

50376
1987
169

THÈSE

N° d'ordre: 152

50376
1987
169

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Lili RANDRIANARISOA-RAMANANTSOA



SENSIBILISATION DE POLYSILOXANES

PHOTORETICULABLES

Soutenue le 10 Septembre 1987

Commission d'Examen:

- M. Y. PIETRASANTA, Président
- M. J. BROSSAS, Rapporteur
- M. A. LABLACHE-COMBIER
- M. C. LOUCHEUX
- M. X. COQUERET

A mon mari et mes enfants,

A mes parents et mes beaux-parents,

En témoignage de ma profonde affection...

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

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 Y. PIETRASANTA, Professeur à l'ENSCM - Montpellier, pour avoir accepté de juger mon travail et de présider le Jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur J. BROSSAS Professeur à l'Université de Strasbourg I, qui a accepté de faire parti 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, particulièrement Madame A.M. CAZE pour le soin apporté à la réalisation d'une grande partie des schémas, Madame G. THOMAS, pour son assistance technique.

TABLE DES MATIERES

--oOo--

	pages
INTRODUCTION.....	3
Chapitre I	
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	
INTRODUCTION.....	13
I : POLYMERES PHOTOSENSIBLES.....	14
1-1 : Chromophores.....	14
1-2 : Différents types de chaînes macromoléculaires.....	23
1-3 : Applications.....	24
II : METHODES D'ETUDE DE LA PHOTOREACTIVITE D'UN POLYMERE.....	24
II-1 : Tests type photorésist.....	24
II-2 : Méthodes cinétiques.....	25
II-3 : Méthodes photophysiques.....	26
III : AMELIORATION DE LA PHOTOSENSIBILITE DES POLYMERES.....	26
III-1 : Paramètre influant sur la photosensi- bilité d'un polymère.....	27
III-2 : Photosensibilisation.....	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	37

Chapitre II

PHOTORETICULATION :

- PHOTODIMERISATION

INTRODUCTION.....	45
I : TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE.....	47
I-1 : Appareillage d'irradiation UV.....	47
I-2 : Description des méthodes utilisées.....	51
II : PHOTOREACTIVITE DE POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS CINNAMIQUES ET CYANOCINNAMYLIDENE- ACETIQUES.....	56
II-1 : Polysiloxanes à groupes pendants ACCA.....	56
II-2 : Polysiloxanes à groupes pendants cinnami- ques (AC)	67
III : PHOTSENSIBILISATION DE POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS CINNAMIQUES.....	76
III-1 : Polymères utilisés.....	76
III-2 : Sensibilisateurs.....	76
III-3 : Mise en évidence de l'effet de photosensibilisation.....	77
III-4 : Influence du taux de fonction- nalisation du polymère.....	91
III-5 : Influence de facteurs modifiant l'effica- cité du processus de photosensibilisation....	96

IV : PHOTSENSIBILISATION DE POLYSILOXANES PHOTORETICULABLES A GROUPES PENDANTS DE TYPE ACCA.....	101
IV-1 : Etude par spectroscopie UV-visible.....	102
IV-2 : Photorésists.....	106
V : CONCLUSION.....	111

- PHOTOPOLYMERISATION

INTRODUCTION.....	113
I : MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE PHOTOPOLYMERISATION SUR UNE MOLECULE MODELE.....	115
I-1 : Conditions opératoires.....	115
I-2 : Résultats.....	115
II : TESTS PRATIQUES SUR DES POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS EPOXYDES	118
II-1 : Conditions opératoires.....	118
II-2 : Résultats.....	119
II-3 : Conclusion.....	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	123

Chapitre III

SYNTHESES

INTRODUCTION.....	127
I : SYNTHESE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES.....	129
1-1 : Rappels sur les réactions mises en jeu.....	129
1-2 : Polysiloxanes de départ.....	133
1-3 : Fixation de groupes photosensibles.....	134
II : SYNTHESE DE VINYL BENZOPHENONES ET FIXATION SUR DES POLYSILOXANES.....	141
II-1 : Synthèse de vinylbenzophénones.....	141
II-2 : Fixation sur un polysiloxane.....	146
III : SYNTHESE DES SELS DE (THIA)PYRYLIUM.....	151
III-1 : Sels de pyrylium.....	151
III-2 : Sels de thiapyrylium.....	160
III-3 : Fixation des photosensibilisateurs sur des polysiloxanes.....	165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	171
CONCLUSION	173

