

TABLEAU 13

Influence du motif amine N-oxyde sur la photosensibilité

La photosensibilité de la P4VPNO est supérieure à celle de la P2VPz mono ou di N-oxydée. Mais les polymères à motif pyridine N-oxyde ont une masse moléculaire environ cinquante fois plus forte que celle des polymères à motif pyrazine N-oxyde (5). Nous pouvons penser que le motif 2VPzNO inclus dans un polymère est a priori plus photosensible à la réticulation que le motif 4VPNO. Pour vérifier ce point il serait intéressant de synthétiser des polymères de même masse moléculaire pour voir l'influence exacte d'un motif par rapport à l'autre.

c.2. Influence du pourcentage de motifs amines N-oxydes dans le polymère

Pour cette étude, nous avons réalisé la mono et la di N-oxydation de la poly(vinyl 2 pyrazine) et d'un copolymère ST-2VPz (78-22 %) à faible pourcentage en pyrazine. Nous pouvons observer (voir tableau 12) que l'augmentation du nombre de motifs amine N-oxyde des polymères fait varier leur sensibilité. Ce résultat confirme alors notre hypothèse. L'introduction sur le cycle aromatique d'une deuxième fonction N-oxyde (voir polymères 1'-1'' et 3'-3'') augmente considérablement la vitesse de photoréticulation du polymère.

Il est toutefois délicat de comparer l'augmentation de photosensibilité de ces deux polymères car de nombreux paramètres interviennent :

- la masse moléculaire du polymère
- les modifications des propriétés d'adhérence au support
- les modifications dues au solvant de développement.

c.3. Influence du comonomère

Nous avons testé l'influence de deux différents comonomères du motif 2VPzNO : le styrène et le méthacrylate de méthyle.

Si nous comparons les photosensibilités des copolymères ST2VPz di NO (3') et MMA 2VPz di NO (6') de

compositions peu différentes, voisines de 22 % en VPz, nous pouvons dire que les copolymères de styrène sont nettement plus photosensibles que les copolymères de méthacrylate de méthyle. Cette différence de photosensibilité est sans doute due à la présence sur la chaîne macromoléculaire d'un plus grand nombre d'hydrogènes tertiaires mobiles dans le cas de copolymères du styrène, ce qui favoriserait nettement la photoréticulation. Il faut noter que l'influence du comonomère reste la même pour des copolymères à plus fort pourcentage en vinylpyrazine (2' et 5').

Mais les travaux effectués sur des copolymères N-oxydés de 4 vinyl pyridine - méthacrylate de méthyle et 4 vinyl-pyridine styrène (5), montrent que ces derniers sont légèrement moins photosensibles. Dans ce cas, la différence a été attribuée au fait que le méthacrylate de méthyle favorise plus que le motif styrène l'adhérence du polymère réticulé au support.

c.4. Comparaison des photosensibilités des (co)polymères préparés avec les polymères industriels

Comme nous l'avons dit précédemment cette comparaison est délicate. Elle dépend, entre autres, du recouvrement du spectre de la source utilisée pour déterminer les photosensibilités et du spectre d'absorption des polymères comparés.

Nous pouvons néanmoins calculer le rapport de la photosensibilité S de quelques polymères testés, à la photosensibilité S_{PE} du produit Kodak PE 4125.

Polymère	S	R
PE 4125 (Kodak)+sensibilisateur	25	1
Polyvinylpyrazine di N oxyde	0,84	0,03
Copo ST-VPz (78-22 %) di N-oxyde	1,5	0,06

TABLEAU 14
Rapport de sensibilité du polymère testé
à la photosensibilité du produit Kodak PE 4125

Le tableau 14 montre que la photosensibilité de nos polymères est nettement plus faible que celle de produits commerciaux photosensibilisés.

III - SENSITOMETRIE

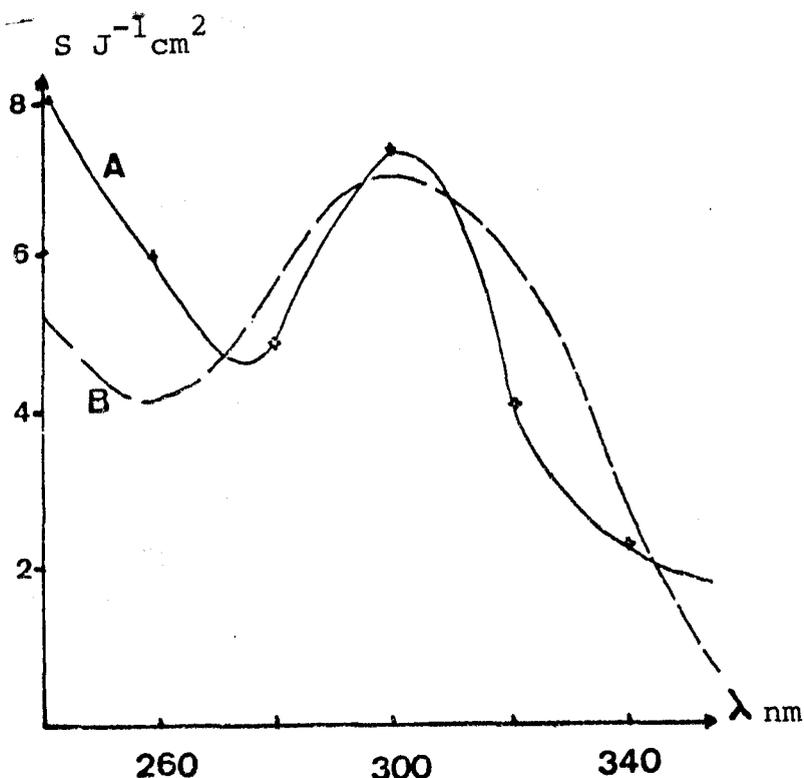


FIGURE 16

Courbe A : Evolution de la photosensibilité d'un film d'environ 1μ de copolymère ST-2VPz (78-22%) di NO en fonction de la longueur d'onde d'irradiation ($\Delta\lambda = 20$ nm)

Courbe B : Spectre d'absorption U.V. du copolymère en solution dans le chloroforme

Nous avons suivi l'évolution de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. On établit alors le sensitogramme du produit (Fig. 16). Nous avons déterminé cette photosensibilité par le test sur plaques recouvertes de bismuth pour des films de polymère d'environ 1μ , irradiés successivement par différents faisceaux monochromatiques de longueur d'onde λ , de bande passante $\Delta\lambda$ et d'énergie lumineuse voisine de $2 \cdot 10^{-3} W/cm^2$. Lors de l'irradiation du film, il y a opacification, la photoréticulation est donc limitée. Nous remarquons que la courbe de photosensibilité suit l'allure générale du spectre d'absorption.

B - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA PHOTORETICULATION

L'évolution des spectres ultra-violet et infra-rouges est suivie lors de l'irradiation de films de polymères. Ces méthodes spectroscopiques sont très importantes car elles permettent une approche des réactions photochimiques.

I - ETUDE DE LA SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

L'évolution du spectre ultra-violet est suivie lors de l'exposition à la lumière polychromatique (lampe SP 500) d'un film de polymère N-oxydé déposé sur lame de quartz. Le film est formé de la même façon que pour les tests de photosensibilité. Une solution de polymère est déposée sur une lame de quartz suprasil. Le film est obtenu après évaporation complète du solvant (soit à l'air, soit sous vide, suivant le solvant utilisé).

1 - Homopolymère di N-oxydé

Dans le cas de l'homopolymère di N-oxydé, le solvant est le formamide.

Lors de l'irradiation du film, la bande d'absorption à 315 nm (correspondant à la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du di N-oxyde) diminue rapidement avec un déplacement du maximum vers des longueurs d'ondes inférieures à 310 nm (Fig. 17). Nous pouvons noter en même temps une variation de l'intensité de la bande à 268 nm. Une étude simplifiée du phénomène a été réalisée pour une densité optique allant de 0,85 à 1,1 (Fig. 19). Le spectre montre que pendant un temps de 30 secondes, il y a une augmentation de l'absorption vers 270 nm, avec deux points isobestiques vers 284 et 248 nm. Passé ce temps, l'absorption U.V. diminue mais reste forte dans cette région du spectre. Après 30 minutes d'irradiation, il n'y a plus de changements notables du spectre d'absorption U.V., mais le film s'opacifie (Fig. 17).

