

50376  
1983  
51

N° d'ordre : 331

50376  
1983  
51

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR-INGENIEUR**

par

Etienne LEMAITRE

**Ingénieur I.T.R.**

**PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE  
POLYSILOXANES LIQUIDES PHOTORETICULABLES**



Soutenue le 4 novembre 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M.	A. LABLACHE-COMBIER	Président
M.	C. LOUCHEUX	Rapporteur
Mme	J. HENAFF	Examineur
M.	M. NOLF	Examineur
M.	E. QUEMENEUR	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1<sup>ère</sup> CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
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 économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
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. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
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. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
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 économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
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. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques



Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
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. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle 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. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis  
M. WARTEL Michel  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman  
Chimie Inorganique  
Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

A Martine, ma femme

En reconnaissance de son dévouement,  
de sa patience et en témoignage de  
ma profonde affection

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la double direction de Messieurs les Professeurs Alain LABLACHE-COMBIER et Claude LOUCHEUX.

Il a pu être mené à bien grâce à l'aide financière du Centre National d'Etudes des Télécommunications, C.N.E.T., (convention 81 9B 491), avec qui le sujet a été élaboré et dont je tiens à signaler la collaboration constante. J'adresse mes remerciements les plus sincères à la Direction Générale de cet organisme.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Claude LOUCHEUX pour avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'avoir initié à la Recherche. Ses conseils, son dynamisme et ses encouragements m'ont été très précieux pour le développement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur Alain LABLACHE-COMBIER a suivi le développement du sujet avec le plus grand intérêt. Son efficacité, sa clairvoyance et sa confiance m'ont été toujours très utiles. Il me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma plus sincère reconnaissance et mes plus vifs remerciements.

Je suis très heureux que Madame Jeannine HENAFF, chargée au C.N.E.T., et plus précisément à la Direction de l'Information de la Coopération et des Echanges Techniques, D.I.C.E.T., des relations avec les universités et les organismes de recherche, ait accepté de participer au Jury. Qu'elle accepte mes remerciements respectueux.

Monsieur Michel NOLF, responsable au C.N.E.T., dans la division "Réseaux Optiques, Visualisations et Connectique", R.O.C., département "Fibres et Câbles Optiques", F.C.O., du revêtement des Fibres Optiques, a été dans le cadre de la convention, mon interlocuteur pour cette étude. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour ses judicieux conseils, pour l'attention critique et constructive qu'il a portée au bon déroulement de ce travail, et pour sa participation au Jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Eugène QUEMENEUR, Délégué Régional de l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche, ANVAR, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter de participer au Jury, malgré ses très nombreuses occupations.

Je remercie Messieurs LEFORT, LETOFFE et SOULAT, du Service Silicoles de la Société RHONE-POULENC pour leurs conseils avisés.

C'est aussi un immense plaisir pour moi, d'associer en une même pensée tous mes camarades de laboratoire dont l'amitié m'a souvent été très précieuse et qui, à titre divers, m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Je tiens à citer, particulièrement, Monsieur Jean-Marc DENIS pour son aide lors des synthèses, Monsieur Jean-Luc DECOUT pour ses conseils lors des essais photochimiques, Monsieur Régis MERCIER pour sa collaboration amicale.

Je tiens à remercier enfin, Mademoiselle Annie OLIVIER qui a réalisé avec soin et patience la dactylographie de ce mémoire, Madame Lucienne SAINLEGER qui s'est chargée de son impression, ainsi que Madame Gabrielle THOMAS et Monsieur Pierre LECLERCQ pour s'être occupés de son empilement et pour leur aide toujours précieuse.

## P L A N

	Pages
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS	13
A - Synthèse et caractérisation du réactif photosensible	15
I. Principe	15
II. Schéma réactionnel	16
III. Mode opératoire	17
IV. Caractérisation du (cinnamoyloxy-méthyl)vinyl diméthylsilane	26
B - Synthèse et caractérisation des polymères siliconés photosensibles	33
I. Principe de fixation de groupes photosensibles sur le polymère : réaction d'hydrosilylation	33
II. Caractéristiques des polymères de départ	35
III. Synthèse des polymères photosensibles. Réaction d'hydrosilylation	44
IV. Caractérisation des polymères liquides photosensibles obtenus par modifications partielle et totale	64
CHAPITRE II : ETUDE PHOTOCHIMIQUE	77
A - Techniques utilisées pour l'étude photochimique	77
I. Appareillage	77
II. Méthodes d'études photochimiques	82



B - Résultats de l'étude photochimique	89
I. Mise en évidence du changement d'état physique	89
II. Mesure de la photosensibilité par la méthode du test "photoresist"	91
III. Etude de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde : sensitométrie	101
IV. Photosensibilisation	104
V. Etude spectroscopique	119
 CONCLUSION	 135

## GLOSSAIRE

U.V.	: Ultra-violet
I.R.	: Infra-rouge
R.M.N. <sup>1</sup> H	: Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
C.C.M.	: Chromatographie sur couche mince
D.O.	: Densité optique
$\epsilon$	: Coefficient d'extinction molaire
$\overline{M}_n$	: Masse moléculaire moyenne en nombre
% Si-H	: Pourcentage (en poids/poids) d'hydrogène sous forme Si-H dans 100 g d'échantillon
S	: Photosensibilité
TMS	: Tétraméthylsilane
THF	: Tétrahydrofuranne
DMF	: Diméthylformamide
NMP	: N-méthylpyrrolidone-2
BN	: N-méthyl-2-benzoyl- $\beta$ -naphthiazoline

Abréviations utilisées pour les polymères siliconés :

. polymères de départ

626 pour l'huile 626 de Rhône-Poulenc

1558, 1562 et SLM pour les huiles 1558, 1562 et SLM 71420 de Wacker Chemie.

. polymères modifiés, avant caractérisation

abréviation du polymère de départ, suivie du rapport (Si-H)/(Si-CH=CH<sub>2</sub>) avec lequel la réaction d'hydrosilylation a été menée, et suivie éventuellement de E.C. signifiant ester cinnamique.



exemple : 626 1,05 (E.C.) correspond au polymère 626 modifié par l'ester cinnamique avec un rapport (Si-H)/(Si-CH=CH<sub>2</sub>) de 1,05 lors de l'hydrosilylation.

. polymères modifiés après caractérisation

abréviation du polymère de départ, suivie de la lettre m qui signifie modifié et du taux en motifs photosensibles fixés, déterminé par dosage.

exemple : 626 m 12 % correspond au polymère 626 contenant 12 % en nombre de groupes photosensibles.

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



Il est bien connu, depuis des années, que la lumière est capable d'induire des réactions chimiques : oxydations, réductions, décompositions, additions, dimérisations... Au niveau des polymères, cela conduit à différents types de réactions (1-3) parmi lesquelles on peut distinguer :

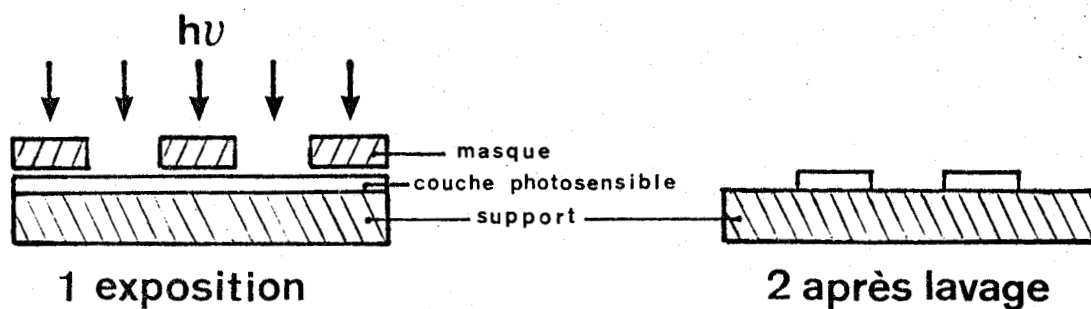
- les photopolymérisations directes ou initiées
- les photoréactions conduisant à des réarrangements moléculaires, comme par exemple, la photoisomérisation
- les photodégradations, généralement radicalaires (type Norrish I et II) qui conduisent à des coupures de chaînes.
- les photoréticulations qui sont des photoréactions conduisant à des pontages intermoléculaires.

C'est ce dernier type de réactions qui a retenu notre attention au cours de ce travail, et plus particulièrement les systèmes polymères à groupements latéraux photosensibles, réticulant en film mince d'environ quelques microns sous l'action du rayonnement ultraviolet et visible.

Les applications de tels systèmes sont nombreuses et couvrent des domaines divers : reprographie, microélectronique, photographie non conventionnelle, applications textiles... La plupart d'entre elles reposent sur le principe des plaques négatives : sur un support inerte (papier, plaque, film...) une pellicule photosensible est déposée. Sur celle-ci, on forme l'image à reproduire à l'aide d'un dispositif optique approprié. Les zones non irradiées sont éliminées grâce à un solvant convenable, la partie irradiée devenant insoluble (voir schéma).

Les réactions photochimiques employées peuvent être regroupées en deux grandes catégories :

- Formation de radicaux capables de créer des pontages entre macromolécules.
- Photodimérisation (2+2) de doubles liaisons.



*Schéma de principe des plaques négatives*

- Formation de radicaux capables de créer des pontages entre macromolécules

Les composés les plus connus sont les polymères à groupements azides ou dérivés (4-10) qui, sous l'action de la lumière, libèrent des nitrènes très réactifs capables par addition ou substitution, de créer des pontages entre macromolécules.

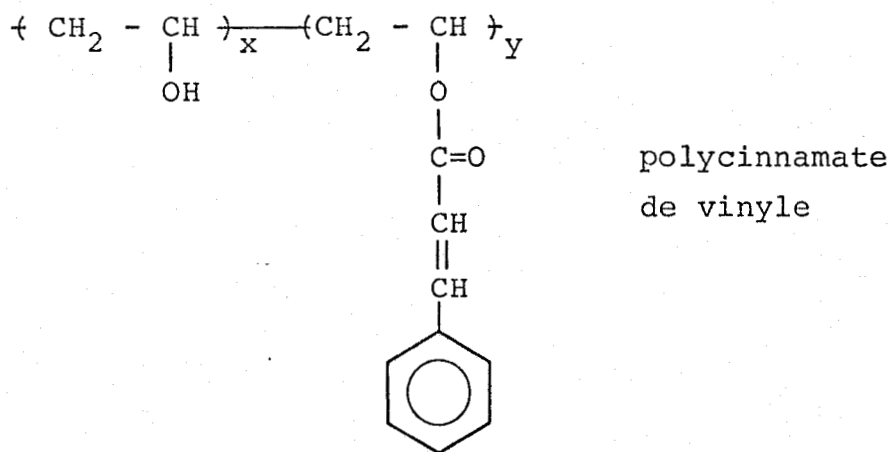
Les polymères à groupements amines N-ylures font partie de cette catégorie; ils ont été beaucoup étudiés dans notre laboratoire (11-13).

Dans le cas des polymères N-oxydes, l'action des U.V. provoque la photolyse de la liaison  $N^+ - O^-$ , créant ainsi des espèces réactives, en l'occurrence des radicaux anion oxygène (11,14-17), qui initient des pontages entre molécules. Le mécanisme diffère pour les systèmes di-N-oxydes (13,18). En ce qui concerne les polymères à groupements amines dicyanométhylures, un carbène est libéré et réagit avec les hydrogènes tertiaires des chaînes macromoléculaires provoquant la formation de radicaux conduisant à la réticulation (12,19).

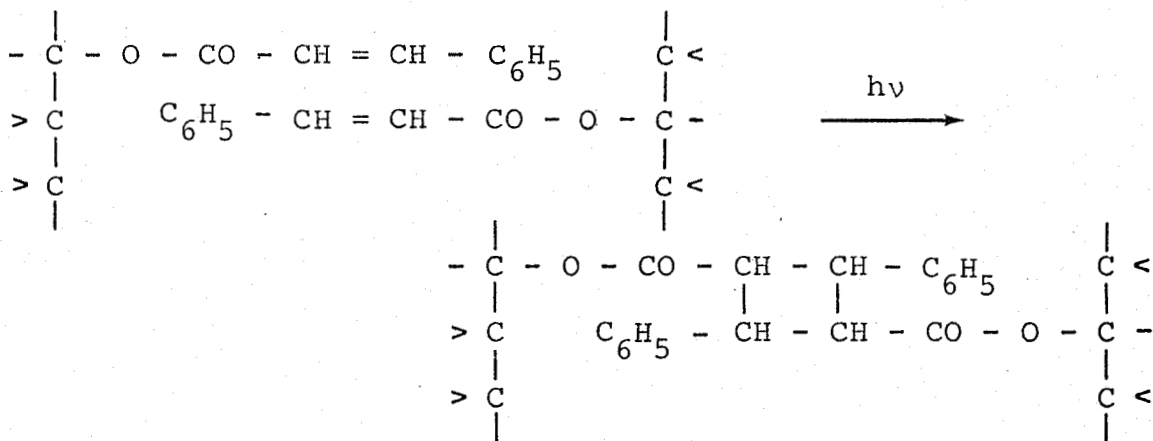
- Photodimérisation de doubles liaisons

Sous l'action du rayonnement ultraviolet, les doubles liaisons sont susceptibles de se photoadditionner. Ainsi les polymères à groupements latéraux portant ce type de doubles liaisons réticulent sous irradiation.

Le polycinnamate de vinyle, produit industriel de la Société Kodak est basé sur ce principe (20-22) :



Le principe de la photoréaction 2+2 est le suivant (23) :



Généralement ce type de composé est obtenu par fixation de groupes photosensibles sur le polymère : c'est le cas du polycinnamate de vinyle et de ses dérivés (20-26), du poly(2-furylacrylate de vinyle) (27); ou par polymérisation de monomères photosensibles (28-30).

D'autres polymères réticulent selon le même principe : il s'agit principalement des composés à groupements latéraux type chalcones (31-34) et styrylpyridinium (2, 35-37).

Au Laboratoire, ont été synthétisés des polymères ou des copolymères à base de vinyl-4 pyridine quaternisés par les esters cinnamique et cinnamylidènes acétiques (38-40), ainsi que des poly-N-vinylalkylamides photosensibles (40) en vue d'applications textiles.

Pour notre part nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'étude de polymères liquides photoréticulables. De tels matériaux présentent l'avantage potentiel de ne pas nécessiter l'utilisation d'un solvant. Il est ainsi possible de concevoir la mise en oeuvre de systèmes d'enduction ou de protection évitant les dangers d'incendie et d'intoxication, protégeant l'environnement, et plus économiques puisqu'ils évitent l'utilisation de solvants difficilement recyclables.

Notre choix s'est porté sur la modification de polymères liquides siliconés.

Les raisons de ce choix sont multiples. Tout d'abord ces polymères sont liquides, même pour des masses moléculaires très élevées (41), ensuite ils possèdent un ensemble de propriétés intéressantes : bonne résistance mécanique, inertie chimique, résistance au vieillissement, tenue en température... De plus, ils peuvent comporter des fonctions chimiques variées.

Notre travail s'est orienté sur l'emploi de polysiloxanes industriels porteurs de groupes réactifs Si-H. L'avantage de ces groupes fonctionnels est qu'ils donnent facilement des réactions d'hydrosilylation en présence d'acide chloroplatinique. Cette facilité a été mise à profit pour la fixation d'un groupe photosensible approprié. Ces réactions mettant en oeuvre des réactifs photosensibles ont été réalisées en lumière rouge.

Les huiles de départ proviennent de la Société Rhône-Poulenc pour l'huile 626 et de la Société allemande Wacker Chemie pour les huiles 1558, 1562 et SLM 71420. Nous tenons à remercier ces deux sociétés qui ont gracieusement mis leurs produits à notre disposition.

Ce travail a été effectué en collaboration constante avec le Centre National d'Etudes des Télécommunications (C.N.E.T.), qui a élaboré ce sujet avec nous et en a permis la réalisation grâce à sa contribution financière (convention 81 9B 491).

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. G.A. DELZENNE  
Makromol. Chem., Suppl 2, 169 (1979).
2. J.L.R. WILLIAMS  
Polyelectrolytes, p. 507, E. Sélégny (1974).
3. R.C. SCHULTZ  
Pure and Appl. Chem., 34, 305 (1973).
4. G. DELZENNE, V. LARIDON  
J. Polym. Sci., C, 22, 1149 (1969).
5. A. REISER, L. LEYSHON, L. JOHNSTON  
Trans. Faraday Soc., 67, 2389 (1971).
6. M. IMOTO, T. NAKAYA  
J. Macromol. Sci., Rev. 7, 1 (1972).
7. R. SAN0, K. HASEGAWA  
Photograph. Sci. Engng., 15, 309 (1971).
8. A. STUBER, H. ULRICH, D.V. RAO, A.A.R. SAVIGH  
Photograph. Sci. Engng., 17, 446 (1973).
9. G.A. DELZENNE  
Europ. Polym. J. suppl., 55, 91 (1969).
10. T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, I. IMAGAWA, K. KOBAYASHI  
J. Polym. Sci., A-1, 19, 2705 (1981).
11. J.L. DECOUT  
Thèse de troisième cycle, Lille (1978).
12. J.J. COTTARD  
Thèse de troisième cycle, Lille (1980).
13. P. DELEDALLE  
Thèse de troisième cycle, Lille (1981).
14. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
Photograph. Sci. Engng., 23, 309 (1979).
15. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
Photograph. Sci. Engng., 24, 255 (1980).



16. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Polym. Sci., A-1, 18, 2371 (1980).
17. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Polym. Sci., A-1, 18, 2391 (1980).
18. P. DELEDALLE, J.L. DECOUT, C. ROUCOUX, A. LABLACHE-COMBIER,  
C. LOUCHEUX  
*27e Symposium international sur les macromolécules  
Strasbourg, 6-9 juillet 1981 p. 461*
19. J.J. COTTARD, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Appl. Polym. Sci., 26, 1233 (1981).
20. L.M. MINSH, J.G. SMITH, W.P. VAN DEUSEN, J.F. WRIGHT  
J. Appl. Polym. Sci., 2, 302 (1959).
21. L.M. MINSH  
Brevet américain n° 2 725 372 (1955).
22. L.M. MINSH, W.P. VAN DEUSEN  
Brevet anglais N° 813 604 (1959).  
Brevet anglais N° 813 605 (1959)  
Brevet allemand N° 1 079 453 (1960).
23. A. REISER, P.L. EGERTON  
Photograph. Sci. Engng., 23, 144 (1979).
24. H. TANAKA, M. TSUDA, H. NAKANISHI  
J. Polym. Sci., A-1, 10, 1729 (1972).
25. T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, K. TORIGE  
Polymer, 18, 81 (1977).
26. H. TANAKA, Y. SATO  
J. Polym. Sci., A-1, 10, 3279 (1972).
27. M. TSUDA  
J. Polym. Sci., A-1, 7, 259 (1969).
28. T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, M. YAMADA  
J. Polym. Sci., B, 19, 177 (1981).
29. M. KATO, M. HASEGAWA  
J. Polym. Sci., B, 8, 263 (1970).



30. M. KATO, T. ICHIJO, K. ISHII, M. HASEGAWA  
*J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 2109 (1971).
31. S.P. PANDA  
*J. Polym. Sci.*, A-1, 13, 1757 (1975).
32. M. KATO  
*J. Polym. Sci.*, B, 7, 605 (1969).
33. T. NISHIKUBO, K. IIZAWA, M. YAMADA  
*J. Polym. Sci.*, B, 19, 113 (1981).
34. D.S. SADAFULE, S.P. PANDA  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 511 (1979).
35. D.G. BORDEN, J.L.R. WILLIAMS  
*Makromol. Chem.*, 178, 3035 (1977).
36. K. ICHIMURA, S. WATANABE  
*J. Polym. Sci.*, A-1, 20, 1419 (1982).
37. K. ICHIMURA  
*J. Polym. Sci.*, A-1, 20, 1411 (1982).
38. C. ROUCOUX  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille* (1978).
39. C. ROUCOUX, C. LOUCHEUX, A. LABLACHE-COMBIER  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1221 (1981).
40. G. M'BON  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille* (1982).
41. W. NOLL  
*Chemistry and Technology of Silicones*  
Academic Press, New York and London (1968).



C H A P I T R E I

SYNTHESES ET CHARACTERISATIONS



La littérature, principalement des brevets, nous fournit des exemples de silicones photosensibles (1-7).

Ainsi des polysiloxanes à groupements triacryliques ont été préparés (1); étalés en film de  $12 \mu$  sur une plaque d'aluminium avec 5 % de benzophénone, ils durcissent en moins d'une seconde sous le rayonnement intense d'une lampe à ultraviolets de 80 W/cm.

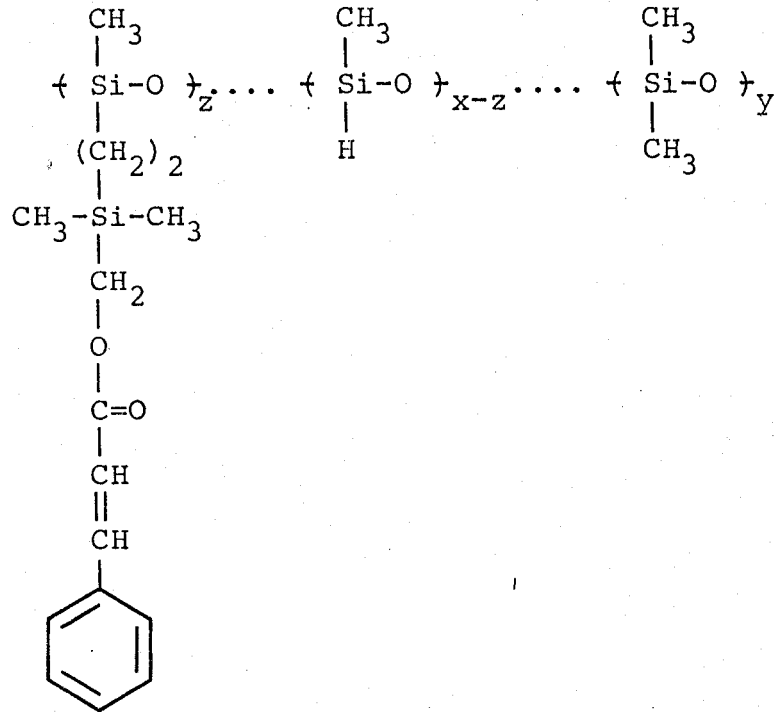
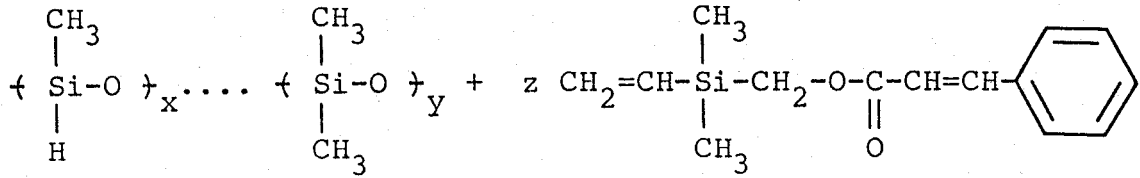
Le brevet 2 343 028 (2) décrit l'obtention de polymères siliconés réticulés tridimensionnellement à partir de polysiloxanes à groupements terminaux vinyliques d'une part, et à groupes mercapto d'autre part, sous irradiation ultraviolette et en présence d'additifs (charges, photosensibilisateurs).

Le brevet allemand 2 153 830 (3) traite de la synthèse de polymères siliconés photosensibles utilisables en impression. Divers exemples sont donnés : polysiloxanes à groupements acryliques, méthacryliques et aussi cinnamiques; dans ce dernier cas, ces polymères sont obtenus par fixation de l'allylcinnamate sur des polysiloxanes à groupements hydrogénosilanes.

E.P. Plueddeman (4) a synthétisé des composés organosiliciques substitués par des groupements esters carboxyliques  $\alpha$ ,  $\beta$  non saturés, dont certains sont de la famille des cinnamiques.

D'autres travaux (5-7) concernent la synthèse de polysiloxanes à groupes latéraux photosensibles, utilisables comme absorbeurs de lumière ultraviolette dans les huiles pour la peau, cosmétiques, vernis, teinture...

Pour obtenir des polymères siliconés liquides photoréticulables, deux voies sont possibles : soit la polymérisation de monomères photosensibles, soit la fonctionnalisation de groupes latéraux d'un polymère par des groupements photosensibles. Le choix d'un polymère industriel nous impose la seconde méthode. La réaction d'hydrosilylation utilisée pour fixer un groupement photosensible est la suivante :



Le groupe photosensible utilisé est de type cinnamique.

La synthèse de polymères siliconés photosensibles comprend donc deux étapes :

- la synthèse du réactif photosensible et sa caractérisation
- la synthèse des polymères photosensibles et leur caractérisation.

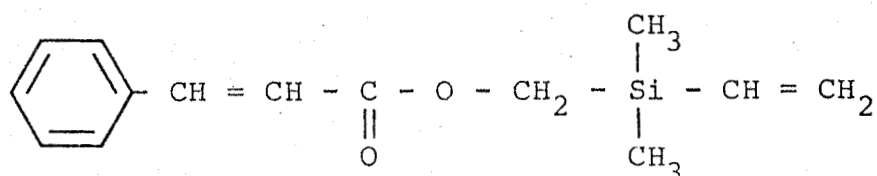


## A - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU RÉACTIF PHOTOSENSIBLE

### I - PRINCIPE

Il faut donc synthétiser un composé photosensible qui puisse ensuite, être fixé sur le polymère. Comme la réaction de fixation sur le squelette siliconé est la réaction d'hydrosilylation, le réactif photosensible doit donc être insaturé et posséder un groupe qui, sous l'action des U.V., initie des réticulations de chaînes.

Nous avons donc décidé de synthétiser le (cinnamoyloxy-méthyl) vinyl diméthylsilane de formule suivante :



Le choix de ce dérivé a plusieurs avantages :

- il évite un enchaînement de type - Si - O - C - fragile à l'hydrolyse (8,9)
- la liaison vinyle  $\alpha$ -siliciée est beaucoup plus réactive qu'une simple liaison oléfinique (10), ainsi lors de l'hydrosilylation, les éventuelles réactions parasites sur la double liaison cinnamique peu réactive seront évitées
- la présence d'un atome de silicium sur la chaîne latérale permet de garder une certaine homogénéité entre la chaîne principale siliconée et les groupements latéraux
- la mise au point de sa synthèse permettra ensuite celle de composés de la même famille ou de familles voisines, plus photosensibles.

Le (cinnamoyloxyméthyl) vinyl diméthylsilane sera synthétisé par substitution nucléophile entre le sel de sodium de l'acide cinnamique et le (chlorométhyl) vinyl diméthylsilane.



II - SCHEMA REACTIONNEL

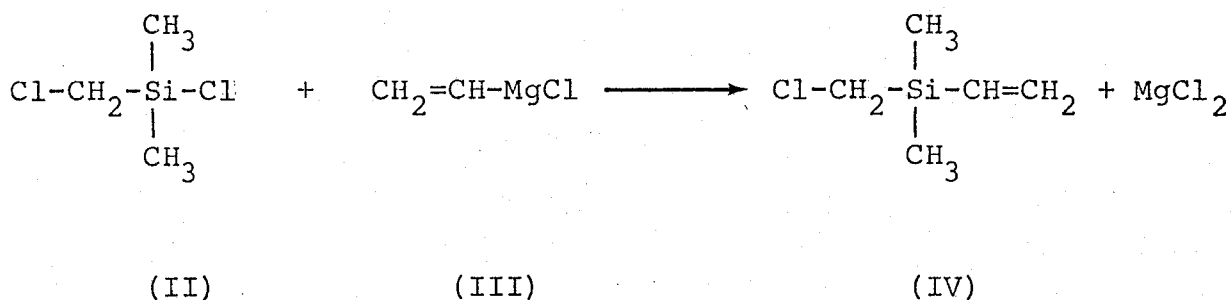
La synthèse du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane, ou composé I, s'effectue en deux étapes :

ETAPE 1 : Synthèse du (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane (IV) obtenu par réaction du chlorure de vinylmagnésium (III) avec le (chlorométhyl)diméthylchlorosilane (II) (8,11-13).

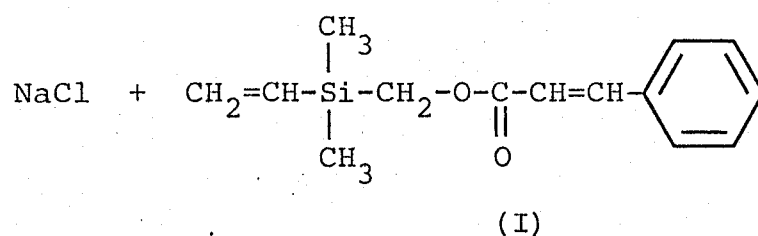
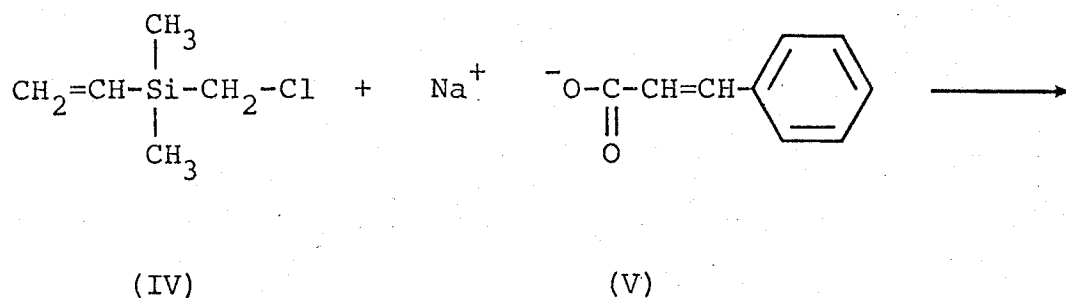
Cette synthèse a été en partie réalisée par nos soins.

ETAPE 2 : Synthèse du composé I par substitution nucléophile entre le cinnamate de sodium (V) et le substituant chlorométhylé porté par IV .

ETAPE 1 :

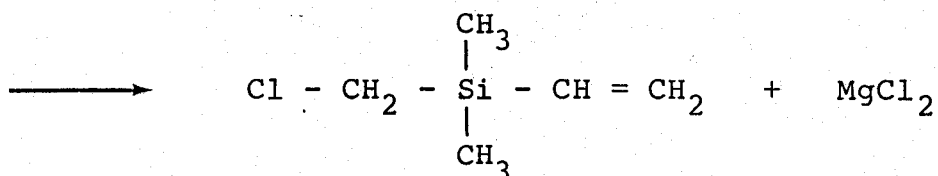
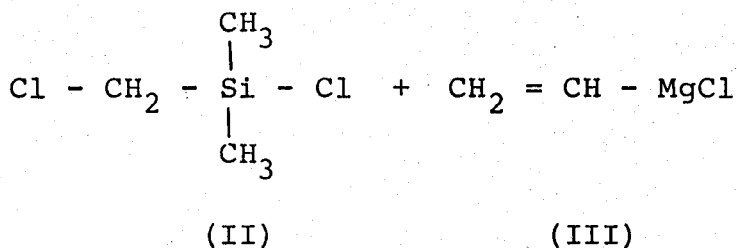


ETAPE 2 :



### III - MODE OPERATOIRE

#### 1 - Synthèse du (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane (IV)

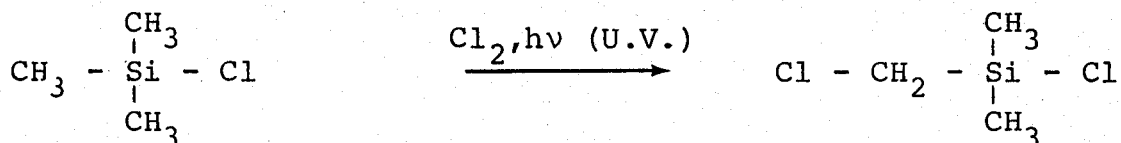


#### a - produits de départ

. *Le (chlorométhyl)diméthylchlorosilane (II)*

Il nous a été fourni par Rhône-Poulenc.

Il est préparé par photochloration du triméthylsilane (8,14), un produit industriel qui se forme dans la synthèse directe des méthylchlorosilanes (15) :



. *Le chlorure de vinylmagnésium (III)*

Ce produit est obtenu par réaction du chlorure de vinyle avec le magnésium dans le tétrahydrofurane (THF) (11).

réactifs Mg : magnésium en tournures, Merck, qualité  
..... "pour synthèse"

CH<sub>2</sub>=CH-Cl : chlorure de vinyle, Sidercom, pureté  
de 99,95 %

THF : tétrahydrofurane, Merck, qualité "pour analyses", distillé sur hydrure de lithium-aluminium ou sous azote avec de la benzophénone et du sodium; stocké sur tamis moléculaire 4 Å.

mode opératoire ..... pour la synthèse de (III) (8,11)

On fait barboter du chlorure de vinyle sec dans une suspension constituée de magnésium sec et de THF. Le ballon en verre est balayé par un courant lent d'azote sec. On ajoute quelques cristaux d'iode ou un peu d'iodure de méthyle pour faire démarrer la réaction.

La température du milieu réactionnel se maintient ensuite entre 40 et 55°C, sans chauffage extérieur.

L'opération se poursuit ainsi pendant 6 heures, durant lesquelles il est cependant parfois nécessaire de maintenir la température à l'aide d'un chauffage extérieur.

On obtient généralement de 80 à 100 % de chlorure de vinylmagnésium. Le rendement est déterminé par dosage aqueux du magnésium par la méthode de Gilman (16, 17).

b - Synthèse du (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane (IV)

- réactifs .....  
.....
- . chlorure de vinylmagnésium (III) préparé précédemment
  - . (chlorométhyl)diméthylchlorosilane (II) fraîchement distillé
  - . cyclohexane anhydre, Carlo Erba, qualité RPE.

mode opératoire (8)  
.....

On introduit du (chlorométhyl)diméthylchlorosilane et du cyclohexane anhydre dans un ballon de 500 ml en verre équipé avec un système d'agitation, un réfrigérant ascendant, un thermomètre et une ampoule de coulée de 250 ml. Un léger courant

d'azote sec parcourt l'appareillage. On ajoute ensuite goutte à goutte, en 3 heures, un très léger excès de la solution magnésienne préparée précédemment.

La température du milieu réactionnel est maintenue aux environs de 20°C à l'aide d'un bain de glace fondante.

A la fin de la réaction, le mélange est traité à l'eau distillée, filtré sur célite, séché sur sulfate de magnésium. Ensuite les solvants, THF et cyclohexane, sont évaporés et le composé (IV) est isolé par distillation ( $Eb_{760} = 119 - 122^\circ C$ ). Rendement 44 %.

### c - Caractéristiques du produit obtenu

Aspect Le produit obtenu, distillé est un liquide incolore, mal-odorant.

Température d'ébullition  $Eb_{760} = 119 - 122^\circ C$  (8, 18).

Spectre infra-rouge Le composé IV a été caractérisé par son spectre I.R. enregistré sur le Beckman IR 18 (Tableau I et Figure 1).

