

50376
1987
161

50376
1987
161

THESE

N° d'ordre 125

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES
DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE

ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

PAR

ADEL HAJAIEJ



SYNTHESE DE POLYSILOXANES PHOTORETICULABLES

PAR ESTERIFICATION DE FONCTIONS EPOXYDES.

CARACTERISATION ET PROPRIETES PHOTOCHEMIQUES.

Soutenue le 16 juin 1987, devant la Commission d'Examen.

M. E. MARECHAL, Président
M. A. LABLACHE-COMBIER
M. C. LOUCHEUX
Mme J. HENAFF
M. M. NOLF, Rapporteur
M. X. COQUERET.

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 tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **X. COQUERET**, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches et dont les conseils m'ont été précieux.

Je remercie également Monsieur **E. MARECHAL**, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, pour avoir accepté de juger mon travail et de présider le Jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **J. HENAFF**, Ingénieur au C.N.E.T. d'Issy-les-Moulineaux et Monsieur **M. NOLF**, Ingénieur au C.N.E.T. de Lannion qui ont accepté de faire partie du Jury.

Je remercie, bien cordialement, tous mes camarades de laboratoire, anciens et actuels, qui, à divers titres, ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance de bonne humeur et d'amitié.

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

TABLE DES MATIERES

--0000000--

pages

INTRODUCTION.	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYSILOXANES A FONCTIONS Si-H

Introduction.	9
I - RAPPELS SUR LES PRINCIPES DE SYNTHESE DES POLYSILOXANES.	11
I-1 Réactivité et catalyse.	11
I-2 Oligomères précurseurs.	12
I-3 Nomenclature.	12
I-4 Polymérisation des oligosiloxanes.	13
I-5 Polymérisation du D_4 par l'acide triflique.	13
II - POLYSILOXANES FONCTIONNALISES.	19
II-1 Les polysiloxanes α, ω fonctionnalisés.	19
II-2 Les polysiloxanes à fonctions latérales.	20
III - SYNTHESE DES POLYSILOXANES DE DEPART : $M-D_x-D'_y-M$	23
III-1 Réaction de polymérisation.	23
III-2 Caractérisation des polymères $M-D_x-D'_y-M$	25
IV - IDENTIFICATION DES POLYMERES PAR SPECTROSCOPIE.	30
Références bibliographiques.	33

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES PAR HYDROSILYLATION D'ESTERS ALLYLIQUES

Introduction.	39
I - SYNTHÈSE DES HYDROXYESTERS INSATURES.	39
I-1 Réaction époxy-carboxy.	39
I-2 Synthèses réalisées.	43
I-3 Caractérisation des esters.	46
II - FONCTIONNALISATION DES POLYSILOXANES PAR HYDROSILYLATION.	51
II-1 Réaction d'hydrosilylation : mécanisme et catalyse.	51
II-2 Conditions opératoires.	53
II-3 Résultats.	53
II-4 Conclusion.	57
Références bibliographiques.	59

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES PAR ESTERIFICATION DE GROUPES EPOXYDES PENDANTS

I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS.	64
I-1 Synthèses réalisées.	64
I-2 Caractérisation des polysiloxanes à fonctions époxydes.	65
II - ESTERIFICATION DES POLYSILOXANES A FONCTIONS EPOXYDES.	69
II-1 Mode opératoire.	70
II-2 Réaction avec la molécule modèle MD'M-AGE.	70
II-3 Réaction avec les polysiloxanes P_n^2	72
III - ACÉTYLATION DES POLYSILOXANES P_n^3.	73

IV - CARACTERISATION DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES.	75
IV-1 Propriétés spectroscopiques.	75
IV-2 Viscosité des polysiloxanes photosensibles.	84
IV-3 Analyse par G.P.C. des polysiloxanes fonctionnalisés.	86
Références bibliographiques.	91

CHAPITRE IV
ETUDE PHOTOCHEMIE

Introduction.	95
I - APPAREILLAGE ET METHODES DE MESURE.	97
I-1 Système d'irradiation U.V.	97
I-2 Méthodes d'étude photochimique.	99
II - RESULTATS DE L'ETUDE PHOTOCHEMIE.	102
II-1 Sensibilité pratique des photopolymères.	102
II-2 Etude spectroscopique U.V.	103
Références bibliographiques.	107
CONCLUSION	111

--ooo0ooo--

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

--ooo0ooo--

AA	: acide acétique
AC	: acide cinnamique
ACCA	: acide cyano-cinnamylidène acétique
AGE	: allylglycidylether
E(AC)	: cinnamate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle
E(ACCA)	: cyano-2 phényl-5 pentadiénoate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle.
\overline{M}_n	: masse moléculaire moyenne en nombre.
\overline{M}_w	: masse moléculaire moyenne en poids
CCM	: chromatographie sur couche mince de silice
G.P.C.	: chromatographie par perméation de gel
I.R.	: infra-rouge
TMS	: tétraméthylsilane
Tms	: triméthylsilyl
R.M.N.	: résonance magnétique nucléaire
S.M.	: spectroscopie de masse
U.V.	: ultra-violet
P_n^0	: polysiloxanes à fonctions Si-H
P_n^1	: polysiloxanes P_n^0 modifiés par hydrosilylation des esters allyliques photosensibles.
P_n^2	: polysiloxanes P_n^0 fonctionnalisés par l'A.G.E.
P_n^3	: polysiloxanes P_n^2 fonctionnalisés par réaction époxy-carboxy.
P_n^4	: polysiloxanes obtenus après acétylation des polymères P_n^3
δ	: déplacement chimique.

Les \overline{DP}_n qui seront mentionnés dans l'exposé correspondent au

nombre moyen des différents motifs $\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R' \end{array} \right)$ ($R=R'$ ou $R \neq R'$) constituant la chaîne polysiloxane.

SYNTHESE DE POLYSILOXANES
PHOTORETICULABLES PAR ESTERIFICATION
DE FONCTIONS EPOXYDES.
CARACTÉRISATION ET PROPRIETES
PHOTOCHEMIQUES

INTRODUCTION

--0000000--

Dans le cadre d'une collaboration avec le Centre National d'Etudes des Télécommunications, un programme de recherche a été entrepris depuis quelques années au laboratoire pour mettre au point des polymères liquides photodurcissables susceptibles d'être employés pour le gainage de fibres optiques de silice.

Afin de répondre aux exigences de la technique d'enrobage utilisée et d'obtenir un gainage possédant les propriétés recherchées, le polymère doit présenter les caractéristiques suivantes (1) :

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.

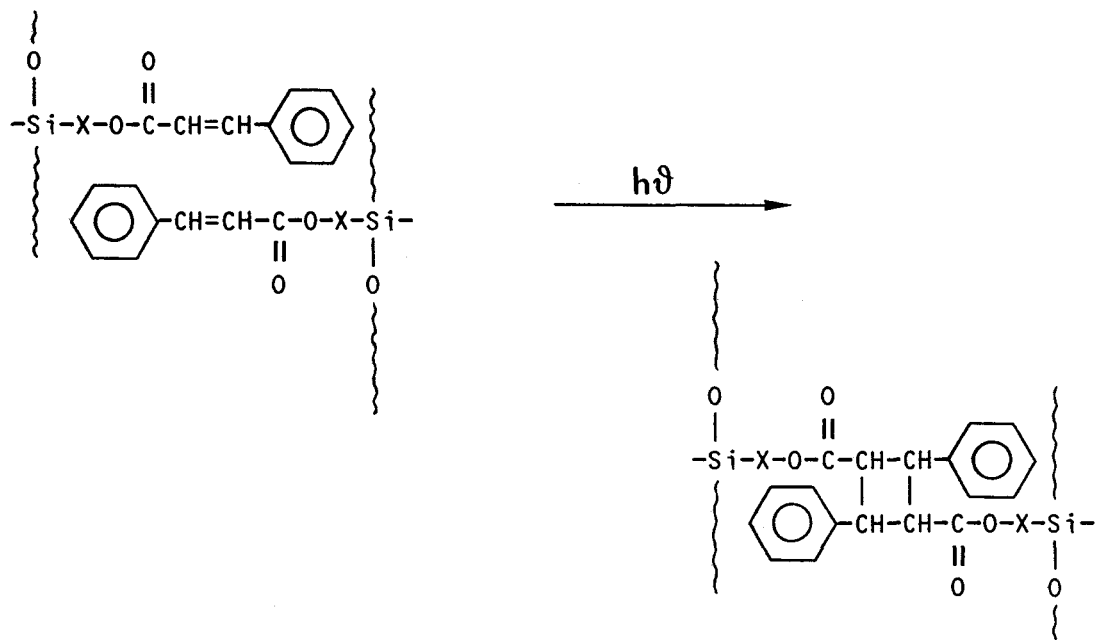
Comme revêtement protecteur

- il doit présenter des propriétés mécaniques satisfaisantes
- il doit être inerte chimiquement
- 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.

TRAVAUX ANTERIEURS

Des travaux antérieurs (2,3) réalisés au laboratoire ont permis de développer des systèmes macromoléculaires siliconés qui puissent être réticulés photochimiquement dans les conditions de mise en oeuvre adaptées aux résines époxy-acryliques actuellement utilisées au C.N.E.T. de Lannion.

Les silicones présentent en effet plusieurs avantages : Les polymères sont liquides et peuvent être utilisés sans solvant lors de l'enduction ; Les élastomères sont souples à basse température et possèdent une bonne inertie chimique. Le processus photochimique qui a été retenu pour assurer la réticulation des polymères met en jeu la dimérisation de groupes photosensibles pendants par cycloaddition [2+2].

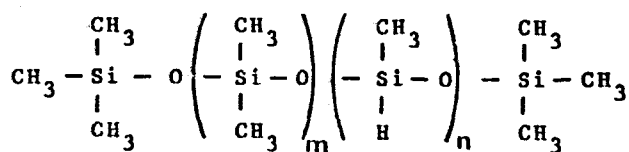


De tels systèmes réticulables mettant en jeu la dimérisation de groupes photosensibles greffés sur une chaîne hydrocarbonée ont été développés pour des applications industrielles dès 1960 (4-6). De nombreuses études fondamentales ou appliquées leur sont encore consacrées.

Les analogues structuraux à chaîne principale siloxane, qui sont susceptibles de présenter des propriétés chimiques, physico-chimique et mécaniques très particulières (7-10), semblent cependant avoir été peu étudiés.

SCHEMA GENERAL DE SYNTHESE

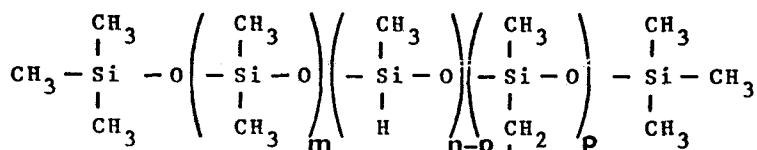
L'hydrosilylation d'oléfines convenablement substituées est une méthode classique permettant de fonctionnaliser les polysiloxanes à fonctions Si-H. Des esters photosensibles II portant une fonction vinylique terminale silicée connue par sa grande réactivité vis à vis de l'hydrosilylation ont été fixés sur des silicones de type I pour conduire à des polysiloxanes fonctionnalisés III.



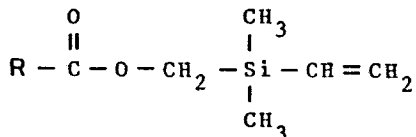
I



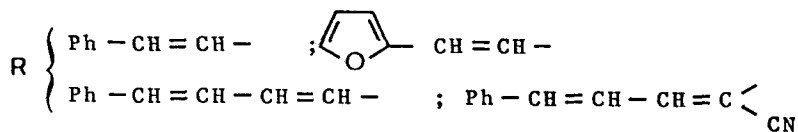
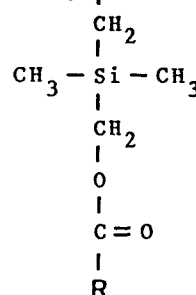
+



II



III



L'étude comparative des propriétés de ces différents polymères photodurcissables a montré que leur photosensibilité peut être améliorée par l'optimisation des facteurs suivants :

- nature du groupe photosensible
- longueur de la chaîne principale
- taux de fonctionnalisation

Cette méthode de synthèse présente cependant l'inconvénient de mettre en jeu des esters dérivés du chlorométhyltriméthylvinylsilane, un composé coûteux qui ne semble pas convenir à d'éventuelles applications industrielles.

BUT DU TRAVAIL

Nous avons cherché à développer un procédé simple de synthèse des polysiloxanes photosensibles à partir de réactifs de moindre coût. L'allylglycidyléther (AGE) est une molécule difonctionnelle susceptible de remplacer le chlorométhyltriméthylvinylsilane.

En effet, la fonction allylique permet de fixer ce composé (ou un de ses

dérivés) sur un polysiloxane comportant des motifs Si-H par réaction d'hydrosilylation ; la condensation de la fonction époxyde avec des acides carboxyliques photosensibles permet d'obtenir les esters correspondants.

Dans un premier temps, nous avons préparé les groupes photosensibles par estérification de l'allylglycidyléther avec des acides photosensibles (cinnamique, cyanocinnamylidène acétique). Les produits obtenus (hydroxyesters) ont été fixés sur les polymères par hydrosilylation.

Cette méthode de synthèse des polysiloxanes photoréticulables aboutit à des résultats peu satisfaisants. Nous avons utilisé par la suite une seconde méthode qui diffère de la première par l'ordre dans lequel sont effectuées les réactions.

La fixation de l'allylglycidyléther sur le polysiloxane (réaction d'hydrosilylation) conduit à la formation d'un polymère à fonctions glycidiques pendantes qui sont estérifiées dans une seconde étape par réaction epoxy-carboxy avec les acides photosensibles.

L'ensemble de notre travail sera exposé en quatre chapitres. Le premier chapitre sera consacré à la préparation des polysiloxanes de départ. La synthèse des groupes photosensibles et leur fixation sur les polymères feront l'objet du deuxième. Les résultats obtenus en utilisant la seconde méthode de modification seront présentés dans le troisième chapitre. Enfin, l'étude de la photosensibilité de ces différents polymères fera l'objet de la dernière partie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- 1) Convention C.N.E.T./U.S.T.L.
N° 81 9B 49100 790 9L 45BCW/LAB,81/PE/0320
- 2) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur Ingénieur Lille (1983)
E. LEMAITRE, X. COQUERET, R. MERCIER, C. LOUCHEUX, A. LABLACHE-COMBIER
J. Appl. Polym. Sci. sous presse
- 3) R. MERCIER
Thèse de Docteur en chimie Lille (1985)
- 4) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W. P. VAN DENSEN et S.F. WRIGHT
J. Appl. Poly. Sci. 2, 302 (1959)
- 5) H. TANAKA, M. TSUDA et H. NAKANISHI
J. Polym. Sci. A1, 10, 1729 (1972)
- 6) M. TSUDA
J. Poly. Sci. A17, 259 (1969)
- 7) E. PLUEDDEMANN (Dow corning corporation)
Brevet Français n° 1 337 516 (1962)
- 8) H.F. LAMOREAUX (Compagnie Française Thomson Houston)
Brevet Français n° 1 436 378 (1965)
- 9) R.N. Mc CARTY (Dow corning corporation)
Brevet Français n° 1 518 350 (1967)
- 10) Rhone-Poulenc Industries
Brevet Français n° 1 527 781 (1966)

--ooo0ooo--

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYSILOXANES A FONCTIONS Si-H

--0000000--

INTRODUCTION

Les polymères siliconés connaissent actuellement un grand développement de leur potentiel technologique grâce à leurs propriétés physico-chimiques. Ils se distinguent par leur bonne tenue à basse et à haute température, par leur résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse, l'absence de vieillissement sous l'action des agents atmosphériques (oxygène, ozone, eau, lumière, U.V.), leur inertie chimique (pas de corrosion), leur combustibilité très limitée, la faible variation de leur viscosité sous l'influence de la température, leur faible tension superficielle, leur excellente résistance aux cisaillements intenses et prolongés, leur non miscibilité avec de nombreux produits organiques.

Toutes ces propriétés ont permis l'élargissement de leur domaine d'applications. Ce sont les intermédiaires dans la fabrication (1) :

- d'agents de moulage,
- de phases stationnaires en chromatographie,
- de fluides pour pompes à diffusion,
- de lubrifiants,
- d'agents de transfert d'énergie,
- de fluides pour transformateurs immergés,
- de pâtes et de graisses,
- d'élastomères.

Ces polysiloxanes sont constitués par l'enchaînement de motifs $\left(\begin{array}{c} R' \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array} \right)_n$

dans lesquels les substituants R et R' peuvent être : CH₃, C₂H₅, C₆H₅.

Par ailleurs, on retrouve dans la littérature de nombreux exemples de synthèses ou applications mettant en jeu des polysiloxanes fonctionnalisés qui peuvent être différenciés :

■ Par la position dans la chaîne macromoléculaire des fonctions réactives :

- polysiloxanes α, ω fonctionnalisés (2),
- polysiloxanes à fonction latérales (3,4).

■ Par la nature chimique des groupements fonctionnels.

Le développement des applications très diverses des polysiloxanes a nécessité la mise au point de nombreuses méthodes de fonctionnalisation. L'hydrosilylation des oléfines est une des réactions les plus utilisées tant dans l'industrie que dans les laboratoires.

La synthèse des polymères photosensibles que nous avons étudiés a été réalisée à l'aide de cette réaction effectuée sur des polysiloxanes à fonctions Si-H [poly(diméthylsiloxane)CO(hydrogénométhylsiloxane)] préparés sur mesure par redistribution acido-catalysée d'oligomères cycliques ou linéaires commerciaux.

Un bref rappel bibliographique concernant les méthodes générales de préparation des polysiloxanes précèdera l'exposé des résultats obtenus.

I - RAPPELS SUR LES PRINCIPES DE SYNTHÈSE DES POLYSILOXANES

Les polysiloxanes possèdent un squelette inorganique constitué par l'enchaînement $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$ qui leur confère une très bonne stabilité thermique et une excellente inertie chimique en raison de la "solidité" de la liaison Si-O qui présente une bonne résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse (l'énergie de la liaison -Si-O- est de 369,6 kJ mole⁻¹ soit 21,4 kJ de plus que l'énergie de la liaison simple -C-C- (5)).

I-1/ Réactivité et catalyse

Kipping et ses collaborateurs (6) ont néanmoins mis en évidence la réactivité de la liaison -Si-O-Si- sous l'action catalytique d'acides ou de bases qui induisent la polymérisation des oligosiloxanes cycliques ou linéaires.

Les observations sont à la base des synthèses industrielles réalisées aujourd'hui et les recherches sont très actives dans ce domaine :

- Catalyseurs acides

. de Bronsted : H₂SO₄ (7) ; HCl_{gaz} (8) ; HNO₃ (9) ; CF₃SO₃H (10) ; CH₃C₆H₄SO₃H (11).

. de Lewis : FeCl₃ (12) ; SnCl₄ (13) ; SbCl₃ (8).

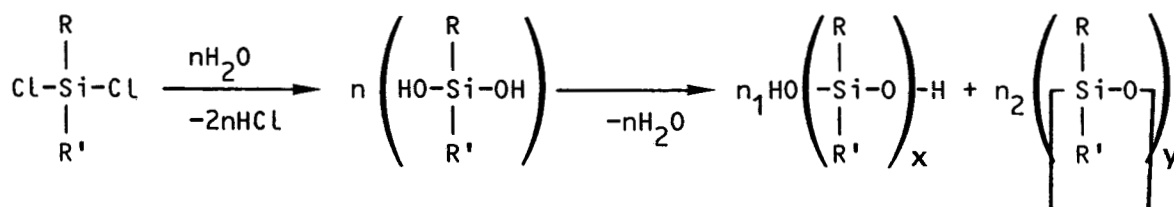
- Catalyseurs basiques

. les hydroxydes alcalins (14,15) ; les alcoolates (16) ; les phénolates (17) ; les ammonium et phosphonium quaternaires (18,19).

I-2/ Oligomères précurseurs

Les oligosiloxanes précurseurs des silicones sont obtenus par hydrolyse des chlorosilanes.

Les silanols formés dans un premier temps se condensent in situ, cette dernière étape catalysée par l'acide libéré dans le milieu, conduit à des oligomères cycliques ou linéaires en proportions variables.



R, R' : groupes organofonctionnels.

La proportion de chacune des familles d'oligomères dépend de plusieurs facteurs tels que :

- . la nature des groupes organofonctionnels (20),
- . la polarité du solvant (9),
- . les conditions opératoires (température, pression, ...).

I-3/ Nomenclature

Symbol	Motif	Unité
M	monofonctionnel	RR'R''Si-O
D	difonctionnel	O-RR'Si-O
D'		O-RSiH-O
T	trifonctionnel	ORSi-O
Q	tétrafonctionnel	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O-Si-O} \\ \\ \text{O} \end{array} $

On attribue souvent dans la littérature le symbole **D** pour le motif diméthylsiloxane $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; **D'** pour le motif hydrogénométhylsiloxane $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$; **M** pour le motif triméthylsiloxane. Ces symboles seront utilisés pour alléger le texte, dans la suite de l'exposé.

I-4/ Polymérisation des oligosiloxanes

Les réactions de polymérisation conduisant aux polydiméthylsiloxanes sont généralement effectuées avec des cyclosiloxanes du type D_3 ou D_4 .

La présence de M_2 permet de contrôler le degré de polymérisation.

Les catalyseurs acides ou basiques peuvent à la fois attaquer les liaisons $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ incluses dans des molécules cycliques ou linéaires, les propriétés électroniques de l'enchaînement siloxane étant similaires dans les deux cas (21).

Il est ainsi possible de préparer des copolymères $\text{M}-\text{D}_x-\text{D}'_y-\text{M}$ en introduisant dans le milieu réactionnel des unités D' sous la forme d'oligomères cycliques D'_n ou d'homopolymères linéaires $\text{M}-\text{D}'_n-\text{M}$ (D' symbolisant toute unité siloxane différente de D).

Les mécanismes que nous allons décrire, proposés par Lebrun (21) pour la polymérisation du D_4 catalysée par l'acide triflique (éventuellement en présence de M_2), peuvent être transposés aux synthèses que nous avons réalisées.

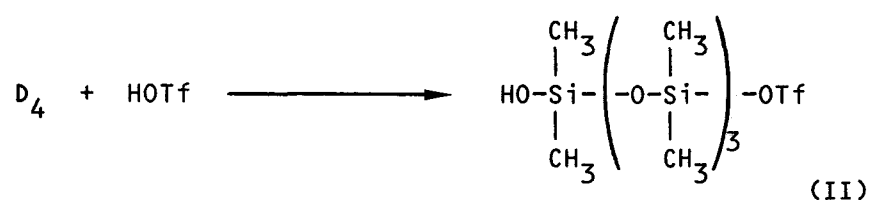
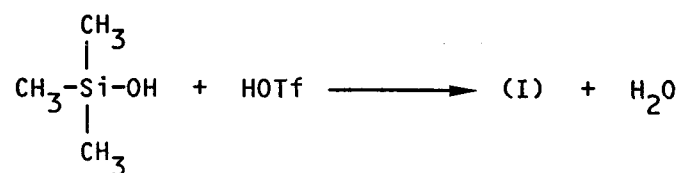
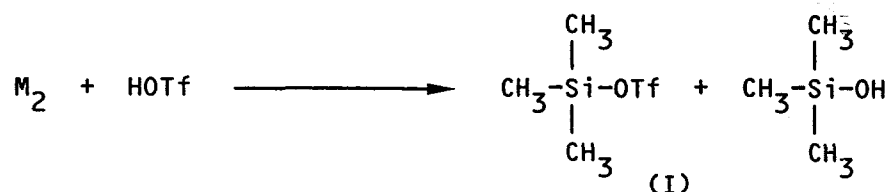
Les différentes réactions invoquées permettent de rendre compte :

- de la redistribution des différentes espèces mises en présence,
- de l'effet régulateur du M_2 .

I-5/ Polymérisation du D_4 par l'acide triflique

La première étape de la réaction de polymérisation est l'acidolyse de la liaison siloxane des oligomères de départ par l'acide trifluorométhane sulfonique ($\text{Tf}-\text{OH}$).

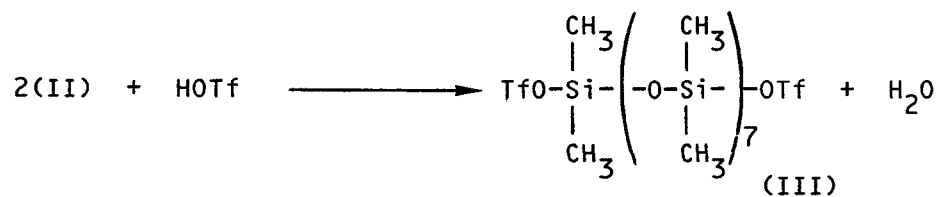
(éq. 1)



Il a été montré que cette réaction d'acidolyse est suivie de l'homcondensation des extrémités silanols des esters II.

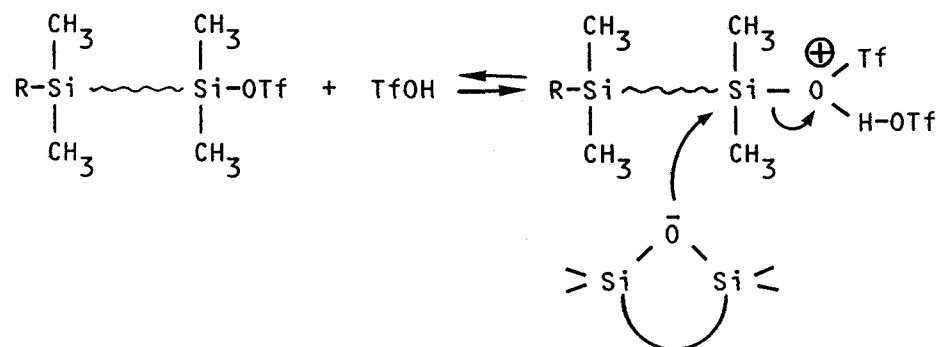
Ce résultat est en accord avec les explications avancées pour rendre compte de la formation de polydiméthylsiloxane à partir d'oligomères cycliques D_n mis en présence d'acide sulfurique (9).

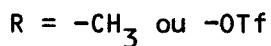
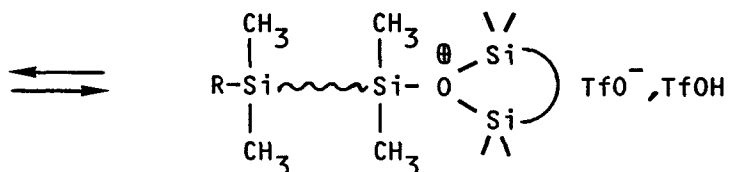
(éq. 2)



La formation du centre actif résulte vraisemblablement de la protonation d'un groupement ester par une molécule d'acide.

(éq. 3)

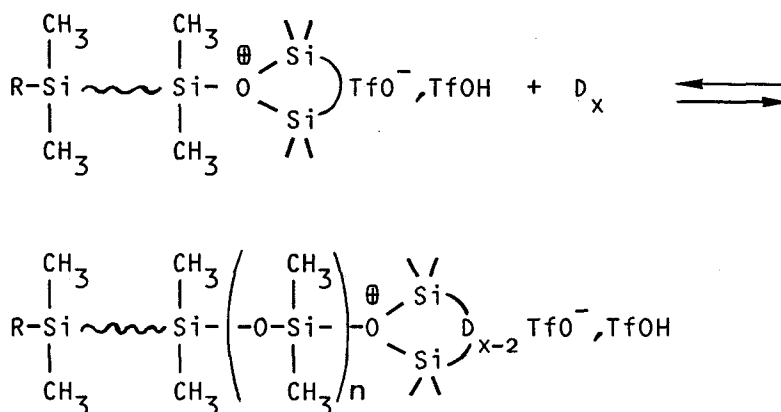




L'ester triflique activé par une mole d'acide serait le siège d'une attaque nucléophile par un oxygène d'un oligomère siloxane pour conduire à un ion oxonium, centre actif de la polymérisation.

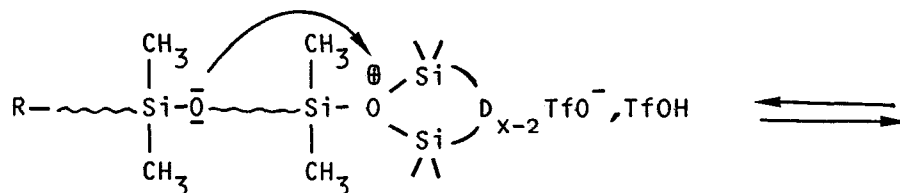
L'allongement des chaînes se fait par addition de cyclosiloxanes sur le centre actif :

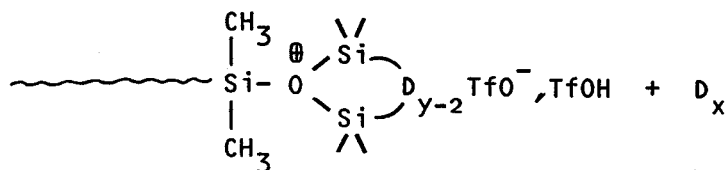
(équ. 4)



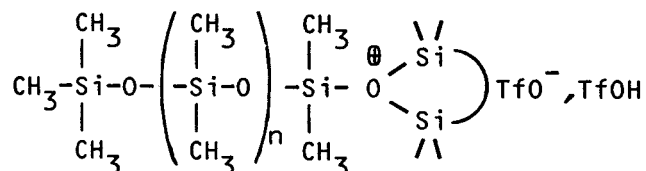
Les atomes d'oxygène de la chaîne en formation ont une nucléophilie peu différente de celle des oligomères cycliques. Il se produit donc des réactions de dépolymérisation intramoléculaire (back-biting) qui mènent à la formation (apparaissant dès le début de la réaction) de cycles (22) de toutes tailles qui peuvent à leur tour réagir avec un autre site actif.

(équ. 5)



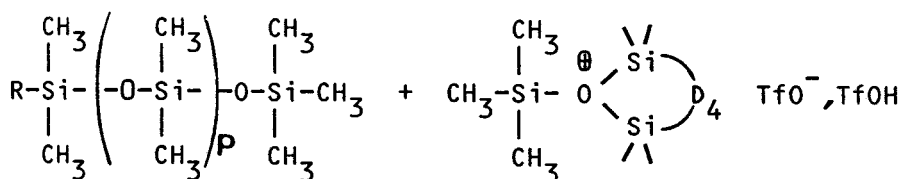
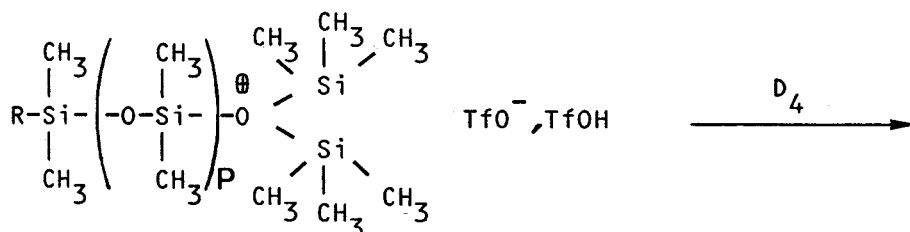
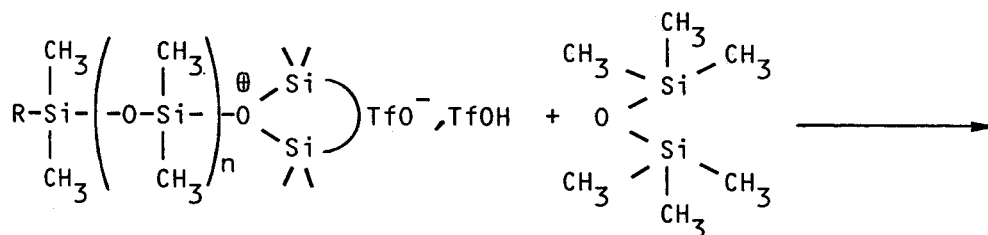


L'acidolyse de M_2 (plus rapide que celle du D_4) favorise très tôt dans la réaction, la formation de monoesters.