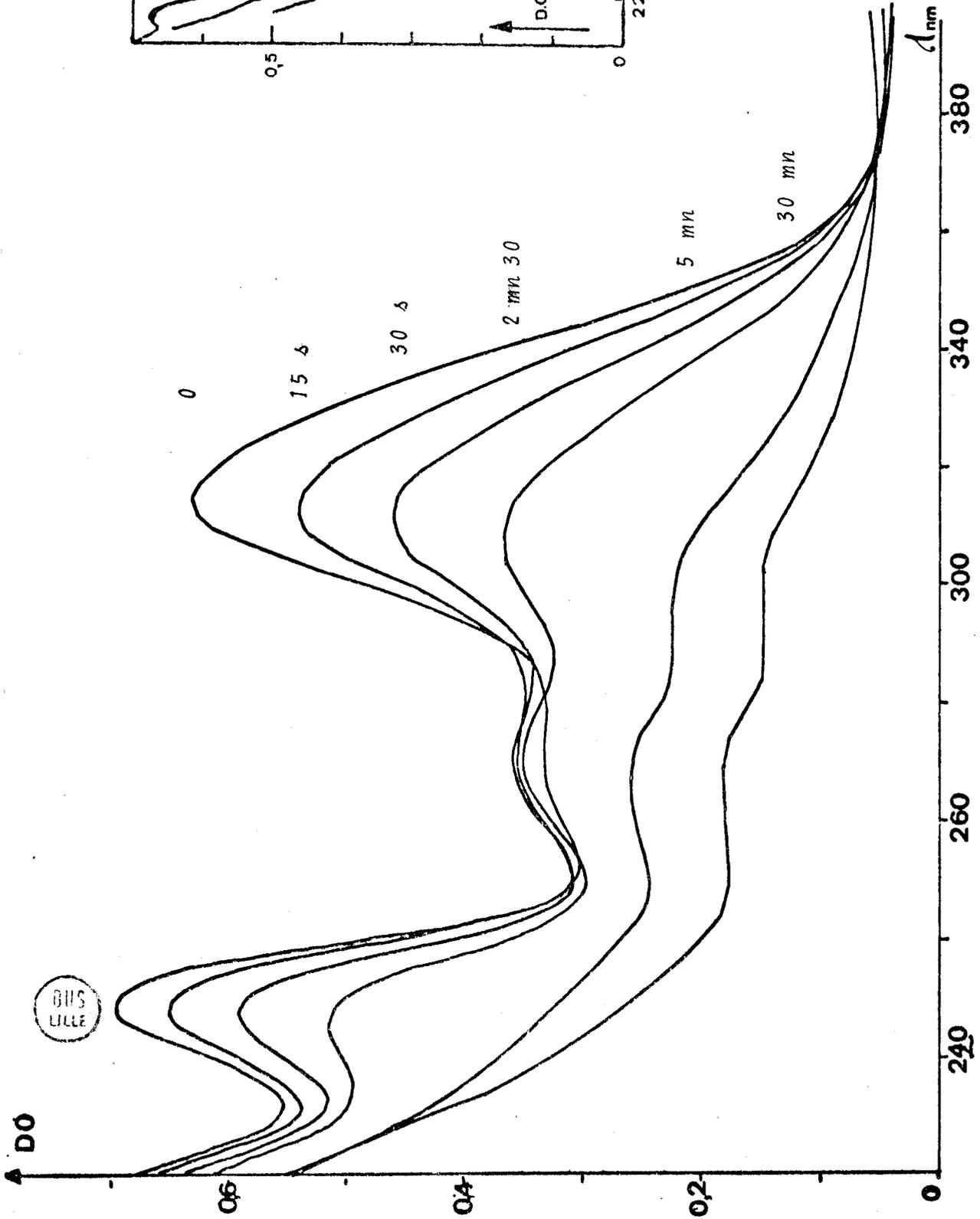


FIGURE 17 : P2VPz d λ NO

FIGURES 17 et 18
Evolution des spectres U.V. de films de polymères au cours de leur irradiation à la lampe SP 500.
 $I = 3 \cdot 10^5 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (de 250 à 800 nm)

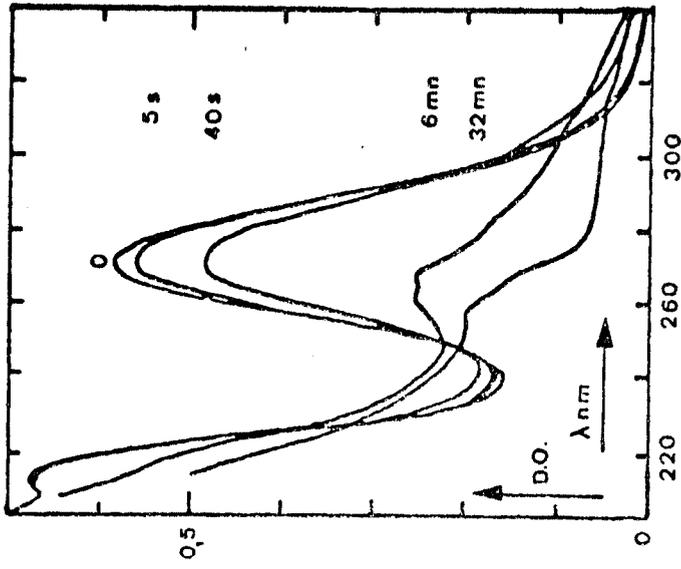


FIGURE 18
P4VPNO

Une étude a été effectuée par KAWATA (13) sur le mécanisme de photoréaction de la pyrazine di N-oxyde dans l'eau. Le spectre d'absorption U.V. montre une augmentation de la bande à 266 nm avec un point isobestique à 283 nm. Cette bande a été attribuée à la formation de 2,5 dihydroxypyrazine. Cette réaction de photoréarrangement semble due à un état excité singulet de la molécule. A aucun moment, la formation de pyrazine mono N-oxyde n'est observée.

D'après l'allure du spectre U.V. du polymère, il semblerait que le même phénomène se passe. Ces observations tendraient à montrer que l'irradiation du chromophore pyrazine N-oxyde conduit à des dérivés hydroxylés, que l'on travaille en solution ou en masse. On note toutefois que pour une molécule dérivée de pyrazine mono N-oxyde, le pourcentage de composés hydroxylés obtenu après irradiation est faible. Les principaux produits d'irradiation sont des dérivés carbonylés (4).

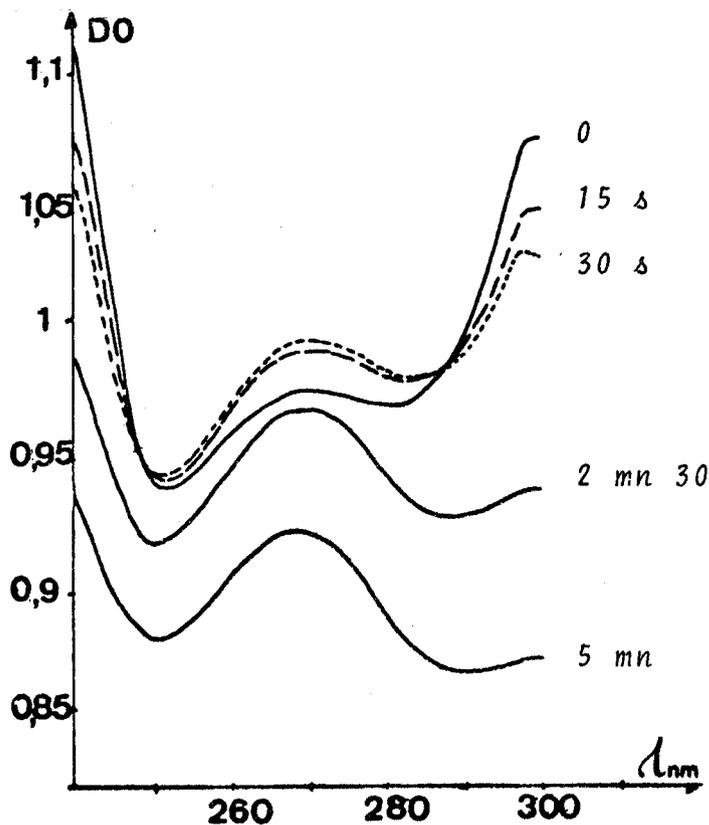


FIGURE 19

Evolution du spectre U.V. du film d'homopolyvinylpyrazine Di N-O entre 300 et 250 nm lors de son irradiation à la lampe SP 500 $I = 3 \cdot 10^5 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (de 250 à 500 nm)

Une comparaison des spectres obtenus lors de l'irradiation de la poly 4 vinylpyridine N-oxyde (Fig. 18) (5) et de la poly 2 vinyl-pyrazine di N-oxyde (Fig. 17) (les conditions d'irradiation sont les mêmes), nous montre que la disparition de la bande correspondant à la polyvinyl pyrazine di N-oxyde semble plus rapide que celle de la P4VPNO.