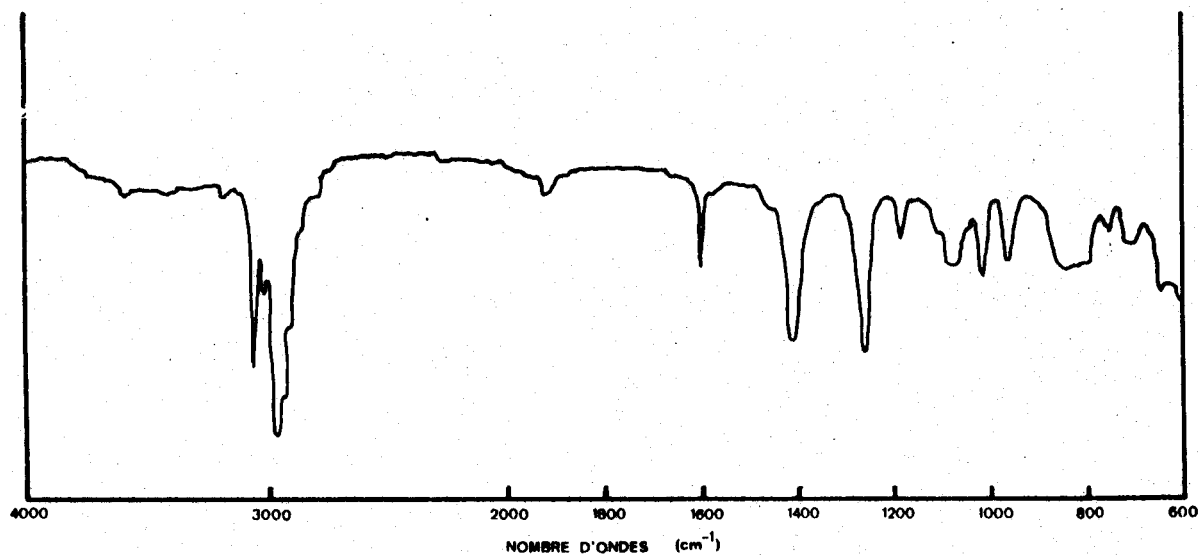


Figure 1

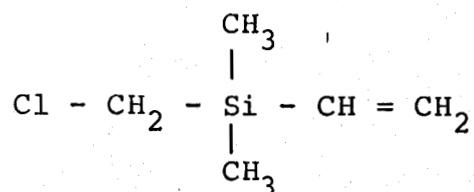
Spectre I.R. du (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane

Nombre d'ondes en $\text{cm}^{-1}$		Attribution (8,19)
théorique	constaté	
3050	3030	Si-CH=CH <sub>2</sub>
1900	1915	
1600	1600	
1400	1405	
1010	1010	
955	960	
1400	1405	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1255	1255	
800	800-850	
1400	1405	Si-CH <sub>2</sub> Cl
1170	1185	
3020	2980	C-H

TABLEAU I

Nombre d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux principales bandes d'absorption I.R. du (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane

.....  
Spectre R.M.N. 60 MHz du proton



Solvant : CDCl<sub>3</sub>

Référence : Benzène, le T M S ne peut pas être utilisé, ses protons résonnant dans la même zone que certains protons du produit étudié.

Le spectre R.M.N. est assez simple (figure 2 et tableau II); il est constitué de deux singulets et d'un multiplet. Les protons  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  résonnent à très hauts champs, ceux du motif  $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$  vers 2,7 ppm. On voit apparaître sur ce spectre la résonance des protons vinyliques entre 5,6 et 6,4 ppm, preuve que la réaction s'est bien effectuée et que le produit obtenu est bien le (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane. Ce multiplet est typique d'un système ABC; on peut s'attendre à voir un maximum de 14 bandes, mais généralement seulement 10 d'entre elles sont observables (20).

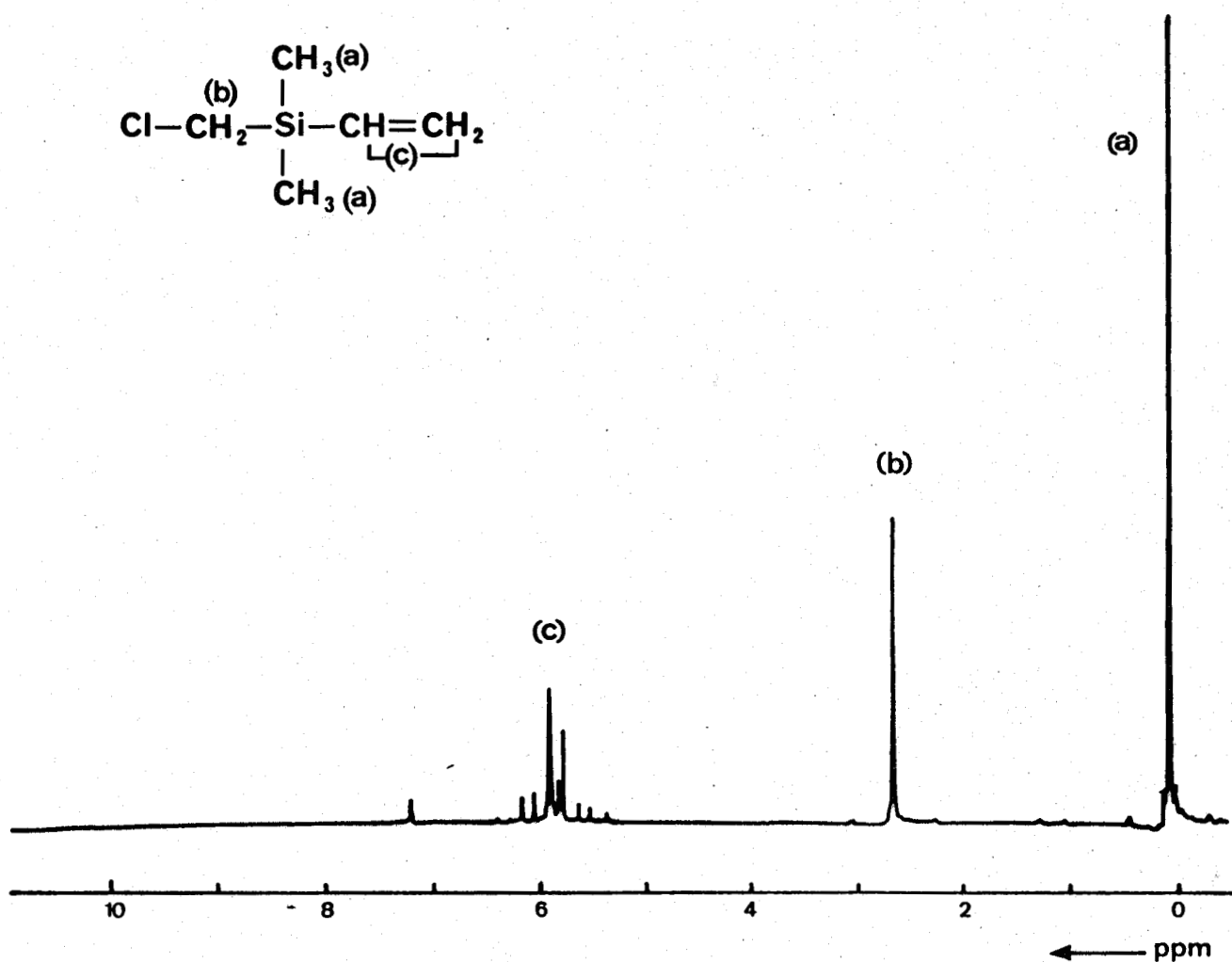


Figure 2  
Spectre R.M.N. du proton 60 MHz du  
(chlorométhyl)vinyl diméthylsilane  
dans le chloroforme deutéré, référence benzène

Déplacements (en ppm)		Allure	Intégration	Attribution (18, 20)
théoriques	observés			
0,19	0,08	singulet	6	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2,73	2,67	singulet	2	Si-CH <sub>2</sub> -Cl
5,6-6,3	5,5-6,4	multiplet	3	Si-CH=CH <sub>2</sub>

TABLEAU II

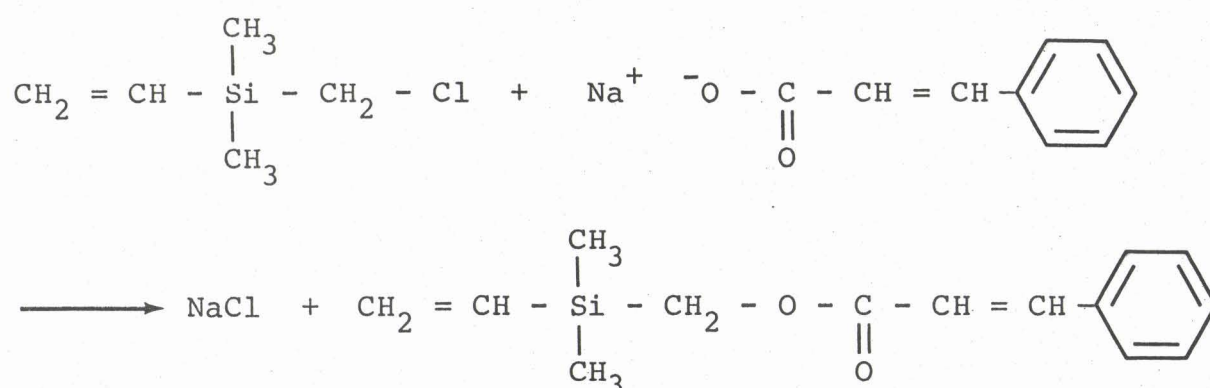
Déplacements chimiques des protons du  
(chlorométhyl)vinyl diméthylsilane

Les autres caractéristiques non vérifiées du produit (IV)  
sont :

$$n_D^{25} = 1,4382 \quad (18)$$

$$d_4^{25} = 0,892 \quad (18)$$

2 - Synthèse du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane



a - Synthèse de cinnamate de sodium

Nous avons préféré synthétiser le cinnamate de sodium et l'isoler avant d'effectuer la réaction proprement dite. Ainsi on obtient un sel très pur, tout en évitant des réactions parasites qui pourraient se produire en faisant le sel in situ.

De plus, le cinnamate de sodium est très stable et se conserve sans précaution particulière.

Mode opératoire (21)

Le sel de sodium est préparé en dissolvant un léger excès de l'acide en solution dans l'éthanol, dans une solution éthanolique de sodium.

De l'éther absolu est ensuite ajouté pour diluer l'éthanol. Le précipité blanc du cinnamate de sodium est filtré et lavé deux fois avec un mélange d'éther absolu - éthanol, mélange 95:5.

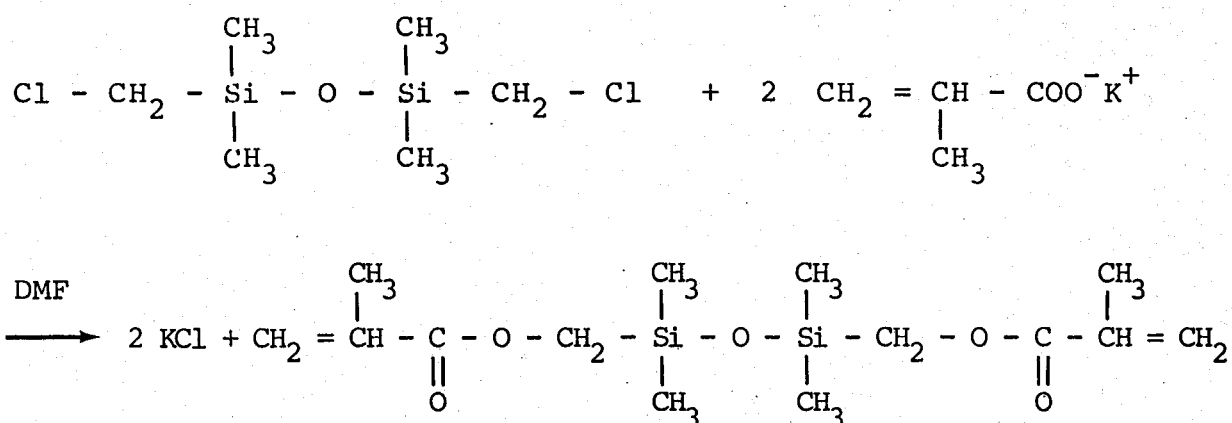
Le sel tel qu'il est obtenu, est ensuite mis à reflux avec de l'éthanol absolu pendant 20 minutes.

Le cinnamate de sodium est obtenu, avec un très bon rendement supérieur à 95 %.

b - Synthèse

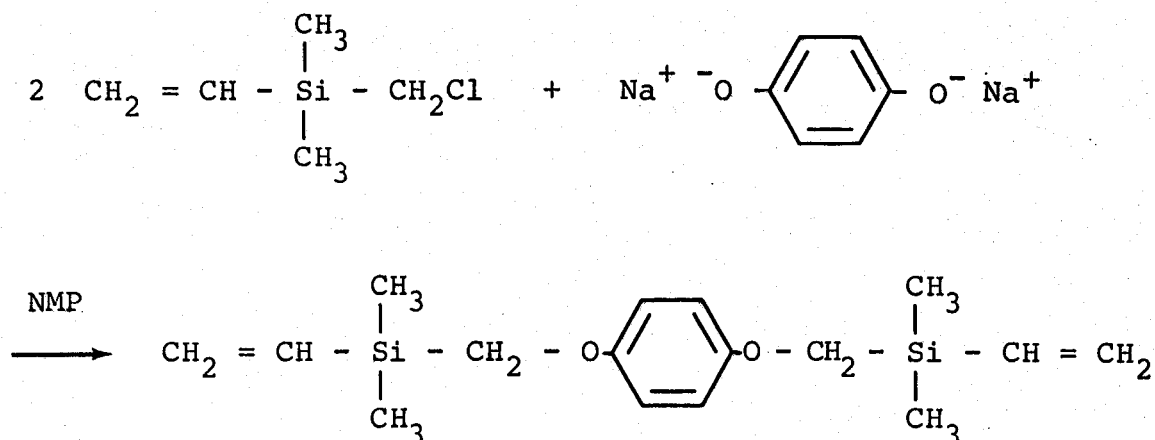
La synthèse du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane s'effectue par réaction de substitution nucléophile. Ce type de réaction est souvent employé pour obtenir des silanes insaturés (22). Elle se fait généralement dans des solvants aprotiques (23) tel le diméthylformamide (24) ou la N-méthylpyrrolidone (8).

Mercker et Noll ont synthétisé de cette manière le 1,3 bis (méthacryloxyméthyl)tétraméthyl disiloxane (24) :



Prud'homme (8), pour sa part, a fait réagir les sels soit de l'hydroquinone soit du bisphénol A avec le (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane :

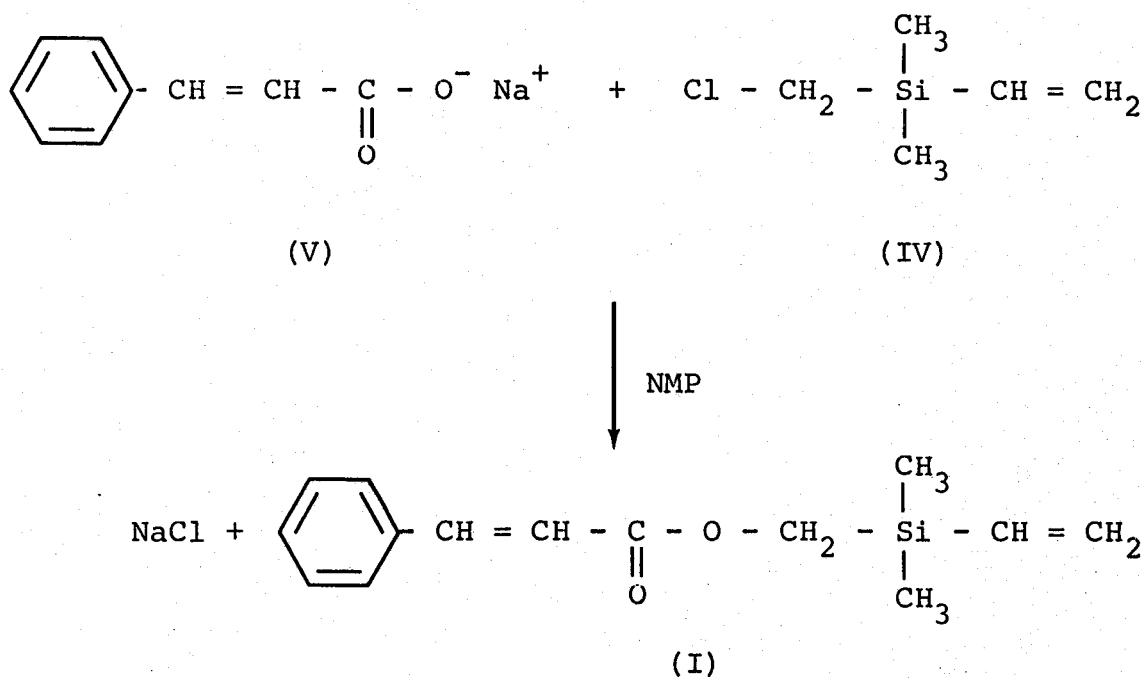




Des essais préliminaires dans le DMF ont conduit au produit voulu, mais avec un rendement très bas, de l'ordre de 10 - 15 %.

C'est pourquoi nous avons préféré opérer dans la NMP, ce qui a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 80 %.

Mode opératoire



. Réactifs utilisés  
.....

- cinnamate de sodium (V) préparé suivant la méthode décrite précédemment
- (chlorométhyl)vinyl diméthylsilane (IV) synthétisé comme énoncé auparavant, ou fourni par Rhône-Poulenc. Dans ce dernier cas, il a été redistillé avant réaction
- solvant : NMP Merck, qualité pour synthèse; repurifié par la méthode préconisée par Vögel (25).

Dans un ballon en verre d'un litre à quatre cols, muni d'un thermomètre, d'une agitation mécanique, surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'un tube de garde à chlorure de calcium, et d'une ampoule à brome, on introduit 0,330 mole de cinnamate de sodium (V) et 500 ml de NMP.

On chauffe ensuite à 120°C sous atmosphère inerte.

On ajoute alors, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome 0,365 mole de vinylsilane (IV). L'addition dure environ 100 minutes; on maintient pendant ce temps la température entre 110 et 128°C.

Le milieu réactionnel, hétérogène et blanc au départ, devient de plus en plus liquide et foncé au fur et à mesure que se poursuit l'addition du composé IV.

La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince dans les mélanges éluants suivants : hexane - chloroforme 50:50 et éther éthylique - chloroforme 50:50.

On laisse tourner la réaction pendant 4 heures environ. Ensuite la plus grande partie de la NMP est évaporée sous pression réduite.

Le résidu liquide est ensuite filtré sur célite et le précipité de NaCl lavé avec de l'éther éthylique.

La solution éthérée est lavée d'abord avec de l'eau saturée en chlorure d'ammonium, puis avec de l'eau distillée.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium, l'éther est alors évaporé et le produit final (I) est alors distillé sous pression réduite :  $Eb_{0,1} = 100^{\circ}C$ .

La réaction a été menée 3 fois pour obtenir 292 g de (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane avec un rendement moyen de 83,8 %.

#### IV - CARACTERISATION DU (CINNAMOYLOXYMETHYL)VINYLDIMETHYLSILANE

Le produit obtenu a été caractérisé par analyse élémentaire, spectrométrie de masse, infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire, et ultra-violette.

##### Analyse élémentaire

Le composé répond à la formule  $SiC_{14}H_{18}O_2$  et a une masse moléculaire de 246,38 g.

Le tableau III rassemble les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur le produit au Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.R.M.) de Strasbourg.

Eléments	Pourcentages	
	théorique	obtenu
C	68,25	68,15-68,29
H	7,36	7,38

TABLEAU III

*Résultats de l'analyse élémentaire sur le (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane*

Le silicium et l'oxygène n'ont pu être dosés, cependant les résultats obtenus pour les taux de carbone et d'hydrogène correspondent tout à fait avec ceux théoriques.

### Spectrométrie de masse

Le spectre de masse du produit, figure 3, permet de voir que la masse moléculaire du composé est aux environs de 245; la masse théorique étant 246, ce qui est en très bonne concordance.

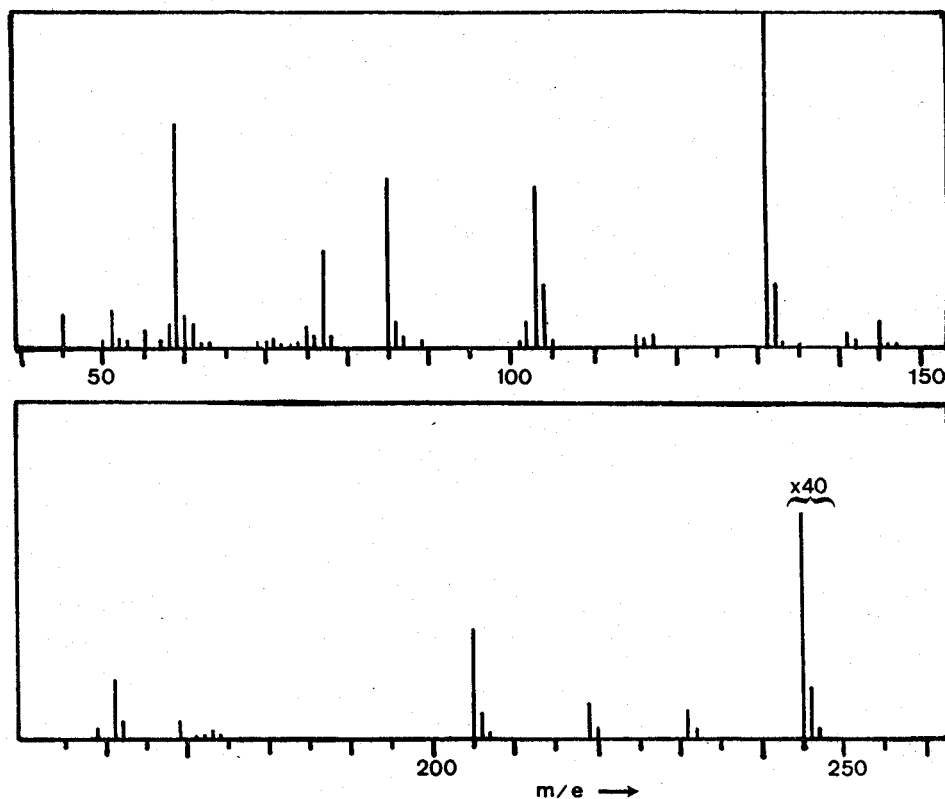


Figure 3

Spectre de masse du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane

### Spectre I.R.

Le tableau IV regroupe les bandes caractéristiques du spectre infra-rouge, figure 4, du produit synthétisé.

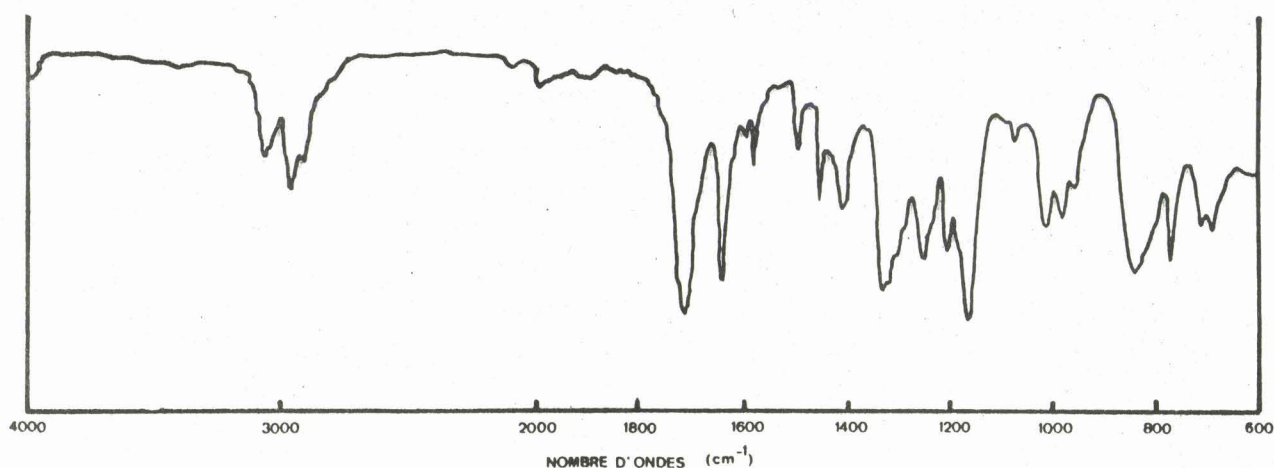


Figure 4  
Spectre I.R. du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane

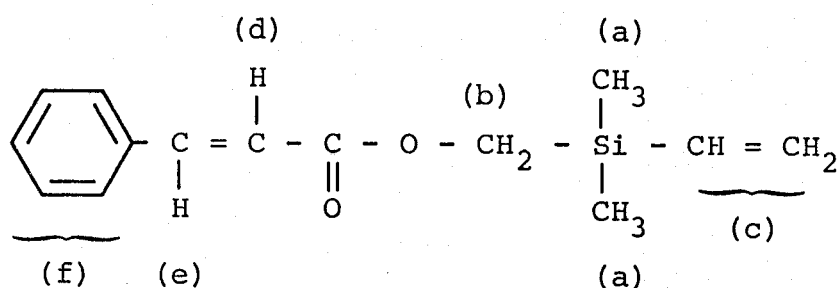
nombre d'ondes en $\text{cm}^{-1}$	Attribution (19,26-29)
3040 - 3060	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si-CH=CH}_2 \\ \text{CH=CH} \\ \text{Ar-H} \end{array} \right.$
2910 - 2960	$\text{CH}_2, \text{C-H}$
1710	$\left\{ \begin{array}{l} - \text{C-O-} \text{ conjugué} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right.$
1255	
1160	
1640	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH=CH-}\varphi \end{array} \right.$
1580	
1500	
1600	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si-CH=CH}_2 \end{array} \right.$
1010	
840	
1450	$-\text{CH}_2-$
1410	$=\text{CH}_2, \text{Si-(CH}_3)_2$

TABLEAU IV

Bandes d'absorption I.R. du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane

Les bandes caractéristiques de ce composé sont principalement : les bandes esters conjugués à 1710, 1255 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ , celles relatives à la vibration de la double liaison cinnamique à 1640, 1580 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  et celles de la double liaison vinylsilane à 1600, 1010 et 840  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectre R.M.N.



solvant : acétone deutérée

référence : acétone

Le spectre  $^1\text{H}$  du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane a été réalisé sur le Brücker 60 MHz (figure 5).

Les différents déplacements chimiques sont relatés dans le tableau V.

Déplacements en ppm		Intégration		Nature	Attribution	Réf.
observé	théorique	observé	théorique			
0,15-0,20	0,2-0,35	5,88	6	singulet	(a)	(8)
3,95	3,9-4,4	1,97	2	singulet	(b)	(28)
5,5-6,2	5,6-6,3	2,98	3	multiplet	(c)	(18)
6,36	6,4	1,08	1	doublet	(d)	(27)
7,35	7,4	4,98	5	multiplet	(f)	(27)
7,6	7,6	1,11	1	doublet	(e)	(27)

TABLEAU V

Déplacements chimiques des protons du  
(cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane

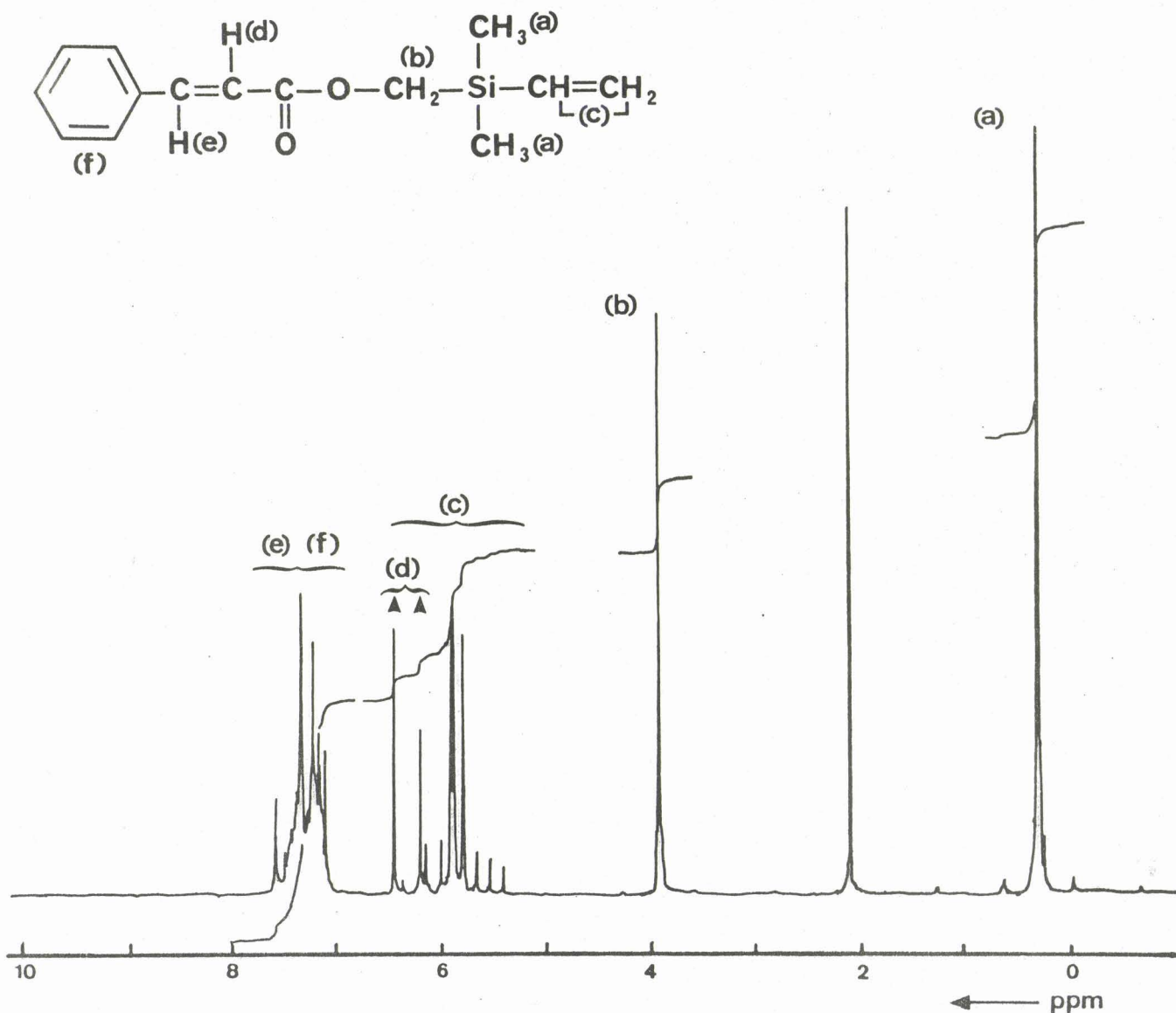


Figure 5

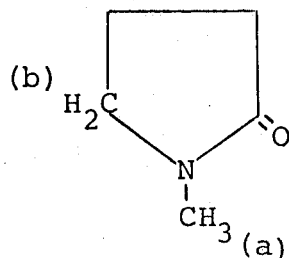
Spectre R.M.N. du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane du proton 60 MHz. Solvant: acétone deutérée, référence acétone

La R.M.N. atteste que la réaction s'est bien effectuée : en effet les deux protons du groupe  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  résonant à 2,7 ppm n'existent plus et ont donné le singulet vibrant à 3,95 ppm, spécifique au groupe  $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$  (29).

Le produit obtenu est, de plus, pur. Il n'y a pas trace, par exemple, de NMP.



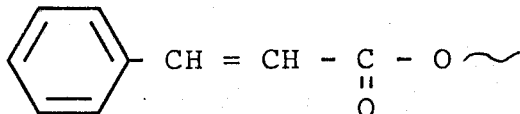
La N-méthylpyrrolidone donne en R.M.N. (30) un triplet à 3,40 ppm : protons (b), et un singulet à 2,83 ppm : protons (a).



Or, nous ne retrouvons aucun pic à ces déplacements.

### Spectre U.V.

Le spectre U.V. du produit a été réalisé sur CARY 219. Le (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane, dans le chloroforme, se caractérise par une seule bande d'absorption large dont le maximum est à 278,9 nm, propre au chromophore



### *Détermination du coefficient d'extinction molaire*

Nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane. D'après ceux des composés voisins (tableau VI), sa valeur devrait être voisine de 20 000.

composé	solvant	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ (31) (l.mole <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
acide cinnamique	éthanol	268	20 150
cinnamate de méthyle	éthanol	278	23 450
cinnamate d'éthyle	éthanol	277	19 950

TABLEAU VI

Le coefficient  $\epsilon$  a été obtenu en traçant la droite  $D.O. = f(c)$  pour différentes concentrations, dans le cas de la loi de Beer-Lambert où  $D.O. = \epsilon \cdot c \cdot l$ , avec  $D.O.$  la densité optique;  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire,  $l$  la largeur de la cuve en cm et  $c$  la concentration de la solution en  $\text{mole.l}^{-1}$ .

La pente de la droite nous donne  $\epsilon \cdot l$ , on obtient  $22\ 000 \text{ l.mole}^{-1}$ ; d'où  $\epsilon_{278,9 \text{ nm}} = 22\ 000 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dans le chloroforme.

## B - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES SILICONES PHOTOSENSIBLES

### I - PRINCIPE DE FIXATION DE GROUPES PHOTOSENSIBLES SUR LE POLYMERE : REACTION D'HYDROSILYLATION

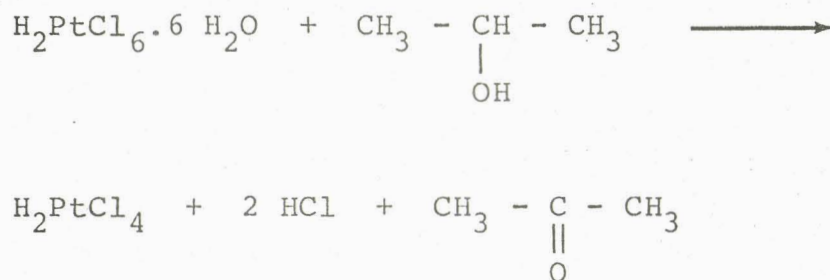
Les polymères siliconés liquides photosensibles vont être obtenus par fixation de groupements latéraux photosensibles sur des polysiloxanes portant des groupes fonctionnels hydrogénosilanes, à l'aide d'une réaction d'hydrosilylation.

La réaction d'hydrosilylation, c'est-à-dire l'addition d'un hydrogénosilane sur un composé insaturé, a été découverte en 1947.

Elle a fait l'objet d'un très grand nombre de publications; les premiers exemples d'application de l'hydrosilylation (de 1947 à 1963) ont été passés en revue par Lukevics et Voronkov (32). Plus tard, Eaborn et Bott (33) ont examiné les travaux sur l'hydrosilylation principalement jusqu'en 1967. La revue de Pomerantseva et collaborateurs (34) traitent de l'application de l'hydrosilylation, jusqu'en 1971, dans la préparation d'organosilanes carbofonctionnels. La dernière monographie en date, de Lukevics (35), résume toutes les données sur cette réaction jusqu'à 1976; on y trouve plus de 1 800 références.

