50376
1985
89

N° d'ordre : 3

50376
1985
89

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

PAR

REGIS MERCIER

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

synthèse de polysiloxanes photosensibles
étude photochimique

Soutenue le 24 avril 1985, devant la commission d'examen

Mr	C. LOUCHEUX	Président
Mr	B. SILLION	Rapporteur
Mr	JP PASCAULT	Rapporteur
Mme	J. HENAFF	Examinateur
Mr	A. LABLACHE - COMBIER	Examinateur
Mr	M. NOLF	Examinateur

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

Septembre 1983

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 - 1ère 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.	BOSCQ 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. JOURNEL 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	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M.	WARTEL Michel	Chimie inorganique
M.	WATERLOT Michel	Géologie générale
M.	WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M.	WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme	ZINN Justin Nicole	Algèbre

"... Je me suis imposé la loi de ne procéder jamais que du connu à l'inconnu, de ne déduire aucune conséquence qui ne dérive immédiatement des expériences et des observations..."

Pasteur

A mes parents,

A Marie-Laurence, ma femme,

A Guillaume et Sabine,

En reconnaissance de leur dévouement
et de leur patience.

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

Je remercie **Messieurs les Professeurs A. LABLACHE-COMBIER** et **C. LOUCHEUX** qui en ont suivi le développement. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

Je remercie également **Monsieur B. SILLION**, Directeur du CEMOTA à Solaize et **Monsieur le Professeur J.P. PASCAULT** à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent également à **Madame J. HENAFF**, Ingénieur au CNET Issy-les-Moulineaux et **Monsieur M. NOLF**, Ingénieur au CNET de Lannion qui ont accepté de faire parti du jury.

Je remercie **Messieurs G. SOULAT** et **J.J. LEBRUN** de la Société RHONE-POULENC pour m'avoir accueilli au Centre de Recherches des Carrières de St Fons et pour m'avoir fait bénéficier de leur compétence dans le domaine de la synthèse de polysiloxanes.

Que mes camarades de Laboratoire qui m'ont apporté leur soutien moral, trouvent ici l'expression de mes meilleurs souvenirs. Je tiens à remercier par ailleurs **Madame L. RANDRIANARISOA**, **Monsieur A. HAJAIEJ** et **Monsieur E. LEMAITRE** pour leur collaboration.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire : **Madame M. SENA**, pour la dactylographie soignée, **Madame A.M. CAZE**, pour la reproduction remarquable des schémas, **Mesdames L. SAINLEGER** et **G. THOMAS** pour l'impression et la mise en page de ce mémoire, **Monsieur P. LECLERC**, pour son assistance technique constante.

GLOSSAIRE

U.V.	ultra-violet
I.R.	Infra-rouge
R.M.N.	Résonance magnétique nucléaire
M_n	Masse moléculaire en nombre
M_w	Masse moléculaire en poids
TMS	Tétraméthylsilane
NMP	Méthylpyrrolidone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
BN	N méthyl 2benzoyl βnaphtahiazoline

TABLE des MATIERES

-=oooOooo=-

Pages

INTRODUCTION 1

Chapitre I

SYNTHESE DE POLYSILOXANE DE TYPE $MD_xD'_yM$

1 - INTRODUCTION 6

2 - SYNTHESE DE POLYSILOXANES LINEAIRES 7

2-1 Historique 7

2-2 Etude bibliographique de la synthèse des polysiloxanes 7

a) L'hydrolyse de chlorosiloxanes

b) Polymérisation des oligosiloxanes

c) Polymérisation amorcée par les bases

d) Polymérisation amorcée par les acides

2-3 Synthèse de polymères du type $MD_xD'_yM$ 20

a) Nomenclature employée

b) réaction de polymérisation

2-4 Caractérisation des polymères 23

a) Mesure de la masse moléculaire

b) Mesure du taux de Si-H

c) Mesure de la viscosité

d) Tableau récapitulatif

2-5 Identification des polymères par spectroscopie 29

a) Spectroscopie infra-rouge

b) Spectroscopie R.M.N. du proton

Références bibliographiques 32

.../...

.../...

Chapitre II

SYNTHESE DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

1 - INTRODUCTION 37

2 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES GROUPES PHOTOSENSIBLES 38

2-1 Principe 38

2-2 Synthèse du chlorométhyldiméthylvinylsilane 39

2-3 Synthèse du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane 43

a) Synthèse du cinnamate de sodium
b) Synthèse de l'ester
c) Caractérisation du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

2-4 Synthèse du (βfurylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane 48

a) Synthèse du furacrylate de sodium
b) Synthèse de l'ester
c) Caractérisation du (βfurylacryloyloxyméthyldiméthylvinylsilane

2-5 Synthèse du (2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyldiméthylvinylsilane 54

a) Préparation de l'acide cyanocinnamylidène acétique
b) Caractérisation du cyanocinnamylidène acétate de sodium
c) Synthèse de l'ester
d) Caractérisation du (2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyldiméthylvinylsilane

3 - SYNTHESE DE PHOTOSENSIBILISATEURS 62

3-1 Synthèse de la p.vinylbenzophénone 63

a) Préparation de la p.chlorostyrylmagnésium
b) Réaction d'addition sur la benzaldéhyde
c) Réaction d'addition sur le benzonitrile
d) Caractérisation de la p.vinylbenzophénone

.../...

.../...

3-2 Synthèse du p.nitrophénylméthacrylamide 69

a) Principe

b) Caractérisation du N.p.nitrophénylméthacrylamide

4 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES 73

4-1 Principe de fixation de groupes photosensibles sur le polymère - Réaction d'hydrosilylation 73

a) Mécanisme de la réaction

b) Solvant de la réaction

4-2 Synthèse des polysiloxanes photosensibles 75

a) Efficacité de la réaction

b) Conditions de réaction

c) Mode opératoire

d) Caractéristiques des polysiloxanes photosensibles

4-3 Synthèse de polysiloxanes portant des fonctions photosensibilisatrices 80

Références bibliographiques 82

Chapitre III

ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES POLYMERES

1- INTRODUCTION 85

2- TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE 86

2-1 Appareillage 86

a) Montage optique

b) Appareils de mesure d'éclairement

2-2 Méthodes d'étude photochimique 90

.../...

a) Méthode du test de photosensibilité type "photorésist"
b) Principe de la méthode
c) Application de la méthode

2-3 Sensitométrie 94

2-4 Photosensibilisation 94

a) Intérêt et principe
b) Utilisation de photosensibilisateurs

2-5 Etude spectroscopique 98

a) Spectroscopie ultra-violette
b) Spectroscopie infra-rouge

3 - RESULTATS DE L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE 89

3-1 Mise en évidence du changement d'état physique 100

3-2 Mise en oeuvre du test "photorésist"

a) Présentation
b) Test
c) Solvant d'étalement

3-3 Mesure de la photosensibilité des polymères 101

3-4 Influence de la masse moléculaire du polymère 103

3-5 Influence de la nature du groupe photosensible 104

3-6 Influence du pourcentage de groupes photosensibles 105

4 - SENSITOMETRIE 106

4-1 Sensitogramme du polysiloxane P_{II} à motifs cinnamique 106

4-2 Sensitogramme du polysiloxane P_{II} à motifs furacrylique 107

4-3 Sensitogramme du polysiloxane P_{II} à motifs cyanocinnamilidène acétique 108

5 - PHOTOSENSIBILISATION D'UN POLYSILOXANE

5-1 Etude de l'effet photosensibilisateur de la benzophénone fixée sur un polysiloxane 109

.../...

.../...

5-2 Photosensibilisation "intramoléculaire" 113

5-3 Photoréticulation d'un mélange de polysiloxanes induite par la benzophénone 114

5-4 Commentaire 115

6 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE ULTRA-VIOLETTE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES 115

7 - PHOTOREVERSIBILITE DE LA REACTION DE DIMERISATION 120

8 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRA-ROUGE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES 121

Références bibliographiques 123

CONCLUSION 125

-=oooOooo=-

INTRODUCTION

-=0000000=-

Au début du XIXe siècle, Abel Niepce, féru d'histoire ancienne, redécouvrait à travers l'étude de la civilisation égyptienne, l'intérêt technologique de matériaux photosensibles comme le bitume de Judée. Son idée ingénieuse d'utiliser ces bitumes en lithographie allait donner à cet art une dimension nouvelle. Si les effets de l'interaction rayonnement électromagnétique et matière furent très vites exploités, il fallut par contre, attendre la fin du siècle dernier pour qu'apparaissent les premiers travaux scientifiques consacrés à l'étude de ce phénomène. Dès lors, cette nouvelle conquête scientifique allait connaître son plein essor qui ne semble pas être étranger au développement de la chimie macromoléculaire. En effet, une abondante littérature (1-3) se rapporte à l'étude de la photoréactivité de polymères naturels mais surtout synthétiques. Ainsi, dès 1930, MURAY (4) étudiait le comportement de résines contenant des cétones, insaturées lorsqu'elles sont soumises au rayonnement U.V. visible.

Depuis la photochimie des polymères n'a pas cessé d 'évoluer. Actuellement, on distingue plusieurs classes de polymères photosensibles. Il s'agit de :

- **la photopolymérisation** (5) : amorçage photochimique de la polymérisation, polymérisation directe de nomomères photosensibles

- **le photoréarrangement de fonctions** (6) : modification de la nature des groupes fonctionnels portés par une chaîne macromoléculaire.

- **la photoisomérisation** (7)

- **la photodégradation** (8) : coupure de chaînes macromoléculaires.

- **la photoréticulation** (9) : réaction de motifs latéraux d'une chaîne macromoléculaire qui induit des pontages entre les chaînes.

Toutes ces réactions photochimiques entraînent la modification des propriétés physiques ou chimiques des polymères. Par exemple, la photoréticulation d'un polymère lui confère les caractères insoluble et infusible. Ce changement de propriétés a valu à ces derniers de nombreuses applications notamment dans les domaines de la photographie non conventionnelle, la reprographie et la fabrication de circuits intégrés. Dans ce dernier domaine, ils servent de protection temporaire.

Cependant, cette fonction peut être permanente lorsqu'ils sont utilisés comme revêtement (protection de surface métallique par exemple). C'est dans cette optique que s'inscrivent nos travaux.

En collaboration avec le Centre National d'Etudes des Télécommunications, nous avons établi un programme de recherche pour mettre au point un polymère photosensible liquide susceptible d'être utilisé pour le gainage de la fibre optique. Pour répondre à la fois aux exigences de la technique d'enrobage utilisée et aux fonctions recherchées pour la gaine, le polymère doit répondre aux caractéristiques suivantes :

Pour la mise en oeuvre

- il doit avoir une viscosité adaptée,
- son comportement rhéologique doit être de type newtonien,
- le temps de photoréaction doit être très court (vitesse d'enrobage 1 m/s).

Comme revêtement protecteur

- il doit présenter des propriétés mécaniques,
- il doit être inerte chimiquement (résister aux agents atmosphériques),
- il doit présenter une bonne résistance au vieillissement,
- il doit adhérer à la fibre,
- il doit être imperméable à l'eau, la vapeur d'eau et dans une certaine mesure, à l'hydrogène,
- il doit être stable thermiquement.

Cet ensemble de propriétés recherchées constitue un critère de sélection auquel peu de polymères peuvent y satisfaire. Parmi tous ceux qui nous ont paru y répondre, nous nous sommes interessés aux polysiloxanes. Plusieurs raisons expliquent ce choix. Ils peuvent selon la masse moléculaire se présenter sous l'aspect d'une huile visqueuse dont le comportement rhéologique est de type newtonien. De plus, ils présentent, en général, un ensemble exceptionnel de propriétés qui sont (11) :

- leur résistance à basse et haute température,
- leur résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse,
- l'absence de vieillissement sous l'action des agents atmosphériques,
- leur inertie chimique,
- leur combustibilité très limitée,
- leur faible tension superficielle,
- leur excellente résistance aux cisaillements intenses et prolongés,
- leur compressibilité élevée,
- leur non-miscibilité avec nombre de produits organiques.

Si ces propriétés font des polysiloxanes un matériau à haut potentiel technologique, ils ne présentent pas malheureusement une photosensibilité intrinsèque suffisante pour permettre le gainage de la fibre optique à la vitesse imposée. Pour obtenir cette propriété, nous avons envisagé la fixation de groupes photosensibles sur un polysiloxane. Ce dernier est, en fait, un copolymère présentant les unités monomères diméthylsiloxane ($(CH_3)_2Si$-O-) et hydrogénométhylsiloxane ($(CH_3)HSiO$). Ce procédé de synthèse s'appuie sur la réaction d'hydrosilylation. Cette réaction correspond à une réaction d'addition d'une double liaison sur une fonction silane (Si-H). Cette réaction couramment utilisée en synthèse organique permet d'obtenir une liaison Si-C très stable.

Dans notre cas, il s'agit de modifier la nature chimique des fonctions hydrogénosiloxanes (OSi-H) réparties le long de la chaîne macromoléculaire en greffant des groupes photosensibles de type cinnamique, furacrylique et cyanocinnamylidène acétique préalablement fonctionnalisés pour permettre cette réaction d'addition. Ces polymères rendus ainsi photosensibles sont des systèmes photoréticulables. Nous avons évoqué précédemment quelles étaient les conséquences d'une irradiation U.V. visible pour ces polymères qui peuvent selon la nature du groupe photosensible réagir différemment à l'excitation d'un rayonnement électromagnétique.

Deux modes de réponse sont possibles :

- formation de radicaux capables par recombinaison de créer des pontages entre les chaînes,

- la photodimérisation (2+2) de doubles liaisons des groupes photosensibles fixés sur les chaînes macromoléculaires.

Les polymères photosensibles que nous avons préparés, correspondent à cette deuxième possibilité. Cette réaction de dimérisation se caractérise par la formation d'un cyclobutane et, de ce fait, induit le pontage entre les chaînes macromoléculaires.

Si la photoréactivité de ces groupes photosensibles est effective, elle peut cependant être accentuée en utilisant des photosensibilisateurs. Leur rôle est d'étendre le domaine spectral des groupes photosensibles et d'augmenter ainsi la quantité d'énergie lumineuse utile reçue par ces derniers.

Dans le souci d'optimiser la photosensibilité de nos polymères, nous avons envisagé l'utilisation de tels composés. Les photosensibilisateurs les plus efficaces (benzophénone, cétone de Michler, N-méthyl2benzoylβnaphtathiazoline) ont été testés lors de précédents travaux (12). Utilisés dans les conditions habituelles (ajouter en masse dans le polymère), ceux-ci se sont avérés inefficaces. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, nous sommes partis de l'hypothèse qui associe l'inefficacité des photosensibilisateurs à l'incompatibilité des polysiloxanes avec les composés organiques. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons regardé quelle pourrait être l'efficacité de photosensibilisateurs fixés sur une chaîne macromoléculaire.

L'ensemble de ces travaux sera discuté en trois parties.

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse des polysiloxanes. Leur modification chimique en vue de les rendre photosensibles, fera l'objet du second chapitre où nous détaillerons à la fois la synthèse des groupes photosensibles mais aussi la méthode de préparation des polymères photosensibles. Le dernier chapitre a trait à l'étude photochimique des polysiloxanes préparés.

-=oooOooo=-

1) C.J. MALM, C.R. FORDYCE
Brevet U.S. 1973 493 (1934)

2) C.F.H. ALLEN, J.A. VAN ALLAN
Brevet U.S. 2 566 302 (1951)

3) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. VAN DEUSEN, J.F. WRIGHT
J. of Appl. Poly. Sci., 2, 302 (1959)

4) A. MURAY
Brevet U.S. 1 965 710 (1934)

5) F.C. DE SCHRYWER
Makromol. Chem. 3 85 (1979)

6) J. KOSAR
Light Sensitive Syst., Wiley New York (1965)

7) R.E. KAY, E.R. WALWICK
J. Phy. Chem. 68, 1896 (1964)

8) M. TSUDA, S. OIKAWA
Photogr. Sci. and Eng., 23, 290 (1979)

9) H. TANAKA, Y. SATO
J. Polym. Sci. A1, 10, 3279 (1972)

10) Convention C.N.E.T./U.S.T.L.
n° 81 9B 49100 790 9L 45 BCW/LAB, 81/PE/0320

11) M. LEFORT
Colloque Rueil Malmaison (1982)

12) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1983)

CHAPITRE I

-=oooOooo=-

SYNTHESE DE POLYSILOXANES de type $MD_xD'_yM$

-=oooOooo=-

1 - INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre consacré à la synthèse de copolymères siloxanes, nous présenterons tout d'abord à travers un rappel bibliographique quelles sont les principales méthodes de préparation de ces polymères. Nous évoquerons également et brièvement l'influence de certains paramètres opératoires sur les caractéristiques physicochimiques de la chaîne macromoléculaire.

Dans le cas qui nous occupe, nous avons choisi de synthétiser nos polysiloxanes à partir d'une catalyse acide. La raison de ce choix sera évoquée.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à déterminer par différentes méthodes d'analyse telles que la chromatographie phase gel, la viscosimétrie, la grandeur de paramètres à partir desquels nous pourrons prévoir et fixer le pourcentage de modification de groupements latéraux de la chaîne et ce, afin d'obtenir les propriétés photosensibles recherchées.

2 - SYNTHESE DE POLYSILOXANES LINEAIRES

2-1 HISTORIQUE

C'est à FRIEDEL, LADENBOURG et CRAFTS que nous devons les premières synthèses de polyalkylsiloxanes (1). Cependant, il fallut attendre le début du siècle et les travaux de KIPPING pour expliquer la structure de ces polymères (2,3).

Les résultats obtenus lors des synthèses ont amené KIPPING à considérer que la réactivité du groupe Si-O-Si est différente de celui constitué par l'enchaînement C-O-C et que par ailleurs ce motif Si-O-Si connait en présence d'un acide ou d'une base, une rupture de la liaison Si-O, suivie d'une recombinaison. Il fut en quelque sorte le premier à constater l'effet catalytique des acides et des bases dans le processus de polymérisation des siloxanes.

2-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA SYNTHESE DES POLYSILOXANES.

La synthèse des polysiloxanes, qui se caractérisent par l'enchainement de motif [-SiRR'O-] (R,R' : groupements organofonctionnels) s'opère en deux étapes.

On procède dans un premier temps à l'hydrolyse de chlorosilanes qui donne un mélange d'oligomères cycliques ou linéaires et de polymères linéaires en faible proportion . Dans une seconde phase, ces oligomères ou une fraction d'entre eux mis en présence d'un catalyseur acide ou basique, subissent un réarrangement des liaisons siloxanes pour donner le polymère linéaire.

Ces deux étapes peuvent être envisagées simultanément (4) ou séparément. Dans le deuxième cas de figure, on isole par distillation fractionnée chaque famille d'oligomères. Les oligomères cycliques à quatre unités monomères sont le plus souvent retenus pour la synthèse des polymères.

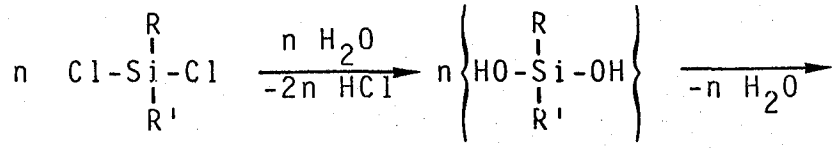
Lorsqu'il s'agit d'une copolymérisation, la redistribution des liaisons siloxanes peut s'envisager selon différents mélanges de précurseurs.

Ainsi on peut considérer la réaction avec :

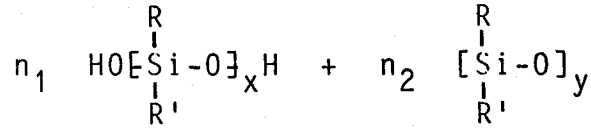
- des oligomères cycliques ou linéaires de nature différente,
- des oligomères cycliques ou linéaires et un homopolymère de nature différente de celle des oligomères.

a) L'hydrolyse de chlorosilanes

Elle s'opère en milieu aqueux. L'action de l'eau sur les chlorosilanes se traduit par la rupture de la liaison Si-Cl en faveur de la liaison Si-OH et par la formation in situ d'acide chlorhydrique qui catalyse cette réaction. L'instabilité des fonctions silanols favorise leur autocondensation pour donner des oligomères cycliques ou linéaires en proportions variables (Equ. 1).



(Equ. 1)



R,R' : groupe organofonctionnel

La proportion de chacune des familles d'oligomères dépend du groupe organofonctionnel fixé sur l'atome de silicium. Elle est également tributaire des conditions opératoires. Ainsi une concentration trop importante d'acide chlorhydrique dans le milieu avantage la formation d'oligosiloxanes linéaires possédant des extrémités silanols.

Par contre, l'emploi d'un solvant polaire et non miscible ou faiblement miscible à l'eau favorise les réactions de condensations intramoléculaires et donc la formation d'oligomères cycliques de bas poids moléculaires. Les solvants tels que l'éther, le THF sont souvent utilisés (5).

Des sels inorganiques hydratés, tels que $FeSO_4$ $7H_2O$, $CuSO_4$ $5H_2O$, Na_2SO_4 $10H_2O$, le silica gel hydraté sont également utilisés (6). Avec ces composés l'hydrolysat du diméthyldichlorosilane contient une faible proportion de siloxanes de faible masse moléculaire.

Dans le cas particulier de l'hydrolyse du méthyldichlorosilane que nous avons abordé, celle-ci doit être menée le plus rapidement possible tout en

maintenant une température voisine de zéro degré afin d'éviter toutes réactions parasites et de conserver intact la liaison Si-H.

b) Polymérisation des oligosiloxanes.

Comme nous l'avons vu précédemment cette réaction nécessite l'intervention d'un acide ou d'une base comme catalyseur.

D'une façon schématique, on peut considérer que la réaction de polymérisation résulte de l'ouverture des oligomères cycliques suivie de la recombinaison aléatoire des liaisons Si-O-Si. En fait, nous verrons que le mécanisme réactionnel selon le type de catalyse correspond à un processus réactionnel plus complexe.

Cependant, quel que soit le processus, cette réaction tend vers un état d'équilibre thermodynamique entre les chaines macromoléculaires cycliques et linéaires (7) qu'on peut représenter de la façon suivante (Equ. 2) :

$$[-R(CH_3)SiO-]_y \leftrightharpoons [-R(CH_3)SiO-]_{y-x} + [R(CH_3)Sio]_x \quad \text{[Equ. 2]}$$

avec $[-R(CH_3)SiO-]_y$ et $[-R(CH_3)SiO-]_{y-x}$ correspondent aux molécules linéaires,

$[R(CH_3)SiO]_x$ correspond aux molécules cycliques.

A cette équation on peut associer une constante dite "constante de cyclisation molaire", telle que :

$$K_x = \frac{[-R(CH_3)SiO-]_{y-x}[R(CH_3)SiO]_x}{[-R(CH_3)SiO-]_y}$$

En admettant qu'à l'état d'équilibre, la longueur des chaines pour la fraction des linéaires correspond à la distribution la plus probables (distribution de Flory) l'expression de K_x peut se réduire à :

$$K_x = [RCH_3SiO]_x/p^x$$

où p est relatif au degré de réaction des groupes fonctionnels dans une chaine de polymère. La dimension de K_x est alors exprimée en mole dm^{-3}.

JACOBSON et STOCKMAYER ont proposé une théorie (8) exprimant K_x sous la forme :

$$K_x = (3/2\pi \langle r_x^2 \rangle)^{3/2} (1/\mathcal{N}_A \sigma_{rx})$$

avec $\mathcal{N}_A$: le nombre d'Avogadro,

σ_{rx} : le nombre de liaison d'un cycle à x unités monomères,

$\langle r_x^2 \rangle$: l'écart quadratique moyen.

Pour la polymérisation en masse ou en solution du polydiméthylsiloxane les valeurs expérimentales de K_x sont comparables à celles déterminées par la relation de JACOBSON et STOCKMAYER pour un nombre d'unité monomère supérieur à 15 (fig. 1) (9).

Si la nature du catalyseur n'influence pas l'équilibre thermodynamique (10), par contre le substituant porté par l'atome de silicium ainsi que la concentration du mélange réactionnel modifient la position de celui-ci.

◊ **Effet de substituant sur K_x**

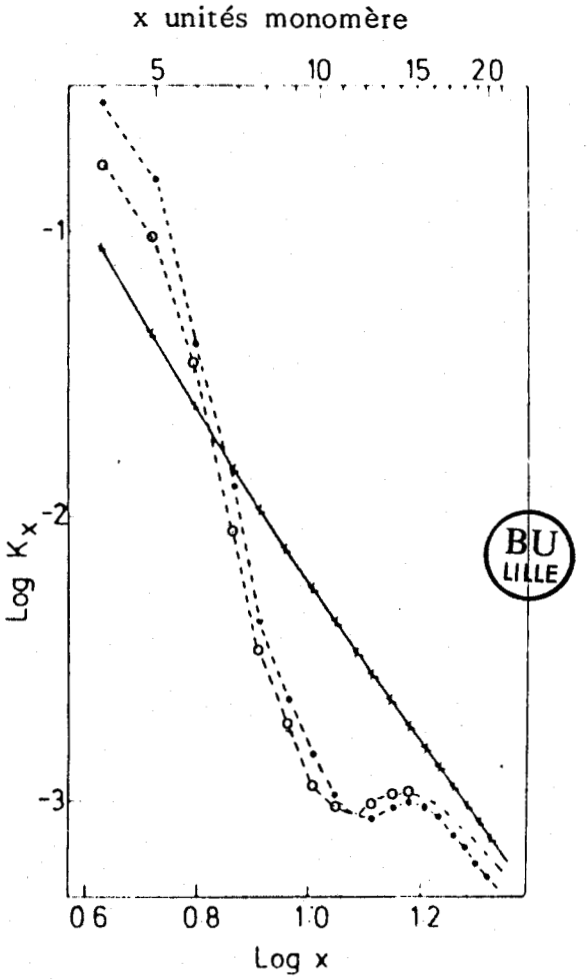
La comparaison de résultats expérimentaux pour des polysiloxanes aussi différents que le polyhydrogénométhylsiloxane, le polydiméthylsiloxane, le polyéthylméthylsiloxane, le polypropylméthylsiloxane et le polyméthyl3,3,3trifluoropropylsiloxane, fait apparaître une variation sensible de la valeur de K_x pour une valeur de x unités monomères données (fig. 2).

Ainsi pour les cycles de 4 et 5 unités monomères, la valeur de K_x décroit pour les substituants R = H, CH_3, CH_3-CH_2, $CH_3CH_2CH_2$, $CF_3CH_2CH_2$. Inversement K_x augmente pour les grands cycles en fonction du volume des substituants.

◊ **Effet de dilution**

L'étude de la polymérisation des polysiloxanes, citée ci-dessus, en fonction du volume de solvant utilisé, montre que la concentration des composés cycliques à l'équilibre varie. Ainsi, la proportion des cycliques augmente rapidement en diluant le milieu réactionnel (fig. 3) jusqu'à atteindre un point critique pour lequel l'équilibre thermodynamique disparait.

Dans le cas, par exemple, du polyméthyl3,3,3trifluoropropylsiloxane avec la cyclohexanone comme solvant, la valeur critique n'est que de 10% en



BU LILLE

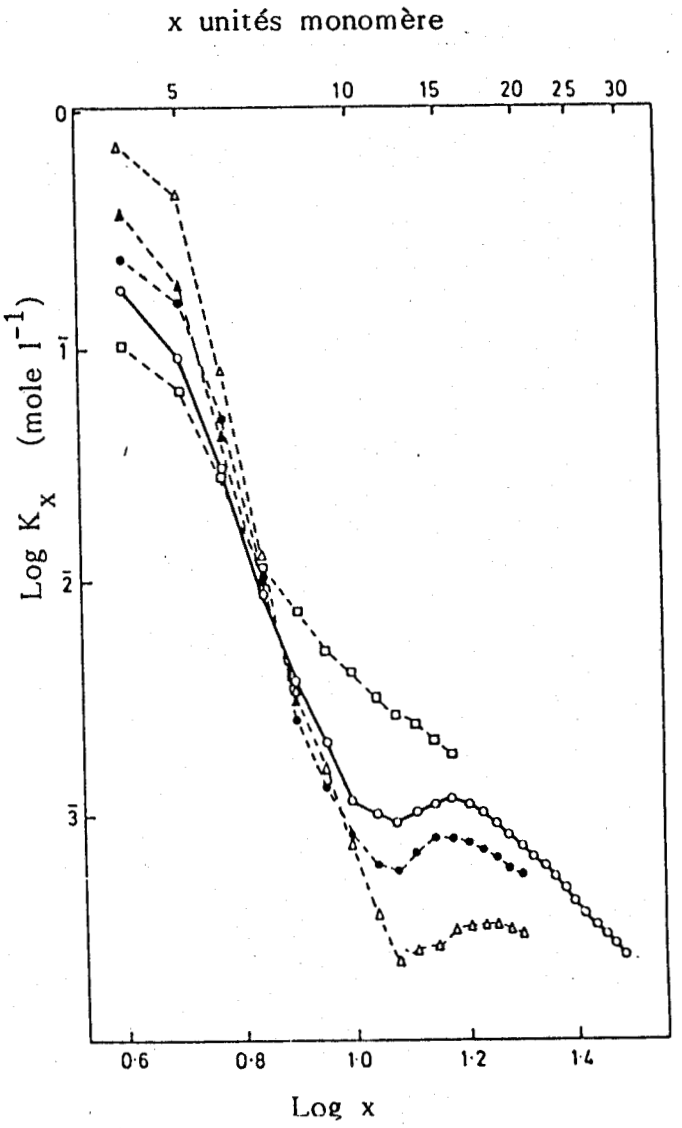
Figure 1

Constante de cyclisation K_x pour les cycles $[(CH_3)_2SiO]_x$ à 283°K

○ en masse

● en solution dans le toluène

× calculées

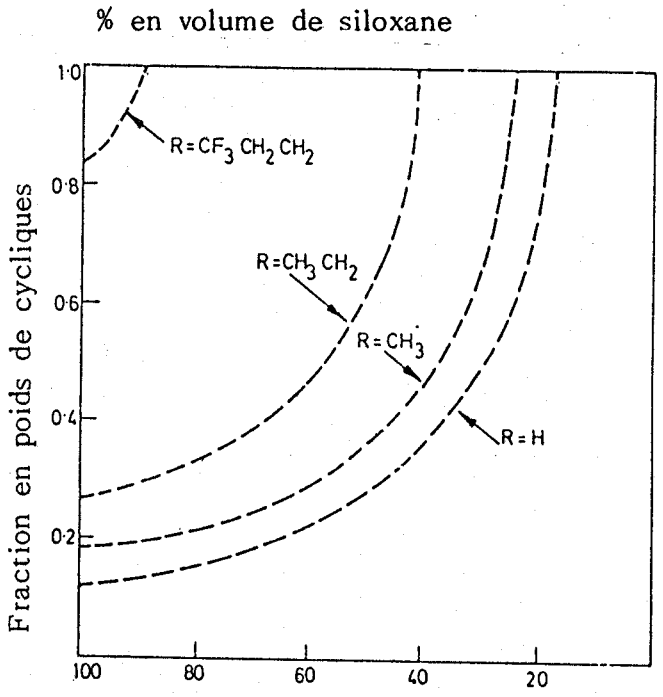


BU LILLE

Figure 2

Constante de cyclisation molaire pour les siloxanes du type $[R(CH_3)SiO]_x$ polymérisés en masse à 273°K pour R = H et 383°K pour R = CH_3, CH_3CH_2, CH_3-CH_2-CH_2, CF_3 CH_2 CH_2

□ R = H
○ CH_3
● CH_3CH_2
▲ $CH_3CH_2CH_2$
△ $CF_3CH_2CH_2$



BU LILLE

Figure 3

Proportion en poids de cycliques $[R(CH_3)SiO]_x$ à l'équilibre dans les polysiloxanes de haut poids moléculaire

à 383°K pour R = CH_3, CH_3CH_2, $CH_3CH_2CH_2$

à 273°K pour R = H

Dans la cyclohexanone pour R = $CF_3CH_2CH_2$

dans le toluène pour R = H, CH_3, CH_3CH_2

volume de solvant.

Dans le cas extrême de la polymérisation sans solvant, la proportion des cycliques peut être selon le cas importante (Tableau I).

Substituant R de $[R(CH_3)SiO]_4$	T° (K)	% en poids des cycliques à l'équilibre			
		x = 3-5	x = 6-18	x = 9-∞*	total
H	273	4,5	3,4	4,6	12,5
CH_3	283	10	3,6	4,7	18,3
$CH_3\ CH_2$	283	17	4,9	3,9	25,8
$CH_3CH_2CH_2$	283	27	**	-	
$CF_3CH_2CH_2$	283	71,1	8,9	2,7	82,7

* cette valeur a été obtenue par extrapolation de la valeur expérimentale K_{18} considérant que K_x est proportionnel à $x^{-2,5}$.

**31% pour R = $CH_3CH_2CH_2$ avec x = 3 - 8.

TABLEAU I

Proportion des cycliques à l'état d'équilibre pour la polymérisation en masse de siloxanes (11).

c) Polymérisation amorcée par des bases.

Cette polymérisation dite anionique est le plus souvent menée en masse ou en solution.

Parmi les catalyseurs les plus actifs et les plus utilisés, on peut citer les hydroxydes (12-14), les alcoolates (15), les phénolates (16), les silanolates, les siloxanolates (17-20), les mercaptides (21), les métaux alcalins, les

ammonium et phosphonium quaternisés (22,23), les organolithiens (24,25), les organosodés (26,27), les organopotassiques (28,29).

Cette liste de catalyseurs est loin d'être exhaustive, mais ce sont ces derniers qui ont fait l'objet d'études détaillées. Ainsi, il a été vérifié que l'activité des hydroxymétaux alcalins et leur siloxanolates pour une polymérisation en masse diminuait rapidement pour la série de cations suivants :

$$Cs > Rb > K > Li \qquad (30)$$

Par ailleurs, il a été observé que les catalyseurs de types R_4NOH et R_4POH se décomposent à une certaine température et libèrent des composés volatils et inertes (31). Ainsi, le tetraméthylammonium hydroxyde se décompose vers 130° C pour donner comme produits de dégradation du méthanol et de la triméthylamine.

Lors d'une polymérisation cet effet thermique peut servir de neutralisation du catalyseur en fin de réaction. De plus, il est possible de procéder à une polymérisation en continue (32).

Hormis l'activité et le comportement de ces catalyseurs lors de la polymérisation, leur concentration dans le milieu réactionnel agit sur le degré de polymérisation. Celui-ci varie de façon inverse par rapport à la concentration en catalyseur (33).

La réactivité du système est également dépendante de la structure des oligomères cycliques (34) et de la nature des substituants de ces derniers.

De même que la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel peut provoquer des réactions de transfert. Dans une certaine mesure, l'eau et plus particulièrement les acides organiques, phénols et hydroquinones, inhibent la réaction de polymérisation.

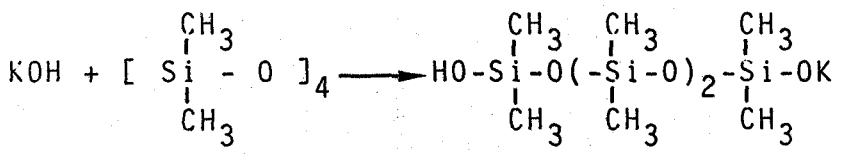
A l'inverse, certains composés tels que les éthers couronnes (35) induisent une augmentation notable de la vitesse de polymérisation. Il en va de même avec l'utilisation de solvants polaires parmi lesquels on peut citer le tétrahydrofurane (36), le diméthylformamide (37), les sulfoxydes (38).

La température, quant à elle, n'a qu'une conséquence cinétique. Elle se choisit en fait pour assurer une durée de réaction raisonnable.

◊ Mécanisme réactionnel

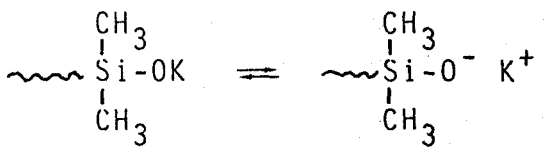
L'un des oligomères ayant fait l'objet d'études assez approfondies est l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4). Sa polymérisation en masse est amorcée

par la potasse à 140° C (39) par attaque du cycle par l'ion OH^-.

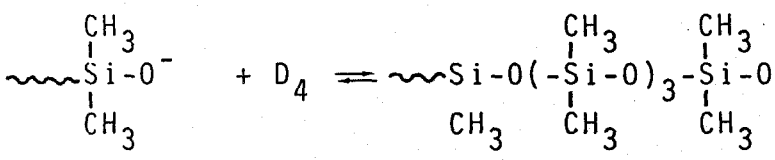


Equ I

L'ordre de la réaction de propagation en fonction de la concentration en potasse est de 0,5. Ce résultat a été interprété par l'existence des équilibres suivant :

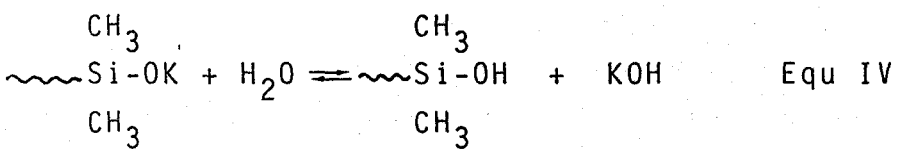


Equ II



Equ III

La propagation s'effectuerait donc uniquement sur les ions libres. La réaction est cependant compliquée par la possibilité de condensation des extrémités silanols formées dans l'équation I (dont l'importance dépend de la température) et par le rôle inhibiteur de l'eau qui peut (ici aussi en fonction de la température) former un complexe d'association inactif avec le silanolate ou provoquer l'hydrolyse de ce dernier.



Equ IV

Les résultats d'études plus récentes n'ont pu être expliqués par ce mécanisme (40). Sans remettre en cause cette explication, il semble néanmoins que le mécanisme soit plus complexe.

d) Polymérisation amorcée par les acides.

C'est une réaction qui s'apparente à une polymérisation de type cationique. Elle a fait l'objet de nombreux travaux notamment avec l'acide sulfurique (41-43).