Spectrophotomètres utilisés

Fig. 17 - 19 - 20 Perkin Elmer UV - VIS 554

Fig. 18 - 21 Beckman DB-G

2 - Copolymère styrène-vinylpyrazine (78-22%) mono N-oxydé

Dans ce cas, le solvant utilisé est le chloroforme. Nous suivons la disparition de la bande d'absorption U.V. ($\pi \rightarrow \pi^*$) du motif pyrazine mono N-oxydé. Nous notons une rapide diminution de la bande à 268 nm (Fig. 20). Les modifications après 30 mn d'irradiation sont négligeables. Le spectre présente un maximum à 268 nm et un épaulement à 310 nm. La comparaison avec le spectre du copolymère de départ (Fig. 3) (non N-oxydé) semblerait indiquer que l'irradiation provoque le retour au noyau pyrazine. Ce comportement a été observé lors de l'irradiation de la poly(vinyl 4 pyridine N-oxyde) (5). Cependant le spectre infra rouge obtenu dans notre cas ne comporte aucune bande caractéristique du noyau pyrazine, mais des bandes caractéristiques de fonctions hydroxylées et carbonylées.

Une comparaison est faite avec le spectre obtenu lors de l'irradiation d'un copolymère styrène 4 vinyl pyridine N-oxydé (85-15 %) (Fig. 20 et 21) (5). Nous notons que pour le copolymère de pyrazine, l'absorption reste forte à 268 nm.

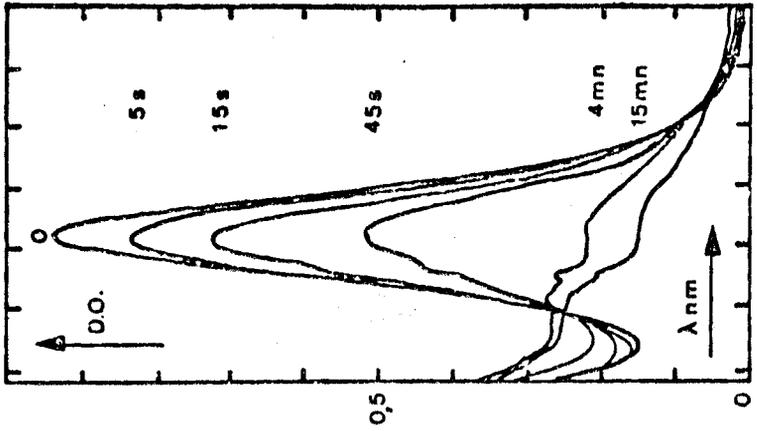
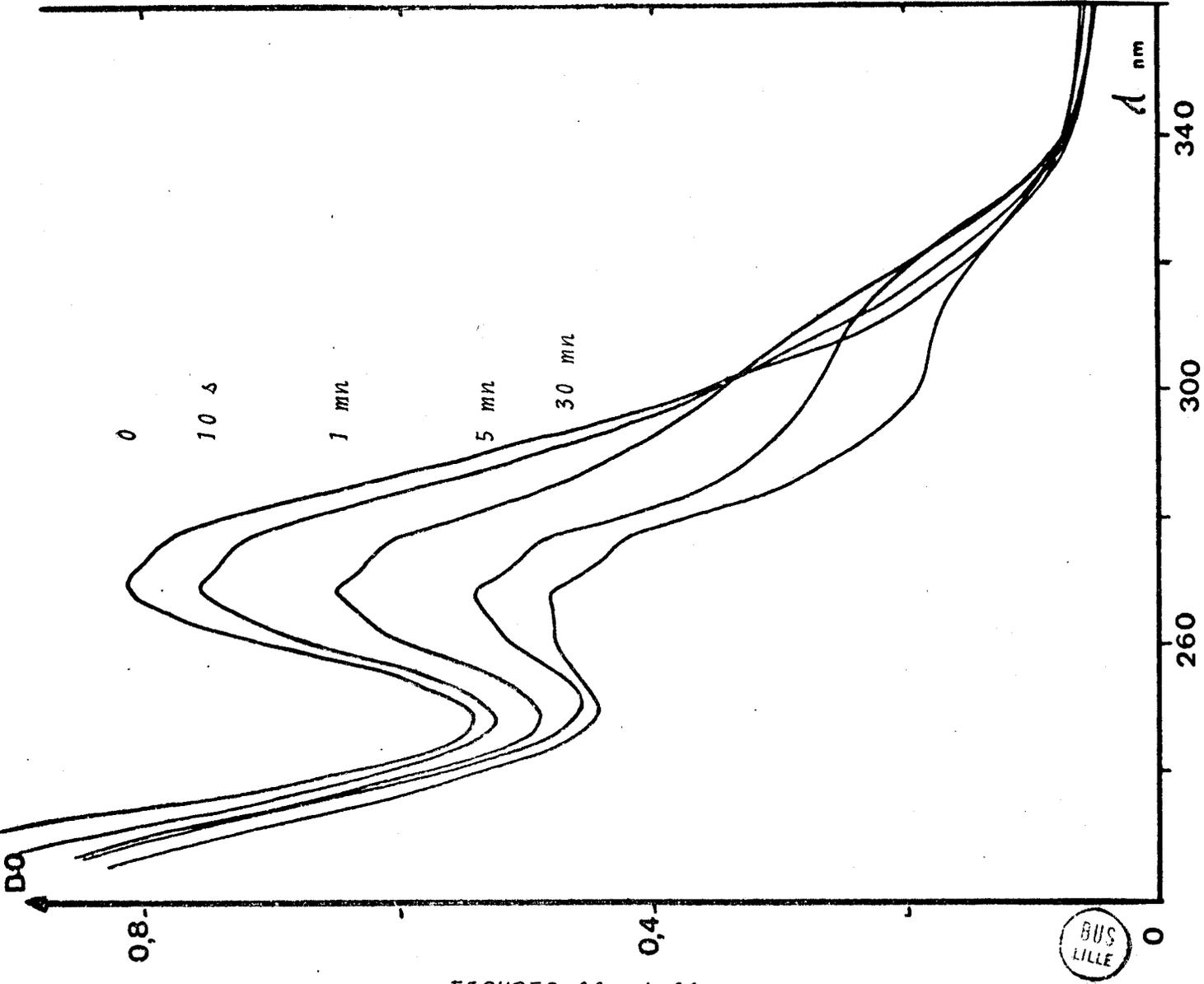


FIGURE 21
4VPNO-ST (15-85 %)

FIGURE 20 : ST-2VPZ mono NO (78-22 %)



FIGURES 20 et 21

Evolution des spectres U.V. de films de copolymères au cours de leur irradiation à la lampe SP 500. $I \approx 3 \cdot 10^5 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (de 250 à 800 nm)

3 - Taux de réaction

Il est possible de définir un taux de réaction :

soit
$$\tau = \frac{(D\lambda_t - D\lambda_o)}{(D\lambda_o - D\lambda_\alpha)} \times 100$$

$D\lambda_t$ densité optique du film à la longueur d'onde λ_{\max} au temps t

$D\lambda_o$ densité optique du film à la longueur d'onde λ_{\max} au temps $t=0$

$D\lambda_\alpha$ densité optique du film à la longueur d'onde λ_{\max} au temps t maximum correspondant à l'absorption résiduelle