L'hydrosilylation est considérée comme une méthode très commode pour fixer un substituant organique sur un atome de silicium, par l'intermédiaire d'une liaison Si-C. Il est sûr qu'une liaison Si-O-C constitue une solution plus simple et plus économique; nous l'avons cependant rejetée en raison de son instabilité à l'hydrolyse (8,9,36).

L'acide chloroplatinique  $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$  est le catalyseur le plus communément utilisé pour effectuer l'hydrosilylation des liaisons C=C et C≡C. En général, une solution du catalyseur dans l'isopropanol est employée. Dans ce cas une réduction partielle en  $Pt^{II}$  est observée (37-39) :



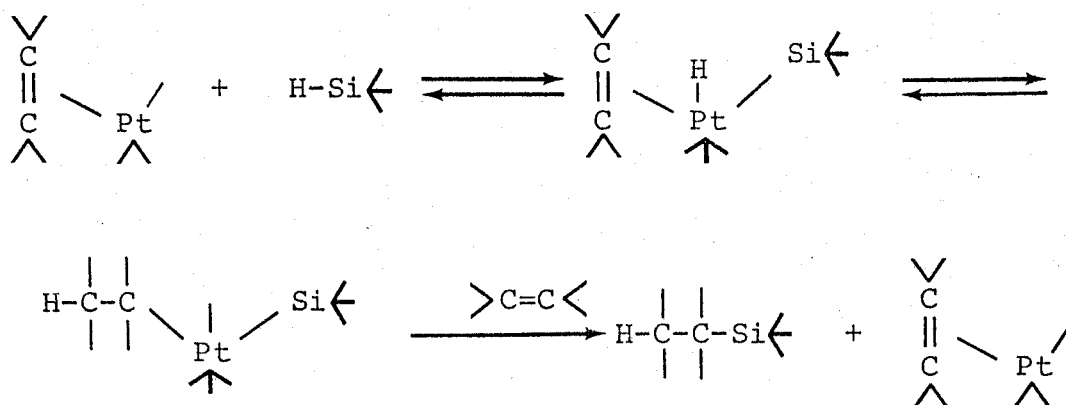
La réduction peut se poursuivre même jusqu'au  $\text{Pt}^0$ , lors, par exemple, d'un stockage prolongé, cette réduction étant aussi accélérée par le rayonnement ultraviolet. A ce stade le catalyseur devient inactif; c'est pourquoi les solutions catalytiques ne doivent pas être trop anciennes, mais aussi ni trop récentes. Dans ce dernier cas, des problèmes de reproductibilité se posent.

### Solvant

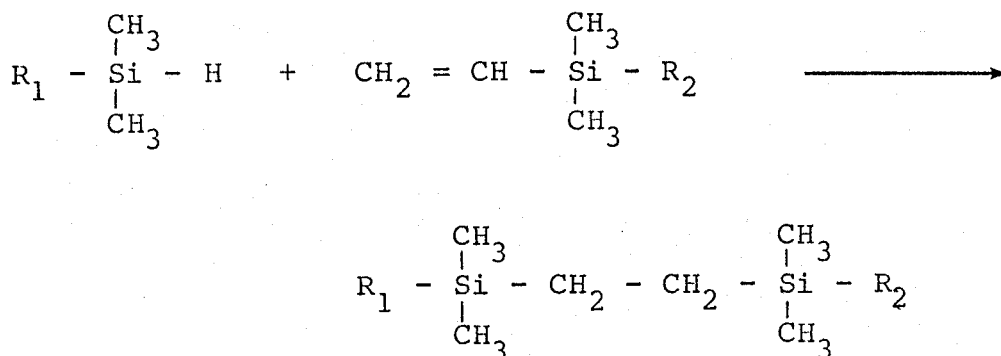
La réaction d'hydrosilylation peut être conduite en absence de solvant ou au sein d'un milieu organique liquide (40). Ce milieu organique peut être constitué par un hydrocarbure aliphatique (pentane, hexane, heptane), cycloaliphatique (cyclohexane), aromatique (benzène, toluène), par un hydrocarbure halogéné (chloroforme, dichlorométhane, chlorobenzène), ou encore par un éther ( THF ) ou un ester (acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle). Selon le degré de solubilité des réactifs dans le milieu choisi, la réaction peut se dérouler en solution ou en dispersion.

### Mécanisme de réaction

La plupart des auteurs qui ont étudié la réaction d'hydrosilylation, considèrent qu'elle s'effectue par un mécanisme de coordination qui fait intervenir un complexe du Platine II (41-45) :



Dans le cas particulier de l'addition de la fonction Si-H sur la double liaison d'un substituant diméthylvinylsilyle cette réaction conduit à la formation de ponts Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si considérés comme relativement stables :

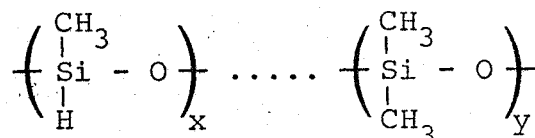


Ainsi pour obtenir nos polymères siliconés liquides photosensibles, nous allons faire réagir des groupes hydrogénéosilanes des polymères siliconés sur la double liaison vinylsilyle du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

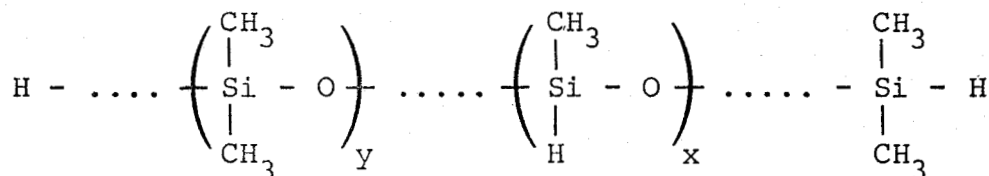
Les polymères siliconés de départ sont des polysiloxanes commerciaux que nous allons décrire dans la partie suivante.

## II - CARACTERISTIQUES DES POLYMERES DE DEPART

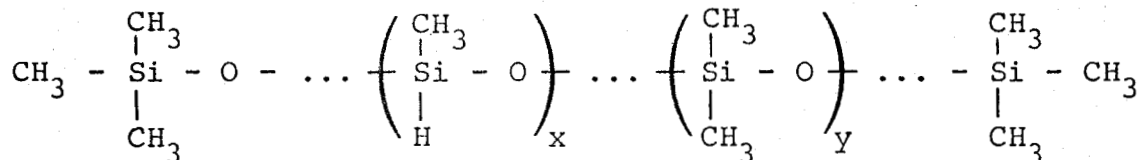
Les polymères siliconés utilisés sont des copolymères statistiques de type :



Ces échantillons nous ont été fournis gracieusement par la Société Rhône-Poulenc et par la Société allemande Wacker Chemie. Dans le premier cas le polysiloxane est de type :



Dans le deuxième cas, les groupements terminaux diffèrent :



La synthèse de ces polymères s'effectue par cohydrolyse du diméthylchlorosilane et du diméthylhydrogénosilane en présence d'un agent limitateur de chaînes qui est soit le diméthylhydrogénosilane dans le premier type, soit le triméthylchlorosilane dans le deuxième cas.

Nous avons principalement modifié quatre polymères :

- l'huile 626 de Rhône-Poulenc
- l'huile 1558
- l'huile 1562
- l'huile SLM 71420, toutes trois de Wacker Chemie.

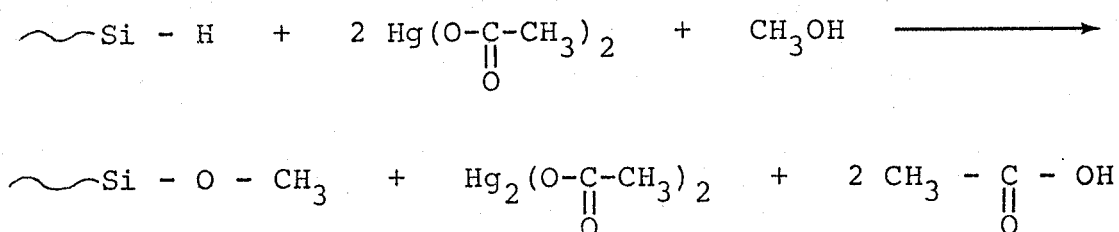
En plus des renseignements, plus ou moins précis, fournis par les fabricants, nous avons caractérisé ces huiles principalement par dosage chimique des groupements réactifs hydrogénosilanes, par infra-rouge, par R.M.N., par tonométrie selon le cas et par mesure de viscosité.

## 1 - Dosage chimique des groupements hydrogénosilanes

En vue de modifier ces huiles, il faut connaître et de manière précise, la teneur en groupements Si-H dans le polymère.

Ce taux est déterminé par la réaction d'un échantillon avec un excès d'acétate mercurique dans le méthanol (46, 47). Un équivalent  $\sim$ Si-H engendre deux équivalents acide acétique.

La réaction du dosage est la suivante (46,47) :



L'acide acétique est ensuite dosé par une solution de potasse alcoolique.

Ce dosage nécessite des précautions particulières dues à l'instabilité de la solution d'acétate mercurique. Ainsi cette dernière ne peut servir qu'à doser un seul échantillon et oblige à faire deux dosages à blanc avant et après celui de l'échantillon. L'incertitude de la méthode est estimée à 5 %.

Dans notre cas, les écarts entre les dosages sont presque tous inférieurs au 1 %.

### Mode opératoire

#### Réactifs

- . Méthanol sec.
- . Chlorure de calcium. Préparer une solution saturée dans le méthanol sec.
- . Acétate mercurique. Dissoudre 8 g dans 200 ml de mélange chloroforme/méthanol (1/1). On prépare une solution fraîche à chaque essai.
- . Solution de potasse alcoolique 0,1 N.



On pèse 0,01 g à 0,1 g d'échantillon. On ajoute 20 ml de la solution d'acétate mercurique. Au bout de 30 mn d'agitation, on ajoute 15 ml de la solution saturée de CaCl<sub>2</sub>. L'agitation est poursuivie de nouveau pendant 30 mn. La titration est alors effectuée en présence de phénolphthaléine.

Deux essais à blanc sont effectués avec chaque échantillon.

$$\text{Soit \% Si-H} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot (A-B) \cdot \frac{1,008}{2000}}{m} \cdot 100$$

avec :

% Si-H: pourcentage (en poids/poids) d'hydrogène sous forme Si-H dans 100 g d'échantillon

N<sub>KOH</sub> : normalité de la solution de potasse alcoolique

A : volume de potasse versée pour l'échantillon

B : volume de potasse versée pour l'essai à blanc

m : masse de l'échantillon

### Résultats

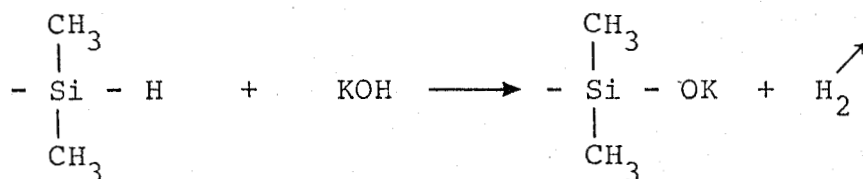
Les résultats de ces dosages sont regroupés dans le tableau VII.

Polymères	% Si - H	
	mesuré	donné par le fournisseur
626	0,244	0,255
1558	0,619	0,71
1562	0,299	0,32-0,34
SLM	0,165	0,16-0,20

TABLEAU VII

*Dosage des groupements hydrogēnosilanes  
des polymères de départ*

Pour l'huile 626, le taux de Si-H annoncé par le fournisseur a été mesuré par volumétrie de l'hydrogène dégagé lorsque l'échantillon est soumis à l'action d'une solution de potasse dans le butanol-1 (48) :



Les résultats de nos dosages sont très voisins des valeurs annoncées par le fournisseur. Dans la suite du travail, nous prendrons comme taux de groupements hydrogénosilanes, la valeur mesurée par nos soins sur les lots sur lesquels s'effectueront les réactions futures.

## 2 - Etude des polysiloxanes par spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres des polysiloxanes de départ ont été tracés en film. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Si-O-Si : la bande Si-O-Si est très intense entre 1000 et 1100  $\text{cm}^{-1}$

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{Si} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  : 1250  $\text{cm}^{-1}$       850  $\text{cm}^{-1}$       800-810  $\text{cm}^{-1}$

- Si - H : Ce groupement est facilement identifié par une bande intense entre 2120 et 2220  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande apparaît dans une zone où il y a très peu de bandes d'absorption.

Nous avons reporté sur la figure 6, un spectre de l'huile 626.

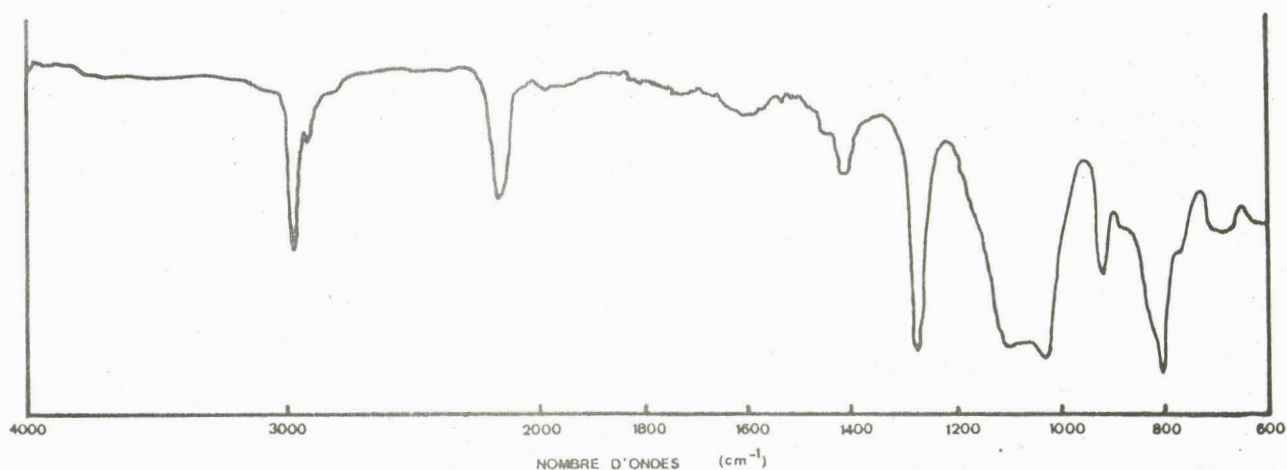


Figure 6  
Spectre I.R. de l'huile 626

La bande Si-H sera très intéressante pour le suivi par Infra-Rouge de la réaction d'hydrosilylation. En effet la vibration de valence  $\nu(\text{Si-H})$  se traduit par une bande intense vers  $2150 \text{ cm}^{-1}$ . C'est une fréquence des plus caractéristiques des composés organosiliciques et elle est exempte de toute interférence avec d'autres bandes (8,47,49).

Ainsi Madec (47) a mis au point une méthode de dosage des fonctions hydrogénosilanes terminales de polydiméthylsiloxanes, à partir de cette bande de vibration. Ses résultats lui ont permis de déterminer la masse moléculaire de ses polysiloxanes  $\alpha, \omega$ -hydrogénosilanes, et sont en très bonne concordance avec ceux obtenus par des méthodes plus classiques de détermination de la masse moléculaire telle la tonométrie ou la viscosimétrie.

Les exemples d'utilisation de la vibration Infra-Rouge de la liaison Si-H pour des études quantitatives sont très nombreux (8, 49-51).

### 3 - Etude des polysiloxanes par R.M.N.

Les spectres R.M.N. du proton des huiles de départ ont été réalisés dans le chloroforme ou l'acétone deutéré, la référence étant le benzène ou l'acétone. A titre d'exemple, la figure 7 représente le spectre  $^1\text{H}$  de l'huile 626.

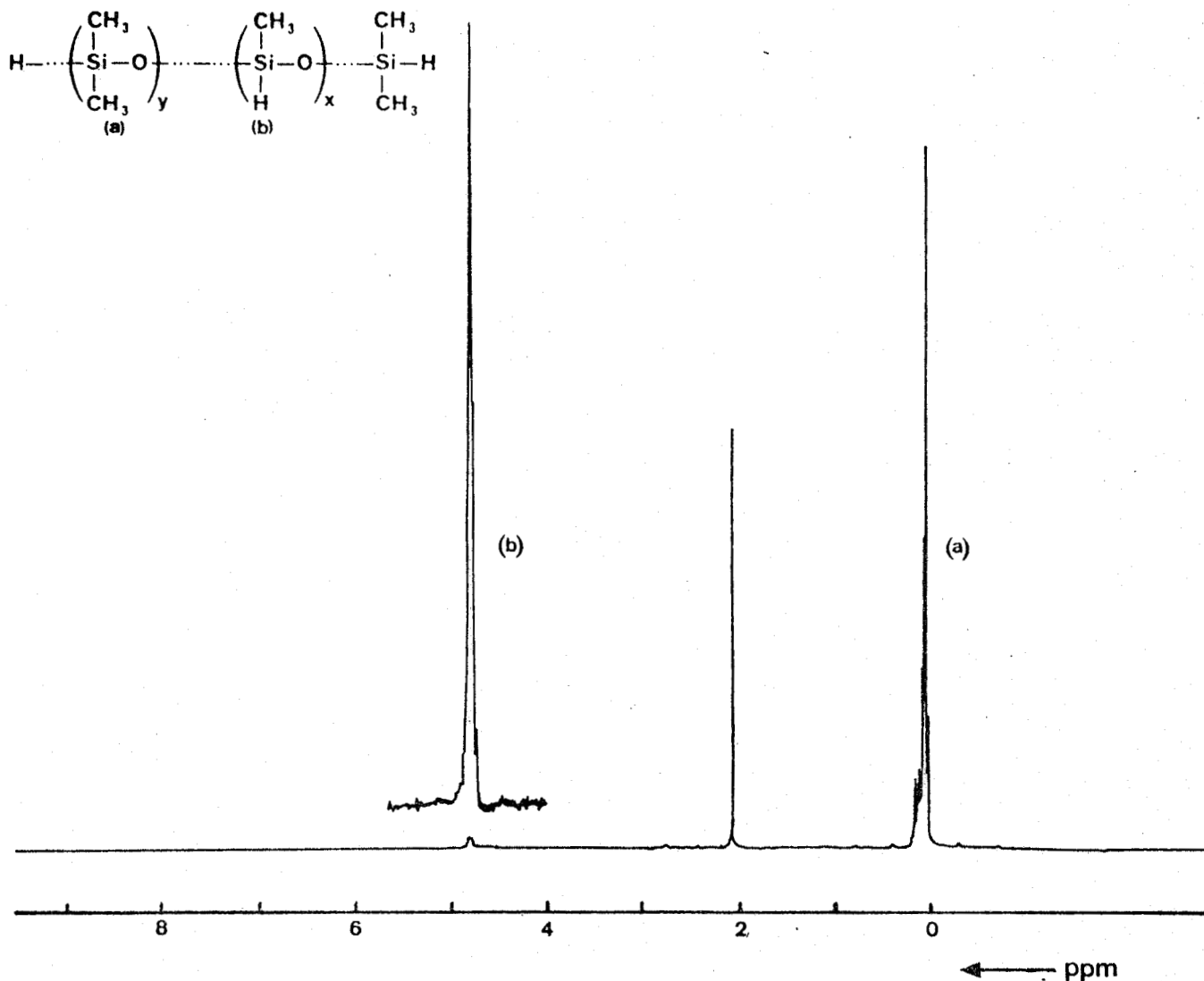


Figure 7

Spectre R.M.N. du proton 80 MHz de l'huile 626

- Les spectres se caractérisent par deux bandes uniquement :
- un massif très intense vers 0,03 ppm attribué aux protons  $\text{Si-CH}_3$
  - un massif vers 4,65 ppm caractéristique des protons  $\text{Si-H}$ .

#### 4 - Masse moléculaire

Les polymères de départ ont été choisis pour leurs différentes masses moléculaires. Ainsi elles s'échelonnent de 2 600 pour l'huile 626, à 11 000 pour l'huile SLM en passant par 8 000 pour les polymères 1558 et 1562.

Nous avons utilisé la tonométrie pour vérifier la masse moléculaire moyenne en nombre ( $\overline{Mn}$ ) des polymères.

L'étude a été effectuée à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur KNAUER. Le solvant utilisé est le chloroforme et l'étalon le benzyle (52), la température est de 30°C.

Cependant, l'étude s'est limitée à la détermination de la masse moléculaire de l'huile 626, les autres polymères donnant des valeurs beaucoup trop incertaines (tableau VIII).

Polymères	$\overline{Mn}$	
	donnée par le fournisseur	mesurée
626	2 600	2 180
1558	8 000	
1562	8 000	
SLM	11 000	

TABLEAU VIII

Masse moléculaire moyenne en nombre ( $\overline{Mn}$ )  
des polymères de départ

#### 5 - Viscosité

La viscosité est, dans notre cas, une caractérisation très importante de nos polymères; en effet, elle guidera le travail de synthèse.

Elle a été mesurée à l'aide d'un Rotovisco RV 100 Heraeus, à 25°C avec le godet de mesure MV 1 (tableau IX).

Polymères	viscosité (mPa.s)	
	donnée par le fournisseur	mesurée
626	30	30,7
1558	140	264
1562	100	87
SLM	200	167

TABLEAU IX  
*Viscosité des polymères de départ*

On peut remarquer, tableau IX, quelques différences entre les viscosités annoncées et mesurées. Néanmoins on peut accorder plus de crédit à nos mesures, car à l'aide d'un Rotovisco, la viscosité est déterminée de manière absolue.

6 - Tableau récapitulatif

Nous avons regroupé dans le tableau X, toutes les caractéristiques utiles des polymères de départ.

Polymères	$\overline{Mn}$	nombre moyen motifs/chaîne	% molaire motifs hydrogénosiloxanes	viscosité (mPa.s)
626	2 180	31,2	16,9	30,7
1558	8 000	117	42	264
1562	8 000	112	21,1	87
SLM	11 000	152	11,9	167

TABLEAU X  
*Caractéristiques des polymères de départ*

Nous avons retenu comme masse moléculaire,  $\overline{M}_n$ , la valeur donnée par le fabricant sauf pour l'huile 626, où nous avons repris la valeur déterminée par tonométrie.

Le nombre moyen de motifs par chaîne et la fraction molaire en groupements méthylhydrogénosiloxanes sont calculés à partir du pourcentage "% Si-H" déterminé par dosage chimique, et de la masse moléculaire. La fraction molaire en motifs méthylhydrogénosiloxanes tient compte des deux groupements terminaux des polymères, car pour l'huile 626, ces deux motifs sont réactifs.

La viscosité est celle mesurée à l'aide de l'appareil Rotovisco.

### III - SYNTHÈSE DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES. REACTION D'HYDRO-SILYLATION

#### 1 - Principe

Nous disposons de quatre polymères, dont les caractéristiques sont bien connues.

Ces polymères ont une masse moléculaire qui s'échelonne de 2.000 à 11.000 et un taux en motifs réactifs allant de 12 à 42 %.

Notre but étant de synthétiser des polymères liquides photosensibles, il faut donc que la modification, que nous allons effectuer sur ces polymères, les garde toujours liquides.

La première partie de notre travail de synthèse va donc consister à modifier de manière totale tous les motifs hydrogénosilanes de ces polymères par le réactif photosensible et voir ainsi la nature du polymère obtenu.

Ceci va permettre par la suite, d'orienter plus finement le travail de modification pour obtenir de meilleurs polymères liquides photoréticulables.



## 2 - Conditions de réaction et mode opératoire

La fixation des groupes photosensibles sur le polymère s'effectue par la réaction d'hydrosilylation dont le modèle a été détaillé précédemment. Un des intérêts de cette réaction est son rendement élevé qui est généralement supérieur à 90 % (42,50).

### a - Conditions de réaction (10) et (36,40,53-58)

#### Solvant

Nous avons choisi le toluène. Il est nécessaire que le solvant soit de très grande pureté. Ainsi le toluène doit être exempt de thiophènes car le catalyseur est instantanément empoisonné par des traces de dérivés soufrés (50).

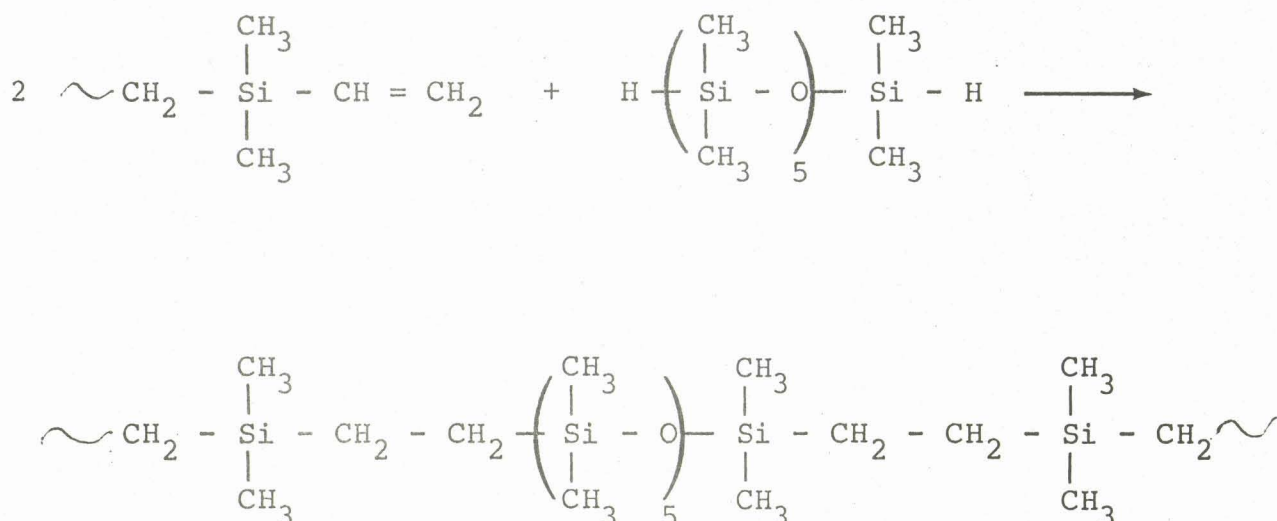
#### Catalyseur

Le catalyseur et notamment la concentration à laquelle il est introduit est l'un des trois principaux paramètres susceptibles de jouer un rôle important sur le déroulement de la réaction (10), les deux autres étant la température et la concentration pondérale en espèces réactives. Nous reviendrons, par la suite sur ces deux points.

Généralement l'acide chloroplatinique est utilisé en solution dans l'isopropanol (8,10,38,49,53-55).

Une solution à  $1 \cdot 10^{-2}$  molaire dans cet alcool a été préparée. La solution catalytique est faite 15 jours à l'avance et de préférence, conservée à l'abri de la lumière pour éviter la réduction du catalyseur en  $Pt^0$  (37-39).

Nous nous sommes principalement basés sur les travaux de Chaumont (10) pour la concentration en catalyseur à utiliser. Cet auteur a étudié la réaction d'addition de polystyrènes  $\omega$ -vinylsilanes avec une molécule-modèle des  $\alpha, \omega$ -dihydrogénéopolydiméthylsiloxanes :



Il indique que les réactions d'hydrosilylation sont d'autant plus rapides que la concentration en catalyseur est plus élevée. Les courbes qu'il a obtenues permettent de noter la remarquable efficacité de l'acide chloroplatinique pour des concentrations allant de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mole de catalyseur par fonction hydrogénosilane.

D'autres auteurs ont utilisé des concentrations de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  mole (59) ;  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mole (60) ;  $5 \cdot 10^{-5}$  mole (8,54) par fonction hydrogénosilane ou 10 - 20 ppm (50,51), 100 ppm (57,58).

Nous utiliserons le catalyseur à raison de  $1 \cdot 10^{-4}$  mole par fonction hydrogénosilane.

### Température

La réaction d'hydrosilylation s'effectue généralement entre 50 et 150°C.

Elle se fait à basse température quand l'un des réactifs a tendance à se polymériser, tels avec les acryliques ou méthacryliques (61,62).

Cependant elle s'effectue également à haute température, de l'ordre de 120-140°C, souvent sans solvant dans ce cas, à une température voisine de l'ébullition d'un des deux réactifs (36,58).

Pour notre part, nous travaillerons, le plus souvent entre 75 et 105°C, comme le préconise Chaumont (10).

L'addition du catalyseur, étant exothermique, s'effectuera vers 70°C, sans chauffage extérieur.

#### Concentrations en espèces réactives

Il est préférable de travailler en milieu assez concentré et ceci pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la réaction se réalise très bien en milieu concentré (36,56,58) car de plus les réactifs sont très souvent liquides, ou se solubilisent dans le polymère liquide. Cependant pour des raisons de viscosité du mélange, il est souvent nécessaire de travailler en milieu solvant. Mais il semble qu'en dessous d'une certaine concentration en fonctions réactives, la réaction ne s'effectue plus (10,56) et que le taux de conversion limite augmente notablement avec la concentration du milieu.

Nous avons donc choisi de travailler le plus souvent à 50 % (en poids) en espèces réactives.

De plus pour le suivi par Infra-Rouge, il est intéressant d'effectuer la réaction en milieu relativement concentré.

#### Suivi de réaction

Deux méthodes d'étude de suivis de manipulation sont possibles : la spectroscopie Infra-Rouge et la Chromatographie sur Couche Mince.

##### *Suivi par Infra-Rouge*

Nous avons déjà évoqué la spécificité de la vibration de la liaison Si-H. Etant exempte de toute interférence avec d'autres vibrations, il est aisé de suivre la réaction par Infra-Rouge, de manière qualitative (57) ou quantitative (8,36,49,50).

Nous nous sommes limités à un suivi par I.R. qualitatif. Dans le cas de modification totale des groupes hydrogénosilanes, la bande à  $2150\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration Si-H doit complètement disparaître.

Suivi par C.C.M.

Le (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane et son dérivé fixé après réaction, donc le polymère modifié, se révèlent très facilement en C.C.M..

Il sera ainsi très commode de suivre également la réaction par C.C.M., solvants éluants : chloroforme - éther (50/50) ou mieux hexane - chloroforme (30/70).

b - Mode opératoire

La réaction est menée en atmosphère inerte, dans un appareil en verre de type classique à trois tubulures, balayé par un léger courant d'azote sec et équipé avec un système d'agitation, un thermomètre et un réfrigérant ascendant et tube de garde.

On introduit dans le ballon les espèces réactives puis le toluène. La concentration en polymère et en vinylsilane est de 50 %; le toluène est de qualité très pure.

Le mélange ainsi formé est ensuite agité et chauffé à l'aide d'un bain d'huile. Lorsque la température atteint 75°C, on ajoute alors la solution catalytique diluée; on observe aussitôt un dégagement de chaleur qui provoque une augmentation de température pouvant aller jusqu'à 10°C-15°C, ainsi qu'un changement de viscosité.

Dès que la température commence à baisser, on rétablit le chauffage de manière à la maintenir aux environs de 100°C.

Les suivis par infra-rouge : disparition de la bande Si-H vers  $2150\text{ cm}^{-1}$ , et par chromatographie sur couche mince : disparition de la tache relative au vinylsilane, permettent d'arrêter la chauffe au moment opportun.

Ensuite, le toluène est chassé du milieu réactionnel par évaporation sous vide.

### 3 - Synthèse des polymères photosensibles par modification totale des groupements hydrogénosilanes de départ

Nous allons modifier totalement tous les groupes réactifs des polymères. Pour ce faire, il nous faut d'abord optimiser la réaction de modification totale en effectuant des essais préliminaires sur l'huile 626. Quand ces conditions d'obtention de polymère photosensible seront bien mises au point, nous modifierons totalement les trois autres polymères : 1558, 1562 et SLM.

#### a - Réaction d'hydrosilylation sur l'huile 626 en stoechiométrie

Comme la réaction d'hydrosilylation s'effectue avec de hauts rendements, nous avons d'abord effectué la réaction en stoechiométrie, c'est-à-dire, en utilisant des quantités équimolaires du dérivé vinylique et du polysiloxane, relativement à l'unité Si-H.

Les conditions opératoires ont été celles décrites précédemment.

Nous avons obtenu un liquide visqueux que l'on a filtré pour le purifier d'éventuelles impuretés solides.

Cependant cette réaction n'a pas permis de fixer tous les groupes photosensibles. Ceci a été constaté par C.C.M. et par R.M.N.

Le fait qu'il reste du vinylsilane non fixé est gênant à plusieurs titres. Tout d'abord, le polymère obtenu n'est pas pur, avec donc toutes les conséquences que cela peut entraîner pour des études ultérieures. Ensuite, le vinylsilane non fixé va migrer à la surface du polymère par phénomène de diffusion des petites molécules. Enfin le (cinnamoyloxy-méthyl)vinyl-diméthylsilane non fixé, ne sera d'aucune utilité lors de la photoréticulation : il se dimérifiera soit avec une autre petite molécule de vinylsilane, soit avec un groupe cinnamique fixé sur le polymère, ce qui n'aura pas d'effet considérable sur la masse moléculaire de celui-ci donc sur l'éventualité de changement physique voulu.

De plus la purification de ce polymère est problématique; diverses méthodes ont été envisagées:

- évaporation de vinylsilane non fixé

Le point d'ébullition de ce réactif est à 100°C sous  $10^{-1}$  mm Hg. Il est donc trop difficile d'extraire ce produit, du polymère liquide visqueux.

- dialyse avec membrane

Nous avons essayé de dialyser la solution de polymère non purifié contre le toluène en utilisant des membranes adéquates, laissant passer les masses moléculaires inférieures à 1.000.

Les essais effectués se sont tous révélés négatifs en utilisant des membranes cellulosiques. Il semble que ces membranes, bien que compatibles avec le toluène sont inadaptées à ce genre de purification en milieu organique.

- extraction par solvant

Généralement, il est possible d'extraire un réactif par l'introduction d'un composé, qui solubilise le réactif à extraire, mais qui ne solubilise pas le polymère. Il fallait donc trouver un liquide qui soit solvant du silane et non du silicone. Seul le méthanol pouvait convenir (63).

Seulement le polymère utilisé a une masse moléculaire assez faible, de l'ordre de 3 000, et bien que les polysiloxanes de ce type ne soient pas solubles dans le méthanol, le traitement du polymère modifié non purifié, avec ce solvant, donne une sorte d'émulsion.

Cette méthode utilisée ainsi est donc à rejeter.

- précipitation suivie d'une centrifugation

Cette méthode est une variante de l'extraction par solvant; elle a été utilisée dans un cas assez similaire par H. Finkelmann et G. Rehague (57).

Elle consiste à verser la solution après réaction dans le méthanol, sous agitation et à récupérer le polymère après centrifugation du mélange.

Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de silane (observation par C.C.M.).

Cette méthode ne nous a pas satisfait. En effet la solubilisation partielle du polymère modifié dans le méthanol n'est pas négligeable.

Nous avons préféré modifier les conditions de réaction et surtout les conditions de stoechiométrie pour éviter d'avoir recours à ce type de purification.

Pour cela nous allons travailler en léger excès de groupes hydrogénosilanes par rapport aux groupes vinylsilanes, partant du principe que si, éventuellement, quelques groupes hydrogénosilanes du polymère de départ n'ont pas réagi, cela ne porte pas à conséquence.

Une étude de la réaction à différents taux d'excès est donc nécessaire pour optimiser et éviter si possible, les réactions parasites.

Donc, après avoir mené une réaction en quantités stoechiométriques avec l'huile 626, nous allons effectuer des réactions d'hydrosilylation avec des taux  $[\text{Si-H}]/[\text{Si-CH=CH}_2]$  ( $=r$ ) respectivement de 1,148 et 1,050.