D'autres acides ont été utilisés, parmi eux on peut citer les acides alkyl et arylsulfonique (44-45), l'acide chlorosulfonique (46), l'acide p. toluènesulfonique (47), l'acide trifluorométhanesulfonique (48). Les acides de LEWIS sont également des catalyseurs de la polymérisation des siloxanes : $AlCl_3$ (49), $FeCl_3$ (50), $SbCl_3$ (51), $TiCl_4$ (52) sont quelques exemples d'acides de LEWIS utilisés lors de synthèses.

Les terres acides sont également utilisées (53). Leur activité catalytique dépend de leur structure et de leur mode d'activation (54).

Enfin, on peut mentionner l'emploi de résines échangeuses d'ions parmi les procédés de synthèse. Ces résines sont du type phénol-formaldéhyde sulfonées (55), styrène divinylbenzène sulfonées (56). Leur caractère insoluble dans le milieu réactionnel induit une réaction hétérogène. L'avantage de ce type de catalyse réside dans la possibilité de séparer le catalyseur du polymère par simple filtration et d'éviter ainsi les problèmes de neutralisation rencontrés en utilisant les acides classiques. La structure de ces résines joue également un grand rôle dans leur activité. Ainsi, le volume de pores spécifiques de ces polymères macroporeux, doit être de préférence supérieur à 0,03 cm^3/g (56).

Comme pour la catalyse basique, la nature des siloxanes ainsi que les contraintes stériques influencent la vitesse de réaction. La température est là encore choisie en fonction du temps de réaction désiré. Cependant, l'accélération de la vitesse de polymérisation est plus importante pour la catalyse acide.

◊ Mécanisme réactionnel

Les premières explications avancées pour expliquer la synthèse du polydiméthylsiloxane en présence d'acide sulfurique, postulaient que le processus de la réaction était du type polycondensation en accord avec le schéma suivant (41) :

$$[(CH_3)_2\ Si\ O]_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HO[Si(CH_3)_2O-]_4SO_3H$$

$$2\ \ HO[-Si(CH_3)_2O-]_4SO_3H \longrightarrow HOSO_3[-Si(CH_3)_2O-]_8SO_3H$$

$$2\ \ HO[-Si(CH_3)_2O-]_4SO_3H \longrightarrow HO[-Si(CH_3)_2O-]_8SO_3H$$

$$HOSO_3[-Si(CH_3)_2O-]_8SO_3H + H_2O \longrightarrow HO[-Si(CH_3)_2-O-]_8SO_3H + H_2SO_4$$

Plus récemment, des études portant sur la polymérisation de l'hexaméthylcyclotrisiloxane D_3 (48) et l'octaméthylcyclotétrasiloxane D_4 (57) en présence d'acide trifluorométhanesulfonique (TfOH), montrent que cette réaction résulte de deux processus complémentaires à savoir la polycondensation mais aussi la polymérisation par ouverture de cycles.

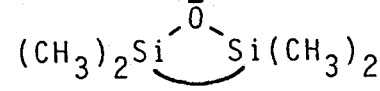
Le schéma réactionnel proposé pour la polymérisation de D_4 est le suivant (57) :

(1) $$[Si(CH_3)_2O]_4 + TfOH \longrightarrow \underset{(I)}{HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}(O\text{-}Si(CH_3)_2)_3\text{-}OTf}$$

(2) $$2(I) + (H^+, xH_2O)TfO^- \longrightarrow \underset{(II)}{TfO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}(O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-})_7OTf} + (H^+\ x+1\ H_2O)TfO^-$$

(x = 0, 1, 2, ...)

(3) $$(II) + TfOH = TfO\text{-}Si(CH_3)_2 \sim\sim Si\text{-}O(Tf)\cdot H\text{-}OTf \;=$$



$$TfO\text{-}Si(CH_3)_2 \sim\sim Si(CH_3)_2\text{-}\overset{+}{O}(Si)(Si)\ TfO^-,\ TfOH$$

L'allongement des chaînes se fait par addition de cyclosiloxanes sur le centre actif (Equ 4) :

(4) $$TfO\text{-}Si(CH_3)_2 \sim\sim Si(CH_3)_2\text{-}\overset{+}{O}(Si)(Si)\ TfO^-,\ TfOH + D_x =$$

$$TfO\text{-}Si(CH_3)_2 \sim\sim Si(CH_3)_2[O\ Si(CH_3)_2]_4\ \overset{+}{O}(Si)(Si)^{\times}\ TfO^-,\ TfOH$$

L'attaque intramoléculaire du centre actif est également possible (Equ 5) : Cette réaction expliquerait la formation des cycles de toutes tailles.

(5) $\sim\sim Si(CH_3)_2-O\sim\sim Si-O^{+}\left(\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right)_x TfO^-, TfOH \rightleftharpoons$

$-Si-O^{+}\left(\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right)_y TfO^-, TfOH + D_x$

La desactivation du centre actif se fait préférentiellement par recombinaison de l'anion triflate avec l'ion oxonium selon l'équation (Equ 6) :

(6)

$TfO-Si(CH_3)_2\sim\sim Si(CH_3)_2-O^{+}\left(\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right) TfO^-, TfOH \rightleftharpoons TfO-Si(CH_3)_2\sim\sim SiOTf + (D_4...HOTf)$

Globalement, cette polymérisation cationique (Equ 3, 4, 5, 6) correspond à une insertion de motif D_x dans une chaîne diester.

Cependant, la formation des chaînes de hauts poids moléculaires ne peut pas être expliquée par le seul mécanisme de polymérisation cationique. Ainsi une polycondensation faisant intervenir des groupements silanols aurait lieu. Ces groupements silanols seraient dus à l'hydrolyse des fonctions ester par un hydrate d'acide $(H^+, xH_2O)\ TfO^-$ (avec x grand) (Equ 7) :

(7) $TfO-Si(CH_3)_2\sim\sim Si(CH_3)_2-OTf + (H^+, xH_2O)\ TfO^- \rightleftharpoons$

$TfO-Si(CH_3)_2\sim\sim Si(CH_3)_2-OH + 2(H^+, \frac{x-1}{2} H_2O)\ TfO^-$

L'obtention d'un silanol ω ester par hydrolyse favorise la réaction d'hétérocondensation et de ce fait, la formation des chaînes de hauts poids moléculaires (Equ 8) :

(8) $TfOSi(CH_3)_2 \overset{x}{\sim\sim} Si(CH_3)_2-OH + TfOSi(CH_3)_2 \overset{y}{\sim\sim} SiOTf \rightleftharpoons$

$TfO-Si(CH_3)_2 \overset{x+y}{\sim\sim} Si(CH_3)_2-OTf + TfOH$

2-3 SYNTHESE DE POLYMERES DU TYPE $MD_xD'_yM$

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, le procédé adopté pour préparer nos polymères photosensibles, nécessite la synthèse préalable de polysiloxanes portant le long de la chaîne macromoléculaire, des motifs Si-H. Etant donné la très grande instabilité de cette fonction en milieu basique (28), nous avons donc choisi la catalyse acide (on relève cependant dans la littérature quelques publications qui font mention de l'utilisation de catalyseurs basiques pour ce genre de polymères (58, 59).

Cette réaction s'effectue sans solvant avec comme catalyseur, une résine macroporeuse sulfonée.

Compte tenu de la réactivité peu différente des unités siloxanes mis en jeu vis à vis du catalyseur, on peut considérer que les polymères obtenus présentent une répartition statistique des motifs D et D'. Certains auteurs ont d'ailleurs vérifié cette hypothèse en faisant une étude R.M.N. du ^{29}Si de copolysiloxanes (60, 61).

a) Nomenclature employée

Pour identifier une unité siloxane la règle veut qu'on emploie l'un des quatre symboles suivants :

Symbole	Motif	Unité
M	monofonctionnel	RR'R''Si-O
D	difonctionnel	O-RR'Si-O
T	trifonctionnel	ORSi-O | O
Q	tétrafonctionnel	O | O-Si-O | O

On attribue souvent dans la littérature le symbole D pour le motif diméthylsiloxane $[(CH_3)_2SiO]$, D' pour le motif hydrogénométhylsiloxane $[H(CH_3)SiO]$, M pour le motif triméthylsiloxane.

Dans le cadre de notre étude, nous avons adopté cet usage.

b) Réaction de polymérisation

◊ Composition du mélange réactionnel

Les deux paramètres fondamentaux qui nous intéressent pour l'étude photochimique de nos polymères envisagée ultérieurement, sont la masse moléculaire et le taux de motifs Si-H et donc le taux de groupes photosensibles répartis le long de la chaîne macromoléculaire.

Pour contrôler ces deux paramètres, il nous faut en fonction du polymère recherché, ajuster la proportion des motifs D et D' ainsi que celle du motif M qu'on nomme "agent de bout de chaîne" et qui, comme son nom l'indique, sert à contrôler la longueur des chaînes. La préparation du mélange réactionnel peut s'envisager de deux façons :

- la première, qui met en présence du D_4 et D'_4 (oligomères cycliques à quatre unités) et du M_2 (hexaméthydisiloxane),

- la seconde, qui utilise du D_4, un homopolymère linéaire à motifs D', bloque en bout de chaîne par des motifs M et du M_2, si nécessaire.

Devant les difficultés rencontrées pour synthétiser le D'_4 à partir de l'hydrolyse du méthyldichlorosilane, nous avons abordé la polymérisation par la seconde méthode.

◊ Nature du catalyseur

C'est une silice poreuse enrobée d'un polymère sulfoné commercialisée sous le nom de SPHEROSIL. Sa proportion dans le milieu réactionnel est de 2 g pour 100 g de mélange.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- concentration en ions H^+, 0,6 meq/g,
- le volume des pores spécifiques déterminé à l'aide d'un porosimètre à mercure est de 0,7 cm^3/g.

◊ **Mode opératoire**

Tous nos polymères ont été synthétisés de la même façon. Pour cette raison et à titre d'exemple, nous ne détaillerons l'évolution de la réaction que pour un seul de ces polymères.

Ainsi, pour obtenir un polysiloxane de masse Mn = 20 000, avec 2% en motif Si-H, la proportion des précurseurs pour 100 g de charge est de :

- 97,5 g de D_4
- 1,72 g d'homopolymère à motif D' (35 motifs par chaîne),
- 0,73 g de M_2

Le mélange réactionnel est introduit dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation mécanique. La température du système est alors portée à 60° C, après quoi, le catalyseur est ajouté au milieu.

Pour contrôler l'évolution de la réaction, on suit la variation de l'indice de réfraction du mélange. Lorsque celui-ci reste constant, on prolonge la réaction pendant encore deux heures à la même température et sous agitation. A cet instant, on considère que l'équilibre thermodynamique est atteint et que par conséquent, la réaction peut être arrêtée.

On procède alors à la séparation du catalyseur par filtration. Le polymérisat est ensuite distillé sous pression réduite à 180° C.

- **Séparation du catalyseur**

Le fait que le catalyseur soit insoluble dans le mélange est un avantage tout à fait relatif pour la filtration. En effet, lorsque le milieu est très visqueux comme c'est le cas présentement, les méthodes de filtration classiques telles que celles sur verre fritté,sur büschner sont très lentes, voire impossibles.

Dans ce cas, la dilution s'impose pour résoudre le problème. Cette technique a donc été essayée. Elle aboutit tout naturellement à un résultat favorable quant à la filtration. Malheureusement, après caractérisation du polymère, on s'aperçoit que la masse moléculaire a varié par rapport au même polymère filtré sans être dilué (voir tableau II).

Ce résultat peut s'expliquer par le déplacement de l'équilibre thermodynamique dû à l'effet de dilution, dont nous avons évoqué précédemment les conséquences, et qui entraîne donc une diminution de la concentration en polymère linéaire.

Polymère	M_W	η en (cP)
IV	106 000	32 300
IV bis	110 300	40 400

TABLEAU II

Effet de dilution sur la masse moléculaire d'un polymère

IV bis : filtration sans dilution
IV : filtration après dilution.

Nous avons tenté également la séparation par centrifugation. Cette méthode est rapide. Cependant, la séparation n'est pas totale.

En fait, la seule méthode qui nous ait donné satisfaction est la filtration en compression sur membrane de téflon.

- Distillation du polymérisat

Pour séparer les oligomères de bas poids moléculaires du polymère, on procède à une dévolatilisation sous vide poussé à une température voisine de 180° C.

Pour cela, nous avons utilisé un montage classique (ballon + agitation mécanique, col de cygne). De cette manière, on extrait environ 12% d'oligomères. On constate cependant sur les chromatogrammes G.P.C. qu'il reste une fraction de ces oligomères dans le polymère. Là encore, la viscosité du milieu pose des problèmes et rend inadéquate la méthode de dévolatilisation retenue.

2-4 CARACTERISATION DES POLYMERES

a) Mesure de la masse moléculaire

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie par

perméation de gel sur quatre colonnes ultrastyragel Waters (10^5, 10^4, 10^3, 500 Å) montées sur un appareil Waters Associates Model.

La source de détection est un réfractomètre différentiel.

Tous les enregistrements ont été faits à température ambiante (chromatogramme - figure 4).

La concentration des échantillons est de 0,3% en poids de polymère dans le toluène.

Le débit utilisé est de 1,5 ml/mn. A ce débit, les perturbations ont une valeur minimum (62).

La similitude des courbes Log M_{pic} = f (volume d'élution) entre les polysiloxanes et le polystyrène (63) rend possible l'utilisation de ces derniers pour étalonner les colonnes avec le toluène comme solvant.

La valeur des masses moléculaires en nombre et en poids calculée à partir des chromatogrammes de chaque polymère apparaît dans le Tableau III.

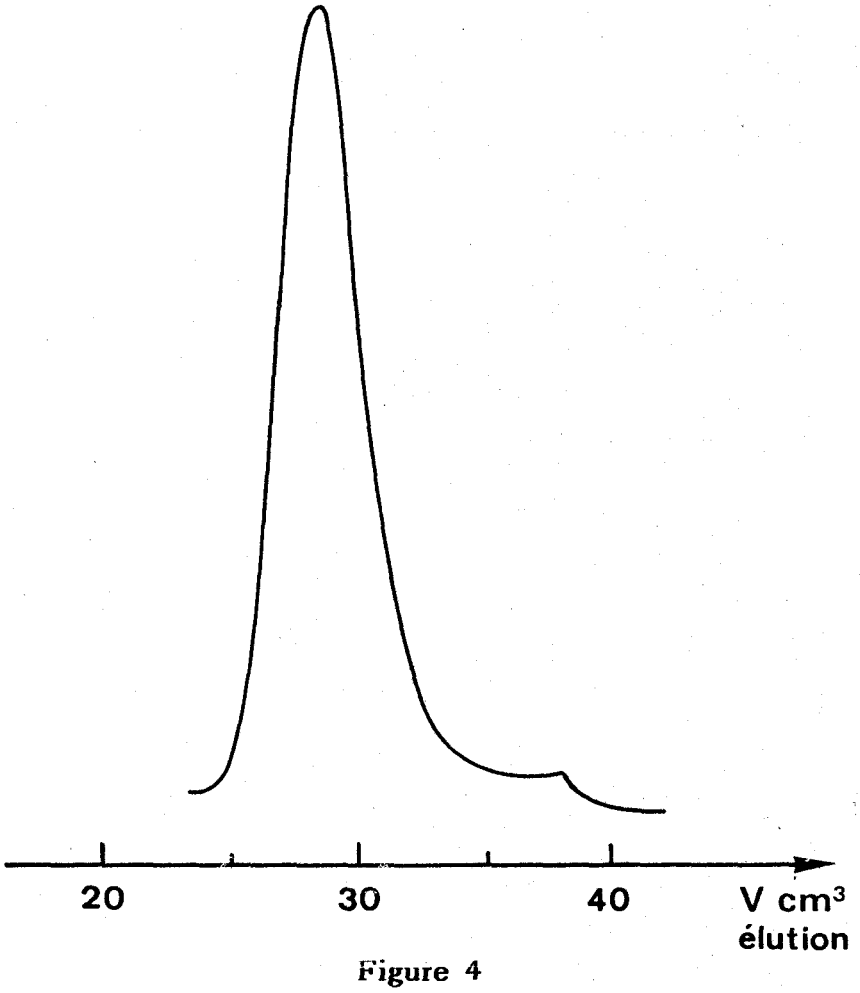


Figure 4

Chromatogramme G.P.C. d'un polisiloxane de type $MD_xD'_yM$

Polymère	M_n théorique	M_n calculé	M_w	I.P.
I	20 000	9 200	31 400	3,4
II	40 000	23 500	66 000	2,8
III	50 000	30 300	105 000	3,5
IV	70 000	33 700	106 000	3,2
V	20 000	10 100	29 400	2,9
VI	30 000	16 200	56 200	3,4

Tableau III

Masse moléculaire moyenne en nombre M_n, en poids M_w des polysiloxanes.

Les polymères de I à IV ont une proportion théorique de 2% en motif D'. Pour les polymères V et VI, la proportion est de 10%.

On constate d'après le Tableau III que la valeur du M_n calculée ne correspond pas au M_n théorique à partir duquel nous avons déterminé la proportion des différents motifs de la chaîne ainsi que la quantité d'agent de bout de chaîne nécessaire. Pour tous les polymères, le rapport des deux valeurs est proche de deux.

Pour expliquer cette observation, on peut considérer que le polymère contient une quantité de chaînes macromoléculaires plus courtes que celles attendues pour une quantité d'agents de bout de chaîne donnée. De ce fait, certaines chaînes macromoléculaires seraient donc terminées par des fonctions silanols.

b) Mesure du taux de Si-H

Les principales méthodes connues sont le dosage par potentiométrie et celui par volumétrie.

◊ **Dosage par potentiométrie**

On fait réagir au préalable une quantité donnée de polymère avec une solution d'acétate mercurique dans le méthanol. La réaction du motif Si-H avec l'acétate mercurique libère ainsi de l'acide acétique (Equ I). Celui-ci est alors dosé avec de la potasse alcoolique (64).

Equ I

$$\sim\sim Si\text{-}H + 2Hg(O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3)_2 + CH_3OH \longrightarrow \sim\sim Si\text{-}O\text{-}CH_3 + Hg_2(O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3)_2 + 2CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OH$$

Ce dosage necessite des précautions particulières dues à l'instabilité de l'acétate mercurique dans l'alcool. Il faut donc procéder à des essais à blanc avant et après le dosage de l'échantillon (65).

◊ **Dosage par volumétrie**

Le principe de la méthode est simple : il consiste à mesurer le volume d'hydrogène dégagé lorsqu'on met en présence une masse donnée de polymère avec une solution de potasse alcoolique. La réaction d'oxydo-réduction est la suivante (Equ II) :

Equ II

$$O\text{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}H + KOH \longrightarrow \overset{\uparrow}{H_2} + \text{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}OK$$

La mesure s'effectue à l'aide du montage comprenant une colonne à mercure en U graduée et un réacteur fermé relié à la colonne (figure 5).

La simplicité et la rapidité de la mesure expliquent pourquoi nous avons déterminé le taux de Si-H des polymères avec cette méthode. De plus, la précision des mesures estimées à 5% est du même ordre de grandeur que celle obtenue par dosage potentiométrique.

- **Mode opératoire**

Dans un réacteur contenant une solution de potasse à 5% dans le butanol, on injecte une quantité connue de polymère. Cette injection provoque un dégagement d'hydrogène dont on mesure le volume à l'aide d'une colonne à mercure (figure 5). Etant donné le caractère exothermique de la réaction,

on attend environ 30 mn après l'injection pour relever le volume d'hydrogène dégagé.

- **Calcul du taux de Si-H**

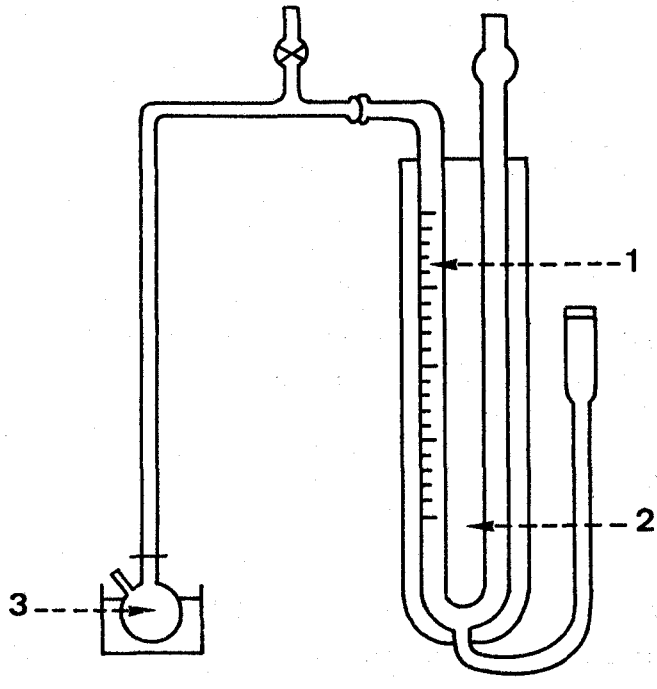
Le calcul s'effectue à partir de la relation des gazs parfaits en considérant la solution du milieu réactionnel comme idéale. On exprime alors le pourcentage de Si-H avec la relation suivante :

$$\% \text{ Si-H} = \frac{(P-P_v) \times 273 \times 1 \times (V_d - V_i)}{760 \times (273 + \theta_e^\circ) \times 22400 \times m_i} \times 100$$

L'unité est l'atome g d'hydrogène pour 100 g de polymère avec :

P = pression atmosphérique
P_v = tension de vapeur du butanol en solution
V_d = volume d'hydrogène dégagé
V_i = volume de polymère injecté
θ_e = température à l'équilibre
m_i = masse de l'échantillon injecté.

Le % de Si-H ainsi déterminé pour chaque polymère figure dans le Tableau V



1 - colonne de mercure
2 - Enceinte thermostatée
3 - réacteur (KOH + alcool)

Figure 5
Montage correspondant au dosage par volumétrie

c) Mesure de la viscosité

Elle est mesurée à l'aide d'un Rotovisco RV 100 HERAEUS.
Le rhéogramme de chaque polymère montre que nous sommes en présence de composés ayant un comportement de type newtonien dans le domaine de vitesse exploré soit 0 à 100 s^{-1}.

Le tableau IV regroupe l'ensemble des valeurs calculées à partir des rhéogrammes de chaque polymère. La température de mesure est de 25°C.

Polymère	M_w	η (en cP)
I	31 400	850
II	66 000	7 030
III	105 000	30 000
IV	106 000	32 300
V	29 400	750
VI	56 200	2 540

TABLEAU IV

Viscosité des polymères en fonction du M_w

On constate que pour un même % de Si-H (les polymères de I à IV) la viscosité augmente très rapidement avec la masse moléculaire. Les polymères restent néanmoins liquides.

d) Tableau récapitulatif

Dans ce tableau, figurent toutes les valeurs de chaque paramètre que nous avons suivi soit par G.P.C., par dosage volumétrique ou par viscosimétrie.

Polymère	M_n	M_w	η (en cP)	% Si-H en g/100g de polymère
I	9 200	31 400	850	0,028
II	23 500	66 000	7030	0,028
III	30 300	105 000	30 000	0,027
IV	33 700	106 000	32 300	0,028
V	10 100	29 400	750	0,13
VI	16 200	56 200	2 540	0,138

BU LILLE

TABLEAU V

Ensemble des paramètres des polysiloxanes synthétisés

2-5 IDENTIFICATION DES POLYMERES PAR SPECTROSCOPIE

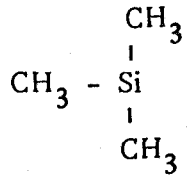
La similitude dans le comportement spectroscopique de nos polymères, simplifie cette étude. Seule, l'intensité de certains pics varie légèrement. Pour cette raison, on ne citera qu'une seule interprétation.

a) Spectroscopie infrarouge

Le spectre est obtenu à partir d'un film de polymère déposé sur une pastille KBr (figure 6). Les bandes de vibrations caractéristiques de la structure du polymère sont les suivantes :

Si-O-Si bande large et intense entre 1000 et 1100 cm^{-1}

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si \\ | \\ CH_3 \end{array}$$ deux pics à 810 cm^{-1} et 1250 cm^{-1}



fréquence de vibration également à 1250 cm^{-1}

Si-H bande intense à 2160 cm^{-1}

On remarque par ailleurs que la vibration de valence du motif Si-H apparait dans une zone spectrale où aucune autre bande susceptible d'interférer, n'apparaît. Cette position peut être intéressante pour suivre une réaction dès lors qu'elle engage la disparition du motif Si-H. Cette méthode peut être retenue par exemple pour suivre l'avancement d'une réaction d'hydrosilylation. Cette bande de vibration a d'ailleurs été utilisée pour des études quantitatives (64,66,67).

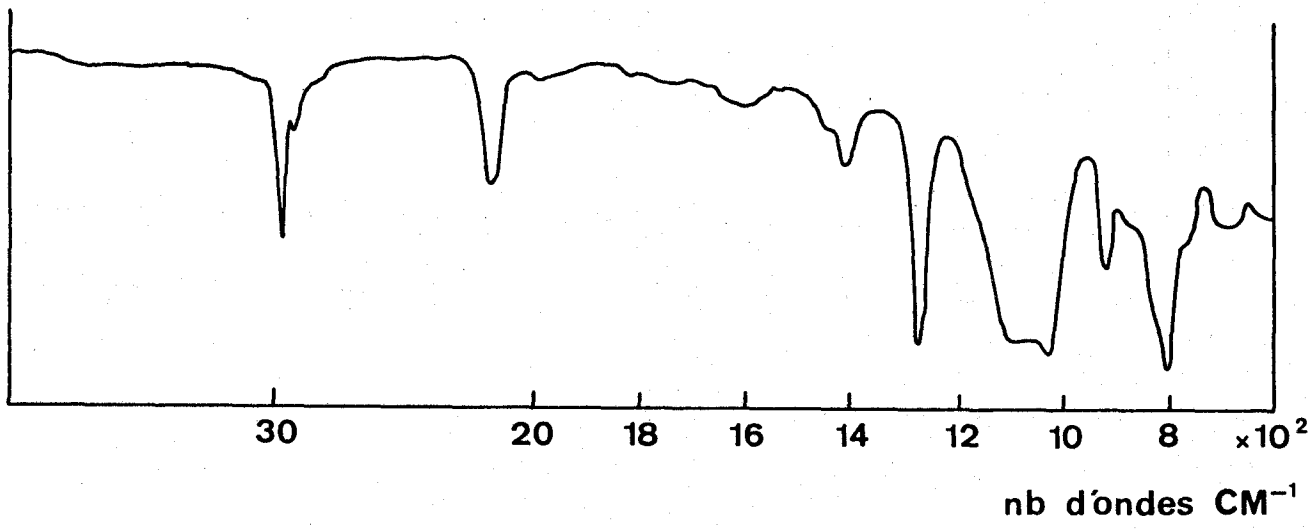


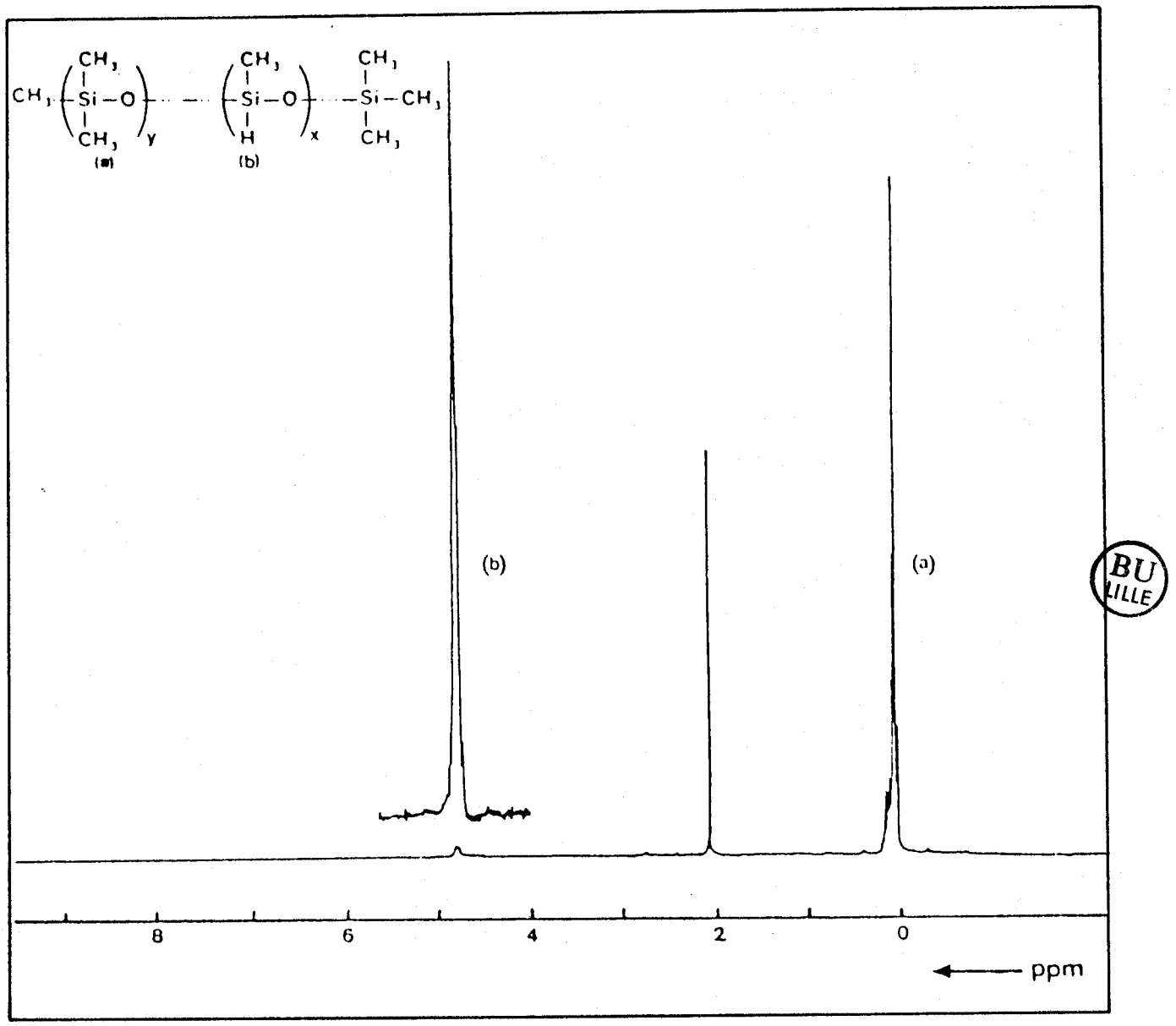
Figure 6

Spectre I.R. d'un polysiloxane du type $MD_xD'_yM$

b) Spectroscopie R.M.N. du proton

Le spectre est obtenu à partir d'une solution de polymère dans le chloroforme deutéré avec comme référence l'acétone. Celui-ci apparaît à la figure 7 .

L'interprétation se limite à l'identification de deux massifs : un singulet vers 0,03 ppm qui correspond aux protons du groupe $Si-CH_3$ et un deuxième singulet vers 4,65 ppm relatif au proton Si-H.



BU LILLE

Figure 7

Spectre R.M.N. d'un polysiloxane $MD_xD'_yM$
60 MHz, solvant chloroforme deutéré, référence acétone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-=oooOooo=-

1) C. FRIEDEL, J.M. CRAFTS
Ann., 136 203 (1865)

2) F.S. KIPPING
Proc. Roy. Soc., A 159, 139 (1937)

3) F.S. KIPPING
J. Chem. Soc., 101, 2138 (1912)

4) Brevet Fr n° 950 582 (1947)

5) D.F. WILCOCK
bid, 68 358 (1946)

6) J.C.E. WRIGHT
Brevet américain 2 452 416 (1944)

7) J.A. SEMLEYN
Ad in Polym. Sci., 21, 41 (1976)

8) H. JACOBSON, W.H. STOCKMAYER
J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950)

9) J.F. BROWN, G.M.J. SLUSARCZUK
J. Am. Chem. Soc., 87, 931 (1965)

10) J.B. CARMICHAEL, R. WINGER
J. Polym. Sci., A 971 (1965)

11) P.V. WRIGHT, J.A. SEMLEYEN
Polymer, 11, 9, 462 (1970)

12) W.A. PICCOLI, G.G. HABERLAND, R.L. MARKER
J. Am. Chem. Soc., 82, 1883 (1960)

13) M. MORTON, M.A. DEISZ, E.E. BOSTICK
J. Polym. Sci., A2, 513 (1964)

14) J.F. BROWN, L.H. VOGT
J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960)

15) Brevet U.S. 2 634 652 (1953) C.A. 47 3415

16) Brevet Brit. 999 125 (1965) C.A. 16506 (1965)

17) Brevet Fr. 1 330 366 (1963) C.A. 59 11743

18) Brevet U.S. 3 481 898 (1969)

19) Brevet Fr. 1 526 205 (1968)

20) Brevet U.S. 3 041 363 (1962) C.A. 57 362

21) Brevet Brit. 1 022 743 (1966) C.A. 64 19821

22) Brevet U.S. 3 041 362 (1962)

23) Brevet U.S. 3 002 951 (1961)

24) Brevet U.S. 3 575 921 (1971)

25) Brevet Fr. 1 481 833 (1967) C.A. 67 33788

26) M. MORTON, E.E. BOSTICK
J. Polym. Sci., 2A 523 (1964)

27) M. MORTON, A. REMBAOUM, E.E. BOSTICK
J. Polym. Sci., 32, 530 (1957)

28) C.L. LEE
J. Organomet. Chem. 6, 620 (1966)

29) T.S. WU, C.A. HUT
J. Orgamet. Chem. 11, 17 (1968)

30) D.T. HURT, R.C. OSTHOFF
J. Am. Chem. Soc. 76, 249 (1954)

31) A.K. GUILBERT, S.W. KANTOR
J. Polym. Sci., 40, 35 (1959)

32) N. KUK
Ind. Engng. Chem. 51, 515 (1959)

33) C.L. LEE, O.K. JOHANSON
J. Polym. Sci. A (1) 4, 3019 (1966)

34) W.T. GRUBB, R.C. OSTOFF
J. Am. Chem. Soc, 76, 5190 (1954)

35) Brevet Fr. 2 353 589 (1976)

36) B. SURYANARAYANAN, B.W. PEAU, K.G. MAYHAN
J. Polym. Sci., Chem. Ed. 12, 1089 (1974)

37) J.B. GENGI, J.A. BETTELHEIM
J. Polym. Sci., A2, 4011 (1964)

38) J.G. MURRAY
Polym. Prép., 6, 163 (1965)

39) W.T. GRUBB, R.C. OSTHOFF
J. Am. Chem. Soc., 77, 1405 (1955)

40) M.G. VORONKOV, V.P. MILESHKEVICH, YU A YUZHELEVSII
The siloxane Bond, consultant bureau - New York et Londres

41) W. PATNODE, D.F. WILCOCK
J.Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946)

42) D.T. HURD
J. Am. Chem. Soc., 77, 2998 (1955)

43) D.W. SCOTT
J. Am. Chem. Soc., 68, 2294 (1946)

44) Brevet U.S. 3 294 725 (1967) C.A. 66 586 (1967)

45) V.N. GRUBER, L.S. MUKHINA
Vysokomol. Soedin, 3 174 (1961)

46) Brevet U.S. 2 464 231 (1949) C.A. 43 8210

47) S. ISHIZUKA, T. AIHARA
J. Chem. Soc. Japan, 59, 1198 (1956)

48) J. CHOJNOWSKI, L. WILCZEK
Makromol. Chem., 180 117 (1979)

49) Brevet Brit. 1952 235 (1966)

50) T.C. KENDRICK
J. Chem. Soc., 2027 (1965)

51) Brevet Japon 5276 (1965) C.A. 65 5557 (1966)

52) K.A. ANDRIANOV, T.V. VESIL'EVA, S.K. KOROTKEVICH
Zh Obshch Khim, 32, 2311 (1962)

53) Brevet Allemand 922 377 (1963)

54) H.F. STEWART
J. Organomet. Chem., 10, 229 (1967)

55) Brevet Fr. 1 281 880 (1962)

56) Brevet Fr. 2 111 629 (1972)

57) J.J. LEBRUN
Thèse de docteur ingénieur Paris VI (1983)

58) Brevet U.S. 3249 585 (1966) C.A. 65 3988 (1966)

59) Brevet Fr. 1 426 591 (1965)

60) R.K. HARRIS, B. KIMBER
J. Chem. Soc. 559 (1974)

61) R.K. HARRIS, B. KIMBER
Appl. Spectro. Reviews 10 (1), 117 (1975)

62) L. LETOT
Thèse de docteur ingénieur Paris (1979)

63) L. MANDIK, A. FOKSOVA, J. FOLTYN
J. Appl. Polym. Sci., 24, 395 (1979)

64) P.J. MADEC
Thèse de doctorat d'Etat Paris VI (1980)

65) E. LEMAITRE
Thèse de doctorat ingénieur Lille (1983)

66) C. PRUD'HOMME
Thèse de docteur ingénieur Strasbourg (1980)

67) K.O. MEYERS, M.L. BYE, E.N. MERRIL
Macromolécules, 13, 1045 (1980)

-=oooOooo=-

CHAPITRE II

-=oooOooo=-

SYNTHESE DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

-=oooOooo=-

1 - INTRODUCTION

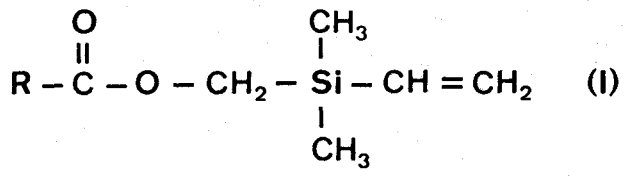
Les polysiloxanes dont la synthèse a été détaillée dans le précédent chapitre, constituent, en fait, l'élément de base à partir duquel nous pouvons préparer les polysiloxanes photosensibles. La modification de la nature chimique des polysiloxanes fera l'objet de ce chapitre.