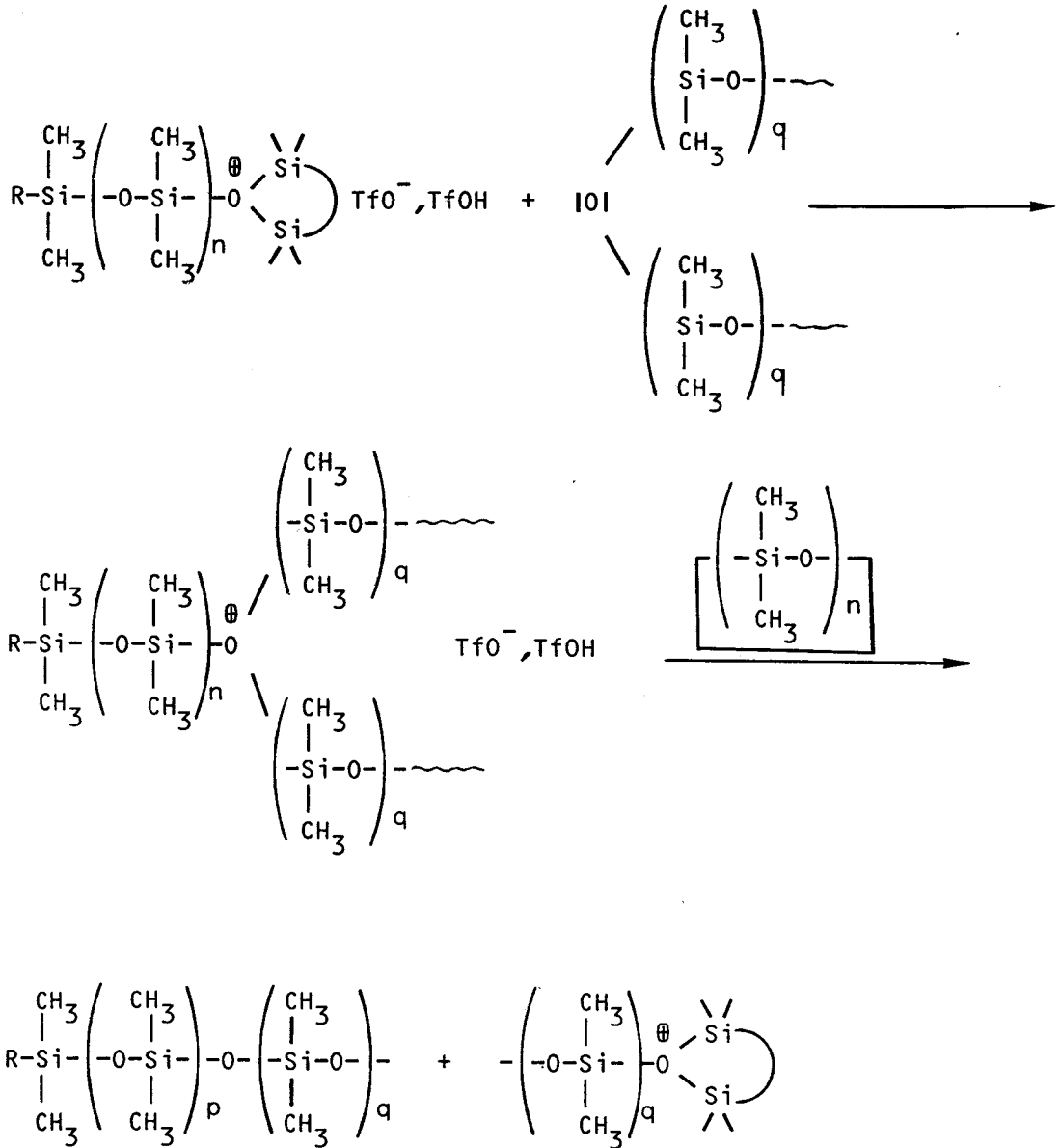


Des chaînes portant un centre actif peuvent en outre subir l'attaque d'une molécule de M_2 (éq. 6) ou d'un polysiloxane linéaire (éq. 7). Il se produit dans ce cas une réaction de transfert.

(éq. 6)

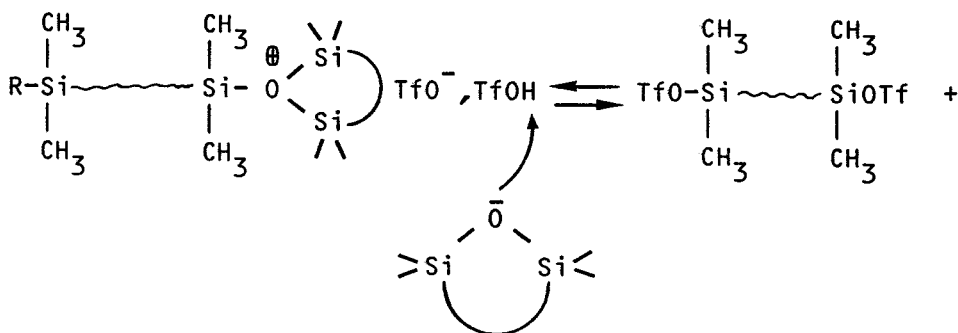


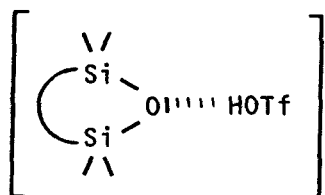
(équ. 7)



La désactivation du centre actif se fait préférentiellement par recombinaison de l'anion triflate avec l'ion oxonium selon l'équation 8 :

(équ. 8)





A tout moment l'acide triflique peut hydrolyser des chaînes ou des macrocycles pour donner après activation de nouveaux centres actifs susceptibles d'être attaqués par les oxygènes siloxaniques des différentes espèces présentes dans le milieu. Cette possibilité, tout comme les réactions de transfert au polymère, est d'une importance capitale pour la redistribution statistique d'espèces D et D' par exemple, dans des chaînes de polysiloxanes.

Ainsi, l'activation d'un homopolymère MD_nM introduit dans le milieu conduira par un processus de "back biting" à des oligomères cycliques D_p qui peuvent à leur tour intervenir dans des étapes de propagation. On conçoit bien que cette suite de réactions conduit à une redistribution statistique des différentes unités qui peut d'ailleurs être mise en évidence par l'étude en R.M.N. du ²⁹Si des séquences d'unités D et D' (23,24).

Ce mécanisme met en jeu de nombreuses étapes réversibles qui permettent une redistribution catalysée des espèces introduites dans le milieu.

Le mélange réactionnel soumis à des conditions équilibrantes (quantité catalytique d'un acide fort dans ce cas) tend vers un état d'équilibre comportant des espèces de masses moléculaires très différentes que l'on peut classer par familles (21) :

- oligomères cycliques (D₃ à D₉)
- oligomères linéaires
- bas polymère
- haut polymère (obtenu en absence d'agent de transfert).

La vitesse de formation des polysiloxanes linéaires dépend en général de la nature du catalyseur, de la concentration des produits de départ, de la température (8,25) et de la pression.

II - POLYSILOXANES FONCTIONNALISES

QUELQUES EXEMPLES DE SYNTHESSES ET D'APPLICATIONS

Les caractéristiques physico-chimiques des polyorganosiloxanes ont suscité de nombreux travaux concernant l'étude de nouvelles propriétés apportées par la fonctionnalisation de ces polymères. On distingue deux classes de polymères fonctionnalisés.

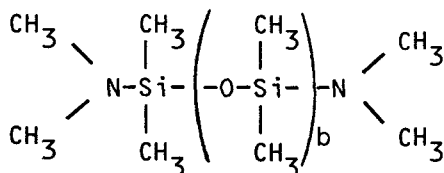
II-1/ Les polysiloxanes α, ω fonctionnalisés

Les fonctions réactives sont portées par les extrémités de la chaîne. Elles sont susceptibles de donner lieu à des couplages avec d'autres types de fonctions portées par des polymères de nature différente (par condensation, addition, ou substitution) pour donner des polymères séquencés.

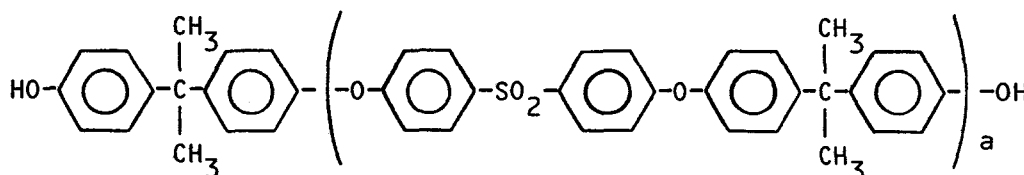
■ Poly(diméthylsiloxane-seq-sulfone)

La préparation de polymères séquencés permet d'obtenir des matériaux possédant les propriétés physico-chimiques particulières de chaque séquence.

Le polydiméthylsiloxane suivant (séquence souple) portant en bout de

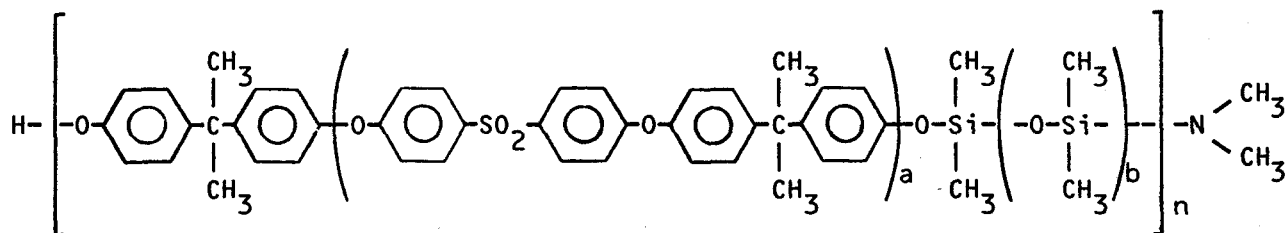


chaîne des fonctions diméthylamines, est condensé avec une séquence rigide de type polysulfone (26)



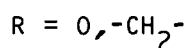
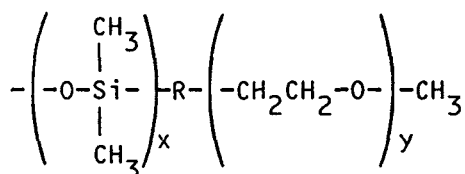
La substitution des groupes diméthylamines par les fonctions phénoliques conduit à un copolymère séquencé "souple-rigide" dont la morphologie peut

être contrôlée en faisant varier le \overline{M}_n de chacun des deux types d'oligomères.



■ Les poly(diméthylsiloxane-seq-oxyalkylène)

Ces polymères séquencés mettent en jeu une jonction Si-C plus stable à l'hydrolyse que la liaison Si-O-C vue dans l'exemple précédent. Ils sont employés comme "surfactants" grâce à leur pouvoir stabilisant des mousses de polyuréthane (27).



II-2/ Les polysiloxanes à fonctions latérales

Ils constituent la seconde classe de polyorganosiloxanes fonctionnalisés. Les polymères se caractérisent par la fixation sur leur chaîne principale de groupes chimiques qui peuvent être de nature très variée.

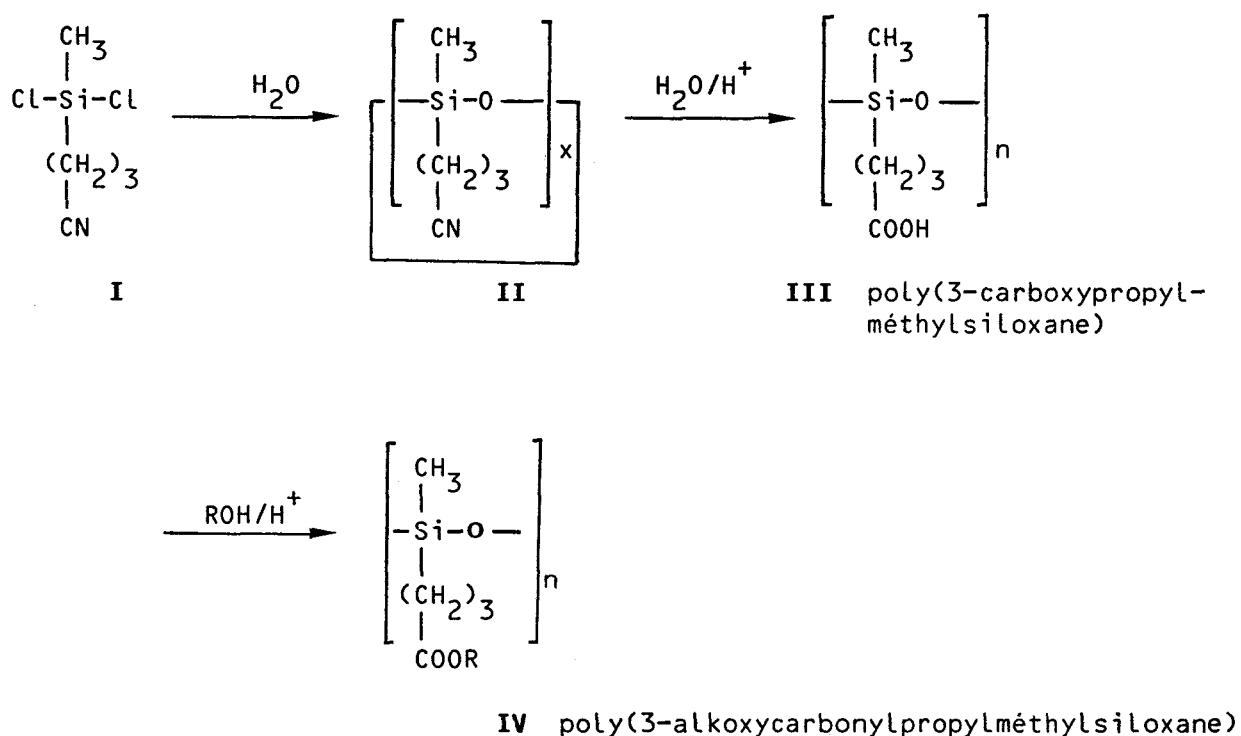
L'ensemble des propriétés physico-chimiques du polymère fonctionnalisé renferme les propriétés relatives au polyorganosiloxane auxquelles s'ajoutent les propriétés particulières des groupes pendants.

Ces fonctions pendantes telles que les dérivés vinyliques (styrène, α -méthylstyrène, méthacrylate de méthyle, cyanure d'allyle, ...) peuvent être greffées par réaction d'hydrosilylation mettant en jeu les motifs Si-H répartis le long de la chaîne macromoléculaire (28). Cette classe de polysiloxanes peut être représentée par les exemples caractéristiques donnés ci-dessous.

■ Poly(3-alkoxycarbonylpropylméthylsiloxane)

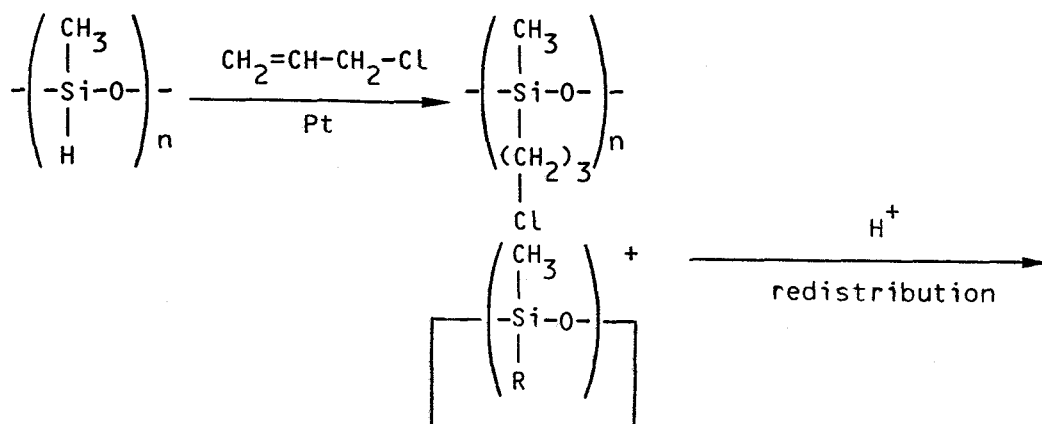
La série de réactions conduisant au polysiloxane ester IV donne un exemple des modifications fonctionnelles simples que l'on peut apporter à un polysiloxane.

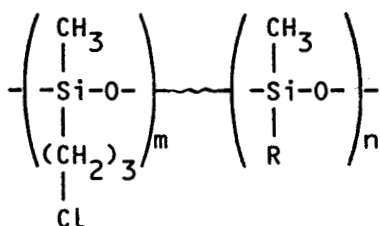
L'hydrolyse d'un dichlorosilane I fonctionnel conduit dans un premier temps à des oligomères cycliques II, qui subissent à la fois, en milieu acide une polycondensation et l'hydrolyse du groupement nitrile pour conduire à un polysiloxane acide III, qui est estérifié dans une dernière étape (29).



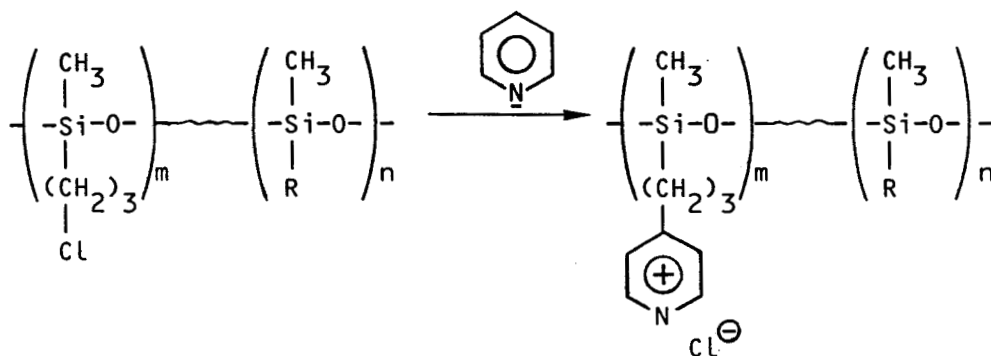
■ Polyélectrolyte à squelette polysiloxane

Des polysiloxanes hydrosolubles ont été préparés selon le schéma réactionnel suivant (30).





avec R : (CH₃, C₃H₇, C₈H₁₇)

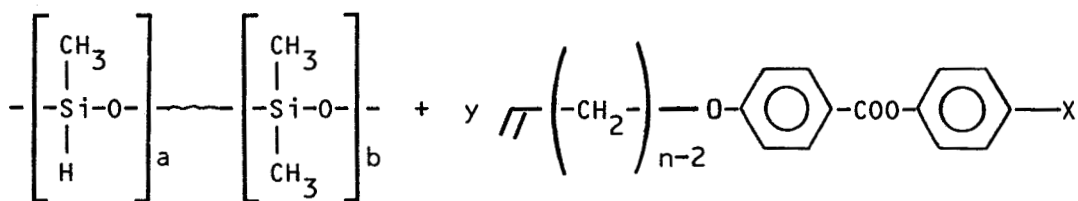


Ces polymères ont donné lieu à des études de complexation polyionique avec l'acide polyméthacrylique.

Les séquences apolaires dialkylsiloxanes du polycation semblent contribuer par des interactions hydrophobes à la stabilisation du complexe en milieu aqueux.

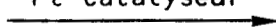
■ Polysiloxanes à groupes mésogènes pendants

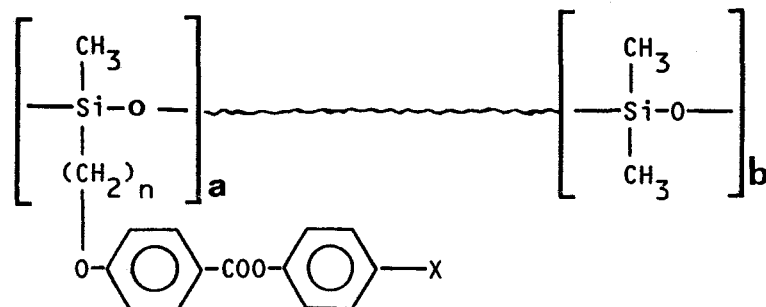
La fixation de groupes mésogènes allyliques sur des polysiloxanes à fonction Si-H conduit à des polymères mésomorphes à chaîne principale souple (31,32).



X = C≡N, OR

Pt catalyseur





La nature (nématique ou smectique) et les domaines de stabilité des phases liquides-cristallines dépendent de plusieurs paramètres structuraux (proportions de groupes pendants, longueur de la chaîne (n), nature de l'extrémité du groupe mésogène X).

Les polysiloxanes photosensibles que nous avons préparés se placent dans cette seconde catégorie des polymères fonctionnalisés à groupes pendants, les esters photoréactifs étant fixés sur les polysiloxanes de départ par réaction d'hydrosilylation.

III - SYNTHÈSE DES POLYSILOXANES DE DÉPART : $M-D_x-D'_y-M$

Nous avons préparé des polysiloxanes de \overline{M}_n variable contenant différents pourcentages de fonctions hydrogénosiloxanes.

III-1/ Réaction de polymérisation ($M-D_x-D'_y-M$)

Catalyse - réactifs

Les fonctions hydrogénosiloxanes sont oxydées par la plupart des catalyseurs basiques (anions hydroxyles). Quelques synthèses de polysiloxanes à fonction Si-H ont cependant été réalisées à l'aide de catalyseurs anioniques (BuLi, ...) dans des milieux nécessairement aprotiques.

Nous avons préféré la catalyse acide plus simple à mettre en oeuvre.

Les copolymères ont donc été synthétisés par redistribution acido-catalysée des fonctions siloxanes introduites sous forme d'oligomère cyclique D_4 , d'homopolymère commercial $M-D'_p-M$ et d'agent régulateur de chaîne M_2 .

La quantité de chacune de ces espèces est directement déduite de la composition moyenne du polymère à synthétiser ($M-D_x-D'_y-M$).

Nature du catalyseur

Le catalyseur que nous avons utilisé pour la réaction de polymérisation est une silice poreuse de type sphérosil enrobée d'un polymère sulfoné.

Sa proportion dans le milieu réactionnel est de 2 g pour 100 g de mélange.

Caractéristiques du catalyseur

- concentration en ions H^+ , 0,6 meq/g
- le volume poreux déterminé à l'aide d'un porosimètre à mercure est de $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Mode opératoire

La synthèse de nos polymères a été menée dans les-mêmes conditions opératoires. On se limitera donc à détailler l'évolution de la réaction pour un seul de ces polymères.

Pour un polymère de \overline{M}_n 8000 à 10% de motifs Si-H, la proportion des différents oligomères pour une charge de 100 g est la suivante :

- 89,89 g de D_4
- 8,64 g d'homopolymère $M-D'_p-M$, $n_{Si-H} = 0,14 \text{ mole H}/100\text{g de polymère}$
- 1,47 g de M_2
- 2 g de catalyseur.

Le mélange est introduit dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation mécanique, la température du milieu est maintenue à 60°C durant toute la réaction.

L'évolution de la réaction est contrôlée par la mesure de la variation de l'indice de réfraction du mélange. Lorsque celui-ci reste constant, on prolonge la réaction pendant deux heures dans les mêmes conditions de température. Le chauffage est arrêté et on laisse alors décanter le catalyseur.

Séparation du catalyseur

Le catalyseur de la réaction est séparé par filtration sous pression sur membrane de téflon ; les méthodes de filtration classiques sur verre fritté, sur büchner sont très lentes, voire impossibles (33).

Distillation des oligomères

Le polymérisat est ensuite distillé sous pression réduite (10^{-1} torr),

La température étant progressivement élevée jusqu'à 180°C. On élimine ainsi les oligomères volatils qui représentent 7 à 8% de la masse des réactifs.

III-2/ Caractérisation des polymères M-D_x-D_y-M

a) Mesure de la masse moléculaire

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie par perméation de gel sur quatre colonnes ultra styrigel (10⁵, 10⁴, 10³, 500 Å) montées sur un appareil Waters Associates et couplées à un réfractomètre différentiel. Toutes les analyses ont été réalisées à température ambiante. La concentration des échantillons est de 0,5% en poids de polymère dans le toluène. Le débit utilisé est de 1 ml/min. La similitude des courbes Log M_{pic} = f(volume d'éluion) entre les polysiloxanes et le polystyrène (34) en solution dans le toluène rend possible l'utilisation de ces derniers pour étalonner les colonnes. Deux chromatogrammes caractéristiques sont reportés sur les figures 1 et 2.

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

Polymère	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_n -G.P.C.	\bar{M}_w -G.P.C.	I.P.
P ^o ₁	30000	29750	51691	1,73
P ^o ₂	20000	17860	30247	1,69
P ^o ₃ (1)	-	11374	19556	1,71
P ^o ₄ (2)	-	2447	4538	1,85

- (1) P^o₃ Polysiloxane à fonctions Si-H SLM 71420 (Wacker Chemie)
 (2) P^o₄ Polysiloxane à fonctions Si-H 626V30 (Rhône Poulenc)

Tableau II

Masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n , en poids \bar{M}_w des polysiloxanes.

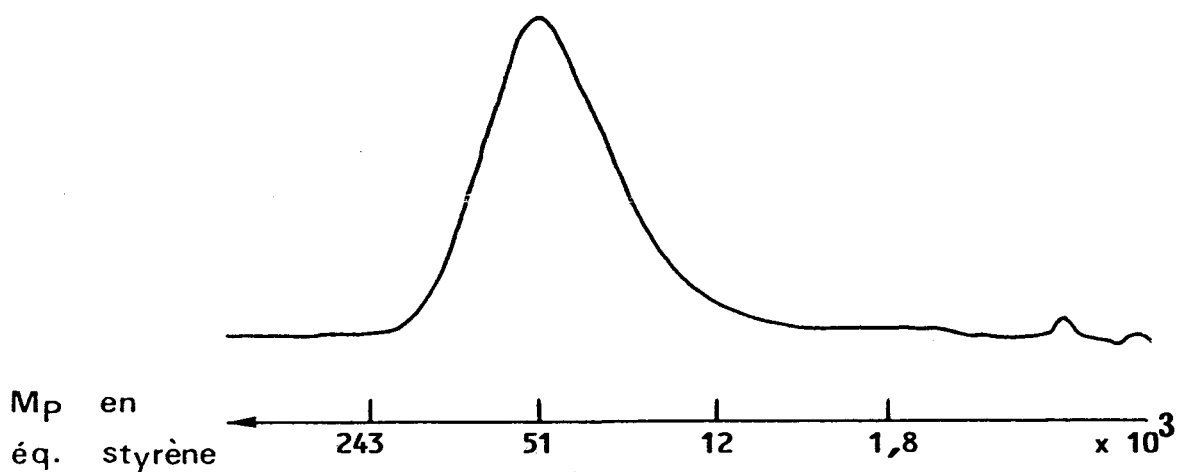


Figure 1

Chromatogramme G.P.C. de P⁰¹
(après distillation des oligomères volatils)

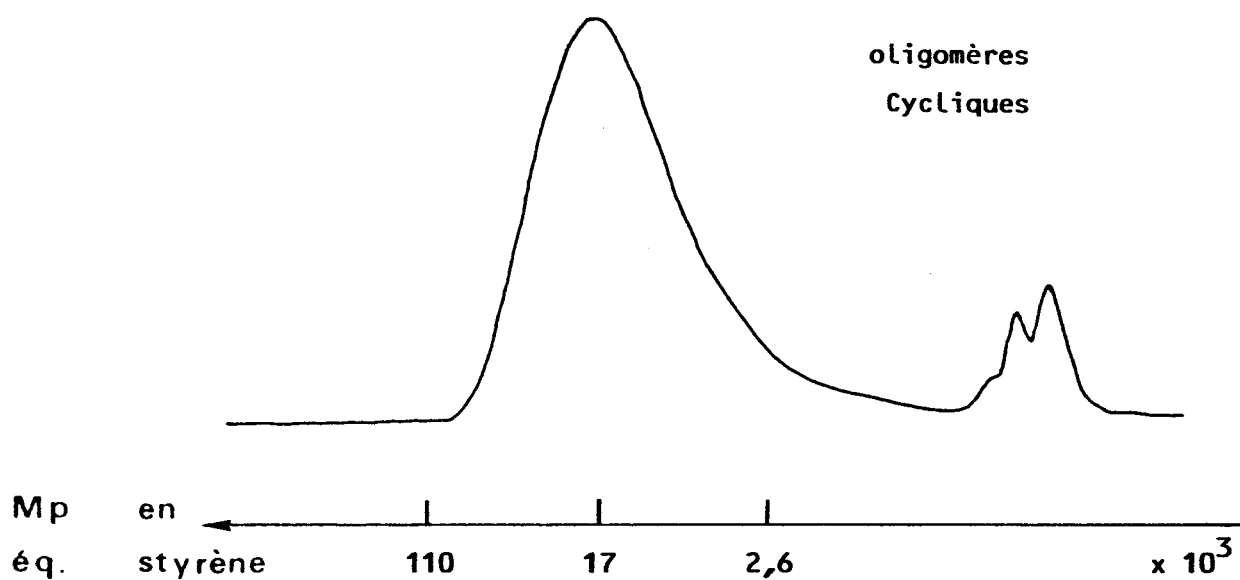


Figure 2

Chromatogramme G.P.C. de P⁰⁷
(contient des oligomères volatils)



Polymère	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_n -G.P.C.	\bar{M}_w -G.P.C.	I.P.
P ^o ₅	15000	18639	47242	2,53
P ^o ₆	12000	15561	40683	2,61
P ^o ₇	8000	9600	19349	2,01

Tableau III

Masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n , en poids \bar{M}_w des polysiloxanes.

Les résultats qui figurent dans le tableau I concernent les polysiloxanes P^o₁ - P^o₄ après distillation sous vide des oligomères (voir mode opératoire) nous permet de constater que les valeurs de la masse macromoléculaire théorique sont proches de celles de la masse calculée. L'indice de polydispersité, I.P., est voisin de 1,7. Par ailleurs, d'autres séries de polysiloxanes synthétisés dans des conditions identiques au laboratoire possèdent un indice I.P. ayant le même ordre de grandeur.

Les polymères P^o₅ - P^o₇ n'ont pas subi l'étape de dévolatilisation, afin de limiter par la présence d'oligomères l'augmentation de la viscosité après fonctionnalisation. Dans ce cas, l'écart entre la masse moléculaire théorique et le \bar{M}_n déterminé par G.P.C. est plus important. Le rapport de polydispersité, égal à 2,5, est supérieur à celui de la série précédente.

b) Dosage volumétrique des fonctions hydrogénosiloxanes

Cette méthode consiste à mesurer le volume d'hydrogène dégagé lorsque l'on fait réagir de la potasse alcoolique sur une quantité connue de polymère.

La réaction d'oxydo-réduction est la suivante :



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 3).

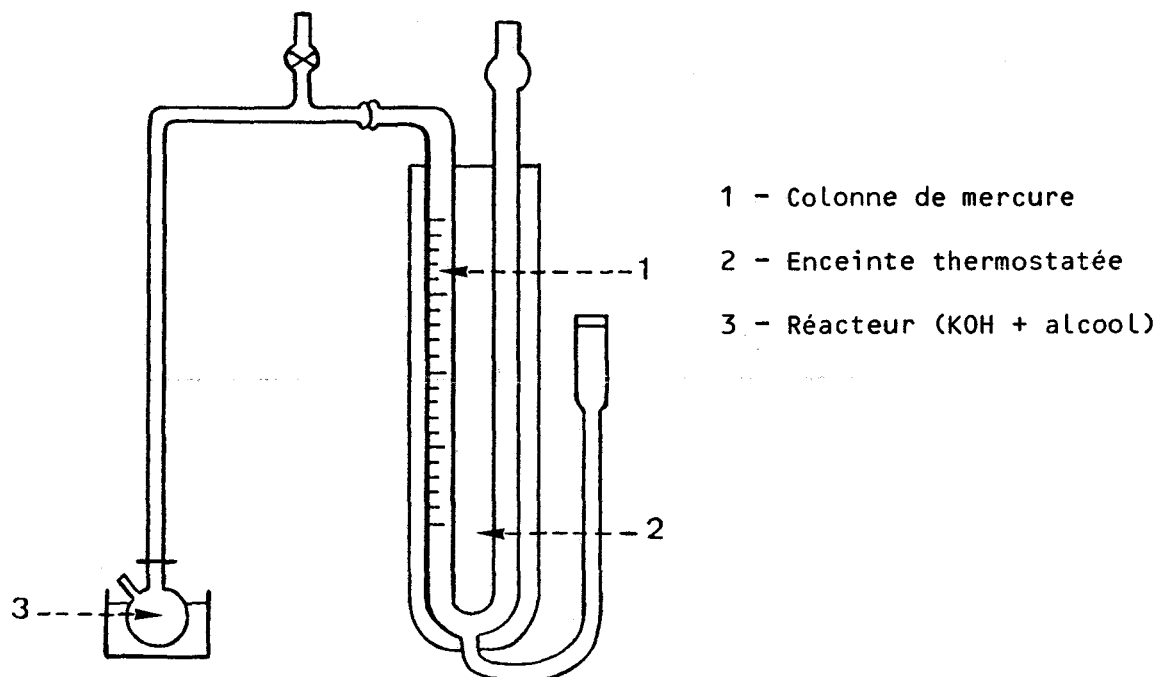


Figure 3

Montage correspondant au dosage par volumétrie.