#### b - Réactions d'hydrosilylation sur l'huile 626 avec un léger défaut de groupes vinylsilanes

La réaction, dans les deux cas où l'excès des groupes hydrogénosilanes est de 5,0 et 14,8 %, a été menée dans les mêmes conditions que celle citée précédemment.

La purification n'est plus nécessaire car tous les vinylsilanes ont été consommés.

Nous allons caractériser précisément ces deux huiles modifiées, ce qui permettra de conclure dans quelles conditions doit être effectuée la réaction d'hydrosilylation.



c - Caractérisation des huiles 626 modifiées avec un léger défaut de groupes vinylsilanes

Nous avons caractérisé les huiles ainsi modifiées par spectroscopie infra-Rouge, de résonance magnétique nucléaire, ultra-violette, par tonométrie, et par mesure des viscosités.

- Infra-Rouge

Nous avons rassemblé sur la figure 8, les spectres I.R. du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane, spectre a; de l'huile 626, spectre b; de l'huile 626 modifiée avec  $r = 1,148$ , spectre c; spectre exactement identique à celui de l'huile 626 modifiée avec  $r = 1,050$  (ultérieurement appelées respectivement 626 1,148 E.C. et 626 1,050 E.C.).

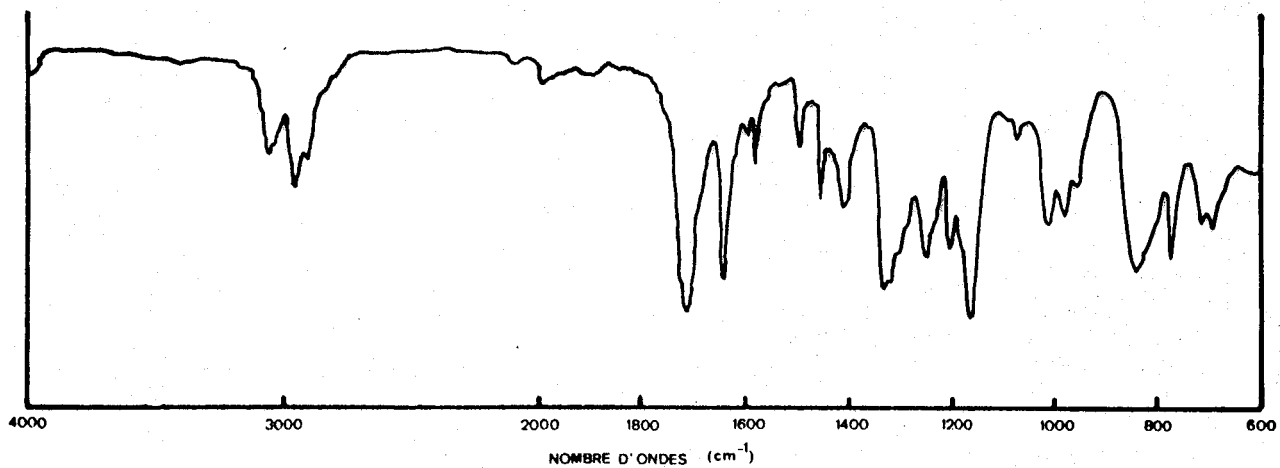
L'infra-rouge sur les polymères modifiés indique qu'il n'y a plus de groupes hydrogénosilanes ( $2170$  et  $915 \text{ cm}^{-1}$ ), ni de groupes vinylsilanes ( $1600$  et  $955 \text{ cm}^{-1}$ ), en quantités décelables, tandis qu'apparaissent les bandes esters du groupe photosensible fixé ( $1710$ ,  $1260$  et  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que la vibration de la double liaison cinnamique ( $1630$ ,  $1580$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ).

- Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)

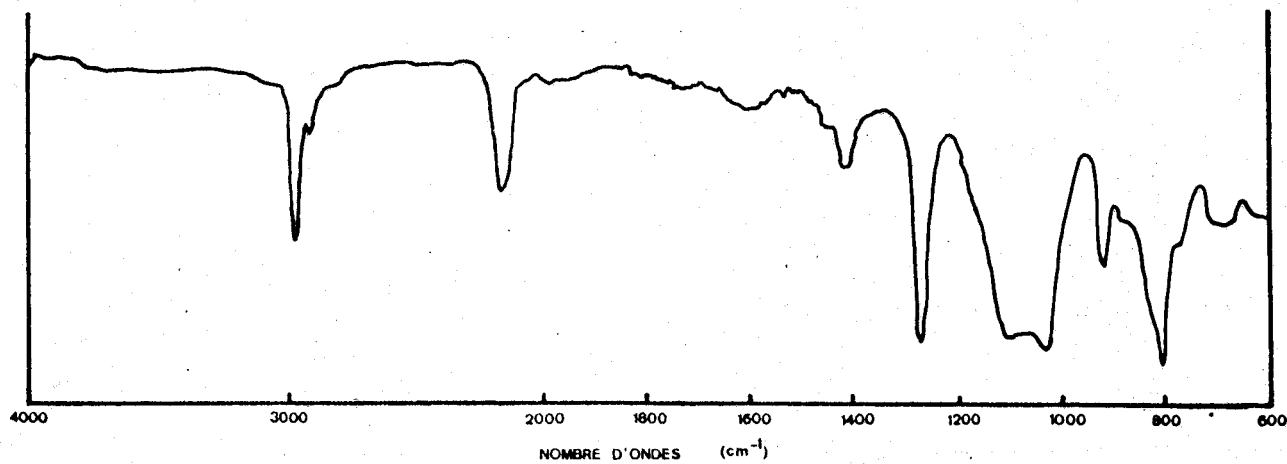
L'étude des spectres R.M.N. est plus intéressante car elle permet de déceler des différences entre les deux huiles modifiées (626 1,148 E.C. et 626 1,050 E.C.). Nous avons réuni sur la figure 9, les spectres du (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane (spectre a), de l'huile 626 (spectre b) et des huiles modifiées avec  $r = 1,148$  (spectre c) et  $r = 1,050$  (spectre d). On constate qu'il n'y a plus aucune trace de groupe hydrogénosilane dans les huiles modifiées : le massif k correspondant au proton  $\sim\text{Si-H}$  n'apparaissant plus du tout sur les spectres c et d.

De même les huiles modifiées ne contiennent plus de (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane, le massif g caractérisant les protons vinyliques de la fonction vinylsilane du cinnamate étant absent des spectres c et d, même sous forme de

a) (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane



b) huile 626



c) huile modifiée avec  $r = 1,148$

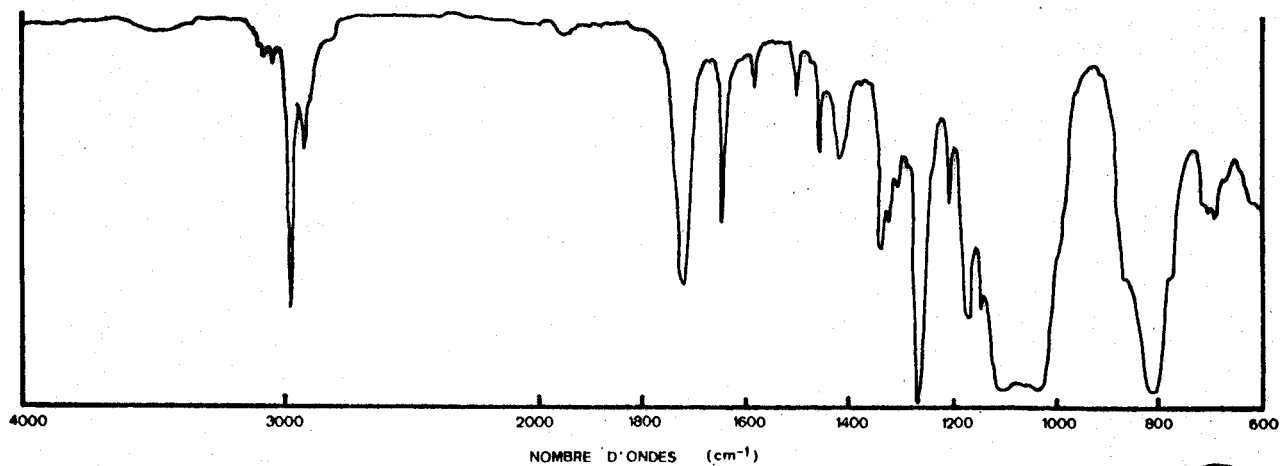


Figure 8 : Spectres Infra-Rouges

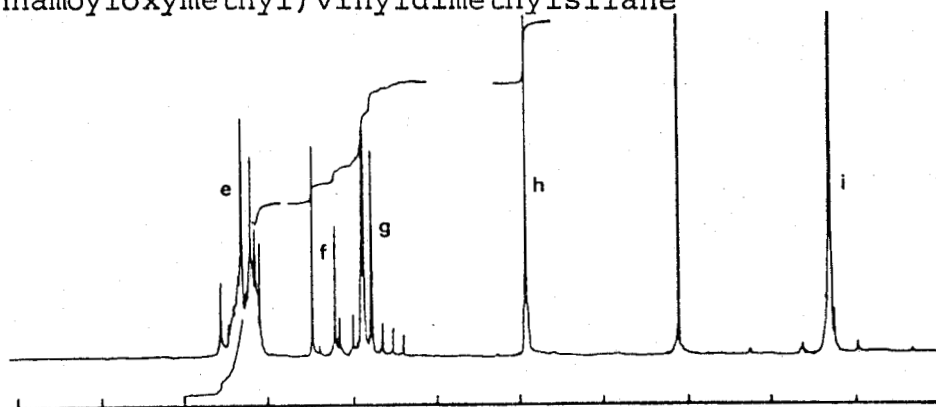
spectre a (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane

b huile 626

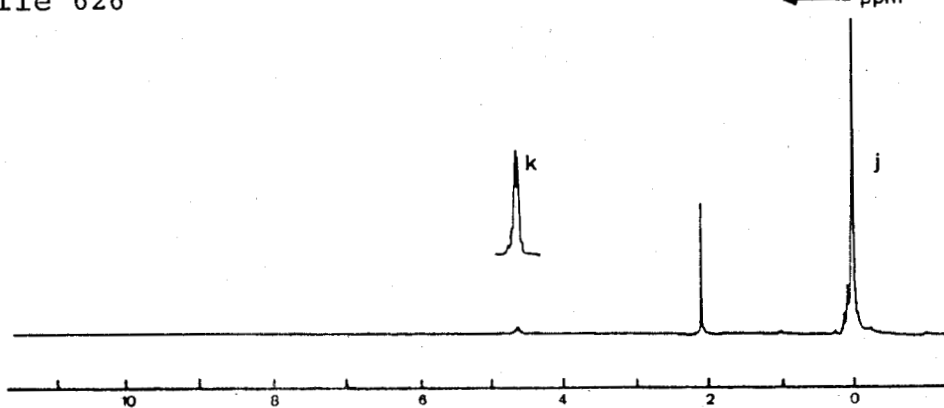
c huile 626 modifiée avec  $r = 1,148$



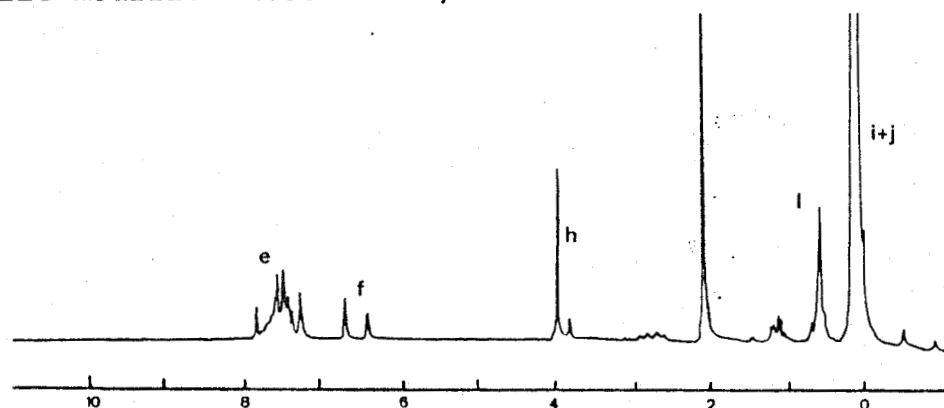
a) (cinnamoyloxyméthyl) vinyl diméthylsilane



b) huile 626



c) huile modifiée avec  $r = 1,148$



d) huile modifiée avec  $r = 1,050$

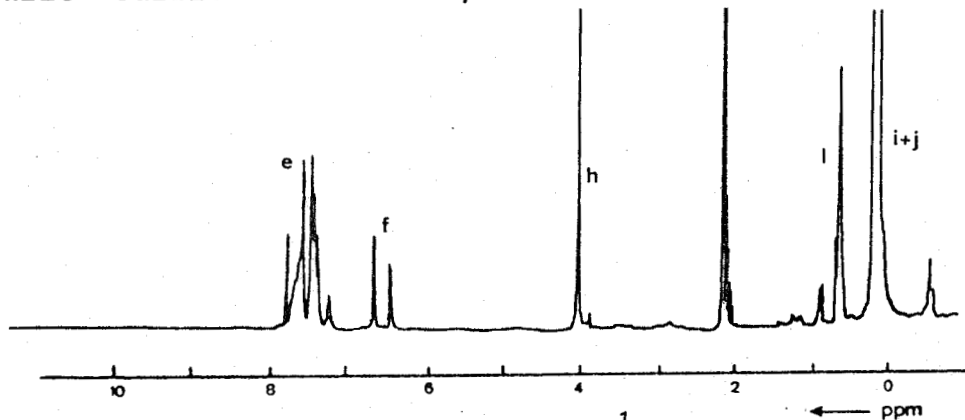


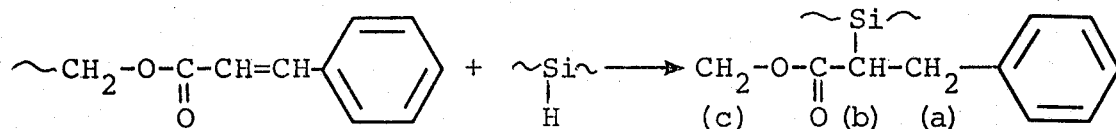
Figure 9 : Spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  (acétone deutérée, réf. acétone)

- Spectre a. (cinnamoyloxyméthyl) vinyl diméthylsilane
- b) huile 626
- c) huile 626 modifiée avec  $r = 1,148$
- d) huile 626 modifiée avec  $r = 1,050$

traces. Donc dans les deux cas tous les vinylsilanes et les groupes Si - H ont réagi et ont conduit à la formation de ponts  $\sim\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\sim$ , ces quatre protons donnant le massif 1 à 0,60 ppm (spectres c et d).

Néanmoins dans le cas du polymère 626 1,148 E.C., il semble que tous les  $\sim\text{Si}-\text{H}$  ont été consommés, alors que leur excès est de 15 %, et qu'ainsi certains auraient réagi aussi avec la double liaison cinnamique nettement moins réactive que celle  $\alpha$ -silyciée.

Cette réaction parasite explique les petits massifs dans la zone 1,14 - 1,52 ppm et dans la zone 2,63 - 2,87 ppm :



les protons (a) sortant vers 1,14 - 1,52 ppm, (b) vers 2,63-2,87 ppm, (c) vers 3,85 ppm.

Pour le polymère 626 1,050 E.C., cette réaction parasite est très faible, voire négligeable.

#### - Tonométrie

Nous avons utilisé un tonomètre de type KNAEUR (Dampdruck Osmometer).

Cet appareil nous a permis de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères modifiés.

Les mesures ont été faites à 30°C dans le chloroforme; l'incertitude de la méthode peut être évaluée à 5 %.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XI



Polymère	$\overline{Mn}$	$\Delta Mn$
626	2 180	-
626 1,148 E.C.	3 184	1 004
626 1,050 E.C.	3 531	1 351

TABLEAU XI

Masse moléculaire moyenne en nombre ( $\overline{Mn}$ ) des polymères 626 et 626 modifiés

Pour le polymère 626 1,148 E.C.

L'huile de départ avant modification a 5,27 motifs hydrogénosilanes par chaîne.

D'après les conditions de réaction, excès de 14,8 % en groupements - Si - H par rapport aux groupes Si - CH = CH<sub>2</sub>, 4,59 motifs par chaîne pouvaient réagir, or, 4,07<sub>5</sub> motifs ont été fixés.

Pour le polymère 626 1,050 E.C.

D'après les conditions de réaction, excès de 5,0 % en groupements Si - H, 5,02 motifs par chaîne pouvaient réagir, or, 5,48 motifs ont été fixés.

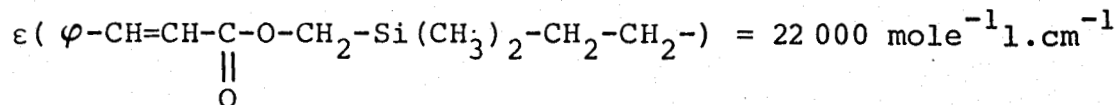
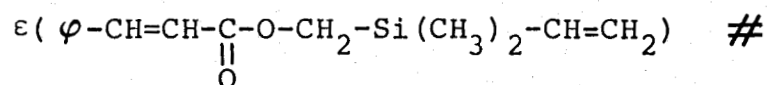
Ces résultats montrent que la réaction s'est effectuée dans de bonnes conditions dans les deux cas, aux incertitudes de la méthode près.

- Spectroscopie Ultra-Violette (Fig. 10)

Le dosage des groupes photosensibles fixés sur les polymères a été réalisé par spectroscopie ultraviolette.

Le motif servant de modèle pour la détermination du coefficient d'extinction molaire est le (cinnamoyloxyméthyl) vinyl diméthylsilane.

L'hypothèse faite est la suivante :



On suppose également que les groupements polymériques autres que les groupes latéraux photosensibles n'absorbent pas à la longueur d'onde utilisée (278,9 nm).

Les résultats sont regroupés dans le tableau XII.

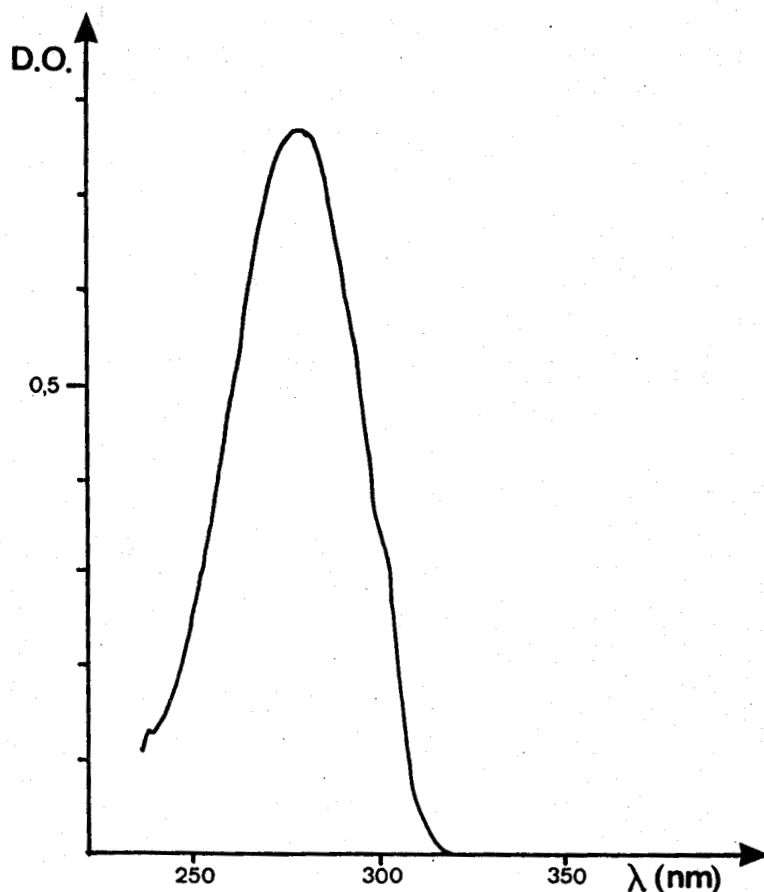


Figure 10  
Spectre U.V. de l'huile 626 modifiée (626 1,05)  
dans le chloroforme

Polymère	motifs photo./g	motifs photo/chaîne*
626 1,148 E.C.	$1,18_6 \cdot 10^{-3}$	3,77 <sub>8</sub>
626 1,050 E.C.	$1,40_2 \cdot 10^{-3}$	4,95 <sub>2</sub>

\* en utilisant les résultats de tonométrie

TABLEAU XII

*Nombre de motifs photosensibles fixés  
dans les huiles 626 modifiées*

- viscosité

Nous avons mesuré la viscosité de nos polymères à l'aide du Rotovisco RV 100, mesures faites à 25°C. Les valeurs sont consignées dans le tableau récapitulatif XIII.

Tableau récapitulatif

Toutes les analyses effectuées permettent de connaître le pourcentage de motifs photosensibles (en nombre) sur chaque polymère : tableau XIII.

Polymère	% molaire motifs photosensibles		viscosité à 25°C (mPa.s)
	maximal possible	trouvé	
626	16,89 <sub>5</sub>		30,7
626 1,148	14,71 <sub>5</sub>	12,10 <sub>5</sub>	551
626 1,050	16,09	15,87	827

TABLEAU XIII

*Pourcentage de motifs photosensibles  
dans les huiles 626 modifiées*

Ce tableau confirme que la réaction d'hydrosilylation avec  $r = 1,148$  a donné une réaction parasite avec la double liaison cinnamique, comme la R.M.N. l'avait montré.

En effet le pourcentage en motifs photosensibles fixés est inférieur à celui escompté au départ (12,10 % contre 14,71 %), quelques groupes cinnamiques, (environ 15 %) ont réagi avec les groupements hydrogénosilanes en excès, ceci diminuant le pourcentage de motifs photosensibles.

Néanmoins cette réaction parasite reste limitée et ne semble pas donner de pontage interchaînes car la masse moléculaire moyenne en nombre et la viscosité de cette huile restent inférieures à celles de l'huile modifiée avec 5 % d'excès de groupes hydrogénosilanes.

Quant à la réaction d'hydrosilylation avec  $r = 1,05$ , elle donne de bons résultats : pas ou très peu de réaction parasite, pourcentage en motifs photosensibles fixés, très proche du pourcentage attendu.

De plus le (cinnamoyloxyméthyl)vinyl diméthylsilane s'est totalement fixé, la purification de ce polymère n'est plus nécessaire.

Par la suite lors de réaction d'hydrosilylation, nous nous placerons toujours avec un excès de groupes hydrogénosilanes par rapport aux groupements vinylsilanes de 5 %.

#### d - Synthèse de différents polymères photosensibles par modification totale des groupements hydrogénosilanes de départ

Nous allons donc modifier les autres huiles : 1558, 1562 et SLM. Ces huiles ont des masses moléculaires plus élevées que l'huile 626, 8 000 et 11 000 au lieu d'environ 2 000.

Nous avons vu que la modification totale de l'huile 626, de masse moléculaire 2 000 et de fraction molaire en groupements hydrogénosiloxanes de 16,9 % conduit à un polymère liquide photosensible.

L'utilisation d'un prépolymère siliconé, de masse moléculaire plus élevée aurait l'avantage de diminuer le nombre d'actes photosensibles nécessaire à l'insolubilisation du polymère. C'est pourquoi la modification des huiles 1558, 1562 et SLM revêt toute son importance.



A titre d'essais préliminaires, nous allons modifier d'abord totalement ces huiles par le vinylsilane photosensible, en utilisant un excès en groupes hydrogénosilanes de 5 %, de façon à voir si dans ces conditions les produits obtenus sont encore liquides.

- Mode opératoire

La réaction a été menée dans les mêmes conditions que pour l'huile 626.

Cependant pour l'huile 1558, une heure après l'ajout du catalyseur, le milieu est devenu trop visqueux, nécessitant une dilution supplémentaire.

Pour l'huile 1562, le milieu réactionnel, à la fin de la réaction est devenu gélatineux, ainsi que pour la modification de l'huile SLM.

Le solvant évaporé, on a obtenu pour les trois modifications, des polymères solides, souvent gommeux et collants.

Ces polymères photosensibles se redissolvent dans le toluène. Nous ne sommes donc pas en présence de gels, mais de polymères linéaires.

Il est à noter que la dissolution de l'huile SLM modifiée, est particulière. En effet, à chaud, ce polymère est, par exemple, parfois soluble ou non dans le toluène. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il se soit formé une sorte de structure d'état concentré, par exemple des feuilletts constitués alternativement d'une couche toluène-chaîne principale siliconée et d'une couche chaîne pendante hydrocarbonée. Quand l'agitation mécanique et thermique casse cet arrangement, le polymère se dissout dans le toluène.

- Conclusion

On remarque donc, que le taux en motifs hydrogénosilanes et la masse moléculaire des polymères de départ influent beaucoup sur les propriétés physiques des polymères photosensibles obtenus après modification. Le tableau XIV le montre.

Polymère de départ	$\overline{M}_n$	% molaire Si-H	Polymère modifié totalement
H 626	2 150	16,9	liquide
H 1558	8 000	42,0	solide
H 1562	8 000	21,1	solide
SLM 71420	11 000	11,9	solide

TABLEAU XIV

*Influence du taux en motifs hydrogénosilanes et de la masse moléculaire sur les propriétés physiques des polymères photosensibles*

De ce tableau, on peut conclure que des huiles de masse moléculaire 8 000, avec une fraction molaire en motifs Si-H supérieure à 20 % sont soit trop longues pour leur taux en groupements réactifs, ou ont trop de groupements méthylhydrogénosilanes pour leur masse. De même, pour un polymère de masse 11 000, un taux de motifs hydrogénosiloxanes de 12 % semble trop important.

En conséquence, pour obtenir d'autres polymères liquides photosensibles aux propriétés meilleures que celles des huiles 626 modifiées, il faut donc partir de polymères de masse moléculaire supérieure à 2 000 et de fraction molaire en motifs Si-H allant d'environ 30 % pour une masse de 2 000 à 10-15 % pour une masse de 8 000 et jusqu'à même 6-8 % pour une masse de 11 000.

Concrètement pour obtenir ce type de polymères, nous allons modifier partiellement les huiles 1562 et SLM 71420. Ceci est possible par l'adjonction d'un poison du catalyseur dès que la réaction sera terminée.

#### 4 - Synthèse des polymères photosensibles par modification partielle des groupements hydrogénosilanes de départ

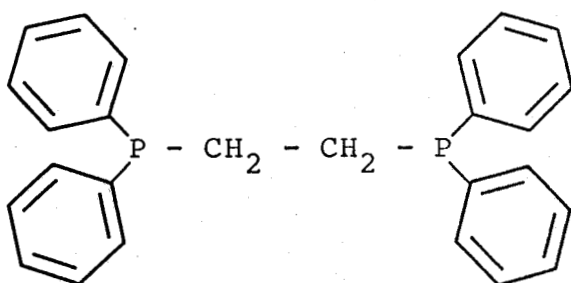
##### a - Principe

On va donc modifier ces huiles 1568, 1562 et SLM partiellement. Cependant pour éviter les réactions parasites, possibles du fait d'un excès de groupes hydrogénosilanes, il nous faut trouver un poison du catalyseur qui tue celui-ci dès que la réaction est terminée.

##### - Choix du poison

La bibliographie est difficile à faire sur ce sujet. Dans la publication (51) les auteurs utilisent du soufre élémentaire, ou sous forme organique, à l'état de traces pour inhiber la réaction d'hydrosilylation au moment voulu.

Cependant le soufre est peu soluble en milieu toluénique et ses dérivés désagréables à utiliser. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un autre poison : le bis(1,2 diphénylphosphino)éthane, de formule :



Cette phosphine réagit chimiquement avec le platine du catalyseur et le complexe, le catalyseur devient alors inactif.

Le poison sera ajouté, en excès de 100 %, au moment où les suivis par C.C.M. montrent que la réaction d'hydrosilylation est terminée. Une solution à  $4.10^{-2}$  M dans le toluène est utilisée.

Des essais préliminaires sur une modification partielle de l'huile SLM 71420 ont montré l'efficacité du poison : l'échantillon non empoisonné a réticulé lors de l'évaporation du solvant; l'échantillon empoisonné, quant à lui, ne s'est pas modifié.

b - Mode opératoire

Les conditions expérimentales sont celles décrites précédemment : les réactifs et le solvant sont introduits ensemble au départ, le catalyseur est ajouté vers 70°C, chauffage interrompu. On observe alors une légère exothermicité. Dès que la température commence à descendre, le chauffage est rétabli et augmenté progressivement suivant les cas.

La réaction est suivie par C.C.M., solvants éluants : hexane - chloroforme 30/70. La tache propre au vinylsilane doit complètement disparaître. Dès lors il est nécessaire d'empoisonner le catalyseur sans trop attendre, pour ainsi éviter les réactions parasites.

Le solvant est ensuite évaporé et le polymère liquide photosensible est alors filtré.

Le tableau XV résume les différentes conditions expérimentales d'obtention des polymères photosensibles à partir des huiles 1562 et SLM.

polymères photosensibles	% maximal possible de motifs photosensibles	conditions de réaction				aspect physique du polymère
		concentration en espèces réactives (%)	T ajout catalyseur (°C)	T réaction (°C)	durée (h)	
1562 2,0 (1)	10,57	50	64	40 - 74	4h45	liquide
1562 2,0 (2)	10,57	50	65	60 - 77	6h15	liquide
1562 1,41	15,00	33	64	60 - 77	3h	liquide
SLM 2,0	5,95	50	67,5	60 - 72	1h40	liquide
SLM 4/3	8,92	33	66	60 - 73	3h50	liquide
SLM 1,05 (2)	11,33	25	68	60 - 110	9h	comportement particulier
SLM 1,05 (3)	11,33	25	75	65 - 110	31h	

TABLEAU XV

Conditions expérimentales de la réaction de modification partielle des huiles 1562 et SLM

### c - Résultats

Tous les polymères obtenus sont liquides.

Nous avons modifié deux fois l'huile 1562, au même taux 10,6 %, car la première modification a nécessité un deuxième ajout de catalyseur.

L'huile SLM a été également remodifiée totalement : SLM 1,05 (2) et (3). Nous obtenons cette fois deux polymères liquides, mais non totalement purs.

SLM 1,05 (2) a été obtenu en laissant tourner la réaction pendant 9 heures. Néanmoins, comme les dosages l'indiquent (voir caractéristiques des polymères obtenus) il reste environ 4 % de vinylsilane non fixé.

C'est pourquoi, nous avons modifié une nouvelle fois dans les mêmes proportions l'huile SLM. Cependant malgré un deuxième ajout de catalyseur et un temps de réaction plus long, 31 heures au lieu de 9 heures, nous avons obtenu un polymère liquide contenant encore quelques pour-cent de vinylsilane non fixé.

De plus, ces deux polymères ont un comportement particulier. Après évaporation du solvant et filtration, ils étaient liquides et assez limpides. Au bout de quelques jours ils sont devenus troubles et opaques; leur viscosité a également beaucoup augmenté. Pourtant ces polymères restent solubles dans les solvants usuels des silicones. Nous n'avons pas encore trouvé d'explications assez satisfaisantes sur ce phénomène qui semble reproductible.

#### IV - CARACTERISATION DES POLYMERES LIQUIDES PHOTSENSIBLES OBTENUS PAR MODIFICATIONS PARTIELLE ET TOTALE

Les polymères obtenus après évaporation du solvant et filtration ont été caractérisés par chromatographie sur couche mince, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, ultraviolet, infra-rouge et par mesure de viscosité.

Cette étude de caractérisation a été réalisée pour les huiles 626 modifiées pour la mise au point de la réaction de modification totale.

C'est pourquoi, nous ne décrivons ici que brièvement ces méthodes, qui ont été déjà largement évoquées.

La C.C.M. est une méthode qualitative qui permet de savoir si le polymère modifié obtenu est pur ou non. Ainsi tous les polymères obtenus sont purs à l'exception des huiles SLM 1,05 (2) et (3). Dans ces deux derniers cas, il reste des traces de vinylsilane qui n'a pas réagi.

La R.M.N. atteste si la réaction d'hydrosilylation s'est bien effectuée ou non : résonance des quatre protons  $\sim\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}\sim$  à 0,6 ppm. De plus elle permet de savoir si les huiles modifiées contiennent encore du vinylsilane : résonance des protons vinyliques dans la zone 5,6-6,3 ppm. Cette méthode est quantitative et permet de déterminer le pourcentage de vinylsilane non fixé. Cette résonance est absente des spectres des polymères 626, 1562 et SLM modifiés, sauf pour les huiles SLM 1,05 (2) et (3). Pour ces deux réactions, il reste environ 4 % de vinylsilane non fixé.

Certains auteurs (37,65) ont dosé des taux de modification par R.M.N. Nous avons également essayé, mais n'avons pas retenu la méthode car l'imprécision est trop grande : la résonance des protons des groupes fixés étant trop faible comparativement à la résonance des hydrogènes des groupes diméthylsiloxanes de la chaîne principale.

Par spectroscopie U.V., nous dosons le taux de groupements photosensibles dans chaque polymère ; pour les huiles SLM 1,05 (2) et (3) nous avons tenu compte du pourcentage de vinylsilane non fixé.

La mesure de la viscosité est, dans notre cas, une caractérisation très importante de nos polymères; de plus elle a orienté notre travail de synthèse. La viscosité a été mesurée à l'aide d'un Rotovisco RV 100 Heraeus, à 25°C avec le godet de mesure SV II.

- Tableau récapitulatif

Le tableau XVI rassemble toutes les caractéristiques des polymères photosensibles synthétisés.

Polymères de départ	Polymères modifiés	$\overline{M}_n$ mesuré	% molaire motifs photosensibles		viscosité à 25°C (mPa.s)
			maximal possible	trouvé	
626		2180	16,9		30,7
	626 m 12 %	3184	14,71	12,10	551
	626 m 16 %	3531	16,09	15,87	827
1562		8000*	21,1		87
	1562 m 10 %		10,57	10,0	919
	1562 m 9,9 %		10,57	9,9	813
	1562 m 14 %		15,0	14,0	2745
SLM		11000*	11,9		167
	SLM m 6 %		5,95	5,92	522
	SLM m 8,5 %		8,92	8,66	1400
	SLM m 11 %		11,33	11,0	1330-1440**
	SLM m 11% bis		11,33	11,0	2008-2132**

TABLEAU XVI

Caractéristiques des polymères photosensibles préparés

\* masse moléculaire donnée par le fabricant

\*\* viscosité après plusieurs jours de stockage

Tout d'abord nous appellerons les polymères photosensibles par l'abréviation suivante : d'abord par le nom du prépolymère, en l'occurrence représenté par 626, 1562 ou SLM; suivi ensuite par la lettre m qui signifie modifié et du taux de motifs photosensibles fixés, déterminé par dosage.

Exemple : 626 m 12 % correspond au polymère 626 contenant 12 % en nombre de groupes photosensibles.

Les polymères liquides photosensibles synthétisés ont donc un taux de motifs photosensibles variant de 6 à 16 % et une viscosité allant de 522 à 2745 mPa.s.

Il est intéressant d'étudier la relation entre la viscosité et le taux de groupements photosensibles fixés. La figure 11 en donne l'allure.