Dans une première partie, nous présenterons la synthèse et les caractéristiques des groupes photosensibles et photosensibilisateurs capables de participer au processus d'addition sur la chaîne macromoléculaire par la réaction d'hydrosilylation. Nous aborderons ensuite la discussion des conditions expérimentales permettant la fixation correcte et quasi totale des groupes photosensibles et photosensibilisateurs. Enfin, nous présenterons sous la forme de tableaux, les caractéristiques physico-chimiques des polysiloxanes photosensibles.

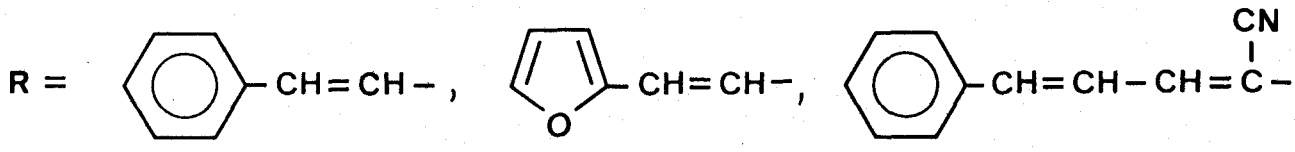
2 - SYNTHESE ET CARACTERISATION des GROUPES PHOTOSENSIBLES

2-1 PRINCIPE

La fixation des groupes photosensibles (acides cinnamique, furacrylique et cyanocinnamylidène acétique) par réaction d'hydrosilylation, ne peut pas être envisagée directement. En effet, la double liaison du motif photosensible serait inévitablement impliquée dans la réaction d'addition et perdrait ainsi toute activité photoréactive (dimérisation 2+2). C'est pourquoi nous avons envisagé leur fixation sous la forme ester suivante :



(I)



Cet ester dispose d'une double liaison supplémentaire qui va permettre sa fixation sur le polymère tout en préservant la double liaison du groupe photosensible.

En effet, la liaison vinyle α siliciée est plus réactive qu'une simple liaison oléfinique (1). De ce fait, la sélectivité de la réaction semble pouvoir être assurée.

Pour obtenir cet ester photosensible (I), nous sommes partis du sel de sodium de l'acide (groupe photosensible) et du chlorométhyldiméthylvinylsilane (IV).

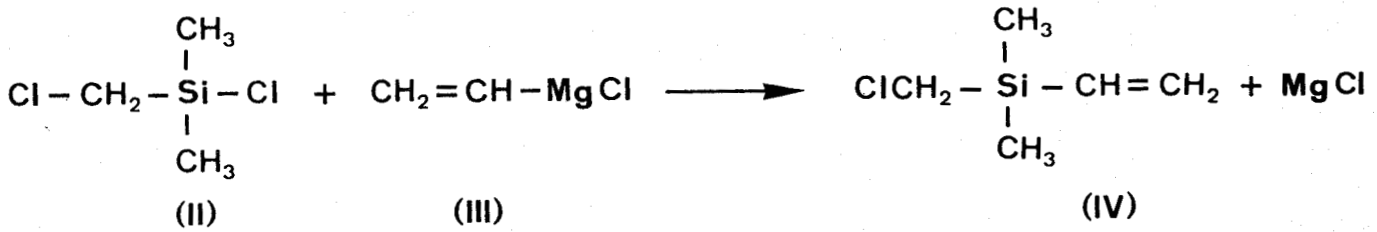
Schéma réactionnel

La synthèse de l'ester s'effectue en deux étapes :

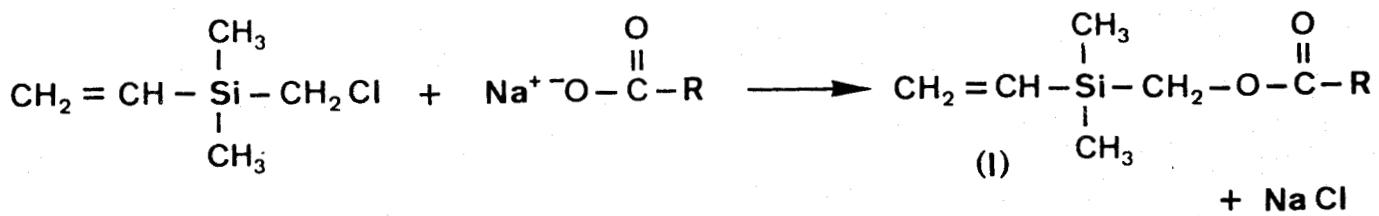
Etape 1 : synthèse du chloromethyldiméthylvinylsilane (IV)
Il s'obtient par réaction du chorure de vinylmagnésium (III) avec le chloromethydimethylchlorosilane (II) (2-7).

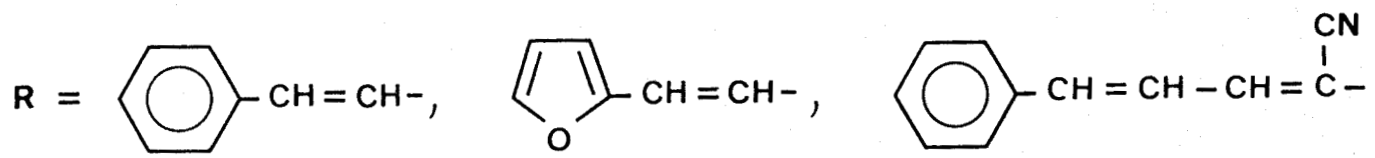
Etape 2 : synthèse du composé (I)
Elle s'opère par une réaction de substitution nucéophile entre le chloromethyldimethylvinysilane (II) et le sel de sodium de l'acide (V) (3).

Etape 1



Etape 2





2-2 SYNTHESE DU (CHLOROMETHYL)DIMETHYLVINYLSILANE

Cette synthèse a été abordée au laboratoire lors de précédents travaux (3). Mais devant le caractère toxique du chlorure de vinyle nous avons

abandonné sa synthèse. Néanmoins, nous avons pu poursuivre ce travail en utilisant ce même composé qui nous a été offert par la société RHONE POULENC.

La distillation du produit brut permet de récupérer un composé liquide incolore dont le point d'ébullition est donné à 119-122° C (4-7).

Identification spectroscopique

◊ **Spectre infra rouge.**

Les bandes caractéristiques du produit qui apparaissent sur le spectre (figure 1) sont reportées dans le tableau I.

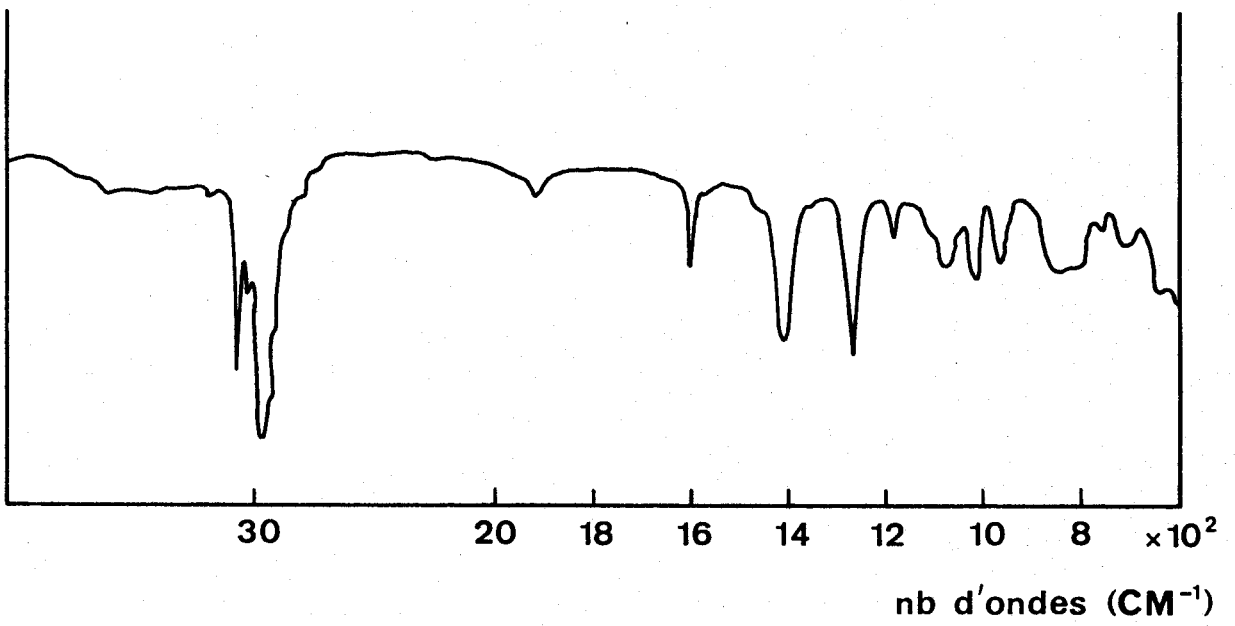


Figure 1
Spectre I.R. du chloromethyldiméthyvinylsilane.

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Motif correspondant (5-7)
3030	
1915	
1600	$Si-CH=CH_2$
1010	
960	
1405	
1255	$Si-(CH_3)_2$
800-850	
1405	
1185	$Si-CH_2Cl$
2980	C-H

Tableau I

Principales bandes de vibration I.R.
du (chlorométhyl)diméthylvinylsilane.

◊ Spectre R.M.N. du proton.

Le spectre est obtenu à partir d'une solution avec le chloroforme deutéré comme solvent et le benzène comme référence.

Il se présente sous la forme de trois massifs (figure 2, tableau II). Deux singulets qui correspondent respectivement à $Si-CH_3$ et $Si-CH_2Cl$ et un multiplet de type ABC relatif aux protons de la liaison vinyle.

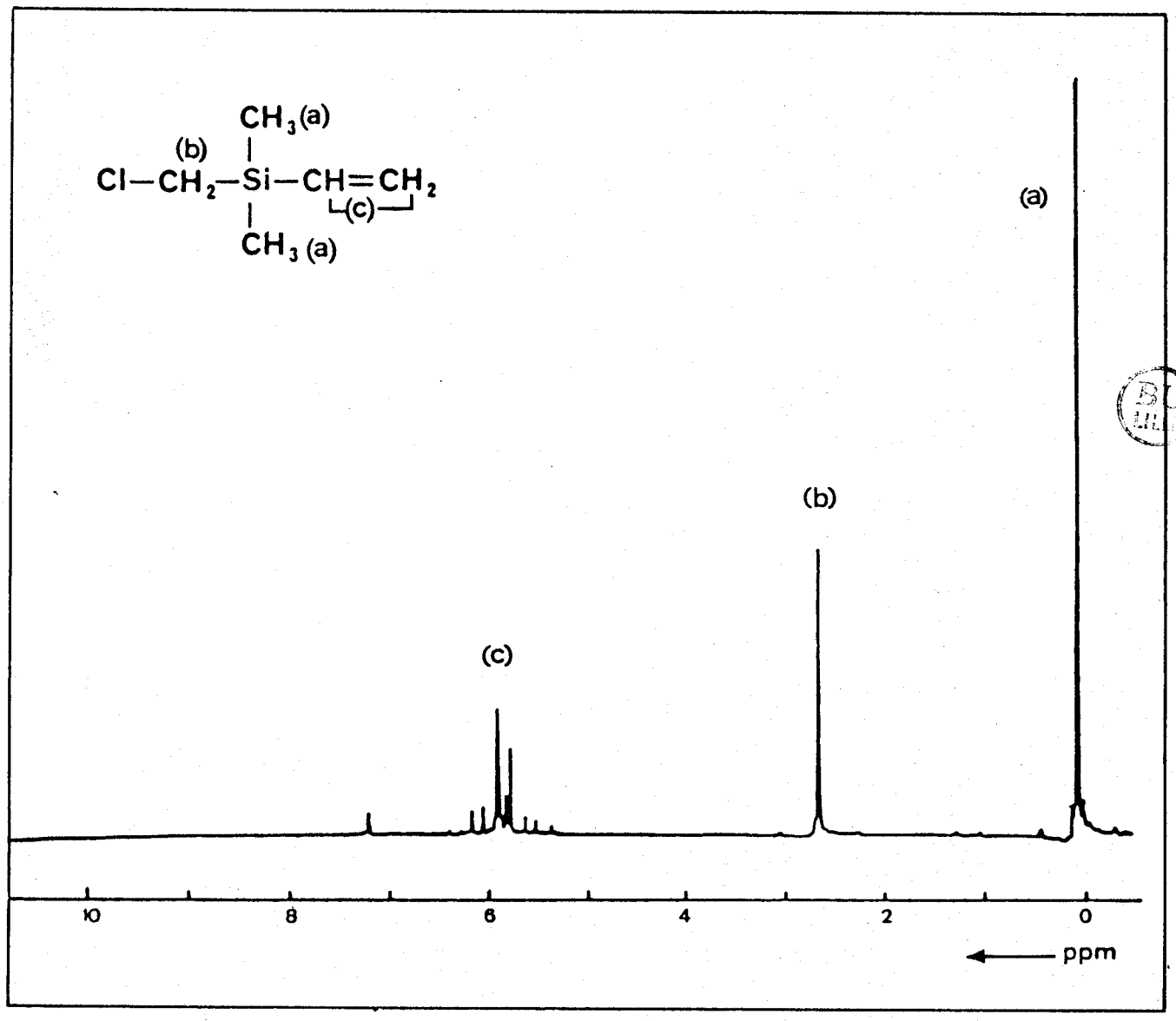


Figure 2

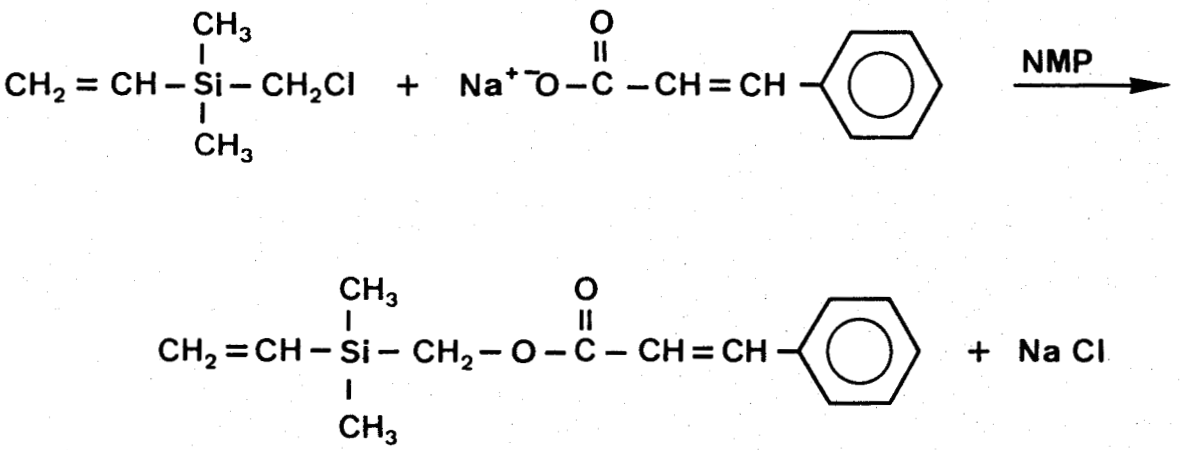
Spectre R.M.N. du proton 60 Mhz du (chlorométhyl)diméthylvinylsilane dans le chloroforme deutéré, référence benzène.

Déplacement (en ppm)	Allure	Intégration	Attribution
0,19	singulet	6	(a)
2,73	singulet	2	(b)
5,6-6,3	multiplet	3	(c)

Tableau II

Déplacements chimiques des protons du (chlorométhyl)diméthylvinylsilane

2-3 SYNTHESE DU (CINNAMOYLOXYMETHYL)DIMETHYLVINYLSILANE



a) Synthèse du cinnamate de sodium (6)

Le sel de sodium est préparé en ajoutant un léger excès d'acide en solution dans le méthanol, à une solution éthanolique de sodium. On ajoute

ensuite de l'éther. Le précipité blanc du cinnamate de sodium est filtré et lavé avec un mélange éther éthanol (95/5).

b) Synthèse de l'ester

◊ Principe

Elle s'opère par réaction de substitution nucléophile entre le sel de l'acide et le chlorométhylsilane correspondant. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée pour préparer des composés silanés insaturés (7-9). Les solvants les plus favorables pour ce type de synthèse sont les solvants aprotiques tels que le diméthylformamide (8), la N-méthylpyrrolidone (7).

Dans le cas qui nous occupe, des essais de mise au point de la synthèse (3) ont permis de constater que la N-méthylpyrrolidone donne de bons résultats.

◊ Mode opératoire

Les réactifs utilisés sont :

- le cinnamate de sodium,
- le chlorométhyldiméthylvinylsilane,
- la N-méthylpyrrolidone : ce solvant est préalablement purifié selon la méthode préconisée par VOGEL (10).

Dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation mécanique, on introduit 0,33 mole de cinnamate sodium et 500 ml de N-méthylpyrrolidone. Le milieu réactionnel est porté à 110° C sous atmosphère inerte. A cette température, on ajoute goutte à goutte 0,35 mole de (chloromethyl)diméthylvinylsilane.

Le milieu réactionnel hétérogène et blanc au départ, devient liquide et foncé au fur et à mesure que se poursuit l'addition. La réaction dure environ quatre heures. Après quoi, on procède à l'évaporation sous pression réduite de la N-méthylpyrrolidone. Le résidu liquide est ensuite filtré. Le précipité est lavé avec de l'éther éthylique.

Après évaporation de l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite. Le groupe photosensible ainsi isolé a un point d'ébullition de 100° C sous 0,1 mm de mercure.

Le rendement moyen de la réaction est de 84%.

c) Caractérisation du (cinnamoyloxymethyl)diméthylvinylsilane.

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

◊ Spectre de masse

La masse de 245 g obtenue à partir du spectre de masse de notre produit (figure 3) est en bonne concordance avec la valeur théorique de 246 g.

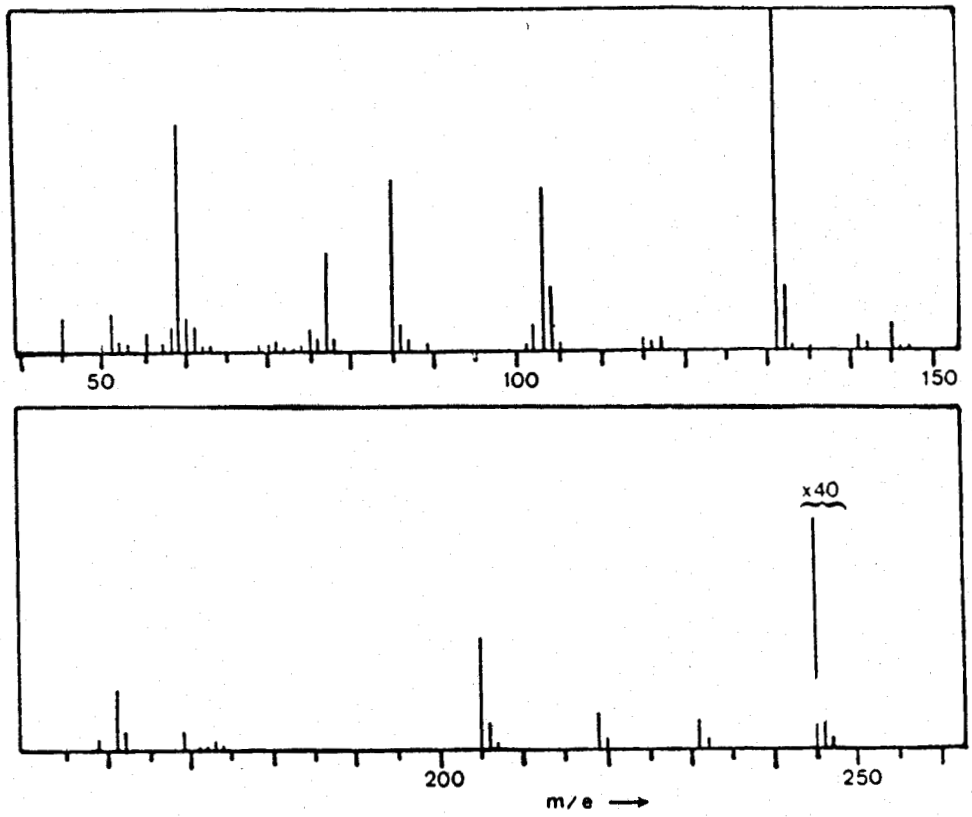


Figure 3

Spectre de masse du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

◊ Spectre infra rouge

Le tableau III regroupe les bandes caractéristiques du spectre infra-rouge (figure 4) du produit synthétisé.

La bande intense à 1710 cm^{-1} confirme la formation de l'ester.

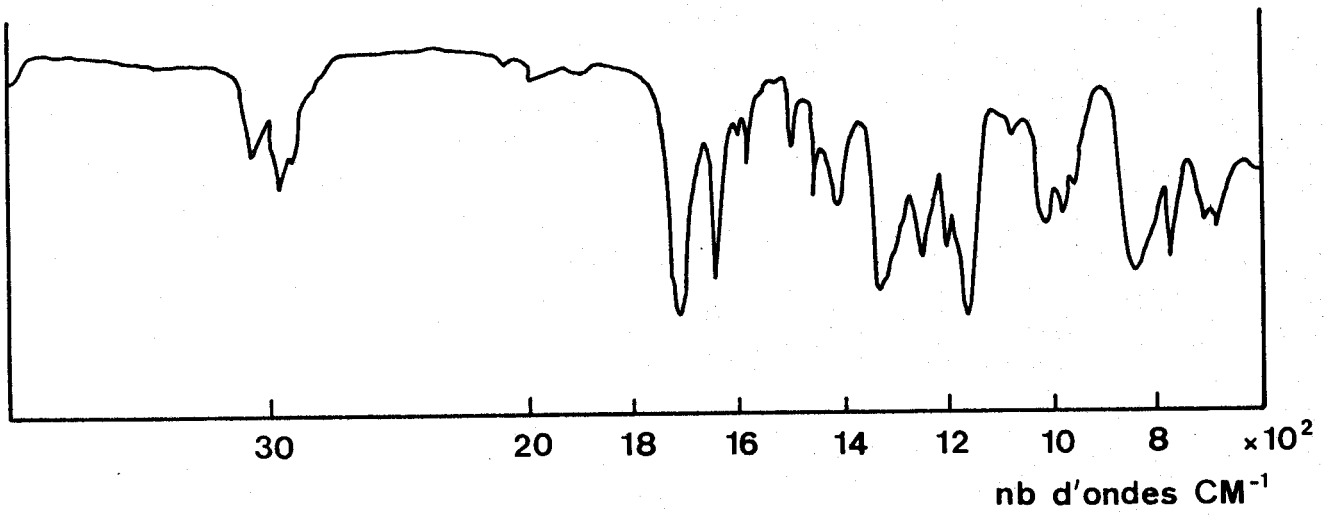


Figure 4

Spectre I.R. du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

BU LILLE

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution (5,9)
3040 - 3060	$Si-CH=CH_2$ CH=CH Ar-H
1710 1255 1160	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O$ conjugué
1640 1580 1500	CH=CH-
1010 840	$Si-CH=CH_2$
1450	$-CH_2-$
1410	$Si-(CH_3)_2$

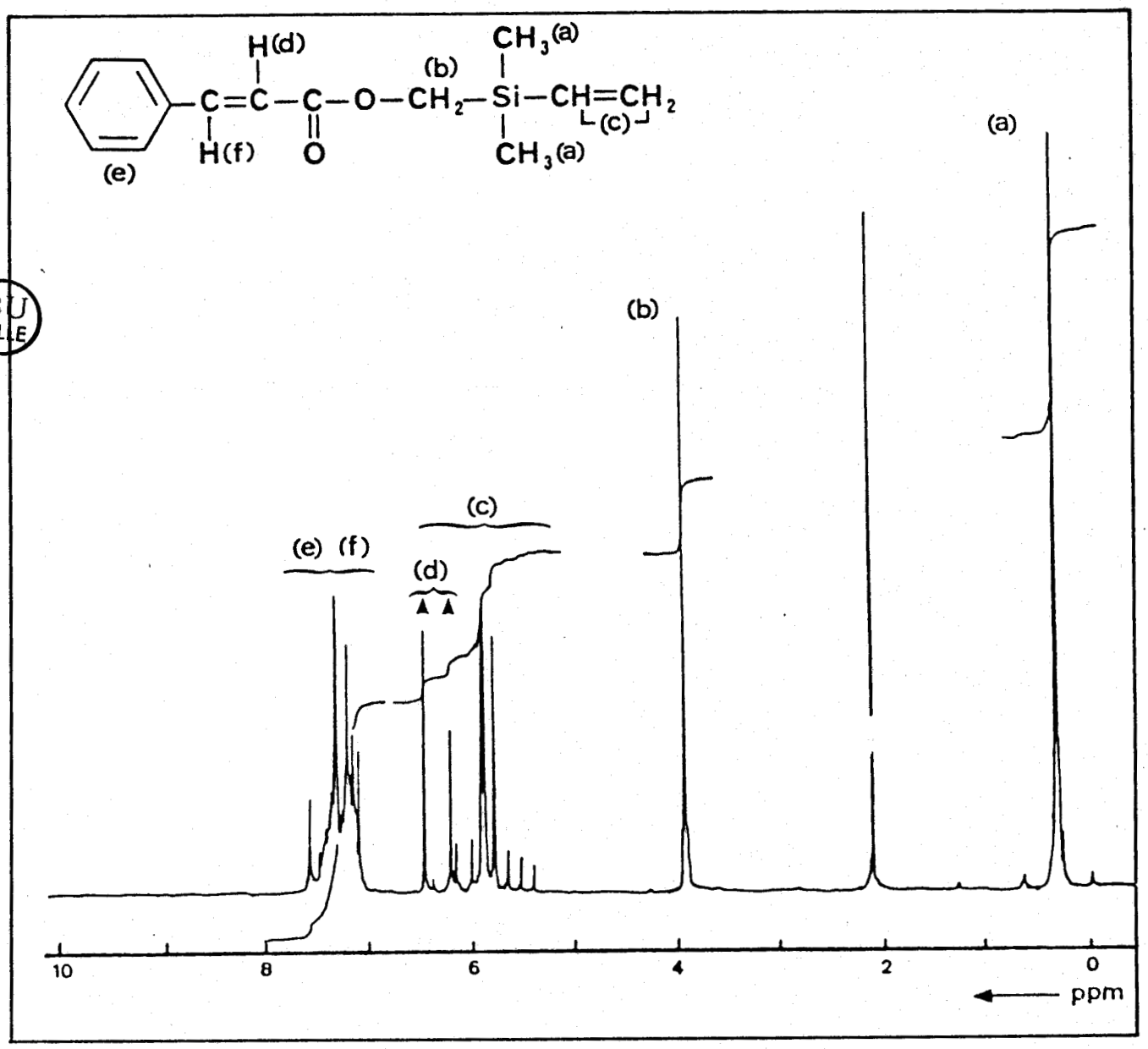
Tableau III

Bandes caractéristiques I.R. du (cinnamo yloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

◊ **Spectre R.M.N. du proton**

Le spectre (figure 5) a été obtenu avec le composé en solution dans l'acétone deutérée et avec l'acétone comme référence.

Les différents déplacements chimiques figurent dans le tableau IV.



BU LILLE

Figure 5

Spectre R.M.N. du cinnamoyloxyméthyldiméthylvinylsilane.

60 Mhz. Solvant : acétone deutérée - référence : acétone.

La R.M.N. confirme également que la réaction a bien eu lieu. En effet, les deux protons du groupe CH_2-Cl du silane dont la fréquence de résonance est à 2,7 ppm, n'apparaissent plus. Par contre on observe un singulet à 3,95 ppm qui leur correspond sous la forme CH_2-O-C(=O) (9).

Déplacements (en ppm)	Intégration	Nature	Attribution
0,15 - 0,2	6	singulet	(a)
3,95	2	singulet	(b)
5,5 - 6,2	3	multiplet	(c)
6,36	1	doublet	(d)
7,35	5	multiplet	(e)
7,6	1	doublet	(f)

Tableau IV

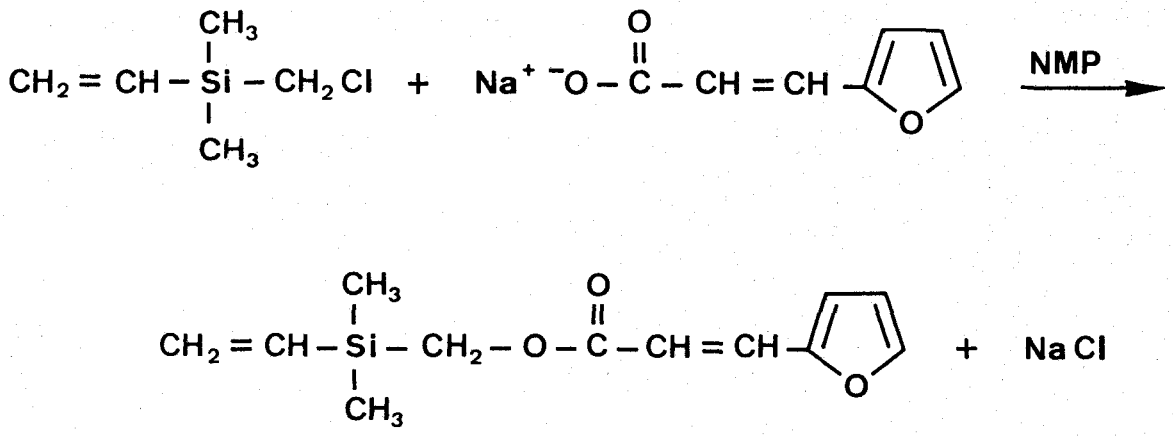
Déplacements chimiques des protons du (cinnamoyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

◊ **Spectre ultra-violet**

Le spectre du produit apparait sous la forme d'un pic large dont le maximum est à $\lambda = 279$ nm avec comme solvant le chloroforme.

Le coefficient d'extinction molaire correspondant au maximum d'absorption, a été déterminé à partir de la relation de Beer-Lambert, en suivant la densité optique en fonction de la concentration en groupes photosensibles. Sa valeur est de $\epsilon = 22\ 000$ l mole^{-1} cm^{-1}.

2-4 SYNTHESE DU (β FURYLACRYLOYLOXYMETHYL)DIMETHYLVINYLSILANE.



a) Synthèse du furacrylate de sodium

Sa préparation est identique à celle du cinnamate de sodium (voir 3a).

b) Synthèse de l'ester

◊ Mode opératoire

Les réactifs utilisés sont :

- le furacrylate de sodium,
- le (chlorométhyl)diméthylvinylsilane,
- la N-methylpyrrolidone.

Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées pour la préparation de l'ester de l'acide cinnamique (voir 3b). Seul le temps de réaction varie. Ainsi, le meilleur rendement (80%) a été obtenu pour une durée de réaction de six heures.

Le composé recueilli après distillation est un liquide faiblement coloré en jaune. Son point d'ébullition est de 89° C sous 0,1 mm de mercure.

c) Caractérisation du (βfurylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

Pour identifier ce composé, nous avons utilisé les mêmes méthodes que précédemment, à savoir, la spectrométrie de masse, la spectroscopie infra-rouge et ultra-violette, la résonance magnétique nucléaire.

◊ Spectre de masse

La masse moléculaire obtenue à partir des résultats expérimentaux, soit 237 g (voir figure 6) correspond à celle du composé recherché.

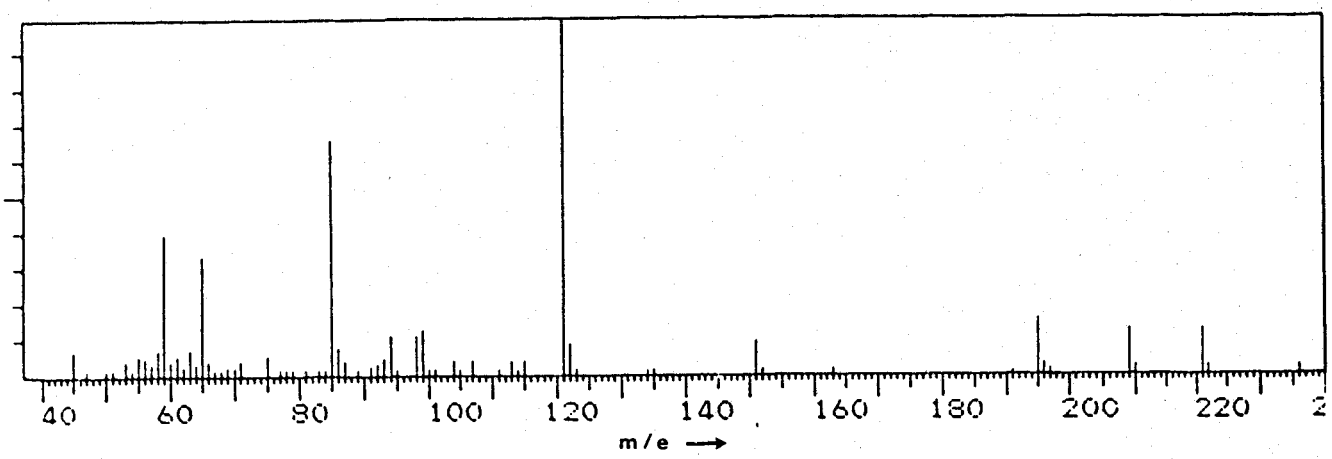
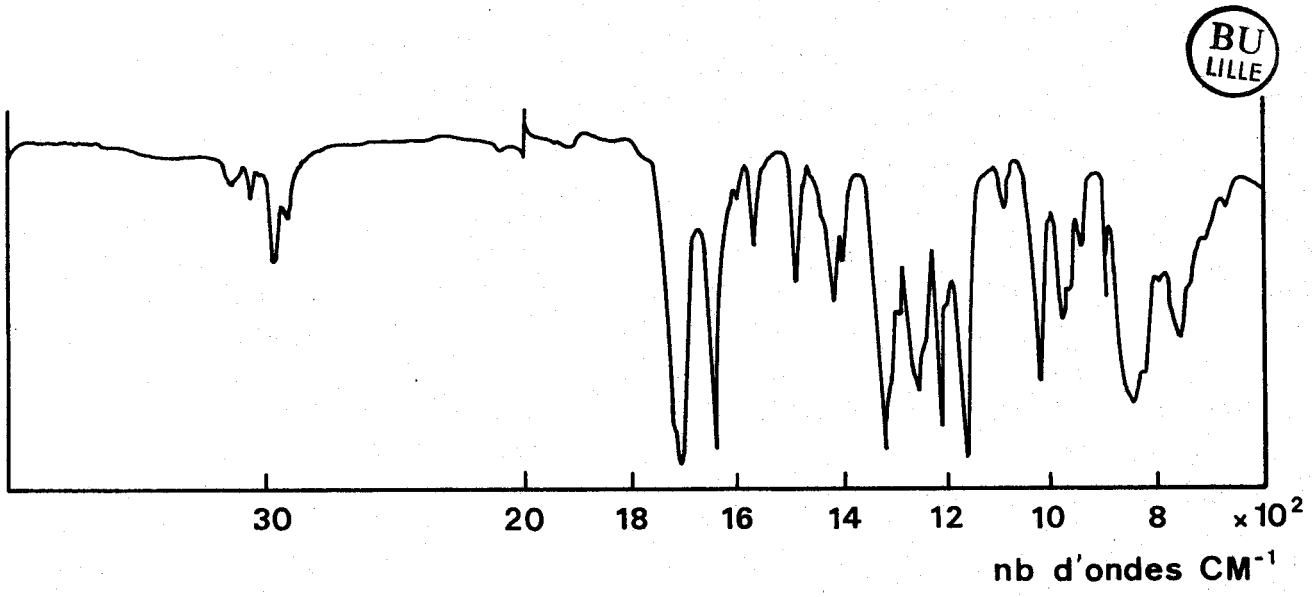


Figure 6

Spectre de masse du (βfurylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

◊ **Spectre infra-rouge**

Le tableau V regroupe les bandes caractéristiques du spectre de notre produit (voir figure 7).



BU LILLE

Figure 7

Spectre I.R. du (β furylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

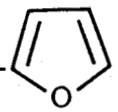
Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution
3040-3070	$Si-CH=CH_2$
	CH=CH
2910-2980	CH_2
1715	
1260	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O$ conjugué
1165	
1645	
1565	-CH=CH- 
1485	
1255	$Si(CH_3)_2$
845	$Si-CH=CH_2$

Tableau V

Bandes de vibrations I.R. du

(β furylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

La fréquence de vibration à 1715 cm^{-1} correspond à la fonction ester recherchée.

◊ Spectre R.M.N.du proton

La superposition de pics rend difficile le dépouillement du spectre (figure 8). Cependant, on retrouve le singulet à 3,96 ppm relatif aux deux protons en α de la fonction carbonyle.