La simplicité et la rapidité de la mesure expliquent pourquoi nous avons déterminé le taux de Si-H des polymères avec cette méthode. La précision des mesures est estimée à 5%.

■ Mode opératoire

Dans un ballon contenant une solution de potasse à 5% dans l'heptanol, on injecte une quantité de masse connue de polymère.

Le dégagement d'H₂ est immédiat et se poursuit sous agitation magnétique pendant une dizaine de minutes. La variation du volume gazeux est mesurée sous pression atmosphérique.

■ Calcul du taux de Si-H

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

$$\%Si-H = \frac{P \times 273 \times 1 \times (V_d - V_i)}{760 \times T \times 22400 \times m_i} \times 100$$

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

- P = pression atmosphérique
- V_d = volume d'hydrogène dégagé
- V_i = volume de polymère injecté
- T = température à l'équilibre (K)
- m_i = masse de l'échantillon injecté.

Le % de Si-H ainsi déterminé pour chaque polymère figure dans le tableau IV.

c) Mesure de la viscosité

Nous avons mesuré la viscosité dynamique des polymères à l'aide d'un appareil rotovisco RV 100 HERAEUS.

Ils présentent un comportement newtonien dans le domaine de gradient de vitesse exploré soit 0 à 100 s^{-1} .

Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau récapitulatif IV.

d) Tableau récapitulatif

Polymère	\overline{M}_n G.P.C.	\overline{M}_w	\overline{DP}_n	Si-H ⁽¹⁾	% Si-H en motifs	η (Pa.s) à 25°C
P ^o ₁	29750	51691	401	0,072	5%	2,44
P ^o ₂	17860	30247	241	0,096	7%	0,76
P ^o ₃	11374	19556	153	0,169	12%	-
P ^o ₄	2447	4538	33	0,243	17%	0,03
P ^o ₅ ⁽²⁾	18636	47242	251	0,14	10%	0,66
P ^o ₆ ⁽²⁾	15561	40683	209	0,14	10%	0,48
P ^o ₇ ⁽²⁾	9600	19349	129	0,14	10%	0,22

(1) Si-H en gH/100 g de polymère

(2) Polysiloxanes contenant des oligomères volatils

Tableau IV

Ensemble des caractéristiques des polysiloxanes $M-D_x-D'_y-M$



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

IV - IDENTIFICATION DES POLYMERES PAR SPECTROSCOPIE

Les copolymères $P_1^0 - P_7^0$ sont constitués des mêmes éléments structuraux et présentent par conséquent des propriétés spectroscopiques identiques. Seule l'intensité relative de certaines absorptions en I.R. et en R.M.N. du proton varie à la proportion de fonctions Si-H.

a) Spectroscopie infra-rouge

Le spectre est obtenu à partir d'un film de polymère déposé sur une pastille de KBr et reporté sur la figure 4. Les bandes de vibration caractéristiques de la structure du polymère sont les suivantes :

Si-O-Si	bande large et intense 1000 et 1100 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	deux pics à 810 cm^{-1} et 1250 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	fréquence de vibration également à 1250 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{H} \\ \end{array}$	bande intense à 2140 cm^{-1}

On remarque par ailleurs que la vibration de valence du motif Si-H apparaît 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.

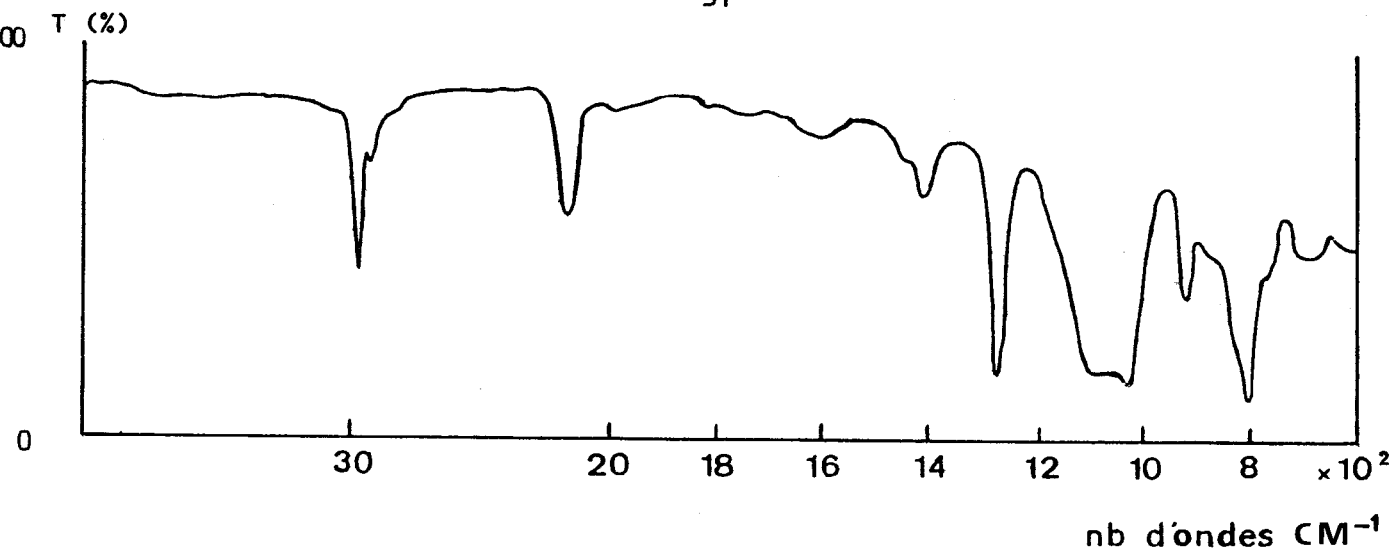


Figure 4

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.

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 quadruplet vers 4,65 ppm relatif au proton $Si-H$.

--ooo0ooo--



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- 1) M. LEFORT
Colloque Rueil Malmaison (1982)
- 2) YILGOR, J.S. RIFFLE, G.L. WILKES et J.E. Mc GRATH
Poly. Bulletin 8, 535-542 (1982)
- 3) H. FINKELMANN, G. REHAGE
Makromol. Chem., Rapid Commun 1,31-34 (1980)
- 4) YOSHIKI CHUJO, KAZUKO.MURAI, YUYA YAMASHITA
Makromol. Chem. 186, 1203-1211 (1985)
- 5) L. PAULING : "The nature of the chemical bond"
Cornell University Press, New-York (1960)
- 6) F.S. KIPPING
J. Chem. Soc. 101, 2138 (1912)
- 7) D.T. HURD
J. Am. Chem. Soc. 77, 2998 (1955)
- 8) D.W. SCOTT
J. Chem. Soc. 68, 2294 (1946)
- 9) W. PATNODE, D.F. WILCOCK
J. Chem. Soc. 68, 358 (1946)
- 10) J. CHOJNOWSKI, M. MAZUREK, M. SCIBIOREK, L. WILCZEK
Makromol. Chem. 175, 3299 (1974)
- 11) S. ISHIZUKA, T. AIHARA
J. Chem. Soc. Japan 59, 1198 (1956)
- 12) M.C. AGENS
U.S. Pat 2 448 756 (1948)
- 13) K.A. ANDRIANOV, S. E. YAKUSHKINA
Vysokomol. Soedin. Sci. A.2 1508 (1960)

- 14) M. MORTON, M.A. DEISZ, E.E. BOSTICK
J. Poly. Sci., A2, 513 (1964)
- 15) D.T. HURT, R.C. OSTHOFF
J. Am. Chem. Soc., 76, 249 (1954)
- 16) Brevet U.S. 2 634 652 (1953)
C.A. 47 3415
- 17) Brevet Brit. 999 125 (1965)
C.A. 59 11 743 (1965)
- 18) Brevet U.S. 3 041 362 (1962)
- 19) Brevet U.S. 3 002 951 (1961)
- 20) P. GUILLAUME : Thèse de Doctorat
Univ. du Maine (1980)
- 21) J.J. LEBRUN
Thèse de Docteur Ingénieur Paris VI (1983)
J.J. LEBRUN, G. SAUVET, P. SIGWALT
Makromol. Chem. Rapid. Comm. 3 757 (1982)
- 22) J.A. SEMLEYN
Ad. in Poly. Sci. 21, 41 (1976)
- 23) R.K. HARRIS, B. KIMBER
J. Chem. Soc. 559 (1974)
- 24) R.K. HARRIS, B. KIMBER
Appl. Spectro. Reviews 10 (1), 117 (1975)
J. Organometal. Chem. 70, 43, (1974)
- 25) H. JACOBSON et W.H. STOCKMAYER
J. Phys. Chem. 18, 1600 (1950)
- 26) A. NOSHAY, M. MATZNER, C.N. MARRIAM
J. Poly. Sci. 9, 3147 (1971)
- 27) Union Carbide Corporation (inv. BAILEY, O'CONNOR)
Brit. 804, 369 (1955)
- 28) V.O. REIKHSFELD et L.A. GRIGOR'EVA
Lensoviet. Technigical Institute, Leningrad N 6, 969-974 (1964)
- 29) YOSHIHITO KATAYAMA, TAKASHI KATO, MANSHI OHYANAGI, HIROJI NARUSE
KOJIKEDA, YOSHIRO-SEKINE
Macromol. Chem., Rapid. Commun. 7, 153-157 (1986)
- 30) KIYOSKI NOZUYAMA, YRKIHIKO VENO, TAKASHI-KATO YOSHIRO SEKINE
Macromol. Chem. 187, 1159-1167 (1986)
- 31) HEINO FINKELMANN, HANS-J KOCK, G. REHAGE
Makromol. Chem. Rapid. Comm. 2.317-322 (1981)

- 32) M. MAUZAC, F. HARDOUIN, H. RICHARD, M.F. ACHARD, G. SIGAUD et H. GASPAROUX
Eur. Polym. J. Vol. 22 N 02 pp 137-142 (1986)
- 33) Régis MERCIER
Thèse de Doctorat à l'U.S.T.Lille (1985)
- 34) L. MANDIK, A. FOKSOVA, J. FOLTYN
J. Appl. Polym. Sci., 24, 395 (1979)

--ooo0ooo--

CHAPITRE II

SYNTHESE DES POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES PAR

HYDROSILYLATION D'ESTERS ALLYLIQUES

--000O000--

Nous avons tenté dans un premier temps, de fonctionnaliser les polysiloxanes à fonctions Si-H (P_n^O) en effectuant l'hydrosilylation d'hydroxyesters insaturés résultant de l'addition d'acides photosensibles sur l'allylglycidyléther (AGE).

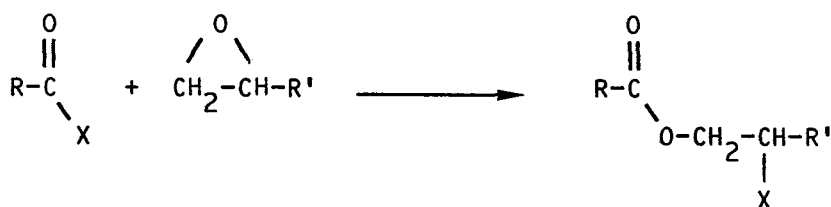
Nous présentons dans ce chapitre nos résultats concernant la synthèse des esters photosensibles dérivés de l'acide cinnamique (AC) et de l'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCA).

Les problèmes rencontrés au cours de la modification des polysiloxanes de départ, nous amèneront à abandonner cette première méthode peu satisfaisante.

I - SYNTHÈSE DES HYDROXY ESTERS INSATURES

I-1 Réaction époxy-carboxy

Les acides carboxyliques (1) ou leurs dérivés (chlorures d'acide (2), esters d'alkyle (3a) ou d'aryle (3b)) s'additionnent sur les fonctions époxydes pour donner des esters β -fonctionnalisés selon le schéma réactionnel suivant :



Les différents aspects de la réaction d'estérification époxy-carboxy (intérêt et applications - catalyse - mécanismes réactionnels) ont fait l'objet d'une revue récente de Madec et Maréchal (4).

Nous avons choisi d'utiliser la catalyse basique en solvant peu polaire. Elle est en effet efficace à des températures modérées (80-100°C) et présente une sélectivité suffisante lorsque la réaction est effectuée en solution diluée sur des molécules de faible masse moléculaire.

Mécanisme de la réaction principale

L'étude réalisée par Madec et Maréchal (5) sur des composés modèles, l'acide benzoïque et le phénoxy-1 époxy-2,3 propane en présence d'une amine tertiaire, a montré que la cinétique de la réaction est complexe et suit, dans les solvants de faible constante diélectrique, une loi du type :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^{0,5} [E][N]$$

[A] : concentration en acide carboxylique

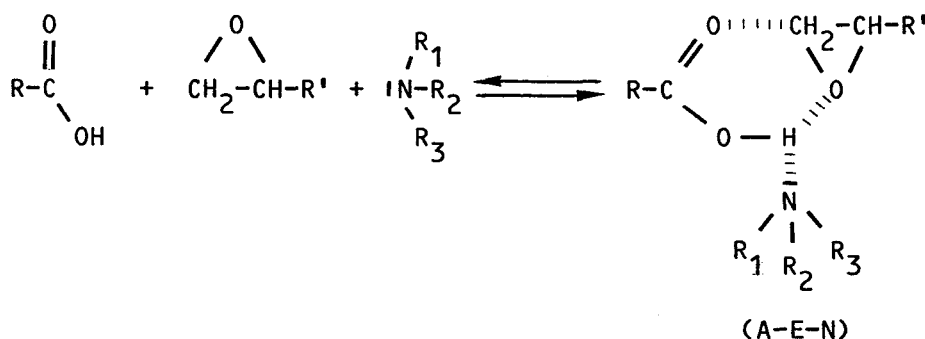
[E] : concentration en époxyde

[N] : concentration en amine tertiaire

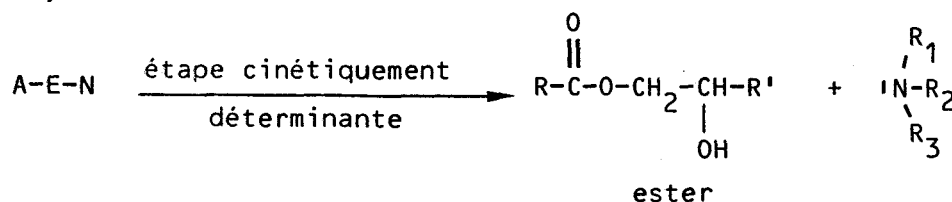
Deux mécanismes différents conduisent au produit d'estérification :

● Mécanisme I

Ce premier mécanisme ferait intervenir un complexe ternaire, acide-époxyde-amine (A-E-N)

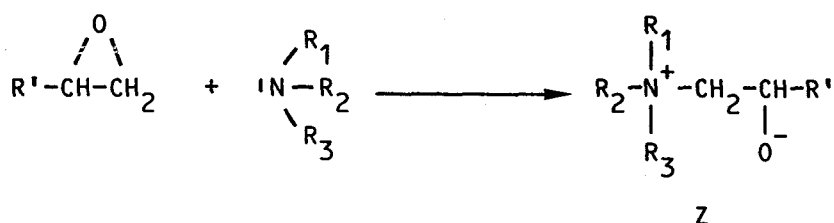


Le complexe conduirait dans une étape irréversible à la formation de l'hydroxyester.

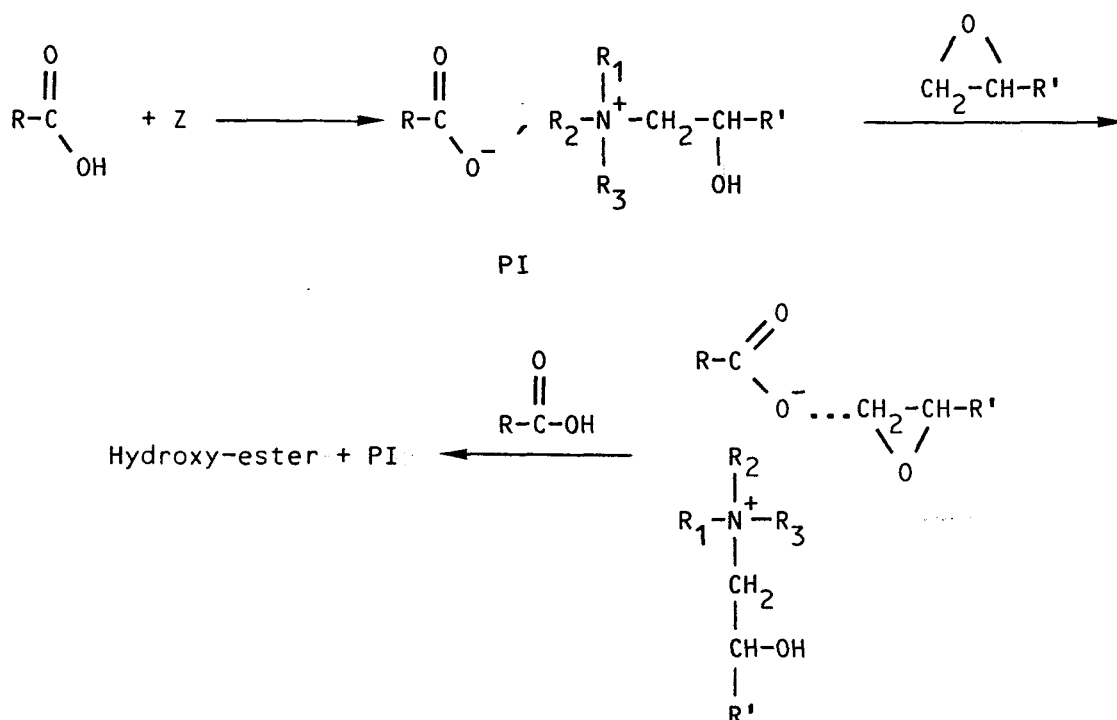


● Mécanisme II

Le second mécanisme mettrait en jeu la formation d'un zwitterion résultant de l'addition de l'amine sur l'époxyde, étape cinétiquement déterminante.



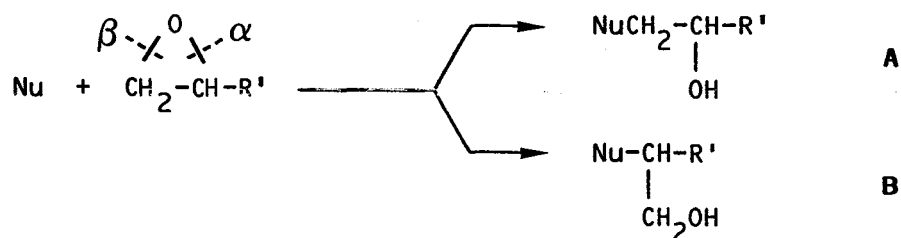
Ce zwitterion très basique conduit en présence d'acide à une paire d'ions PI, qui serait le véritable catalyseur de cette seconde réaction :



Dans les solvants peu polaires et à des températures modérées, conditions favorisant l'association acide-amine au détriment de la formation du zwitterion, le mécanisme I est prépondérant et les réactions secondaires dues au zwitterion sont limitées (addition de l'alkoxyde sur l'époxyde, polymérisation des époxydes).

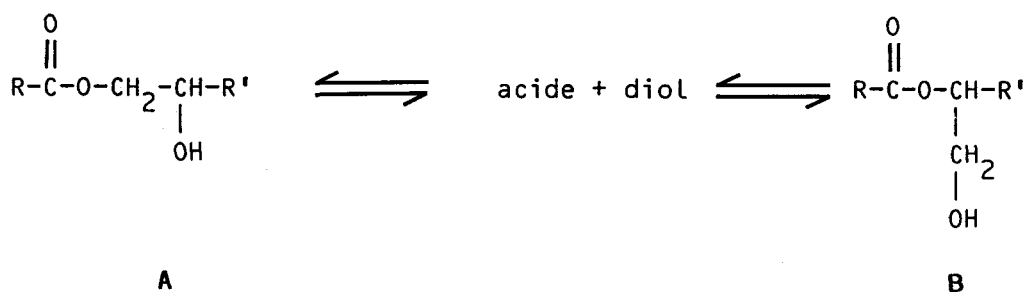
Aspect stéréochimique

L'addition d'un nucléophile sur un époxyde monosubstitué peut conduire à deux hydroxyesters isomères A et B :

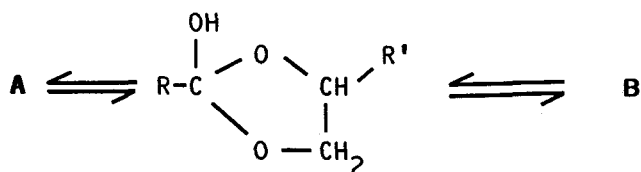


Le produit prépondérant est l'isomère de type A résultant de la rupture de la liaison β de l'époxyde. L'isomère de type B, souvent observé, se forme par rupture de la liaison α (6). L'isomérisation des produits de type A et B est également possible dans le cas d'hydroxyesters (7) :

- par hydrolyse - estérification



- par transestérification intramoléculaire

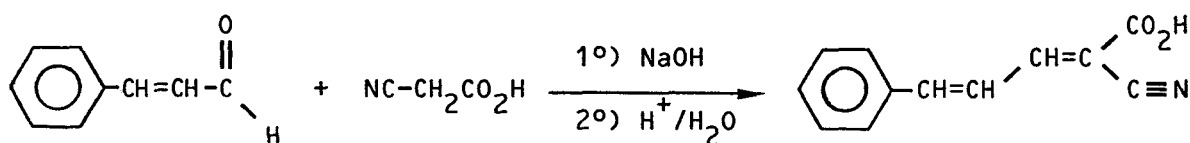


I-2 Synthèses réalisées

Nous avons réalisé l'estérification de l'AGE par des acides photosensibles différents : l'acide transcinnamique (AC) et l'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCA) préparé par la réaction de Knoevenagel (8).

I-2-1 Préparation de l'acide cyanocinnamylidène acétique

L'acide cyanocinnamylidène acétique a été obtenu par condensation en milieu basique de l'acide cyano-acétique sur le cinnamaldéhyde.



. Mode opératoire

Dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation mécanique, on dissout 1,3 mole d'acide cyano-acétique dans 500 ml d'eau. On ajoute alors une solution de soude 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 purifié (9). 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 recueilli est ensuite lavé plusieurs fois avec du méthanol, puis séché sous vide à 50°C jusqu'à obtenir un poids constant.

Le sel obtenu est acidifié avec une solution normale d'acide chlorhydrique. Le précipité de couleur jaune vif est filtré, puis recristallisé dans un mélange méthanol-dichlorométhane.

L'acide recristallisé est obtenu avec un rendement global de 75% par rapport au cinnamaldéhyde.

. Caractérisation de l'acide cyanocinnamylidène acétique

L'acide purifié (F = 212°C) a été caractérisé par spectroscopie I.R. et par R.M.N. du proton.

o Spectroscopie infra-rouge (3% d'acide dans KBr)

Nous ne donnerons ici que les bandes caractéristiques.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	
3500	$\nu(\text{OH})$
2220	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1680	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1610-1580	$\nu(-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$

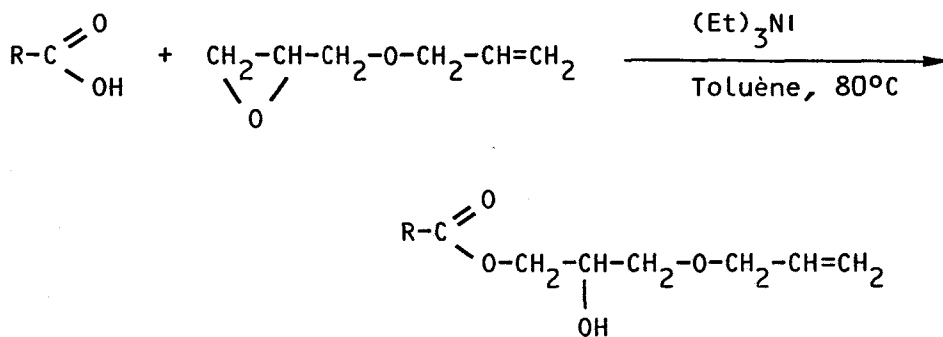
o Spectroscopie R.M.N. ^1H ((CD₃)₂CO, TMS)

On observe quatre groupes de signaux à :

$\delta = 10,9$	(1H, singulet large)
$\delta = 8,23$	(1H, doublet, J = 10 Hz)
$\delta = 7,2-7,8$	(6H, massif)
$\delta = 7,1$	(1H, doublet dédoublé, J = 14 Hz J' = 10 Hz)

I-2-2 Réactions d'estérification

L'addition des deux acides photosensibles AC et ACCA sur la fonction époxyde de l'allylglycidyléther a été effectuée dans le toluène à 80°C en présence de triéthylamine. Cette réaction conduit aux hydroxyesters attendus avec un rendement en produit brut supérieur à 85%.



E(AC) : R = Ph-CH=CH-

E(ACCA) : R = Ph-CH=CH-CH=C $\begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$ $\begin{matrix} \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{matrix}$ $\frac{[\text{acide}]_0}{[\text{AGE}]_0} = 1$; $\frac{[\text{cataly}]_0}{[\text{AGE}]_0} = 0,1$

Nom systématique des hydroxyesters photosensibles :

E(AC) : cinnamate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle

E(ACCA) : cyano-2 phényl-5 pentadiénoate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle.

. Mode opératoire

Dans un réacteur thermostaté, muni d'une agitation magnétique, on met en suspension l'acide photosensible. (AC ou ACCA - 0,1 mole) dans 100 ml de toluène, puis on ajoute l'allylglycidyléther (AGE - 0,1 mole) et la triéthylamine (0,01 mole).

On porte le mélange réactionnel à 80°C sous agitation. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM, éluant : éther éthylique/essence G 50:50).

E(AC) : R_f = 0,33

E(ACCA) : R_f = 0,29

Après 4 heures de réaction, la tache correspondant à l'acide n'est pratiquement plus détectée par CCM. Le mélange réactionnel refroidi est alors concentré, repris à l'éther puis lavé plusieurs fois avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium.

La phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium, puis concentrée.

Le produit brut est alors purifié, par distillation dans le cas de l'ester cinnamique. (E_b = 154°C sous P = 0,02 mm Hg, rendement : 65%), par recristallisation dans un mélange dichlorométhane - hexane pour l'ester cyanocinnamylidène acétique (F = 72°C, rendement : 85%)

I-3 Caractérisation des esters

Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (S.M., I.R., U.V., R.M.N. ^1H et ^{13}C) et par chromatographie par perméation de gel (colonnes waters ultrastyrigel 100 A et 500 A).

a) Chromatographie d'exclusion et spectrométrie de masse

Les chromatogrammes G.P.C. de chacun des deux esters purifiés, présentent un pic unique quel que soit le mode de détection utilisé, réfractométrie différentielle ou absorption U.V. au λ_{max} des esters.

Nous avons pu vérifier en analysant par G.P.C. les produits bruts de la réaction d'addition de l'ACCA sur l'allylglycidyléther qu'aucun produit secondaire de masse plus élevée que l'ester E(ACCA) ne se formait dans ces conditions (diester, addition alcool-époxyde).

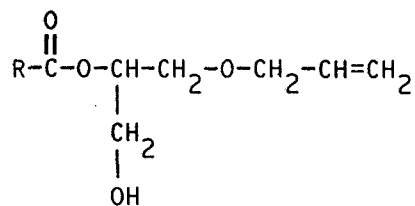
Les spectres de masse des esters E(AC) et E(ACCA) sont en accord avec les masses moléculaires prévues.

- E(AC) = 262,31 pour $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$; M^+ 262 (1%) ; 131 (100%)
- E(ACCA) = 313,33 pour $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$; M^+ 313 (11,5%) ; 115 (100%)

b) Spectroscopie de R.M.N. du ^{13}C

Le spectre découplé de R.M.N. ^{13}C de l'hydroxyester E(AC) après distillation (figure 5) présente en plus des signaux attribués à l'isomère A, deux signaux de faible intensité à $\delta = 62,2$ (t) et à $\delta = 73,4$ (d) ppm correspondant au méthylène ($\text{CH}_2\text{-OH}$) et au méthine (CH-O-C-) de l'isomère de type B.

Ces deux signaux n'apparaissent pas dans le spectre de ^{13}C de l'ester E(ACCA) purifié (figure 6), l'isomère B restant probablement dans ce cas dans les eaux-mères de recristallisation.



Isomère du type B.