On remarque que pour chaque polymère, la viscosité augmente beaucoup avec le taux de groupes photosensibles, cette variation est d'autant plus forte que la masse du pré-polymère est élevée.

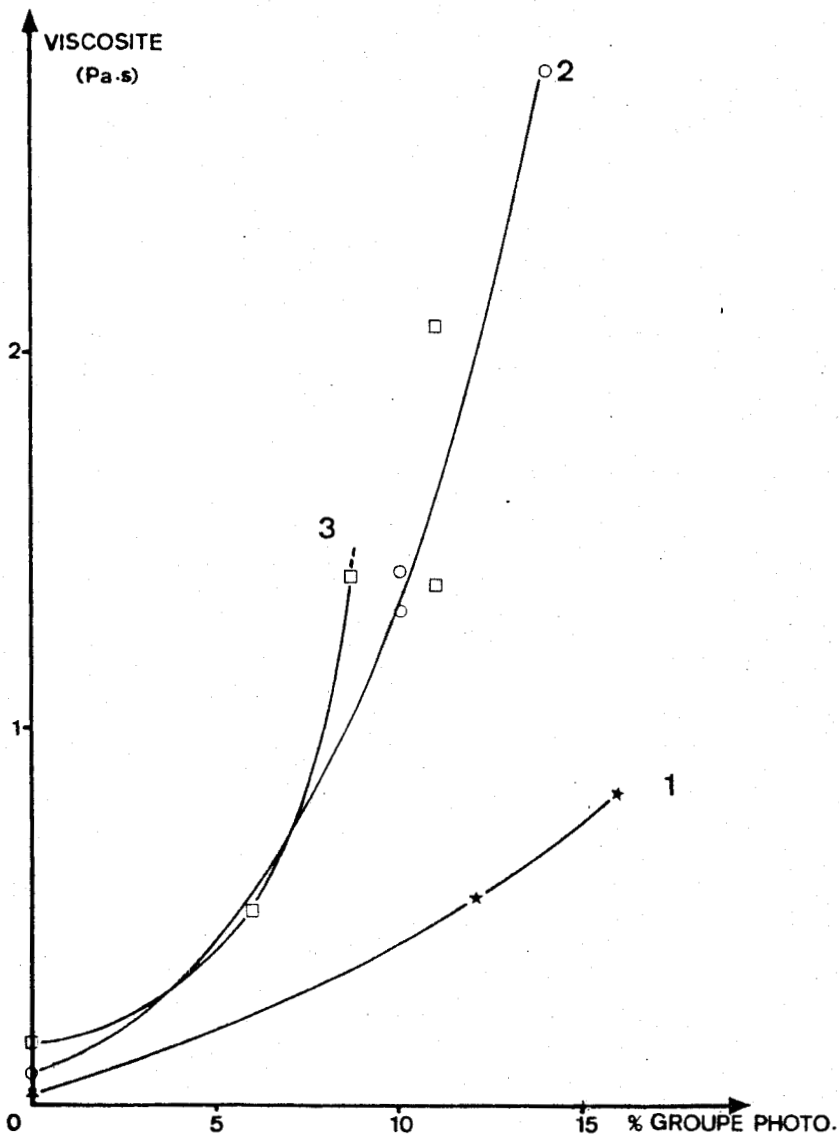


Figure 11

Variation de viscosité en fonction de la fraction en groupements photosensibles des polymères

1\* : 626 m ;

2○ : 1562 m ;

3□ : SLM m





BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. Th. GOLDSCHMIDT A.G.  
Brevet français n° 2 377 430 (1978).
2. G.N. BOKERMAN, R.E. KALINOWSKI (Dow Corning Corporation)  
Brevet français n° 2 343 028 (1977).
3. OTOMICHIHIRO; MAYUZUMI, TETSUYA; FUJINO, TOJI; ANNAKA,  
GUMMA; NOSHIRO, ATSUMI (Dainippon Printing Co., Shin-etsu  
Chemical Industry Co.)  
Brevet allemand n° 2 153 860 (1972).  
Chem. Abstr. 77, 146246 w(1972).
4. E. PLUEDDEMANN (Dow Corning Corporation)  
Brevet français n° 1 337 516 (1962).
5. H.F. LAMOREAUX (Compagnie Française Thomson Houston)  
Brevet français n° 1 436 378 (1965)  
Chem. Abstr. 65, 17142 f (1966).
6. R.N. McCARTY (Dow Corning Corporation)  
Brevet français n° 1 518 350 (1967).
7. (RHONE-POULENC INDUSTRIES)  
Brevet français n° 1 527 781 (1966).
8. C. PRUD'HOMME  
Thèse de Docteur Ingénieur, Strasbourg (1980).
9. P.J. MADEC  
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1980).
10. P. CHAUMONT  
Europ. Polym. J., 15, 459 (1979).
11. H. NORMANT  
Comptes Rendus, 239, 1510 (1954).
12. S.D. ROSENBERG, J.J. WALBURN, T.D. STANKOVICH, A.E. BALINT,  
H.E. RAMSDEN  
J. Org. Chem., 22, 1200 (1957).
13. S.D. ROSENBERG, A.J. GIBBONS Jr., H.E. RAMSDEN  
J. Am. Chem. Soc., 79, 2137 (1957).



14. R.H. KRIEBLE, J.R. ELLIOTT  
J. Am. Chem. Soc., 67, 1810 (1945).
15. E.G. ROCHOW  
J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).
16. H. GILMAN, E.A. ZOELLNER, J.B. DICKEY  
J. Am. Chem. Soc., 51, 1576 (1929).
17. H. GILMAN, F. SCHULZE  
J. Am. Chem. Soc., 47, 2002 (1925).
18. G. GORNOWICZ, J.W. RYAN, J.L. SPEIER  
J. Org. Chem., 33, 2918 (1968).
19. L. SMITH  
*Analysis of Silicones*, p. 247, J. Wiley and Sons (1974).
20. L. SMITH  
*Analysis of Silicones*, p. 287, J. Wiley and Sons (1974).
21. WILSON, BERLINER  
J. Am. Chem. Soc., 93, 208 (1971).
22. W. NOLL  
*Chemistry and Technology of Silicones*, p. 136, Academic Press, New York and London (1968).
23. C. AGAMI  
*Chimie et Industrie, Génie chim.*, 103, 1053 (1970).
24. R.L. MERCKER, J.E. NOLL  
J. Org. Chem., 21, 1537 (1956).
25. A.I. VOGEL  
*A text-book of Practical Organic Chemistry* p. 277  
4th Edition Longman, London and New York (1978).
26. C. ROUCOUX  
*Mémoire D.E.A., Lille* (1976).
27. G. BUTLER  
J. Polym. Sci., B, 19, 177 (1981).
28. H. TANAKA  
J. Polym. Sci., A-1, 10, 1729 (1972).



29. W. NOLL  
*Chemistry and Technology of Silicones*, p. 324, Academic Press, New York and London (1968).
30. VARIAN  
*NMR Spectra Catalog*, spectre n° 116 (1962).
31. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS C 342  
Chemical Rubber Co., 51e edition (1971).
32. E. LUKEVICS, M.G. VORONKOV  
*Organic Insertion Reactions of Group IV Elements*, Consultants Bureau, New-York (1966).
33. C. EABORN, R.W. BOTT  
*Organometallic Compounds of the Group IV Elements*  
*A.G. Mac Diarmid*, 1, 105 (1968).
34. M.G. POMERANTSEVA, Z.V. BELYAKOVA, S.A. GOLUBTSOV,  
N.S. SHVARTS  
*Preparation of Carbofunctional Organosilanes by an Addition Reaction.*  
NIITEKHIM, Moscow (1971).
35. E. LUKEVICS...  
*Organometal. Chem. Rev.*, 5, 1 (1977).
36. W. NOLL  
*Chemistry and Technology of Silicones*, p. 83  
Academic Press, New York and London (1968).
37. J. LAHAYE, R. LAGARDE  
*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2999 (1974).
38. R. LAGARDE  
*Thèse de Docteur Ingénieur, Strasbourg* (1974).
39. M.G. VORONKOV, V.B. PUKHNAREVICH, S.P. SUSHCHINSKAYA,  
L.I. KOPYLOVA, B.A. TROFIMOV  
*Zh. Obshch. Khim.*, 41, 2102 (1971).
40. M. LEFORT, C. PRUD'HOMME (Rhône-Poulenc Industries)  
*Brevet français n° 2 407 950* (1979).  
Prior : 8.11.1977  
*Chem. Abstr.* 91, 141949 g (1979).



41. A.J. CHALK  
Ann. (N.Y.) Acad. Sci., 172, 533 (1971).
42. A.J. CHALK, J.F. HARROD  
J. Amer. Chem. Soc., 87, 16 (1965).
43. E.G. KAGAN  
Zh. Obshch. Khim., 37, 1692 (1967).
44. J.W. RYAN, J.L. SPEIER  
J. Amer. Chem. Soc., 86, 895 (1964).
45. L.H. SOMMER, J.E. LYONS, H. FUJIMOTO  
J. Amer. Chem. Soc., 92, 7051 (1969).
46. R.C. SMITH, N.C. ANGELOTTI, C.L. HANSON  
dans *Analysis of Silicones, Chemical Analysis*  
A. Lee Smith Ed. 41, 113 (1974).  
Editions John Wiley and Sons.
47. P.J. MADEC  
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1980).
48. J.A. Mac HARD  
dans *Analytical Chemistry of Polymers*  
XII, P1, 361 (1959).  
G.M. Kline, Interscience, New York
49. K.A. ANDRIANOV, A.V. GOSHKOV, A.M. KRUGLIKOV, A.A. DONTSOV,  
V.M. KOPYLOV, M.I. SHKOL'NIK  
*Vysokomol. Soyed.*, A 21, 1348 (1979).
50. E.M. VALLES, C.W. MACOSKO  
*Macromolecules*, 12, 521 (1979).
51. K.O. MEYERS, M.L. BYE, E.W. MERRILL  
*Macromolecules*, 13, 1045 (1980).
52. C.E.M. MORRIS  
*J. Polym. Sci.*, C 55, 11 (1976).
53. M. BARGAIN, M. LEFORT (Rhône-Poulenc Industries)  
Brevet français n° 2 300 778 (1976), Prior : 11.02.1975  
Ger. offen. 2 543 919 (1976)  
*Chem. Abstr.* 85 34387 b (1976).



54. M. BARGAIN, C. PRUD'HOMME (Rhône-Poulenc Industries)  
Brevet français n° 2 414 519 (1978)  
Ger. Offen. 2 901 514  
Chem. Abstr. 91, 141 946 d (1979).
55. M. BARGAIN, M. LEFORT (Rhône-Poulenc Industries)  
Brevet français N° 2 362 183 (1976).
56. J.E. HERZ, A. BELKEBIR-MRANI, P. REMPP  
Europ. Polym. J., 9, 1165 (1973).
57. H. FINKELMANN, G. REHAGUE  
Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1, 31 (1980).
58. E.P. PLUEDDEMANN, G. FANGER  
J. Amer. Chem. Soc., 81, 2632 (1959).
59. J.W. RYAN, G.K. MENZIE, J.L. SPEIER  
J. Amer. Chem. Soc., 82, 3601 (1960).
60. J.L. SPEIER, J.A. WEBSTER, G.H. BARNES  
J. Amer. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
61. K.A. ANDRIANOV, I.I. ABKHAZAVA, L.M. KHANANASHVILI  
Zh. Obshch. Khim., 44, 1919 (1974).
62. K.A. ANDRIANOV, I.I. ABKHAZAVA, L.M. KHANANASHVILI,  
G.D. BAGRATISHVILI, T.P. DOKSOPULO, V.A. CHAGELISHVILI  
Zh. Obshch. Khim., 41, 606 (1971).
63. N.C. ANGELOTTI, C.L. MANSON  
dans *Analysis of Silicones, Chemical Analysis*  
A. Lee Smith Ed. 41, 69 (1974)  
Editions John Wiley and Sons.
64. V.S.C. CHANG, J.P. KENNEDY  
Polymer Bull., 5, 379 (1981).



C H A P I T R E    I I

ETUDE PHOTOCHIMIQUE





## A - TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHEMIQUE

L'étude de la photoréticulation de films de 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, équipé d'une lampe Xénon Hanovia 900 watts et d'un monochromateur sera utilisé pour l'exposition en lumière polychromatique et monochromatique.

Le second montage, quant à lui, permet l'exposition à une lumière polychromatique (U.V. - Visible) et a pour source lumineuse une lampe SP 500 Philips.

#### a - Montage (I) d'exposition à une lumière monochromatique

Il s'agit d'un montage commercialisé par la Société CUNOW.

La lampe choisie est une lampe au Xénon Hanovia L 5430000 900 watts. Son spectre d'émission (figure 12) est suffisamment intense dans le domaine ultraviolet.

Ce montage permet d'avoir une intensité lumineuse suffisante derrière un monochromateur (SCHOEFFEL) pour les études de photoréticulation en fonction de la longueur d'onde. Un réglage de la puissance de la lampe est possible; ceci permet d'ajuster l'énergie lumineuse de la lampe et de reproduire des conditions expérimentales semblables.

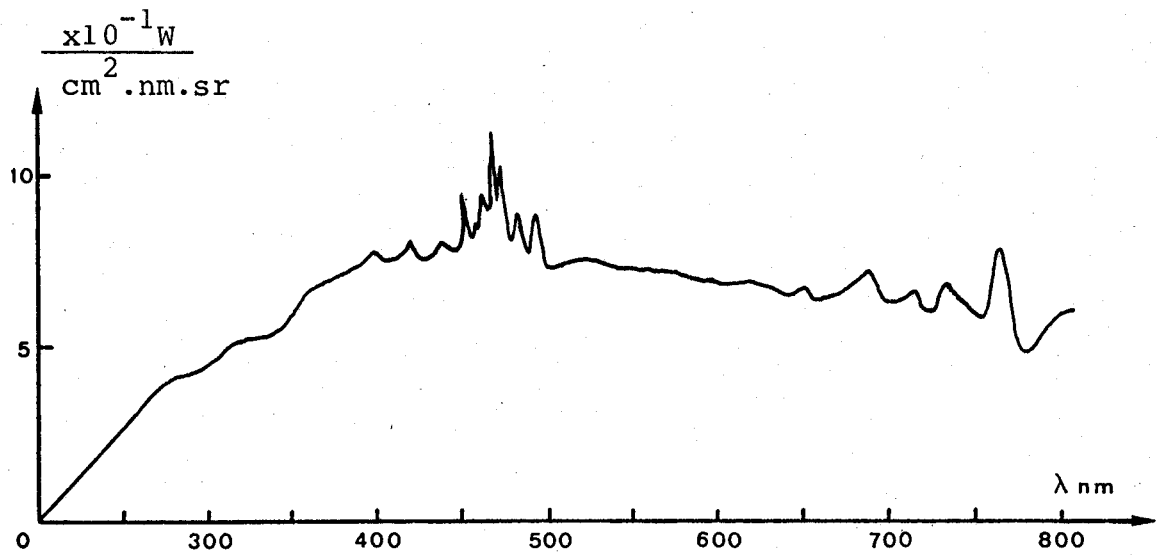


Figure 12

Spectre d'émission de la lampe au Xénon Hanovia 900 watts

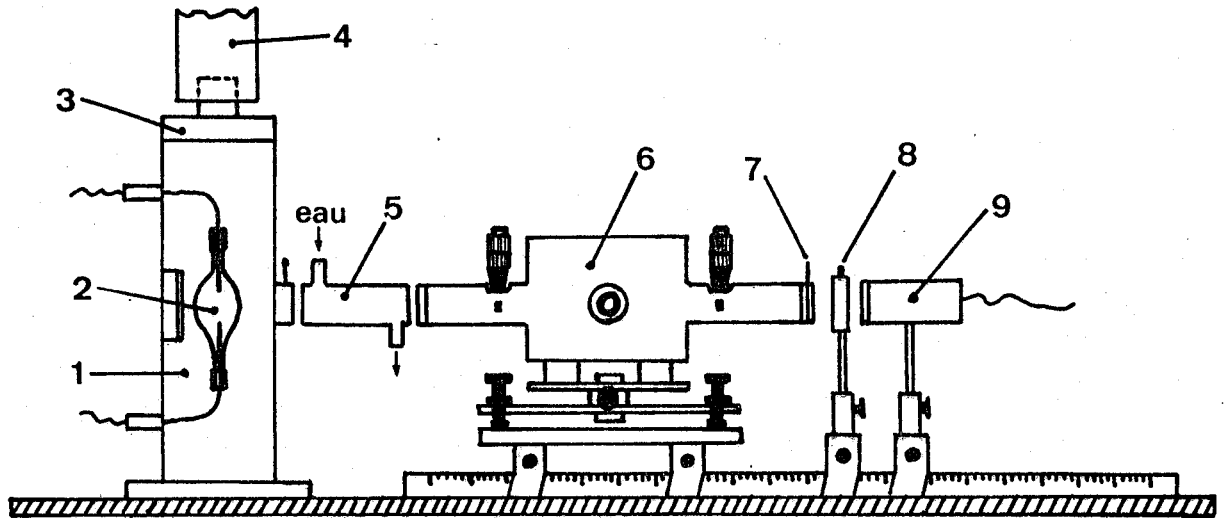


Figure 13

Montage optique à partir de la lampe au Xénon 900 watts permettant d'obtenir un faisceau de lumière monochromatique de forte intensité

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



La lampe est positionnée sur une plaque métallique épaisse sur laquelle sont fixés deux bancs optiques parallèles. Ces derniers portent le monochromateur par l'intermédiaire de plaques métalliques permettant un réglage "trait-point-plan". L'alignement optique correct a été réalisé grâce à l'utilisation d'un laser d'alignement (1,2).

Un filtre à eau distillée |5| permet d'éliminer le rayonnement infra-rouge inutile pour la photoréticulation; de plus ce filtre protège le monochromateur |6|. Un ventilateur |3| permet le refroidissement par air de la lampe et l'élimination de l'ozone formé (voir figure 13). Sur ce banc optique viennent s'aligner après le monochromateur |6|, l'obturateur |7|, le porte-échantillon |8| et le photodétecteur.

Ce montage tel qu'il est décrit, permet de déterminer la photosensibilité de nos polymères dans la bande d'absorption maximale de ceux-ci, et en fonction de la longueur d'onde (sensitométrie). Sans le monochromateur, il permet d'étudier la photosensibilité de nos polymères en lumière polychromatique.

#### b - Montage (II) d'exposition à une lumière polychromatique

La lampe utilisée est une lampe Philips SP 500 à vapeur de mercure haute pression, refroidie par eau, sa puissance est de 500 watts. Elle se caractérise par un fond continu peu intense et par une série de raies dont les plus importantes se situent dans le visible (bleu et vert essentiellement). L'émission dans le domaine U.V. est constituée de quelques raies assez faibles.

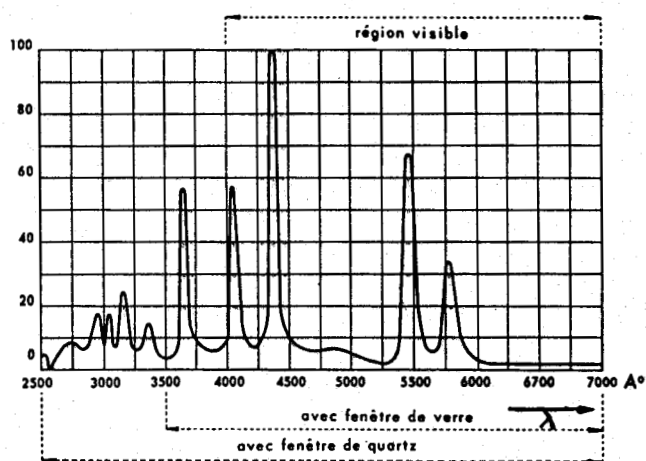
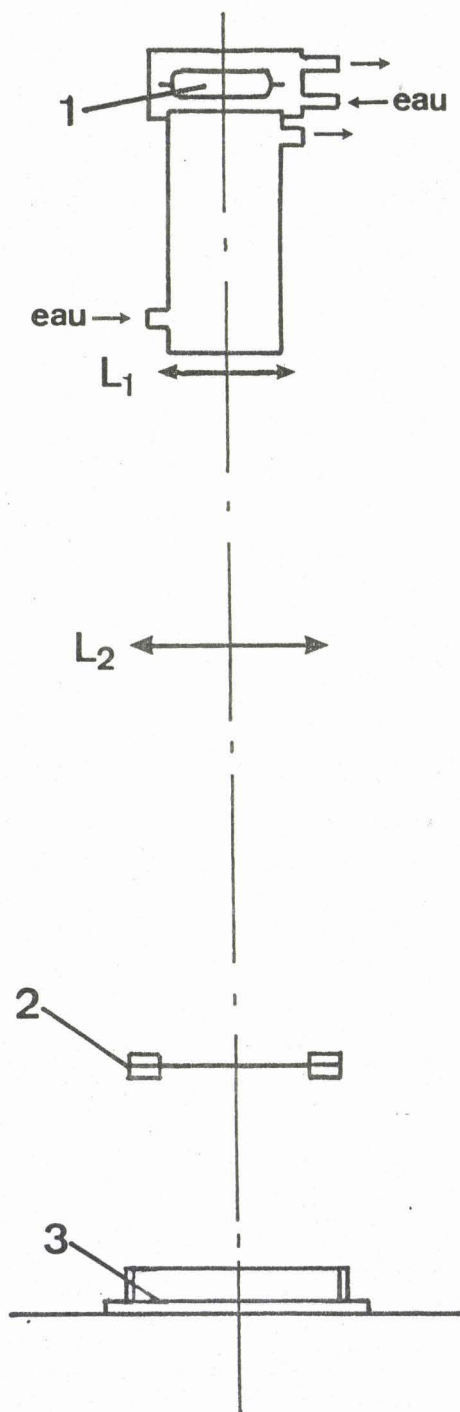


Figure 14

Spectre d'émission de la lampe Philips SP 500. L'émission de la raie 4358 Å étant prise arbitrairement égale à 100.



Le montage optique (II) de cette lampe est conçu de façon à obtenir un faisceau de lumière parallèle par l'intermédiaire de deux lentilles en quartz notées  $L_1$  et  $L_2$  (figure 15).

$L_1$   $\varnothing$  40 mm      F = 50 mm

$L_2$   $\varnothing$  70 mm      F = 150 mm

Le contrôle du temps d'exposition se fait au moyen d'un obturateur mécanique; pour des temps plus courts un obturateur électronique, commandé par un contrôleur de temps, est utilisé.

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

Figure 15

Montage optique II réalisé à partir de la lampe SP 500



- | 1 | lampe SP 500
- | 2 | obturateur
- | 3 | film de polymère

## 2 - Appareils de mesure d'éclairement

Deux appareils de mesure d'éclairement (un radiomètre-photomètre et une thermopile) 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  $\text{watts/cm}^2$ .

### a - Caractéristiques du radiomètre-photomètre

Le radiomètre-photomètre avec détecteur à semi-conducteur est utilisé pour des mesures en lumière monochromatique (Montage I). 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.

### b - Caractéristiques de la thermopile

La thermopile est utilisée pour des mesures d'éclairement en lumière polychromatique. 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 qui permet la mesure d'éclairements importants en lumière polychromatique (jusqu'à  $0,15 \text{ W/cm}^2$ ) 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.

Sur le montage II la thermopile peut être utilisée directement; cependant sur le montage I pour la lecture de l'intensité lumineuse émise par la lampe au Xénon 900 watts, en l'absence du monochromateur, l'interposition d'une grille réductrice d'intensité est nécessaire.

## II - METHODES D'ETUDES PHOTOCHEMIQUES

Les différentes méthodes d'études photochimiques qui s'offrent à nous, sont les suivantes :

- méthode de mesure du taux d'insolubilisation et du taux de gonflement
- méthode du test de photosensibilité, type "photoresist"
- sensitométrie
- étude de la photosensibilisation
- étude spectroscopique (infra-rouge et ultra-violette).

### 1 - Méthode de mesure du taux d'insolubilisation et du taux de gonflement (1-3)

C'est une méthode classique d'étude des systèmes macromoléculaires réticulés. Du point de vue photochimique, elle consiste à exposer un film d'environ 10 microns d'épaisseur, déposé dans une coupelle par évaporation d'une solution. La photoréticulation est suivie par la mesure du taux d'insolubilisation  $\tau_i$  du film en fonction du temps.

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

$$\tau_i = \frac{m_i}{m_o} \cdot 100$$

Le taux de gonflement  $\tau_g$  a été défini comme étant le rapport de la masse  $m_g$  du gel gonflé avec du solvant sur la masse du gel sec  $m_s$  :

$$\tau_g = \frac{m_g}{m_s}$$

Les deux techniques préalablement décrites sont cependant longues à mettre en oeuvre, assez imprécises et nécessitent de grandes quantités de polymères. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser une méthode plus rapide, plus précise, nécessitant peu de polymère pour déterminer la photosensibilité de nos produits : le test de photosensibilité.

## 2 - Méthode du test de photosensibilité, type "photoresist"

### a - Principe de la méthode

Un film mince de polymère photosensible est déposé sur un support puis exposé à la lumière par l'intermédiaire d'un système de cache. Le polymère exposé réticule et devient insoluble quand il a reçu suffisamment d'énergie lumineuse. Le film est lavé avec le solvant du polymère, laissant sur le support la partie réticulée qui peut être visualisée de différentes manières (colorant, protection du support...) (4-6).

On définit alors la photosensibilité  $S$  du polymère par la formule (7-10).

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

$K$  = constante arbitraire, généralement égale à l'unité

$E$  = énergie lumineuse nécessaire à la photoréticulation complète d'une surface de  $1 \text{ cm}^2$  exprimée en Joule/ $\text{cm}^2$

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

La photosensibilité  $S$  dépend du domaine de mesure de l'éclairement énergétique reçu par le polymère.

Si on utilise le monochromateur, le rayonnement sélectionné est totalement utile et participe complètement à la photoréticulation puisqu'on se place au maximum d'absorption du polymère photosensible. Dans ce cas, la valeur  $S$  calculée est un critère véritablement scientifique.



Si on irradie en lumière polychromatique, l'énergie mesurée n'est pas toute utilisée pour la photoréticulation. E est trop grand et la valeur de S est ainsi diminuée. Cependant cette mesure de S a valeur industrielle car, dans ce cas, on n'utilise pas de monochromateur.

## b - Application de la méthode

### α) *le support*

Feuille de polyester (180x220 mm) de 100  $\mu$  d'épaisseur sur laquelle une fine couche de bismuth métallique a été déposée par évaporation sous vide (quelques centaines Å).

### β) *dépôt du film de polymère*

Il se fait à l'aide d'une table à rainure et d'un filmographe Braive. Le support est plaqué sous vide sur une table plane et horizontale. Une solution de polymère (50 mg/2 cm<sup>3</sup>) dans un solvant volatil est déposée et étirée rapidement sur toute la surface du support à l'aide d'un filmographe de 50  $\mu$  (règle en acier permettant d'étaler un film liquide régulier de 50  $\mu$ ). Après évaporation du solvant, on obtient un film régulier de polymère d'environ 1  $\mu$  sur le support.

### γ) *mise en oeuvre de la méthode*

Le test se fait en trois étapes (Fig. 16):

- l'exposition : une bande de film préparée précédemment (15x180 mm) est placée dans un système de cache à glissière. Ce système permet d'exposer sur cette bande, successivement selon un temps d'exposition croissant, six plages circulaires de 1 cm<sup>2</sup> de surface de polymère photosensible.

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

- la gravure chimique ou visualisation de la photoréticulation :  
on révèle en trempant le support dans une solution aqueuse de chlorure ferrique à 300 g/l sous agitation pendant 20 secondes. Si le polymère est insuffisamment réticulé, aucune trace n'apparaît sur le support; par contre si le polymère est réticulé, il protège le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et une trace brillante apparaît sur le support.

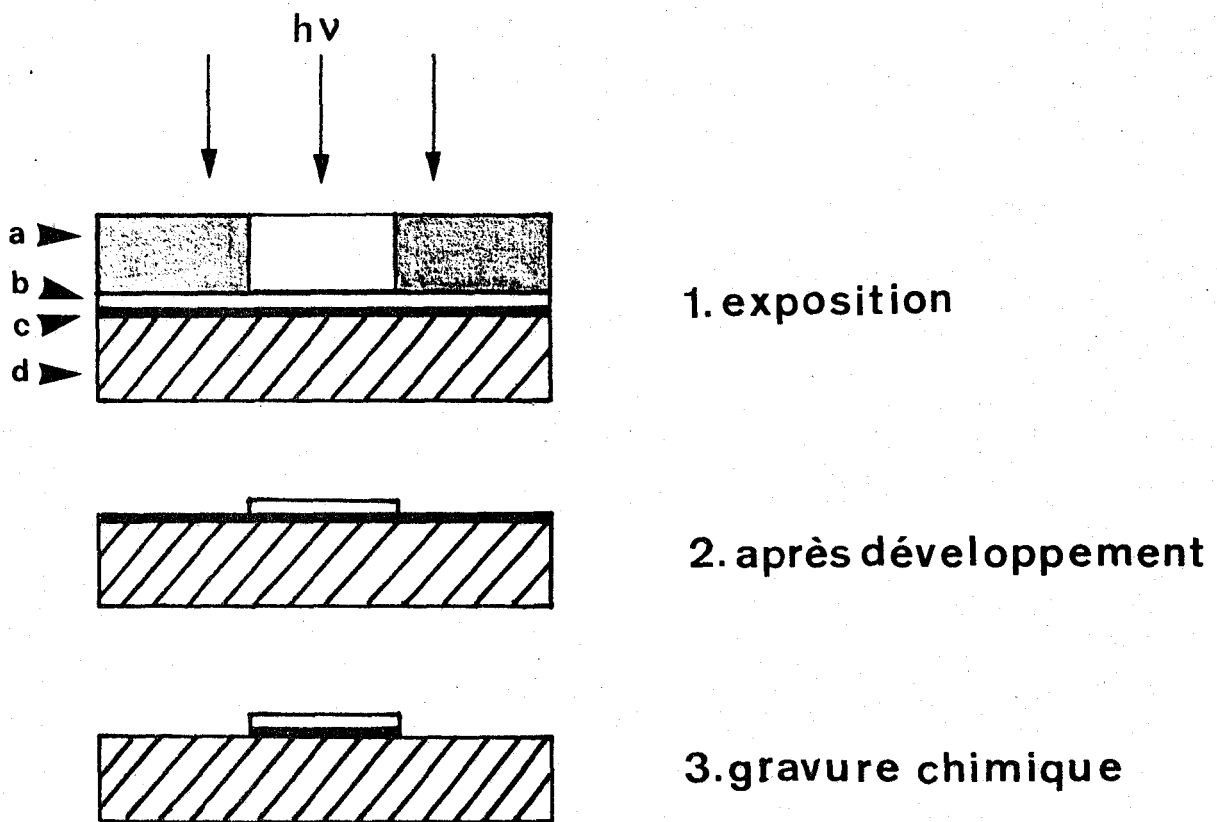


Figure 16

Test de photosensibilité utilisé pour  
les "photoresist" (type négatif)

a - cache lumière

b - polymère photosensible

c - couche de bismuth

d - support (polyester)

δ) *exemple*

Le temps nécessaire à l'insolubilisation complète de la plage de  $1 \text{ cm}^2$  détermine la photosensibilité du polymère:






t en secondes	21	22	23	24	25	26
plaque obtenue						

Figure 17

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

$$t = 24 \text{ s}$$

$$I = 0,1 \text{ W/cm}^2$$

$$E = 2,4 \text{ Joule/cm}^2$$

$$S \approx 0,42 \text{ Joule}^{-1} \text{ cm}^2$$

### 3 - Sensitométrie

L'étude de la photosensibilité des polymères en fonction de la longueur d'onde sera faite suivant le test de photosensibilité à l'aide du montage optique (I), lampe au Xénon 900 watts. De façon à avoir suffisamment d'énergie lumineuse pour provoquer la réticulation, elle se fera en exposant le polymère à des faisceaux de lumière monochromatique de bande passante  $\Delta\lambda$  de 20 nm.

La photosensibilité sera déterminée pour chacun de ces faisceaux monochromatiques, par le temps nécessaire à l'insolubilisation complète du film de  $1 \mu$  d'épaisseur sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  pour un éclairage constant sur toute la gamme spectrale de l'étude.

La puissance variable de la lampe au Xénon et le réglage du monochromateur permettent l'ajustement de l'éclairage à une valeur constante et suffisante, donnée par chaque faisceau monochromatique.

#### 4 - Photosensibilisation

Les photosensibilisateurs testés en masse, le seront suivant le test de photosensibilité. On préparera une solution de polymère et du photosensibilisateur en proportion déterminée, qui sera étalée et évaporée, suivant la technique précédemment décrite.

Tout d'abord, pour mettre en évidence leur influence, nous effectuerons le test en éclairant avec un faisceau monochromatique, de bande passante  $\Delta\lambda$  dans la bande d'absorption maximale du photosensibilisateur.

Ensuite pour juger de leur efficacité relative, nous testerons ces photosensibilisateurs, en irradiant avec tout le rayonnement émis, d'une part par la lampe SP 500 et d'autre part par la lampe au Xénon.

#### 5 - Etude spectroscopique

##### a - Spectroscopie infra-rouge

L'évolution du spectre infra-rouge, lors de l'irradiation d'un film de polymère photosensible, permet de suivre, de manière qualitative, au cours du temps, les réactions photochimiques.

Pour cela, un film de polymère, d'épaisseur  $10 \mu$  environ, est obtenu par évaporation, sur une pastille de bromure de potassium transparente en infra-rouge, d'une solution concentrée de celui-ci dans un solvant volatil.

On irradie la pastille en lumière polychromatique sur le montage (II) avec la lampe SP 500. Le spectrophotomètre utilisé est le Perkin Elmer 257.

##### b - Spectroscopie ultra-violette

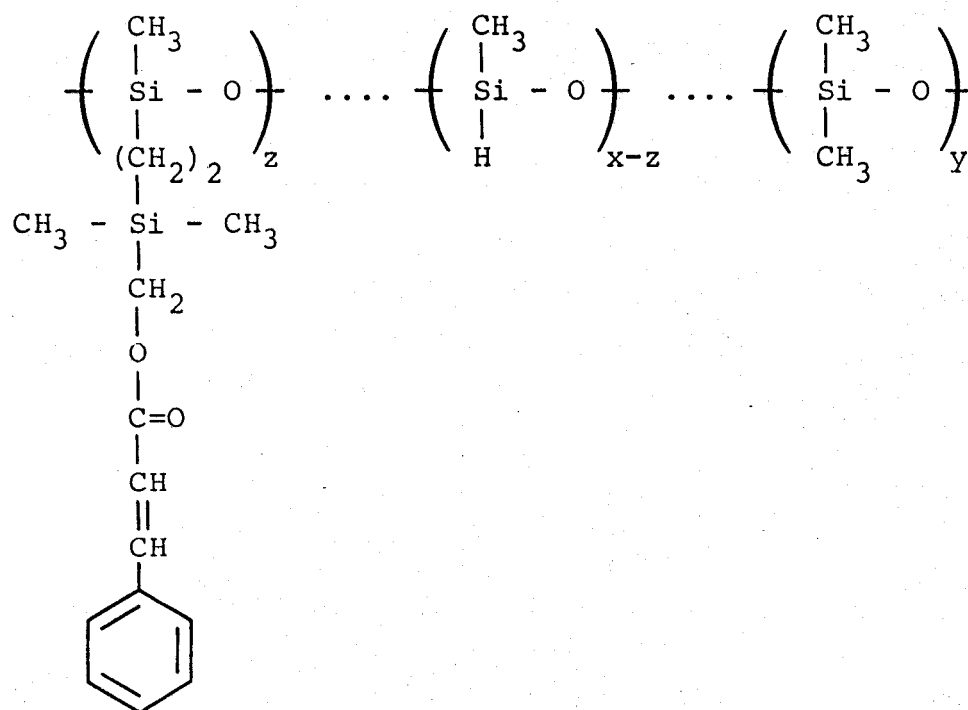
Le film de polymère est obtenu par évaporation d'une solution de polymère sur lame de quartz suprasil. L'épaisseur du film est ajustée pour avoir une densité optique inférieure à 1.