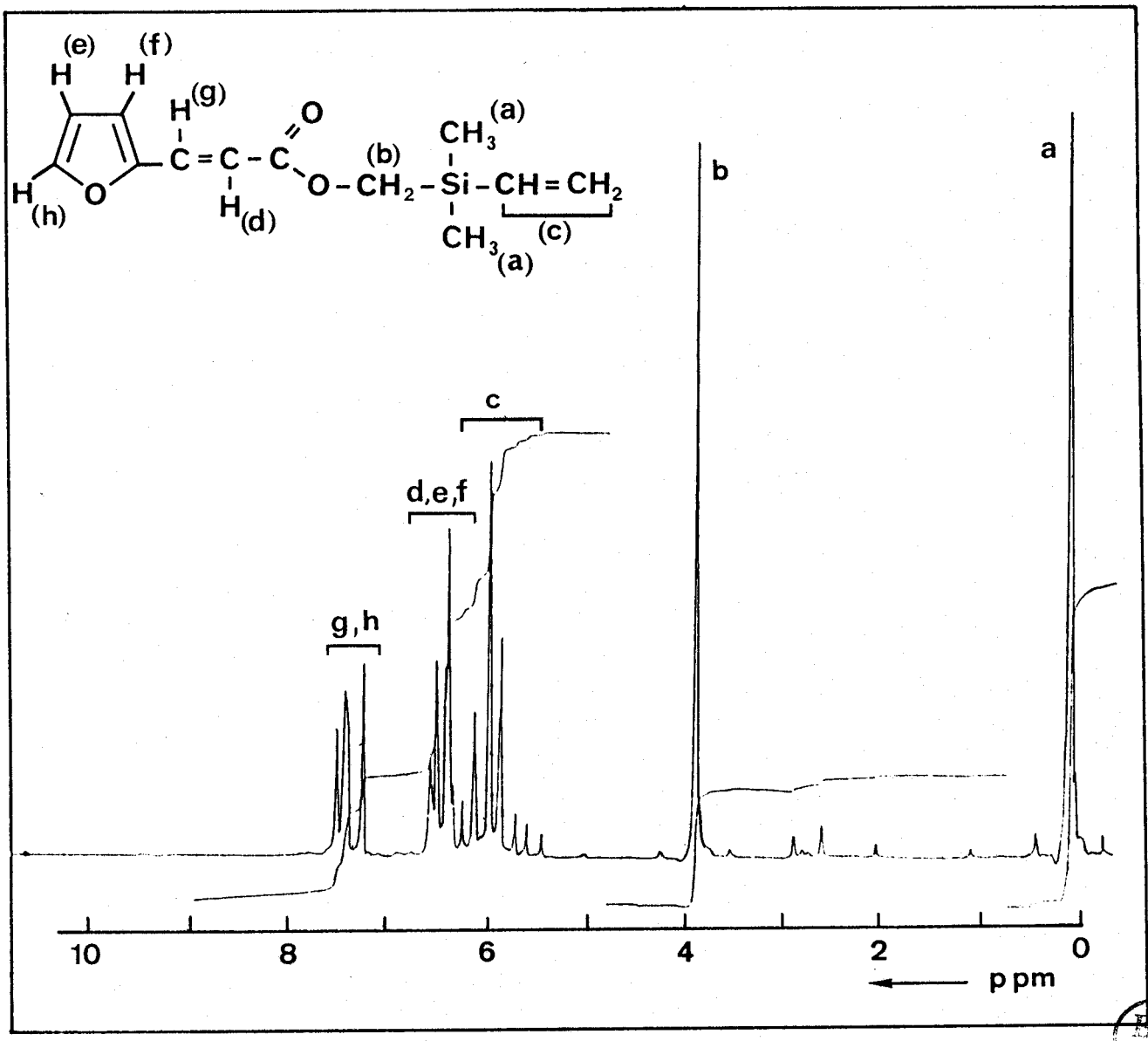


Figure 8

Spectre R.M.N. du (β furylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane, 60 Mhz, solvant chloroforme deutéré, référence acétone.

L'étude du spectre donne les résultats reportés dans le tableau VI suivant :

Déplacements en ppm	Intégration	Nature	Attribution
0,16	6	singulet	(2)
3,96	2	singulet	(b)
5,56-6,3	3	multiplet	(c)
6,28	3	doublet	(d)
6,5		doublet dédoublé	(e)
6,68		doublet	(f)
7,48	2	doublet	(g)
7,56		doublet	(h)

Tableau VI

Déplacements chimiques des protons du (β furylacryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

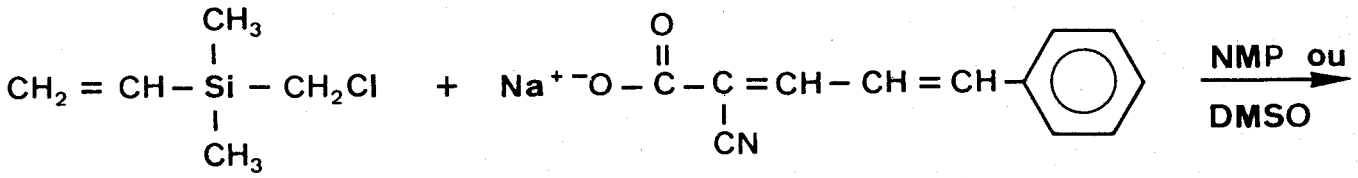
◊ **Spectre ultra-violet**

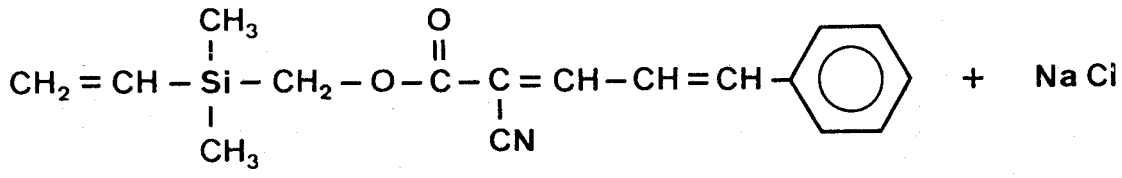
Le spectre d'absorption apparait dans le domaine de l'U.V. visible. Le maximum d'absorption est à 305 nm avec comme solvant le chloroforme.

En suivant la variation de la densité optique en fonction de la concentration de la solution et en appliquant la relation de Beer-Lambert, nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire ϵ = 20 500 l mole^{-1} cm^{-1}.

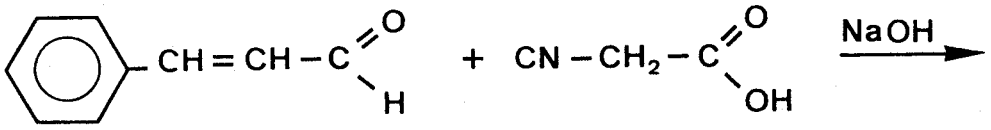
2-5 SYNTHESE DU (2CYANO3(αSTYRYL)ACRYLOYLOXYMETHYLDIMETHYLVINYLSILANE

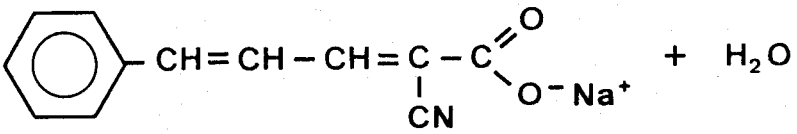
Cet ester photosensible correspond à l'acide plus connu sous le nom d'acide cyanocinnamylidène acétique (11).





Il se prépare à partir de la cinnamaldehyde et l'acide cyanoacétique par réaction de condensation suivant le schéma réactionnel :





a) Préparation de l'acide

BU LILLE

◊ **Purification de la cinnamaldehyde** (10)

50 g de cinnamaldehyde sont lavés deux fois avec une solution 1N de carbonate de potassium puis rincés à l'eau. On sèche l'aldéhyde sur sulfate de magnésium anhydre. Puis on filtre la solution. Le filtrat est distillé sous pression réduite. La cinnamaldéhyde est récupérée à plus ou moins un degré du point d'ébullition.

◊ **Mode opératoire**

Dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation, on dissoud 1,3 mole d'acide cyanoacétique dans 500 cm^3 d'eau. On ajoute alors une solution de soudc concentrée jusqu'à obtenir un pH voisin de 12. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 40° C. A cette température, on ajoute goutte à goutte 1,18 mole de cinnamaldéhyde purifiée. Au fur et à mesure de l'addition, le produit de la réaction précipite dans le milieu. Après addition totale de l'aldéhyde, on porte la température à 50° C et on laisse évoluer la réaction pendant une heure. Puis, on filtre la solution. Le précipité recueuilli est ensuite lavé plusieurs fois avec un mélange eau alcool.

Le sel d'acide se présente sous la forme de cristaux solides de couleur jaune pâle.

Le rendement de la réaction est de 78%.

b) Caractérisation du cyanocinnamylidène acétate de sodium

Cette caractérisation s'est faite avec le composé sous la forme acide.

◊ **Spectre infra-rouge**

Le spectre a été obtenu à partir d'une pastille de bromure de potassium et d'acide cyanocinnamylidène acétique (97/3).

Les bandes caractéristiques de l'acide (figure 9) sont reportées dans le tableau VII.

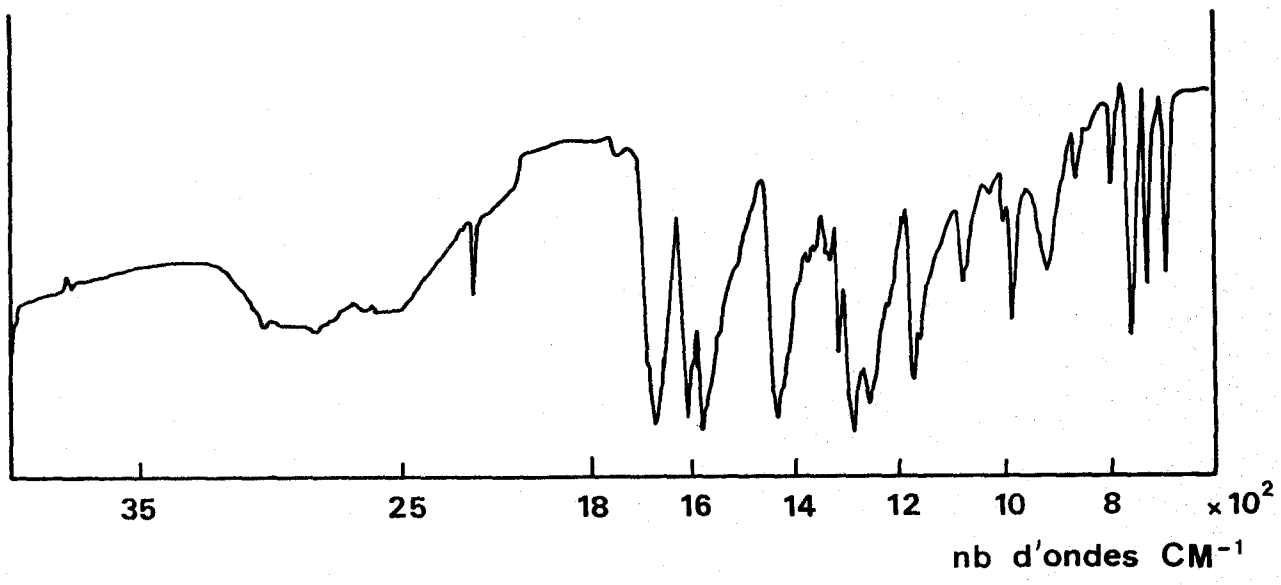


Figure 9
Spectre I.R. de l'acide cyanocinnamylidène acétique.

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution
3500-3560	
	- OH
2700-2500	
2220	-CN
1680	
1430	O ‖
1280	-C-
1250	
1610	
1580	CH=CH-

Tableau VII

Bandes caractéristiques I.R. de l'acide cyanocinnamylidène acétique

◊ Spectre R.M.N. du proton

Le spectre (Figure 10) correspond au produit en solution dans l'acétone deutéré et avec le TMS comme référence.

Dans le tableau VIII, nous avons repris les différents déplacements chimiques.

BU LILLE

Déplacements en ppm	Intégration	Nature	Attribution
7,13 - 8	7	Superposition de massifs	a
8,23	1	Doublet	b
10,9	1	Singulet	c

Tableau VIII

Déplacements chimiques des protons de l'acide cyanocinnamylidène acétique.

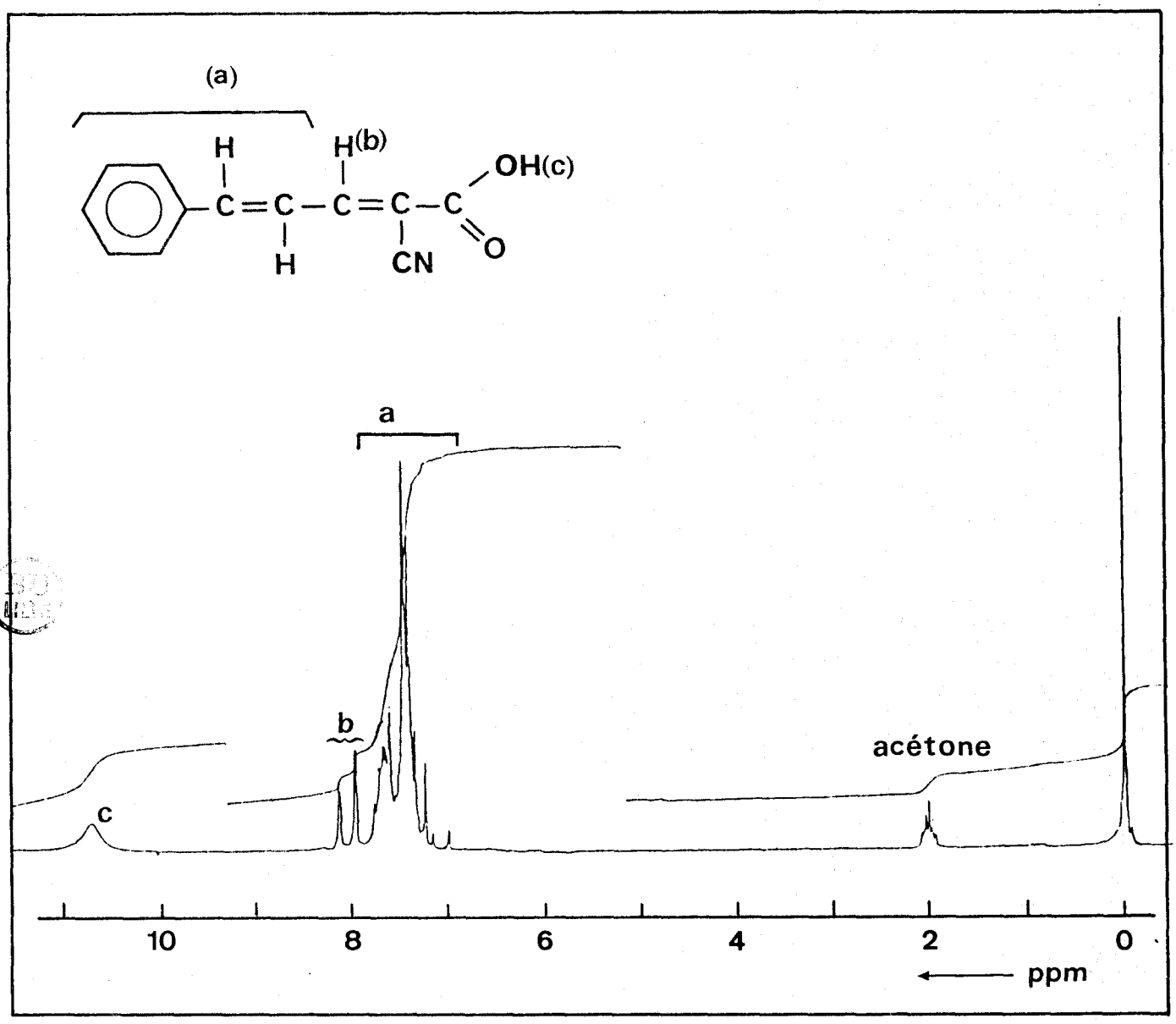


Figure 10

Spectre R.M.N. de l'acide cyanocinnamylidène acétique à 60 Mhz - solvant acétone deutéré, référence TMS

c) Synthèse de l'ester

Bien que le principe de la synthèse soit similaire à celui des deux autres groupes photosensibles (2-3 b), nous avons néanmoins été amenés à essayer d'autres solvants en raison des difficultés rencontrées pour extraire notre produit du milieu réactionnel.

En effet, avec la N-méthylpyrrolydone ou avec le diméthylsulfoxyde, le composé récupéré après distillation du solvant est un solide de couleur verte dont le spectre U.V. ne correspond pas à l'ester attendu. (Aucune interprétation n'a pu être donnée à partir du spectre R.M.N., étant donné sa très mauvaise résolution dont nous n'avons pas su justifier l'origine).

La purification par précipitation dans un non solvant, par sublimation, par chromatographie sur couche mince, n'a rien donné. La seule méthode qui nous ait donné satisfaction, c'est l'extraction du produit à l'aide du méthylcyclohexane après avoir saturé en eau le milieu réactionnel.

L'évaporation du méthylcyclohexane permet d'isoler une fraction de l'ester photosensible. Le produit est ensuite recristallisé dans le méthanol à chaud.

Le sulfolane a également été essayé. Contrairement aux deux autres solvants, le milieu réactionnel ne se colore pas en vert. Mais la fraction de produit récupéré n'est pas plus importante. Ce résultat semble néanmoins encourageant et devrait être amélioré en procédant à quelques essais de mise au point de la réaction.

Le produit est un solide de couleur jaune intense dont le point de fusion est de 119° C.

Remarque :

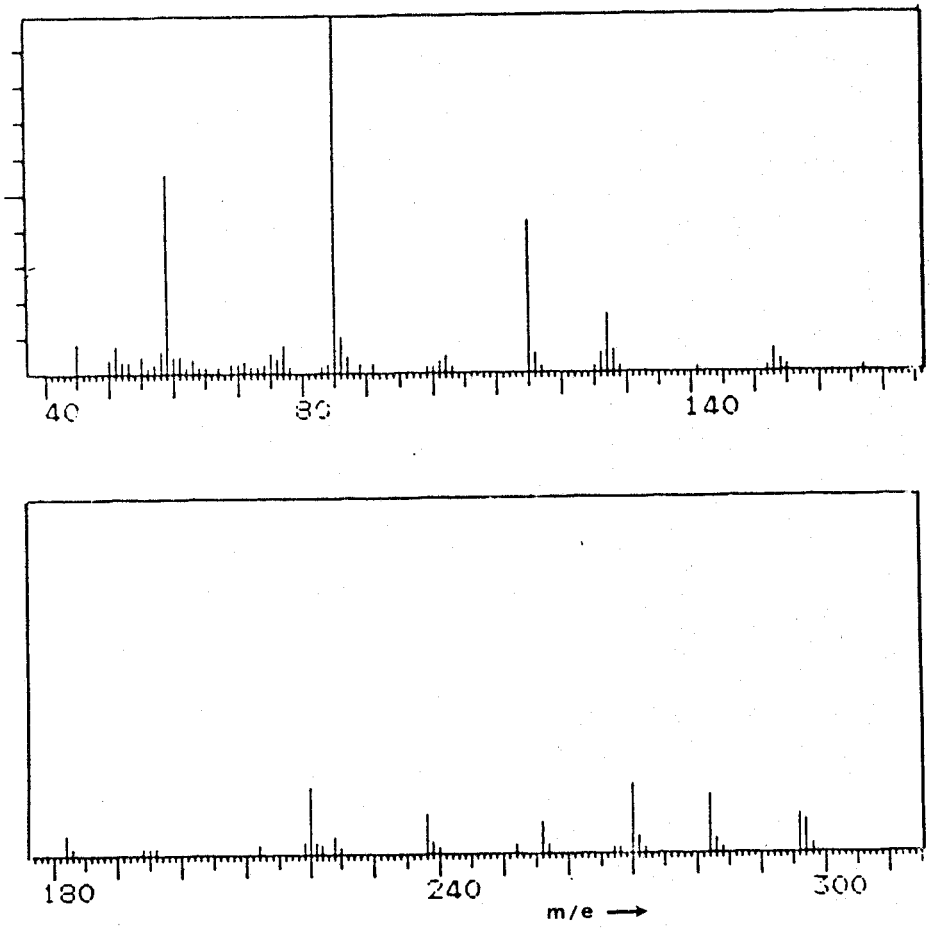
Jusqu'à présent nous n'avons pas trouvé d'explications pour justifier ce phénomène. Cependant, lors de précédents travaux au laboratoire, des effets similaires ont été observés pour synthétiser des polymères hydrocarbonés photosensibles à partir de cet acide. On peut donc considérer que ce groupe photosensible a un comportement bien singulier dont le groupement cyano ne doit pas être étranger.

d) Caractérisation du 2cyano3(αstyryl)acryloyl)oxyméthyldiméthylvinylsilane.

Les méthodes de caractérisation du produit sont celles utilisées pour les composés cinnamique et furacrylique.

◊ Spectre de masse

Là encore, la masse déterminée expérimentalement correspond à la masse théorique de 297 g du groupe photosensible (figure 11).



BU LILLE

Figure 11

Spectre de masse du (2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane.

◊ **Spectre infra-rouge**

Le tableau IX regroupe les bandes caractéristiques de notre produit (figure 12).

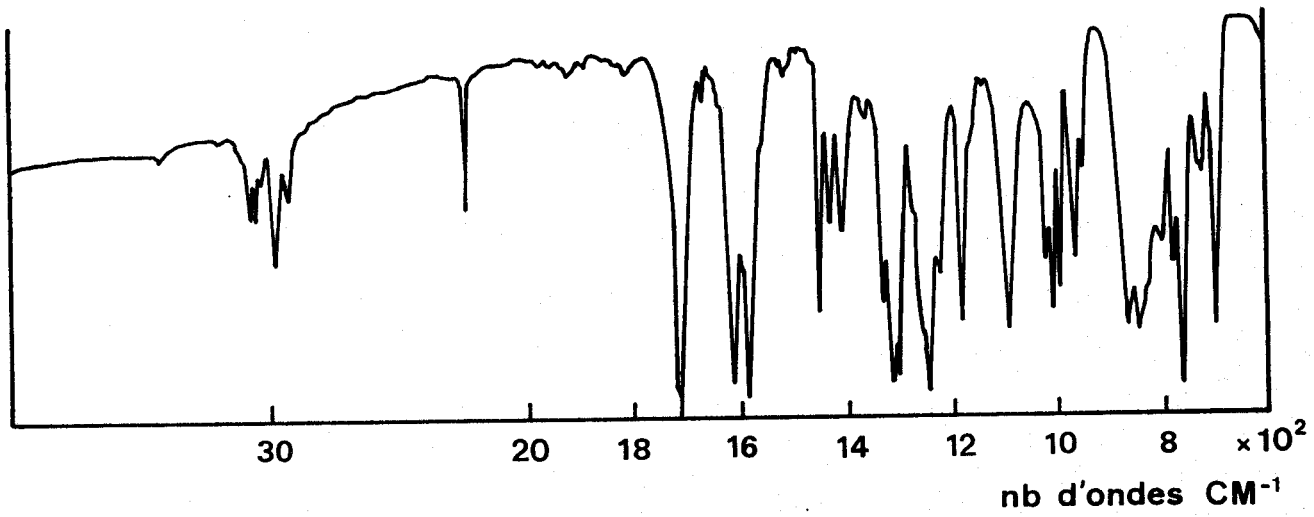


Figure 12

Spectre I.R. du (2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyl)diméthylvinylsilane

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution
3030-3040	CH=CH
2960-2990	CH_2 , C-H
2220	-CN
1725	O=C- conjugué ‖ O
1625	CH=CH-
1600	CH=CH conjugué avec -CO ou CH=CH
1010 840	-Si-CH=CH_2
970	CH=CH

Tableau IX

Bandes d'absorption I.R. du

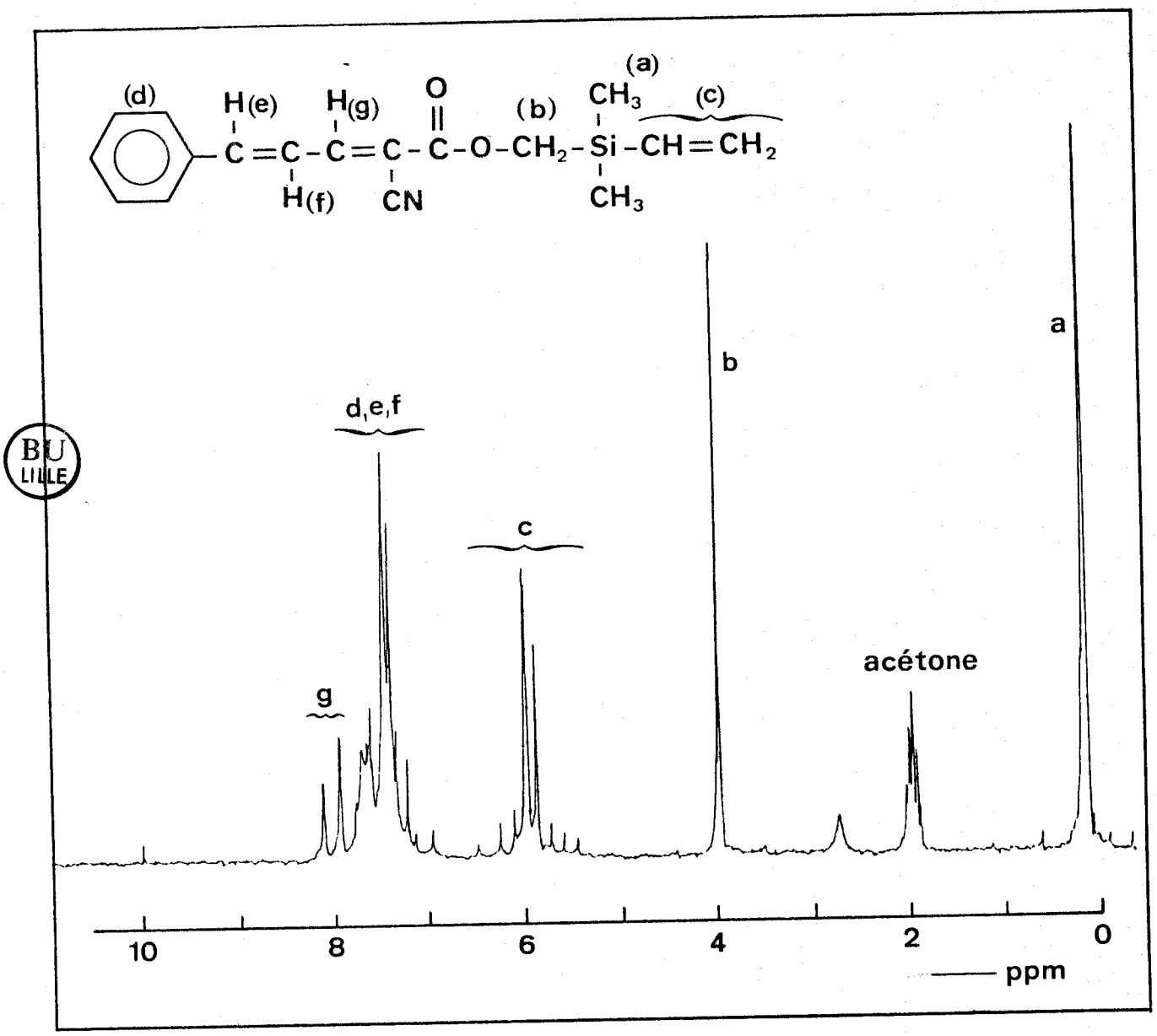
2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyldiméthylvinylsilane.

La bande caractéristique de la fonction ester est cette fois à 1725 cm^{-1}.

◊ **Spectre R.M.N du proton**

Le spectre R.M.N. du proton a été obtenu avec le chloroforme deutéré comme solvant et l'acétone comme référence (figure 13).

Nous avons reporté dans le tableau X, les différents déplacements chimiques.



BU LILLE

Figure 13

Spectre R.M.N. du proton, 60 Mhz du 2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyldiméthylvinylsilane solvant chloroforme deutéré référence acétone.

Déplacements en ppm	Intégration	Nature	Attribution
0,2	6	singulet	(a)
3,98	2	singulet	(b)
5,4-6,1	3	multiplet	(c)
7,0-7,75	7	superposition de massifs	(d) (e) (f)
8,2	1	doublet	(g)

Tableau X

Déplacements chimiques des protons du 2cyano3(αstyryl)acryloyloxyméthyldimethylvinylsilane

◊ **Spectre ultra-violet**

Le produit en solution dans le chloroforme présente un maximum d'absorption à $\lambda = 348$ nm.

Le coefficient d'extinction molaire correspondant à une valeur de $\epsilon = 40200$ l mole^{-1} cm^{-1}. Cette valeur a été déterminée en suivant la densité optique en fonction de la concentration.

3 - SYNTHESE DE PHOTOSENSIBILISATEURS

Pour fixer des photosensibilisateurs sur un polysiloxane, nous avons adopté le même principe que celui utilisé pour la fixation des groupes photosensibles. De ce fait, nous avons été amenés à synthétiser des photosensibilisateurs portant une fonction vinyle susceptible d'intervenir lors de la réaction d'hydrosilylation.

3-1 SYNTHESE DE LA P.VINYLBENZOPHENONE

Plusieurs voies de synthèse ont déjà été proposées. Parmi elles, on peut citer la synthèse de la polyvinylbenzophenone par réaction de benzoylation du polystyrène (12). Le polymère est ensuite pyrolysé pour récupérer une fraction de p.vinylbenzophénone (13,14).

D'autres travaux ont abordé directement la synthèse par réaction du parachlorostyrène sous la forme d'un magnésien avec le benzonitrile (15,16).

Le magnésien du parachlorostyrène a également été utilisé en présence de différentes benzaldehydes (17). Cette réaction conduit à la formation d'un intermédiaire alcool qui préfigure l'obtention de la p.vinylbenzophénone par une simple oxydation.

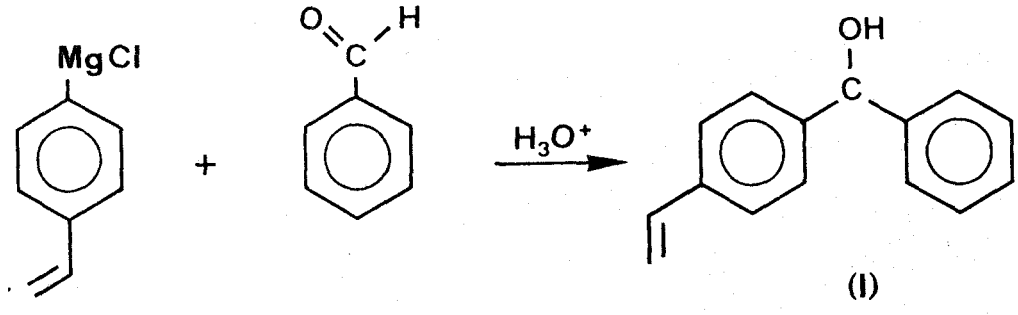
Dans le cadre de notre travail, nous avons envisagé sa synthèse à partir des deux méthodes faisant intervenir le magnésien du chlorostyrène.

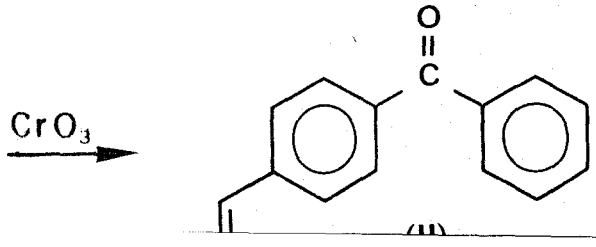
a) Préparation du p.chlorostyrylmagnésium

0,0375 mole de magnésium préalablement lavée à l'éther sec puis stockée sur silica gel, est introduite dans un réacteur maintenu sous atmosphère inerte. On verse ensuite une faible quantité de bromure d'éthyle pour amorcer la réaction. Une solution de 0,0375 mole de chlorostyrène dans 17 ml de THF (distillé sur hydrure d'aluminium) est alors additionnée avec un débit tel qu'un léger reflux soit maintenu. En fin d'addition, on chauffe le mélange réactionnel pendant environ 1 heure avec un bain-marie porté à 70°C.

b) Réaction d'addition sur le benzaldehyde

La synthèse s'opère en deux étapes selon le schéma réactionnel suivant :





◊ Préparation du vinyl4benzhydrol (I)

Mode opératoire

Le magnésien est préparé comme indiqué précédemment. Pour 0,0375 mole de p.chlorostyrène dans 15 ml de THF, on ajoute lentement 0,0375 mole de benzaldehyde en solution dans 10ml de THF. Le réacteur est ensuite plongé dans un bain-marie à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, l'agitation est maintenue pendant encore 90 minutes à température ambiante. L'hydrolyse est effectuée avec une solution d'acide sulfurique en refroidissant le milieu réactionnel dans un bain eau-glace. La phase aqueuse est extraite deux fois à l'éther. On lave la phase organique à l'eau puis elle est séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, on récupère une huile de couleur jaune. Cette huile est placée sous vide poussé pendant plusieurs heures.

Le produit de synthèse laisse apparaître deux taches en chromatographie sur couche mince. La présence persistante d'une impureté doit être à l'origine de la mauvaise cristallisation du benzhydrol.

◊ Préparation du p.vinylbenzophénone. (II)

Elle est obtenue par oxydation de l'alcool par un mélange sulfochromique.

4,75 g de CrO_3 sont mis en solution dans 11 ml d'eau. On ajoute par petites portions en refroidissant 4,1 ml de H_2SO_4. La solution est ensuite complétée à 18 ml avec de l'eau.

Dans un réacteur muni d'une agitation et maintenu à basse température à l'aide d'un mélange eau-glace, on dissout la fraction de benzhydrol recueillie dans 85 ml d'acétone. 11 ml de mélange sulfochromique sont additionnés goutte à goutte. Après retour à la température ambiante, on laisse reposer 12 heures. La pâte verte de Cr_2O_3 est décantée puis reprise avec de l'éther. La phase organique est lavée avec une solution de $NaHCO_3$ puis rincée à l'eau. Après séchage sur sulfate de magnésium, la solution est condensée sous vide réduit. Le résidu recueilli se présente sous l'aspect d'une pâte visqueuse. La chromatographie sur couche mince révèle la présence de plusieurs impuretés.

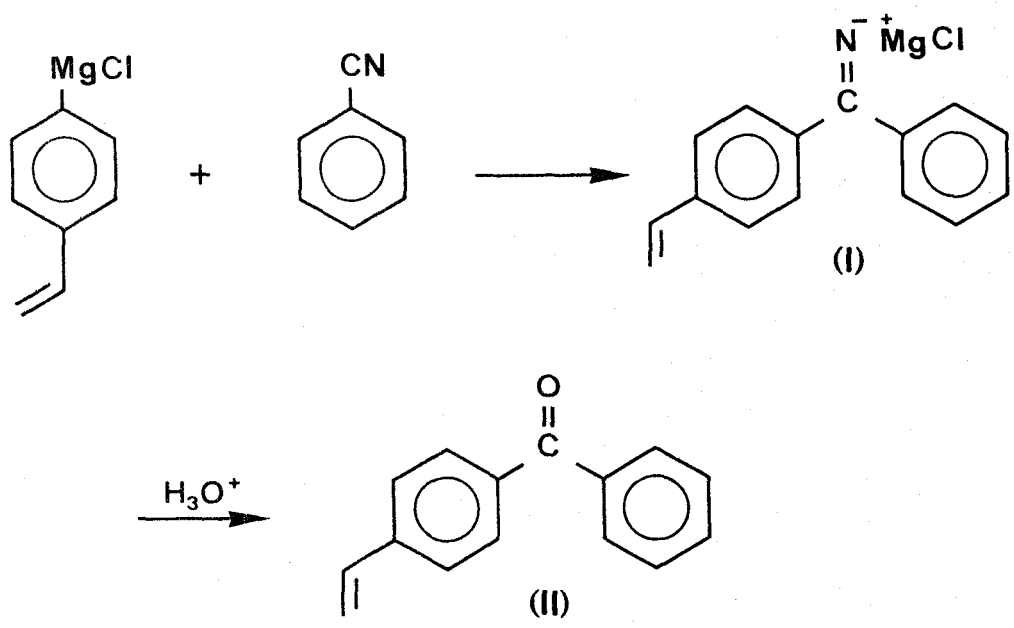
Les travaux dont nous nous sommes inspirés, préconisaient la recristallisation comme méthode de purification du produit. Après plusieurs essais et en reprenant les mêmes conditions opératoires, on constate qu'il reste toujours quelques impuretés.

Par contre, des essais de séparation par chromatographie sur colonne ont montré qu'il était possible d'isoler le produit avec une grande pureté.

Le rendement de la réaction est de ce fait très modeste.

c) Réaction d'addition sur le benzonitrile

La réaction d'un nitrile avec un réactif de GRIGNARD constitue une bonne méthode de préparation des cétones. La condensation de magnésien sur le groupe cyano donne un sel de céti mine qui s'hydrolyse facilement en cétone. Le schéma réactionnel est le suivant :



◊ Mode opératoire

Le magnésien est préparé comme indiqué précédemment.

Pour 0,0375 mole initiale de chlorostyrène, on ajoute lentement 0,0375 mole de benzonitrile en solution dans 7,5 ml de THF. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux pendant 1 heure. Le mélange résultant est ensuite additionné lentement dans une solution de glace et d'acide sulfurique concentré.

La phase organique extraite est alors lavée avec une solution d'hydrogénosulfate de sodium à 10% puis rincée plusieurs fois à l'eau et séchée enfin sur sulfate de magnésium. La solution est alors distillée sous pression réduite.

Le résidu obtenu est recristallisé dans le méthanol à chaud. Les quelques impuretés non dissoutes sont filtrées puis on refroidit la solution. L'opération est répétée plusieurs fois pour récupérer le produit sous la forme de cristaux jaune dont le point de fusion est de 50°C.

La chromatographie sur couche mince ne laisse apparaître cette fois qu'une seule tache.

Le rendement de la réaction est de 55%.

d) Caractérisation de la p.vinylbenzophénone

Nous l'avons caractérisée par spectroscopie infra-rouge et ultra-violette ainsi que par R.M.N.

◊ Spectre infra-rouge

Nous avons reporté dans le tableau XI, les bandes caractéristiques de notre produit qui apparaissent sur le spectre figure 14.