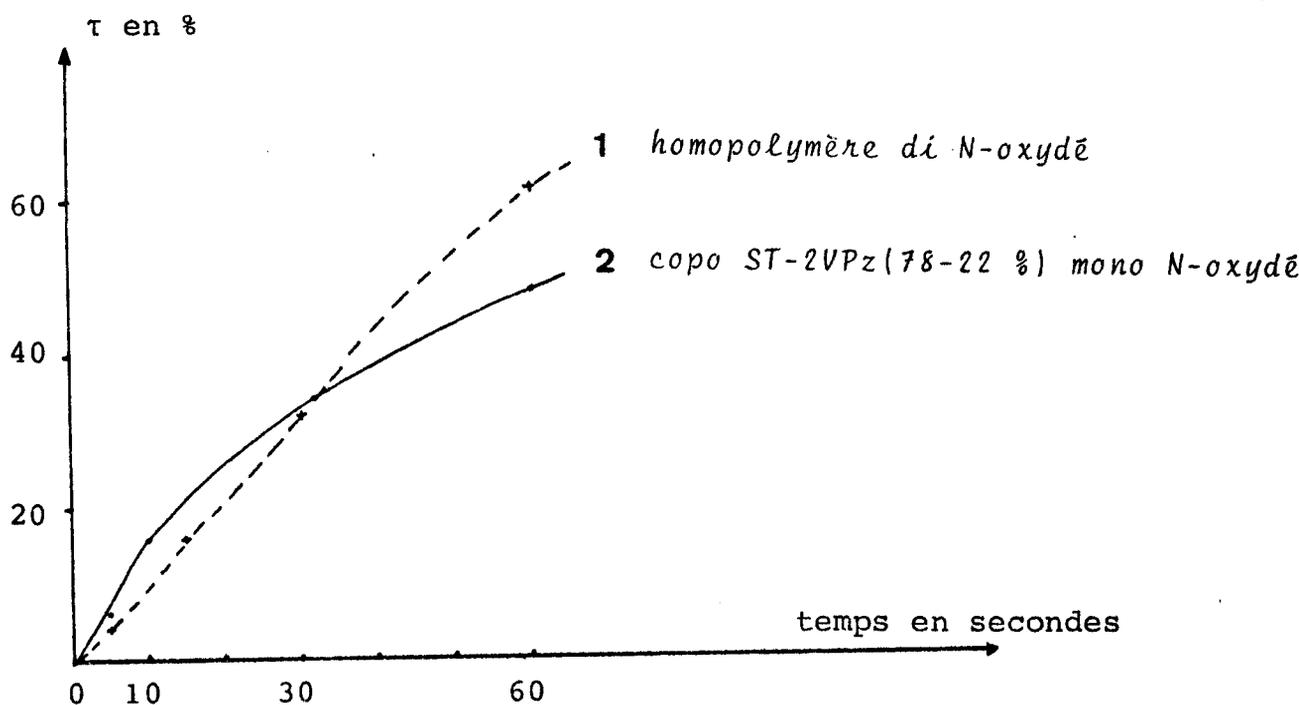


FIGURE 22

Taux de réaction en fonction du temps d'irradiation des polymères déposés sur lame de quartz

$I = 3.10^5 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ de 250 à 800 nm

On porte le taux de réaction τ en fonction du temps d'irradiation (Fig.22). Les courbes obtenues pour l'homopolymère di N-oxydé |1| et le copolymère ST-VPz (78-22 %) mono N-oxydé |2| montrent qu'au bout de 30 secondes, 30 % des fonctions N-oxyses ont déjà réagi. Les fonctions N-oxyses du copolymère mono N-oxydé réagissent plus vite pour des temps courts. Il est difficile d'interpréter ce résultat. "A priori" on aurait pu s'attendre sur tout le domaine de temps au comportement observé après 30 secondes d'irradiation.

II - ETUDE PAR INFRA-ROUGE

Deux copolymères à faible pourcentage en vinyl pyrazine sont étudiés. Une solution dans le chloroforme de copolymères N-oxydés, est déposée sur pastille de KBr; un film se forme après évaporation du solvant. On suit l'évolution du spectre Infra-Rouge lors de l'exposition à la lumière polychromatique (Montage 1 - lampe SP 500).

1 - Disparition des bandes caractéristiques de la N-oxydation

a - Cas du copolymère ST-2VPz (78-22 %) N-oxydé

Nous voyons disparaître rapidement les bandes I.R. caractéristiques de la N-oxydation dans la région de 1270 - 1310 cm^{-1} . Dans le cas du copolymère di N-oxydé, (Fig. 23), la bande à 1310 cm^{-1} due au mono N-oxyde n'augmente pas, pour des temps d'irradiation supérieurs à une minute.

En plus de la disparition des bandes N-oxydes, nous observons la diminution puis la disparition des bandes à 1590, 1400, 1150 et 1010 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations dans le plan des liaisons C = C et C - H du noyau aromatique. La bande à 820 cm^{-1} due aux vibrations hors du plan du groupement fonctionnel C - H du noyau aromatique disparaît elle aussi.

b - Cas du copolymère MMA-2VPz (77-23 %) di N-oxydé

Dans ce cas, le même phénomène se passe, mais il est moins net, car les bandes d'absorption du méthacrylate de méthyl sont intenses (Fig. 24).

Néanmoins on note la diminution des bandes à 1270 cm^{-1} dues à la liaison N- O et à 1400 et 820 cm^{-1} dues au noyau aromatique.

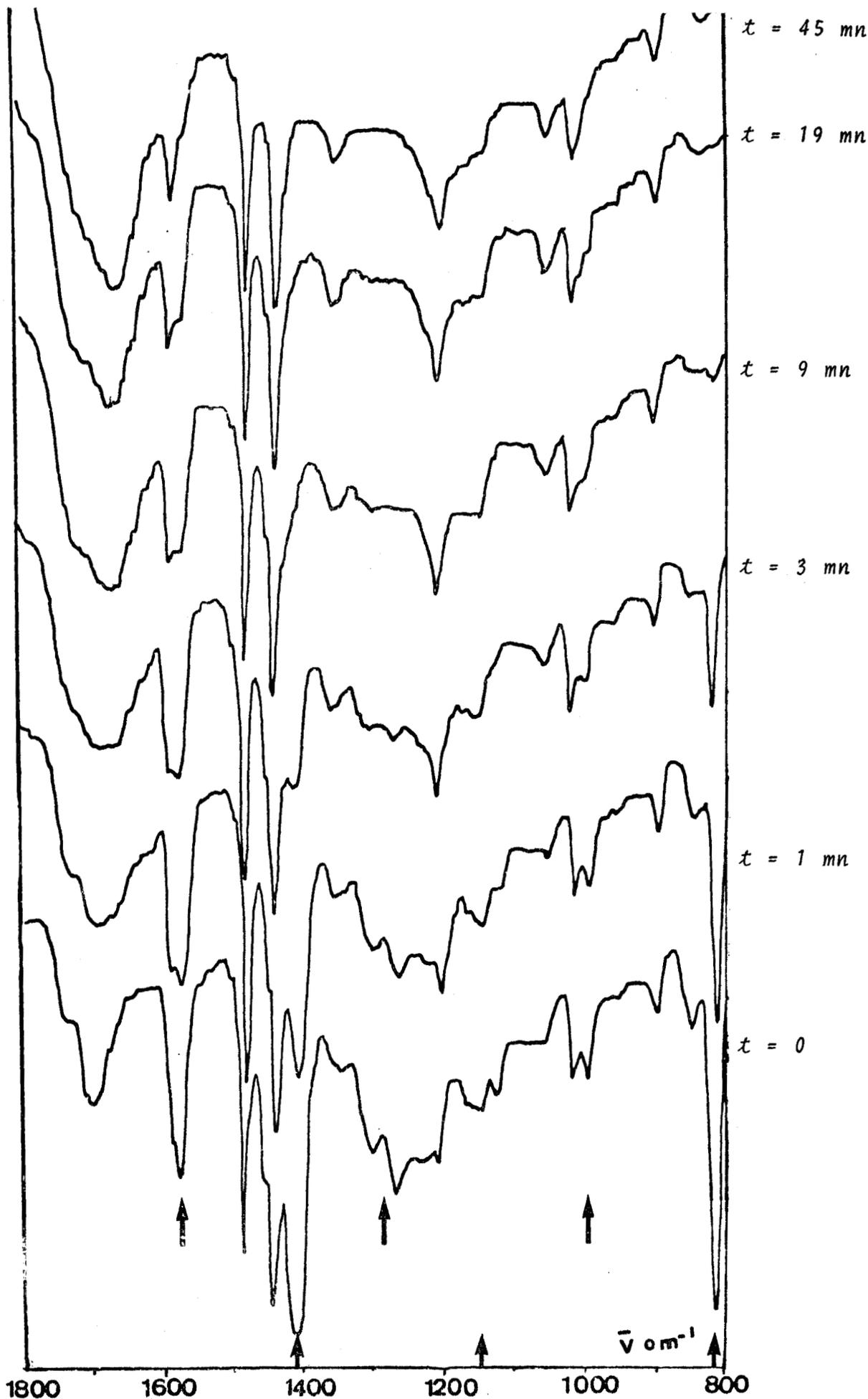
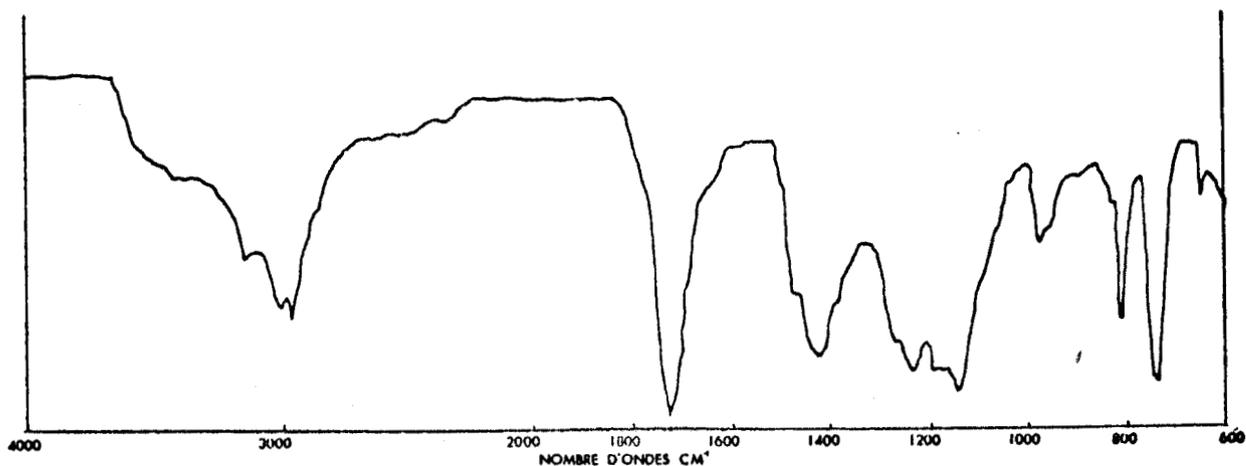