L'étude de l'évolution du spectre U.V. se fait en enregistrant les spectres d'un film au cours de sa photoréticulation pour des temps d'exposition croissants.

Ceci est réalisé à l'aide du montage (II) avec la lampe SP 500. Le spectrophotomètre utilisé est le CARY 219.

B - RESULTATS DE L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

Nous avons synthétisé des polymères siliconés liquides à groupements latéraux photosensibles, de formule :



où  $z$  est inférieur ou égal à  $x$ , et où les différents motifs ne sont pas regroupés en bloc, mais sont distribués statistiquement le long de la chaîne.

Les polymères, comme vont le confirmer par la suite certaines études, réticulent sous l'action du rayonnement ultra-violet.

La réticulation conduit à des systèmes insolubles dès que la masse moléculaire devient suffisamment élevée. On peut donc passer d'un film liquide à un film solide.

I - MISE EN EVIDENCE DU CHANGEMENT D'ETAT PHYSIQUE

Il est d'abord nécessaire de voir si la réticulation conduit à des polymères solides, avant d'effectuer une étude photochimique plus approfondie.

Nous avons donc, dans un premier temps, irradié des films de ces polymères liquides et observé leur aspect après réticulation.

Nous avons choisi un support à partir duquel il était possible de récupérer le polymère réticulé.

Des premiers essais ont été effectués sur des supports solides : verre, téflon, aluminium. Ces tests n'ont pas été concluants car le film réticulé adhère plus ou moins au support.

D'autres essais négatifs ont été réalisés sur du mercure.

La meilleure solution que nous avons retenue est la réticulation de films sur l'eau. On apporte le polymère dissous dans de l'éther éthylique, sur de l'eau. Il se forme deux couches, la phase étherée étant au-dessus. L'éther une fois évaporé, laisse un film de polymère liquide, à la surface de l'eau, film que l'on peut irradier. On récupère le film réticulé grâce à un système de grille ou de couronne immergée dans la phase aqueuse.

Nous avons appliqué ce test à l'obtention de films réticulés, d'épaisseur  $15 \mu$  environ, à partir de nos polymères.

Les films obtenus sont tous solides; donc la réticulation sous l'action du rayonnement U.V. s'est bien effectuée. L'aspect des films obtenus varie suivant les polymères.

- Ainsi les huiles 626 modifiées donnent après réticulation, un film strié, cassant et au rétreint assez important.

- L'huile 1562 m 14 % conduit à l'obtention d'un film de meilleure qualité : élastique et très faiblement strié.

- Quant aux huiles SLM m6 et 8,5 %, on obtient, après irradiation, des films très transparents, non striés, élastiques.

Ces films pourront permettre une étude des propriétés physiques et plus particulièrement des propriétés mécaniques:

- mesure du retreint lors de la photoréticulation, par la mesure de la densité (par picnomètre ou sur colonne à gradient)

- mesure du module d'élasticité, à température ambiante ou en fonction de la température (Rhéovibron ou micromachine de traction)

- mesure de la dureté du film photoréticulé (dureté Vickers)
- mesure de l'indice de réfraction.

Cependant nous nous sommes plutôt intéressés d'abord à l'aspect photochimique de la réticulation de nos polymères.

## II - MESURE DE LA PHOTOSENSIBILITE PAR LA METHODE DU TEST "PHOTORESIST"

### 1 - Présentation

L'étude et la comparaison de la photosensibilité des polymères siliconés synthétisés à groupes cinnamiques ont été principalement réalisées par le test de photosensibilité - type "photoresist".

Le principe de ce test a déjà été évoqué.

Ce test simple, rapide, nécessitant peu de polymère permet de comparer la photosensibilité de nos différents polymères. Cette comparaison peut être faite de différentes manières; en général elle s'effectue par la comparaison de la sensibilité  $S$  avec  $S = \frac{K}{I.t}$ .

Dans cette détermination  $K = 1$ ;  $t$  est le temps nécessaire à l'insolubilisation complète d'une surface de  $1 \text{ cm}^2$  de polymère, exprimé en secondes et  $I$  est défini comme étant l'éclairement énergétique reçu par le polymère exprimé en  $\text{watt/cm}^2$ .

Pour comparer de manière absolue la photosensibilité de nos polymères, nous avons choisi de travailler en lumière monochromatique de longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de ceux-ci, avec une bande passante la plus large possible : 23,1 nm. Dans ce cas le rayonnement à la sortie du monochromateur participe efficacement à la photoréticulation et  $I$  est réellement l'éclairement énergétique utile reçu par le polymère.



## 2 - Test

Ce test convient parfaitement à l'étude de la photosensibilité de polymères solides. Les nombreux exemples de tests effectués sur les polymères hydrocarbonés photosensibles synthétisés au laboratoire le montrent, comme les polymères porteurs de groupes N-yluriques (1,3,11-17) et les polymères à groupements esters de l'acide cinnamylidène ou cyanocinnamylidène acétique (2,3,18,19).

Néanmoins la mise en oeuvre de ce test est plus difficile pour des polymères liquides.

Cependant, après plusieurs tâtonnements, nous avons réussi à le mettre au point pour nos polymères.

### Support

Nous avons essayé plusieurs supports métallisés : l'un bismuthé, l'autre aluminé.

Le premier a été, soit métallisé par nos soins, ou nous a été procuré gracieusement par M. Delzenne, Directeur de Recherches à la Société AGFA-GEVAERT.

Le deuxième support a été réalisé par nous, l'aluminium se sublimant assez facilement, sous un vide de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  mm Hg. Néanmoins nous avons eu des problèmes pour contrôler l'épaisseur de la couche métallique déposée sur la feuille de polyester. Ceci a pour conséquence, que lors de la visualisation, le temps nécessaire pour attaquer l'aluminium, par le chlorure mercurique ou ferrique, varie beaucoup d'une feuille à une autre. La reproductibilité s'en ressent beaucoup.

C'est pourquoi nous avons préféré utiliser le support bismuthé.

### Solvant d'étalement

Sur ce support, il est ensuite indispensable d'avoir un film de polymère d'épaisseur constante et reproductible. La méthode employée est l'étalement d'une solution de polymère, sur le support placé de manière parfaitement horizontale, à l'aide d'une règle de 50  $\mu$ .

En ce sens le solvant d'étalement a une importance primordiale, et ceci d'autant plus que les polymères sont liquides.

En effet, lors de l'évaporation d'une solution de polymère préalablement solide, la solubilité de celui-ci diminue avec l'évaporation du solvant jusqu'au moment où le produit de solubilité est dépassé. Dès lors un film solide, uniforme, de polymère se forme sur le support.

Mais pour des polymères liquides, d'autres phénomènes interviennent. Ce n'est plus vraiment une question de solubilité mais de concentration de solution. Il n'y a pas, dans ce cas, passage d'un état liquide à un état solide, mais concentration de plus en plus importante de la solution de polymère jusqu'au moment où, sur le support, il ne reste plus que du polymère.

Il faut donc que l'évaporation s'effectue de manière uniforme sur toute la surface du support.

Le chloroforme, le benzène et le toluène, très bons solvants des polymères se révèlent être de très mauvais solvants d'étalement. En effet, en s'évaporant, ils se concentrent à certains endroits du support, attirant par succion le polymère liquide.

Seul l'éther éthylique a permis des étalements corrects. Ce solvant très volatil nécessite de travailler très rapidement pour pouvoir négliger l'évaporation avant étalement.

La concentration de la solution de polymère joue également un rôle important. Dans notre cas une quantité de 50 mg de polymère dans 2 cm<sup>3</sup> de solvant convient parfaitement. Ceci permet d'obtenir un film de polymère de 1,2  $\mu$ , la densité de nos polymères étant voisine de 1, respectivement 1,015 et 1,018 pour les huiles 626 m 12 et 16 % par exemple.

En dernier lieu, la manière d'étaler est très importante et conditionne l'obtention d'un film uniforme ou non.

Nous avons testé nos polymères en utilisant le montage (I) à la lampe au Xénon 900 watts dont le spectre d'émission est assez intense dans le domaine de l'ultra-violet (figure 12) et en éclairant avec un faisceau monochromatique de bande passante  $\Delta\lambda$  dans la bande d'absorption maximale du polymère.

Le solvant d'étalement a été l'éther éthylique, le développement s'est effectué dans le chloroforme pendant 1 mn et la visualisation par trempage dans une solution de chlorure ferrique à 300 g/l pendant 20 secondes.

Pour que ces tests soient reproductibles, il faut travailler dans les mêmes conditions et avec précision.

### 3 - Résultats

#### a - Présentation des résultats

Le tableau XVII, regroupe les résultats de ce test pour nos polymères. Nous y avons fait figurer les caractéristiques qui influent sur ces résultats : masse moléculaire, pourcentage en motifs photosensibles, viscosité.

La détermination de S est influencée aussi par d'autres paramètres tels : la nature du support, la nature du groupe photodimérisable, le gonflement du polymère photosensible par le solvant de développement. Cependant ayant travaillé avec les mêmes types de polymères, avec le même groupe photosensible sur uniquement le support bismuthé, la discussion des résultats pourra s'affranchir de ces paramètres.

#### b - Discussion des résultats

Nous avons voulu synthétiser des polymères pouvant avoir d'éventuelles applications industrielles. Dans ce sens la cinétique de réticulation revêt une signification toute particulière.

Polymères	% motifs photosensibles	$\overline{Mn}$	viscosité (mPa.s)	domaine d'éclairement (nm) $\Delta\lambda=23,1$	$S$ $cm^2 J^{-1}$
626 m 12 %	12,10	3185	551	273	4,11
626 m 16 %	15,87	3531	827	273	5,17
1562 m 9,9%	9,93	10740*	813	272,5	6,96
1562 m 10 %	10,00	10760*	919	273,5	7,07
1562 m 14 %	14,00	11860*	2745	274	17,89
SLM m 6 %	5,92	13220*	522	273	3,47
SLM m 8,5 %	8,66	14250*	1400	274	8,36
SLM m 11 %	11,0	15120*	~ 1385	272	8,50
SLM m 11 % bis	11,0	15120*	~ 2070	272,5	9,97

\* Calculé à partir des valeurs annoncées par le fabricant

TABLEAU XVII

Résultats du test de photosensibilité effectué sur les polymères préparés en lumière monochromatique avec une énergie lumineuse voisine de  $2,5 \cdot 10^{-3} W/cm^2$

La discussion de ces résultats va nous permettre de mettre en évidence l'influence du pourcentage en groupes photosensibles, de la masse moléculaire et de la viscosité.

a) influence de la masse moléculaire

La masse moléculaire des polymères photosensibles est un paramètre qui intervient beaucoup sur les résultats de photosensibilité de ces polymères (9).

Ainsi à taux de groupements photosensibles comparables, 10 à 12 %, le polymère est d'autant plus photosensible que sa masse moléculaire est élevée (tableau XVIII).

Polymère	$\overline{Mn}$	$\frac{S}{\text{Joule}^{-1} \text{ cm}^2}$
626 m 12 %	3185	4,11
1562 m 10 %	10760*	7,07
SLM m 11 % et bis	15120*	8,5 - 9,97

\* calculé à partir des valeurs annoncées par le fabricant

TABLEAU XVIII

*Influence de la masse moléculaire sur la photosensibilité des polymères (lampe Xénon 900 watts, lumière monochromatique d'intensité voisine de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ )*

Ceci semble normal car plus la masse moléculaire de départ est élevée, plus le nombre d'actes photosensibles efficaces nécessaires à l'insolubilisation est faible. En effet statistiquement, un acte photochimique efficace suffit à multiplier la masse moléculaire de la chaîne par un facteur deux. Donc on atteindra d'autant plus rapidement le seuil d'insolubilisation que les chaînes des polymères seront plus longues

C'est ainsi que la photosensibilité des huiles 626 m 12 et 16 % sont faibles, malgré leur taux élevé de groupes photosensibles. Il est à remarquer que ces huiles donnent des polymères réticulés aux propriétés mauvaises : polymère strié, cassant, au retreint important lors de l'irradiation. Il semble que ce type de polymère a des chaînes trop courtes et que sa photoréticulation conduit à la formation de réseaux tridimensionnels aux mailles serrées, d'où cet aspect cassant et strié; le retreint quant à lui, doit provenir du taux relativement important de groupes latéraux photodimérisables. Ces polymères réticulés en petits réseaux serrés gonflent dans le solvant de révélation et en conséquence, donnent des valeurs faibles en sensibilité.

Cependant si la photosensibilité varie beaucoup avec la masse moléculaire, elle semble atteindre un seuil pour les huiles SLM modifiées. Les huiles SLM m 11% donnent des résultats moyens, de plus leur aspect physique de départ : viscosité changeante... laisse penser que le seuil optimum de modification a été dépassé et qu'il se produit peut-être des phénomènes d'incompatibilités entre les chaînes principales siliconées et latérales hydrocarbonées. Il y a là un comportement qui nécessitera un complément d'étude.

β) influence du pourcentage de groupes photosensibles

Nous avons tracé les courbes de photosensibilité en fonction du pourcentage de motifs photosensibles pour chaque famille de polymère (figure 18).

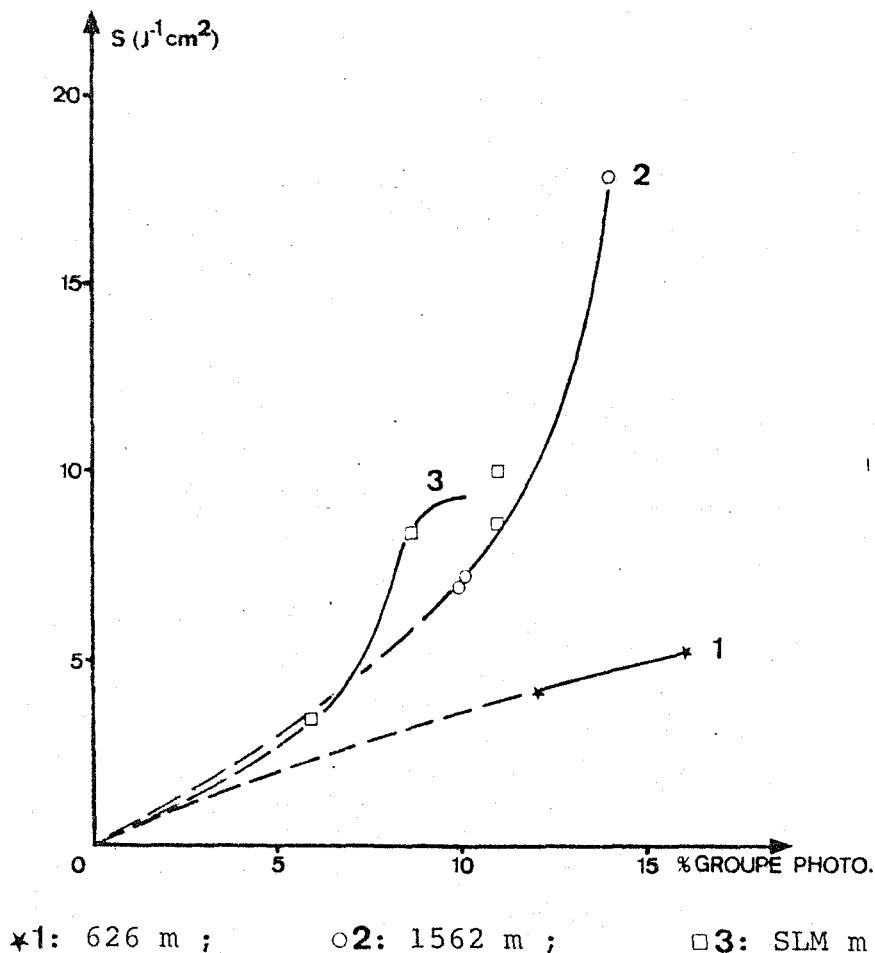


Figure 18

Courbes représentant l'évolution de la photosensibilité (lampe Xénon 900 watts, lumière monochromatique d'intensité de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-3} W/cm^2$ ) en fonction du pourcentage de motifs photosensibles dans les différents polymères

Ces différents polymères ont été testés dans des conditions identiques d'étalement et de lavage. Nous pouvons considérer les propriétés d'adhérence des polymères de composition proche, comme voisines. C'est donc dans ce cas le processus photochimique qui sera le paramètre prépondérant intervenant sur la photosensibilité.

Le pourcentage en motifs photosensibles joue un rôle important. En effet si le nombre de sites photodimérisables croît, la probabilité pour qu'une double liaison se trouve au voisinage d'une autre, est plus forte. Mais les additions 2+2 intramoléculaires (doubles liaisons portées par la même chaîne de polymères) sont également plus probables et ces additions ne sont pas efficaces du point de vue réticulation.

Ainsi, d'après la figure 18, la photosensibilité des polymères 1562 modifiés, augmente très vite avec le pourcentage en motifs photosensibles; cette variation a une allure un peu exponentielle.

Ce type de polymères a donc un comportement uniquement lié à sa composition en groupes photodimérisables, les réactions intramoléculaires étant très faibles.

Les huiles 626 modifiées, malgré leurs taux très importants de groupements photosensibles, ont une photosensibilité qui reste faible. Cette remarque confirme bien l'hypothèse émise précédemment à ce sujet. Le pourcentage en groupes photosensibles ne joue pas un rôle primordial mais c'est en fait la masse moléculaire trop faible qui les rend trop peu photosensibles. Il est possible aussi que ces polymères aux taux de groupements photodimérisables les plus élevés, aient engendré des photo-additions intramoléculaires.

La photosensibilité des huiles SLM modifiées tend vers un palier, en fonction de l'augmentation du pourcentage de groupes photosensibles. Elle se trouve donc limitée par un phénomène particulier, comme par exemple une limitation dans la mobilité des chaînes dues à leur plus grande longueur.

$\gamma$ ) influence de la viscosité

La viscosité est une mesure très intéressante car elle englobe en fait l'influence de la masse moléculaire et du taux en groupements photodimérisables et permet une comparaison plus globale.

En effet la variation de masse moléculaire, lors de la modification des polymères pour les rendre photosensibles, est limitée. Cette masse passe de 2180 à 3531 pour l'huile 626 m 16 %, de 8000 à 11860 pour 1562 m 14 % et de 11000 à 15120 pour SLM m 11 %. Cependant la photosensibilité change beaucoup plus vite que la variation de la masse, car elle est liée aussi au taux de groupements photosensibles.

La viscosité permet donc de relier ces deux paramètres car elle est fonction de la masse moléculaire du polymère et en plus du taux de groupements latéraux apportés. Cette deuxième influence est loin d'être négligeable car la nature des groupements latéraux diffèrent assez nettement de ceux de la chaîne principale. C'est ainsi que la viscosité augmente considérablement avec le taux de groupes photosensibles fixés sur le polymère (figure 11).

La figure 19 montre l'influence de la viscosité du polymère sur leur photosensibilité.

Les constatations sont très intéressantes. La photosensibilité des huiles 626 et SLM modifiées tend vers un palier avec l'augmentation de la viscosité. Par contre les polymères 1562 modifiés montrent une photosensibilité toujours croissante, même à des viscosités bien plus élevées que celles des autres huiles. De plus, la sensibilité des polymères 1562 modifiés, à viscosité égale, est toujours supérieure aux autres. Ils ont donc la meilleure efficacité photochimique.





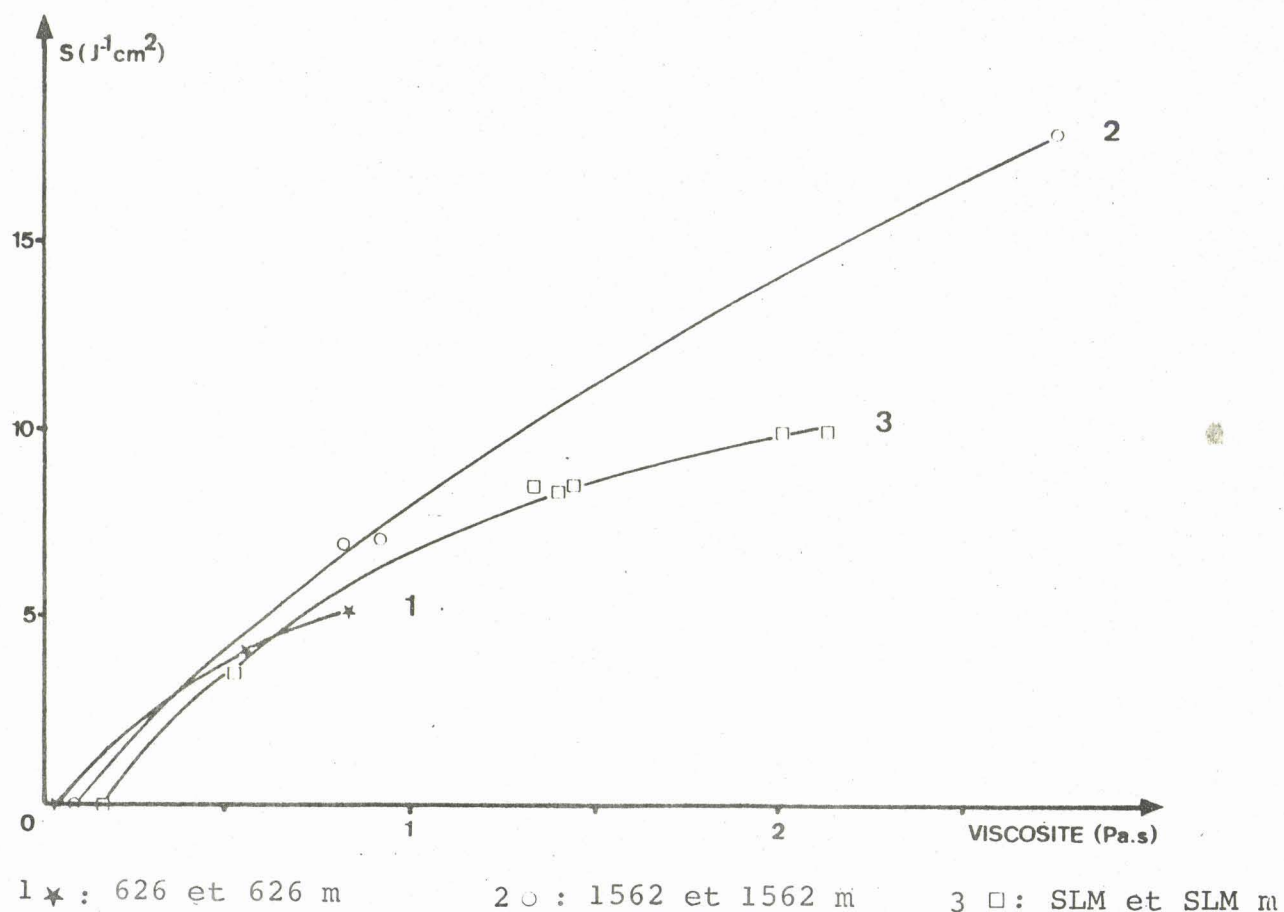


Figure 19

Courbes représentant l'évolution de la photosensibilité (lampe Xénon 900 watts, lumière monochromatique d'intensité voisine de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ ) en fonction de la viscosité des polymères.

δ) comparaisons générales

Nous avons étudié, un par un, les principaux paramètres influençant les résultats de photosensibilité. Nous allons comparer, maintenant, de manière générale et conclure sur la photosensibilité des polymères préparés.

Intrinsèquement le polymère 1562 m 14 % est le plus photosensible. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- $\overline{Mn}$  : 11 860 (calculée à partir de masse moléculaire de départ donnée par le fabricant)
- viscosité : 2 745 mPa.s
- pourcentage en groupe photosensible : 14,0 %.

Parmi les polymères préparés, il ne possède pas le plus grand nombre de groupes photodimérisables, mais presque. Cependant sa viscosité est, de loin, la plus élevée. Quant à la masse moléculaire, la famille des polymères SLM possède des chaînes plus longues.

Ceci permet de conclure, et nous l'avons déjà montré au paragraphe précédent, que les polymères de masse la plus élevée ne donne pas la meilleure photosensibilité. Il y a donc un compromis à trouver entre la masse moléculaire et le taux de groupements réactifs, ces deux facteurs ayant une influence différente.

On pouvait penser au départ que les huiles SLM m 8,5 et 11 % donneraient les meilleurs résultats en photosensibilité. En effet comme les chaînes de ces polymères sont les plus longues, le nombre d'actes photosensibles nécessaires à l'insolubilisation des polymères doit être moins important. Mais dans ce cas, la masse moléculaire doit jouer un rôle limitateur car les résultats de photosensibilité restent en deçà de ceux espérés.

Les huiles 626 modifiées sont moins photosensibles que les autres et ceci malgré des taux de groupements photodimérisables parmi les plus élevés de la série et une viscosité comparable à d'autres polymères. Il est sûr que pour ces polymères, leur faible masse moléculaire est l'explication de ces résultats. Comme, de plus, ces huiles donnent après réticulation des films cassants et striés, ils ne pourront donc pas convenir.

## II - ETUDE DE LA PHOTSENSIBILITE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE : SENSITOMETRIE

### 1 - Présentation

Cette étude est réalisée en utilisant le test de photosensibilité type "photoresist" sur le polymère SLM m 8,5 %. En effet il n'est pas nécessaire de réaliser cette étude sur tous les polymères puisqu'ils sont du même type. Nous avons

donc choisi une huile photosensible qui donne une très bonne reproductibilité dans les tests plutôt que d'utiliser la plus photosensible d'entre elles.

La sensitométrie est, par définition, l'étude de la photosensibilité d'un polymère en fonction de la longueur d'onde (9). Elle déterminera ainsi, de façon formelle la gamme de longueur d'onde utile à la réticulation du polymère et posera les bases de l'étude suivante : la photosensibilisation. L'utilisation de photosensibilisateurs permettra d'élargir cette gamme de longueur d'onde utile et ainsi de diminuer le temps nécessaire à la réticulation des polymères.

## 2 - Résultats

Nous avons donc suivi l'évolution de la photosensibilité du polymère SLM m 8,5 % en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. On établit alors le sensitogramme du produit (figure 20).

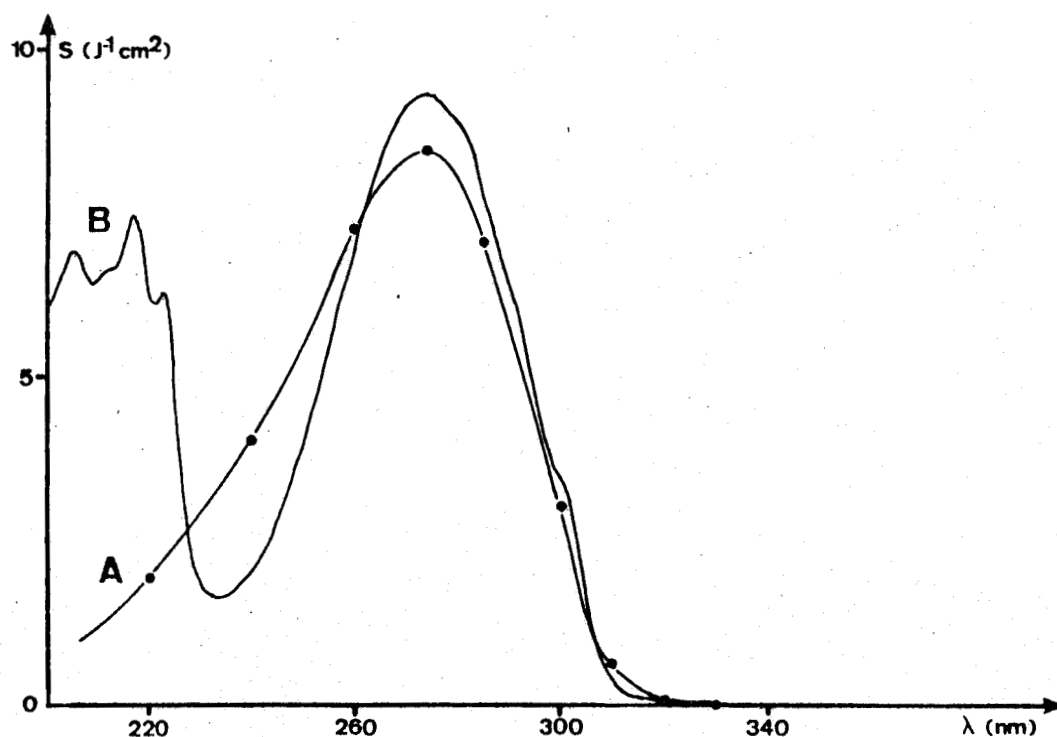


Figure 20

Courbe A : évolution de la photosensibilité d'un film de 1  $\mu$  du polymère SLM m 8,5 % en fonction de la longueur d'onde du faisceau monochromatique ( $\Delta\lambda$  : 20 nm). Cette évolution est comparée avec le spectre d'absorption U.V. du polymère (courbe B)

Nous avons déterminé cette photosensibilité par le test sur plaques recouvertes de bismuth, pour des films de polymère d'environ  $1,2 \mu$ , irradiés successivement par différents faisceaux monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$ , de bande passante  $\Delta\lambda$  et d'énergie voisine de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ .

### 3 - Conclusion

On remarque que la courbe de photosensibilité suit l'allure générale du spectre d'absorption du groupe photodimérisable porté sur les chaînes latérales du polymère. En effet son maximum se trouve à 274 nm, comme celui du spectre d'absorption.

Ce polymère est donc sensible aux longueurs d'onde allant de l'ultraviolet lointain à 330 nm. Toutes ces radiations étant arrêtées par le verre, les polymères à motifs cinnamiques ne pourront pas être utilisés dans des applications nécessitant une optique en verre ou une plaque de verre pour maintenir la couche photosensible, ce qui est le cas de la reprographie.

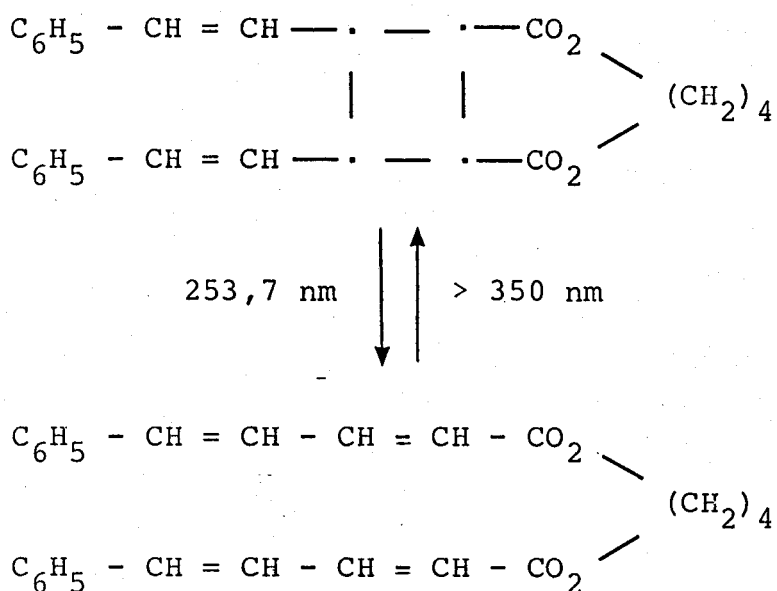
Cependant, le fait que ce type de polymère est très peu sensible à la lumière du jour et encore moins à la lumière artificielle, constitue un avantage au niveau synthèse, stockage...

Mais la photosensibilité à 260-290 nm, dans la zone d'absorption du motif ester cinnamique est très bonne et peut laisser espérer des applications industrielles.

Cependant on peut remarquer une baisse de la photosensibilité dans l'ultraviolet lointain, bien que le polymère absorbe de la lumière dans cette région.

Il faut attribuer ceci plutôt au fait qu'il s'agit, dans cette zone, de l'absorption de groupes autres que ceux photosensibles, que d'une éventuelle réversibilité de la réaction.

La photoréversibilité de la dimérisation des groupes cinnamiques a été, en effet, beaucoup étudiée et mise en évidence (20,21). Cette photoscission procède par états excités singulets et triplets des molécules, c'est le cas aussi du polycinnamylidène acétate de vinyle, dont le composé modèle après réticulation conduit à une réaction photoréversible en solution (22,23):



Mais en pratique, les polycinnamates de vinyle ne donnent aucune photoréversibilité, certainement à cause de la faible efficacité de l'absorption de lumière par les dimères réticulés (22-24).

Comme les polymères préparés portent des groupes cinnamiques, on peut exclure les possibilités de photoréversibilité de la réticulation.

#### IV - PHOTOSENSIBILISATION

##### 1 - Rappels généraux sur la photosensibilisation

Dans leurs applications, les polymères hydrocarbonés porteurs de groupes latéraux cinnamiques s'avèrent être des polymères photosensibles très utiles pour différentes raisons : stabilité thermique, pouvoir de résolution, bonne résistance à la traction, aux solvants et photosensibilité (25). Cependant en pratique, ces polymères sont utilisés en présence de photosensibilisateurs de bas poids moléculaire (26) car la photosensibilité du groupe ester cinnamique n'est pas suffisamment élevée.

Les photosensibilisateurs peuvent être également introduits dans la chaîne (2,25,27); dans ce cas la sensibilisation est appelée intramoléculaire. Il a été montré dans certains cas particuliers qu'un transfert d'énergie intramoléculaire est plus efficace qu'un transfert intermoléculaire.

Généralement, pour les polymères à groupes cinnamiques, il est nécessaire d'utiliser des sensibilisateurs pour étendre leur photosensibilité vers des longueurs d'onde plus grandes où leur utilisation devient plus intéressante. L'exemple de la photosensibilisation du polycinnamate de vinyle le montre (8,28,29, figure 21).