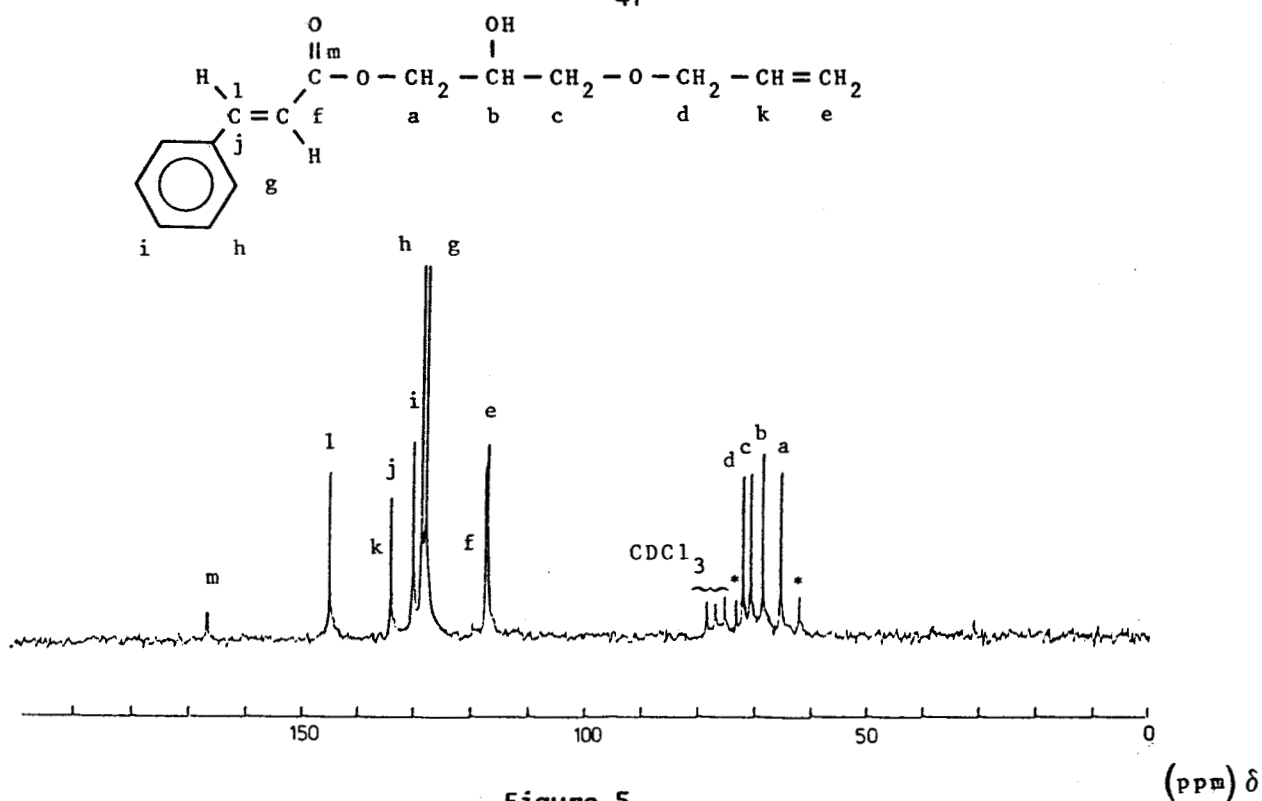


Figure 5

Spectre R.M.N. du ^{13}C de cinnamate d'allyloxy-3-hydroxy-2-propyle.
(à 20,15 MHz, CDCl_3)

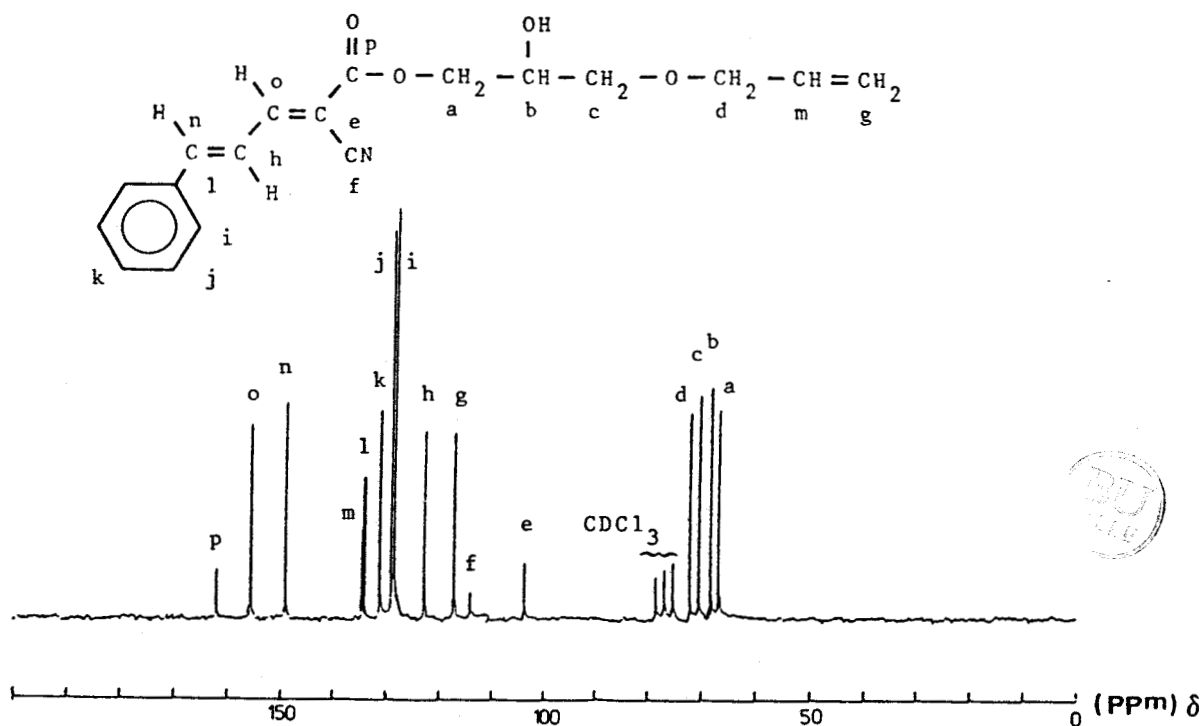


Figure 6

Spectre R.M.N. C^{13} du cyano-2-phényl-5-pentadiénoate
d'allyloxy-3-hydroxy-2-propyle. (20,15 MHz, CDCl_3)

c) Spectroscopie I.R.

Les spectres I.R. des deux esters sont reportés en annexe. On observe des bandes caractéristiques communes.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	
3400	ν (O-H)
1725	ν (C=O) ester conjugué
1580 - 1610	ν (C=C) et aromatiques

L'ester de l'acide cyanocinnamylidène présente une absorption supplémentaire à 2220 cm⁻¹, caractéristique d'un nitrile, α, β -insaturé.

d) Spectroscopie U.V. des esters

Les esters E(AC), E(ACCA) en solution dans le chloroforme présentent respectivement un maximum d'absorption à $\lambda = 280$ nm et $\lambda = 345$ nm.

Les coefficients d'extinction molaire sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_{280} &= 24700 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ pour E(AC)} \\ \text{et } \epsilon_{345} &= 37000 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ pour E(ACCA)} \end{aligned}$$

e) Spectres de R.M.N. du proton des esters

Les spectres de R.M.N. ¹H ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré avec le T.M.S. comme référence (figures 7 et 8). Nous avons reporté dans les tableaux V et VI, les attributions des différents signaux observés, sans tenir compte de l'isomère B présent dans l'échantillon de l'hydroxyester cinnamique.

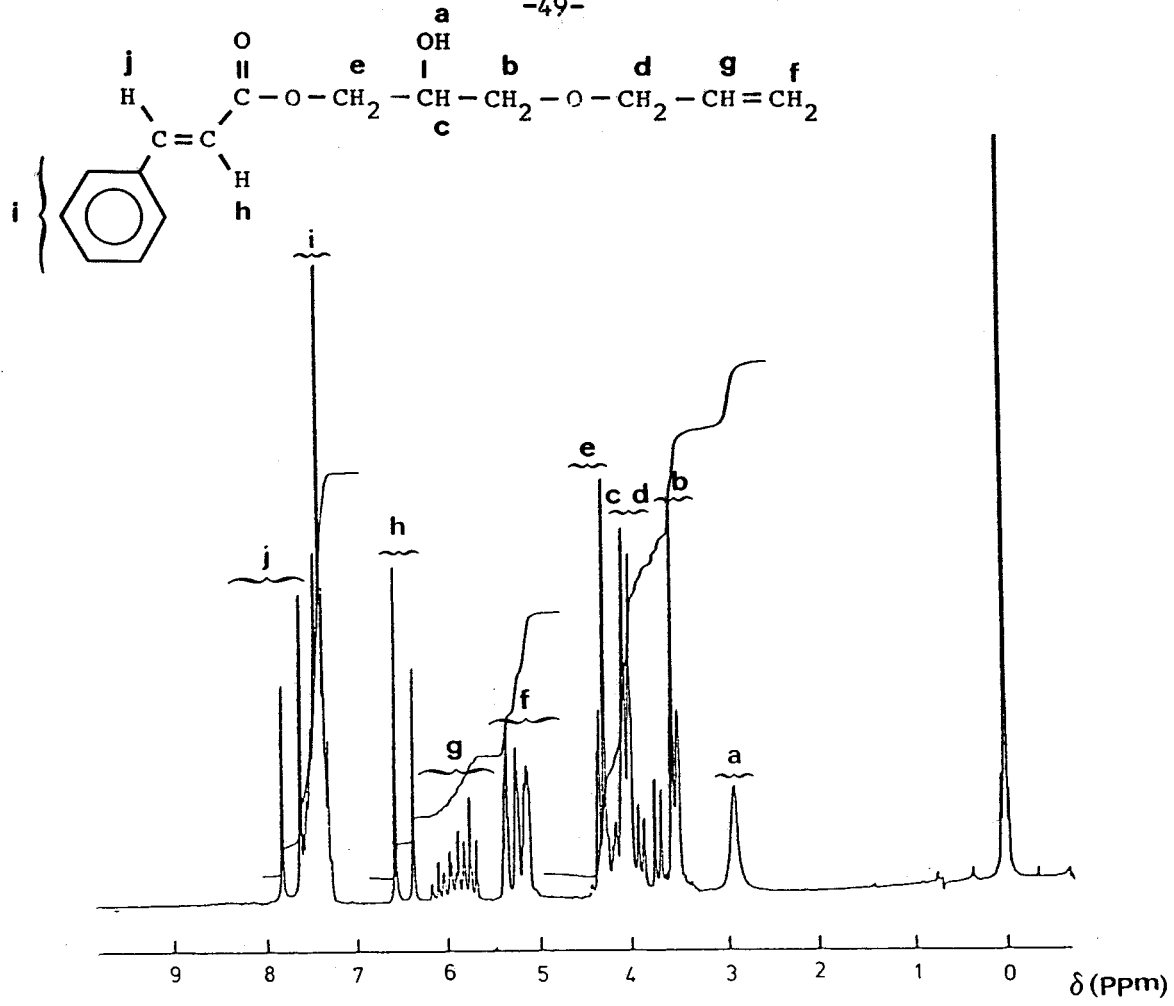


Figure 7

Spectre R.M.N. du ¹H de cinnamate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle à 80 MHz (solvant : CDCl₃, Référence : TMS)

Déplacement en ppm	Intégration	Nature	Attribution
2,9	1	Singulet	(a)
3,74	2	Doublet J ₁ = 5 hz	(b)
3,8-4,2	3	Superposition de massifs	(c) ; (d)
4,3	2	Doublet J ₂ = 5 Hz	(e)
5,2-5,5	2	Massif	(f)
5,7-6,2	1	Massif	(g)
6,4	1	Doublet J ₃ = 17 Hz	(h)
7,4	5	Massif	(I)
7,7	1	Doublet J ₃ = 17 Hz	(J)



Tableau V

R.M.N. ¹H de l'ester E(AC) : attribution des déplacements chimiques

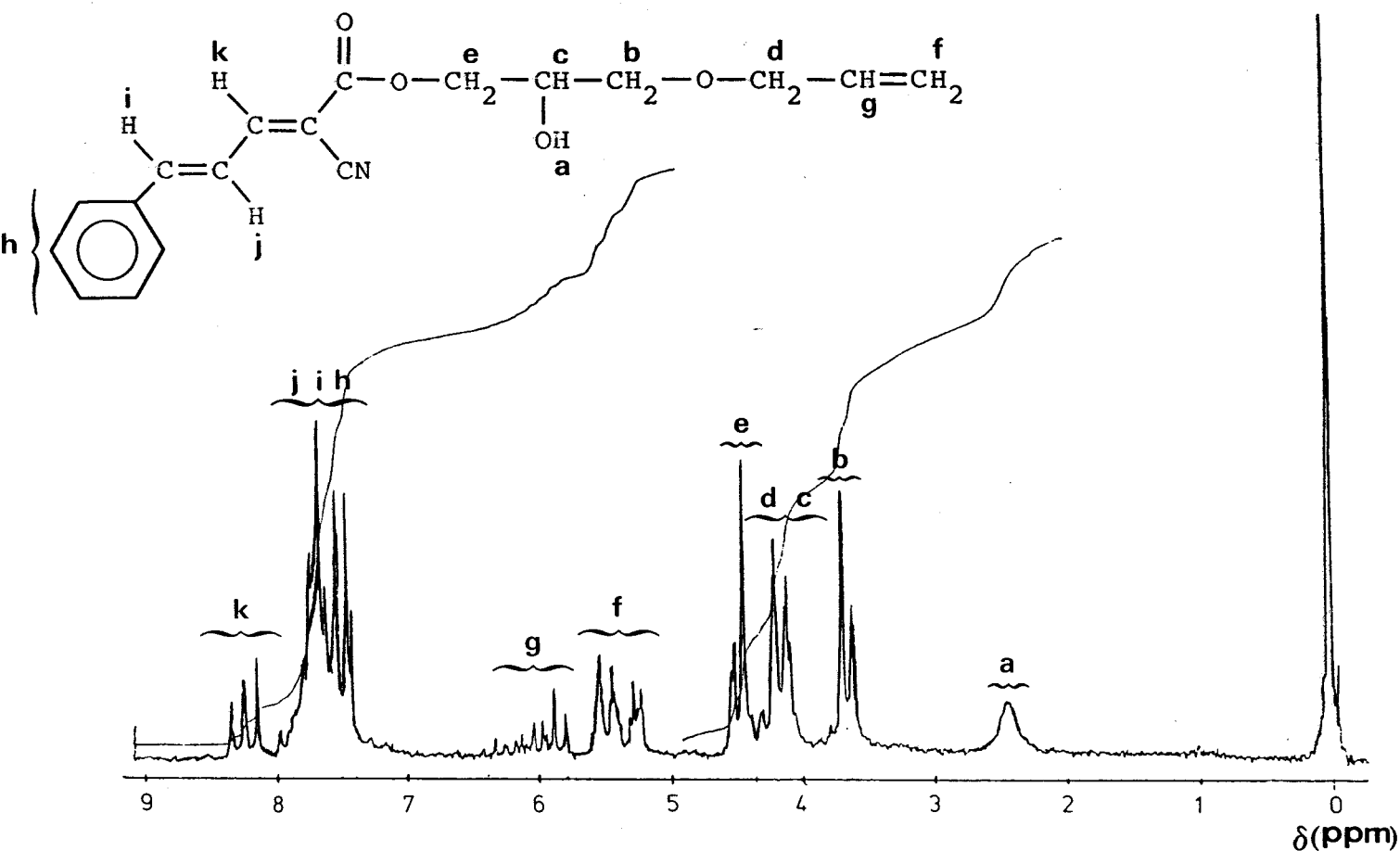


Figure 8

Spectre R.M.N. ^1H du cyano-2 phényl-5 pentadiénoate d'allyloxy-3 hydroxy-2 propyle à 60 MHz (Solvant CDCl_3 , Référence : TMS)

Déplacement en ppm	Intégration	Nature	Attribution
2,4	1	Singulet	(a)
3,7	2	Doublet $J_1 = 5 \text{ Hz}$	(b)
4-4,35	3	Superposition de massifs	(c) ; (d)
4,5	2	Doublet $J_2 = 5 \text{ Hz}$	(e)
5,15-5,60	2	Massif	(f)
5,8-6,4	1	Massif	(g)
7,4-8	7	Superposition de massifs	(h), (i), (j)
8,1-8,4	1	Massif	(k)

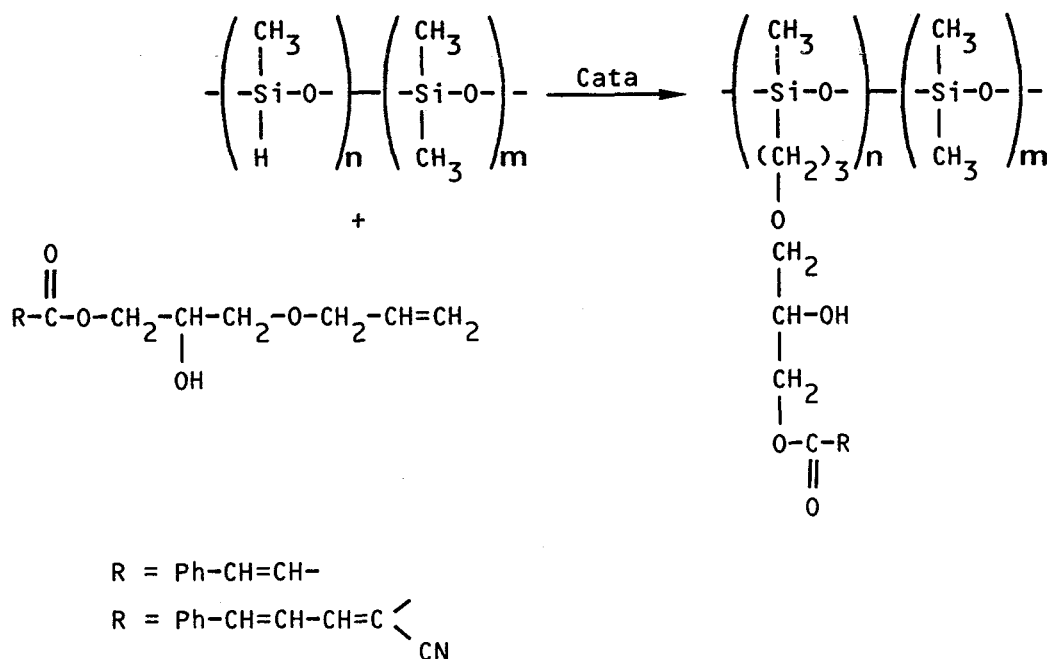


Tableau VI

R.M.N. ^1H de l'ester E(ACCA) : attribution des déplacements chimiques

II - FONCTIONNALISATION DES POLYSILOXANES PAR HYDROSILYLATION

L'étape-clé de la première méthode de synthèse des polysiloxanes photosensibles fait intervenir l'hydrosilylation de la fonction allylique des esters E(AC) et E(ACCA).



II-1 Réaction d'hydrosilylation : mécanisme et catalyse

Les premiers exemples d'hydrosilylation (10) décrits dans les années 1945-1950 ont mis en évidence l'addition de fonctions Si-H sur différentes fonctions organiques insaturées selon un processus radicalaire initié par divers procédés (pyrolyse, rayonnement U.V. ou γ , décomposition de peroxydes ou d'azoïques).

Le développement de ce type de réaction, lié au développement des applications des silicones et des silanes est essentiellement dû à la découverte de l'activité catalytique des complexes de coordination des métaux du groupe VIII pour l'hydrosilylation des oléfines (11).

Le mécanisme généralement admis pour les complexes d^6 est représenté sur le schéma de la figure 9 (12).

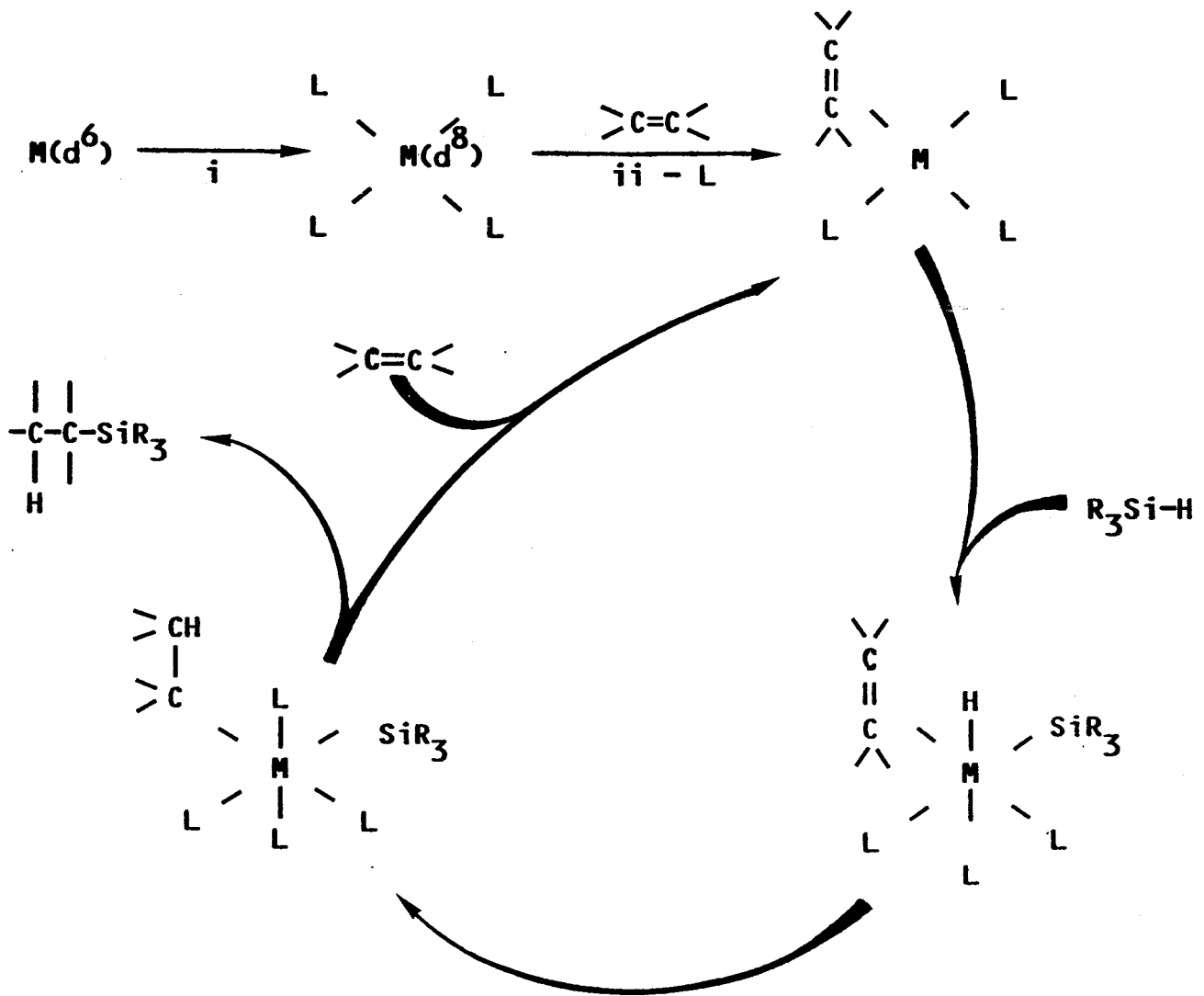


Figure 9

Mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysé
par des complexes métalliques
(L : ligand - M : métal)



Les complexes du platine sont les plus utilisés pour ce type de réaction. Ils se forment en général in situ par réduction du $Pt(IV)$ introduit sous forme d'acide hexachloroplatinique solide ou en solution dans des solvants inertes (T.H.F., acétate de butyle, cyclohexanone, t-butanol). Une période d'induction est généralement observée avant que l'hydrosilylation ne commence ; elle correspond au temps nécessaire à la réduction du $Pt^{(IV)}$ en $Pt^{(II)}$ (étape "i" de la figure 9) et à l'établissement des équilibres de complexation (étape "ii") (13).

Il a été montré qu'en solution dans l'isopropanol, l'acide hexachloro-platinique subit une réduction en différents dérivés du $\text{Pt}^{\text{II}*}$ (14).

L'emploi de ce catalyseur permet d'éviter l'étape "i" de réduction in situ et réduit d'autant la période d'induction.

***Nota :** la réduction en platine métallique est évitée en conservant la solution à l'abri de la lumière. C'est sous cette forme que le catalyseur est utilisé au laboratoire au moins trois semaines après la préparation de la solution.

L'activité de ces complexes de coordination est inhibée par la présence de ligands ayant une forte affinité pour le métal. Le toluène que nous avons utilisé comme solvant pour cette réaction doit donc être exempt de dérivés soufrés.

II - 2 Conditions opératoires

Les réactions d'hydrosilylation ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation magnétique. Le polysiloxane et l'ester photosensible sont mis en solution dans le toluène.

Le catalyseur (solution 10^{-2} M de sels de platine dans l'isopropanol est introduit après que la solution ait atteint 90°C , température maintenue pour toute la durée de la réaction. L'avancement de la réaction est suivi qualitativement par C.C.M. (Et_2O - Ether de pétrole, 75:25) et par spectroscopie I.R. (diminution de la bande Si-H à 2140 cm^{-1}).

II-3 Résultats

II-3-1 Fixation de l'ester cinnamique E(AC)

La fonctionnalisation du polysiloxane P_3^{O} par hydrosilylation de l'ester E(AC) a été réalisée en introduisant un défaut d'ester par rapport aux fonctions Si-H, 5% molaire pour la réaction 1 et 25% molaire pour la réaction 2, la concentration initiale en réactifs étant de 68 g pour 100 ml de toluène.

On observe la disparition progressive de la bande I.R. due aux fonctions Si-H. La viscosité du milieu réactionnel augmente avec l'avancement de la réaction et l'on doit ajouter régulièrement du toluène pour permettre une

agitation convenable de la solution.

Après 5 heures de réaction, on n'observe plus de fonctions hydrogénosilanes ; l'ester libre apparaît encore sur les plaques de C.C.M. du produit de la réaction 1. Le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite.

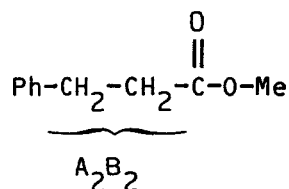
Les produits obtenus par ces deux réactions sont des liquides visqueux. Ils absorbent en U.V. à 280 nm ; on constate en infra-rouge que la bande ester à 1730 cm^{-1} est plus large que celle de l'ester libre.

L'analyse des produits bruts par R.M.N. du proton à 60 MHz montre :

- l'absence de Si-H
- la diminution ou l'absence de fonctions allyliques
- l'apparition de nouveaux signaux correspondant aux trois méthylènes de l'ester hydrosilylé $-O-CH_2-CH_2-CH_2-Si<$ à $\delta = 3,5, 1,55$ et $0,5$ ppm respectivement.
- la présence de nouveaux signaux dans la région des aromatiques à $\delta = 7,3$ ppm et d'un massif complexe centré sur $2,8$ ppm.

Ces derniers signaux observés dans des produits analogues préparés au laboratoire (15) sont attribués à des esters saturés obtenus par réduction de l'ester cinnamique libre et/ou fixé (16).

Le phényl-3 propanoate de méthyle donne en effet les signaux suivants :



A_2B_2	entre 2,5 et 3,2 ppm	massif
Ph	7,3	" singulet

L'intégration du spectre permet d'estimer les proportions relatives en mole des différents groupes fonctionnels (tableau VII).

Réaction	[Si-H]	[CH ₂ -CH=CH ₂]	[Ph-CH=CH-]	[Ph-CH ₂ -CH ₂]
1	t=0 : 100	t=0 : 95	t=0 : 95	t=0 : 0
P ₃ ¹ (AC)	t=5h : 0	t=5h : 16	t=5h : 81	t=5h : 14
2	t=0 : 100	t=0 : 75	t=0 : 75	t=0 : 0
P ₃ ¹¹ (AC)	t=5h : 0	t=5h : 0	t=5h : 55	t=5h : 20

Tableau VII

Fonctionnalisation de P₃⁰ par l'ester E(AC) [Pt]/[Si-H]₀ = 5.10⁻⁴
 Proportions relatives des différents groupes fonctionnels

Ces résultats confirment l'existence de réactions compétitives à la fixation de l'ester lorsque la concentration des fonctions allyliques plus réactives devient trop faible.

Les résultats qui apparaissent dans le tableau VII montrent que 15% de l'ester cinnamique sont réduits dans les conditions de la réaction 1.

Lorsque les groupes Si-H sont introduits en excès (réaction 2), on observe l'hydrosilylation complète des fonctions allyles qui s'accompagne d'un fort pourcentage de produit de réduction (27%).

L'importance de cette réaction secondaire est due à la différence de réactivité insuffisante entre les fonctions allyliques et cinnamiques.

Il semble d'autre part qu'une partie des fonctions Si-H (2 à 5%) ait été consommée dans d'autres réactions. La présence de groupes isopropyles est systématiquement observée sur les spectres de R.M.N.. Les alcools (l'isopropanol de la solution de catalyseur et l'hydroxyester photosensible dans ce cas), peuvent en effet réagir avec les silanes pour donner des éthers de silyles (17) qui sont d'ailleurs facilement hydrolysables (18).



II-3-2 Fixation de l'ester E(ACCA)

Les premiers essais de fixation de l'ester E(ACCA) en reprenant les conditions opératoires des réactions 1 et 2 ne conduisent qu'à de très faibles taux de fixation.

Nous avons dû utiliser de fortes concentrations de catalyseur (le rapport $\frac{[Pt]}{[Si-H]_0}$ pouvant atteindre 10^{-2}) pour obtenir l'hydrosilylation d'au moins 50% de l'hydroxyester introduit.

On observe la formation de gel en poursuivant la fonctionnalisation des polymères de haut \overline{DP}_n .

La conversion complète de l'hydroxyester n'a pu être obtenue qu'avec le polysiloxane P_4^0 de \overline{M}_n voisin de 2000 dans les conditions de la réaction 5.

Réaction/ Polymère de départ	Polymère photosensible	$\frac{[E \text{ libre}]_0}{[Si-H]_0}$	SiH consommés (%)	Esters fixés (%)
3/P ₂ ⁰	P ₂ ¹ (ACCA)	0,75	58	50
4/P ₂ ⁰	P ₂ ¹¹ (ACCA)	0,95	83	61
5/P ₄ ⁰	P ₄ ¹ (ACCA)	0,75	80	> 90

Tableau VIII

Fonctionnalisation des polysiloxanes par l'ester E(ACCA)

Après évaporation du solvant, on obtient des liquides très visqueux qui se transforment rapidement en gommes difficilement solubles. Nous avons reporté dans le tableau VIII les taux de fonctionnalisation (estimés par R.M.N. du proton) des polysiloxanes photosensibles.



II - 4 Conclusion

Cette première méthode de synthèse des polysiloxanes photosensibles est peu satisfaisante en raison de la trop faible réactivité de la fonction allylique des hydroxyesters.

La fixation totale de l'ester cinnamique est obtenue en utilisant un excès de fonctions Si-H ; la réaction s'accompagne de la réduction partielle des chromophores.

Avec l'ester E(ACCA), les réactions sont très lentes et nous n'avons pas pu obtenir des taux de fixation élevés. L'emploi de quantités anormalement fortes de catalyseur favorise les réactions secondaires qui conduisent à la réticulation chimique des polymères de forte masse moléculaire.

--ooo0ooo--

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- (1) L. SCHECHTER, J. WINSTRA
Ind. Eng Chem. **48**, 86 (1956)
- (2) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, Y. SAITO
J. Polym. Sci. Polym. Chemistry, **21**, 2291 (1983)
- (3) a. T. TAKEDA, S. YASUHARA, S. WATANABE
Bull. Chem. Soc. Jpn **53**, 2566 (1980)
b. T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, E. TAKAHASHI, F. NONA
Macromolecules **18**, 2131 (1985)
Polymer Journal **16**, 371 (1984)
- (4) P. J. MADEC, E. MARECHAL
Adv. Polym. Sci **71** 153 (1985)
- (5) P. J. MADEC, E. MARECHAL
Makromol. Chem., **184**, 323, 335, 343, 357 (1983)
- (6) R. E. PARKER, N. S. ISAACS
Chem. Rev. **59**, 737 (1959)
- (7) A. FRADET, M. BRIGODROT, E. MARECHAL
Makromol. Chem. **180**, 1149 (1979)
- (8) G. WITTIG, R. KETHUS
Ber. **69**, 2078 (1936)
- (9) A. I. VOGEL
Practical-Organic. Chemistry, Ed. Longman (1978)
- (10) A. J. BARRY, L. DEPREE, J. W. GILKEY, D. E. COOK
J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2916 (1947)
- (11) G. H. WAGNER
U.S. Pat 2632013 et U.S. Pat 2637738 (1953)
- (12) C. S. CUNDY, B. M. KINGSTON, G. F. LAPPERT
Adv. Organomet. Chem. **11**, 253 (1973)

- (13) J.L. SPEIER
Adv. Organomet. Chem. 17, 407 (1979)
- (14) a) M.G. VORONKOV, V.B. PUKHNAREVICH
Zh. Obsh. Khi 41 2102 (1971)
- b) J. LAHAYE, R. LAGARDE
Bull. Soc. Chim. Fr., 2999 (1974)
- (15) E. LEMAITRE, X. COQUERET, R. MERCIER, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
J. Appl. Polym. Sci., sous presse (1987)
- (16) E. YOSHII, Y. KOBAYASHI, T. KOITUNI, T. ORIBE
Chem. Pharm. Bull 22, 2767 (1974)
- (17) a) G.H. BARNES, G.W. SCHWEITZER
U.S. Pat. 2967171 (1961)
- b) L.H. SOMMER, J.E. LYONS
J. Amer. Chem. Soc. 89, 1521 (1967)
- (18) E. COLVIN
Silicon in Organic Synthesis, Butterworths Ed., Londres (1981).

--ooo0ooo--

CHAPITRE III

SYNTHESE DE POLYSILOXANES PHOTSENSIBLES
PAR ESTERIFICATION DE GROUPES EPOXYDES PENDANTS

-=0000000

Nous avons montré dans le chapitre précédent, que la première méthode de synthèse des polysiloxanes photosensibles par hydrosilylation d'esters insaturés ne permet pas d'atteindre des taux de modifications élevés en raison des réactions secondaires dues à la faible réactivité des groupes allyliques.