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AC	: acide cinnamique
ACCA	: acide α -cyanocinnamylidèneacétique
AGE	: allylglycidyléther
\overline{M}_n	: masse moléculaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	: masse moléculaire moyenne en poids
CCM	: chromatographie sur couche mince de silice
GPC	: chromatographie par perméation de gel
I.R.	: infra-rouge
R.M.N.	: résonance magnétique nucléaire
U.-V.	: ultra-violet
P _n	: polysiloxanes à fonctions Si-H
P _{AC} ⁿ	: polysiloxanes modifiés par des esters cinnamiques
P _{ACCA} ⁿ	: polysiloxanes modifiés par des esters α -cyanocinnamylidèneacétiques
δ	: déplacement chimique

Les DP_n qui seront mentionnés correspondent au nombre moyen

des différents motifs - $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ - O - (R=R' ou R/R') constituant la chaîne polysiloxane.

INTRODUCTION

Si les origines de la photochimie remontent à la nuit des temps (création de molécules complexes à l'origine de la vie à partir de gaz simples comme H_2, N_2, O_2, \dots), les hommes n'ont commencé à la développer de manière scientifique qu'au début de ce siècle (1-4). Il est ainsi maintenant bien connu que l'absorption d'une radiation électromagnétique par une molécule peut provoquer de la part de celle-ci plusieurs réponses.

Parmi les molécules les plus étudiées sur le plan de la photochimie se trouvent les polymères dits photosensibles. L'étude de leur photoréactivité a permis de classer les réactions photochimiques dont elles sont le siège comme suit:

- la photodégradation: coupure de chaînes macromoléculaires;
- le photoréarrangement: isomérisation ou modification de la nature des groupes fonctionnels portés par une chaîne macromoléculaire;
- la photopolymérisation: amorçage par photodégradation d'un amorceur de la polymérisation, polymérisation étape par étape;
- la photoréticulation: création de pontages entre chaînes macromoléculaires.

Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la photoréticulation qui permet d'obtenir à partir de polymères solubles des systèmes solides, infusibles et insolubles.

Dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec le Centre National d'Etudes des Télécommunications, a été établi dans le laboratoire un programme de recherche pour la mise au point de polymères photosensibles liquides susceptibles d'être utilisés pour le gainage des fibres optiques. Afin de répondre aux exigences de la technique d'enduction utilisée et aux caractéristiques recherchées pour la gaine, le polymère doit satisfaire aux critères suivants:

* Pour la mise en oeuvre:

- viscosité adaptée,
- comportement rhéologique de type newtonien,
- temps de photoréaction très court (vitesse de défilement de la fibre = 1m/s).

* Comme revêtement protecteur:

- bonnes propriétés mécaniques,
- inertie chimique,
- bonne résistance au vieillissement,
- imperméabilité à l'eau, vapeur d'eau et dans une certaine mesure à l'hydrogène,
- stabilité thermique.