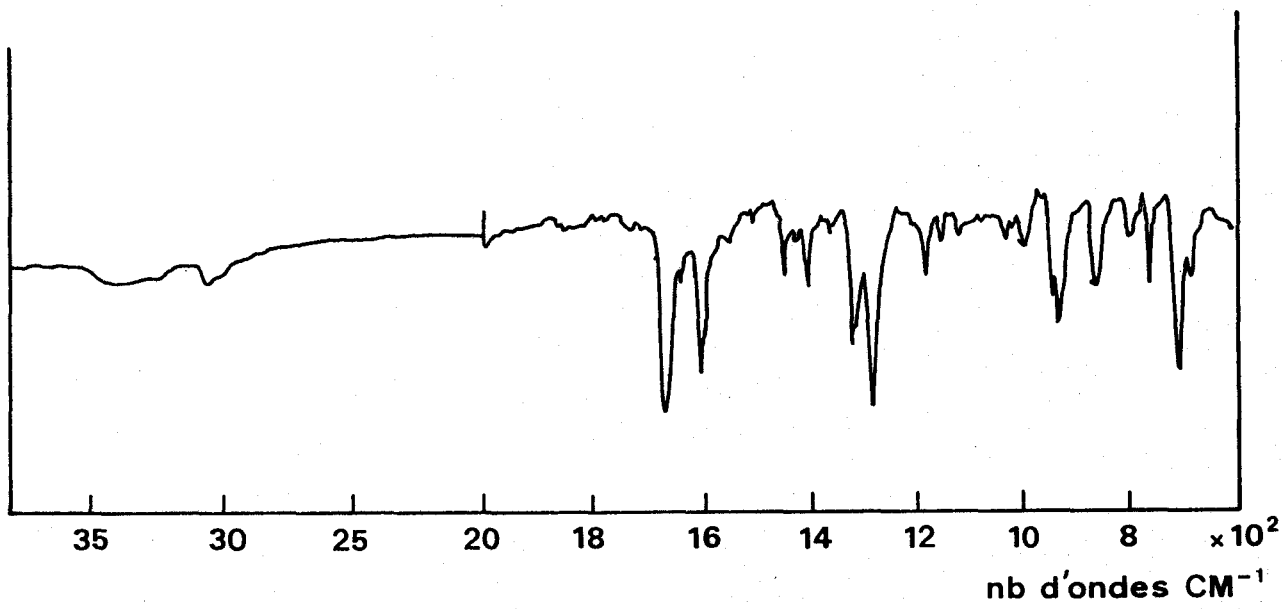


Figure 14

Spectre I.R. de la p.vinylbenzophénone

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution
1640	C=O
1600	Ar
1450	
1070	monosubstitué
1395	
993	$CH=CH_2$
915	
860	disubstitué 1,4

Tableau XI

Bandes d'absorption I.R. de la p.vinylbenzophénone

◊ Spectre R.M.N. du proton

Le spectre a été obtenu avec le produit en solution dans le chloroforme deutéré. La référence est le TMS.

Celui-ci se caractérise par un système de type AB relatif aux protons de la liaison vinyle et de deux massifs correspondant aux protons des noyaux aromatiques (figure 15).

Le tableau XII reprend les différents déplacements chimiques en fonction des protons qui leur correspondent.

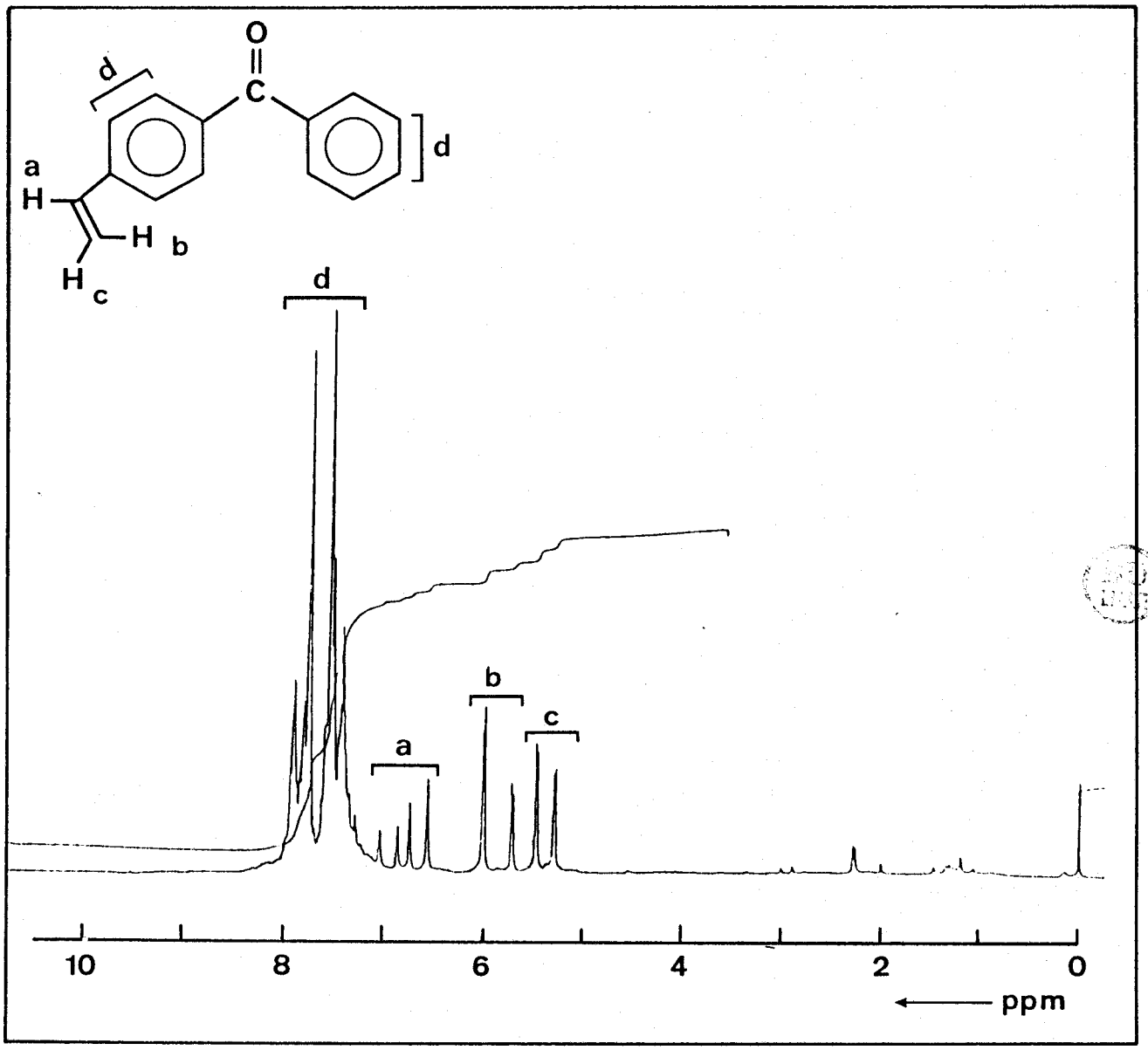


Figure 15

Spectre R.M.N. du proton, 60 MHz de la vinylbenzophénone
solvant chloroforme , référence TMS

Déplacements enppm	Intégration	Nature	Attribution
5,25-5,44	1	doublet dédoublé	(c)
5,66-5,98	1	doublet dédoublé	(b)
6,53- 7	1	quatruplet	(a)
7,25-7,86	9	2 multiplets	(d)

Tableau XII

Déplacements chimiques des protons de la p.vinylbenzophénone.

◊ Spectre ultra-violet

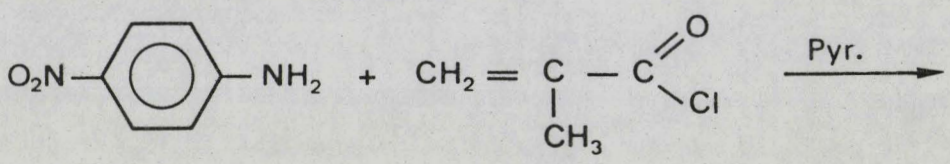
Son spectre d'absorption présente un maximum à λ = 285 nm. Le solvant utilisé est le chloroforme.

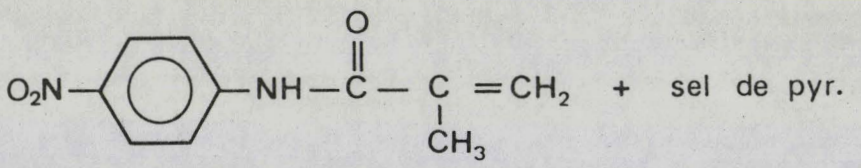
Le coefficient d'extinction molaire qui lui correspond est de ϵ = 18700 l $mole^{-1}$ cm^{-1}.

3-2 SYNTHESE DU N-P.NITROPHENYLMETHACRYLAMIDE

a) Principe

Ce photosensibilisateur susceptible d'être fixé sur un polysiloxane par réaction d'hydrosilylation, s'obtient en faisant réagir la p.nitroaniline avec le chlorure de l'acide méthacrylique (31,32).





◊ **Mode opératoire**

Dans un réacteur muni d'une agitation, on dissoud 0,05 mole de nitroaniline, 0,05 mole de pyridine dans 50 ml de TMF. On y additionne goutte à goutte 0,05 mole de chlorure de méthacroyle. Puis on laisse évoluer la réaction pendant encore une heure. La solution est alors filtrée pour séparer le sel de pyridinium formé. Après évaporation du solvant, on maintient le milieu réactionnel à 40°C sous vide poussé. Le résidu solide est ensuite recristallisé plusieurs fois dans un minimum de methanol.

Le produit purifié se présente sous l'aspect d'un solide jaune dont le point de fusion est de 146°C.

Le rendement de la réaction est de 54%.

b) Caractérisation du N-p.nitrophényl méthacrylamide.

Nous avons vérifié la nature de notre composé par spectroscopie infra-rouge, ultra-violette et par R.M.N.

◊ **Spectre infra-rouge**

SU LILLE

Le spectre de notre produit est reporté à la figure 16.

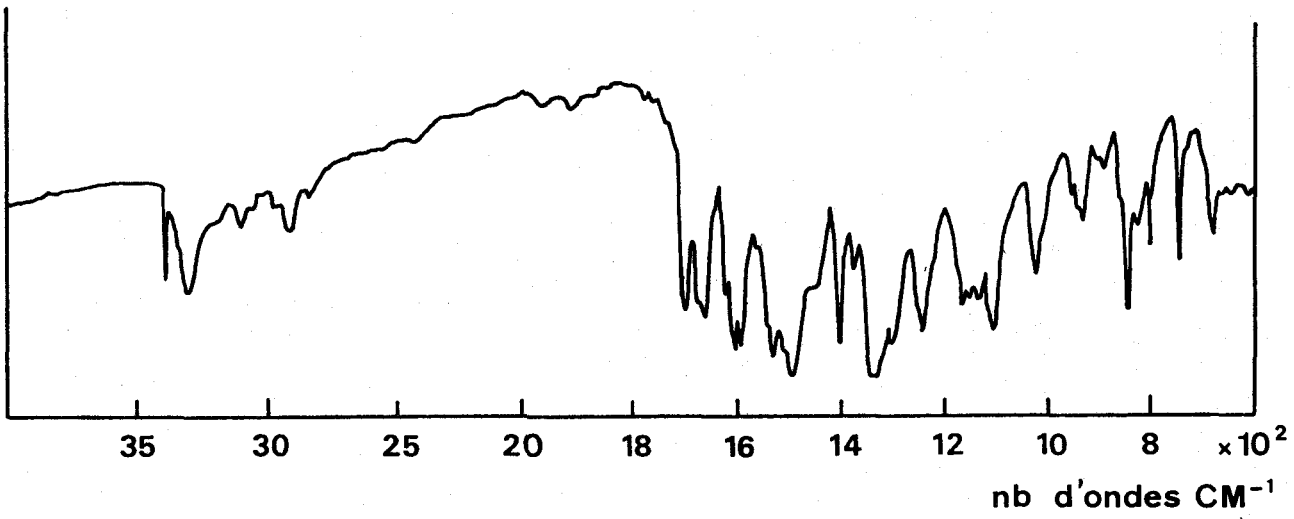


Figure 16

Spectre I.R. de la N-p.nitrophénylméthacrylamide

Nous avons repris dans le tableau XIII, les principales bandes de vibrations caractéristiques de notre composé.

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Attribution
3020	N-H
1710	C=O
1630	C=C
1250	$-\overset{\|\|}{C}-N$

Tableau XIII

Bandes d'absorption I.R. du N-p.nitrophénylmethacrylamide

◊ **Spectre R.M.N.du proton**

Le spectre R.M.N. a été obtenu à partir d'une solution avec comme solvant l'acétone et le TMS comme référence (figure 17).

Dans le tableau XIV, nous avons reporté l'ensemble des déplacements chimiques.

Déplacements en ppm	Intégration	Nature	Attribution
2	3	singulet	(a)
5,58	1	singulet	(b)
5,93	1	singulet	(c)

8,03-8,16	2	multiplet	(d)	
8,31-8,46	2	multiplet	(e)	
9,54	1	singulet	(f)	

Tableau XIV

Déplacements chimiques des protons du N-p.nitrophénylméthacrylamide.

BU LILLE

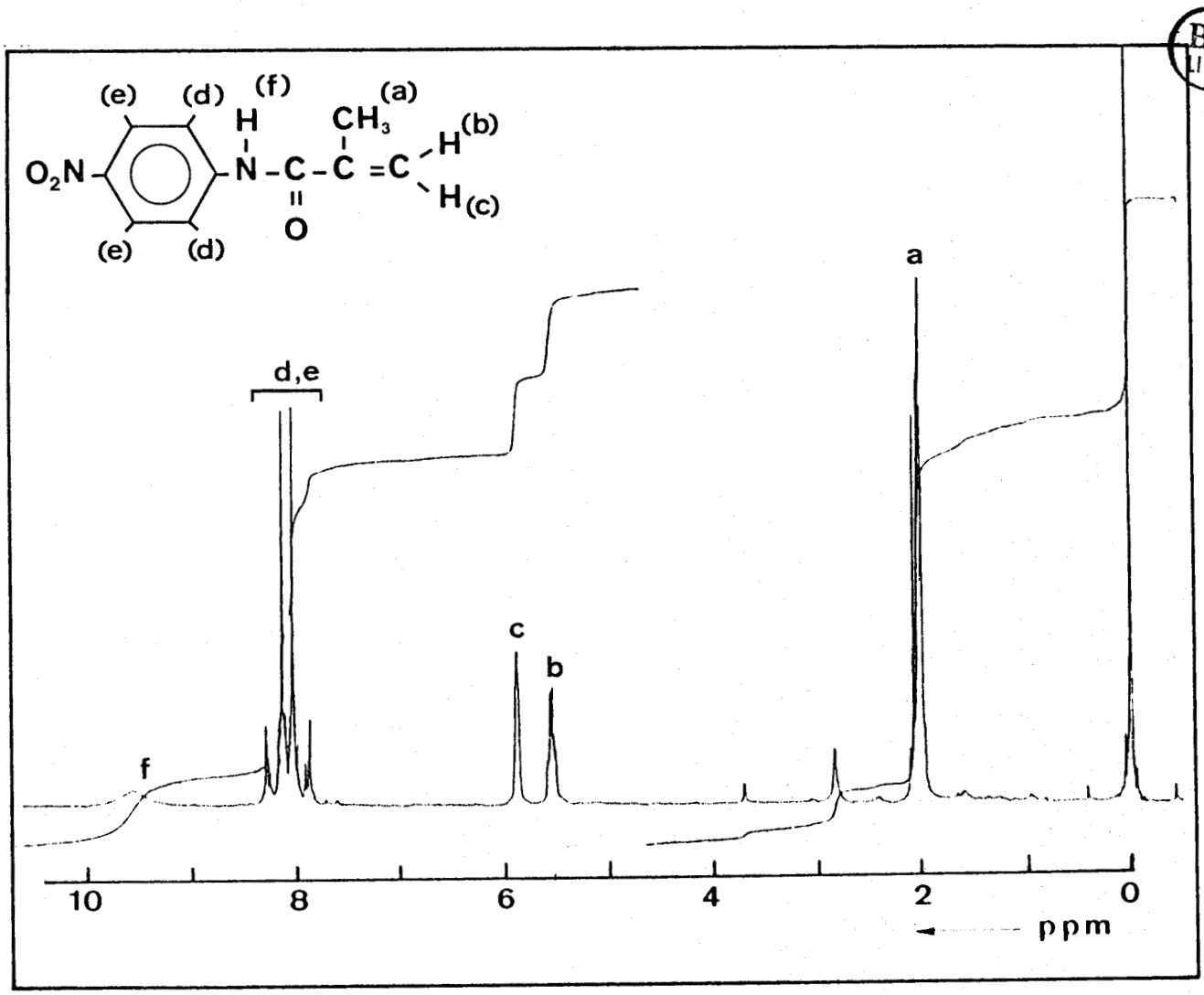


Figure 17

Spectre R.M.N. du proton 60 Mhz du N-p.nitrophénylméthacrylamide solvant acétone, référence TMS

◊ Spectre ultra-violet

Son spectre apparaît sous la forme d'une bande large allant de 260 à 380 nm avec un maximum d'absorption à λ= 319 nm.

Le coefficient d'extinction molaire qui lui correspond, a une valeur de 16540 l $mole^{-1}$ cm^{-1}.

Le solvant utilisé est le chloroforme.

4 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

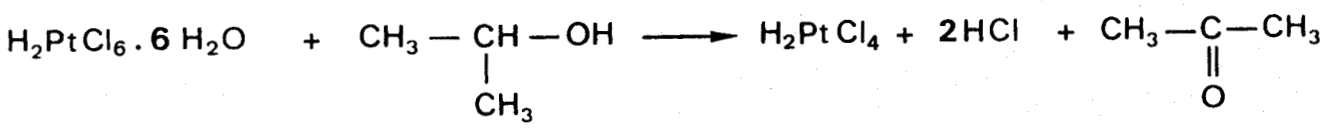
4-1 PRINCIPE DE FIXATION DE GROUPES PHOTOSENSIBLES SUR LE POLYMERE

REACTION D'HYDROSILYLATION

Lorsque les réactions classiques de la chimie organique peuvent être appliquées aux cas des polymères, de nombreuses possibilités sont alors envisageables pour modifier la nature des substituants d'une chaîne macromoléculaire et ainsi pouvoir obtenir de nouveaux polymères.

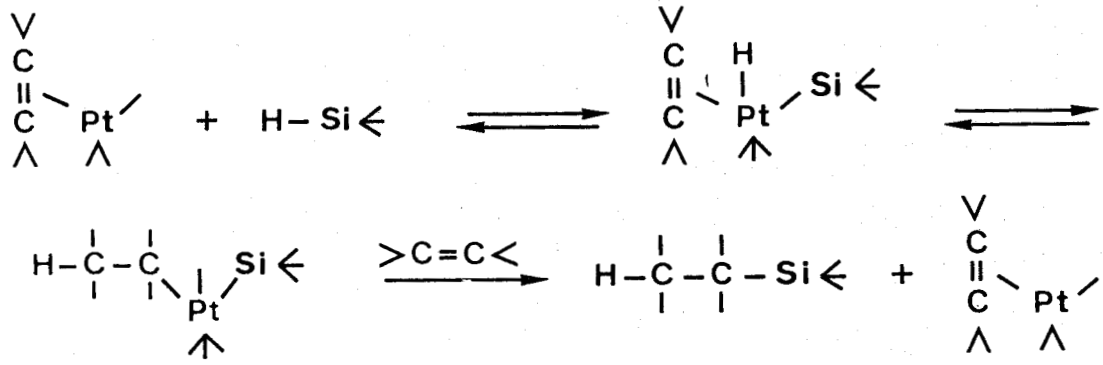
Partant de ce principe, et sachant que la synthèse directe de nos polysiloxanes photosensibles était difficilement envisageable, nous les avons donc synthétisés en utilisant la réaction d'hydrosilylation.

Cette réaction permet de fixer un substituant organique sur un atome de silicium par l'intermédiaire d'une liaison Si-C. C'est en fait l'addition d'une insaturation sur l'atome de silicium portant comme substituant un atome d'hydrogène. Il peut s'agir d'une double liaison du type C=Z (Z = C, O, N) voire également une triple liaison (18-20). Quel que soit le composé insaturé, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. Lorsqu'il s'agit d'une double liaison hydrocarbonée, l'acide chloroplatinique H_2PtCl_6, $6H_2O$ est le catalyseur le plus communément employé. Il s'utilise en solution et notamment avec l'isopropanol comme solvant. Le platine subit ainsi une réduction partielle qui le rend actif en catalyse (21).

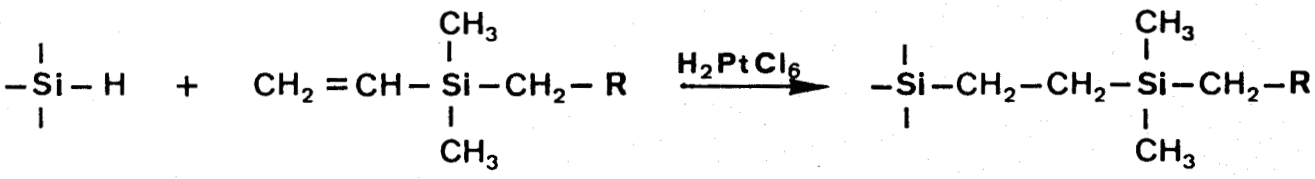


a) Mécanisme de la réaction

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 (22,23).



Dans notre cas, l'addition de la double liaison vinylsilane sur la fonction Si-H, conduit à la formation d'une nouvelle liaison du type Si-CH_2-CH_2-Si considérée comme relativement stable.



b) Solvant de la réaction

La réaction d'hydrosilylation peut-être conduite en absence de solvant ou au sein d'un milieu organique liquide (24). Le solvant organique peut être un hydrocarbure aliphatique (pentane, hexane, heptane), un aromatique (benzène, toluène), un hydrocarbure halogéné (chloroforme, dichloromethane,

chlorobenzène), un éther (THF,dioxanne), un ester (acétate de méthyle, d'éthyle). Selon le degré de solubilité des réactifs dans le milieu choisi, la réaction peut se dérouler en solution ou en dispersion.

4-2 SYNTHESE DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

L'ensemble des polymères dont nous avons détaillé la synthèse lors du précédent chapitre, ont été modifiés avec les groupes photosensibles correspondant aux acides cinnamique, furacrylique et cyanocinnamylidène acétique.

Les polymères photosensibles ainsi obtenus qui se différencient entre eux par leur masse moléculaire ou par la nature du groupe photosensible, vont nous permettre de mener une étude comparative. Pour la fixation de photosensibiliteurs sur un polysiloxane, nous avons choisi un polymère du même type que ceux utilisés pour les groupes photosensibles mais de masse moléculaire plus faible (huile 626 RHONE POULENC).

a) Efficacité de la réaction d'addition

Le rendement élevé est un des intérêts de cette réaction. Il est généralement supérieur à 90% (25).

b) Conditions de réaction

◊ Proportion des réactifs

Pour que la réaction d'addition soit totale, la proportion en groupes photosensibles doit être inférieure à celle des motifs Si-H du polymère. On évite ainsi les problèmes posés par l'extraction.

Dans le cas où nous avons envisagé la modification quasi totale des sites Si-H, la quantité de groupes photosensibles est en défaut de 5%.

◊ Le solvant

Nous avons choisi le toluène. Il doit contenir le moins possible de thiophènes car le catalyseur est instantanément empoisonné par des traces de dérivés soufrés (25).

◊ Le catalyseur

Le catalyseur et notamment la quantité injectée dans le milieu réactionnel est l'un des trois principaux paramètres qui joue un rôle important sur le déroulement de la réaction (1) les deux autres étant la température et la concentration pondérale en espèces réactives.

Généralement l'acide chloroplatinique est utilisé en solution dans l'isopropanol (1,26-28).

En ce qui concerne la concentration en catalyseur à utiliser, nous nous sommes principalement basés sur les travaux de Chaumont (1).

Cet auteur a étudié la réaction d'addition de polystyrènes ωvinylsilanes avec une molécule modèle des α , ω dihydrogénopolydiméthylsiloxanes. Il a notamment constaté que la réaction d'hydrosilylation est d'autant plus rapide 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 10^{-5} à 1,5 10^{-3} mole de catalyseur par mole d'hydrogénosilane.

Dans notre cas, nous avons utilisé le catalyseur à raison de 1 à 1,5 10^{-4} mole par mole d'hydrogénosilane.

◊ La température de réaction

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

Pour notre part, nous avons travaillé entre 70 et 110°C. L'ajout du catalyseur s'effectue vers 70°C.

◊ Concentration en espèces réactives

La réaction s'effectue très bien en milieu concentré (29, 30). Cependant, lorsqu'il s'agit de polymères visqueux, il est préférable de travailler en milieu solvant. Mais, il semble qu'en dessous d'une certaine concentration en fonctions réactives, la réaction ne s'effectue plus (29) et que le taux de conversion limite augmente notablement avec la concentration du milieu.

Nous avons donc choisi de travailler à une concentration allant de 25 à 50% en poids en espèces réactives.

◊ Suivi de la réaction

Deux méthodes ont été utilisées pour suivre l'évolution de la réaction. Il s'agit de la spectroscopie infra-rouge, et de la chromatographie sur couche mince.

Par infra-rouge

Nous avons déjà évoqué l'intérêt que représente la bande de vibration de la liaison Si-H. Aucune interférence ne pouvant intervenir, il est aisé de suivre la réaction par infra-rouge (cette constatation souffre une exception lorsqu'il s'agit de l'acide cyanocinnamilydène acétique où la vibration du groupe CN est très proche de celle du motif Si-H mais ne se superpose pas à elle).

Par chromatographie sur couche mince

On suit l'avancement de la réaction en contrôlant la disparition progressive de la tache relative aux groupes photosensibles non fixés. Le mélange éluant que nous avons retenu est l'hexane chloroforme (30/70).

c) Mode opératoire

Dans un réacteur thermostaté, muni d'une agitation et maintenu sous atmosphère inerte, on introduit les espèces réactives en solution. Le volume de solvant est tel que la concentration en polymère et en groupe photosensible soit de 25 à 50% en poids.

Le milieu réactionnel est alors porté à 70°C. Le catalyseur est ensuite injecté. Selon le taux de fonction réactive dans le milieu, on peut observer une plus ou moins grande variation de température dûe au caractère exothermique de la réaction. Dès l'instant où la température se stabilise, on chauffe de nouveau pour atteindre 100 à 105°C.

Lorsque la réaction est terminée, on injecte un poison du catalyseur. Il s'agit en l'occurence du bis(1,2diphénylphosphino)éthane. Il est ajouté un léger excès par rapport au catalyseur.

En dernier lieu, on procède à l'évaporation du solvant sous vide poussé.

Remarque : dans certains cas lorsque le milieu réactionnel devient très visqueux, nous ajoutons une quantité de solvant telle que la réaction puisse se poursuivre.

Quant à la durée de la réaction, celle-ci varie de 2 heures à 8 heures selon le pourcentage et la nature du groupe photosensible fixé.

d) Caractéristiques des polysiloxanes photosensibles.

En suivant le procédé de synthèse décrit ci-dessus, nous avons mis au point toute une série de polysiloxanes photosensibles. Le tableau XV rassemble les grandeurs caractéristiques de ces derniers.

Polymère	M_w initiale	gr. photo-sensible fixé	% fixé	$\eta^{25°C}$(CP)	Symbole
P_I	31400	F	1,94	5070	P_I^F(1,92)
P_{II}	66000	F	1,93	22800	P_{II}^F (1,93)
P_{II}	66000	C	1,93	28300	P_{II}^C(1,93)
P_{II}	66000	CN	1,94	40600	P_{II}^{CN}(1,94)
P_{III}	105000	F	1,95	*	P_{III}^F(1,95)
P_{IV}	106000	F	1,93	*	P_{IV}^F(1,93)
P_V	29400	F	9,94	4600	P_V^F(9,94)
P_V	29400	C	9,96	6100	P_V^C(9,96)
P_V	29400	CN	5,90	**	P_V^{CN}(5,90)
P_V	29400	CN	6,95	**	P_V^{CN}(6,95)
P_V	29400	CN	7,85	**	P_V^{CN}(7,85)
P_{VI}	56200	F	9,95	*	P_{VI}^F(9,95)
P_{VI}	56200	C	9,93	**	P_{VI}^C(9,93)

Tableau XV - Polysiloxanes photosensibles (nature, caractéristiques)

BU LILLE

* polymère devenu solide

** polymère pateux mais liquide pour une température supérieure à 25°C voir figure 18 ci-dessous.

C : cinnamique, F : furacrylique, CN : cyanocinnamylidène-acétique.

On constate que la modification des polysiloxanes entraine une forte variation de la viscosité. Certains de ces polymères ont même un aspect pateux.

Ainsi, les polymères que nous avons préparés avec le groupe cyanocinnamylidène acétique ayant respectivement 5,9 et 7,85% de groupes fixés, se présentent sous cet aspect mais retrouvent l'état liquide très visqueux à une température supérieure à 25°C (voir figure 18).

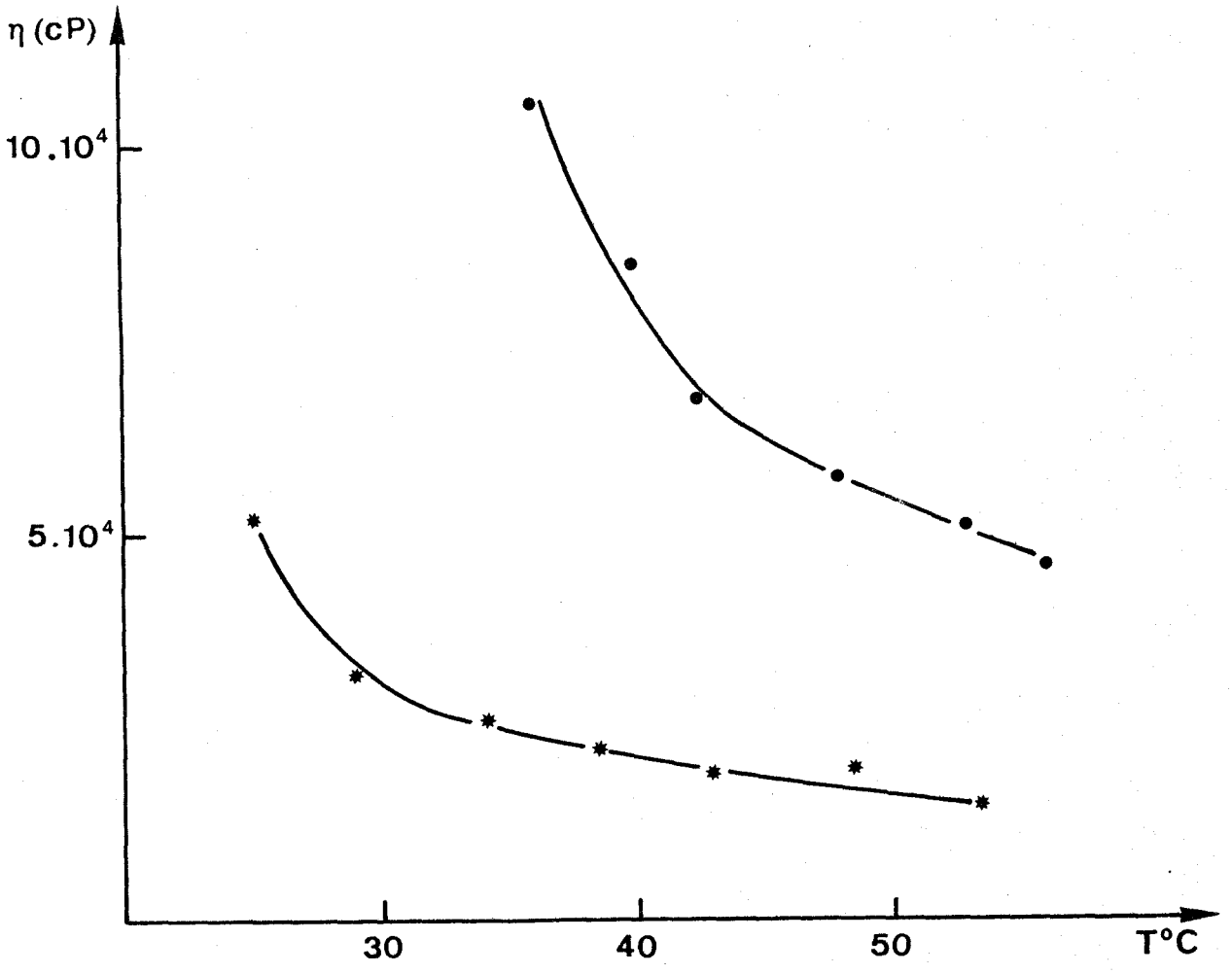


Figure 18

Variation de la viscosité en fonction de la température des polysiloxanes portant des groùpes latéraux cyanocinnamylidène acétique.

Le polymère P_V^C avec 9,96% de groupe cinnamique et plus encore le polymère P_{VI}^C avec 9,93% de ce même groupe photosensible ont un comportement qui semble être celui d'un système mésomorphe. Cette présomption repose sur le fait qu'ils présentent des sites de cristallisation au sein de la matrice polymère. Cette cristallisation est d'ailleurs provoquée voire même accélérée, par une effet mécanique.

En fait, la modification des sites réactifs Si-H de nos polysiloxanes par les groupes photosensibles étudiés ou probablement par d'autres groupes ayant un même taux de carbones, semble connaître une limite supérieure voisine de 10% au delà de laquelle le polymère ne se présente plus, à température ambiante, sous l'aspect liquide visqueux. Cette limite semble d'ailleurs dépendre de la longueur des chaînes macromoléculaires.

Remarque : la proportion des groupes photosensibles fixés sur les polymères a été vérifiée par spectroscopie ultra-violette. Pour cela, nous avons supposé que le coefficient d'extinction moléculaire du groupe photosensible fixé est identique à celui non fixé.

4-3 SYNTHESE DE POLYSILOXANES PORTANT DES FONCTIONS PHOTOSENSIBILISATRICES

L'apport de groupes photosensibilisateurs sur une chaîne macromoléculaire a été envisagé sous deux formes :

- d'un part, en modifiant un polysiloxane avec un pourcentage donné de groupes photosensibilisateurs,
- d'autre part, en fixant à la fois des motifs photosensibles et des groupes photosensibilisateurs sur une même chaîne macromoléculaire.

Dans le tableau XVI, nous avons reporté les caractéristiques de ces polysiloxanes. Ces polymères ont été préparés de la même façon que ceux décrits précédemment. Cette fois, la réaction d'hydrosylilation fera intervenir respectivement la double liaison de la vinylbenzophénone et celle de la fonction vinyl du N-p.nitrophénylméthacrylamide. Les conditions opératoires sont restées sensiblement les mêmes que celles détaillées ci-dessus. Cependant, il est à noter que la réactivité de ces systèmes est faible, et que, de ce fait, la durée de la réaction est supérieure à 20 heures.

Polymère	M_w Initiale	Groupe photosensibilisateur	% fixé	Groupe photosensible	% fixé
H626 (Rhône Poulenc)		benzophénone	8	-	-
P_{VI}	56200	p.nitroaniline	2	cinnamique	7,9

Remarque : La proportion initiale de fonctions Si-H du polymère H626 est de 16,9%. La fixation de la benzophénone a entraîné la disparition d'un peu moins de la moitié de ces fonctions. L'autre moitié a été neutralisée avec le triméthylvinylsilane également par hydrosilylation (pour la même raison évoquée précédemment, la proportion des réactifs était en défaut de 5% par rapport aux motifs Si-H).

-=oooOooo=-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-=oooOooo=-

1) P. CHAUMONT
Europ. Polym. J., 15, 459 (1979)

2) S.D. ROSENBERG, A.J. GIBBONS, H.E. RAMSDEN
J. Am. Chem. Soc., 79, 2137 (1957)

3) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1983)

4) G. GORNOWCZ, J.W. RYAN, J.L. SPEIER
J. Org. Chem., 33, 2918 (1968)

5) L. SMITH
Analysis of silicones - J. Wiley et Sons (1974)

6) W. BERLINER
J. Am. Chem. Soc., 93, 208 (1971)

7) C. PRUD'HOMME
Thèse de Docteur Ingénieur Strasbourg (1980)

8) R.L. MERCKER, J.E. NOLL
J. Org. Chem., 21, 1537 (1956)

9) W. NOLL
Chemistry and Technology of silicones, Academic Press (1968)

10) A.I. VOGEL
A Text Book of Practical Organic Chemistry - Ed Longman (1978)

11) T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA
Polymer. 18,81 (1977)

12) S.H. MERRIL, C.C. UNRUH, E.M. ROBERTSON
Brevet U.S. 2 831 768 C.A. 52 14400

13) C. DAVID, W. DEMARTEAU, G. GEUKENS
Polymer., 10, 21 (1969)

14) J.L. DECOUT
Thèse 3ème Cycle Lille (1978)

15) D. BRAUN, W. NEUMANN, J.FAUST
Makromol. Chem. 85, 143 (1965)

16) J.R. LEEBRICK, H.E. RAMSDEN
J. Org. Chem. 23, 935 (1958)

17) A. FERNANDEZ
Thèse 3ème Cycle Le Mans (1974)

18) E. LUKEVICS, M.G. VORONKOV
Organic Insertion Reactions of group IV Elements Consultants bureau New-York (1966)

19) C. EABORN, R.W. BOTT
Organometallic Compounds of the Group IV Elements A.G.M. Diarmid 11105 (1968)

20) E. LUKEVICS
Organometal. Chem. Rev. 5, 1 (1977)

21) J. LAHAVE, R. LAGARDE
Bull. Soc. Chim. Fr. 2999 (1974)

22) A.J. CHALK, J.F. HARROD
J. Am. Chem. Soc. 87, 16 (1965)

23) L.H. SOMMER, J.E. LYONS, H. FIJIMOTO
J. Am. Chem. Soc. 92, 7051 (1969)

24) Brevet Fr. 2 407 950 (1979) C.A. 91 141 949

25) E.M. VALLER, C.W. MACOSKO
Macromolécules 12, 521 (1979)

26) R. LAGARDE
Thèse de Docteur Ingénieur Strasbourg (1974)

27) Brevet Fr. 2 300 778 (1976)

28) K.A. ANDRIANOV, A.V. GOSHKOV, A.M. KRUGLIKOV, A.A. DONTSOV,
V.M. KOPYLOV, M.I. SHOKOL'NIK
Vysokomol. Soyed A 21 1348 (1979)

29) E.P. PLUEDDEMANN, G. FAUGER
J; Am. Chem. Soc. 81, 2632, (1959)

30) J.E. HEY, A. BELKEBIR-MRANI, P. REMPP
Europ. Polym. J. 9 1165 (1973)

31) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, M.YAMADA
J. of Polym. Sci. (let. Ed) 19, 4, 177 (1981)

32) S. PATAI, M. BONTOV, M.E. REICHMANN
J. Am. Chem. Soc., 74, 847 (1952)

-=oooOooo=-

CHAPITRE III

-=oooOooo=-

ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES POLYMERES

-=oooOooo=-

1 - INTRODUCTION

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de l'interaction des polymères photosensibles avec la lumière.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur la photoréactivité des polymères. Si toutes nos études comparatives reposent sur des mesures effectuées en lumière monochromatique et plus précisément à la longueur d'onde du maximum d'absorption du groupe photosensible, nous avons par ailleurs défini par sensitométrie, le domaine spectral efficace de la photodimérisation de chaque groupe photosensible.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons abordé l'étude de l'interaction des polysiloxanes photosensibles avec des photosensibilisateurs lorsque ceux-ci sont eux-mêmes fixés sur une chaîne macromoléculaire.