Ces résultats nous ont conduits à développer une seconde méthode de fonctionnalisation mettant en jeu l'ésterification de fonctions époxydes préalablement fixées sur les polysiloxanes à fonctions Si-H.

Les polysiloxanes fonctionnalisés par réaction époxy-carboxy sont des gommes difficilement solubles qui n'ont pas les propriétés de photopolymères liquides que nous recherchions. L'étude de leurs propriétés spectroscopiques par comparaison avec celles de modèles dérivés de l'oligomère polysiloxane le plus simple (M-D'-M) n'a pas montré l'existence de réactions secondaires gênantes.

Nous montrerons que l'acétylation des fonctions hydroxyles résultant de l'ouverture de l'époxyde supprime les interactions par liaison hydrogène et conduit à des polysiloxanes photosensibles liquides ou cireux pouvant être utilisés dans des applications sans solvant.

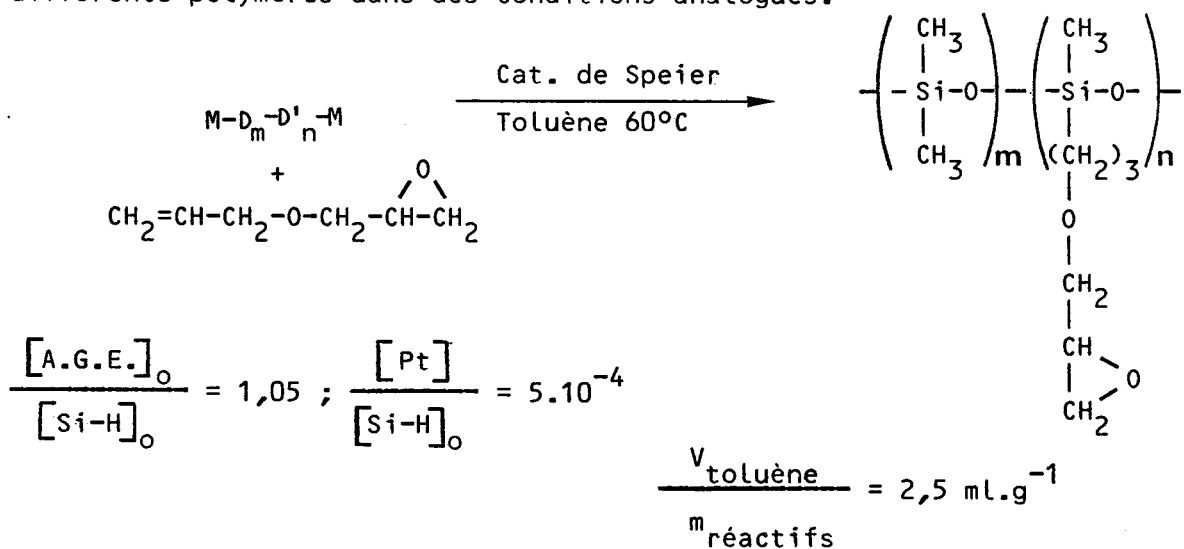
I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYSILOXANES A GROUPES EPOXYDES PENDANTS

Les polysiloxanes à groupes époxydes pendants P_n^2 ont été obtenus par addition des fonctions Si-H de copolymères P_n^0 sur la double liaison de l'allylglycidyléther.

I-1 Synthèses réalisées

L'hydrosilylation de l'A.G.E. réalisée à l'aide du catalyseur de Speier en présence d'un seul type de fonction réactive est cette fois rapide, sélective et totale. Nous l'avons effectuée sur des polysiloxanes de \bar{M}_n et de taux de fonctions Si-H différents ($P_1^0, P_2^0, P_3^0, P_4^0, P_5^0, P_6^0, P_7^0$) ainsi que sur l'oligomère M-D'-M* (heptaméthyl-1,1,1,3,5,5,5-trisiloxane) dont les dérivés serviront de modèles pour la caractérisation des polymères modifiés.

Les réactions d'hydrosilylation de l'A.G.E. ont été faites avec les différents polymères dans des conditions analogues.



* Cet oligomère est préparé par redistribution acido-catalysée des unités d'un homopolymère M-D'-M mis en présence d'un large excès de M_2 . Le M-D'-M (1) est isolé par distillation fractionnée (E_b 59 torr = 68°C)

Nous donnons à titre d'exemple le mode opératoire de la réaction de modification du polysiloxane P_1^0 .

Mode opératoire

Dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation magnétique, on introduit le polysiloxane P_1^0 (20 g - 14,4 meq de Si-H) en solution dans le toluène (50 ml) puis l'A.G.E. (1,73 g - 15,1 mmoles).

On porte le mélange réactionnel à 60°C, puis on ajoute 0,7 ml de catalyseur de Speier 10^{-2} molaire.

La réaction d'hydrosilylation est contrôlée par spectroscopie I.R. qui permet de suivre la disparition progressive de la bande d'absorption relative aux motifs Si-H à $\bar{\nu}$ 2140 cm^{-1} .

Moins d'une heure après l'addition du catalyseur, la solution se colore et l'on observe un précipité brun de dérivés du platine qui indique la fin de la réaction.

La solution est ensuite concentrée et l'excès d'A.G.E. est distillée sous pression réduite.

I-2 Caractérisation des polysiloxanes à fonctions époxydes

Propriétés spectroscopiques

● R.M.N. ^1H

On observe sur les spectres de R.M.N. ^1H des polysiloxanes P_n^2 l'absence de signaux Si-H à 4,65 ppm. Il apparaît dans le spectre trois massifs mal résolus à 60 MHz correspondant aux méthylènes en α , β et γ du silicium. L'attribution des différents signaux du spectre de la figure 10 est donnée dans le tableau IX.

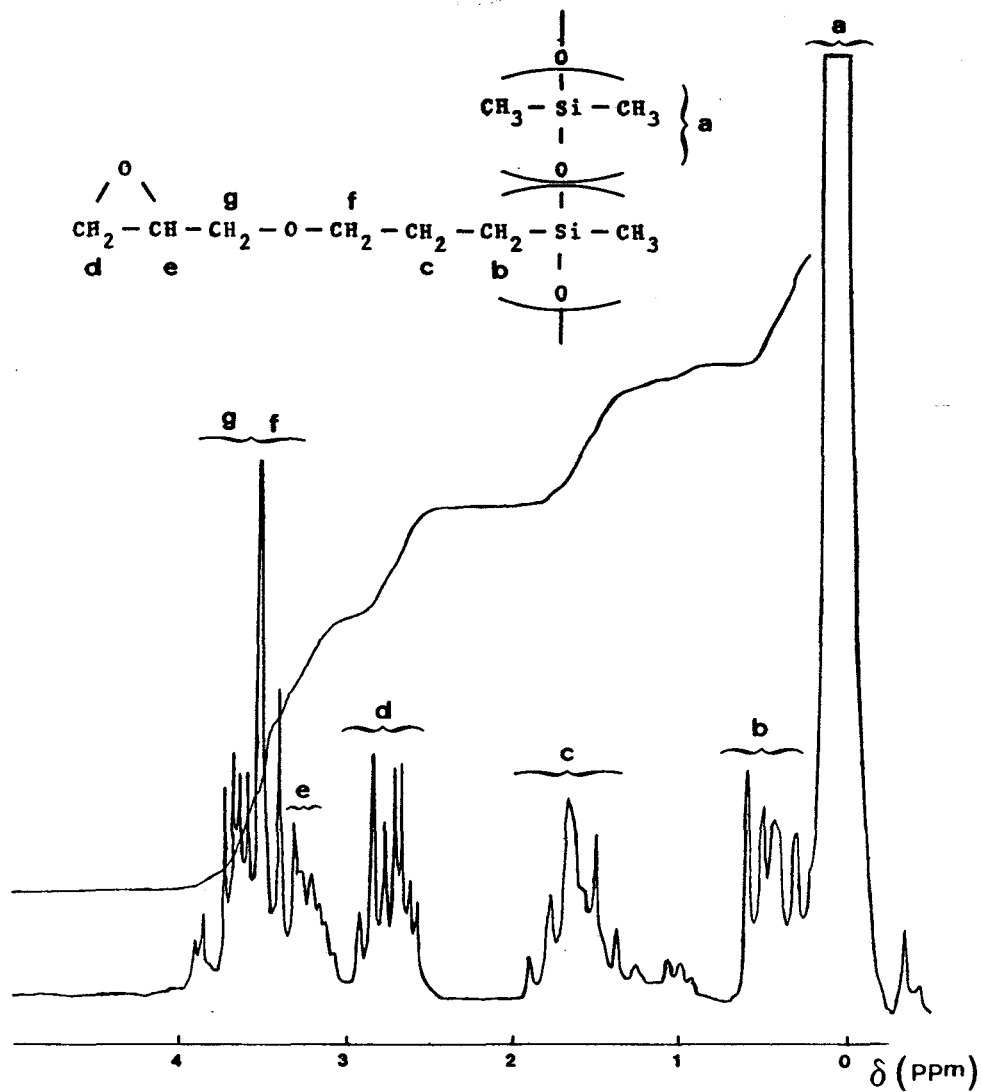


Figure 10

Spectre de R.M.N. ¹H (60 MHz-CDCl₃) du polysiloxane P₁².

δ	Intégration	Nature	Attribution
0	-	Singulet	(a)
0,4	2	Massif	(b)
1,55	2	Massif	(c)
2,5-3	2	Massif	(d)
3,25	1	Massif	(e)
3,5	2	Triplet	(f)
3,4-3,9	2	Massif	(g)

TABEAU IX : R.M.N. ¹H de P₁² : attribution des déplacements chimiques.

• R.M.N. ^{13}C

Le spectre découplé de R.M.N. ^{13}C du composé modèle MD'M-A.G.E.* présente les 8 signaux attendus (figure 11), l'addition du silicium se produisant exclusivement sur le carbone éthylénique terminal.

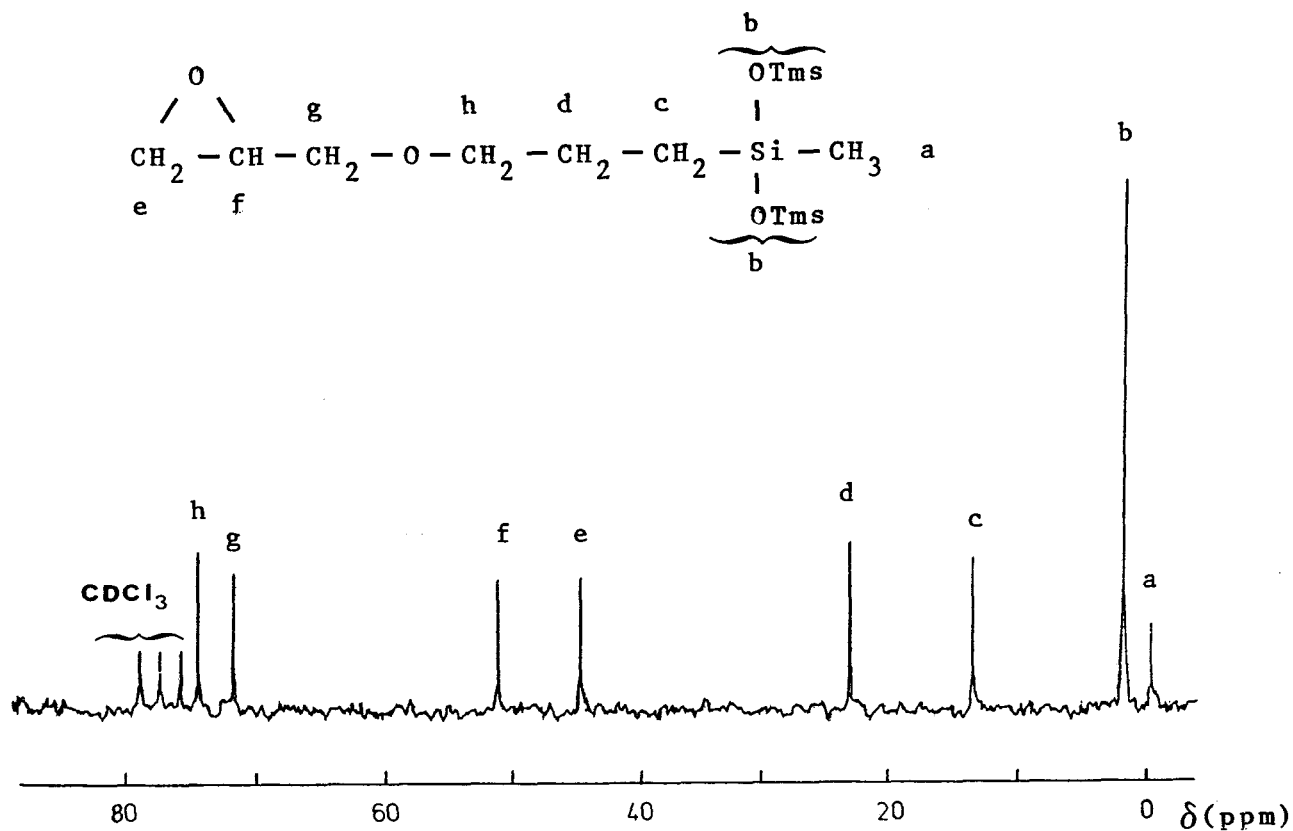


Figure 11
Spectre de R.M.N. ^{13}C (20,15 MHz- CDCl_3) de MD'M-AGE.



* (glycidoxy-3 propyl)-3-heptaméthyl-1,1,1,3,5,5,5-trisiloxane.

PM = 336,65 pour $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}_3$

Spectre de masse : M^+ 336 (0,2%), 249 (100%)

Propriétés physico-chimiques

L'analyse par G.P.C. des polysiloxanes fonctionnalisés ne montre pas de modification anormale de la courbe de distribution des masses moléculaires.

Les mesures de viscosités déterminées à l'aide d'un appareil Rotovisco RV 100, montrent l'augmentation de la viscosité des différents polymères après modification (Tableau X).

Polymère de départ	\overline{DP}_n	Si-H motifs (%)	$\eta_{25^\circ C}^{P_n^0}$ (Pa.s)	$\eta_{25^\circ C}^{P_n^2}$ (Pa.s)
P ⁰ ₁	401	5	2,44	4,31
P ⁰ ₂	241	7	0,76	1,20
P ⁰ ₅	251	10	0,66	1,71
P ⁰ ₆	209	10	0,48	0,72
P ⁰ ₇	129	10	0,22	0,39
P ⁰ ₄	33	17	0,03	0,10

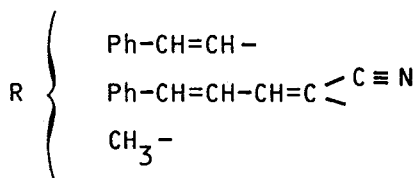
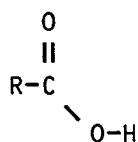
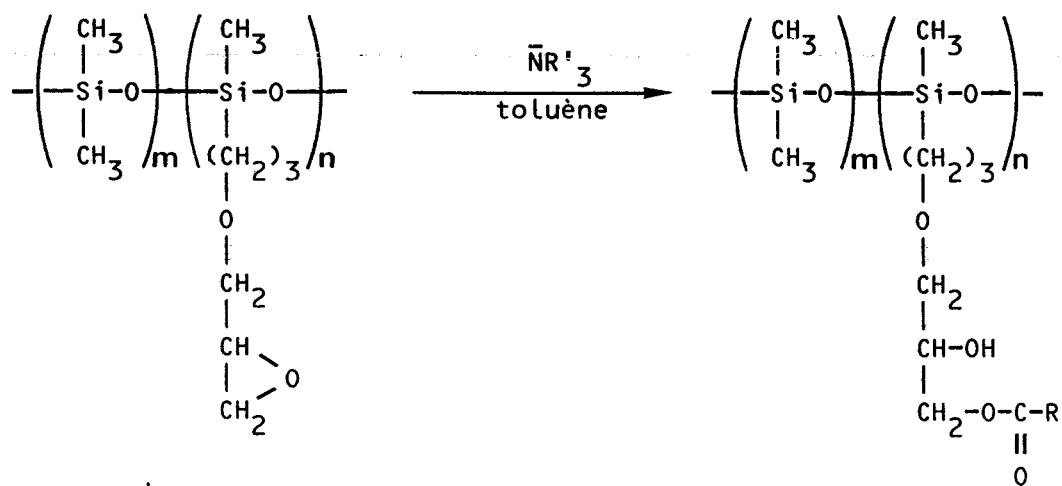
Tableau X

Viscosité des polysiloxanes P_n² à fonctions glycidyléthers pendantes.



II - ESTERIFICATION DES POLYSILOXANES A FONCTIONS EPOXYDES

L'estérification des fonctions époxydes fixées sur les polysiloxanes a été effectuée dans les conditions décrites dans le chapitre précédent pour la synthèse des hydroxyesters photosensibles E(AC) et E(ACCA).



$$\frac{[\text{A}]_0}{[\text{E}]_0} = 1,1$$

$$\frac{[\text{N}]_0}{[\text{E}]_0} = 0,1$$

[A] : concentration d'acide

[E] : concentration d'époxyde (fixé au polymère)

[N] : concentration d'amine

Nous avons fait réagir selon ce schéma les acides photosensibles cinnamique et cyanocinnamylidène acétique. L'estérification réalisée à l'aide de l'acide acétique nous permettra de disposer d'un polymère de référence pour comparer l'effet de la nature de l'ester sur les propriétés physiques des polymères modifiés.

II-1 Mode opératoire

Dans un réacteur thermostaté muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit le polymère P_n^2 (20 méqu. de fonctions époxydes), l'acide carboxylique (22 m.moles) et le toluène (5 ml par gramme de toluène). On porte le mélange réactionnel à 80°C puis on ajoute la triéthylamine (2 mmoles = 0,28 ml). L'ouverture de la fonction époxyde est contrôlée par R.M.N. du proton qui montre la disparition progressive du multiplet situé entre 2,5 et 3 ppm relatif au méthylène de l'oxirane. Après quatre à sept heures de réaction, ces signaux ne sont plus détectés, on concentre alors le mélange réactionnel par évaporation sous vide du toluène. Le résidu est repris à l'éther éthylique, lavé plusieurs fois à l'aide d'une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium puis avec une solution chlorhydrique 10^{-3} Normale pour éliminer l'acide en excès et le catalyseur basique.

La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'éther est ensuite évaporé sous vide.

II-2 Réaction avec la molécule modèle MD'M-AGE

Nous avons fait réagir l'ACCA avec le modèle MD'M-AGE selon le mode opératoire donné ci-dessus. Le produit obtenu avec un rendement supérieur à 85% après moins de quatre heures de réaction est un composé liquide à température ordinaire qui n'a pu être purifié par distillation en raison de sa masse molaire élevée.

Il donne cependant un pic d'élution unique en G.P.C. et une seule tache en chromatographie sur couche mince de silice ($R_f = 0,64$; Et_2O - Ether de pétrole 70:30).

Avantages de la réaction époxy-carboxy

La structure du produit obtenu par ouverture de la fonction époxyde correspond bien à l'hydroxy-ester attendu (Cf §II - Caractérisation). La réaction est totale et l'excès d'acide peut être aisément éliminé par lavage.

M.D'.M - A.G.E

M.D'.M

+

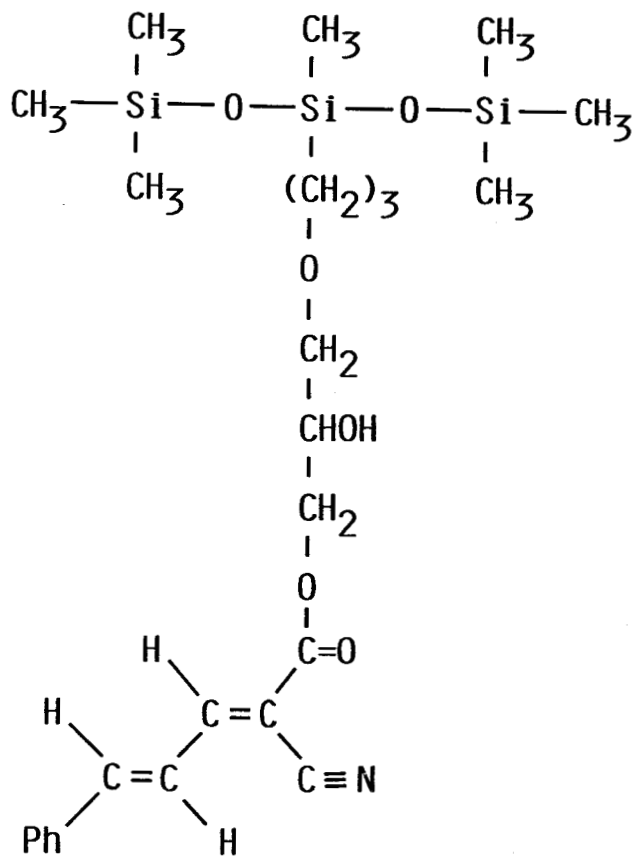
+

ACCA

E(ACCA)

Epoxy-carboxy

Hydrosilylation



Nous avons tenté la synthèse de ce produit par hydrosilylation de l'ester allylique E(ACCA) avec le MD'M. Après 7 heures de réaction, on n'observe plus de fonctions Si-H alors que le milieu réactionnel contient plus de 40% d'ester libre.

La comparaison des deux méthodes met en évidence l'intérêt de la réaction époxy-carboxy qui est à la fois rapide et sélective.

II-3 Réaction avec les polysiloxanes P_n^2

L'estérification des fonctions époxydes des différents polysiloxanes P_n^2 a été réalisée avec les acides mentionnés dans le tableau XI selon le mode opératoire donné dans le paragraphe II-1.

Polysiloxane départ	\overline{DP}_n	% motifs époxydes	Acide	Polysiloxane fonctionnalisé	Etat Physique
P_1^2	401	5	ACCA	P_1^3 (ACCA)	Gomme
P_2^2	241	7	AC	P_2^3 (AC)	Gomme
P_2^2	241	7	ACCA	P_2^3 (ACCA)	Gomme
P_4^2	33	17	ACCA	P_4^3 (ACCA)	Liquide
P_5^2	251	10	ACCA	P_5^3 (ACCA)	Gomme
P_6^2	209	10	ACCA	P_6^3 (ACCA)	Gomme
P_6^2	209	10	Ac. acétique	P_6^3 (AA)	Gomme
P_7^2	129	10	ACCA	P_7^3 (ACCA)	Gomme

Tableau XI

Estérification des polysiloxanes P_n^2



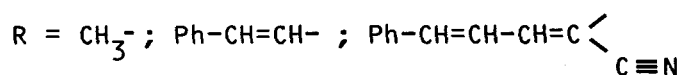
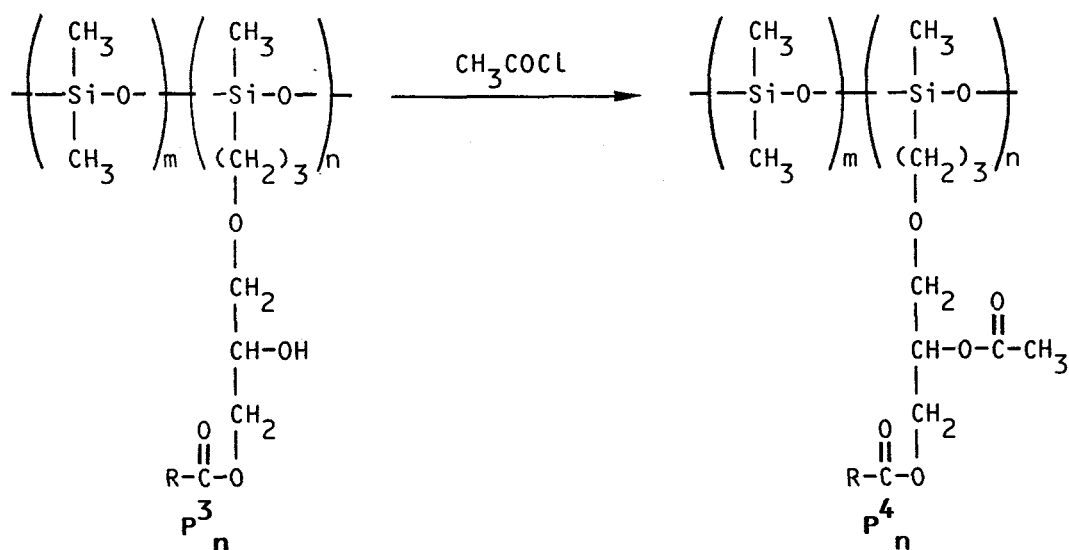
Les polymères fonctionnalisés P_n^3 sont des gommes difficilement solubles dans le toluène. Seul P_n^3 (ACCA) de faible \overline{DP}_n est un liquide ; sa viscosité à 25°C est supérieure à 40 P.s. Cet état physique semble dû aux associations intermoléculaires par liaison hydrogène (2).

Nous avons par ailleurs remarqué que des traces d'éther (quelques pourcents d'éther-éthylique ou de T.H.F.) restant en fin d'évaporation des solutions de polymères, donnent aux produits l'aspect de résines fluides.

Nous allons montrer que la suppression de ces associations par une modification chimique des fonctions hydroxyles permet d'obtenir des polymères liquides ou fusibles.

III - ACÉTYLATION DES POLYSILOXANES P_n^3

L'acétylation des fonctions hydroxyles nous a permis d'obtenir des polymères P_n^4 liquides à des températures suffisamment basses.



L'acylation des fonctions alcools par le chlorure d'acétyle (3) a été effectuée dans le toluène à 70°C, la concentration initiale en fonctions OH étant fixée à 0,3 équivalent par litre de solvant. Nous avons fait apparaître dans le tableau XII les rapports molaires $r = \frac{[\text{CH}_3\text{COCl}]_0}{[\text{OH}]_0}$ mis en jeu au cours des différentes réactions.

Réaction	Polysiloxane de départ	\overline{DP}_n	Motifs fonctionnels (%)	$\frac{[\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}]_0}{[-\text{OH}]_0} = r$	Temps de réaction (h)	Polysiloxane acétylé
1	P_1^3 (ACCA)	401	5	4	6	P_1^4 (ACCA)
2	P_2^3 (ACCA)	241	7	4	7	P_2^4 (ACCA)
3	P_2^3 (AC)	241	7	1,5	20	P_2^4 (AC)
4	P_2^3 (ACCA)	33	17	4	6	P_4^4 (ACCA)
5	P_4^3 (ACCA)	33	17	1,5*	4	P_4^4 (ACCA)
6	P_6^3 (ACCA)	209	10	4	6	P_6^4 (ACCA)
7	P_6^3 (AA)	209	10	4	6	P_6^4 (ACCA)
8	P_7^3 (ACCA)	129	10	1,3	21	P_7^4 (ACCA)

* Réaction effectuée avec un mélange équimolaire CH_3COCl - Pyridine.



Tableau XII

Acétylation des polysiloxanes P_n^3

La disparition des fonctions hydroxyles est suivie par infra-rouge (Bande large ν O-H à $\bar{\nu}$ = 3400 cm^{-1}). La réaction est lente lorsque le chlorure d'acide est introduit en faible excès ; l'estérification complète de l'alcool n'est obtenue qu'après 20 heures de réaction (réactions 3 et 8). Avec un rapport molaire $r = 4$, la durée de la réaction est ramenée à six heures (réactions 1,2,4,6 et 7). L'introduction d'une base dans le milieu permet d'obtenir rapidement l'acétylation totale des fonctions hydroxyles (réaction 5).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est concentré, repris à l'éther et lavé plusieurs fois avec une solution de carbonate de potassium. Après séchage de la phase étherée, l'évaporation du solvant conduit à des polymères liquides ou cireux.

IV - CARACTERISATION DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES

IV-1 Propriétés spectroscopiques

IV-1-1 Composé modèle

La structure du composé modèle obtenu par condensation de l'ACCA sur l'oligomère M.D'.M. - A.G.E. a été confirmée par l'étude de ses propriétés spectroscopiques.

• Spectre de masse

Le spectre de masse confirme la valeur supérieure de la masse moléculaire (P.M. = 535,87 pour $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{Si}_3$). Le pic moléculaire est peu intense M^+ (0,5%) ; 73 (100%).

• Spectroscopie I.R. et U.V.

Le spectre I.R. du composé modèle présente les bandes caractéristiques de l'hydroxyester :

- ν (OH) à 3400 cm^{-1} , ν (C \equiv N) à 2220 cm^{-1} et ν (C=O) à 1725 cm^{-1} et celles dues à l'oligomère siloxane.

- δ (Si(-CH₃)_n) 1250 cm^{-1}

$\nu(\text{Si-O})$ entre 1000 et 1100 cm^{-1}

$\nu(\text{Si-C})$ et $\gamma(\text{Si-(CH}_3)_n)$ 800-660 cm^{-1}

En U.V., Le coefficient d'absorption mesuré à 345 nm dans le chloroforme est de 33400 $\text{L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

● Spectroscopie de R.M.N.

- R.M.N. ^1H

Sur le spectre de R.M.N. ^1H à 60 MHz représenté sur la figure 12 apparaissent les signaux attribués à l'isomère de type A. Le multiplet de faible intensité à $\delta = 5,2$ ppm marqué d'une étoile correspond au proton CH-O-C- de l'isomère de type B peu abondant.

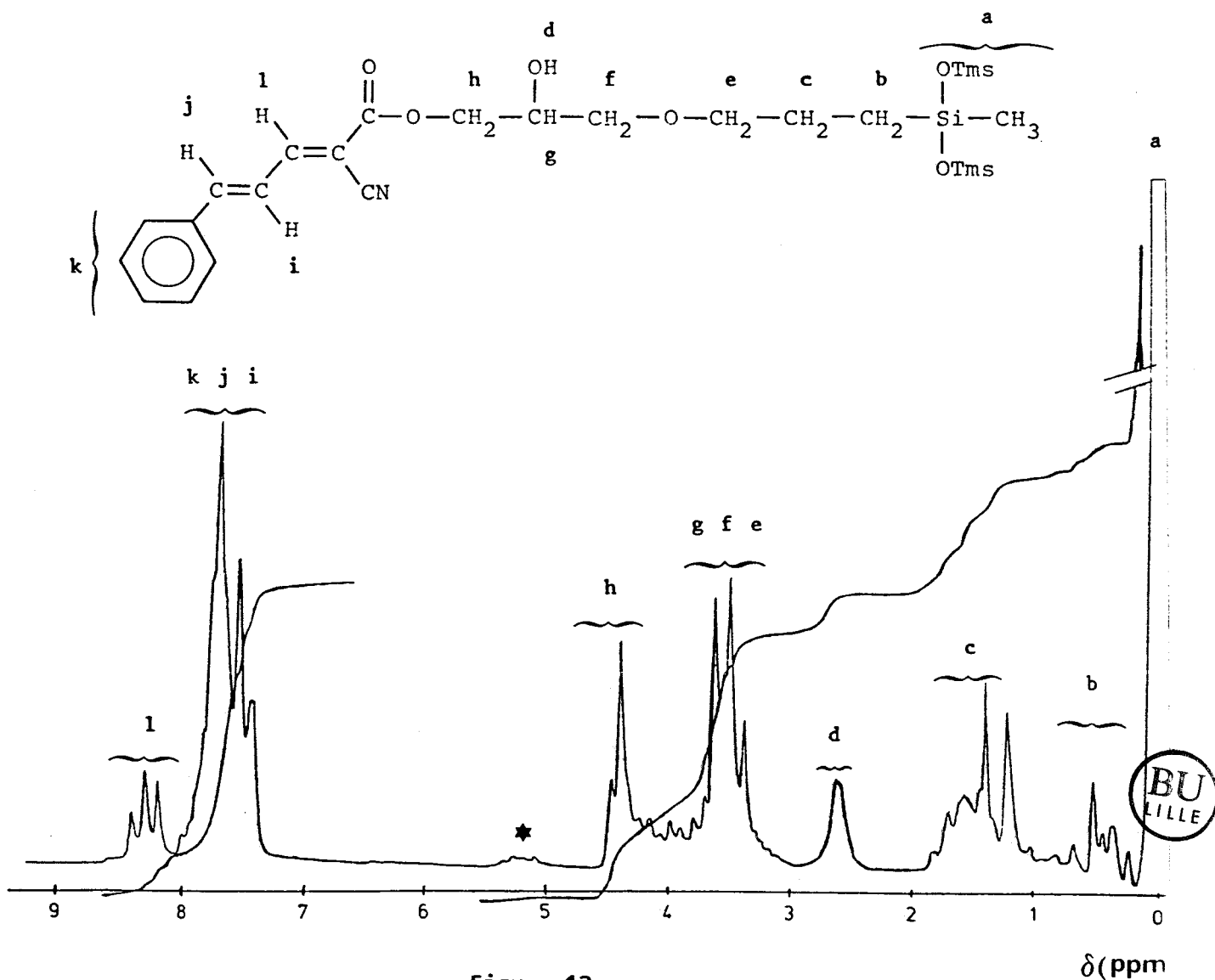


Figure 12

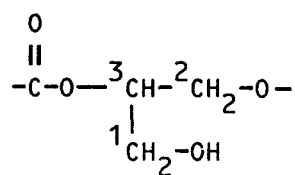
Spectre de R.M.N. ^1H (60 MHz - CDCl_3) du composé modèle estérifié.