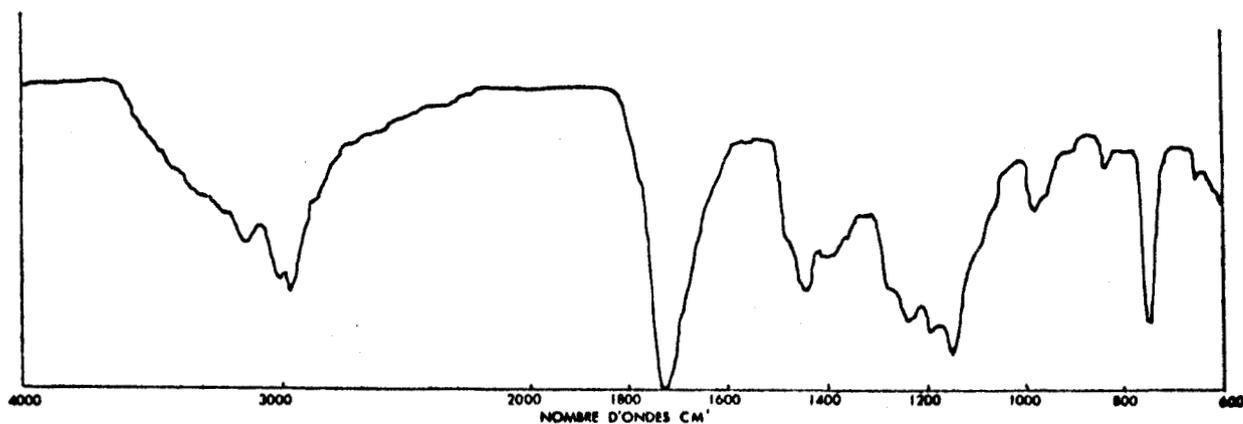
FIGURE 23

Evolution du spectre I.R. du copolymère ST-2VPz (78-22 %) di N-oxydè lors de son irradiation en lumière polychromatique ($I \approx 0,14 \text{ W/cm}^2$ de 220 à 800 nm)

a : copolymère MMA-2VPz (77-23 %) di N-oxydé



b : Copolymère MMA-2VPz (77-23 %) di N-oxydé après 30 mn d'irradiation



c : Copolymère MMA-2VPz (77-23 %)

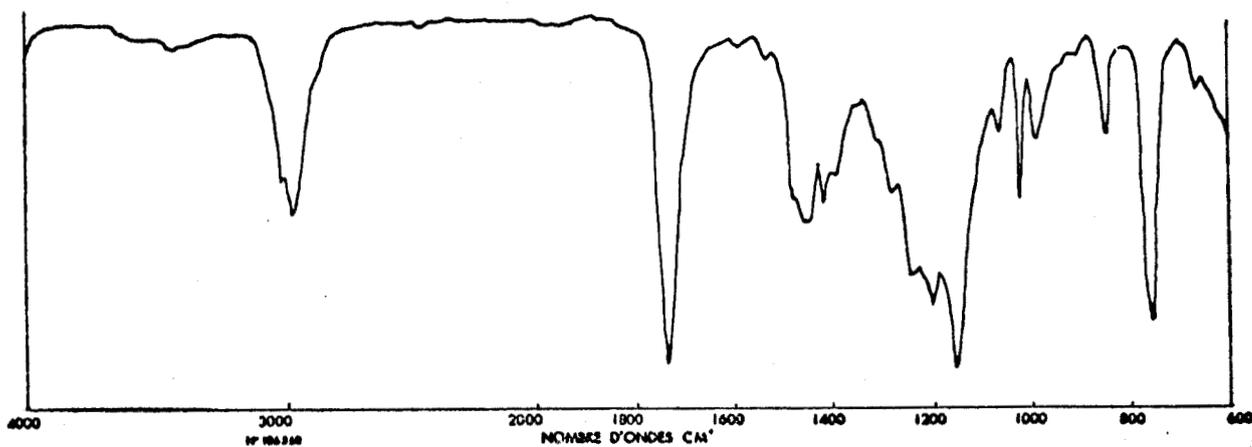


FIGURE 24

Evolution du spectre I.R. du cop. MMA-2VPz(77-23%) di N-oxydé lors de l'irradiation en lumière polychromatique $I \approx 0,14 \text{ W/cm}^2$ (de 220 à 800 nm)

a : $t = 0$ b : $t = 30 \text{ mn}$ c : copolymère avant N-oxydation



Dans aucun cas, on ne retrouve après irradiation les bandes dues au motif pyrazine, alors que les bandes du ST et du MMA sont toujours visibles (Fig. 24, 26). Après irradiation du copolymère ST-2VPz (78-22 %) mono ou di N-oxydé l'allure des spectres est identique (Fig. 25, 26). Le mécanisme est probablement le même qu'il s'agisse du mono ou du di N-oxyde.