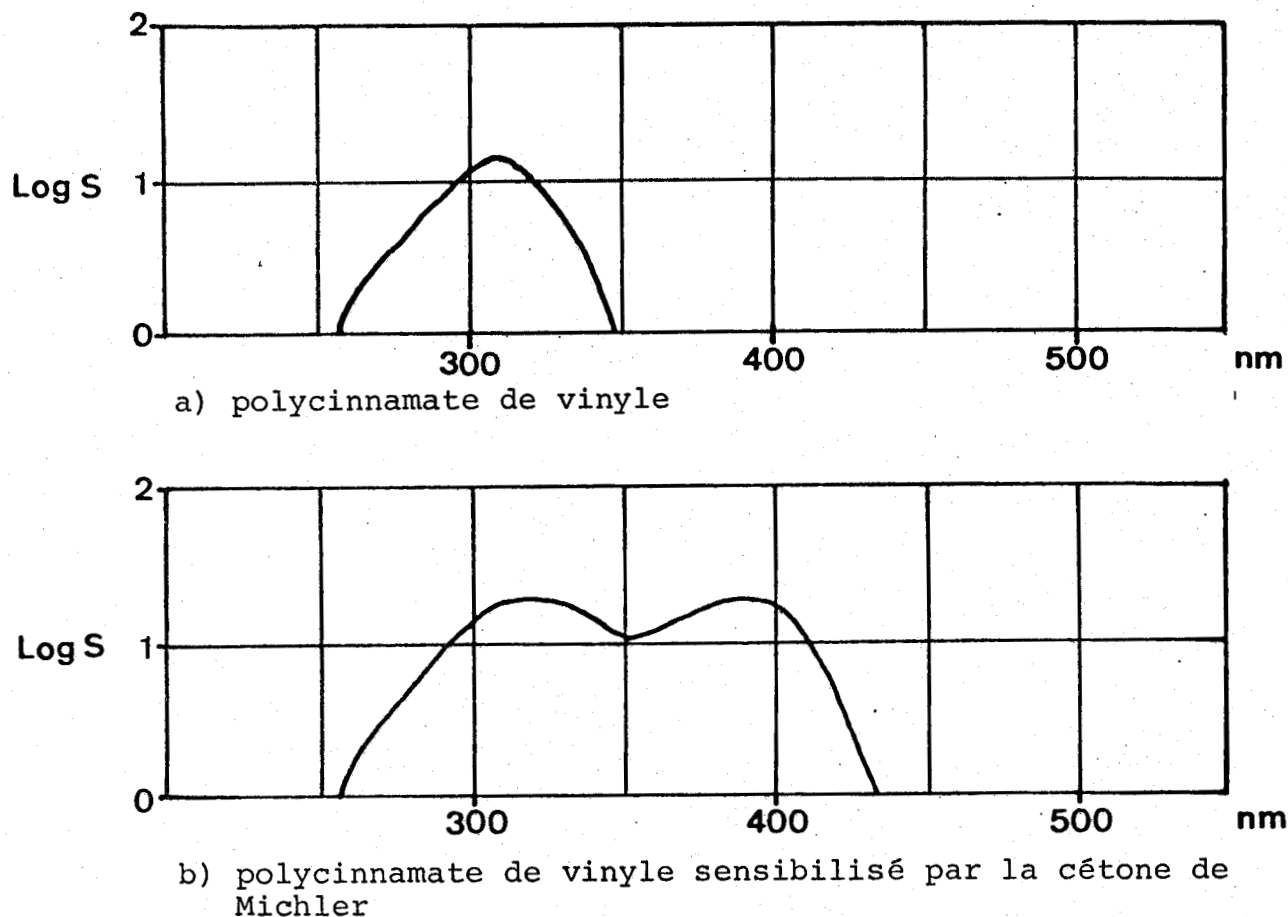


Figure 21

Sensibilité relative du polycinnamate de vinyle non photosensibilisé (a) et sensibilisé (b)

Beaucoup de travaux ont été consacrés à la sélection de sensibilisateurs efficaces et à l'étude du mécanisme de sensibilisation. La plupart de ces études concernant la réticulation des polymères cinnamiques photosensibilisés concluent à un mécanisme de sensibilisation basé sur un processus de transfert par état triplet (8,28,29), figure 22.

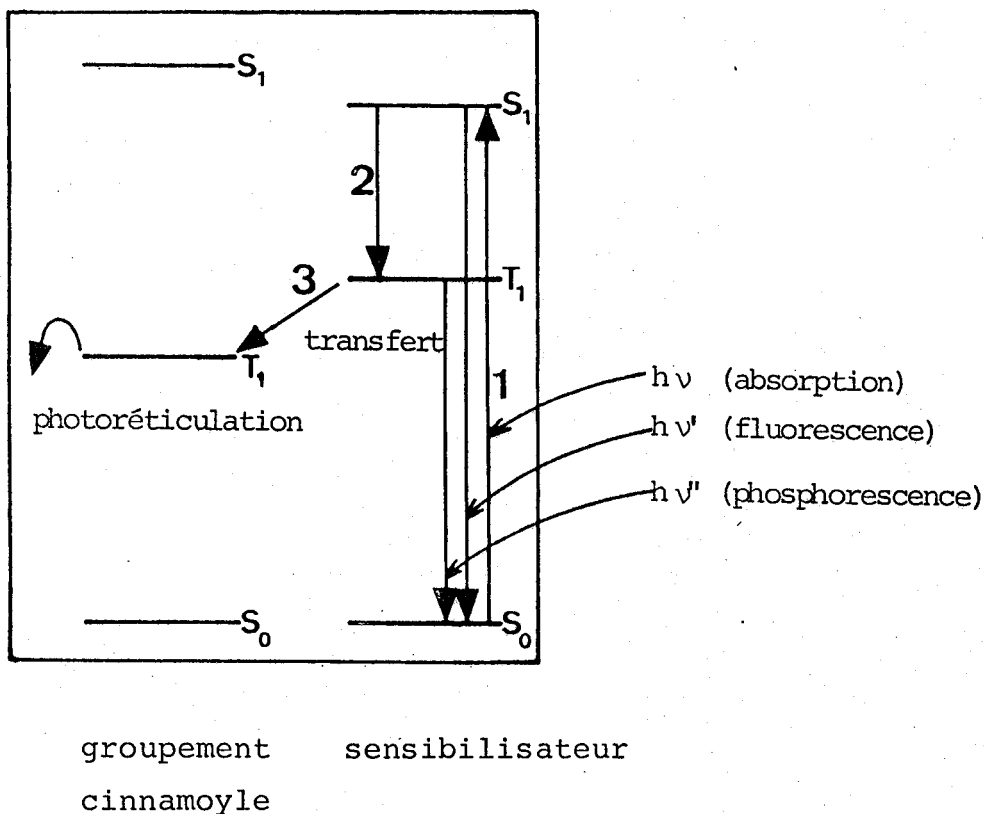


Figure 22

Diagramme de transfert d'énergie pour la photosensibilisation du polycinnamate de vinyle (30,31)

La participation de l'état excité du groupe cinnamique dans la réaction de photoréticulation a été déjà clairement démontré. Cet état excité particulier peut être produit par irradiation directe et passage intersystème de l'état singulet excité ou par transfert d'énergie triplet d'un sensibilisateur adéquat (Fig. 22).

Les critères importants pour la sélection d'un sensibilisateur actif sont les suivants :

- Energie d'état triplet ( $E_T$ ) supérieure à celle du chromophore du polymère, l'énergie d'état triplet du groupe cinnamique est située à 50 Kcal/mole (29).

- Rapport de rendement quantique de phosphorescence à fluorescence ( $\phi_P/\phi_F$ ) plus grand que 1 ou rendement de passage intersystème ( $\phi_{ISC}$ ) proche de 1.

- Durée de vie moyenne de l'état triplet ( $\tau_T$ ) supérieure à 0,01 seconde .

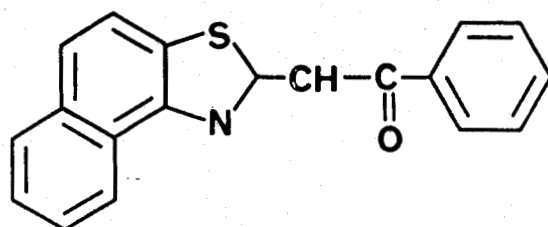
- Bon recouvrement du spectre d'absorption du sensibilisateur et du spectre d'émission de la lampe d'irradiation. Ce spectre d'absorption doit être plus large que celui du polymère photosensible et intense aux longueurs d'onde plus grandes.

D'autres critères liés à la détermination de la sensibilité rentrent en ligne de compte comme la bonne solubilité dans le solvant d'étalement et l'obtention de film uniforme polymère plus photosensibilisateur.

Néanmoins le premier critère ne se révèle pas toujours exact; la possibilité d'une polymérisation type vinylique a déjà été évoquée (8,33), ainsi que d'autres mécanismes. L'argument le plus important en faveur de ceux-ci est l'activité très photosensibilisante des sels pyrylium et thiapyrylium dont l'énergie d'état triplet est située en-dessous du niveau de celui du polycinnamate de vinyle rendant un mécanisme de transfert d'énergie d'état triplet totalement improbable.

Par exemple, la plus grande efficacité de photosensibilisation du polycinnamate de vinyle est obtenue par l'adjonction de dérivés benzothiazoline comme le N-méthyl-2-benzoyl- $\beta$ -naphthathiazoline (BN) de la Société KODAK, de formule :





L'état triplet  $\pi\pi^*$  de ce photosensibilisateur est situé à 48,7 Kcal/mole. D'après Delzenne (8) la photosensibilisation semble s'effectuer par transfert d'énergie de l'état triplet  $n\pi^*$ , produit par l'excitation d'un électron non liant localisé sur l'oxygène carbonyle du photosensibilisateur, à l'état triplet  $\pi\pi^*$  du groupe photosensible du polymère (figure 23).

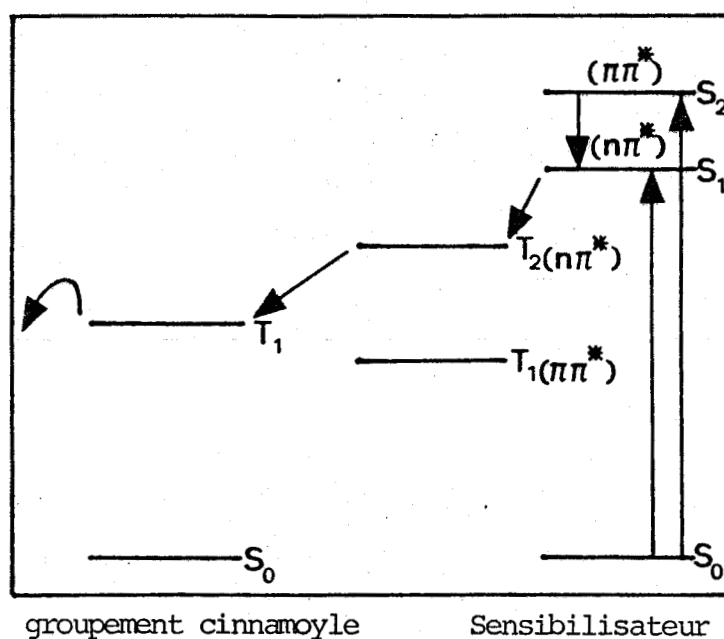


Figure 23

Diagramme de transfert d'énergie pour la photosensibilisation par les dérivés type pyrylium et thiapyrylium, du polycinnamate de vinyle

## 2 - Application

En s'inspirant de ces critères, nous avons donc testé une série de photosensibilisateurs, dont les caractéristiques

et les spectres U.V. sont mentionnés respectivement dans le tableau XIX et les figures 25 à 33.

Photosensibilisateur	$E_T$ Kcal/ mole	$\phi_{ISC}$	$\phi_P/\phi_F$	$\tau_T$ (s)	E	Spectre U.V. Fig.N°	Références
Xanthone	74,2					25	34
Anthrone	72					26	29,35-37
Benzanthrone	72		1000	0,01	31	27	29,35-37
Benzophénone	69,8	1,00	1000	0,001	20	28	29,34,35
Thioxanthone	65,5					29	34
Cétone de Michler	62,9 61	1,00	1000	6	640	30	29,34
(Polycinnamate de vinyle)	50-55				1		29
BN	48,7	0,7			700	31	8,38
Pyrène	48	0,38				32	34,39
Erythrosine	42					33	37,40,41

E : efficacité par rapport au polycinnamate de vinyle

TABLEAU XIX

*Caractéristiques des photosensibilisateurs essayés*

La quantité de photosensibilisateur introduite en masse est de 10 %. Certains auteurs (8,41) ont, en effet, montré que l'effet de photosensibilisation atteint une limite pour une addition de 10 %; cette limite est obtenue quand la surface entière du revêtement est occupée par un nombre spécifique de couches de molécules de sensibilisateur. D'ailleurs une équation qui exprime la relation entre la concentration de photosensibilisateur et la photosensibilité du polymère a été proposée par M. Tsuda. Elle est de la forme :

$$S = K_1 (1 - \exp(-K_2 C)) + K_3$$

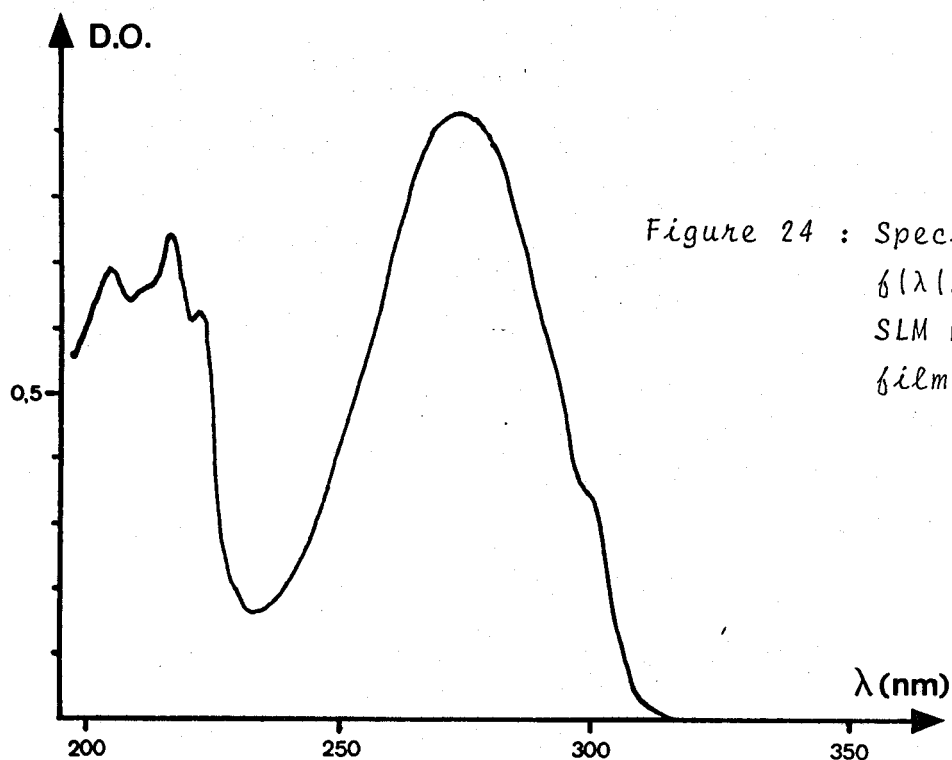
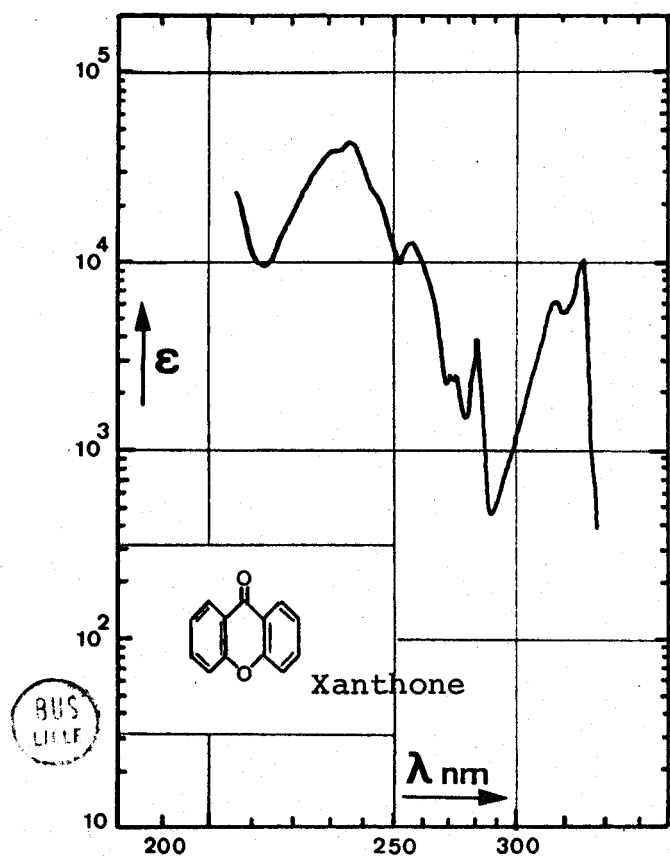
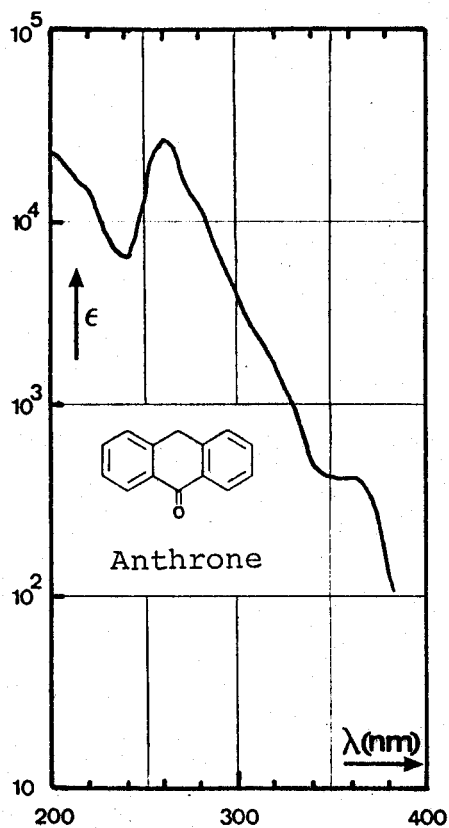


Figure 24 : Spectre U.V.  $D.O. = f(\lambda(\text{nm}))$  du polymère SLM m 8,5 % en film sur quartz

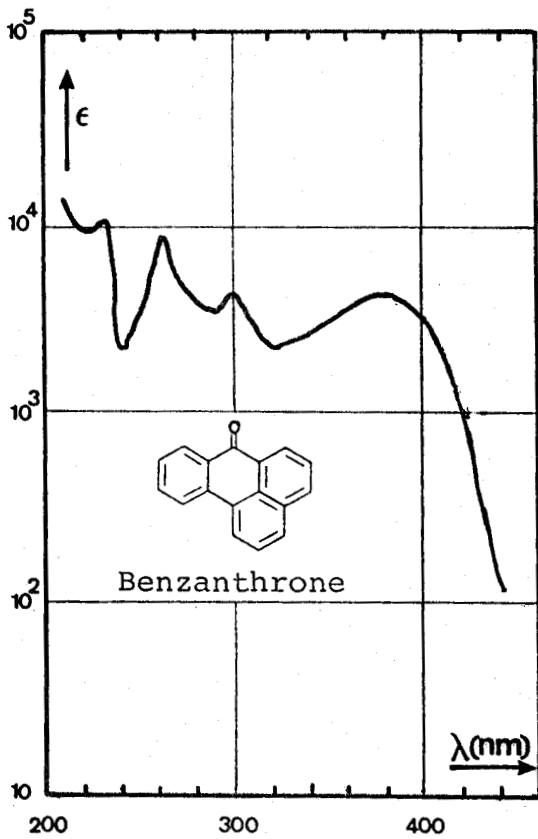


Solvant : cyclohexane

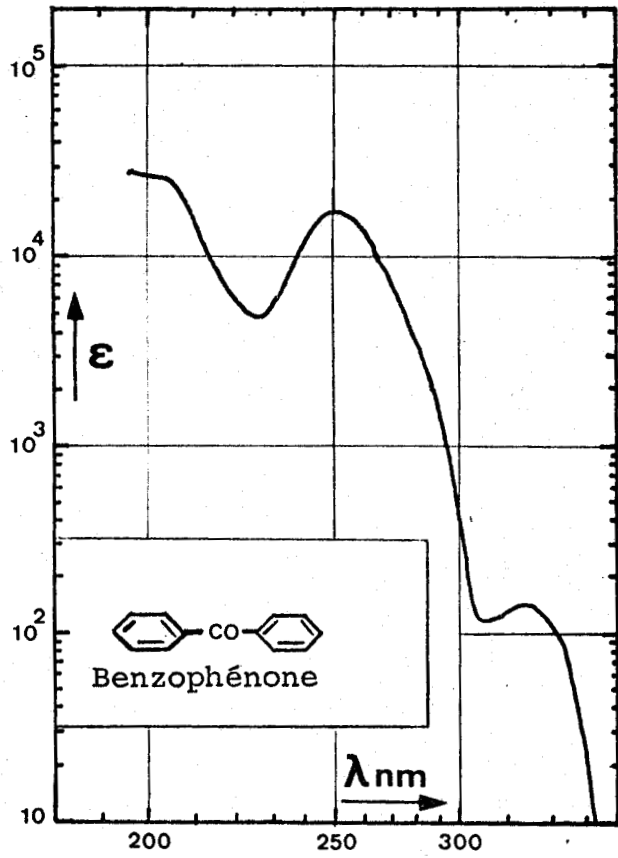


Solvant : méthanol

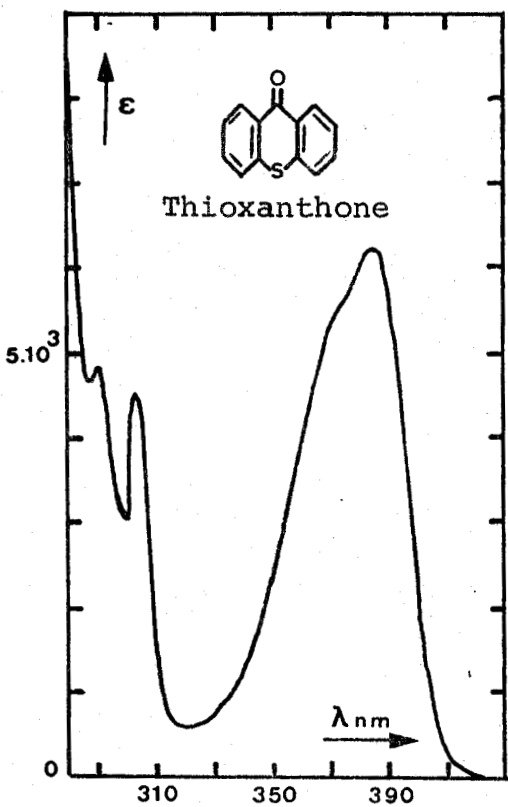
Figures 25 et 26 : Spectres U.V.  $\epsilon(\text{l mole}^{-1} \text{cm}^{-1}) = f(\lambda(\text{nm}))$  de deux photosensibilisateurs d'état triplet utilisés



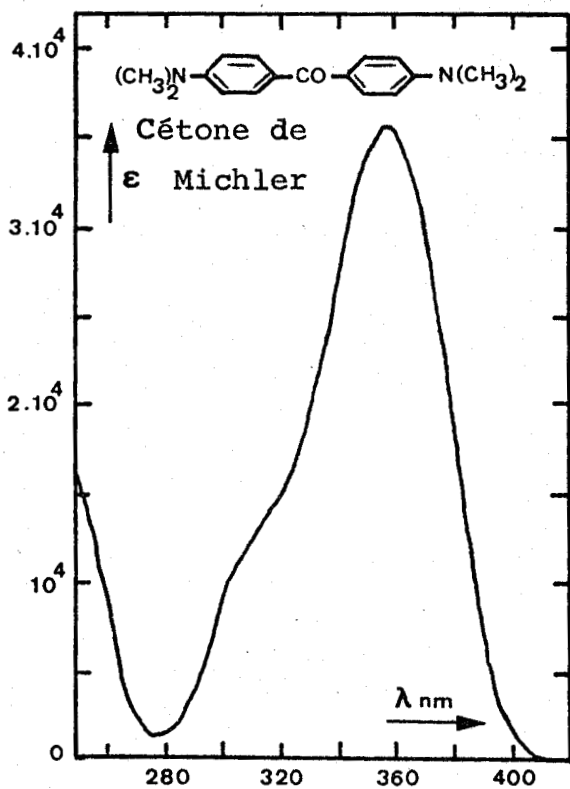
Solvant : méthanol



Solvant : éthanol



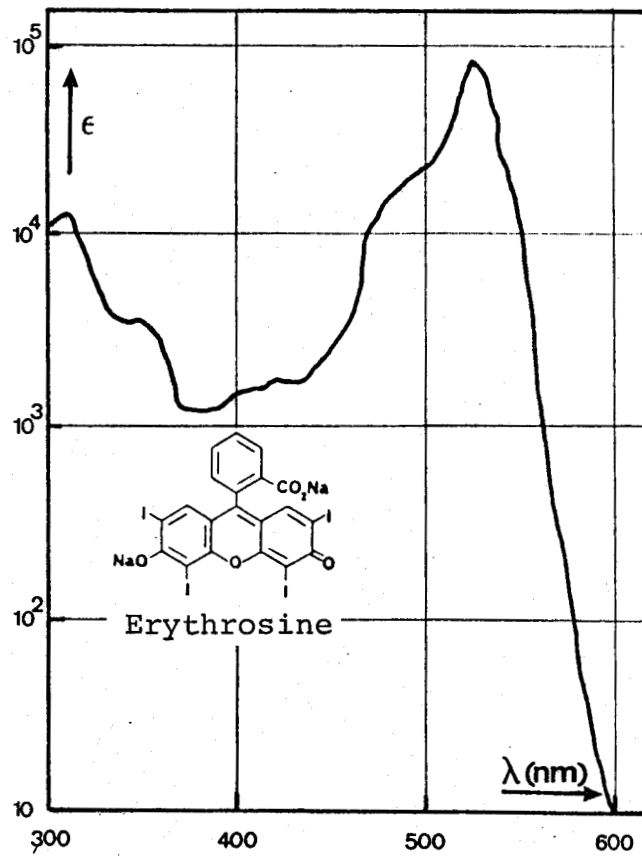
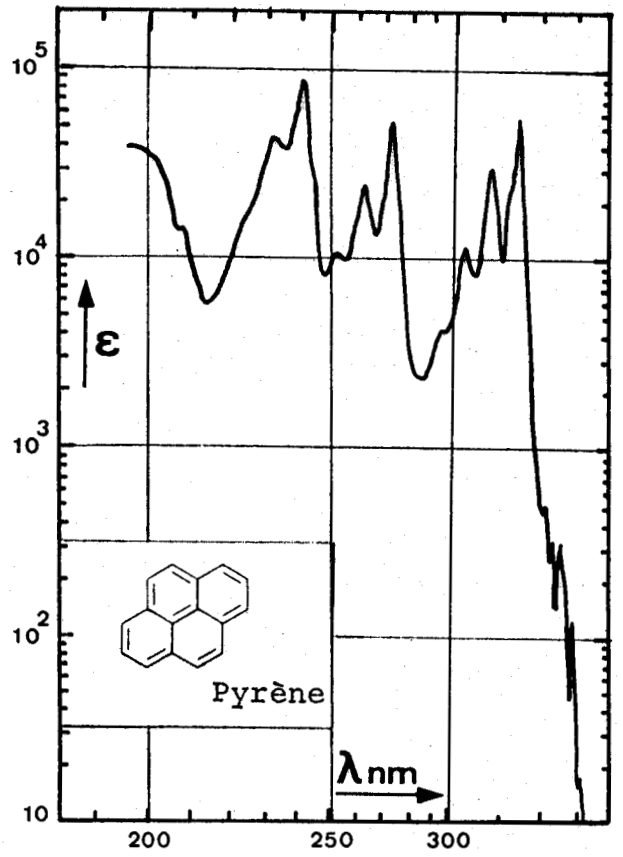
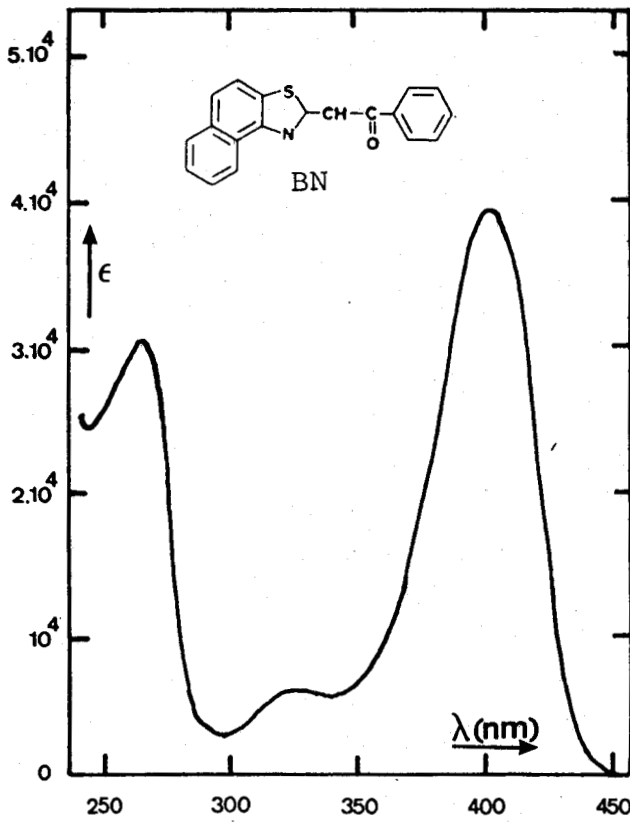
Solvant : chloroforme



Solvant : chloroforme

BUS  
LILLE

Figures 27 à 30 : Spectres U.V.  $\epsilon$  (l mole<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) = f(λ(nm)) de photosensibilisateurs d'état triplet utilisēs



Figures 31 à 33 : Spectres U.V.  $\epsilon$  ( $l \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) =  $f(\lambda(\text{nm}))$  de photosensibilisateurs d'état triplet utilisés

Elle est en bon accord avec des résultats expérimentaux; elle démontre que pour des concentrations de 10-12 % la photosensibilité atteint un palier.

L'étude des photosensibilisateurs a été réalisée en utilisant le test "photoresist" sur le polymère SLM m 8,5 %.

Le solvant a été choisi pour permettre un bon étalement tout en solubilisant parfaitement le polymère et le photosensibilisateur. En conséquence, l'éther éthylique a toujours été utilisé soit seul quand il solubilise également le photosensibilisateur, soit avec un solvant de celui-ci dans le cas contraire.

Le solvant de développement a été identique à celui d'étalement.

Tout d'abord, pour mettre en évidence l'influence de ces sensibilisateurs, le test a été effectué en éclairant avec un faisceau monochromatique de bande passante  $\Delta\lambda$  dans la bande d'absorption maximale du photosensibilisateur (montage I). Plus précisément la longueur d'onde choisie est celle du maximum d'absorption du photosensibilisateur quand il est situé dans une zone différente de celle du polymère ( $\lambda > 320-330$  nm, voir figure 24) ou, dans le cas contraire, celle correspondant à une zone d'absorption assez intense du sensibilisateur.

Ensuite, en irradiant avec tout le rayonnement émis d'une part par la lampe SP 500 et d'autre part par la lampe Xénon, nous jugerons de l'efficacité relative de ces photosensibilisateurs.

### 3 - Résultats en lumière monochromatique

Les essais ont été effectués sur le polymère SLM m 8,5 %, en lumière monochromatique, dans le domaine d'éclairage correspondant à une zone d'absorption souvent maximale du photosensibilisateur. Le tableau XX regroupe les résultats pour les différents produits testés.

Photosensibilisateur	Solvant d'étalement	Domaine d'éclairement (nm)	S avec ( $J^{-1} cm^{-2}$ )	S sans ( $J^{-1} cm^{-2}$ )	Résultats
sans	éther	274 ± 11,55		8,4	
xanthone	chloroforme/éther 25/75	340 ± 11,55	0,141	0	+
anthrone	acétone/éther 25/75	320 ± 11,55	0,088	0,063	0
benzanthrone	chloroforme/éther 25/75	390 ± 11,55	0	0	0
benzophénone	éther	320 ± 11,55	0,097	0,063	0
thioxanthone	chloroforme/éther 25/75	380 ± 11,55	0,065	0	0
cétone de Michler	chloroforme/éther 25/75	360 ± 11,55	0,199	0	+
BN	chloroforme/éther 50/50	400 ± 11,55	0	0	0
pyrène	éther	330 ± 11,55	1,70	0	+
érythrosine	propanol-2/éther 50/50	527 ± 11,55	<0,03	0	
		260 ± 11,55	7,83	7,22	
		274 ± 11,55	8,98	8,4	
		320 ± 11,55	0,08 <sub>0</sub>	0,06 <sub>3</sub>	

TABLEAU XX

*Photosensibilisation intermoléculaire du polymère SLM m 8,5 % en lumière monochromatique (Montage I)*

Ces résultats montrent que le pyrène, la cétone de Michler et la xanthone induisent des photoréactions, ils photosensibilisent le polymère. Cependant il n'est pas possible de comparer l'efficacité de l'un par rapport à l'autre, ou par rapport au polymère non photosensibilisé; seule l'étude en lumière polychromatique le permettra. Cette comparaison est peut-être possible, dans le cas du test en lumière monochromatique, si on arrive à se ramener à des entités comparables, en tenant compte, par exemple, des différents coefficients d'extinction molaire des photosensibilisateurs à la longueur d'onde utilisée.

Les autres photosensibilisateurs essayés : l'anthrone, la benzanthrone, la benzophénone, la thioxanthone, le "BN" n'induisent pas ou presque pour leur part de photoréaction, alors que ces produits sont connus pour être de très bons sensibilisateurs (voir tableau XX).

Le cas de l'érythrosine est particulier puisqu'on obtient une bonne sensibilité en irradiant dans la bande d'absorption du polymère. Mais les valeurs obtenues ne sont pas significativement différentes pour pouvoir conclure sur une éventuelle photosensibilité.

#### 4 - Résultats en lumière polychromatique

L'étude des photosensibilisateurs en lumière monochromatique nous a permis de mettre en évidence leur comportement. Désormais, l'étude en lumière polychromatique va permettre de juger de l'efficacité relative de ceux-ci, à un éclairage qui correspond à celui utilisé en industrie.

Pour ce faire nous avons réalisé le test sur les deux montages optiques avec le rayonnement de la lampe au Xénon et au mercure.

Le tableau XXI regroupe les résultats obtenus. A chaque rayonnement, on a répertorié le temps nécessaire à l'insolubilisation d'un film de  $1,2 \mu$  du polymère photosensibilisé. Il est très utile de savoir pour un type de lampe de puissance donnée, le temps nécessaire à l'insolubilisation du polymère soumis à un rayonnement U.V. - visible. Le rapport R, de la photosensibilité du polymère photosensibilisé sur la photosensibilité du polymère seul, permet de juger de l'efficacité du photosensibilisateur pour un rayonnement donné, par rapport au polymère non photosensibilisé.

L'intensité lumineuse a été mesurée avec une thermopile pour le montage à la lampe SP 500. Pour la mesure de l'éclairage émis par cette lampe, la thermopile donne une réponse très précise, qui se trouve dans sa gamme d'utilisation. Nous pouvons donc accorder un crédit très important à la valeur S déterminée lors des tests sur le montage à la lampe au mercure (II).