2 - TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

L'étude de la photoréticulation de films de polymères nécessite un équipement spécifique et la mise au point de techniques expérimentales qui permettent de quantifier le comportement photochimique des polymères.

2-1 APPAREILLAGE

a) Montages optiques

Deux montages sur bancs optiques 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 monochromatique (figure 2).

Le second montage, est plus spécialement conçu pour être utilisé en lumière polychromatique (U.V. visible). La source lumineuse est une lampe SP 500 Philips (figure 3).

◊ Montage d'exposition à une lumière monochromatique

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

Un réglage de la puissance de la lampe est possible. On peut ainsi ajuster son énergie lumineuse et reproduire des conditions expérimentales.

La lampe est positionnée sur une plaque métallique épaisse sur laquelle sont fixés deux rails parallèles prévus pour recevoir le monochromateur. L'alignement optique correct a été obtenu en utilisant un laser d'alignement (1).

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 |4| (voir figure 2). Sur ce banc

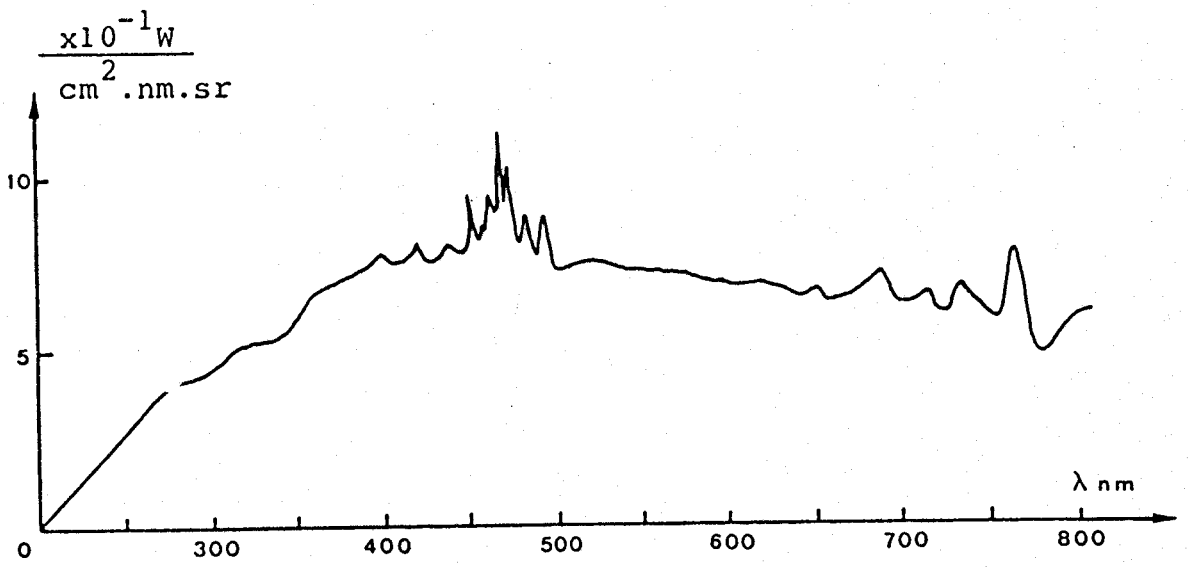


Figure 1

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

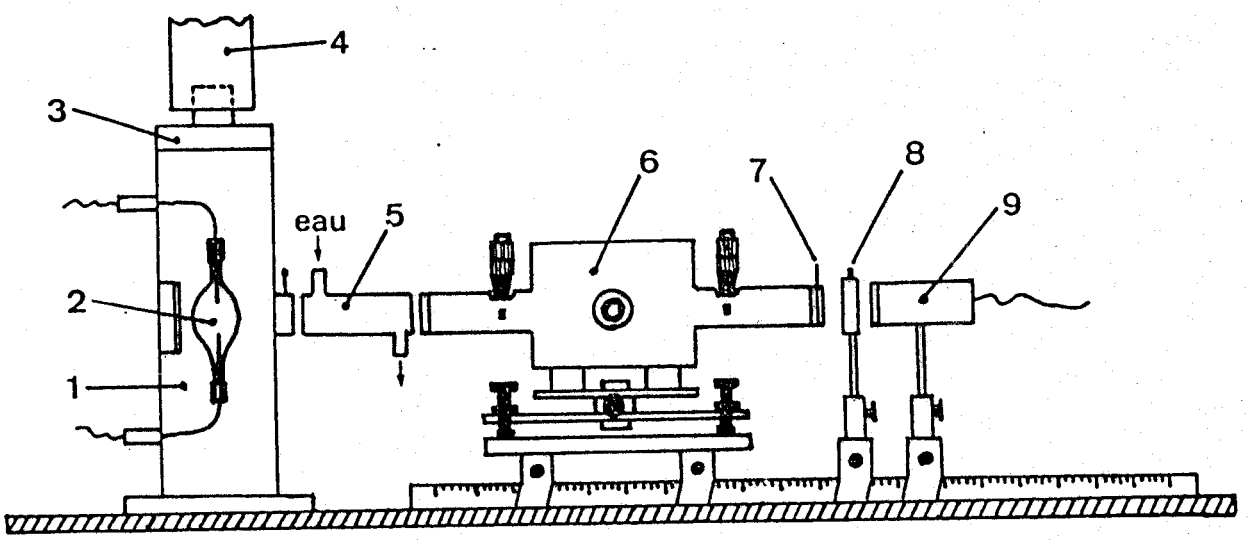


Figure 2

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 radiomètre-photomètre.
|5|	filtre à eau		

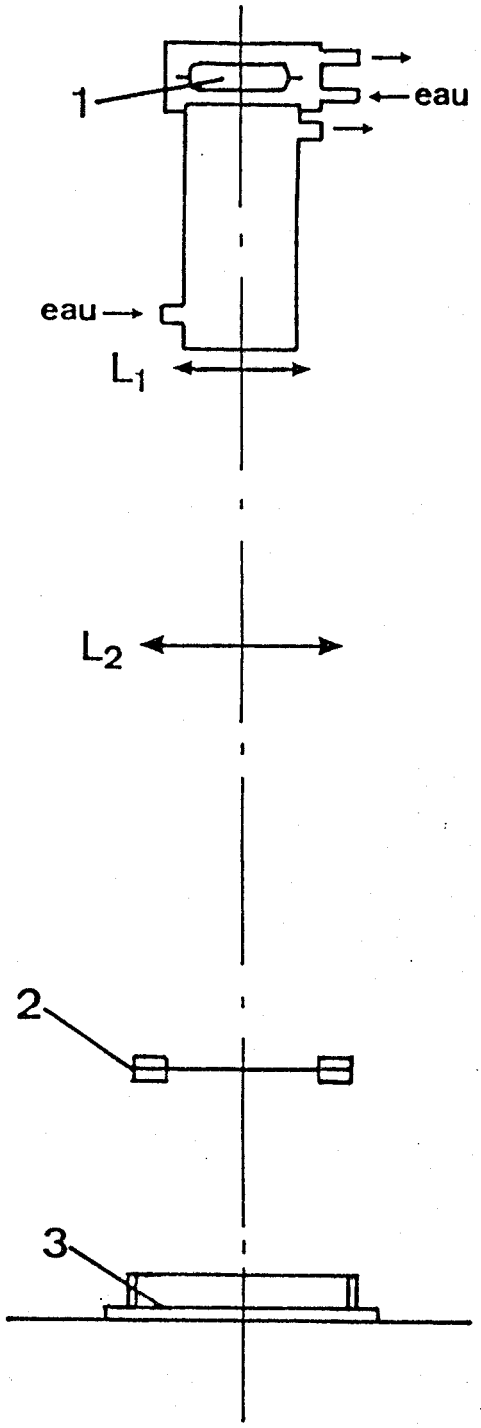


Figure 3
Montage optique II
réalisé à partir de
la lampe SP5OO

|1| lampe SP5OO
|2| obturateur
|3| film de polymère

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 3).

L_1	∅ 40 mm	F = 50 mm
L_2	∅ 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.

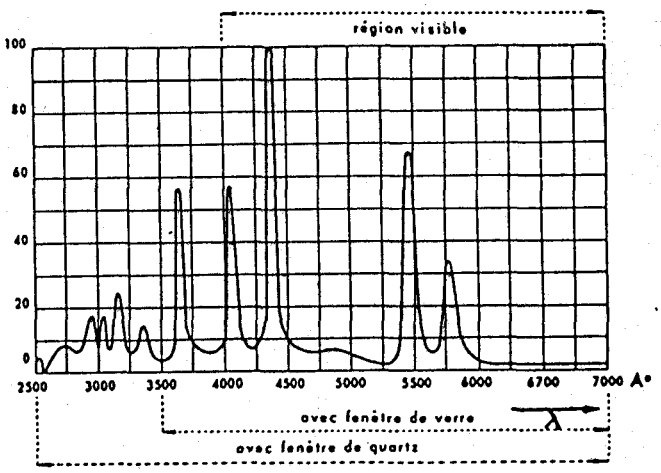
Ce montage permet d'irradier des films circulaires de polymères de façon reproductible, il s'adapte donc à des mesures photochimiques qualitatives sur films.

optique viennent s'aligner après le monochromateur, l'obturateur |7|, le porte-échantillon |8| et le photodétecteur |9|.

Ce montage tel qu'il est décrit, permet de déterminer la photosensibilité de nos polymères pour la bande d'absorption maximale qui leur correspond et en fonction de la longueur d'onde. Sans le monochromateur, on peut également étudier la photosensibilité de nos polymères en lumière polychromatique.

◊ Montage d'exposition en lumière polychromatique.

La lampe utilisée est une lampe Philips SP500 à vapeur de mercure haute pression, refroidie par eau. Sa puissance électrique est de 500 Watts. Elle se caractérise par un fond continu peu intense et par une série de raies dont les plus intenses se situent dans le visible. L'émission dans le domaine U.V. est constituée de quelques raies assez faibles.



Spectre d'émission de la lampe Philips SP500. L'émission de la raie 4358 Å étant prise arbitrairement égale à 100.

b) 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 qui correspond à l'énergie lumineuse reçu par unité de surface et par unité de temps s'exprime en Watts/cm^2.

◊ Caractéristiques du radiomètre-photomètre.

Le radiomètre-photomètre avec détecteur à semi-conducteur est utilisé

pour des mesures en lumière monochromatique. Il fonctionne sur le principe de l'absorption de photons par un semi-conducteur qui crée des charges mobiles 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 Alphamétrics 1010 est utilisé avec un détecteur Alphametrics au silicium P1100 dont le domaine d'utilisation varie de 200 à 1100 nm.

◊ Caractéristiques de la thermopile.

La thermopile est utilisée pour des mesures d'éclairement en lumière polychromatique. Une thermopile est un système qui transforme l'énergie lumineuse en chaleur et donne comme signal de sortie une différence de potentiel.

Elle est étalonnée grâce à des appareils de mesure calibrés par actinométrie. Nous utilisons pour notre part une thermopile Kipp et Zonen qui permet la mesure d'éclairements importants en lumière polychromatique (jusqu'à 0,15 W/cm^2). Elle présente l'avantage de fournir une réponse constante sur une grande gamme de longueur d'onde (150 nm à 1500 nm). Sa fenêtre en quartz infrasil permet des mesures d'éclairement de 250 à 3500 nm.

2-2 METHODES D'ETUDES PHOTOCHIMIQUES

Les différentes méthodes d'investigation qu'on peut mettre en oeuvre et qui ont été déjà utilisées au laboratoire, pour évaluer l'effet du rayonnement U.V. visible sur les polymères photosensibles sont les suivantes (1-3) :

- méthode de mesure du taux d'insolubilisation et du taux de gonflement,
- méthode du test de photosensibilité type "photoresist",
- la sensitométrie,
- étude de la photosensibilisation,
- études cinétiques suivies par spectroscopie (infra-rouge, ultra-violet).

Chacune de ces méthodes constitue une approche différente du phénomène de la photoréactivité des polymères. Mais la synthèse de toutes les informations qu'elles apportent permet de mieux comprendre les causes et les conséquences de la photoréticulation.

La méthode de mesure du taux d'insolubilisation et du taux de gonflement est une méthode classique d'étude des systèmes macromoléculaires réticulés. Néanmoins, nous ne l'avons pas utilisée pour des raisons de mise en oeuvre, de sa faible précision et aussi à cause de la trop grande durée des déterminations. Nous avons préféré utiliser pour notre étude, la méthode du test de photosensibilité. Celui-ci présente l'avantage d'être rapide, relativement précis et reproductible. De plus, il nécessite une faible quantité de polymère.

a) Méthode du test de photosensibilité type "photoresist"

Pour effectuer une mesure semi-quantitative de la réponse d'un polymère photosensible, à une lumière excitatrice, un test a été établi, basé sur le principe de la sensitométrie photographique.

La photosensibilité S d'un polymère photosensible peut être définie comme une grandeur inversement proportionnelle à l'éclairement nécessaire pour l'insolutiliser :

$$S = \frac{k}{E} = \frac{k}{It}$$

k : étant une constante arbitraire, I : éclairement énergétique et t : le temps nécessaire pour l'insolubilisation.

b) 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 alors lavé avec un solvant du polymère, laissant sur le support la partie réticulée qui peut être visualisée de différentes manières (5-7). Lorsque toute la surface du film de polymère qui a été irradiée reste sur le support, on détermine la photosensibilité S du polymère en appliquant la relation définie précédemment.

On attribue la valeur UN à la constante k. L'intensité lumineuse I reçue par le polymère est mesurée à l'aide du radiomètre-photomètre ou de la thermopile. Elle est exprimée en Watt/cm^2.

La photosensibilité S dépend du domaine de mesure de l'éclairement électro-magnétique reçu par le polymère.

Si on utilise le monochromateur, le rayonnement sélectionné est totalement utile à la photoréticulation puisqu'on se place au maximum d'absorption du polymère photosensible. Dans ce cas, la valeur S calculée est une grandeur caractéristique de la photoréactivité du système.

Si on irradie en lumière polychromatique, l'énergie mesurée correspond à la presque totalité d'intensité lumineuse de la source. Le paramètre S ne peut alors être utilisé qu'à titre comparatif et pour le même groupe photosensible.

c) Application de la méthode

◊ Le support

C'est une feuille de polyester de 100 μ d'épaisseur sur laquelle une fine couche de bismuth métallique a été déposée par évaporation sous vide (quelques centaines d'Å).

◊ 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 la table plane et horizontale. Une solution de polymère (50 mg/2 cm^3) dans un solvant volatil est déposée et étirée rapidement sur toute la surface du support à l'aide du filmographe de 50 μ (règle en acier calibrée qui permet d'étaler un film liquide régulier de 50 μ). Après évaporation du solvant, on obtient un film uniforme de polymère d'environ 1 μ .

◊ Mise en oeuvre de la méthode

Le test s'opère en trois étapes (figure 4) :

- l'exposition : une bande de film préparé comme précédemment est placée dans un système de cache à glissière. Ce système permet d'exposer successivement sur cette bande, six plages circulaires de 1 cm^2 de surface de polymère photosensible.

- le développement : le film est lavé dans un solvant du polymère pour éliminer toutes les parties non réticulées tout en laissant sur le support le polymère devenu insoluble. Le film est ensuite séché.

- la gravure ou visualisation de la photoréticulation : on revèle l'image en trempant le support dans une solution aqueuse de chlorure férrique à 300 g/l. 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 férrique et une image brillante apparaît sur le support.

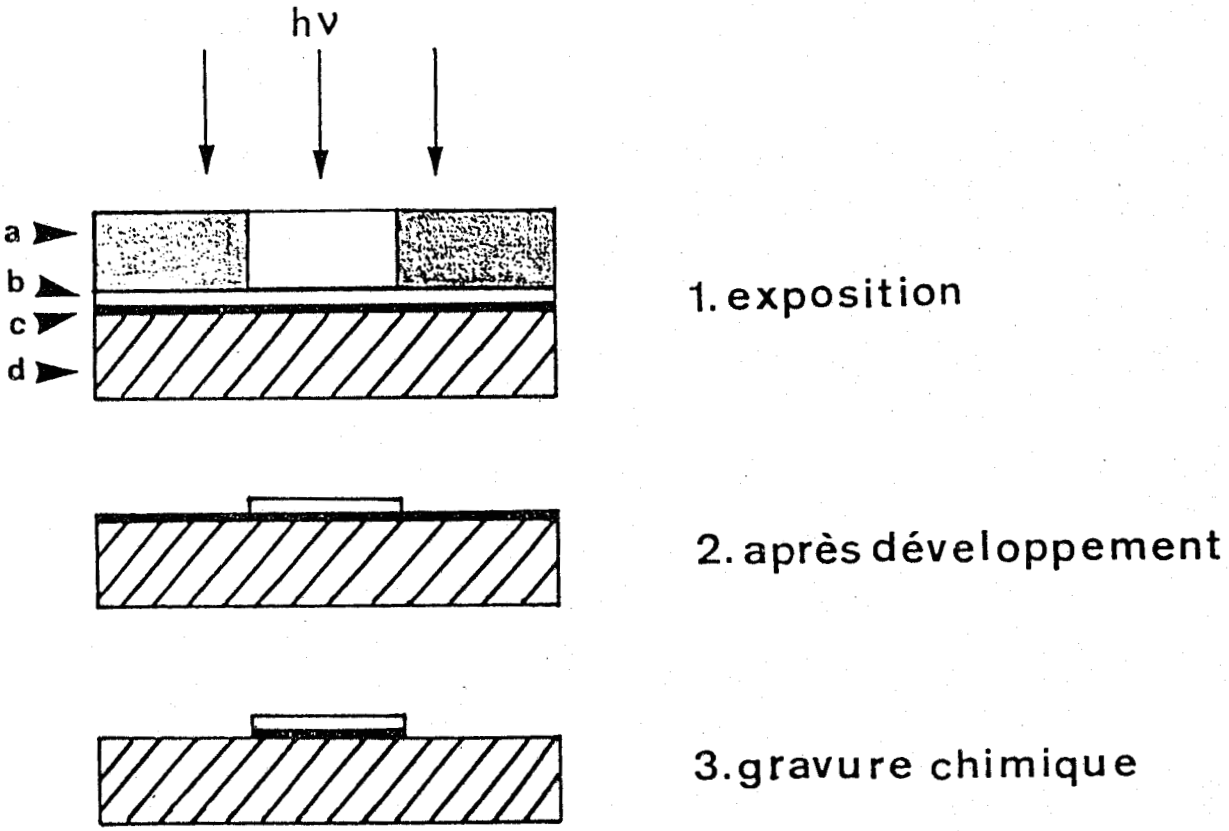


Figure 4

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

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

Exemple : le temps nécessaire à l'insolubilisation complète de la plage de 1 cm^2 détermine la photosensibilité du polymère.

t en secondes	21	22	23	24	25	26
plaque obtenue						

$$\left.\begin{array}{l} t = 24\ s \\ I = 0{,}1\ W/cm^2 \end{array}\right\} \qquad S = 0{,}42\ J^{-1}cm^2$$

BU LILLE

2-3 SENSITOMETRIE (8)

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 banc optique utilisant la lampe au Xénon 900 Watts. Afin de disposer d'une énergie lumineuse suffisante pour provoquer la réticulation, on exposera 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 μ d'épaisseur sur une surface de 1 cm^2 pour un éclairement 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'éclairement à une valeur constante et suffisante donner par chaque faisceau monochromatique.

2-4 PHOTOSENSIBILISATION

a) Intérêt et principe

La photoréactivité de systèmes photosensibles peut être accrue de façon notable en leur adjoignant des photosensibilisateurs.

Les plus couramment employés dans le cas des cinnamiques ou furacryliques sont des dérivés carboxylés du type benzophénone, cétone de MICHLER ou de type aromatique comme le pyrene (tableau I).

De nombreux travaux ont été consacrés à la sélection et au mécanisme

de sensibilisateurs pour un groupe photosensible donné (8,9). Les études qui ont été menées à partir du polycinnamate de vinyle, montrent que l'efficacité d'un photosensibilisateur est fonction du transfert d'énergie d'état triplet du photosensibilisateur au groupe photosensible (figure 5). Cependant, certains auteurs n'excluent pas dans une certaine mesure la contribution d'un mécanisme radicalaire à la photoréticulation du système (10-11).

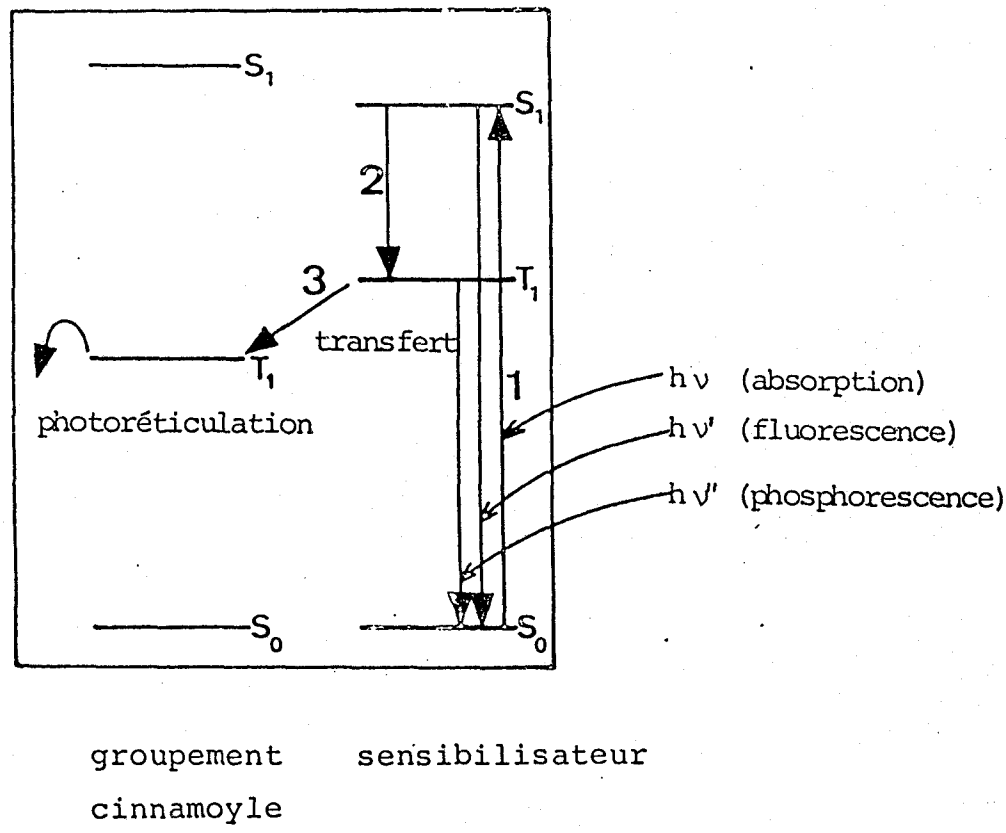


Figure 5

Diagramme de transfert d'énergie pour la photosensibilisation du polycinnamate de vinyle

La sélection de photosensibilisateurs repose sur un ensemble de critères tels que :

- une énergie d'état triplet (E_T) supérieure à celle du groupe photosensible,

- le rapport de rendement quantique de phosphorescence à fluorescence plus grand que 1 ou le rendement de passage intersystème (Φ_{isc}) proche de 1,

- une durée de vie moyenne de l'état triplet (τ_T) supérieure à 0,01 seconde, (matrice polymère),

- un bon recouvrement du spectre d'absorption du sensibilisateur et du spectre d'émission de la lampe d'irradiation.

Photosensibilisateur	E_T (kcal/mole)	Φ_{isc}	Φ_p/Φ_F	τ_T (S)	E
benzophénone	69,8	1	1000	0,001	20
cétone de Michler	61-63	1	1000	6	640
B N	48,7	0,7			700
Pyrène	48	0,38			

BU LILLE

Tableau I

Caractéristiques de photosensibilisateurs des groupes photosensibles cinnamique et furacrylique

E : efficacité par rapport au polycinnamate de vinyle

Minsk a montré que l'activité d'un photosensibilisateur était liée à sa concentration dans le milieu (4). Plus récemment, TSUDA (13) a proposé une équation qui relie la photosensibilité S du système à la concentration en photosensibilisateur, soit :

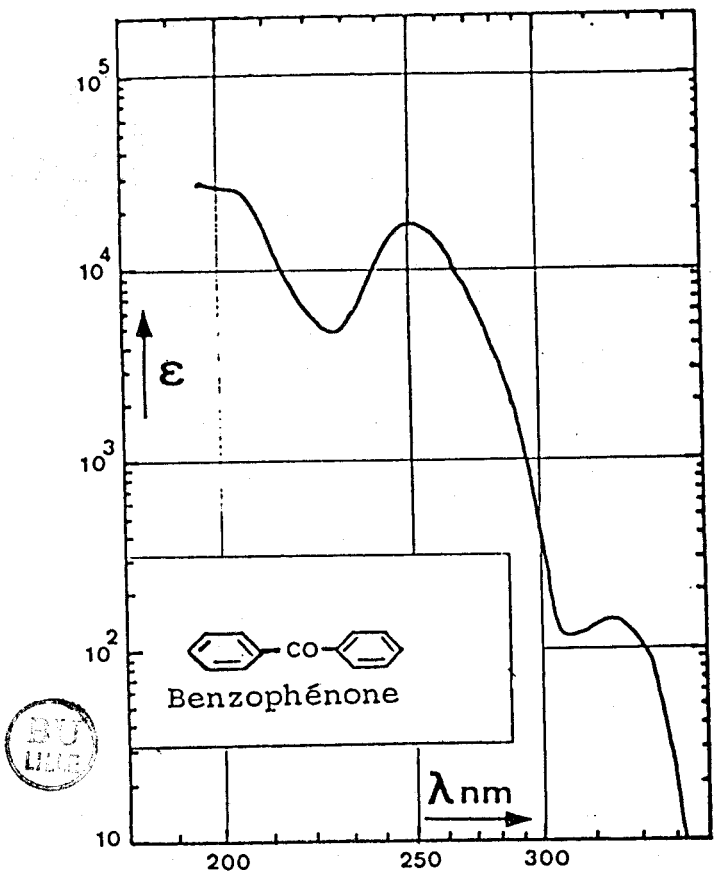
$$S = \frac{k}{\Delta\epsilon}\,(1 - \exp(-k_1 C)) + k_2$$

avec k_2 : photosensibilité intrinsèque du polymère.
k_1 : coefficient d'absorption du photosensibilisateur.
$\Delta\epsilon$: énergie absorbée par le photosensibilisateur.

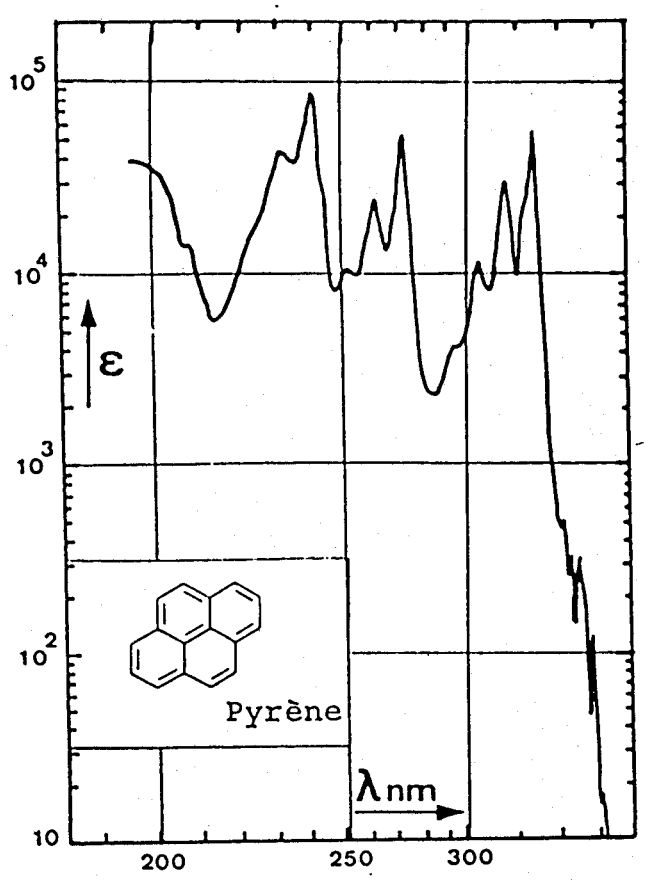
Cette équation est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec le polycinnamate de vinyle.

Dans le cas des polymères hydrocarbonés photosensibles, les photosensibilisateurs sont généralement ajoutés en masse. Leur concentration n'excède jamais plus de 10% en poids car au-delà de cette concentration, la sensibilité n'augmente plus de façon significative (13).

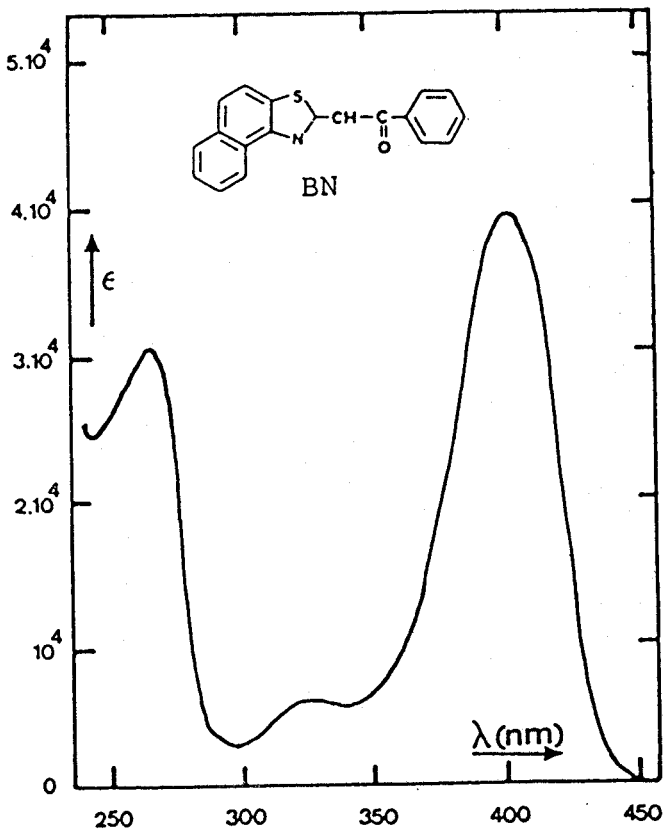
b) Utilisation de photosensibilisateurs



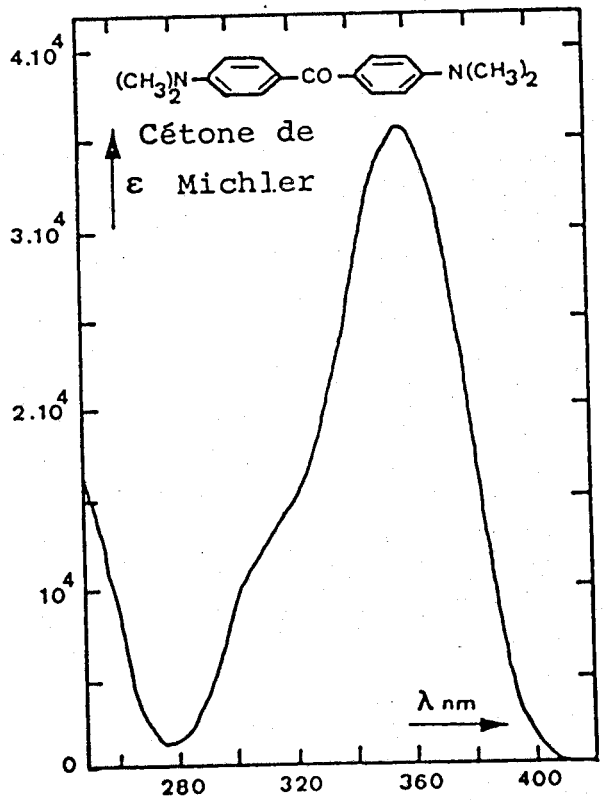
Solvant : éthanol



Solvant : éther de pétrole



Solvant : chloroforme



Solvant : chloroforme

Spectres d'absorption U.V. de photosensibilisateurs

Dans le cadre de notre étude, les photosensibilisateurs seront testés de deux façons suivant le test de photosensibilité :

- d'une part, en les introduisant en masse dans la solution de polymère,

- d'autre part, ils seront utilisés sous la forme de polysiloxanes portant des groupes photosensibilisateurs latéraux.

On prépare une solution de polymère et photosensibilisateur en proportion déterminée qui sera ensuite étalée et évaporée suivant la technique précédemment décrite.

Pour mettre en évidence leur influence, nous effectuerons le test en lumière monochromatique de bande passante $\Delta\lambda$ de 20 nm dans la bande d'absorption maximale du photosensibilisateur.

2-5 ETUDE SPECTROSCOPIQUE

BU LILLE

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

L'irradiation se fait avec la lampe au Xénon à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. Le spectrophotomètre utilisé est le Cary 219.

b) Spectroscopie infra-rouge

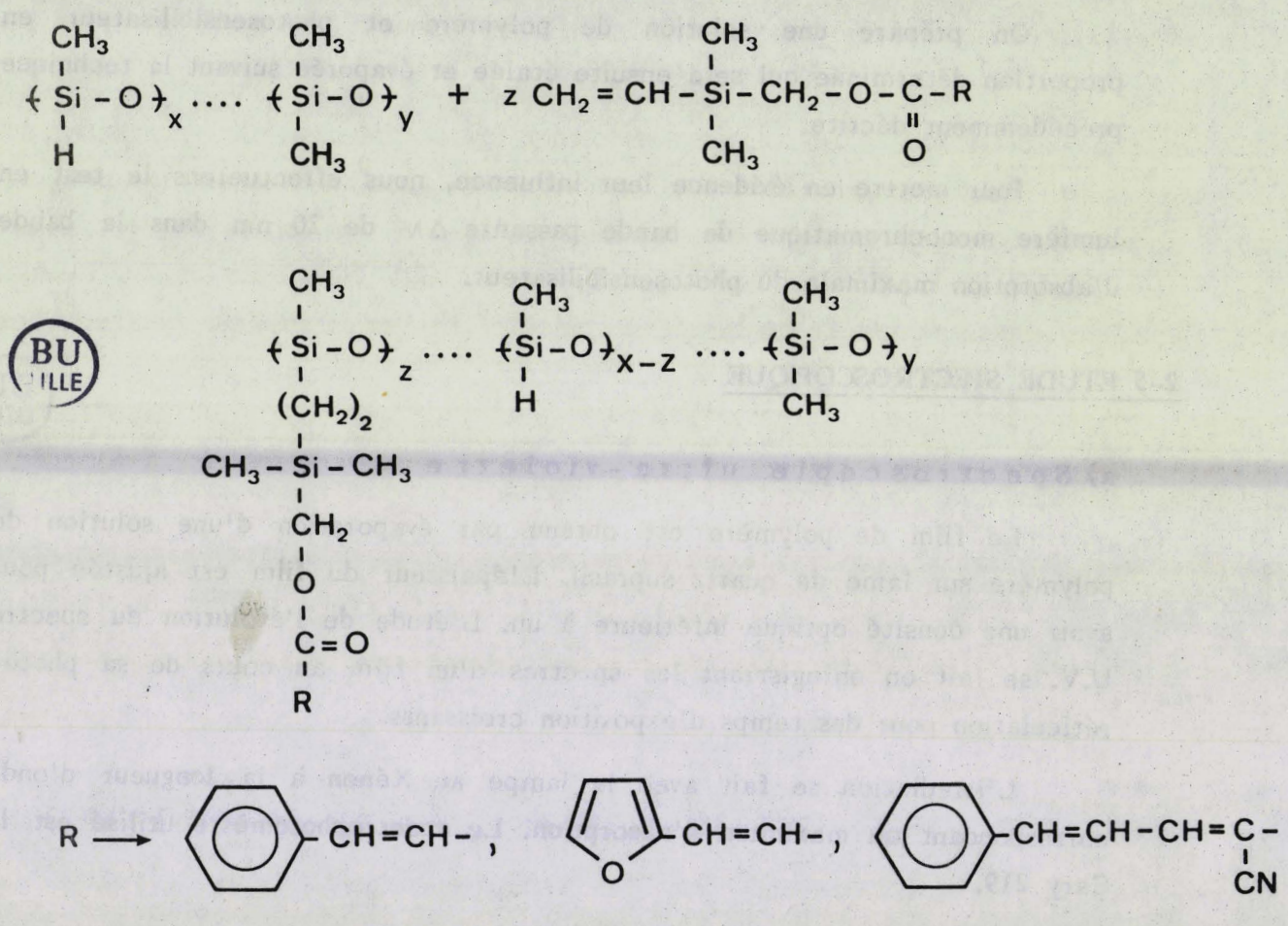
L'évolution du spectre infra-rouge, lors de l'irradiation d'un film de polymère photosensible, permet de suivre de manière qualitative, au cours du temps, les réactions photochimiques.

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

On irradie la pastille en lumière polychromatique avec comme source lumineuse, la lampe SP500. Le spectrophotomètre utilisé est le PERKIN ELMER 257.

3 - RESULTATS DE L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

L'étude de la photoréticulation portera donc sur des polysiloxanes liquides photosensibles qu'on peut représenter de la façon suivante :



où z est inférieur ou égal à x et où les différents groupes photosensibles latéraux sont à priori répartis statistiquement le long de la chaîne.

L'action d'un rayonnement U.V. visible sur les groupes photosensibles à pour conséquence, la dimérisation de ces derniers qui induit, de ce fait, le pontage des chaines. Le polymère se présente alors sous la forme d'un réseau tridimentionnel dont l'insolubilité et l'infusibilité en font ses principales caractéristiques. De plus, dans le cas qui nous occupe, nous cherchons à obtenir un polymère qui soit également solide après irradiation.