- R.M.N. ^{13}C

Le spectre découplé de R.M.N. ^{13}C (figure 13) présente quatre signaux entre 60 et 75 ppm caractéristiques de "l'espaceur" obtenu par ouverture de la fonction glycidique. Les signaux à champ faible ($\delta > 100$ ppm) sont attribués au groupe photosensible ; Les déplacements chimiques diffèrent peu de ceux de l'ester allylique E(ACCA).

On retrouve à champ fort ($\delta < 30$ ppm) Les carbones CH_2 et CH_3 en α et β des atomes de silicium déjà observés dans la molécule modèle M.D'.M. - A.G.E.

Les trois signaux marqués d'une étoile sont dus à l'isomère de type B :



- C_1 doublet à $\delta = 62,1$ ppm
- C_2 triplet $\delta = 69,4$ ppm
- C_3 triplet $\delta = 73,3$ ppm

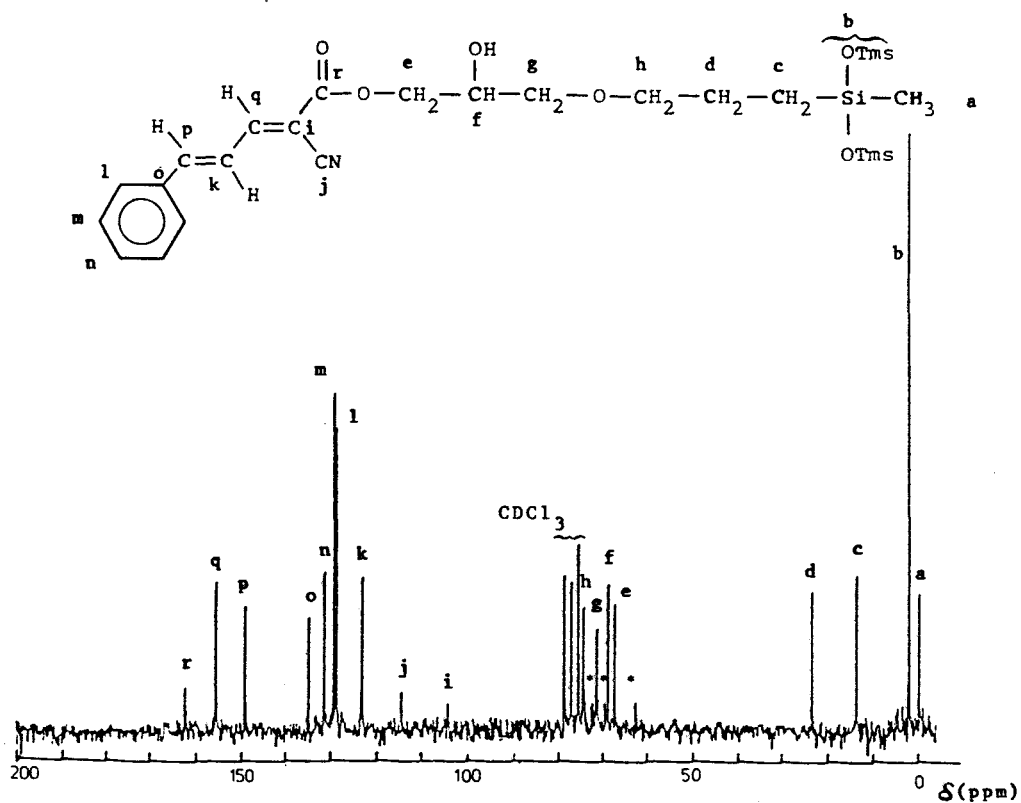


Figure 13

Spectre de R.M.N. ^{13}C (20,15 MHz - CDCl_3) du composé modèle estérifié.

IV-1-2 Polysiloxanes P_n^3 et P_n^4

• Spectroscopie I.R.

On observe pour les deux séries de polymère, les bandes intenses de vibration des unités siloxanes, ainsi que les absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels déjà mentionnés pour les esters α , β -insaturés E(AC) et E(ACCA) décrits dans le chapitre précédent.

Le polysiloxane P_6^3 (AA) portant des hydroxyesters acétiques donne une bande à 1740 cm^{-1} typique d'un carboxyle non conjugué.

La série des polysiloxanes P_n^4 dont la fonction alcool a été acétylée, ne présente plus la bande large ν (OH) à 3400 cm^{-1} mais une bande ester supplémentaire à 1740 cm^{-1} .

• Spectroscopie de R.M.N. ^1H

Les spectres de R.M.N. du proton des polysiloxanes P_n^3 sont analogues à ceux du modèle décrit plus haut. Seuls les signaux dus à la partie acide de l'ester changent avec la nature du groupe pendant.

Acétate : singulet (3H) à $\delta = 2\text{ ppm}$

Cinnamate : doublet (1H, $J=17\text{ Hz}$) à $\delta = 6,4\text{ ppm}$

massif (5H) à $\delta = 7,4\text{ ppm}$

doublet (1H, $J=17\text{ Hz}$) à $\delta = 7,7\text{ ppm}$

Cyanocinnamylidène : multiplet* (1H, $J=6,5\text{ Hz}$) à $\delta = 8,1-8,4\text{ ppm}$

acétate massif (7H) à $\delta = 7,4-8\text{ ppm}$

* Couplage virtuel observé dans le chloroforme (ce proton apparaît sous forme de doublet dans l'acétone).

L'acétylation de la fonction alcool ne modifie pas cette partie du spectre mais provoque le déplacement à champ faible du méthine portant le groupe acétate qui donne avec les deux méthylènes adjacents des systèmes ABX. Le spectre du polysiloxane P_4^4 (ACCA) est représenté sur la figure 14.

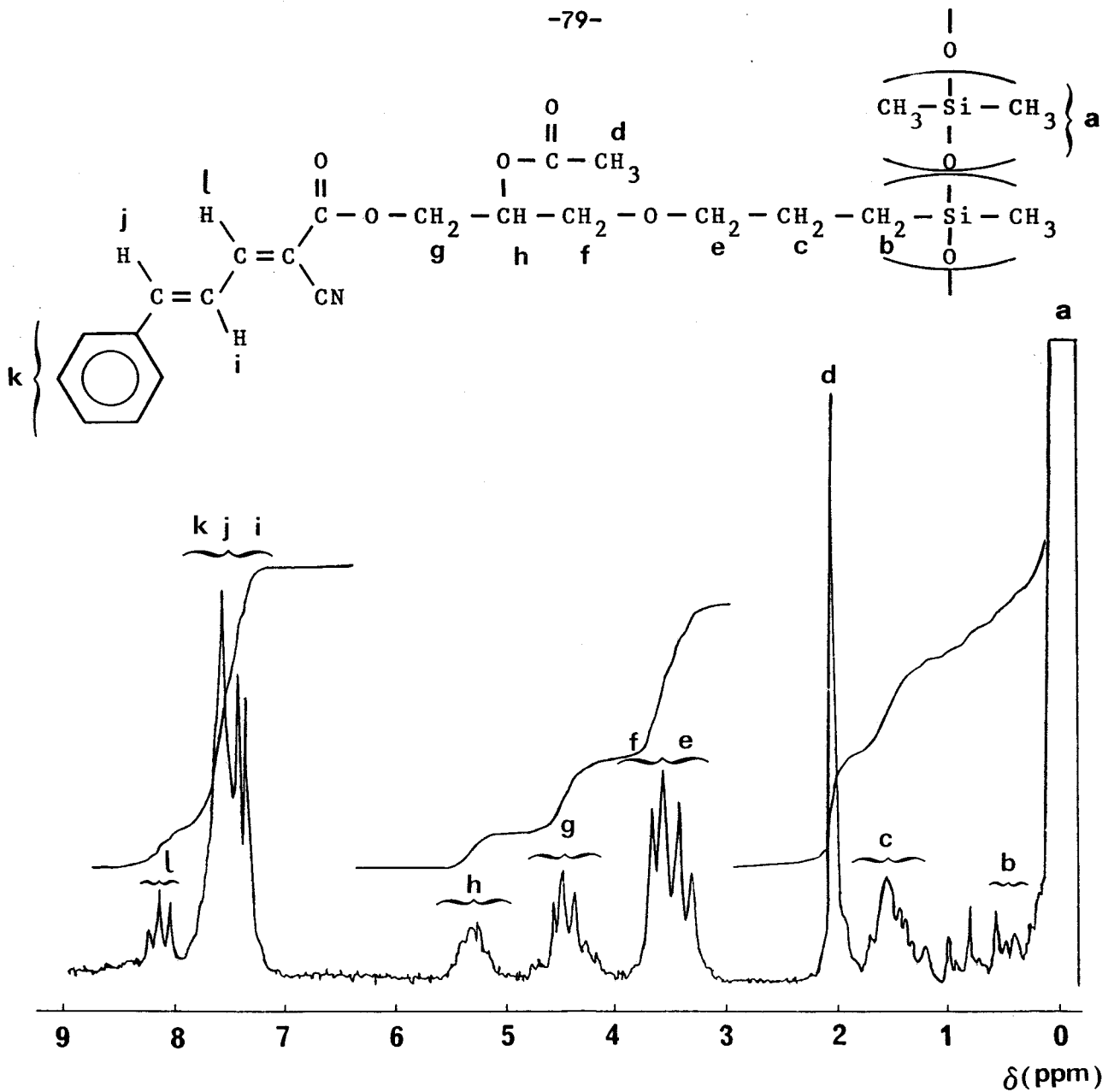


Figure 14

Spectre de R.M.N. ¹H (60 MHz -CDCl₃) du polysiloxane P₄⁴ (ACCA)



• Spectroscopie R.M.N. ¹³C

L'analyse des spectres de R.M.N. ¹³C des polymères fonctionnalisés P_n³ et P_n⁴ conduit à distinguer :

- d'une part les signaux dus aux carbones proches de la chaîne polysiloxane et ceux du groupe photosensible qui sont peu déplacés lorsque l'on examine les spectres des deux séries.

- d'autre part les signaux qui apparaissent entre 60 et 75 ppm et qui sont modifiés par l'estérification.

L'attribution des absorptions des différents carbones proches du silicium ou appartenant aux groupes photosensibles ont été faites précédemment (Cf Chapitre II, I-3 et le paragraphe I-2 de ce chapitre). Nous examinerons plus particulièrement la partie centrale du spectre.

Polysiloxane P³_n

On observe pour les polymères P³_n (AC) et P³_n (ACCA) les quatre pics des carbones de l'isomère de type A.

L'attribution du signal du méthine portant l'ester photosensible est confirmée sans ambiguïté par une expérience avec résonances multiples (4) (spectre d'écho de spin de P³₄ (ACCA) représenté sur la figure 15)

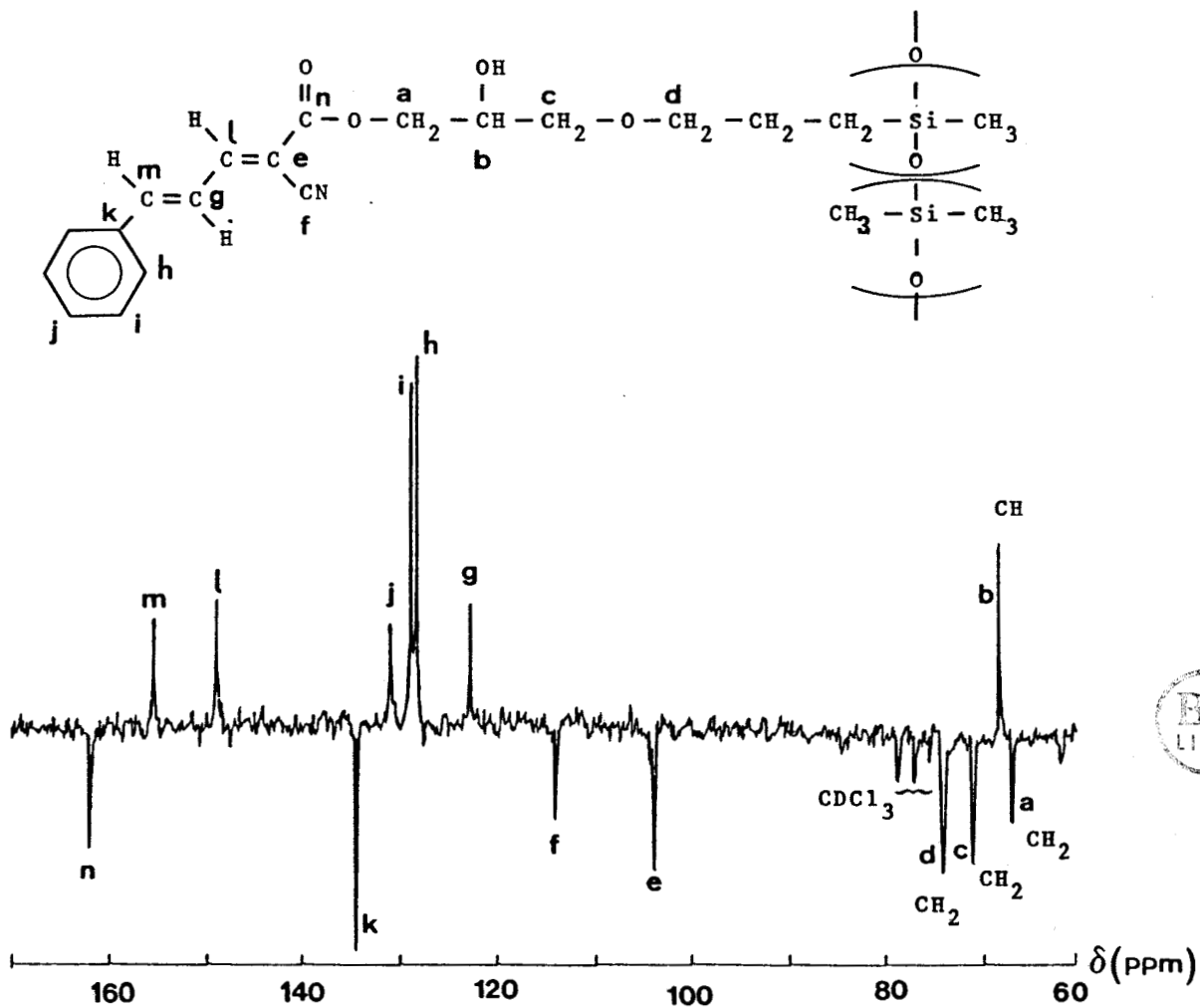


Figure 15

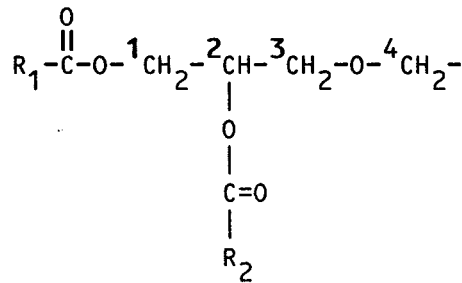
Spectre de R.M.N. ¹³C (20,15 MHz - CDCl₃) du polysiloxane P⁴₄ (ACCA).

Les autres signaux apparaissant dans le spectre ont pu être attribués dans tous les cas à l'isomère de type B possédant une fonction alcool primaire $-CH_2-OH$ qui donne un singulet à 62,1 ppm.

Une expérience faite sur le P_4^3 (ACCA) à l'aide de la technique "d'Inverse Gated Decoupling" (5) permet d'estimer à 15% la proportion d'isomère minoritaire. Ce pourcentage d'isomère B est du même ordre de grandeur que celui qui a été déterminé dans une étude récente de la réaction époxy-carboxy, réalisée en milieu fondu sur des modèles simples (6).

Polysiloxane P_n^4

Les spectres découplés de R.M.N. ^{13}C des polysiloxanes P_2^4 (AC) et P_7^4 (ACCA) apparaissent sur les figures 16 et 17. Nous avons reporté dans le tableau XIII les valeurs des déplacements chimiques observés.



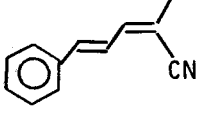
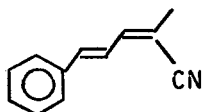
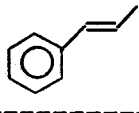
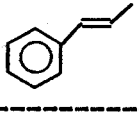
R_1	R_2	C_1	C_2	C_3	C_4
	CH_3^-	64,3	69,9	68,6	74,2
CH_3^-		62,5	72,5	68,6	74,2
	CH_3^-	62,9	70,4	68,8	74,2
CH_3^-		62,2	71,7	68,8	74,2

Tableau XIII

R.M.N. ^{13}C des polymères acétylés. Déplacements chimiques des carbones C_1-C_4



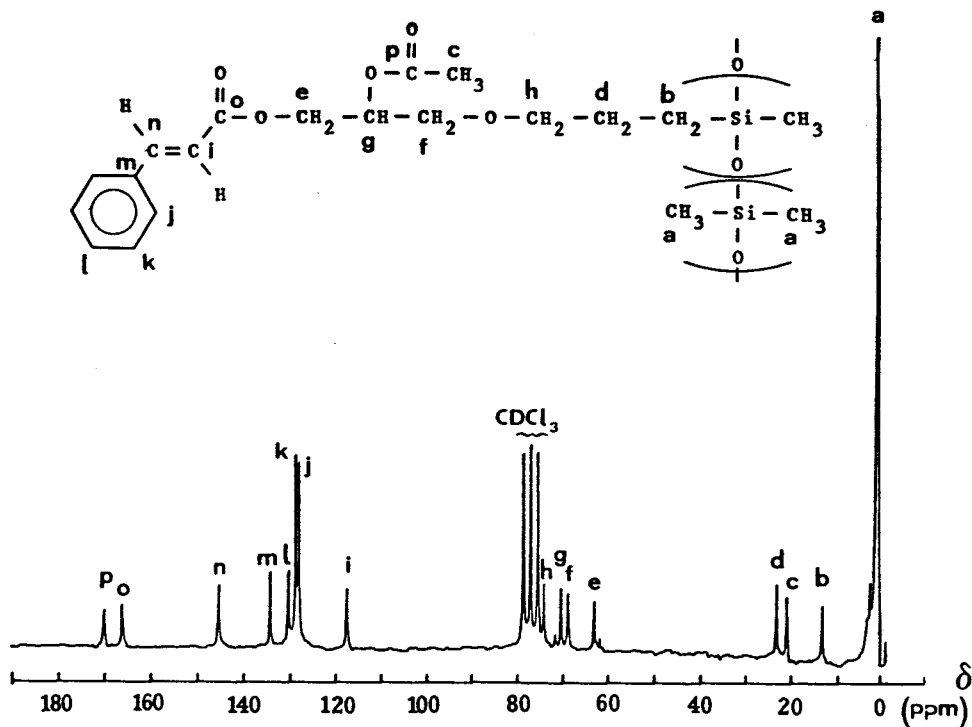


Figure 16

Spectre de R.M.N. ^{13}C (20,15 MHz - CDCl_3) de spectre de $\text{P}_4^2(\text{AC})$.

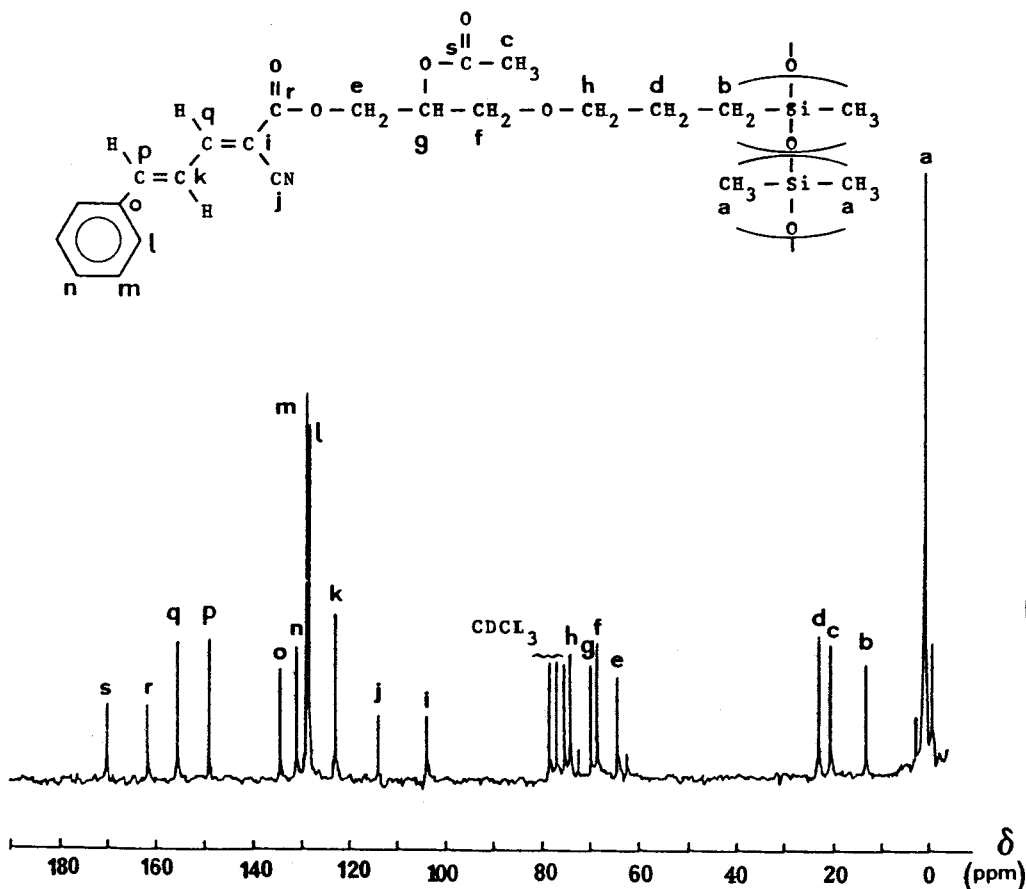


Figure 17

Spectre de R.M.N. ^{13}C (20,15 MHz - CDCl_3) de $\text{P}_7^4(\text{ACCA})$



Le déplacement chimique des carbones 3 et 4 est peu sensible à la nature de l'ester. On constate par contre pour les carbones C₁ et C₂ un déplacement à champ faible qui croît avec la conjugaison du carbonyle de l'ester.

Nous n'avons pas détecté d'autres signaux qui auraient pu indiquer l'existence de réactions secondaires se produisant au cours de la fonctionnalisation par réaction époxy-carboxy ou au cours de l'acétylation.

• Spectroscopie U.V.

Les spectres U.V. des polymères P_n³ et P_n⁴ fonctionnalisés par les acides AC et ACCA sont semblables à ceux des hydroxy-esters E(AC) et E(ACCA).

Il semble toutefois que l'acétylation des fonctions alcools conduit à une augmentation de l'ε de l'ester E(ACCA).

Ester	λ _{max} (nm)	ε _{λ_{max}} (chloroforme)
E(AC)	280	24800
E(AC) acétylé	280	24900
E(ACCA)	345	37000
E(ACCA) acétylé	345	39300

Nous avons utilisé les valeurs des coefficients d'absorption pour déterminer le pourcentage de fonctionnalisation des polymères photosensibles.

Les mesures d'absorbance faites avec des solutions des polymères P_n³ sont peu fiables et peu reproductibles.

Les gommes adhèrent fortement à la surface du verre et se dissolvent mal dans le chloroforme. Cet inconvénient ne se produit pas avec le polymère liquide P₄³ (ACCA) ainsi qu'avec les différents polymères acétylés P_n⁴. Nous avons reporté dans le tableau XIV les valeurs du taux de fonctionnalisation déduit des mesures de densité optique dans le chloroforme.

Polymère photosensible		Pourcentage de motifs fonctionnels	
		Maximal possible	Mesuré
P_1^4 (ACCA)	5	4,1	
P_2^4 (AC)	7	6,5	
P_2^4 (ACCA)	7	5,8	
P_4^3 (ACCA)	17	14,1	
P_4^4 (ACCA)	17	14,2	
P_6^4 (ACCA)	10	7,5	
P_7^4 (ACCA)	10	9,5	

Tableau XIV

Pourcentage de fonctionnalisation des polysiloxanes photosensibles

IV-2 Viscosité des polysiloxanes photosensibles

Nous avons reporté dans le tableau XV les valeurs de la viscosité dynamique à 25°C des polysiloxanes P_n^4 . On remarque des variations importantes dans le rapport 1 à 400 selon la nature du groupe fonctionnel, le pourcentage de fonctionnalisation et la longueur de la chaîne macromoléculaire.

Les courbes $\log(\eta) = f(1/T)$ représentées sur la figure 18 montrent que la loi de type Arrhénius $\eta = A \exp (E/RT)$ est respectée dans le domaine de température considéré (20-60°C). Les valeurs de l'énergie d'activation E déduites de la pente des droites sont données dans le tableau XV.

L'étude détaillée des différents facteurs modifiant le comportement rhéologique de ce type de polymères aurait nécessité la synthèse de plusieurs séries de polysiloxanes fonctionnalisés. Il est cependant possible de mettre en évidence l'influence de la nature du groupe pendant, en comparant les propriétés des polymères P_4^3 (ACCA) (courbe 2) et P_4^4 (ACCA) acétylé (courbe 5).

Courbe	Polymère	\overline{DP}_n	Taux de * fonctionnalisation	$\eta_{25^\circ C}$ (Pa.s)	E^{**} (KJmole ⁻¹)
1	P ₆ ⁴ (ACCA)	209	7,5	57	36,3
2	P ₄ ³ (ACCA)	33	14,1	41	60,5
3	P ₂ ⁴ (ACCA)	241	5,8	9,1	41,3
4	P ₇ ⁴ (ACCA)	129	9,5	6,9	45,4
5	P ₄ ⁴ (ACCA)	33	14,2	4,2	50,4
6	P ₂ ⁴ (AC)	241	6,5	1,1	32,5
7	P ₆ ⁴ (AA)	209	10	0,14	21,3

* déduit des mesures de D.O. en U.V. pour les polymères photosensibles.

** Energie d'activation déduite de la relation de type Arrhénius.

Tableau XV

Viscosité des polysiloxanes fonctionnalisés

La viscosité à 25°C diminue d'un facteur 10 après acétylation ; les énergies d'activation pour ces deux polymères sont les plus fortes que nous ayons mesurées, le pourcentage de fonctionnalisation en ester de l'ACCA, volumineux et polaire étant le plus élevé de la série.

L'énergie d'activation des différents polymères P_n⁴ (ACCA) varie entre 35 et 50 kJmole⁻¹. Elle est plus faible pour les polymères estérifiés par l'acide cinnamique (comparaison des courbes 3 et 6) et par l'acide acétique (comparaison des courbes 1 et 7).



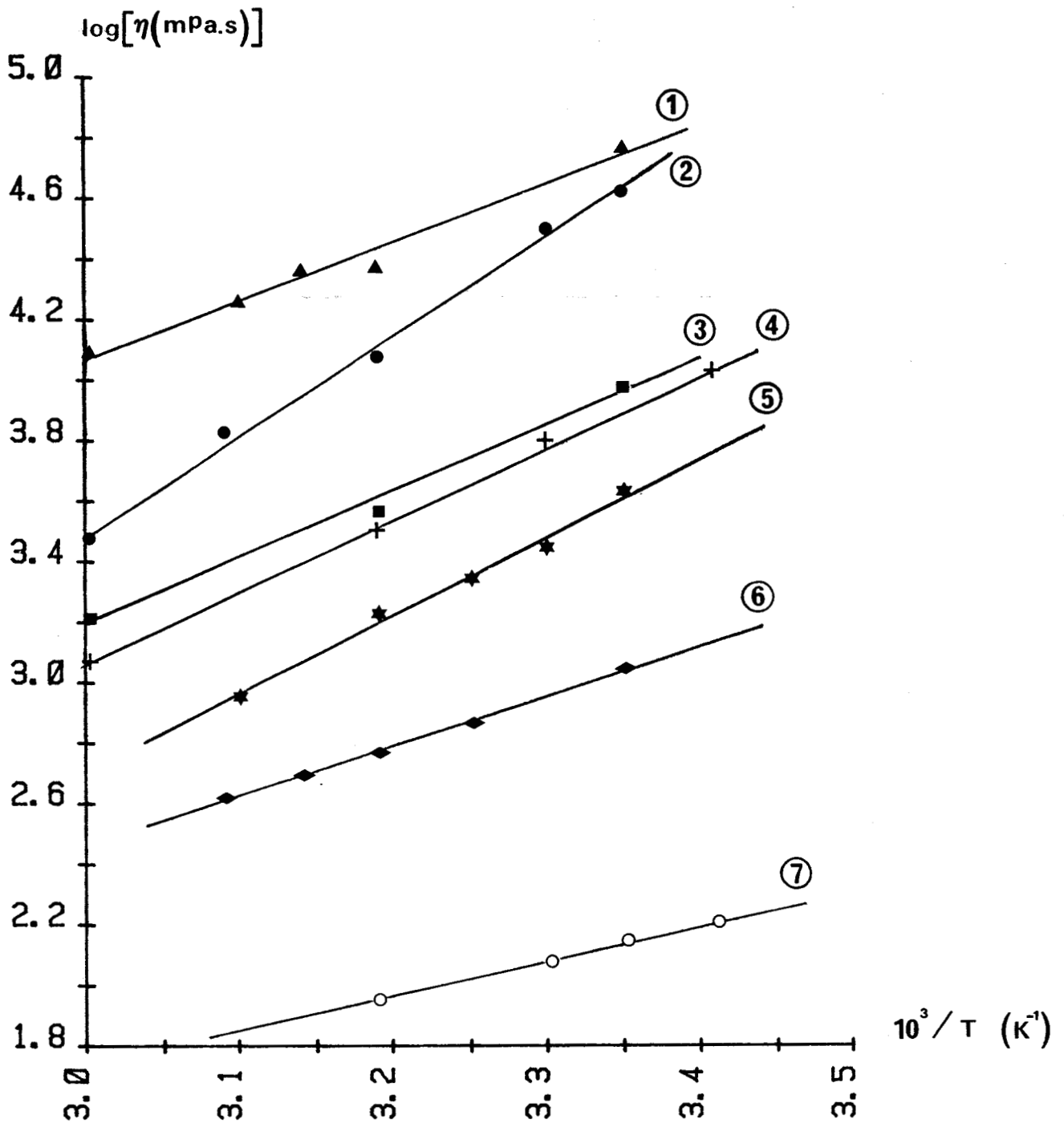


Figure 18

Variation de la viscosité des polymères en fonction de la température.



IV-3 Analyse par G.P.C. des polysiloxanes fonctionnalisés

L'analyse par chromatographie d'exclusion des polysiloxanes photosensibles P_n^3 et P_n^4 a été entreprise pour contrôler la distribution des masses moléculaires des polymères après les différentes étapes de fonctionnalisation.

● Conditions de l'analyse - Mode de détection

L'indice de réfraction des solutions diluées des polysiloxanes P_n^3 et P_n^4 dans le toluène est trop proche de celui du solvant pour permettre la détection en sortie de colonnes par réfractométrie différentielle. L'absorption des polymères photosensibles à 280 nm E(AC) ou à 345 nm E(ACCA) rend possible la détection par spectroscopie U.V.