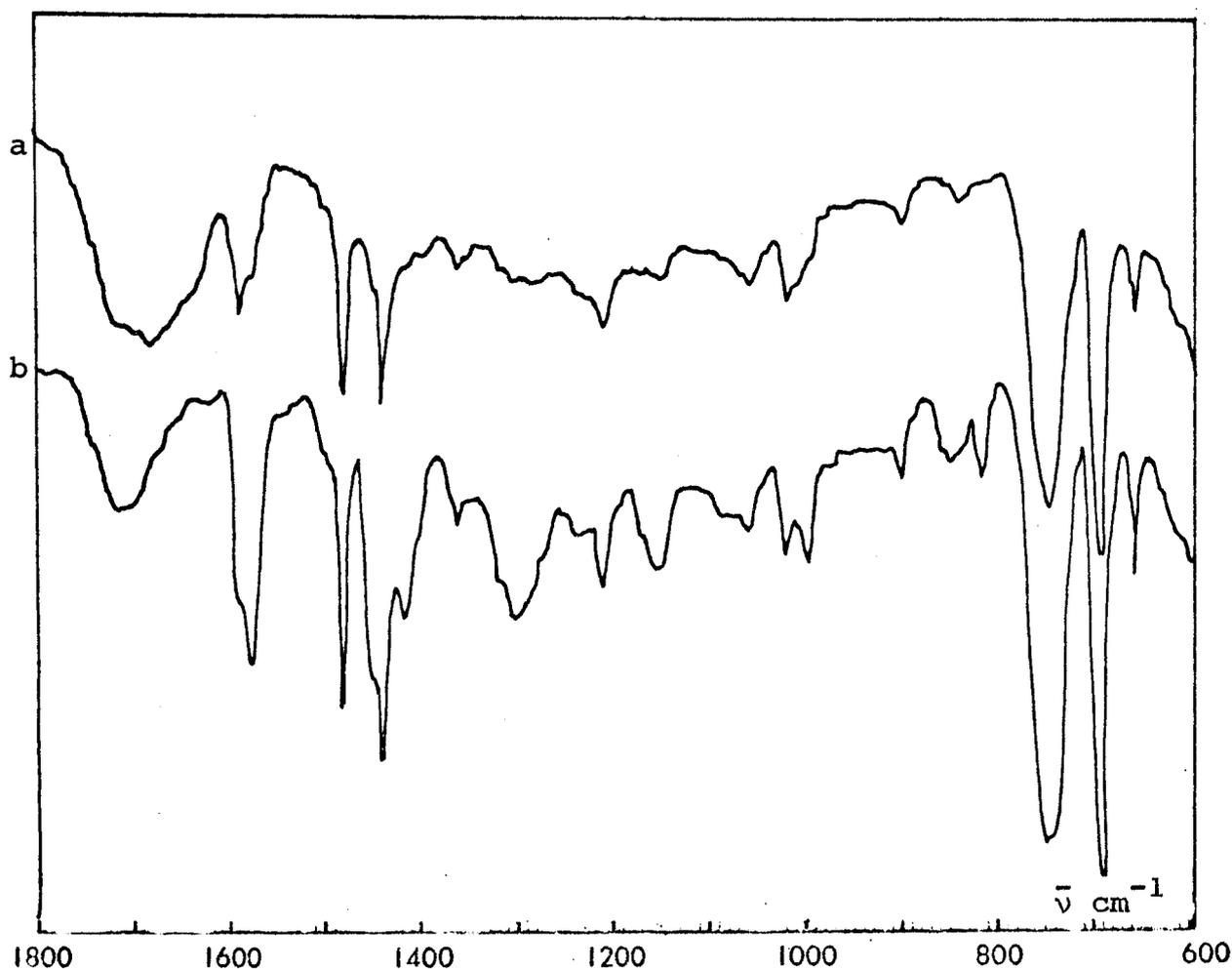


FIGURE 25

Variation du spectre I.R. d'un copolymère ST-2VPz (78-22 %) mono N-oxydé en fonction du temps d'irradiation
a : $t = 19$ mn b : $t = 0$ ($I \approx 0,14$ W/cm²)

Il nous a paru intéressant d'effectuer l'irradiation de la polyvinylpyrazine pour tirer des renseignements sur le mécanisme. L'irradiation de ce polymère est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment ($I \approx 0,14$ W/cm²)

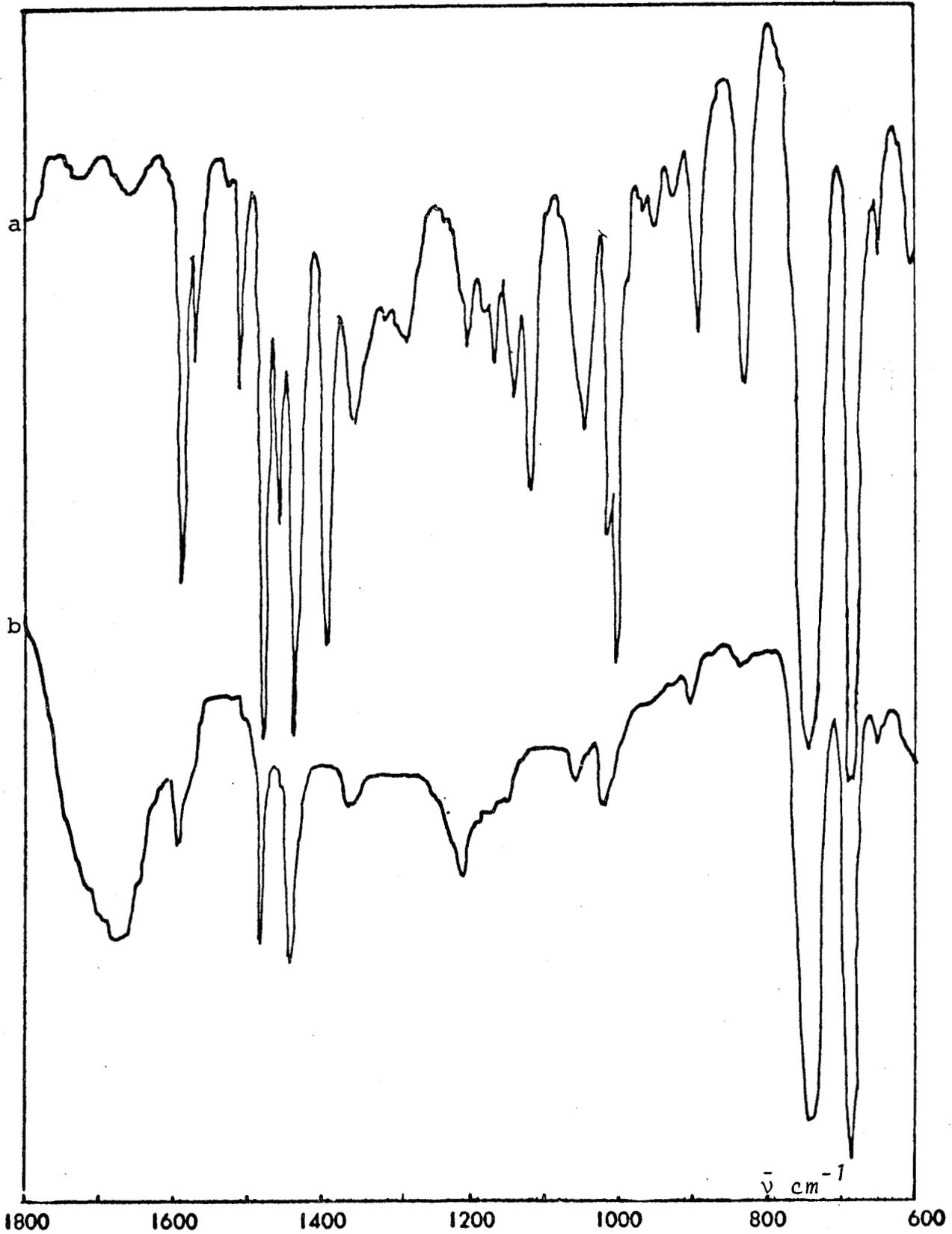


FIGURE 26

Comparaison des spectres I.R. d'un film de
a) copolymère ST-2VPz (78-22 %) et d'un film de
b) copolymère ST-2VPz (78-22 %) di N-oxydé
après 45 mn d'irradiation à la lampe SP 500
($I \approx 0,14 \text{ W/cm}^2$)



Au bout de 30 minutes d'irradiation, le spectre n'a subi aucune modification notable des bandes d'absorption du motif pyrazine.

2 - Apparition des bandes C = O

La bande C = O visible sur le spectre du copolymère ST-2VPz (78-22 %) di N-oxydé de départ (t = 0) peut être attribuée à une oxydation de la chaîne macromoléculaire lors de la N-oxydation (Fig.23). Au fur et à mesure de l'irradiation, le spectre présente une forte augmentation des bandes d'absorption C = O dans la région de 1700 - 1650 cm⁻¹. Ces bandes viendraient des photoréactions de la fonction amine N-oxyde conduisant à la formation de dérivés carbonyles (Fig. 28).

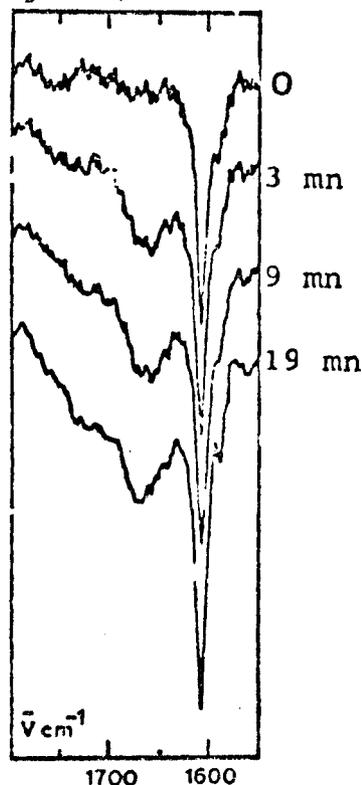
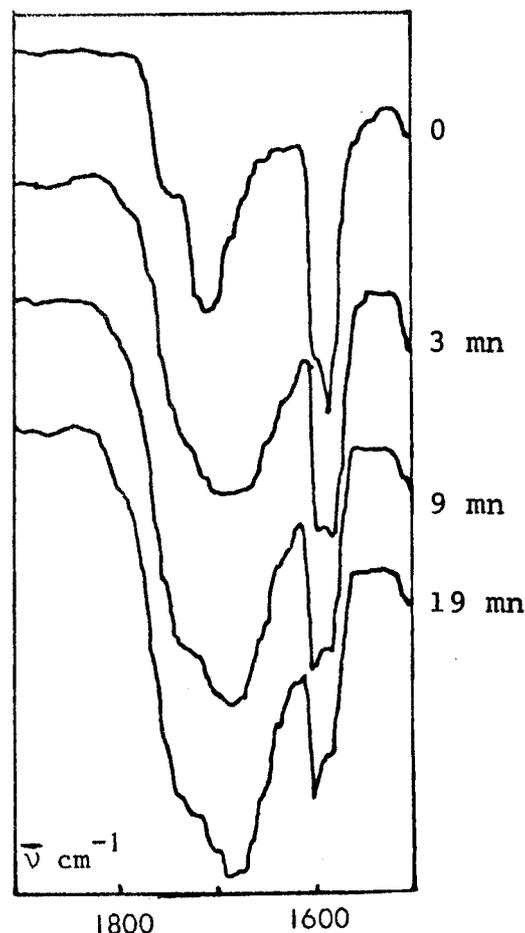