3-1 MISE EN EVIDENCE DU CHANGEMENT D'ETAT PHYSIQUE

L'utilisation du test de photosensibilité ne peut s'envisager qu'à la seule condition d'avoir le polymère réticulé à l'état solide. L'obtention d'un gel ne protègerait pas suffisamment le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et rendrait ainsi impossible toute mesure significative. Afin de vérifier la nature du polymère sous sa forme réticulée, nous avons essayé d'isoler un film à partir duquel on pourrait examiner son aspect physique.

Le principe que nous avons adopté pour sa préparation, consiste à déposer une quantité de polymère seul ou en solution sur un support, de procéder à l'irradiation de l'ensemble et de tenter la séparation du film de son support. Il était donc nécessaire que ce dernier soit inerte et tel que l'adhérence avec le film soit la plus faible possible. Plusieurs essais préliminaires ont été menés avec une plus ou moins grande réussite. L'eau est apparue comme le meilleur support (10). Un film a pû être ainsi isolé. L'examen de ce dernier a confirmé la nature solide du polymère réticulé. Plus récemment, nous avons testé d'autres supports. Parmi eux, le polyéthylène s'est révélé efficace. Contrairement au support eau, l'étalement se fait avec le polymère seul. Dans ces conditions, la préparation est plus simple. De plus, on peut envisager l'étalement sur une surface plus grande.

Ce procédé va donc nous donner la possibilité d'aborder d'autres études notamment celle des propriétés physiques d'un film de polymère.

3-2 MISE EN OEUVRE DU TEST "PHOTORERIST"

a) Présentation

L'étude et la comparaison de la photosensibilité des polymères siliconés photosensibles, ont donc été menées à partir du test type "photoresist".

Certes, il ne fournit pas une mesure absolue de la photosensibilité, mais il permet d'obtenir des grandeurs comparables entre elles dès l'instant où les conditions opératoires sont identiques.

Quant au mode d'éclairement, nous avons utilisé une irradiation en lumière monochromatique. En effet, si on veut comparer de façon significative la photosensibilité S des polymères portant des groupes photosensibles dont les domaines d'absorption sont différents, on ne peut pas

considérer l'intensité totale de la lumière excitatrice. La longueur d'onde sélectionnée correspond pour chaque essai au maximum d'absorption du groupe photosensible (la largeur du domaine d'irradiation est de 20 nm).

b) Test

Le test est à l'origine de nombreuses études photochimiques menées au laboratoire sur des polymères hydrocarbonés (1-3,11,12).

Si celui-ci convient parfaitement à l'étude de la photosensibilité de polymères, sa mise en oeuvre pose néanmoins quelques problèmes notamment avec les polymères liquides.

c) Solvant d'étalement

L'étalement d'une solution de polymère sur le support bismuthé doit être le plus régulier possible. L'obtention d'un film uniforme et continu, consititue une phase préliminaire déterminante pour le bon déroulement du test et pour la fiabilité des résultats.

Plusieurs essais de mise au point de la méthode d'étalement (10) ont montré que le comportement du solvant sur la surface métallisée, joue un rôle prépondérant pour l'obtention d'un film photosensible régulier.

Ainsi, la tension superficielle existante entre la surface bismuthée et la solution provoque selon le solvant utilisé, la concentration par point de la solution. Néanmoins, nous avons réussi à obtenir un film continu en utilisant comme solvant d'étalement, un solvant très volatil comme l'éther.

D'autres facteurs tels que la concentration de la solution, l'épaisseur du film, la vitesse d'étalement, l'adhérence du polymère réticulé sur le support, le gonflement du polymère au solvant de révélation, influencent les résultats et peuvent constituer un facteur d'erreur non négligeable. C'est pourquoi, nous avons toujours adopté les mêmes conditions opératoires afin de minimiser leur contribution.

3-3 MESURE DE LA PHOTOSENSIBILITE DES POLYMERES

Le caractère photosensible de nos polymères a pu être mis en évidence avec le test décrit précédemment.

A partir des mesures expérimentales, nous avons pu déterminer la photosensibilité S de chaque polymère modifié en appliquant la relation :

$$S = k/It$$

L'ensemble des résultats obtenus sont reportés dans les tableaux II, III et IV qui correspondent respectivement au groupe furacrylique, cinnamique et cyanocinnamylidène acétique.

Polymère	% de groupes photosensibles	M_w initiale	longueur d'onde d'irradiation $\Delta\lambda = 20$ nm	$S(J^{-1}cm^2)$
P_I^F	1,94	31400	296	11
P_{II}^F	1,93	66000	296	21
P_{III}^F	1,95	105000	296	28
P_{IV}^F	1,93	106000	296	29
P_V^F	9,94	29400	296	61
P_{VI}^F	9,95	56200	296	125

BU LILLE

Tableau II

Photosensibilité de polysiloxanes portant des motifs furacrylique

Polymère	% de groupes photosensibles	M_w initiale	longueur d'onde d'irradiation $\Delta\lambda = 20$ nm	$S(J^{-1}cm^2)$
P_{II}^C	1,93	66000	273	8
P_V^C	9,96	29400	273	19
P_{VI}^C	9,93	56200	273	38

Tableau III

Photosensibilité des polysiloxanes portant des groupes cinnamique

Polymère	% de groupes photosensibles	M_w initiale	longueur d'onde d'irradiation $\Delta\lambda$ = 20 nm	$S(J^{-1}cm^2)$
P_{II}^{CN}	1,94	66000	338	48
P_V^{CN}	5,90	29400	338	128
P_V^{CN}	6,95	29400	338	154
P_V^{CN}	7,85	29400	338	196

Tableau IV

Photosensibilité des polysiloxanes portant des groupes cyanocinnamylidène acétique

Une analyse rapide des informations contenues dans les tableaux II, III et IV permet de constater que la photosensibilité des polysiloxanes dépend de plusieurs paramètres relatifs à la nature même du polymère tels que la masse moléculaire du polymère, le pourcentage de fixation des groupes photosensibles, mais aussi, la nature du groupe photosensible.

3-4 INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYMERE

Les résultats obtenus à partir des polymères P_I, P_{II}, P_{III} et P_{IV} modifiés avec le groupe furacrylique à un pourcentage sensiblement identique, met en évidence l'influence de la masse moléculaire sur la photosensibilité des polymères (voir tableau V).

Polymère	% de groupes photosensibles	M_w initiale	$S(J^{-1}cm^2)$
P_I^F	1,94	31400	11
P_{II}^F	1,93	66000	21
P_{III}^F	1,95	105000	28
P_{IV}^F	1,93	106000	29

Tableau V

Variation de la photosensibilité en fonction de la masse moléculaire

Ce résultat reste dans la logique des choses compte tenu de la définition du seuil de réticulation et de la solubilité décroissante des polymères en fonction de l'augmentation de la masse moléculaire.

3-5 INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPE PHOTOSENSIBLE

La comparaison des photosensibilités obtenues pour le polysiloxane P_{II} modifié avec les trois groupes photosensibles montre que le groupe cyanocinnamylidène acétique est le plus photoréactif (voir tableau VI).

Groupe photosensible	% de fixation	$S(J^{-1}\ cm^2)$
cinnamique	1,93	8
furacrylique	1,93	21
cyanocinnamylidène acétique	1,94	48

BU LILLE

Tableau VI

Photosensibilité d'un polysiloxane pour un groupe photosensible donné

L'ordre de réactivité que nous avons obtenu correspond aux données de la littérature. Cependant, on peut considérer que la différence de réactivité entre les groupes photosensibles est moins importante que celle mise en évidence par certaines études antérieures consacrées aux polymères photoréticulables hydrocarbonés. Cette remarque doit toutefois s'apprécier en tenant compte du fait que d'une part, le pourcentage de groupes photosensibles dans notre cas, est relativement faible et que, d'autre part, la nature du polymère et, par conséquent, le comportement de la chaîne macromoléculaire, sont différents.

3-6 INFLUENCE DU POURCENTAGE DE GROUPES PHOTOSENSIBLES

L'augmentation du nombre de sites photosensibles sur la chaîne macromoléculaire, augmente la photosensibilité du polymère. Celle-ci est liée en fait, à la probabilité plus élevée que deux groupes photosensibles soient suffisamment proches pour réagir. Cette variation peut être importante. C'est le cas, par exemple, du polymère P_V modifié avec le groupe cyanocinnamylidène acétique à différents pourcentages (tableau VII).

% de groupes photosensibles fixés	$S(J^{-1}cm^2)$
5,9	128
6,95	154
7,95	196

Tableau VII

Photosensibilité du polysiloxane P_V
en fonction du pourcentage de groupes photosensibles.
(cyanocinnamylidène acétique)

4 - SENSITOMETRIE

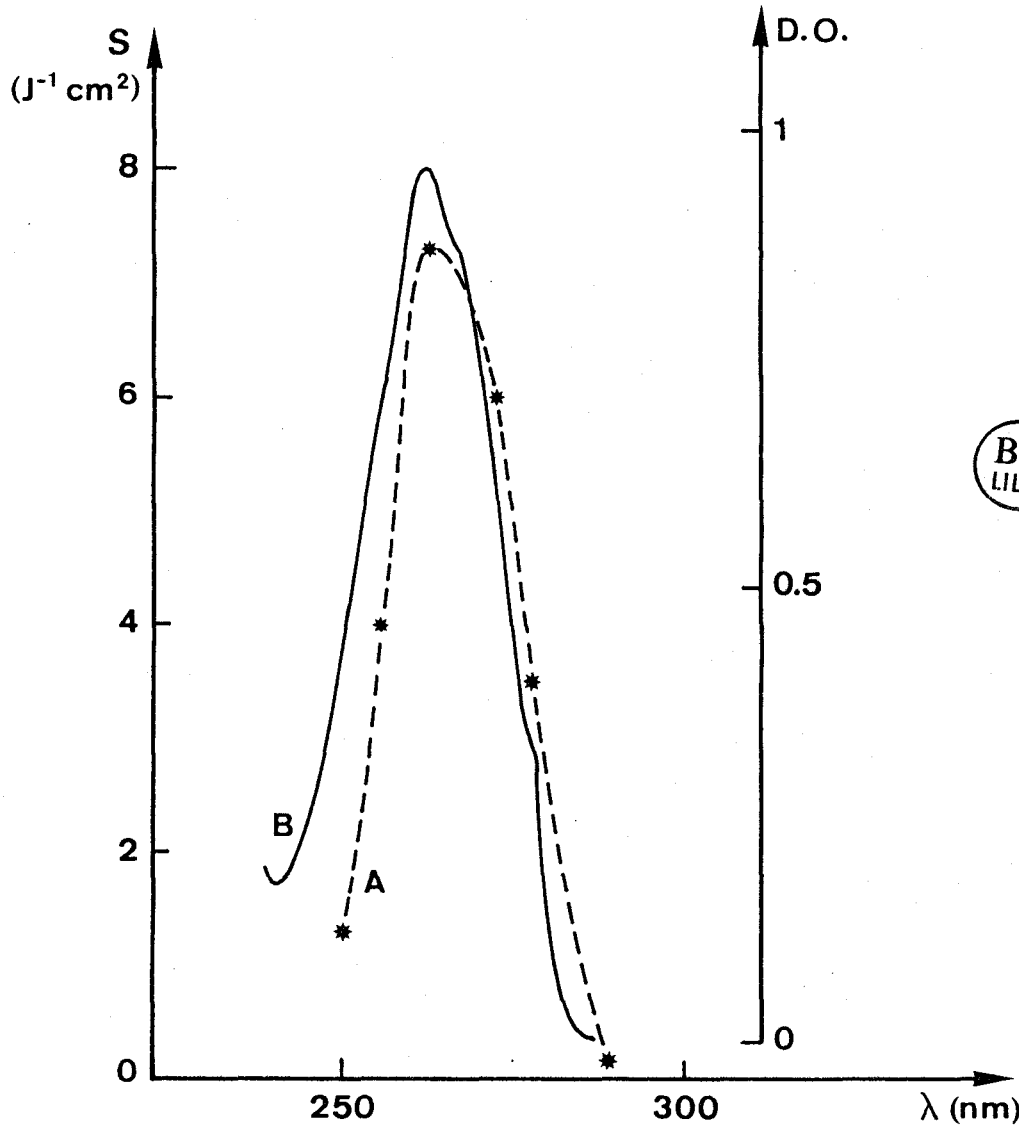
Cette étude a été réalisée avec le polysiloxane P_{II} modifié respectivement avec le groupe cinnamique furacrylique et cyanocinnamydène

acétique. L'ensemble des valeurs expérimentales de S obtenues pour différentes longueurs d'onde d'irradiation permet d'établir le sensitogramme du polymère (voir figures 7, 8 et 9).

L'allure du sensitogramme fournit une indication précise sur la largeur du domaine spectral efficace lors de la photodimerisation des sites photosensibles.

4-1 SENSITOGRAMME DU POLYSILOXANE P_{II} A MOTIFS CINNAMIQUE

Sur la figure 7, nous avons reporté à la fois le spectre d'absorption du polymère et son sensitogramme. L'allure similaire des deux courbes prouve la corrélation entre l'énergie absorbée et la photosensibilité obtenue.



BU LILLE

Figure 7

Sensitogramme (courbe A) - Spectre d'absorption U.V. (courbe B) du polysiloxane P_{II} modifié avec le groupe cinnamique

Le domaine spectral efficace varie de 230 à 320 nm.

On peut en conclure que l'on a intérêt à centrer la longueur d'onde d'irradiation sur λ_{max} = 270 nm et de prendre une bande passante large d'au moins $\pm$ 30 nm.

4-2 SENSITOGRAMME DU POLYSILOXANE P_{II} A MOTIFS FURACRYLIQUE

Là, encore, le sensitogramme se superpose au spectre d'absorption du polymère (figure 8). On constate par ailleurs, que le domaine d'absorption est partagé entre l'ultra-violet proche et le domaine du visible. Le domaine de photosensibilité, s'étend de 240 à 340 nm.

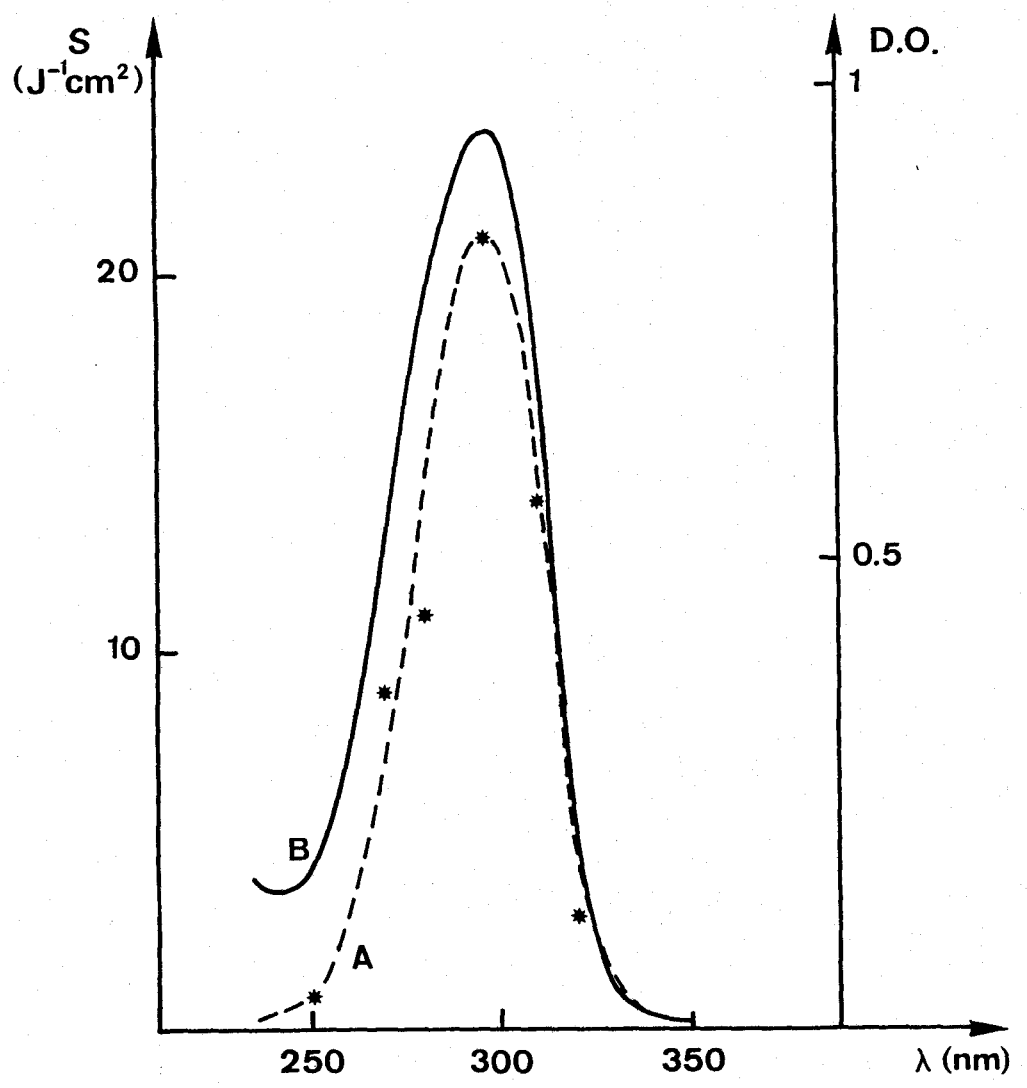
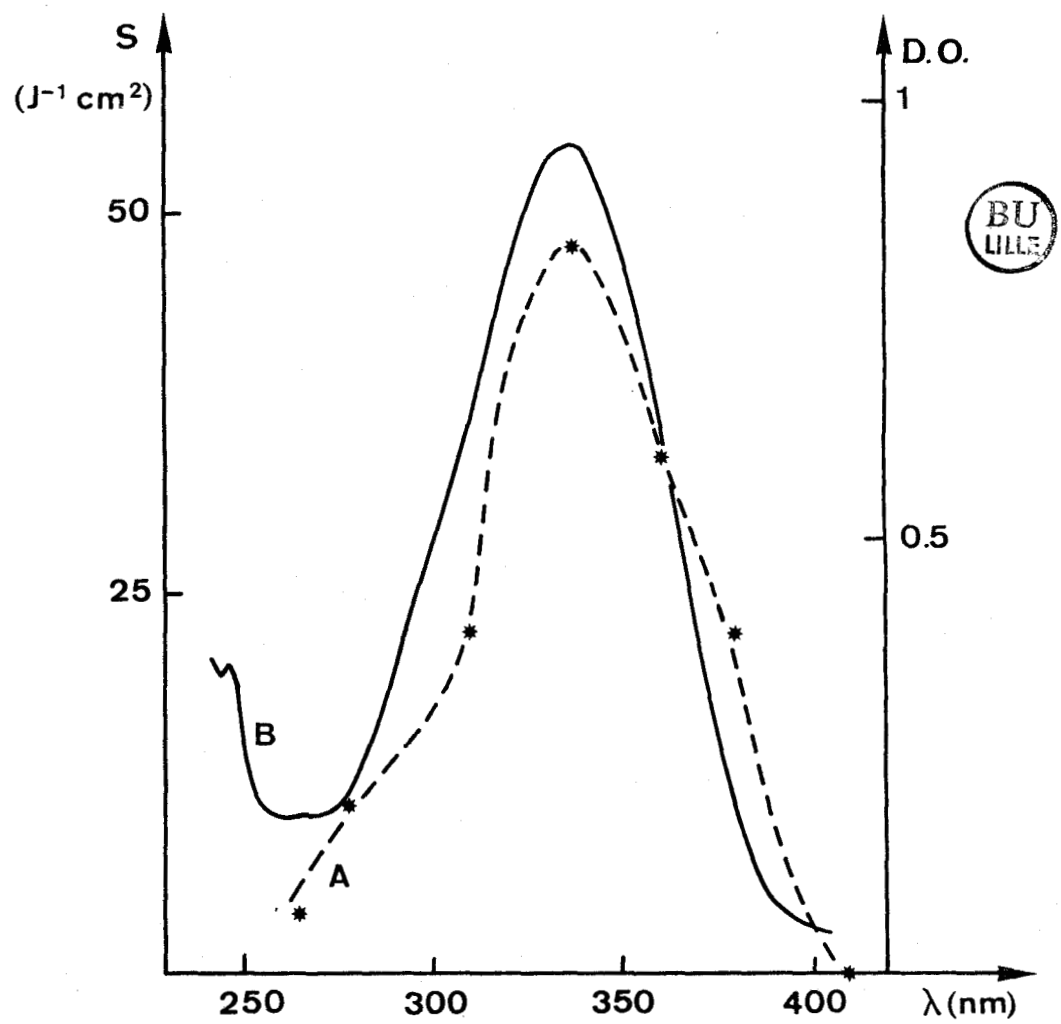


Figure 8

Sensitogramme (courbe A), spectre d'absorption U.V. (courbe B) du polysiloxane P_{II} modifié avec le groupe furacrylique

4-3 SENSITOGRAMME DU POLYSILOXANE P_{II} A MOTIFS CYANOCINNAMYLIDENE ACETIQUE

L'étude de la photosensibilité du polymère P_{II} à la longueur d'onde du maximum d'absorption du groupe cyanocinnamylidène acétique, a mis en évidence sa très grande réactivité en comparaison des deux autres groupes photosensibles. La sensitométrie de ce polysiloxane confirme cette propriété et montre que le domaine d'irradiation allant de 270 nm à 400 nm, peut induire la photoréticulation du polymère (figure 9)



BU LILLE

Figure 9

Sensitogramme (courbe A), spectre d'absorption U.V. (courbe B) du polysiloxane P_{II} à motifs cyanocinnamylidène acétique

5 - PHOTOSENSIBILISATION D'UN POLYSILOXANE

La photosensibilisation d'un polysiloxane portant des groupes latéraux cinnamiques par des photosensibilisateurs d'état triplet tels que la benzophénone, la cétone de MICHLER, le N-méthyl-2benzoyl β naphto-thiazoline, a déjà été abordée lors de précédents travaux (10). Ces composés ont été ajoutés en masse au polymère photosensible selon les conditions habituelles d'utilisation. Les résultats obtenus à partir du test "photoresist", montre que l'augmentation de la photosensibilité du système par rapport au polymère photosensible seul, est faible voire nulle. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour justifier ce résultat.

Dans le cadre de notre travail, nous avons essayé de confirmer ou d'infirmer l'une de ces hypothèses selon laquelle l'inéfficacité des photosensibilisateurs serait dûe à l'incompatibilité des polysiloxanes avec les composés organiques. Ce rejet manifeste empêcherait ainsi le mécanisme collisionnel efficace pour le transfert d'énergie triplet entre les deux groupes de se produire. De ce fait, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le comportement d'un photosensibilisateur lié à une même chaîne polysiloxane en admettant qu'un tel système soit homogène. Cette étude a été abordée de deux façons :

- d'une part, nous avons regardé comment la photosensibilité d'un polysiloxane portant des groupes cinnamique , varie lorsqu'on lui ajoute un photosensibilisateur lui-même fixé sur une chaîne siloxane.

- d'autre part, nous avons testé l'efficacité que peut avoir un photosensibilisateur lorsque ce dernier et le groupe photosensible appartiennent à une chaîne macromoléculaire.

5-1 ETUDE DE L'EFFET PHOTOSENSIBILISATEUR DE LA BENZOPHENONE FIXEE SUR UN POLYSILOXANE

Pour mettre en évidence l'effet de ce processus, nous nous sommes livrés à une étude comparative de la photosensibilité des trois systèmes suivants :

- polymère P_V à fonctions cinnamique + polymère H626 à fonctions benzophénone ,

- polymère P_V à fonctions cinnamique ,

- polymère P_V à fonctions cinnamique + benzophénone ajoutée en masse.

Dans les deux cas où nous avons ajouté de la benzophénone, sa proportion dans le milieu est de 4,5% en poids.

Les mesures de la photosensibilité en lumière monochromatique correspondent aux domaine d'absorption de la benzophénone et par conséquent à celui du groupe cinnamique (figure 10).

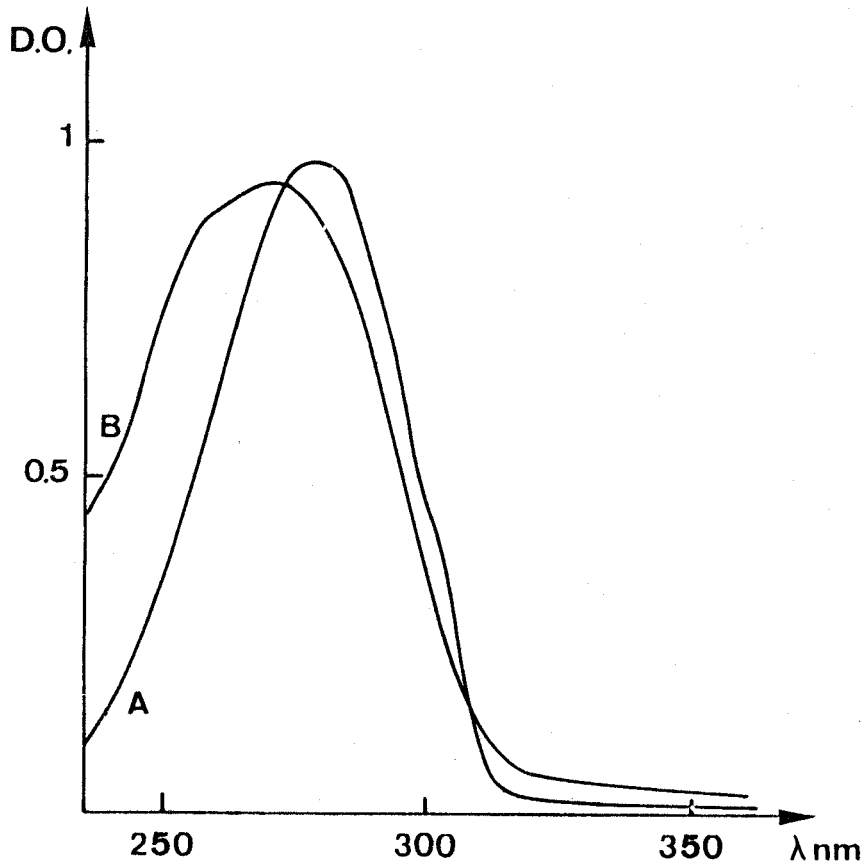


Figure 10

Courbe A : polysiloxane à fonctions cinnamique P_V^C

Courbe B : polysiloxane à fonctions benzophénone H626

Les résultats que nous avons obtenus, sont repris sous la forme de courbes (figure 11). Leur interprétation nous fournit plusieurs informations. Tout d'abord, on remarque que l'ajout de benzophénones en masse, ne change pas la photosensibilité du polysiloxane P_V. Par contre, lorsque la benzophénone est ajoutée au polysiloxane P_V sous la forme de motifs latéraux d'une chaîne siloxane, on observe une augmentation de la photosensibilité d'un facteur

moyen de 1,5 par rapport au polysiloxane P_V^C seul. Ce résultat positif nous a paru néanmoins relativement faible pour considérer que ce gain en photosensibilité était dû au transfert d'énergie triplet benzophénone groupe photosensible. D'autre part, la mesure de la photosensibilité de ces trois systèmes à $\lambda = 320$ nm (bande $n \rightarrow \pi^*$ de la benzophénone) est nulle ou très faible dans le cas du mélange P_V à fonctions cinnamique et H626 à fonctions benzophénone .

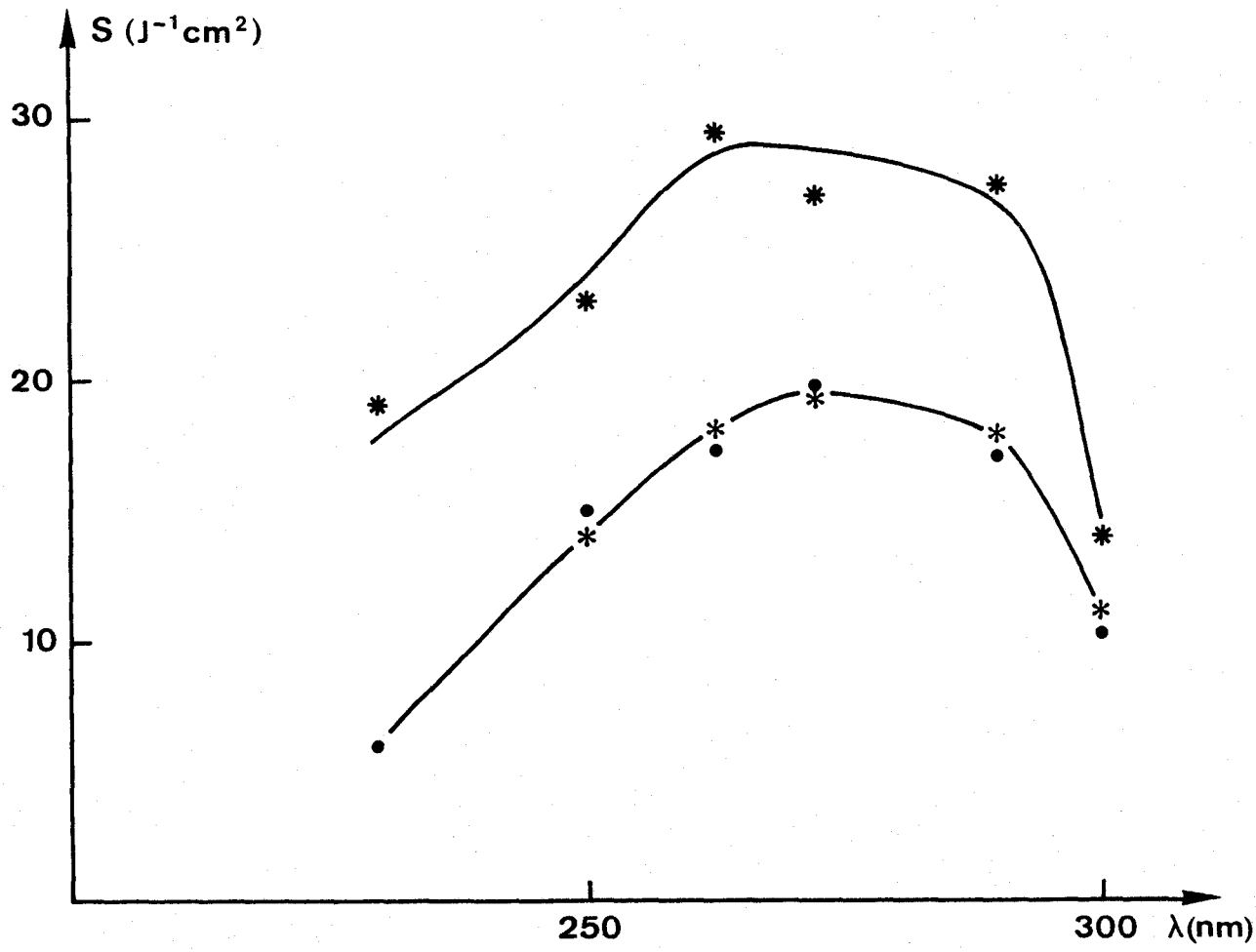


Figure 11

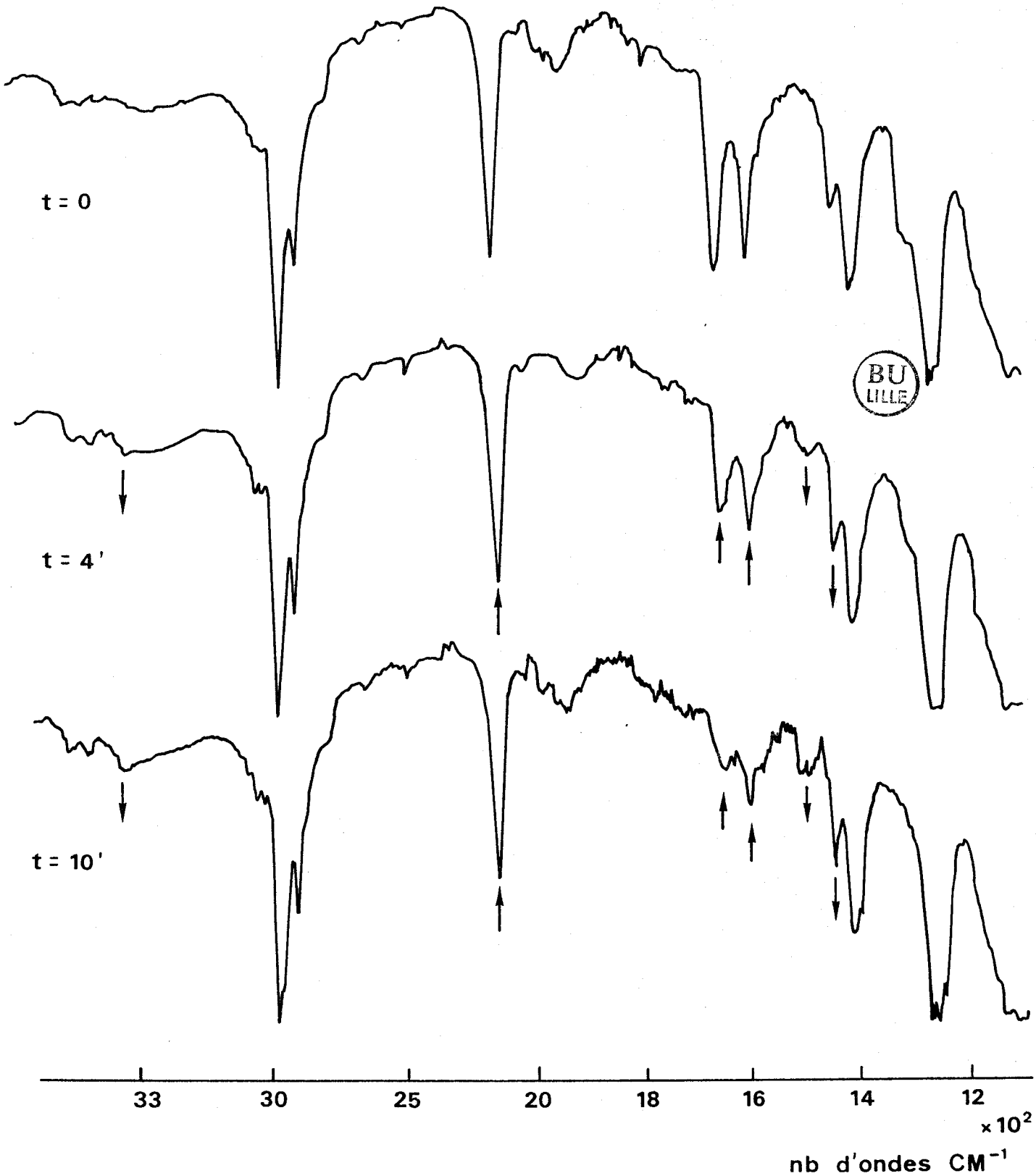
Variation de la photosensibilité
en fonction de la longueur d'onde des systèmes

✱ Polysiloxane P_V^C + polysiloxane H626 à fonctions benzophénone

⁎ Polysiloxane P_V^C seul

• Polysiloxane P_V^C + benzophénone ajoutée en masse.

C'est pourquoi nous nous sommes livrés à une étude complémentaire en regardant notamment le comportement sous irradiation U.V. de la benzophénone fixée sur un polysiloxane et en présence d'un polysiloxane non modifié.



BU LILLE

Figure 12

Evolution du spectre I.R. d'un mélange de polysiloxanes :

50% de P_V non modifié

50% de H626 avec 8% de fonctions benzophénone.

On constate (figure 12) qu'une fonction du temps d'irradiation, la bande 1650 cm^{-1} relative au groupe carboxyl de la benzophénone disparaît. L'intensité des bandes de variation du motif Si-H (2130 cm^{-1}) et des noyaux aromatiques (1600 cm^{-1}) varient également. Compte tenu de ce résultat, il semble que la benzophénone doit être considérée plutôt comme une molécule photoréactive (18-19) que comme un photosensibilisateur d'état triplet, lorsque celle-ci, à l'état excité, est en présence de fonctions donneurs de protons telles que la fonction Si-H. Une étude photochimique (17) du système benzophénone, polysiloxane semble d'ailleurs confirmer notre point de vue.

Par voie de conséquence, on ne peut pas exclure le fait que la photoréactivité de la benzophénone soit pour une part responsable de l'augmentation de la photosensibilité du système étudié précédemment. En effet, les polymères, même modifiés, présentent encore quelques fonctions Si-H libres (5%).