Les analyses ont été faites sur un chromatographe Waters équipé de quatre colonnes ultrastyrigel (10^5 , 10^4 , 10^3 et 500 A) ; l'échantillon injecté (50 à 200 μ l de solution de concentration comprise entre 10^{-2} et 1 mg/ml) est élué par le toluène avec un débit de 1 ml.mn⁻¹.

● Résultats - Discussion

Les chromatogrammes G.P.C. que nous avons obtenus avec les différents polymères acétylés ou non (P_4^3 (ACCA) et P_4^4 (ACCA) figure 19) ne montrent pas d'élargissement de la courbe de distribution vers les fortes masses (pas de nouveau pic ou d'épaulement dus à des pontages entre les chaînes de polymère).

Les associations intermoléculaires auxquelles on aurait pu s'attendre avec les polymères de type P_n^3 n'apparaissent pas sur les chromatogrammes en raison de la trop faible concentration des polymères dans un solvant qui tend pourtant à favoriser les interactions par liaison hydrogène.

On observe toutefois des pics de forte intensité à des temps de rétention correspondant à des molécules de faible masse. Ce phénomène apparaît également avec les polymères obtenus par modification des polysiloxanes P_1^0 - P_4^0 qui ne contiennent pas de composés oligomériques (P_2^4 (AC), P_2^4 (ACCA) et P_7^4 (ACCA)) (figure 20).

Pour vérifier que l'enchaînement -Si-O-Si- des polymères de départ n'est pas modifié au cours des différentes étapes de fonctionnalisation, nous avons effectué des réactions témoin avec un polydiméthylsiloxane non fonctionnalisé et dépourvu d'oligomères volatils (silicone Rhône-Poulenc 47 RV 10000) mis en présence des réactifs ou catalyseurs intervenant dans les réactions de modification ($P_n^2 \rightarrow P_n^3 \rightarrow P_n^4$) ou lors de la purification des polymères.

Les chromatogrammes G.P.C. du polydiméthylsiloxane, non modifiés par ces différents traitements, montrent qu'aucun des réactifs utilisés ne conduit à la formation de centres actifs nécessaires à la redistribution des unités siloxanes.

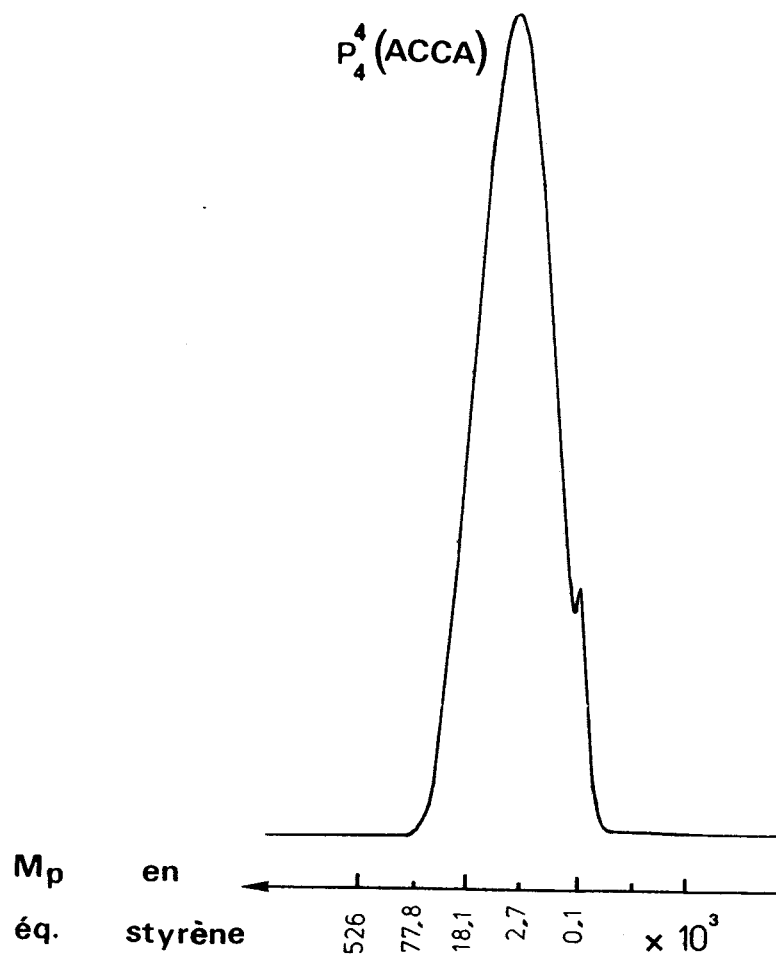
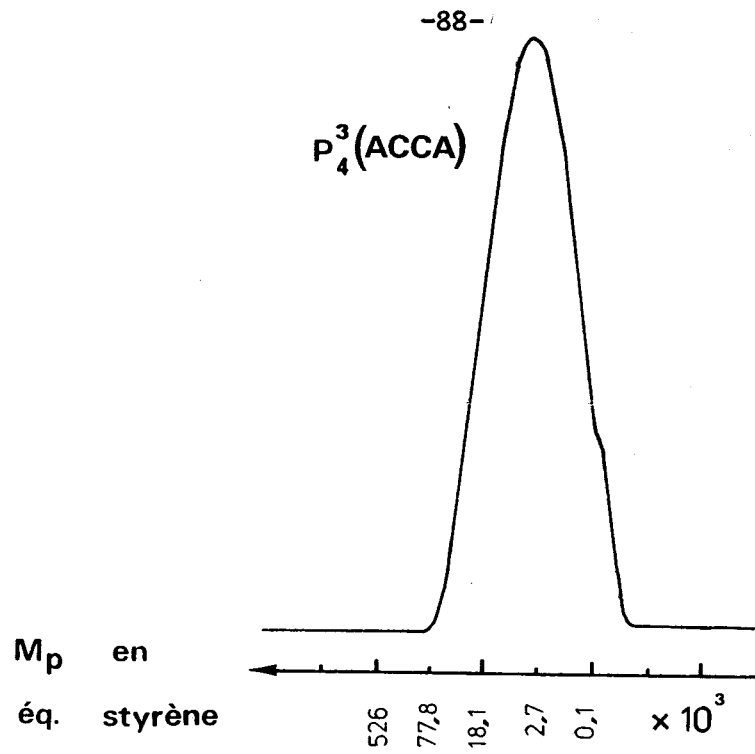


Figure 19
Chromatogrammes G.P.C. de $P_4^3(\text{ACCA})$ et $P_4^4(\text{ACCA})$.

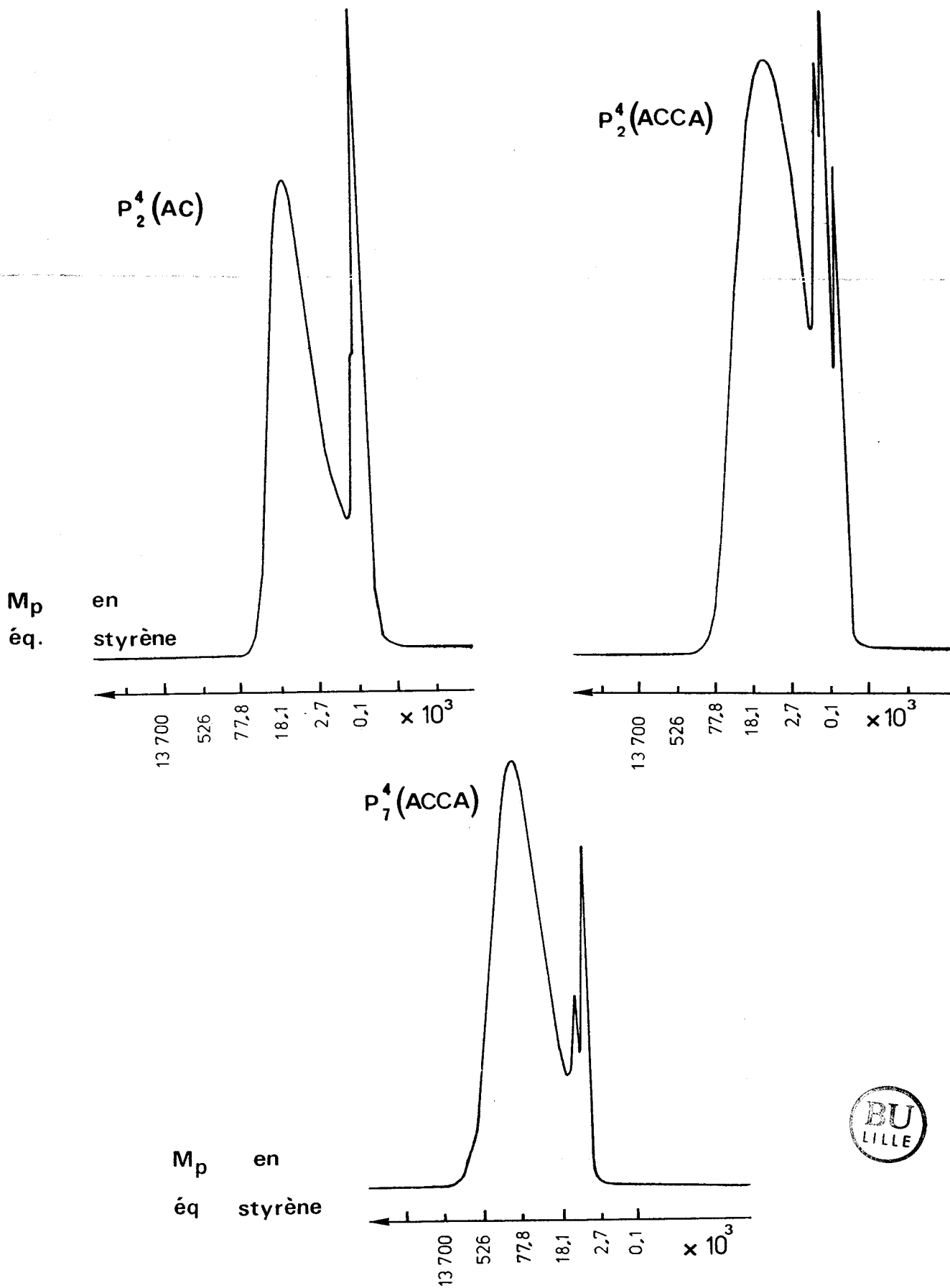


Figure 20

Chromatogrammes G.P.C. de $P_2^4(AC)$, $P_2^4(ACCA)$ et $P_7^4(ACCA)$.

La présence de pics intenses apparaissant dans la région des oligomères pourrait alors résulter :

. d'associations intramoléculaires qui diminuent le volume hydrodynamique et par conséquent la masse apparente des chaînes les plus courtes.

. du pourcentage molaire plus important des unités hydrogénosiloxanes dans les chaînes de faible \overline{DP}_n des polymères P_n^O . La répartition non homogène des groupes Si-H modifiés ne pourrait en effet être observée avec une sensibilité suffisante qu'au moyen de la détection U.V. qui est spécifique du comonomère fonctionnalisé.

L'analyse par G.P.C. complète les résultats obtenus par les méthodes spectroscopiques. Les différentes étapes de la synthèse sont bien contrôlées et ne conduisent pas à des réactions secondaires gênantes.

--ooo0ooo--

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- 1) R. OKWARA, M. SAKIYAMA
Bull. Chem. Soc., Japan, 29, 236, 1957
- 2) G.C. PIMMTEL, A.L. Mc CLELLAN
The hydrogen Bond, W.H. Fremann Ed., New York (1960)
- 3) N.O.V. SONNTAG
Chem. Rev. 52, 237, 1953
- 4) Ch. LE COCQ, J. Y. LALLEMAND
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 150, 1981
- 5) F.W. WEHRLI, T. WIRTHLIN
Interpretation of Carbon - 13 N.M.R. Spectra. Heyden Ed., Londres, 1978
- 6) F. Le BLAINVAUX, P.J. MADEC, E. MARECHAL
Polym. Bull. 13, 237-244 (1985)
- 7) A. WEILL, Initiation à la Chimie et à la physicochimie macromoléculaire
G.F.P., Vol. 2, p 87-126.

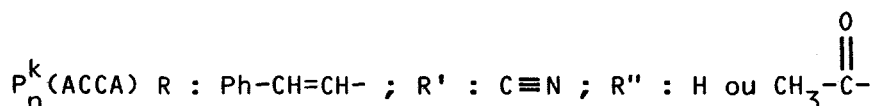
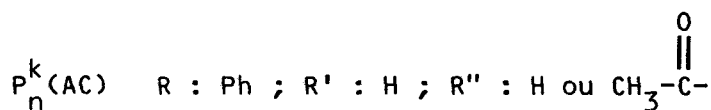
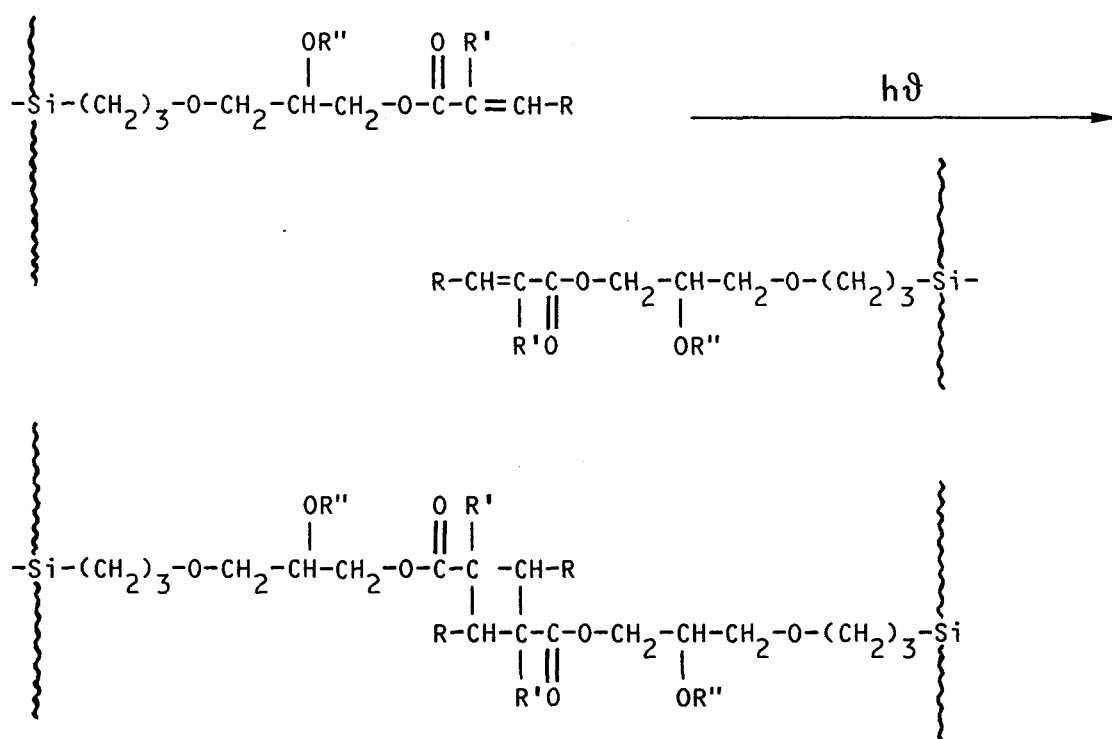
--ooo0ooo--

CHAPITRE IV
ETUDE PHOTOCHIMIQUE

--0000000--

Nous présentons dans ce dernier chapitre les résultats concernant les propriétés photochimiques des différents polysiloxanes que nous avons synthétisés.

L'absorption des radiations U.V. par les groupes pendants conduit à des réactions de cycloaddition de type [2+2] qui mettent en jeu la double liaison conjuguée au carbonyle, quelle que soit la nature du groupe photosensible (cinnamique (1)), cyanocinnamylidène acétique (2)).



Ces réactions de dimérisation conduisent à la formation de ponts cyclobutanes intra et interchaînes ; ces derniers sont responsables de la réticulation du polymère qui devient insoluble après avoir reçu une "dose" d'irradiation suffisante.

Les spectres I.R. du polymère P_n^3 (ACCA) avant (fig 21a) et après irradiation (fig 21b) montrent la déconjugaison de l'ester dont la bande d'absorption est déplacée à 1740 cm^{-1} , ainsi que la diminution de l'intensité des bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ à $1610, 1580\text{ cm}^{-1}$.

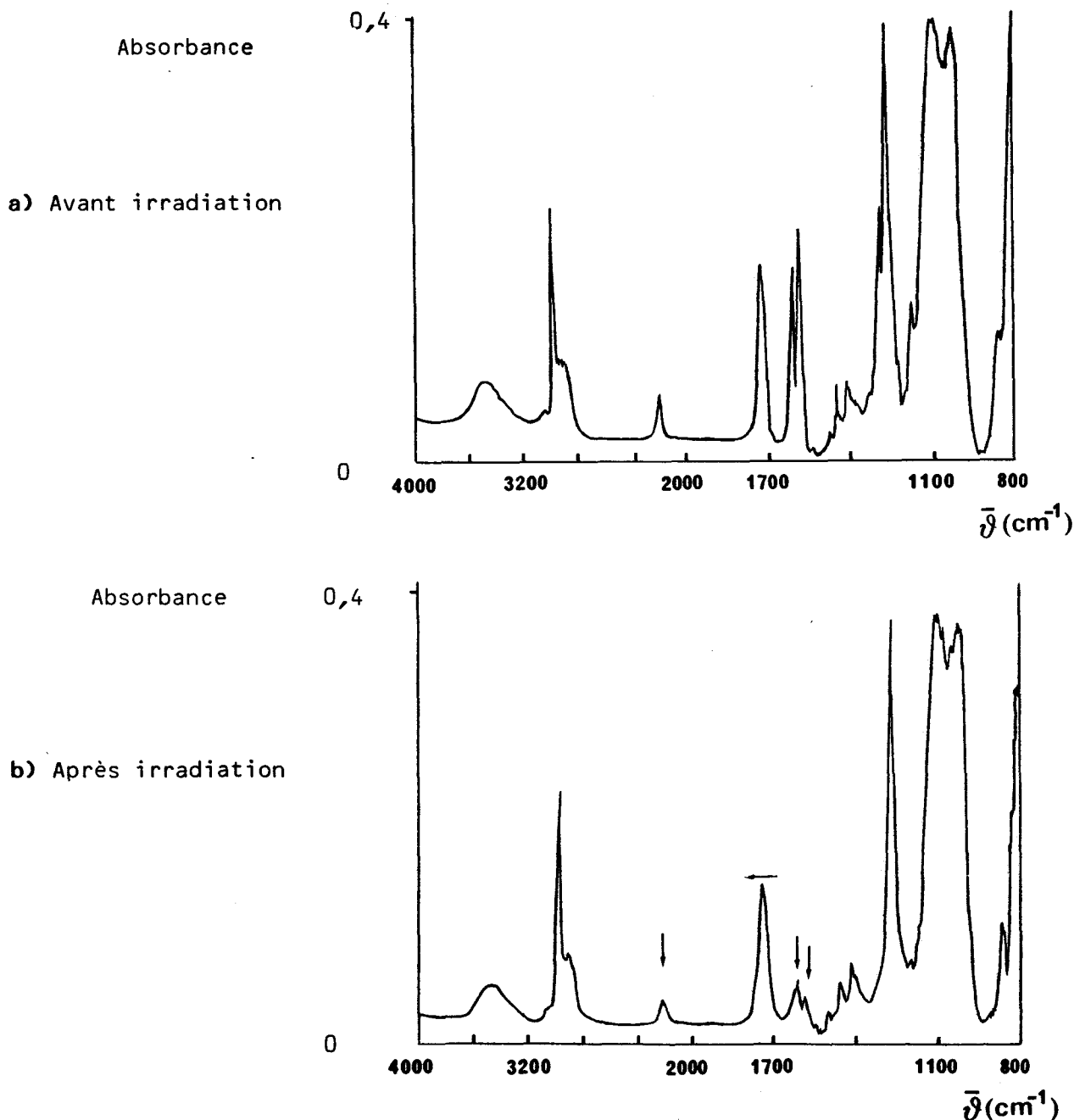


Figure 21

Evolution du spectre I.R. du polysiloxane P_n^3 (ACCA)
en fonction du temps d'irradiation.



L'avancement de la réaction photochimique peut être suivie en spectroscopie U.V., par la diminution de l'absorbance correspondant aux chromophores impliqués dans le processus.

Pour déterminer la sensibilité des polymères modifiés, nous avons utilisé un test de type "phororesist", qui permet de déterminer la quantité minimale d'énergie lumineuse conduisant à l'insolubilisation d'un polymère photosensible.

I - APPAREILLAGE ET METHODES DE MESURE

I-1 Appareillage d'irradiation U.V.

I-1-a Montage optique

Le montage optique utilisé est équipé d'une lampe Xenon Hanovia L 5430000 - 900 watts dont le spectre d'émission est représenté sur la figure 22, un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde à laquelle nous effectuons l'irradiation des polymères (figure 23).

La puissance du faisceau lumineux émis par la lampe peut être ajustée à une valeur choisie au départ, qui est maintenue constante au cours de l'irradiation de l'échantillon.

La lampe est positionnée sur une plaque métallique épaisse sur laquelle sont fixés deux rails parallèles portant le monochromateur.

L'alignement optique a été obtenu en utilisant un laser d'alignement (3).

Un filtre à eau distillée 5 permet d'éliminer le rayonnement infra-rouge inutile pour la photo-réticulation, et de protéger le monochromateur 6. Un ventilateur 3 permet le refroidissement de la lampe et l'élimination de l'ozone formé 4. Sur ce banc optique viennent s'aligner après le monochromateur, l'obturateur 7, le porte échantillon 8 et le photodétecteur 9.

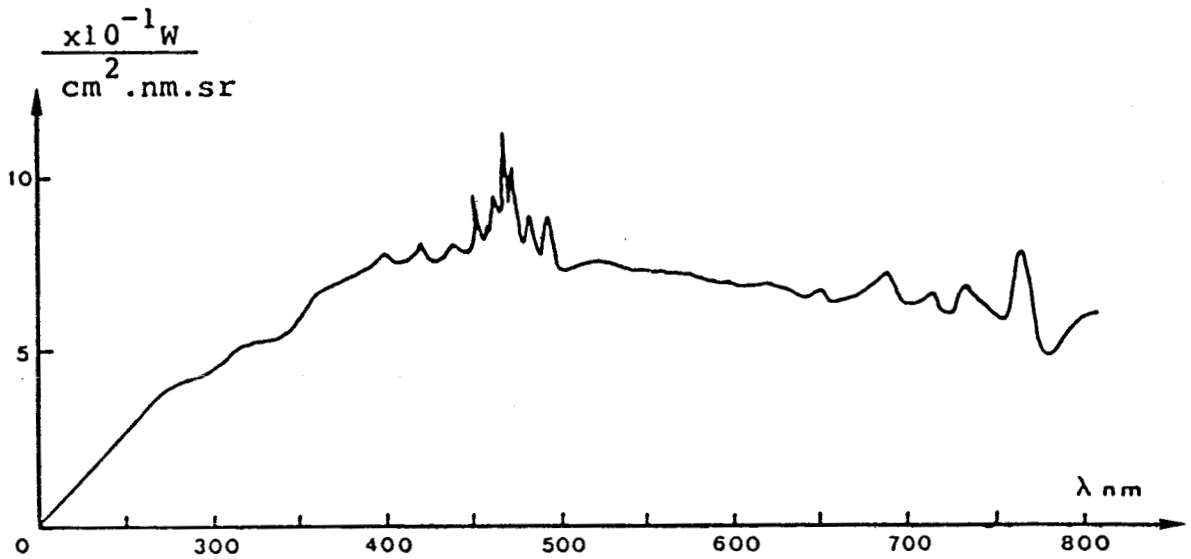


Figure 22

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

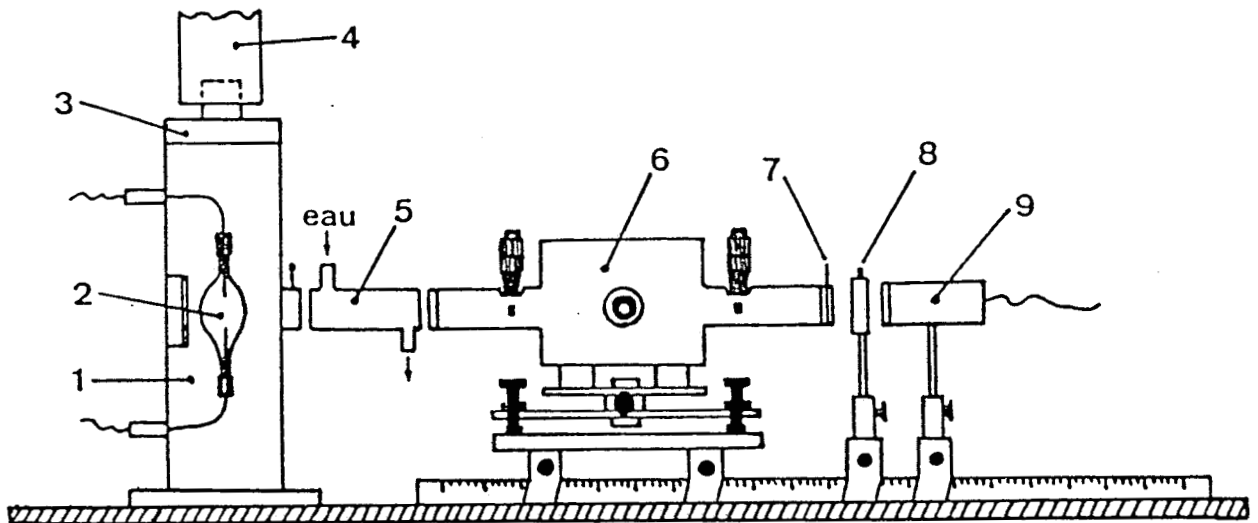


Figure 23

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 | |

I-1-b Appareil de mesure d'éclairement

L'appareil de mesure d'éclairement est un radiomètre-photomètre qui sert à mesurer l'éclairement énergétique I reçu par l'échantillon. Cet éclairement énergétique, correspondant à l'énergie lumineuse reçue par unité de surface et par unité de temps, s'exprime en watts/cm^2 .

Ce 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.

L'appareil que nous utilisons est un radiomètre-photomètre Alphametrics 1010 utilisé avec un détecteur au silicium P 1100 dont le domaine de réponse s'étend de 200 à 1100 nm.

I-2 Méthodes d'étude photochimique



I-2-a Méthode du test de photosensibilité type "photoresist"

Principe

La photosensibilité S d'un polymère photoréticulable peut être définie comme l'inverse de l'énergie lumineuse nécessaire à la réticulation complète d'une surface de 1 cm^2 .

$$S = \frac{1}{E} = \frac{1}{I \times t} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}) \quad (4)$$

I ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) : éclairement énergétique reçu par le polymère

t (s) : temps nécessaire à la photoréticulation.

Application de la méthode

Le support : C'est une feuille de polyester de $100 \mu\text{m}$ 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'un filmographe calibré Braive. Le support est plaqué par aspiration sur une tablette horizontale. Une solution de polymère (50 mg dans 2 ml d'éther) est déposée et étalée rapidement sur toute la surface du support à l'aide du filmographe de 50 μm . Après évaporation du solvant, on obtient un film d'une épaisseur proche de 1 μm .

Mise en oeuvre de la méthode : Le test s'opère en trois étapes (fig 24):

- **L'exposition** : une bande de film préparée 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.

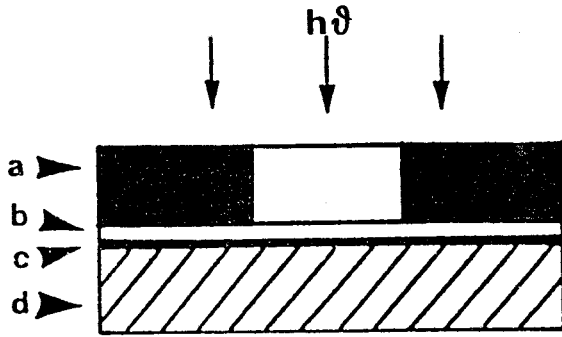
- **Le développement** : le film est lavé dans un solvant du polymère (toluène) pour éliminer toutes les parties non réticulées tout en laissant sur le support le polymère devenu insoluble. Le film est ensuite séché.

- **La gravure ou visualisation de la photoréticulation** : On révèle l'image en trempant le support dans une solution de chlorure ferrique 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 ferrique et une image brillante apparaît sur le support.

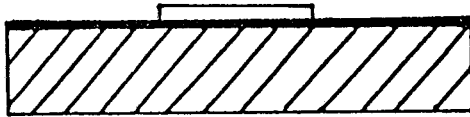
I-2-b Spectroscopie ultra-violette

Un film de polymère est déposé sur lame de quartz suprasil. L'épaisseur du film est ajustée pour avoir une densité optique comprise entre 1,9 et 2. L'étude de l'évolution du spectre U.V. se fait en enregistrant les spectres d'un film au cours de sa photoréticulation pour des temps d'exposition croissants.

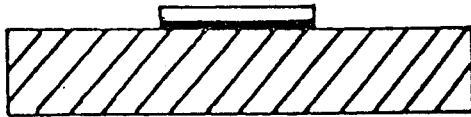
L'irradiation se fait à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. Le spectrophotomètre utilisé est le Cary 219.



1. exposition



2. après développement



3. gravure chimique

Figure 24

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

a - cache lumière

c - couche de bismuth

b - polymère photosensible

d - support (polyester)

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

t en secondes	21	22	23	24	25	26
plaque obtenue						



$$\left. \begin{array}{l} \tau = 24 \text{ s} \\ I = 0,1 \text{ W/cm}^2 \end{array} \right\}$$

$$S = 0,42 \text{ J}^{-1} \text{ cm}^2$$

II - RESULTATS DE L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

II-1 Sensibilité pratique des photopolymères

Les valeurs de la photosensibilité S déterminées à l'aide du test photorésist sont reportées dans le tableau XVI.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux séries de polymères P_n^3 et P_n^4 montre que l'acétylation des fonctions alcools ne modifie pas considérablement leur sensibilité pratique. Les écarts observés sont faibles pour les polymères $P_1^k, P_2^k, P_6^k, P_7^k$ modifiés par le groupe cyanocinnamylidène acétique. Une diminution de photosensibilité proche de 20% est observée avec les polymères acétylés $P_2^4(AC)$ et $P_4^4(ACCA)$ qui possèdent les plus faibles viscosités à température ordinaire et subissent par conséquent de moindres interactions physiques interchaînes. Le nombre moyen de ponts de réticulation nécessaire à l'insolubilisation est de ce fait plus important.

La sensibilité intrinsèque plus importante du groupe cyanocinnamylidène par rapport au groupe cinnamique (5) est confirmée par les valeurs obtenues avec les polymères $P_2^k(AC)$ et $P_2^k(ACCA)$.