Photosensibilisateur	Solvant d'étalement	Lampe au mercure 500 w			Lampe au Xénon 900 w		
		temps (a)	S <sub>500</sub>	R <sub>500</sub>	temps (b)	S <sub>900</sub>	R <sub>900</sub>
		(s)	J <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup>		(s)	J <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup>	
sans	éther	6,2	1,29	1	1,7	0,47	1
pyrène	éther	3,45	2,33	1,81	1	0,81	1,72
érythrosine	propanol/éther 50/50	4,25	1,89	1,47	1,1	0,72	1,53
cétone de Michler	chloroforme/éther 25/75	5,1	1,57	1,22	1,5	0,53	1,13
xanthone	chloroforme/éther 25/75	4,7	1,70	1,32	1,45	0,56	1,19
thioxanthone	chloroforme/éther 25/75	4,95	1,62	1,26	1,55	0,52	1,11
benzophénone	éther	5,5	1,46	1,13	1,65	0,49	1,04
anthrone	acétone/éther 25/75	6,2	1,29	1	1,65	0,49	1,04
benzanthrone	chloroforme/éther 25/75	5,25	1,53	1,19	1,75	0,46	0,98
BN	chloroforme/éther 50/50	5,35	1,50	1,16	1,65	0,48	1,02

(a) :  $i = 0,125 \text{ W/cm}^2$

(b) :  $i = 1,25 \text{ W/cm}^2$

R : rapport de S (polymère+photosensibilisateur) sur S polymère seul

TABLEAU XXI

*Photosensibilisation intermoléculaire du polymère SLM m 8,5 %, en lumière polychromatique*

Cependant, pour le montage à la lampe au Xénon 900 watts (I), la lecture de l'intensité ne peut se faire directement à l'aide de la thermopile, car l'intensité émise par cette lampe dépasse largement la capacité de la thermopile :  $0,15 \text{ W/cm}^2$ ; ni de même par le radiomètre-photomètre car d'abord sa réponse varie suivant la longueur d'onde, ensuite il ne peut être utilisé également dans des faisceaux si intenses.

On a résolu le problème en mesurant l'intensité émise par la lampe à l'aide de la thermopile en utilisant une grille réductrice d'intensité. Néanmoins ceci comporte une certaine imprécision. La valeur  $S$  déterminée dans le cas de la lampe au Xénon est donc entachée d'un peu d'imprécision. Comme les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions, ces différentes valeurs  $S_{900}$  sont cependant totalement comparables entre elles.

Les résultats en lumière polychromatique montrent d'abord que la sensibilité des polymères photosensibilisés ou non, est moins élevée dans le cas du test à lampe au Xénon que dans l'autre cas.

A première vue, d'après les spectres d'émission des deux lampes (figures 12 et 14), la lampe au Xénon semblait être plus appropriée à nos polymères, son rayonnement étant plus intense et plus continu dans l'ultraviolet. Ainsi la sensibilité  $S_{900}$  devrait être plus élevée que  $S_{500}$ . Les résultats sont contraires. On peut supposer qu'en fait le rayonnement inutile à la réticulation est beaucoup plus important dans le cas de la lampe au Xénon. Celui-ci étant mesuré dans l'intensité totale  $I$ ,  $S$  s'en trouve diminué.

On voit là, la nécessité d'avoir mené l'étude de la photosensibilité de nos polymères en lumière monochromatique, car en lumière polychromatique, les résultats dépendent du type de lampe utilisé.

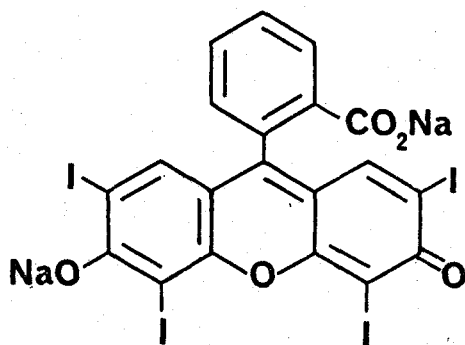
L'étude des photosensibilisateurs en lumière polychromatique confirme, dans une certaine mesure, les résultats obtenus en lumière monochromatique.

Le pyrène est, sans conteste, le photosensibilisateur le plus efficace. Cependant comme son énergie d'état triplet n'est que de 48 kcal/mole, la photosensibilisation ne s'effectue donc pas par transfert d'énergie triplet, mais par un autre mécanisme. Le pyrène avait été initialement choisi plutôt pour son spectre d'absorption très intense au-dessus de 300 nm, que pour son énergie d'état triplet ( $E_T = 48$  kcal/mole) ou son coefficient de passage intersystème, faible en l'occurrence ( $\phi_{ISC} = 0,38$ ).

Néanmoins il réduit presque de moitié le temps nécessaire à l'insolubilisation du polymère; de 6,2 à 3,45 secondes au rayonnement à la lampe SP 500 et de 1,7 à 1 seconde au rayonnement plus intense de la lampe au Xénon. Le temps d'une seconde a été obtenu, pour une puissance de lampe de 900 watts, pour une épaisseur de 1,2  $\mu$  sur le polymère SLM m 8,5 % qui n'est pas le plus photosensible. Ce temps relativement court permet de présager des possibilités d'éventuelles applications industrielles; même si l'épaisseur de film requise est plus importante car dans ce cas, les lampes utilisées seront plus puissantes. Il est possible aussi que d'autres photosensibilisateurs, qui n'ont pas été essayés car la liste de ceux-ci n'est pas exhaustive, donnent de meilleurs résultats. Par exemple le 5-nitroacénaphène, le N-acétyl-4-nitro-1-naphthylamine, la picramide (26,27,42), les perchlorates de pyrilium ou thiapyrilium (43) photosensibilisent de manière très efficace des polymères de la famille des cinnamiques.

L'érythrosine permet de diminuer d'un tiers le temps nécessaire à l'irradiation. Néanmoins sa photosensibilisation n'a pas pu être franchement mise en évidence, en éclairant avec un faisceau monochromatique dans les bandes d'absorption du photosensibilisateur. Son rôle efficace confirme cependant certains travaux (18,40).

L'énergie d'état triplet est, là également, très basse : 42 kcal/mole. La photosensibilisation peut s'expliquer par le fait que la molécule d'érythrosine possède des atomes lourds, de l'iode; ce qui favorise le passage intersystème, grâce à une augmentation de l'interaction spin-orbite (40).



L'étude en lumière monochromatique avait permis de voir que la xanthone et la cétone de Michler induisaient des photoréactions. On remarque en fait, en lumière polychromatique, que leur comportement est presque neutre.

Ces résultats sont surprenants car la xanthone photosensibilise des polymères à groupements latéraux cinnamiques (18) et la cétone de Michler est l'un des sensibilisateurs les plus efficaces pour la photosensibilisation du polycinnamate de vinyle (29,34) ou de ses dérivés (44). Néanmoins certains résultats négatifs de photosensibilisation de la cétone de Michler pour des polymères à groupes de type cinnamique ont été déjà relatés (2,18).

Les cinq autres photosensibilisateurs : thioxanthone, benzophénone, anthrone, benzanthrone et BN sont d'une efficacité pratiquement nulle, ils sont donc à rejeter.

En conclusion, il ressort que les polymères siliconés photosensibles synthétisés peuvent être photosensibilisés principalement par le pyrène et l'érythrosine.

Cette étude a été réalisée sur l'huile SLM m 8,5 % qui n'est pas le polymère le plus photosensible. On peut donc espérer avec d'autres photosensibilisateurs et, par exemple le polymère 1562 m 14 % des résultats encore plus satisfaisants.

## V - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

L'évolution des spectres infra-rouges et ultra-violettes lors de l'irradiation de films de polymères permet une approche des réactions photochimiques, tout en s'affranchissant des paramètres physico-chimiques liés à la mesure du seuil de photoréticulation.

## 1 - Spectroscopie infra-rouge

Nous avons étudié l'évolution du spectre infra-rouge d'un polymère lors de l'irradiation à la lumière polychromatique. Comme les polymères préparés ne diffèrent pas dans leur spectre infra-rouge, les bandes caractéristiques étant toujours les mêmes, l'étude s'est donc limitée à un seul polymère, celui possédant le plus de groupes photosensibles : le 626 m 16 %.

Le polymère a été déposé sur pastille de KBr. L'épaisseur nécessaire pour avoir un bon spectre est de l'ordre de 10 microns, les temps d'exposition nécessaires pour une modification notable, dans le faisceau parallèle de lumière polychromatique de la lampe SP 500 (montage II), sont donc plus longs.

Le tableau XXII rappelle les principales fréquences d'absorption du polymère photosensible et donne leurs variations observées lors de l'exposition à la lumière polychromatique.

On remarque, tableau XXII et figure 34, que, seules les bandes d'absorption attribuables aux motifs photosensibles sont affectées, le squelette polymère n'étant apparemment pas modifié.

Les bandes relatives aux groupes siliconés : Si - O - Si, Si - CH<sub>3</sub> et Si - H éventuellement, ne sont pas altérées, cependant la bande de vibration d'élongation de la fonction carbonyle à 1710 cm<sup>-1</sup> est déplacée vers les plus grandes fréquences, et celle à 1160 cm<sup>-1</sup> a disparu. Ces deux bandes sont relatives à la vibration ester du groupe cinnamique.

Les bandes à 1640 et 1580 spécifiques de la vibration d'élongation du motif C = C conjugué avec le noyau phényle, ont disparu.

Par contre, il n'y a pas apparition de nouvelles bandes.

fréquences d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution	variation
3080	= C - H	diminution
3060	$\varphi$	
2975	} C - H	
2920		
2170	Si - H*	
1710	- C - O -    O	déplacement vers 1730
1640	C = C - $\varphi$	disparition
1580	C = C - $\varphi$	disparition
1500	$\varphi$	diminution
1410	Si - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1260	} - C-O - conj.    O CH <sub>3</sub>	
1160		- C-O - conj.    O
1020-1110	Si - O - Si	
915	Si - H*	

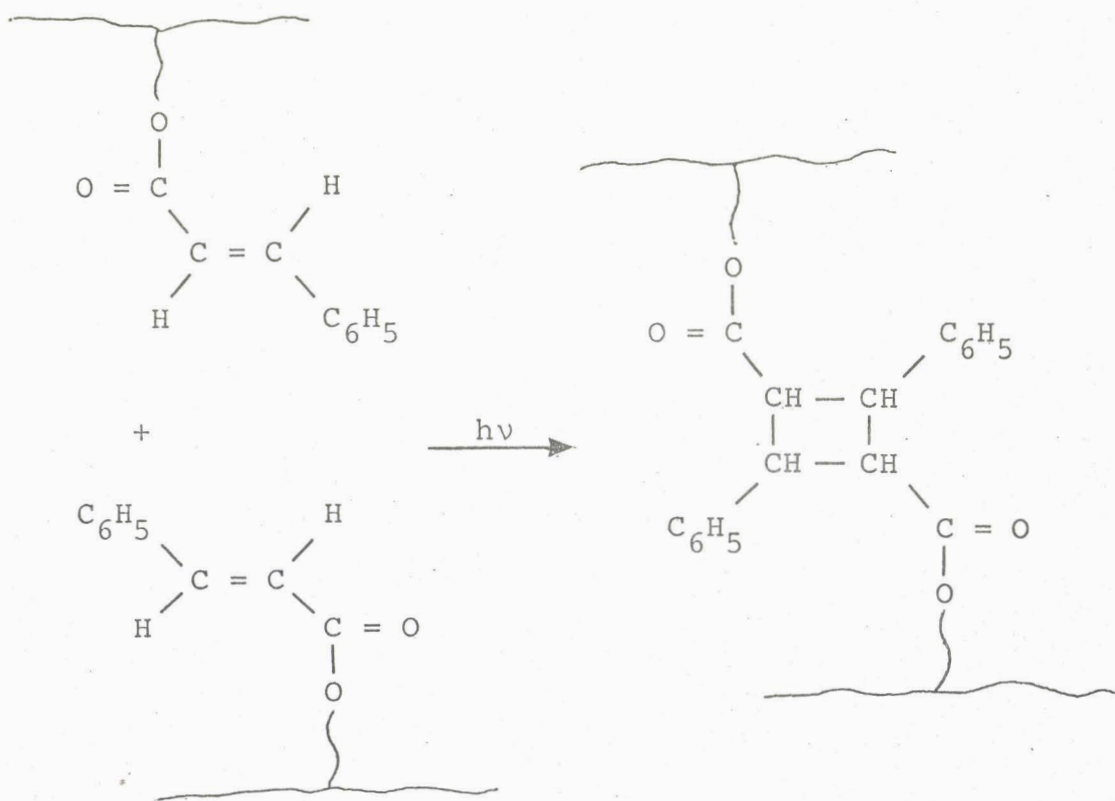
\* éventuellement

TABLEAU XXII

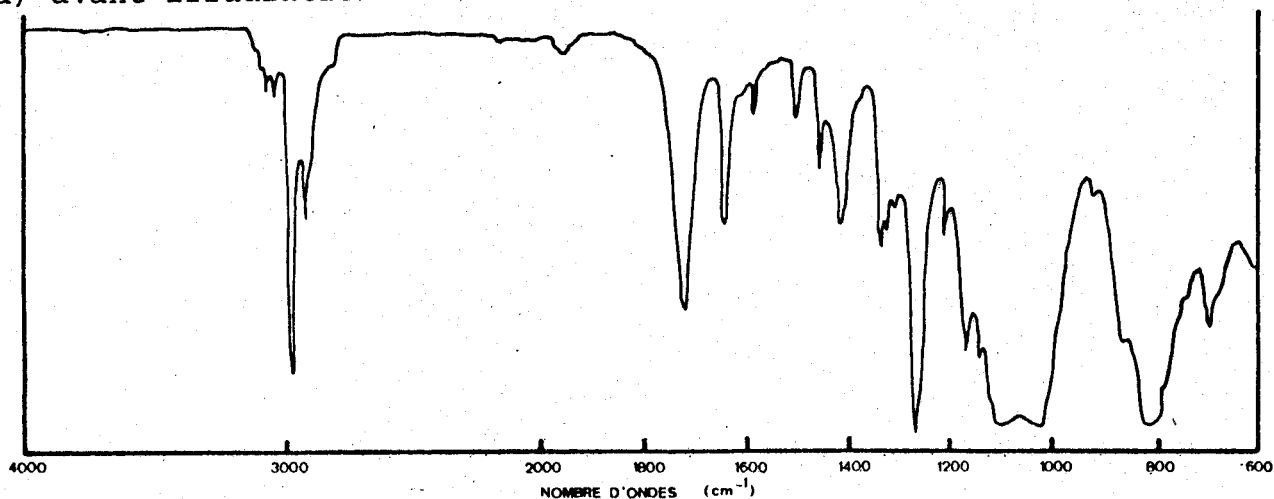
Principales fréquences d'absorption I.R. du polymère photosensible (626 m 16 %). Variations observées lors de l'exposition d'un film à une lumière polychromatique.



Les constatations : diminution très nette des bandes relatives à la double liaison cinnamique, de la bande ester conjugué , déplacement de la bande ester, confirment l'explication selon laquelle il y a réticulation par formation de ponts cyclobutaniques entre groupes cinnamiques appartenant à des chaînes différentes :



a) avant irradiation



b) après 30 nm d'irradiation

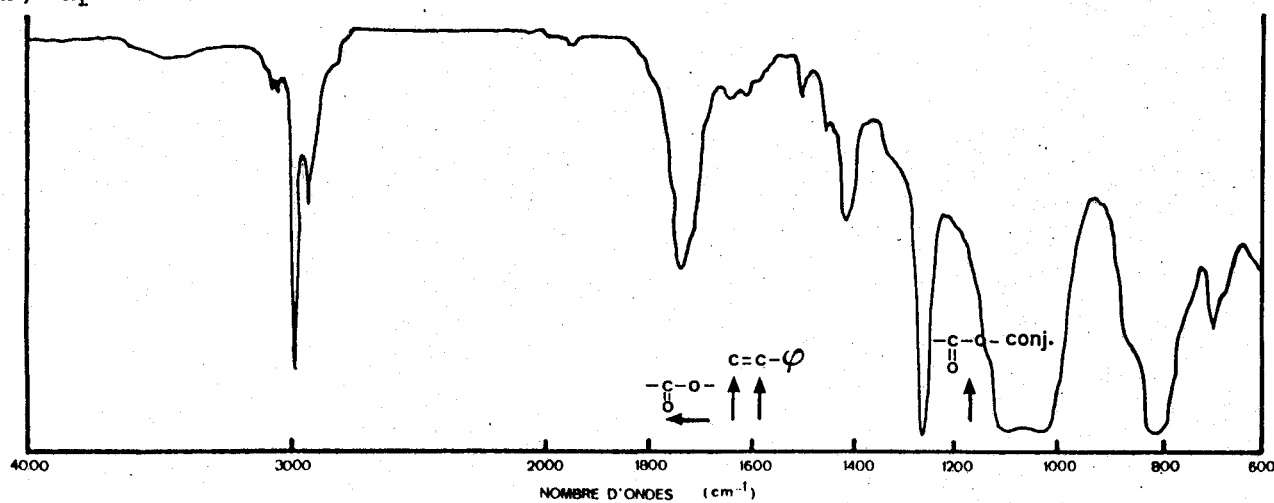


Figure 34

Spectre I.R. d'un film de polymère photosensible (626 m 16 %) avant et après irradiation en lumière polychromatique.

a :  $t = 0$  ; b :  $t = 30 \text{ mn}$  ;  $I = 0,085 \text{ W/cm}^2$

## 2 - Spectroscopie ultraviolette

Cette étude permet également une approche des réactions photochimiques.

L'évolution du spectre ultra-violet est suivie lors de l'exposition à la lumière polychromatique (Montage II, lampe SP 500) d'un film de polymère photosensible déposé sur lame de quartz. Ce film est obtenu par évaporation d'une solution sur cette plaque. L'épaisseur du film est ajustée pour obtenir une densité optique comprise entre 0,7 et 1.



On peut définir un taux de réaction :

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

où  $D\lambda_t$ ,  $D\lambda_o$  et  $D\lambda_\alpha$  sont les densités optiques du film à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  respectivement aux temps  $t$ ,  $t = 0$  et  $t$  maximum correspondant à l'absorption résiduelle. En traçant  $\tau_r$  en fonction du temps d'irradiation, on peut ainsi comparer de manière quantitative la cinétique de disparition des chromophores des différents polymères.

Cependant nous nous sommes principalement limités à une étude qualitative. L'étude quantitative sur tous les polymères préparés ne s'est pas avérée utile pour plusieurs raisons.

D'abord le taux de chromophores ne varie que de 6 à 16 % pour les différents polymères, ceci ne permet pas d'obtenir de différences notables entre les différentes courbes de cinétiques. D'ailleurs certains travaux (1,4) sont arrivés à cette même constatation, indiquant de plus que les erreurs expérimentales de la méthode quantitative sont de l'ordre de 10 à 20 %.

Ensuite l'obtention d'un film d'épaisseur uniforme de polymère photosensible liquide sur une petite plaque de quartz est très difficile. Bien sûr, on obtient des films dont la densité optique est inférieure à 1, au maximum d'absorption, mais dont l'épaisseur n'est pas toujours constante. Comme la cinétique de réticulation dépend beaucoup de l'épaisseur du film (2), cette étude est donc entachée d'une plus grande incertitude.

De plus, la réaction photochimique mise en jeu a déjà été largement étudiée; nous nous bornerons donc à l'étude de l'évolution des spectres U.V. des polymères 626 modifiés.

La figure 35 montre l'évolution du spectre U.V. du polymère 626 m 16 % lors de l'irradiation en lumière polychromatique.

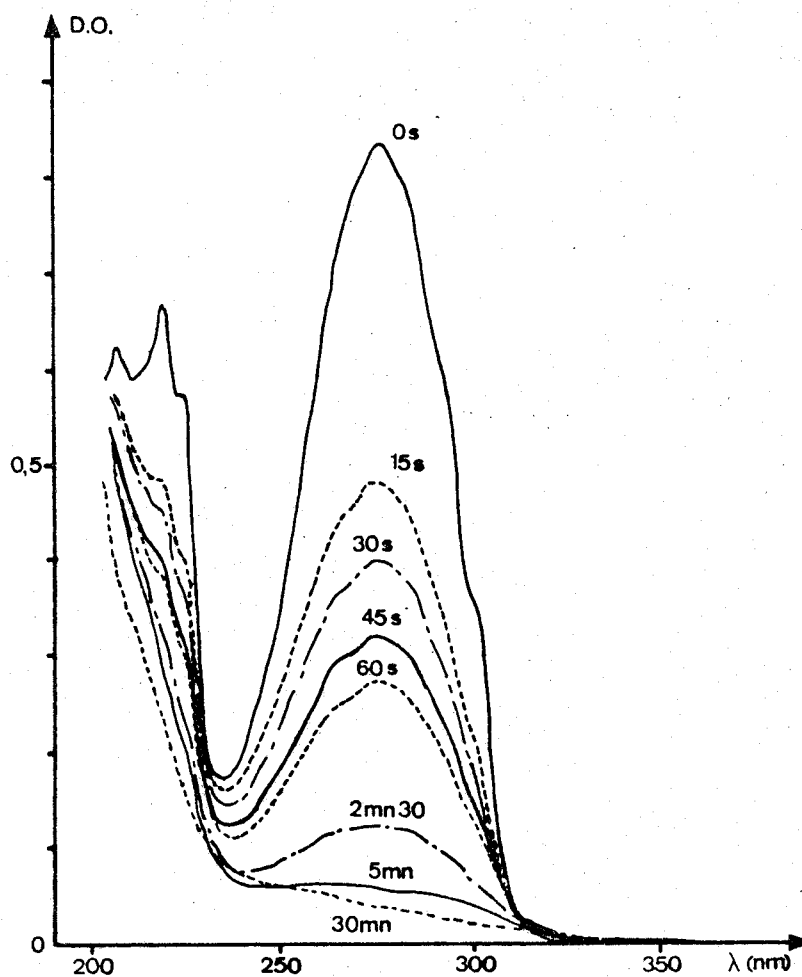


Figure 35

Evolution du spectre U.V. du film du polymère 626 m 16 % au cours de l'irradiation à la lampe SP 500

$$I = 0,11 \text{ W/cm}^2 \text{ (de 250 à 800 nm)}$$

On remarque que la bande d'absorption à 273 nm correspondant au chromophore cinnamique diminue rapidement lors de l'exposition à la lumière. Ceci montre la transformation de ces groupes cinnamiques en d'autres qui, de plus, n'absorbent pas dans U.V. car aucune apparition de nouvelles bandes n'est observée.

Ces constatations expliquent bien la photoaddition de type 2+2 entre les groupes cinnamiques, les pontages de type truxillique ou truxinique n'absorbant pas en U.V. ( $\epsilon$  très faible).

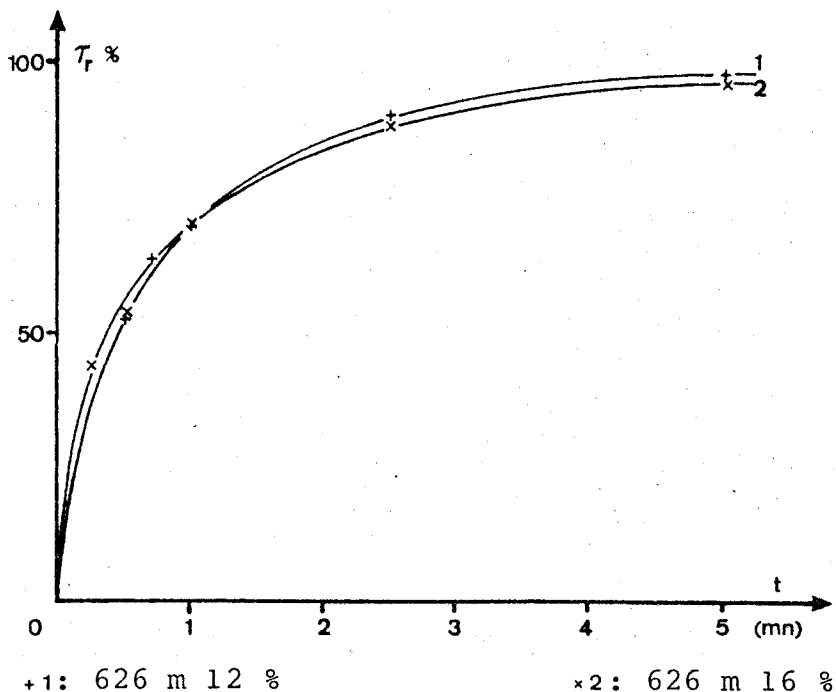


Figure 36

Taux de réaction  $\tau_r$  en fonction du temps d'irradiation des polymères 626 modifiés, déposés sur lame de quartz ( $I \approx 0,11 \text{ W/cm}^2$ )

Sans vouloir généraliser à l'ensemble de nos polymères, nous avons porté le taux  $\tau_r$ , défini plus haut, en fonction du temps d'irradiation, à une intensité constante, pour les polymères 626 m 12 et m 16 %.

On remarque, figures 35 et 36, que, tout d'abord, les valeurs obtenues sont voisines. En outre, la transformation des groupes cinnamiques est totale, la bande d'absorption disparaissant totalement lors de l'irradiation. Cette dernière observation est intéressante car elle signifie d'abord que tous les groupes cinnamiques réagissent et d'autant plus efficacement que leur pourcentage dans les polymères n'est pas trop élevé. Ensuite, elle indique qu'il sera possible d'irradier des films beaucoup plus épais sans que la lumière soit absorbée inutilement. Ainsi le faisceau lumineux, lorsqu'il rencontre une couche de polymère photosensible, provoque sa réticulation et peut ensuite se propager dans l'épaisseur du film puisque la couche réticulée reste transparente aux faisceaux de longueur d'onde utile à la réticulation.

La figure 36 montre également qu'environ 40 % des doubles liaisons cinnamiques ont réagi en 15 secondes et un peu plus de 50 % en 30 secondes pour les polymères 626 m 12 et 16 %, alors que dans les mêmes conditions de lampe et d'intensité, il ne faut environ que 10 à 15 secondes pour insolubiliser ces polymères dans le cas du test de photoresist. L'insolubilisation de ceux-ci ne nécessite donc que la transformation de 40 % au plus des groupes photosensibles fixés.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. J.L. DECOUT  
Thèse de troisième cycle, Lille (1978).
2. C. ROUCOUX  
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1978).
3. J.J. COTTARD  
Thèse de troisième cycle, Lille (1980).
4. TAKAHIRO TSUNODA  
Photograph. Sci. Engng., 23, 172 (1979).
5. F.B. BRAMWELL, R.E. ZADJURA, C. PALEY, S.R. FAHRENHOLTZ  
J. Chem. Educ., 55, 403 (1978).
6. F.B. BRAMWELL, R.E. ZADJURA, L. STEMP, S.R. FAHRENHOLTZ,  
J.M. FLOWERS  
J. Chem. Educ., 56, 541 (1979).
7. M.S. HTOO  
Photograph. Sci. Engng., 12, 169 (1968).
8. G.A. DELZENNE  
Ind. Chim. Belge, 39, 249 (1974)
9. L.M. MINSH, J.G. SMITH, W.P. VAN DEUSEN, F.F. WRIGHT  
J. Appl. Polym. Sci., 2, 302 (1959).
10. M. TSUDA, S. OIKAWA  
Photopolym. Systems, Imagng Sci. and Technology, 18th Fall  
Symposium, 14-17 Nov, 77 (1978).
11. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
Photograph. Sci. Engng., 23, 309 (1979).
12. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
Photograph. Sci. Engng., 24, 255 (1980).
13. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Polym. Sci., A-1, 18, 2371 (1980).
14. J.L. DECOUT, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Polym. Sci., A-1, 18, 2391 (1980).



15. J.J. COTTARD, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX  
J. Appl. Polym. Sci., 26, 1233 (1980).
16. P. DELEDALLE  
Thèse de troisième cycle, Lille (1981).
17. P. DELEDALLE, J.L. DECOUT, C. ROUCOUX, A. LABLACHE-COMBIER,  
C. LOUCHEUX  
27e Symposium international sur les macromolécules  
Strasbourg 6-9 juillet 1981, p. 461.
18. G. M'BON  
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1982).
19. C. ROUCOUX, C. LOUCHEUX, A. LABLACHE-COMBIER  
J. Appl. Polym. Sci., 26, 1221 (1981).
20. J. RENNERT, D. GROSSMAN  
J. Photochem., 3, 163 (1974).
21. K. HONDA, A. YABE, H. TANAKA  
Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2384 (1976).
22. H. TANAKA, K. HONDA  
J. Polym. Sci., A-1, 15, 2685 (1977).
23. J. TANAKA, E. OTOMEGAWA  
J. Polym. Sci., A-1, 12, 1125 (1974).
24. J. RENNERT  
Photograph. Sci. Engng., 15, 60 (1971).
25. T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, K. TSUCHIYA  
Makromol. Chem. Rapid Commun., 3, 377 (1982).
26. E.M. ROBERSON, W.P. VAN DEUSEN, L.M. MINSK  
J. Appl. Polym. Sci., 2, 308 (1959).
27. T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, M. YAMADA  
J. Polym. Sci., B, 19, 177 (1981).
28. G.A. DELZENNE  
Advances in Photochemistry, vol. II  
Edité par J. Pitts, G. Hammond, K. Gollnick  
Wiley, p. 1 (1979).



29. G.A. DELZENNE  
*Encyclopedia of Polym. Sci. and Techn.*  
*J. Wiley*, 1, p. 401 (1976).
30. M. TSUDA  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 905 (1969).
31. K. NAKAMURA, S. KIKUCHI  
*Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1977 (1968).
32. M. TSUDA  
*J. Polym. Sci., B*, 2, 1143 (1964).
33. J.L.R. WILLIAMS  
*Fortschr. Chem. Forsch.*, 13, 227 (1969).
34. A.A. LAMOLA, G.S. HAMMOND  
*J. Chem. Phys.*, 43, 2129 (1965).
35. G.A. DELZENNE  
*J. Macromol. Sci. Rev. Polym. Tech.*, 1, 185 (1971).
36. J.L.R. WILLIAMS et al.  
*Pure and Appl. Chem.*, 49, 523 (1977).
37. J. KOŠAR  
*Light sensitive systems*, 5, p. 141 (1965).  
*Wiley, New York.*
38. E.M. ROBERTSON, W.W. ROCHESTER (Kodak)  
*Brevet américain n° 2 732 301* (1956).
39. A.R. KORROCKS, F. WILKINSON  
*Proc. Roy. Soc., A* 306, 257 (1968).
40. H. TANAKA, M. TSUDA, H. NAKANISHI  
*J. Polym. Sci., A-1*, 43, 1729 (1972).
41. M. TSUDA  
*J. Polym. Sci., A-2*, 2907 (1964).
42. G. NAGAMASTU, H. INUI  
*Photosensitive Polymers*, KODANSHA, TOKYO (1977).
43. T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, K. TORIGE  
*Polymer*, 18, 81 (1977).
44. H. TANAKA, Y. SATO  
*J. Polym. Sci., A-1*, 10, 3279 (1972).





C O N C L U S I O N



Ce travail nous a permis de mettre au point une synthèse de nouveaux polymères liquides photoréticulables. Ces polymères sont des polysiloxanes comportant au minimum 6 et au plus 16 % de groupes latéraux photodimérisables. La fixation des groupes photosensibles, en l'occurrence un ester cinnamique, s'est effectuée par réaction d'hydrosilylation entre des groupements hydrogénosiloxanes du polymère siliconé et des groupes vinylsilanes du réactif photosensible.

La première partie de ce travail a surtout consisté en la synthèse de ces polymères liquides photosensibles. Une étude de mise au point a été nécessaire. Elle a permis, à partir de polymères commerciaux, de synthétiser des polymères photoréticulables, de différentes masses moléculaires et taux de groupements photosensibles, donnant ainsi toute une gamme de polymères liquides de viscosité variant de 500 à 2.800 mPa.s.

Après avoir mis en évidence que, sous l'action du rayonnement ultraviolet, ces résines réticulent et deviennent solides nous nous sommes intéressés principalement à leur étude photochimique, telles la cinétique de réticulation, la photosensibilisation et l'étude par spectroscopie.

L'étude du comportement photochimique de ce type de polymère a été réalisée en utilisant les tests de sensibilité. Elle a montré que la photoréticulation est rapide et qu'elle augmente avec le nombre de sites photosensibles des polymères. Nous avons mis en évidence que la masse moléculaire et la viscosité de ceux-ci sont des paramètres qui influent beaucoup sur leur photosensibilité, et ceci d'autant plus que les polymères sont liquides au départ.

Nous avons porté une attention particulière à la photosensibilisation. En effet les polymères préparés sont porteurs de groupes cinnamiques, qui ont de très bonnes propriétés comme entre autres une bonne stabilité..., mais qui nécessitent généralement d'être photosensibilisés pour augmenter la cinétique de photoréticulation.

Parmi les photosensibilisateurs utilisés, le pyrène et l'érythroisine sensibilisent de manière relativement efficace les polymères synthétisés. Cependant comme la liste des sensibilisateurs du groupe cinnamique est très longue et non exhaustive, il est possible que d'autres molécules aient une efficacité bien plus élevée, et celles-ci sont d'autant plus difficiles à trouver qu'elles ne vérifient pas toujours les critères de choix des photosensibilisateurs. Par exemple, la condition généralement admise, sur l'énergie d'état triplet n'est pas nécessaire, loin s'en faut, ce qui aurait tendance à montrer que le mécanisme de la réaction 2+2 n'est pas nécessairement entièrement un mécanisme d'état triplet.

Les études spectroscopiques ont permis de vérifier le mécanisme de photoréticulation bien connu : l'insolubilisation et le changement d'état physique, sous l'action des U.V. proviennent d'une photodimérisation des doubles liaisons cinnamiques portées par des chaînes latérales différentes.

Il serait désormais intéressant d'étudier les propriétés physiques des polymères réticulés afin de connaître s'ils possèdent des propriétés satisfaisantes ou s'il sera nécessaire d'y ajouter des adjuvants, comme il est d'usage pour les polymères siliconés.

De même, maintenant il devrait être possible de synthétiser d'autres polysiloxanes photoréticulables, toujours par le même type de réaction, mais en utilisant comme motif photodimérisable, au lieu du groupe cinnamique, des composés plus photosensibles de la même famille ou de familles voisines.





Nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'étude de polymères liquides photoréticulables. De tels matériaux présentent l'avantage potentiel de ne pas nécessiter l'utilisation d'un solvant dans la mise en oeuvre de systèmes d'enduction, de protection...

Ainsi ont été synthétisés des polysiloxanes comportant au minimum 6 et au plus 16 % de groupes latéraux photodimérisables, et de viscosité variant de 500 à 2 800 mPa.s. La fixation des groupes photosensibles, en l'occurrence un ester cinnamique s'est effectuée par réaction d'hydrosilylation entre des groupements hydrogénosiloxanes de polymères siliconés et des groupes vinylsilanes du réactif photosensible.

Après avoir mis en évidence que, sous l'action du rayonnement ultraviolet, ces résines réticulent et deviennent solides, nous nous sommes intéressés principalement à leur étude photochimique, telle la cinétique de réticulation, la photosensibilisation et l'étude par spectroscopie.

Ainsi l'étude du comportement photochimique des polymères a montré que la photoréticulation est rapide et qu'elle dépend du nombre de sites photosensibles, de la masse moléculaire et de la viscosité de ceux-ci.

D'autre part, les polysiloxanes peuvent être photosensibilisés principalement par le pyrène et l'érythrosine.

Enfin les études spectroscopiques ont permis de vérifier le mécanisme de photoréticulation par photodimérisation des doubles liaisons cinnamiques.

Mots-clés : polymères - photochimie - silicones photoréticulables - photodimérisation - photosensibilité