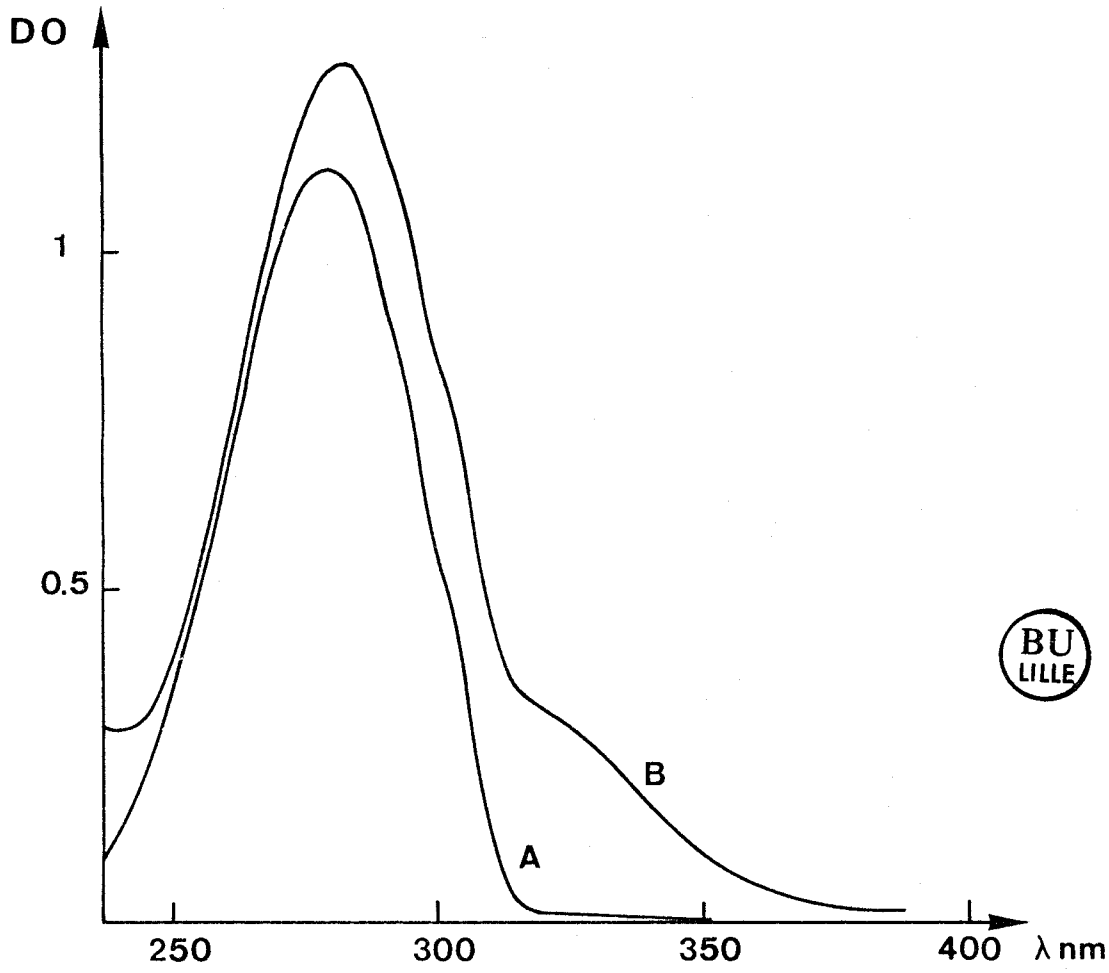
5-2 PHOTOSENSIBILISATION "INTRAMOLECULAIRE"

Nous avons mené cette étude à partir du polysiloxane présentant à la fois des groupes photosensibles de type cinnamique et photosensibilisateurs de type p.nitroaniline (voir chapitre II). Le domaine d'absorption de ce polymère (figure 13) est relativement plus important qu'un polysiloxane ne portant que des fonctions cinnamique . Néanmoins, on ne constate pas d'effet photosensibilisateur notable du motif p.nitroaniline (tableau VIII).

Longueur d'onde d'irradiation	273 nm	320 nm
S ($J^{-1}cm^{2}$)	9	3

Tableau VIII

Photosensibilité du polysiloxane P_V modifié avec les groupes cinnamique et p.nitroaniline, correspondant respectivement au maximum d'absorption de ces groupes photosensibles



BU LILLE

Figure 13

Spectre d'absorption ultra-violet

Courbe A : polysiloxane P_V à motifs cinnamique

Courbe B : polysiloxane P_V à motifs cinnamique (7%) et N p nitroaniline (2%)

5-3 PHOTORETICULATION D'UN MELANGE DE POLYSILOXANES INDUITE PAR LA BENZOPHENONE

L'étude I.R. précédente (5-1), nous a permis de mettre en évidence le caractère photoréactif de la benzophénone lorsqu'elle est en présence de groupements donneurs de protons tel que le motif Si-H. Compte tenu de cette observation, nous avons procédé à la mesure de la photosensibilité d'un mélange constitué d'un polysiloxane non modifié (10% de motifs Si-H) et d'un polysiloxane modifié avec la benzophénone (H626 8% de motifs benzophénones). Leur proportion respective est de 50%, soit deux moles de

Si-H pour 1 mole de benzophénone. La valeur de la photosensibilité de ce système mesurée à λ = 265 nm (maximum d'absorption de la benzophénone, transition $\pi \longrightarrow \pi^*$) est de S = 21 $J^{-1}cm^2$. Ce résultat est en soi très interessant, mais il confirme avant tout le rôle non négligeable que peut avoir la benzophénone fixée sur un polymère, dans le processus de photoréticulation étudié précédemment. Par ailleurs, il serait peut être interessant de regarder l'évolution de la photosensibilité d'un tel système en faisant varier la proportion de motifs Si-H.

5-4 COMMENTAIRE

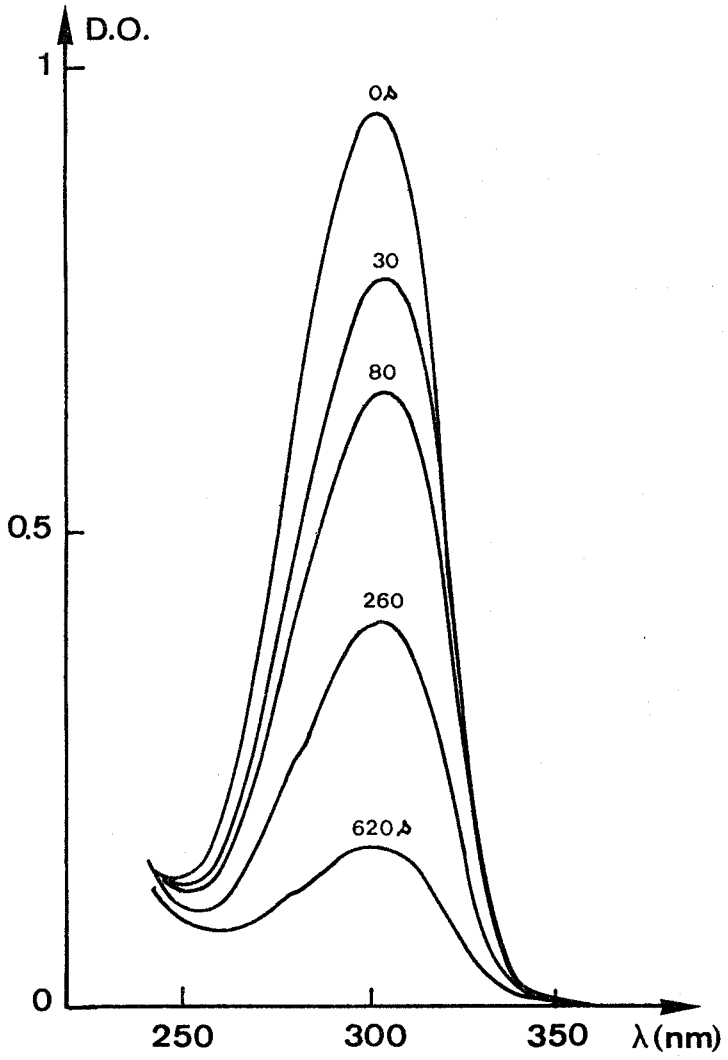
Sans remettre en cause la démarche que nous avons adoptée pour vérifier l'hypothèse de départ, nous devons néanmoins admettre qu'à partir des résultats obtenus, nous ne pouvons pas apporter une réponse formelle au problème posé.

6 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE ULTRA-VIOLETTE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

Suivre l'évolution du spectre d'absorption d'un polymère photosensible en fonction du temps d'irradiation est une méthode d'évaluation de sa photoréactivité. Dans notre cas, nous avons suivi l'évolution du spectre d'absorption de trois polymères P_{II}^{C}, P_{II}^{F}, P_{II}^{CN} portant respectivement les fonctions cinnamique , furacrylique et cyanocinnamylidène acétique (2% de groupes photosensibles).

L'enregistrement des spectres est réalisé à partir de film de polymère déposé sur une lame de quartz. L'épaisseur des films est ajustée pour obtenir une densité optique voisine de 1.

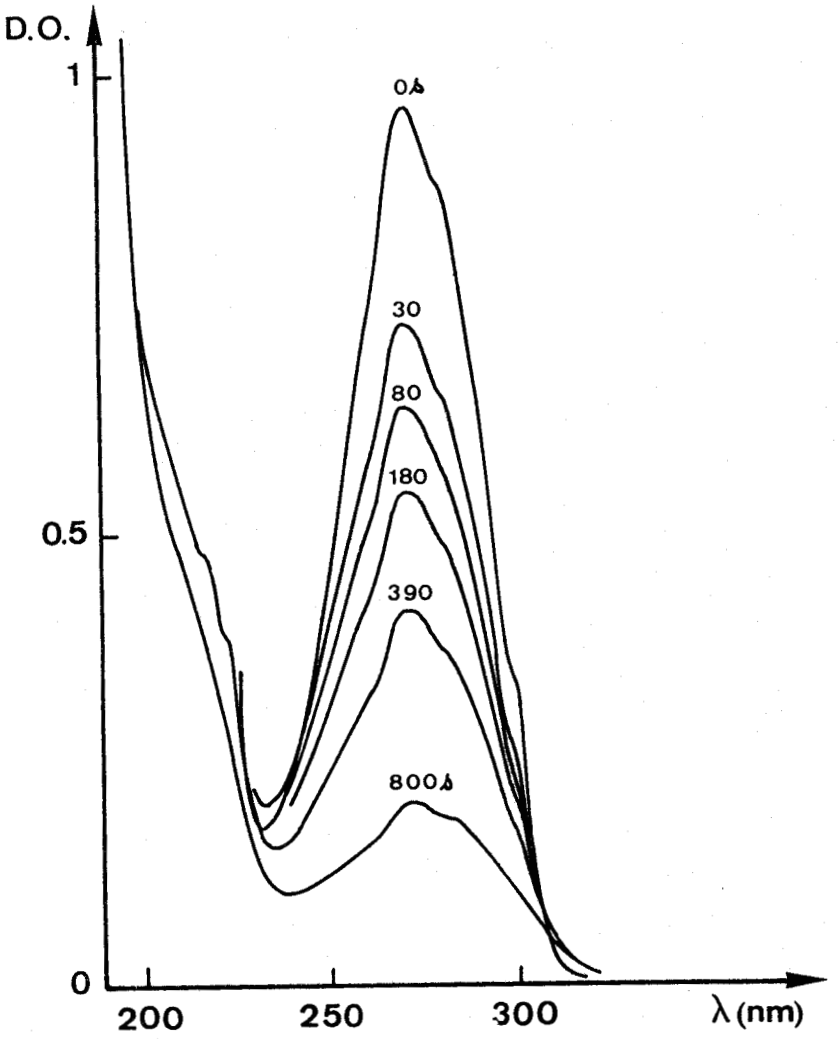
En fonction du temps d'irradiation, on constate la décroissance du maximum d'absorption du groupe photosensible impliqué dans la réaction de dimérisation (figures 14,15,16).



BU LILLE

Figure 14

Evolution du spectre U.V. du polysiloxane P_{II}^{F} (1,94) en fonction du temps d'irradiation



BU LILLE

Figure 15

Evolution du spectre U.V. du polysiloxane P_{II}^{C} (1,93) en fonction du temps d'irradiation

En ce qui concerne le groupe cyanocinnamylidène acétique (figure 16), on remarquera l'apparition d'un point isobestique à 278 nm.

On observe par ailleurs, une augmentation de la DO à 255 nm, relative à l'absorption du groupe styryl qui apparaît au fur et à mesure que la double liaison en α de la fonction ester est engagée dans une réaction de dimérisation (2+2) (20,21).

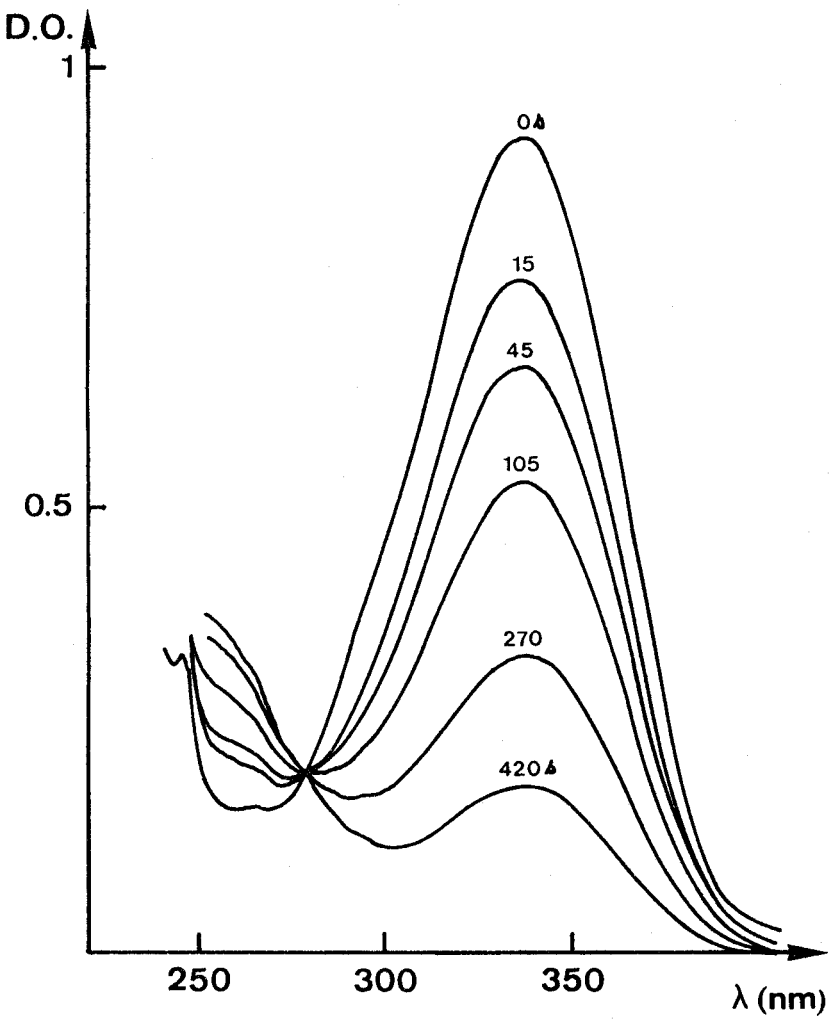


Figure 16

Evolution du spectre U.V. du polysiloxane P_{II}^{CN} (1,94) en fonction du temps d'irradiation

BU LILLE

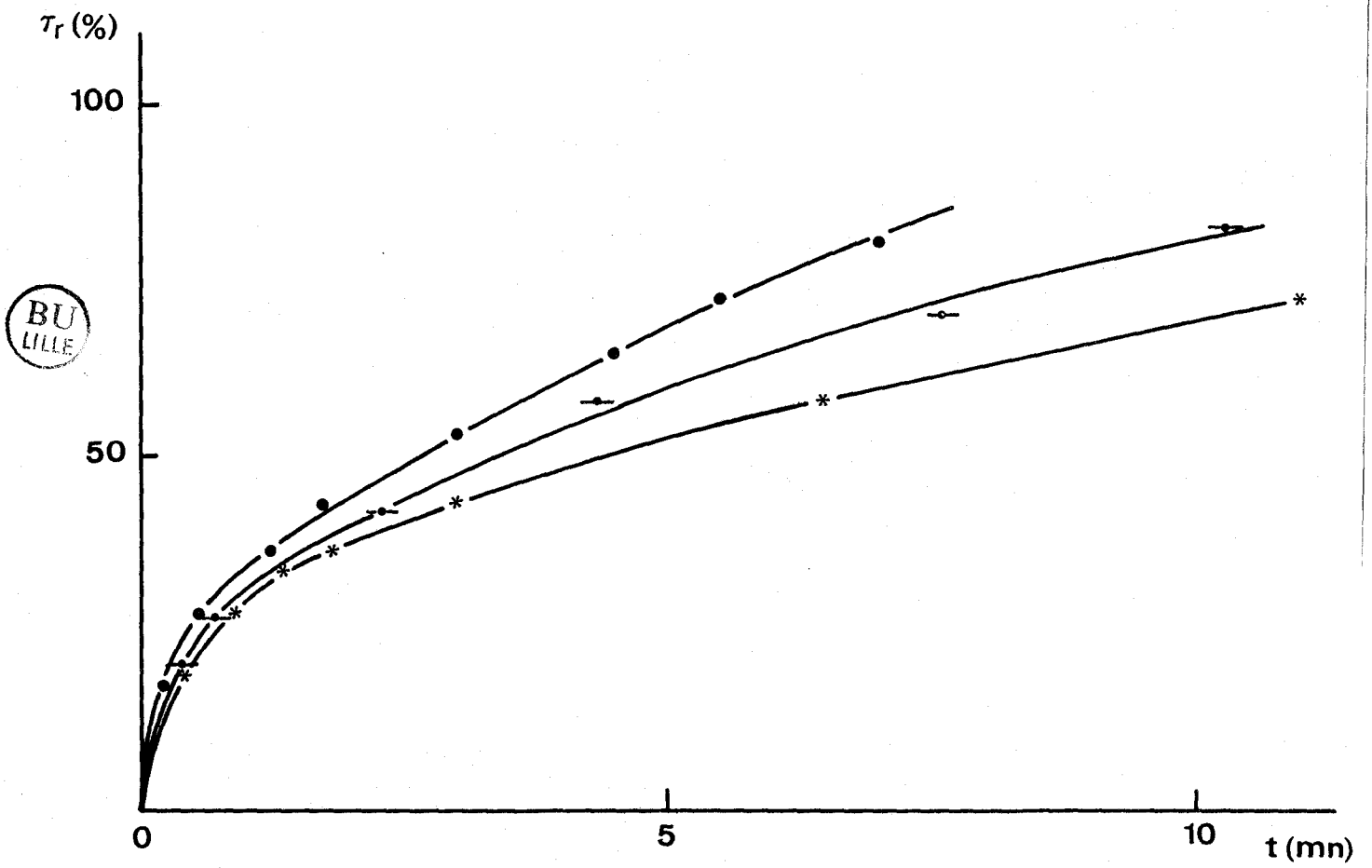
La variation des spectres d'absorption peut être traitée à partir de la relation suivante :

$$\tau_r = \frac{D\lambda_o - D\lambda_t}{D\lambda_o - D\lambda_m} \times 100$$

où $D\lambda_t$, $D\lambda_o$ et $D\lambda_m$ sont les densités optiques du polymère à la longueur d'onde du maximum d'absorption du groupe photosensible aux temps t, t=O,t maximum, correspondant à l'absorption résiduelle. En traçant τ_r en fonction du temps d'irradiation, on peut ainsi comparer de manière quantitative la cinétique de disparition des chromophores de nos différents polymères.

La comparaison des cinétiques de réaction de dimérisation de chaque

groupe photosensible fixé sur le polysiloxane P_{II} (figure 17) pour une intensité lumineuse de 1,2 10^{-3} Watt/cm^2 confirme l'ordre de réactivité déterminée à partir du test type "photoresist". Néanmoins, on remarque que la différence entre les courbes est relativement faible.



BU LILLE

Figure 17

Taux de réaction τ_r en fonction du temps d'irradiation
(I = 1,2 10^{-3} W/cm^2)

- ● polysiloxane P_{II}^{CN} (groupe cyanocinnamylidène acétique)
- —●— polysiloxane P_{II}^{F} (groupe furacrylique)
- * polysiloxane P_{II}^{C} (groupe cinnamique).

7 - PHOTOREVERSIBILITE DE LA REACTION DE DIMERISATION

L'étude par spectroscopie ultra-violette permet également de mettre en évidence la photoréversibilité d'une réaction (2+2). Pour les polysiloxanes ayant des motifs cinnamiques ou furacryliques, nous n'avons pas observé un phénomène de reversibilité pour un rayonnement U.V. allant de 200 nm à la longueur d'onde du maximum d'absorption. Par contre, dans le cas du groupe cyanocinnamylidène acétique, on observe bien la réversibilité à 255 nm due à la photoscission du cyclobutane.

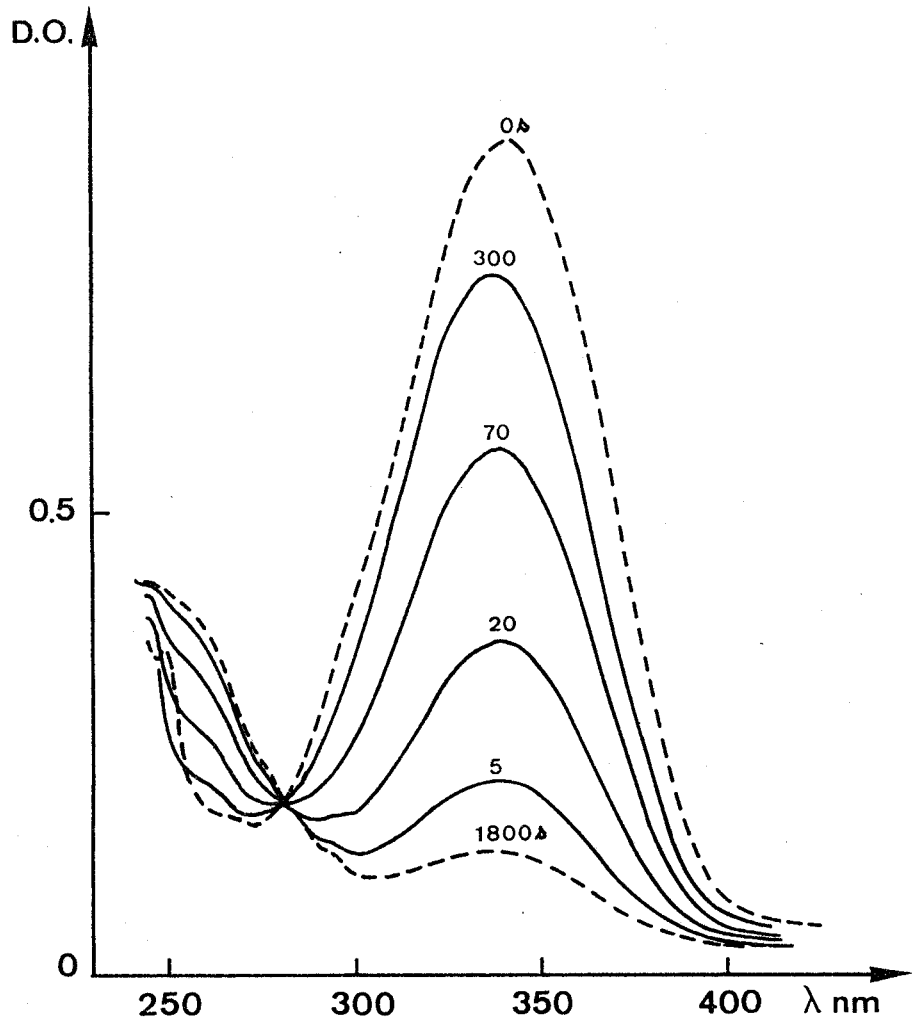


Figure 18

Evolution du spectre U.V. du polysiloxane $P_{II}^{CN}(1,94)$
en fonction du temps d'irradiation à :
= 255 nm (———)
= 340 nm (-----)

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons suivi l'évolution du spectre d'absorption d'un polysiloxane P_{II}^{CN} (préalablement réticulé) en fonction du temps d'irradiation à la longueur d'onde $\lambda = 255$ nm (figure 18). On constate ainsi la réapparition du maximum d'absorption à $\lambda = 340$ nm.

8 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRA-ROUGE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

Les différents polymères photosensibles étudiés sont déposés sur pastilles de KBr pour suivre l'évolution de leur spectre infra-rouge en fonction du temps d'irradiation (figure 19-20).

Le polysiloxane P_V^C à fonctions cinnamiques et le polysiloxane P_V^{CN} à fonctions cyanocinnamylidène acétiques, ont été ainsi étudiés.

Le tableau IX reprend les différentes bandes de vibration qui correspondent aux motifs impliqués dans la réaction de dimérisation. Il s'agit notamment de la bande de vibration des doubles liaisons (1110-1580 cm^{-1}) qui disparaît.

Fréquences d'absorption (cm^{-1})	Attribution		Variation
	Groupe Cyanocinn.	Groupe Cinnamique	
2220	-C≡N		→ (2150 cm^{-1})
1725	-C(=O)-O		→
1710		-C(=O)-O	→
1610		C=C conjugué	↑
1610	C=C conjugué		↑
1580	>C=C<		↑

Tableau IX

Variation de bandes de vibration des polysiloxanes P_V^C, P_V^{CN} soumis à une lumière polychromatique

→ déplacement, ↑ disparition

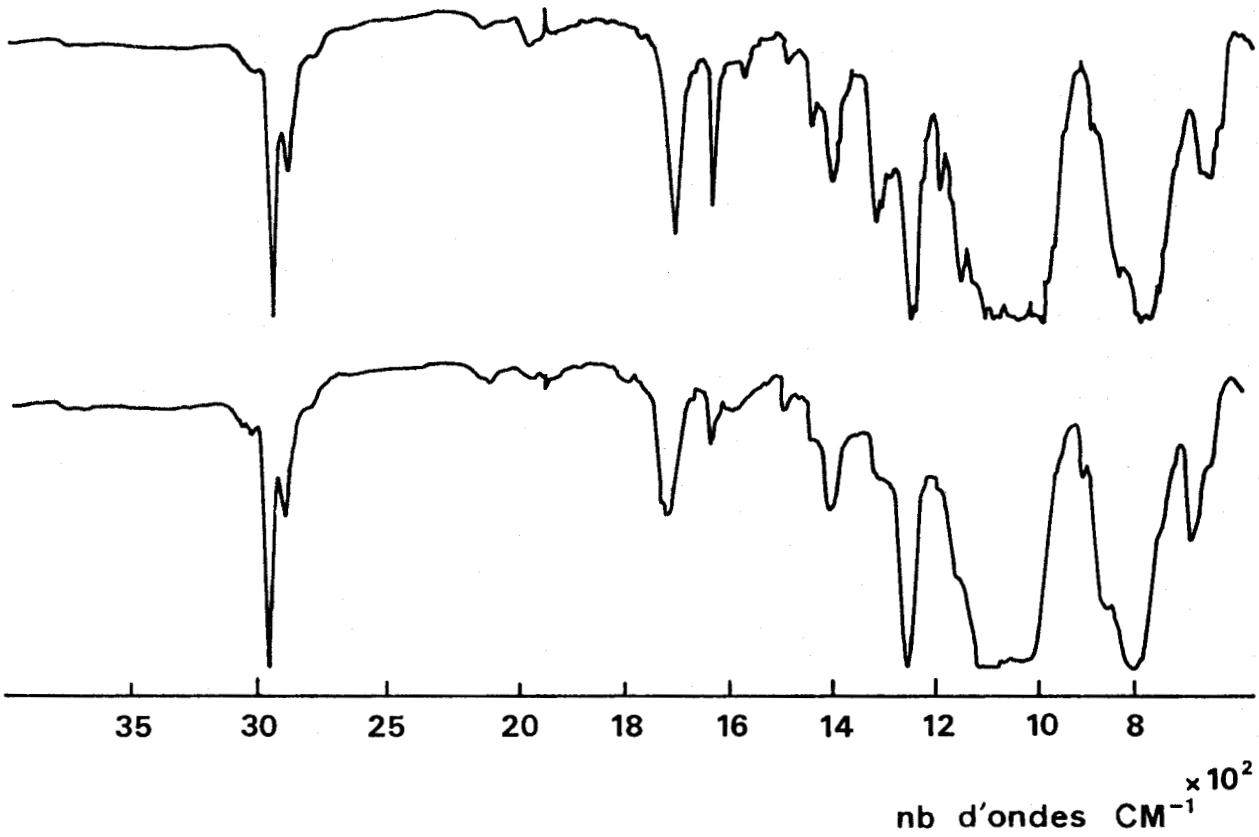


Figure 19

Evolution du spectre I.R. du polysiloxane P_{II}^{C} (1,93)
en fonction du temps d'irradiation

BU LILLE

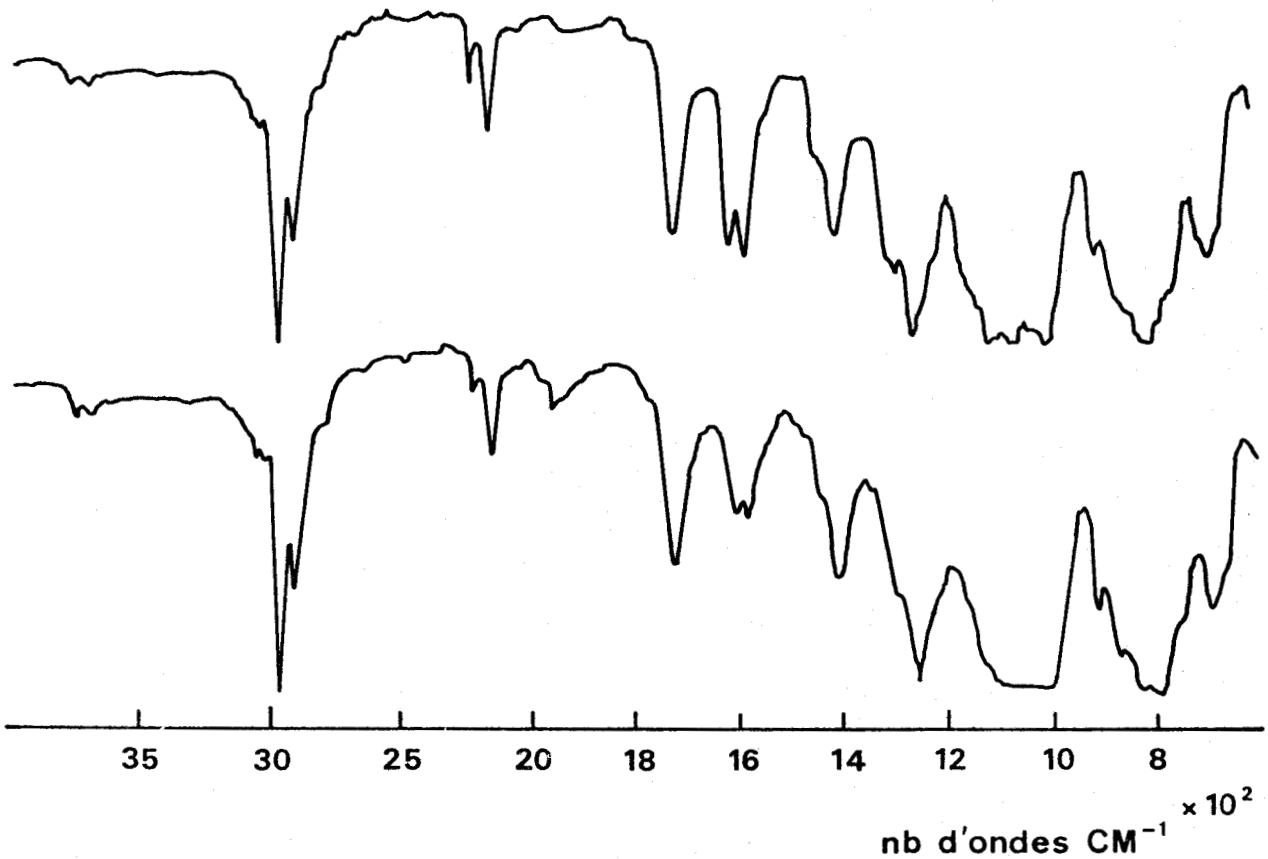


Figure 20

Evolution du spectre I.R. du polysiloxane P_{V}^{CN} (5,9)
en fonction du temps d'irradiation

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-=0000000=-

1) J. L. DECOUT
Thèse de 3ème cycle Lille (1978)

2) C. ROUCOUX
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1978)

3) J.J. COTTARD
Thèse de 3ème cycle Lille (1980)

4) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. VAN DEUSEN, J.F. WRIGHT
J. of Applied Polym. Sci., 6, 302 (1959)

5) T. TSUNODA
Photogr. Sci. Eng., 23, 172 (1979)

6) F.B. BRAMWELL, R.E. ZADJURA, L. STEMP, S.R. FAHRENHOLTZ
J. Chem. Educ., 56, 541 (1979)

7) M.S. HTOO
Photograph. Sci. Eng. 12, 169 (1968)

8) G.A. DELZENNE
Ind. Chim. Belge, 39, 249 (1974)

9) M. TSUDA
Bull. Chem. Soc. Japan, 42 905 (1969)

10) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1983)

11) P. DELEDALLE
Thèse de 3ème cycle Lille (1981)

12) G. M'BON
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1982)

13) M. TSUDA
J. Polym. Sci., A2, 2907 (1964)

14) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, M. YAMADA
J. Polym. Sci. B19, 177 (1981)

15) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, K. TSUCHIYA
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 377 (1982)

16) R. B. FOX
Pure and Applied chem. 34, 2, 235 (1973)

17) S. MQADMI, A. POLLET
Travaux non publiés

18) H.W. GIBSON, F.C. BAILEY, J.Y.C. CHU
J. of Polym. Sci. 17, 777 (1979)

19) I. GUPTA, S.N. GUPTA, D.C. NECKER
J. of Polym. Sci. 20, 147 (1982)

20) H. TANAKA, K. HONDA
J. of Polym. Sci., 15, 2685 (1977)

21) H. TANAKA, E. OTOMEGAWA
J. of Polym. Sci., 12, 1125 (1974)

-=0000000=-

CONCLUSION

-=oooOooo=-

Ces travaux consacrés à la mise au point et à l'étude photochimique de polysiloxanes photosensibles fournissent un ensemble de résultats dont le dépouillement nécessite quelques commentaires.

On peut tout d'abord considérer que le principe adopté pour synthétiser ces polymères est tout-à-fait satisfaisant. En effet, la réaction d'hydrosilylation permet pour des conditions stoechiométriques convenables de fixer la totalité des groupes photosensibles sur la chaîne macromoléculaire. On peut éviter ainsi toute opération de purification qui est délicate à réaliser dans le cas de polymères liquides.

D'autre part, nous avons pu vérifier que la fonction α vinylsilane des différents groupes photosensibles assurait à la réaction une grande sélectivité nécessaire pour préserver leur nature photosensible.

Il faut noter cependant que l'apport de groupes latéraux hydrocarbonés peut modifier sensiblement la nature des polymères et ne plus répondre ainsi aux contraintes initiales. En effet, la fixation de groupes photosensibles peut donner des polymères solides (à température ambiante). Ce changement de nature est lié, semble-t-il, à la longueur des chaînes, au pourcentage mais aussi à la structure (12 à 17 atomes de carbones) des groupes fixés. Si on compare les polymères P_V et P_{VI} modifiés avec l'ester de l'acide cinnamique dans des proportions similiaires, on constate que le polysiloxane P_V^C (1,93) de M_n = 10100 reste liquide par contre le polysiloxane P_{VI}^C (9,93) de Mn = 16200 a l'aspect d'un polymère de type mésomorphe. Dans le cas du groupe photosensible relatif à l'acide cyanocinnamylidène acétique, ce changement d'état est encore plus rapide. Le polysiloxane P_V, par exemple, est déjà un

polymère pateux pour un taux de modification de 5,9O. Ceci peut s'expliquer par le fait que la proportion d'atomes de C par rapport à celle des atomes de Si qui constituent la chaîne macromoléculaire, augmente de 50%, soit en moyenne 2,9 atomes de C pour 1 atome de Si. Toutefois, nous avons constaté que pour un domaine de température inférieure à 40° C, ces polysiloxanes sont liquides.

L'étude photochimique consacrée à ces polysiloxanes photosensibles et réalisée à partir du test type "photorésist", nous a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur leur photoréactivité. Ainsi, le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil de photoréticulation dépend de la longueur des chaînes macromoléculaires. Le pourcentage de groupes photosensibles fixés sur le polymère est également déterminant pour la vitesse de photoréticulation des polysiloxanes. L'influence de ce dernier paramètre semble d'ailleurs être plus marquée que celle de la masse moléculaire du polymère. Enfin, la nature du groupe photosensible est également importante. A cet égard, le groupe cyanocinnamylidène acétique s'est révélé être le plus efficace. De plus, son domaine spectral utile pour la photodimérisation se superpose de façon plus importante avec le spectre d'émission des lampes utilisées. Cependant, et contrairement aux deux autres groupes photosensibles étudiés, la réaction de dimérisation de ce dernier est réversible ce qui, sans aucun doute, augmente le temps d'irradiation nécessaire à la photoréticulation des polymères lorsqu'on utilise tout le domaine de la lampe.

Dans le cadre du gainage de la fibre optique, ce phénomène de réversibilité s'il ne peut être évité par l'utilisation de fibres constitue un inconvénient.

Les résultats que nous avons obtenus avec des photosensibilisateurs fixes sur un polysiloxane n'ont pas confirmé ceux escomptés. Cependant, cet échec ne doit pas condamner cette démarche mais il indique clairement que l'utilisation de photosensibilisateurs de type benzophénone ne convient pas.

Au terme de ce travail, un polysiloxane modifié avec l'ester de l'acide cyanocinnamylidène acétique a été testé pour le gainage de la fibre optique. Ce polymère présentait les caractéristiques suivantes :

M_n — 20000

% de groupes photosensibles — 5%

aspect — pateux (liquide pour une température supérieure à 30°C).

Les résultats obtenus montrent que la photosensibilité des polysiloxanes étudiés est encore insuffisante pour la vitesse d'enrobage actuellement utilisée.

Ceci veut dire qu'il est nécessaire d'augmenter le pourcentage de groupes photosensibles fixés sur la chaîne. Mais le gain en photosensibilité va correspondre inévitablement à des polymères solides. Par conséquent, il faudra envisager l'utilisation d'un solvant "réactif" qui peut se présenter sous la forme d'un polysiloxane de faible masse moléculaire et de ce fait très fluide, sur lequel on aura fixé à chaque extrémité de la chaîne un groupe photosensible.

-=oooOooo=-

Dans le cadre de ce travail, nous avons envisagé la synthèse et l'étude photochimique de polysiloxanes photoréticulables.

Ces polysiloxanes photosensibles ont été synthétisés par greffage de groupes latéraux photosensibles sur une chaîne siloxane. Cette fixation a été réalisée par réaction d'hydrosilylation. Ainsi, les groupes photosensibles de type acides cinnamique, furacrylique et cyanocinnamylidène acétique sous la forme ester vinylsilane ont été fixés.

Après avoir mis en évidence que sous l'action du rayonnement ultra-violet, ces polymères réticulent et deviennent solides, nous avons procédé à une étude photochimique. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la masse moléculaire du polymère, le % et la nature du groupe photosensible, sur la photoréactivité des polysiloxanes.

Des photosensibilisateurs fixés sur un polysiloxane ont également été testés (benzophénone, N.p.nitroaniline).

Enfin, nous avons suivi par spectroscopie U.V., la cinétique de dimérisation en fonction du temps d'irradiation.

MOTS-CLES

Polysiloxane
Acide cinnamique
Acide furacrylique
Acide cyanocinnamylidène acétique
Hydrosilylation