Fig.27 : Cop ST-4VPNO (85-15 %)

Fig.28 : Cop ST-2VPz (78-22 %) di N^o



Figures 27 et 28

Apparition des bandes d'absorption C = O sur les spectres I.R. de films de copolymères de 4VPNO et de 2VPz NO au cours de leurs irradiations successives avec la lampe SP 500
 Epaisseur des films : environ 10 μ I = 0,14 Watt/cm².

Les figures 27 et 28 nous montrent que les copolymères à motifs 2VPzNO conduisent à la formation de dérivés carbonylés dans une proportion beaucoup plus grande que le motif 4VPNO.

Il faut noter que dans le cas d'un film de polystyrène, l'irradiation à l'air conduit à la longue à la formation de dérivés carbonylés.

3 - Apparition des bandes d'absorption OH sur les spectres

La zone des spectres située entre 3000 et 4000 cm^{-1} correspondant aux fréquences de vibration de la liaison O-H subit une modification lors de l'irradiation (Fig. 29).

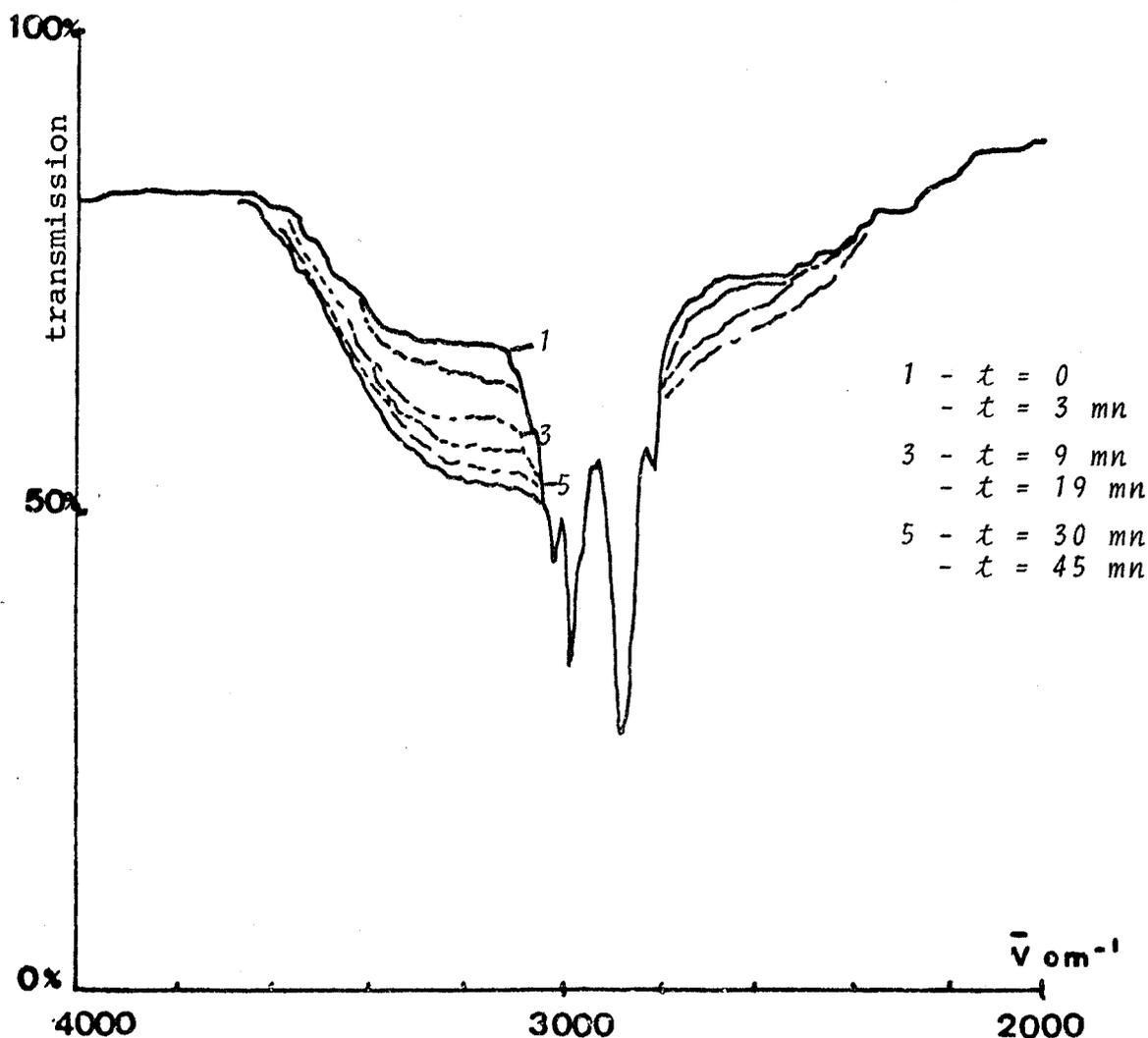


FIGURE 29

Augmentation de l'absorption I.R. dans la région des liaisons OH, au cours de l'exposition d'un film de copolymère ST-4VPz di NO (78-22 %) à la lampe SP 500 ($I \approx 0,14 \text{ Watt/cm}^2$)

L'augmentation de l'absorption dans cette région est importante. Il semble donc que la formation de dérivés hydroxylés ne soit pas négligeable.

Nous avons vérifié que cette apparition était plus importante que lors de l'irradiation à l'air de la polyvinyl pyrazine.

L'apparition de ces liaisons peut avoir plusieurs origines :

- réaction de dérivés carbonylés formés qui s'oxydent à l'air ou réagissent avec des radicaux formés
- formation de dérivés hydroxylés par photoréaction.

En conclusion

Lors de l'irradiation, nous voyons disparaître les bandes dues au groupement N-oxyde. Des bandes dues à des groupements carbonylés et hydroxylés apparaissent sur nos spectres I.R. La formation de ces dérivés ne peut être considérée comme une réaction secondaire.

De plus on n'observe pas la formation d'un mono N-oxyde lors de l'irradiation du di N-oxyde, et on ne retrouve pas sur les spectres les bandes du motif pyrazine.

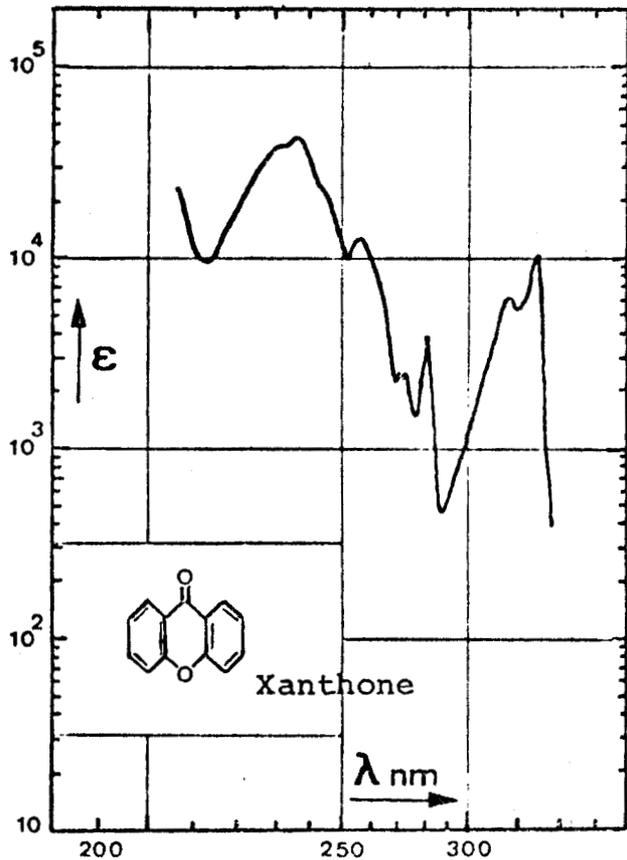
Cette dernière observation montre que le mécanisme de la photoréaction est plus complexe que dans le cas des polymères contenant le groupe pyridine N-oxyde.