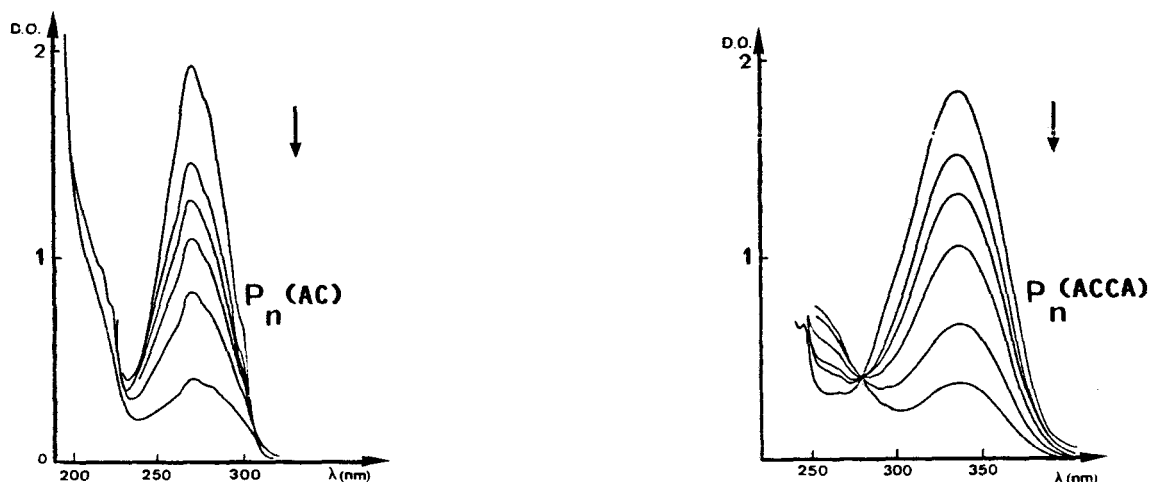
Polymères	% de motifs mesuré	\overline{DP}_n	$S^{(J \cdot cm^2)^{-1}}_{k=3}$	$S^{(J \cdot cm^2)^{-1}}_{k=4}$	η (Pa.s) 25°C
$P_1^k(ACCA)$	4,1	401	450	435	-
$P_2^k(ACCA)$	5,8	241	250	240	9,1
$P_2^k(AC)$	6,5	241	23	18	1,1
$P_4^k(ACCA)$	14,2	33	50	40	4,2
$P_5^k(ACCA)$	-	251	200	-	-
$P_6^k(ACCA)$	7,5	209	155	140	57
$P_7^k(ACCA)$	9,5	129	100	90	6,9

TABLEAU XVI : Valeurs de la photosensibilité des polymères $P_n^k(AC,ACCA)$



II - 2 Etude Spectroscopique U.V.

Nous avons suivi l'évolution du spectre U.V. des photopolymères soumis à des temps d'irradiation croissants (fig 25).



$$I_{280 \text{ nm}} = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ watt/cm}^2$$

$$I_{345 \text{ nm}} = 2,13 \cdot 10^{-3} \text{ watt/cm}^2$$

Figure 25
Evolution du spectre U.V. des polymères
en fonction du temps d'irradiation.

Les variations en fonction du temps d'irradiation du taux de réaction τ_r défini par la relation :

$$\tau_r (\%) = \frac{DO(t_0) - DO(t)}{DO(t_0)} \times 100$$

permettent de comparer les cinétiques de disparition des chromophores et de lier leur réactivité aux paramètres caractérisant leur environnement.

Les mesures de DO faites sur des films de polymères déposés sur plaque de quartz et irradiés à température ambiante (18-20°C) donnent après traitement les courbes 1 à 4 représentées sur la figure 26.

En considérant une cinétique bimoléculaire simple, on aurait pu s'attendre à ce que les vitesses initiales observées pour ces quatre polymères soient liées au carré du taux de fonctionnalisation et augmentent dans le rapport 1-2-5-12 pour les courbes 4, 3, 2 et 1.

Les variations observées expérimentalement sont en fait plus faibles. Nous pensons pouvoir expliquer ce phénomène par la répartition particulière des groupes photosensibles dans les polymères. En effet, l'ester cyanocinnamylidène acétique possède un système diénique fortement polarisé qui lui

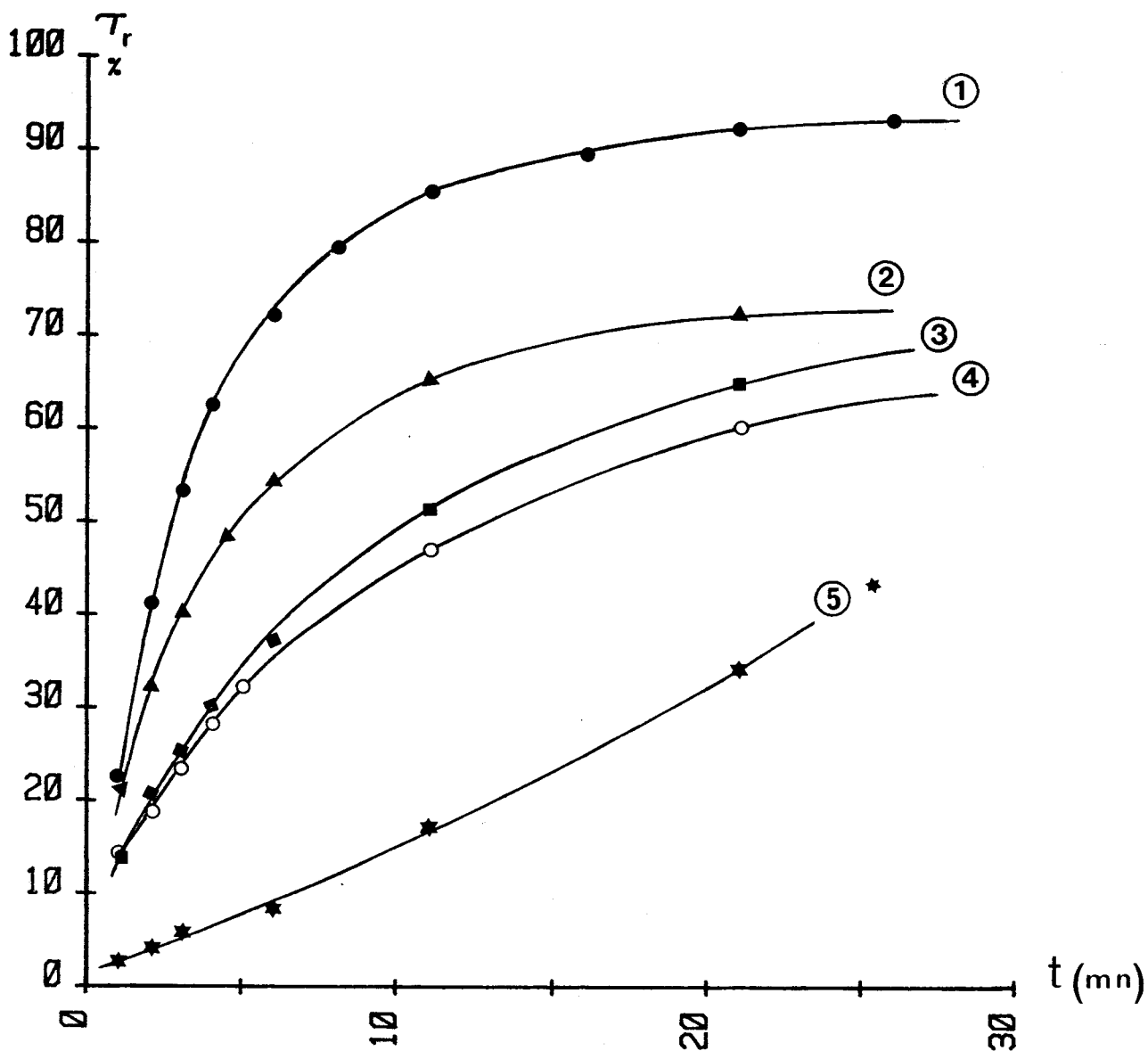


Figure 26

Evolution du taux de réaction τ_r en fonction du temps d'irradiation (P_n^4 (ACCA)).

Courbes	Polymère	Taux de fonctionnalisation (%)
1	P_4^4 (ACCA)	14,2
2	P_7^4 (ACCA)	9,5
3	P_2^4 (ACCA)	5,8
4	P_1^4 (ACCA)	4,1
5	P_2^4 (ACCA)*	5,8

* après chauffage à 60-70°C.



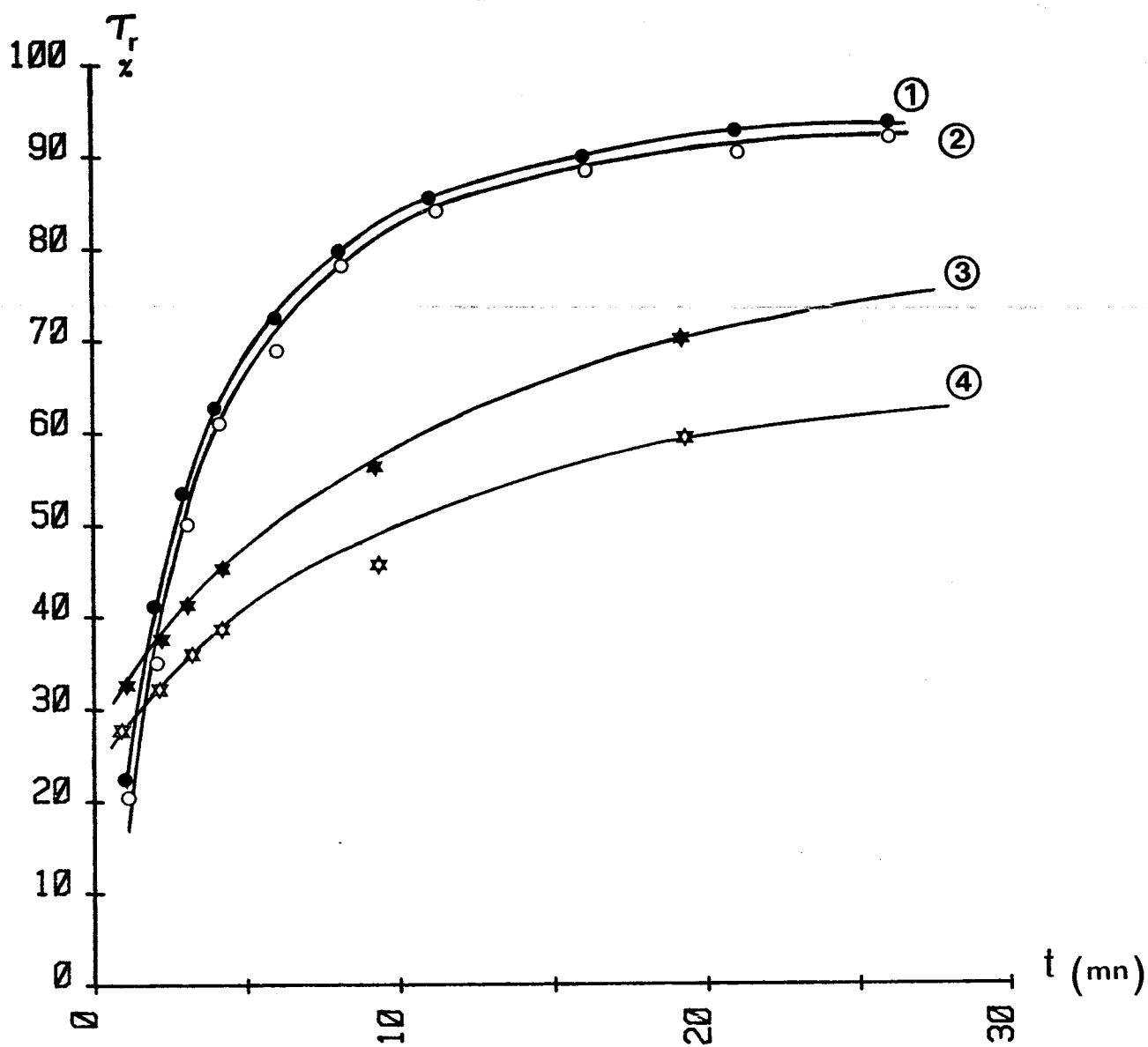


Figure 27

Evolution du taux de réaction τ_r en fonction du temps d'irradiation

Courbes	Polymères	Taux de fonctionnalisation (%)
1	P_4^4 (ACCA) acétylé	14,1
2	P_4^3 (ACCA)	14,2
3	P_2^4 (AC) acétylé	6,5
4	P_2^3 (AC)	6,5



confère des propriétés mésogènes. L'association des groupes photosensibles dans des phases liquides cristallines stables à la température à laquelle ont été réalisées les expériences, augmenterait localement leur concentration.

La vitesse initiale de la photoréaction serait de ce fait moins sensible à l'effet de concentration moyenne en groupes réactifs.

La plus faible réactivité du polymère P_2^4 (ACCA) mesurée après que l'échantillon ait été porté à 60-70°C (courbe 5, figure 26) tend à confirmer l'hypothèse d'une phase organisée thermotrope.

E f f e t d e L ' a c é t y l a t i o n

L'acétylation des fonctions hydroxyles, nous l'avons vu plus haut, modifie peu la photosensibilité pratique des polymères. Les courbe 1 et 2 de la figure 27 correspondant aux polymères P_4^4 (ACCA) et P_4^3 (ACCA) montrent également que la réactivité du groupe cyanocinnamylidène acétique est peu sensible à cette modification. La stabilité de la phase liquide cristalline étant probablement peu liée à la présence des fonctions alcools.

La différence de comportement est plus marquée avec les polymères P_2^3 (AC) et P_2^4 (AC) portant des esters cinnamiques qui ne semblent pas donner de structures mésomorphes. L'augmentation de réactivité après acétylation s'interprète dans ce cas par une plus grande mobilité des chaînes (courbes 3 et 4 de la figure 27).

C O N C L U S I O N

L'étude photochimique des polymères fonctionnalisés a permis de montrer que l'acétylation des fonctions alcools nécessaire pour obtenir des polysiloxanes liquides photoréticulables diminue peu leur photosensibilité pratique.

Par spectroscopie U.V., nous avons observé également que cette réaction modifie peu la vitesse de disparition des chromophores lorsque le polymère est fonctionnalisé par le groupe cyanocinnamylidène acétique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--ooo0ooo--

- 1) P.L. EGERTON, J. TRIGG, E.M. HYDE, A. REISER
Macromolecules, **14** N° 1 (1981)
- 2) H. TANAKA, Y. SATO
J. Polym. Sci. **10**, 3279-3287 (1972)
- 3) J.L.DECOUT
Thèse de 3ème Cycle Lille (1987)
- 4) M. TSUDA
J. Poly. Sci. **2**, 2907-2916 (1964)
- 5) R. MERCIER, X. COQUERET, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX
Soumis pour publication.
- 6) V.P. SHIBAEV, N.A. PLATE
Adv. Polym. Sci. **60/61**, 173 (1984)

--ooo0ooo--

CONCLUSION

--0000000--

Nous avons cherché au cours de ce travail à développer une nouvelle méthode de synthèse de polysiloxanes liquides photoréticulables.

L'ouverture par les acides photosensibles de fonctions époxydes préalablement fixées sur des polysiloxanes nous a permis d'éviter les problèmes dus à la faible sélectivité des réactions d'hydrosilylation effectuées en présence de plusieurs types de fonctions réactives. Les polymères obtenus par réaction époxy-carboxy se présentent sous forme de résines ou de gommes collantes en raison des associations par liaison hydrogène. L'acétylation des fonctions hydroxyles supprime ce phénomène et conduit à des produits liquides ou cireux selon la masse moléculaire et le taux de fonctionnalisation. L'étude des propriétés spectroscopiques et physico-chimiques des polysiloxanes nous a permis de contrôler la structure des polymères après chaque étape de modification et de montrer l'absence de réactions secondaires gênantes.

La méthode de synthèse que nous avons mise au point s'est, de ce point de vue, montrée satisfaisante et nous a permis d'obtenir des polysiloxanes préparés "sur mesure". Elle semble de plus générale et pourra donner accès à des polysiloxanes liquides diversement fonctionnalisés par des groupes esters pendants.

La réactivité photochimique des polymères synthétisés a été étudiée au moyen du test d'insolubilisation de type photoresist. Les photosensibilités que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur que celles des polysiloxanes photoréticulables préparés au laboratoire par des méthodes souvent moins aisées à mettre en oeuvre, qui font d'ailleurs intervenir des réactifs plus coûteux.

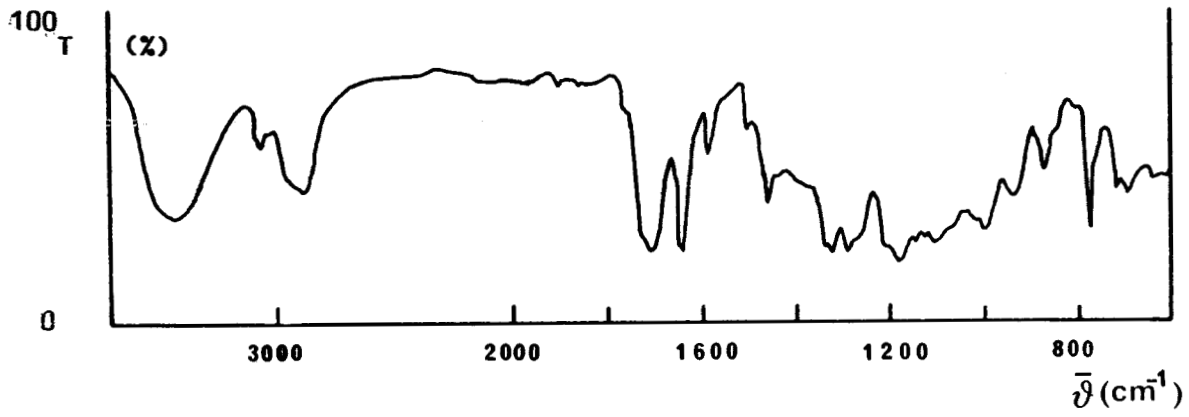
Les propriétés des polysiloxanes que nous avons synthétisés (mise en oeuvre sans solvant, sensibilité élevée à 345 nm pour les polymères estérifiés par l'ACCA) doivent bien convenir à des applications en couche mince, en particulier comme photoresist résistant au plasma d'oxygène utilisable en microélectronique.

L'amélioration de la photosensibilité des polymères par l'augmentation de la longueur des chaînes est obtenue au détriment de la viscosité qui atteint des valeurs critiques. L'augmentation de la proportion des motifs photosensibles pendants conduit à la fois à l'accroissement de la viscosité ainsi qu'à un effet d'écran important qui ne permet pas la réticulation en profondeur des films épais. Ces inconvénients, liés à la nature des systèmes macromoléculaires réticulables par photodimérisation, ne permettent pas de satisfaire tous les critères qui nous ont été définis pour l'application au gainage de fibres optiques.

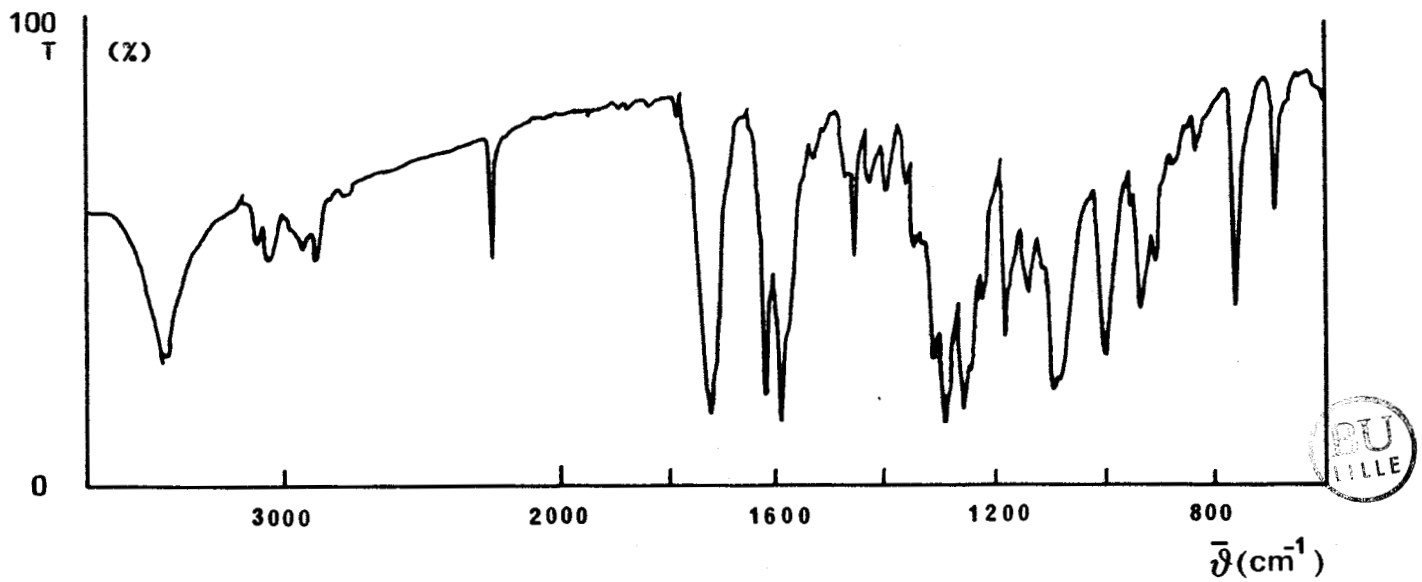
Afin de mieux répondre aux exigences de la mise en oeuvre, l'étude de systèmes durcissables par polymérisation réticulante photoinitiée a été entreprise au laboratoire. Les résultats obtenus avec les polysiloxanes à groupes acryliques pendants préparés à l'aide de la méthode que nous avons développée permettent d'envisager de nouveaux champs d'applications.

ANNEXE

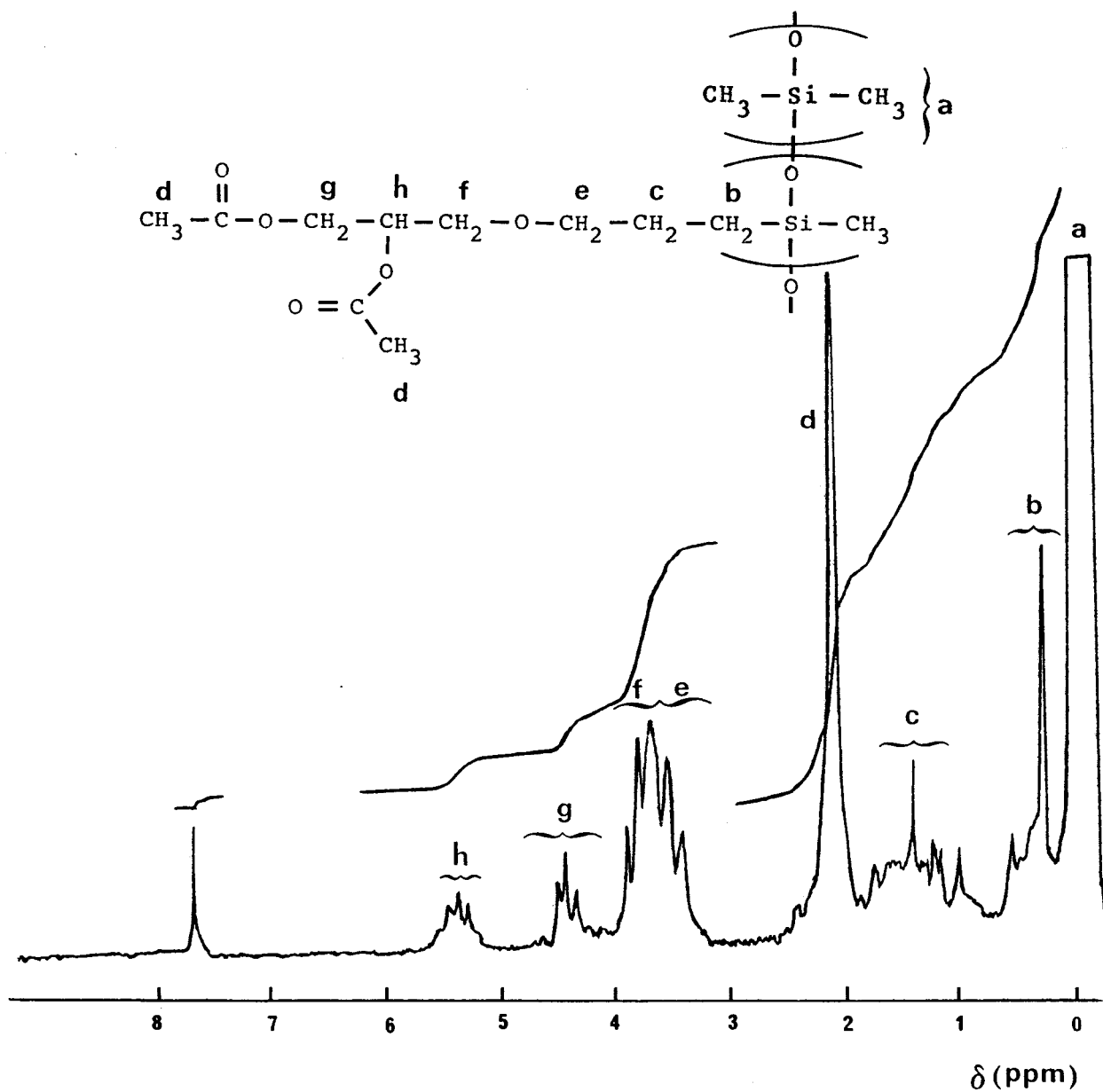
--0000000--



Spectre I.R. (KBr) de l'ester E(AC)

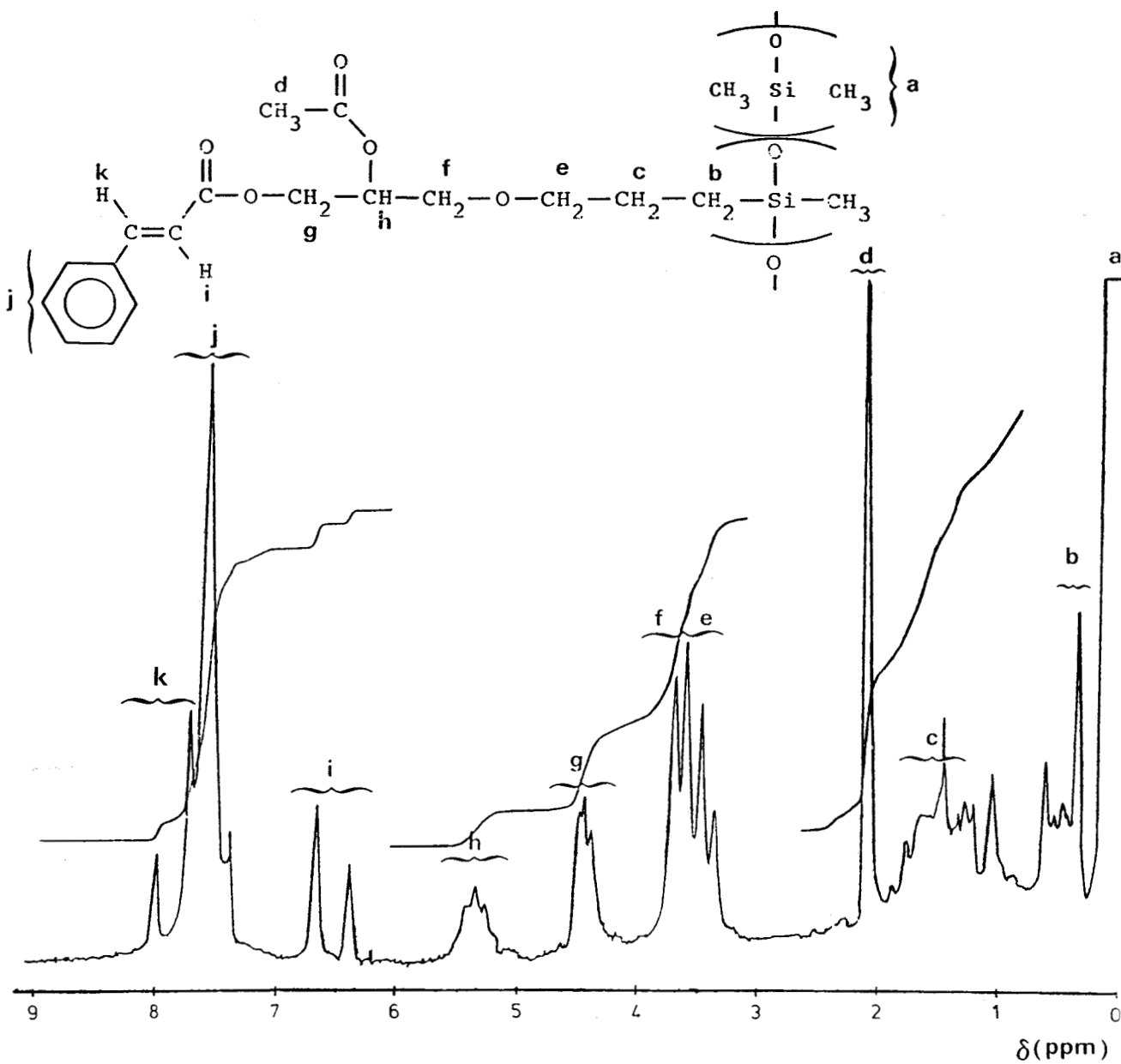


Spectre I.R. (KBr) de l'ester E(ACCA)



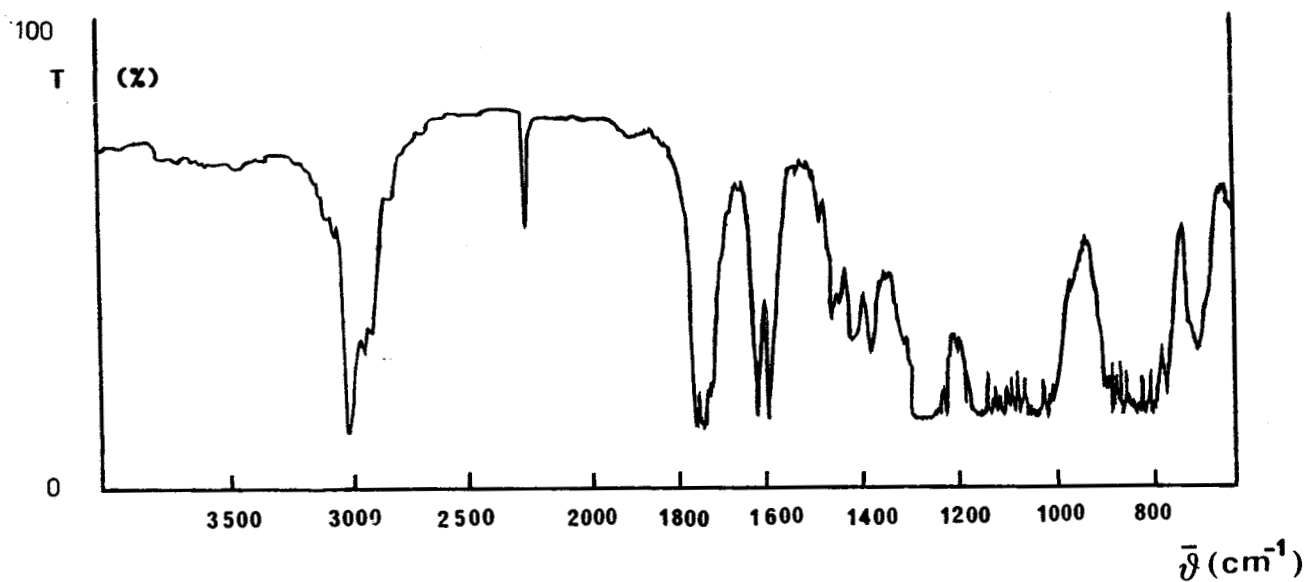
Spectre de R.M.N. ¹H (60 MHz - CDCl₃) de P₄⁶(AA).





Spectre de R.M.N. 1H (60 MHz - $CDCl_3$) de $P^4_2(AC)$





Spectre I.R. (KBr) de P_n⁴ (ACCA).



Résumé

Nous avons cherché au cours de ce travail à développer une nouvelle méthode de synthèse de polysiloxanes liquides à groupes latéraux photodimérisables.

L'ouverture par des acides photosensibles (acide cinnamique, acide cyanocinnamylidène acétique) de fonctions glycidiques préalablement fixées sur les polysiloxanes permet d'éviter les problèmes rencontrés au cours des réactions de fonctionnalisation par hydrosilylation d'esters photosensibles insaturés.

L'acétylation des groupes hydroxy-esters pendants supprime les associations par liaison hydrogène et conduit à des produits liquides ou cireux selon la masse moléculaire et le taux de fonctionnalisation.

La structure des polymères obtenus après chaque étape de modification a été contrôlée par l'étude de leurs propriétés spectroscopiques et physico-chimiques.

Enfin, l'étude de la photoréactivité des polysiloxanes a été réalisée au moyen de méthodes spectroscopiques et de tests d'insolubilisation qui ont permis de comparer leur photosensibilité pratique.

Mots - clés

Polysiloxanes (silicones)

Hydrosilylation

Estérification de fonctions époxydes

Photodimérisation

Photoréticulation