C - ETUDE SUR LE ROLE DE L'ETAT EXCITE TRIPLET
DANS LA REACTION DE PHOTORETICULATION

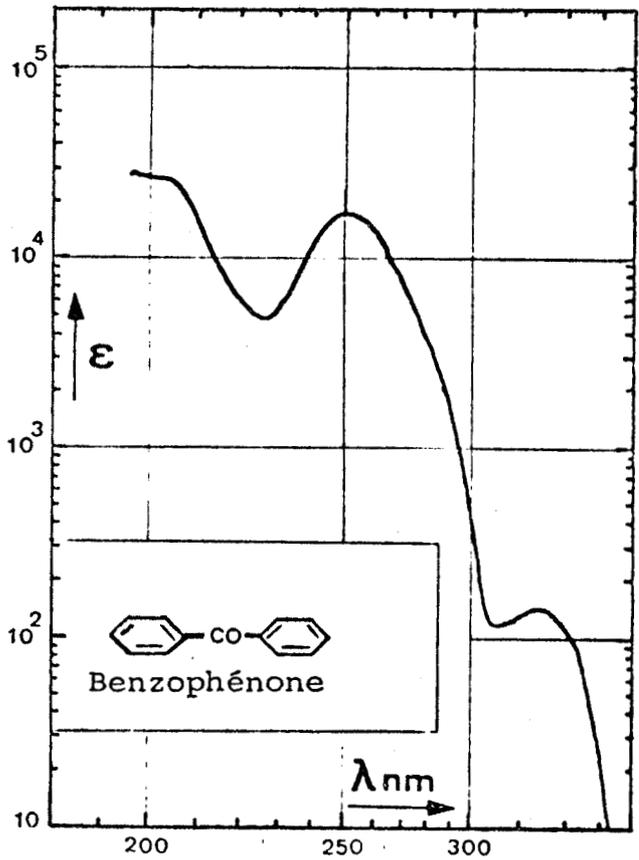
1 - PHOTOSENSIBILISATION INTERMOLECULAIRE

Nous avons étudié l'influence de photosensibilisateurs d'état triplet sur la photoréticulation d'un copolymère de ST-VPz (78-22 %) di NO. Le photosensibilisateur est introduit par addition à l'état de molécules libres dans le film de copolymère.

Le photosensibilisateur est ajouté à 10 % en masse dans le film de polymère et testé par la méthode de mesure de photosensibilité (lampe SP 500 Philips). Le solvant de développement est le chloroforme.



Solvant : cyclohexane



Solvant : éthanol

FIGURES 30 - 31

Spectres U.V. ϵ l mole⁻¹ cm⁻¹ = f (λ nm) des photosensibilisateurs d'état triplet utilisés

La xanthone a une énergie de triplet de 74,2 Kcal/mole et a un comportement neutre sur la photosensibilité du film de copolymère.

La benzophénone a une énergie de triplet de 69,8 Kcal/mole et son addition diminue faiblement la photosensibilité de notre copolymère. La photosensibilité diminue de $0,3 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$.

Le transfert d'énergie triplet-triplet n'est efficace que si l'énergie E_T du sensibilisateur est supérieure à celle de l'énergie E_T du groupement pyrazine N-oxyde. L'essai négatif de la benzophénone laisse penser que l'énergie excitée du triplet du motif pyrazine N-oxyde est supérieure à 70 Kcal/mole.

2 - PHOTOINHIBITION PAR LE RUBRENE

Le rubrène est un excellent inhibiteur de triplet de par son énergie triplet qui est très basse ($E_T = 25 \text{ Kcal/mole}$) (14). Nous avons regardé l'effet de l'introduction de rubrène dans un film de copolymère ST-2VPz (78-22 %) di NO. L'addition a été faite au taux de 10 % en poids, le film ayant une épaisseur de 1μ . Le domaine spectral choisi correspondrait à une zone où le copolymère a une forte absorption mais où le rubrène absorbe peu. Le montage utilisé était le montage 2 avec la lampe au Xénon 900 W.

Résultats

Solvant de développement : chloroforme

Domaine d'éclairement : 260 nm, $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$

(Il faut noter que le rubrène absorbe 10 % de la lumière dans cette zone).

Dans ces conditions nous constatons une diminution de 40 % de la photosensibilité du polymère.

Ceci amène à penser que c'est l'état triplet du chromophore réactif qui est responsable de la photoréticulation observée. L'énergie de cet état triplet serait voisine de celle de la xanthone. Tant la benzophénone que le rubrène joueraient le rôle de photoinhibiteur de cet état triplet.

1. G.G. SPENCE, E.C. TAYLOR, O. BUCHARDT
Chem. Rev., 70, 231, (1970).
2. M. OGATA, K. KANO
Chem. Commun., 1176, (1967).
3. C. KANEKO, I. YOKOE, S. YAMADA, M. ISHIKAWA
Chem. Pharm. Bull (Tokyo), 14, 1316, (1966).
4. N. IKEKAWA, Y. HONMA
Tetrahedron Lett., 1197, (1967).
5. J.L. DECOUT
Thèse de troisième cycle, Lille (1978).
6. C. ROUCOUX
Thèse de troisième cycle, Lille (1978).
7. R. TANIKAGA
Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 1664, (1968).
8. N. HATA, I. TANAKA
J. Chem. Phys., 36, 2072, (1962).
9. O. BUCHARDT
Tetrahedron Lett., 1911, (1968).
- 10.-A. LABLACHE-COMBIER
"Eléments de Photochimie Avancée", p. 289
P. COURTOT Editeur, Hermann Paris, (1972)
-C. CHACHATY, A. FORCHIONI
C.R. Acad. Sci. (C), 264, 1421, (1967).
11. M.S. HTOO
Photograph. Sci. Engng, 12, 169, (1968).
12. G.A. DELZENNE
Ind. Chim. Belge, 39, 249, (1974).
13. H. KAWATA, S. NIIZUMA, H. KOKUBUN
J. Photochem., 13, 261, (1980).
14. G.M. BADGER, R.S. PEARCE, J.H. RODDA, I.S. WALKER
J. Chem. Soc., 3151, (1954).

C O N C L U S I O N

Nous avons synthétisé des polymères à motif pyrazine puis nous les avons N oxydés.

L'étude du comportement photochimique de ces polymères a été réalisée en utilisant les tests de sensibilité. Elle nous a permis de montrer que la photoréticulation est rapide et que sa vitesse augmente avec le nombre de sites photosensibles du polymère. Mais la détermination du nombre de motifs pyrazine N-oxyde n'a pu être faite dans le cas de polymères di N-oxydés à fort pourcentage en vinyl-pyrazine. Il serait intéressant de synthétiser des polymères à motif vinyl-4 pyridine N-oxyde de mêmes masses moléculaires pour pouvoir comparer leur photosensibilité à celle de polymères à motif vinyl pyrazine N-oxyde.

Les études spectroscopiques montrent que l'irradiation des polymères fait disparaître les raies caractéristiques du groupement N-oxyde. Cependant le comportement est différent de celui des polymères contenant le motif vinyl-4 pyridine N-oxyde. Nous n'avons pas retrouvé les bandes caractéristiques du noyau pyrazine. Un autre mécanisme d'évolution des espèces formées après la coupure initiale de la liaison N-oxyde doit donc être envisagé. L'étude des spectres infrarouges montre l'apparition de fonctions hydroxylées et carbonylées. Cependant une étude détaillée du comportement photochimique du chromophore pyrazine N-oxyde en masse reste à faire, en particulier à l'aide de molécules modèles synthétisées spécialement dans ce but. En effet les seules études publiées à ce jour concernent la photochimie de pyrazines N-oxydes en solution.

L'influence de photosensibilisateurs d'état triplet ne nous a pas permis d'établir clairement les rôles respectifs des états excités du motif pyrazine N-oxyde.

Le mécanisme photochimique de la réticulation des polyvinylpyrazines N-oxydes est donc plus complexe que celui des polyvinyl-4 pyridine N-oxydes. Cependant la bonne photosensibilité obtenue montre l'intérêt du système que nous avons étudié.