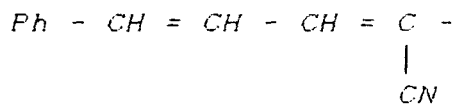
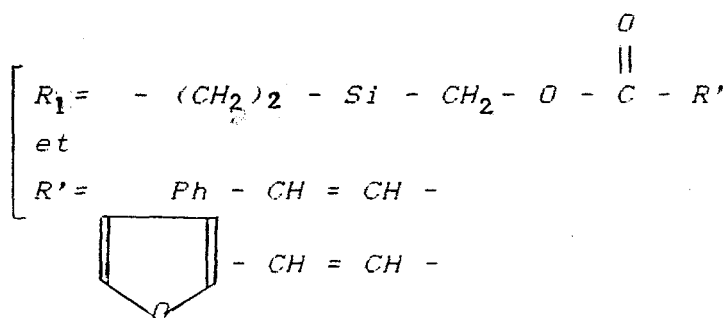
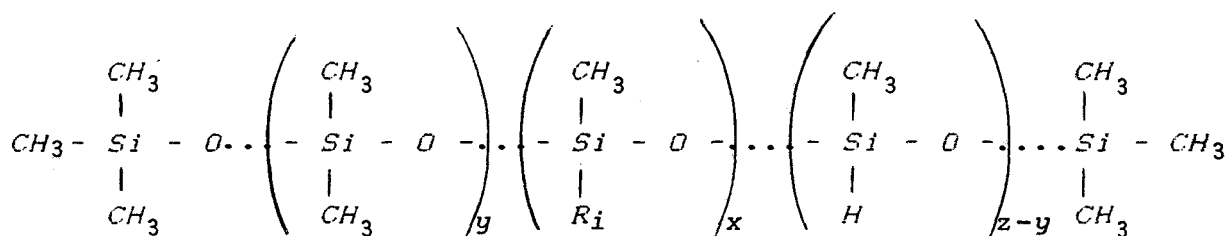
Parmi les polymères susceptibles de répondre à ces exigences, les polysiloxanes ont été retenus pour un certain nombre de caractéristiques qu'ils présentent, outre celles requises:

- ils sont liquides même pour des masses moléculaires élevées;
- leur combustibilité est très limitée;
- leur tension superficielle est faible.

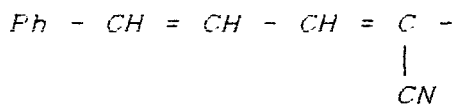
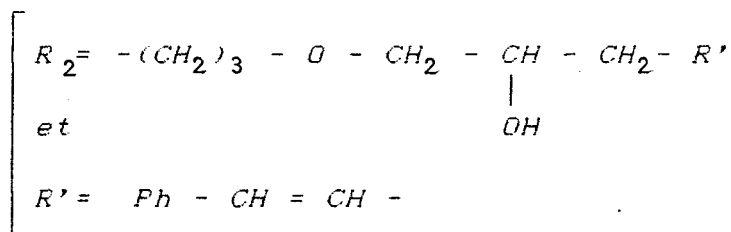
Le processus photochimique retenu pour assurer la réticulation des polymères met en jeu la dimérisation de chromophores pendants par cycloaddition.

Au cours des travaux précédemment menés (6-8), des groupes photosensibles ont ainsi été fixés sur des chaînes polysiloxanes

soit par hydrosilylation directe soit par ouverture par des acides carboxyliques de fonctions époxydes préalablement greffées sur chaînes polysiloxanes pour donner des polymères de la forme suivante:



ou



Ce type de polymère photoréticule par dimérisation des groupes latéraux.

L'augmentation de la photosensibilité de ces polymères par l'optimisation de paramètres aussi divers que la longueur de chaîne, le degré de fonctionnalisation du squelette polysiloxane par les groupes photosensibles et la nature même de ces derniers a fait l'objet d'études précédentes effectuées au laboratoire (6,7). Mais la variabilité de ces facteurs est limitée par des

contraintes de mise en oeuvre (polymères nécessairement liquides) et si les chromophores de type cyanocinnamylidène acétate se sont révélés les plus efficaces en termes de photodimérisation, leur effet sur la viscosité des polymères obtenus est tel que les possibilités de faire varier les autres paramètres sont très restreintes.

L'utilisation de photosensibilisateurs a donc été envisagée et une première approche effectuée par E. Lemaitre sur des polymères à groupes pendants cinnamates. Différents sensibilisateurs habituellement reconnus comme efficaces (cétone de Michler; N-méthyl,2-benzoyl,naphthothiazoline (BN); Xanthone; Anthrone; etc.) se sont avérés avoir un effet très peu sensible voire nul dans les conditions dans lesquelles il opérait (sensibilisateurs ajoutés en masse, taux de fonctionnalisation en chromophores inférieur à 17%).

Sachant que les systèmes cinnamiques pouvaient être facilement photosensibilisés dans le cas des polymères à chaîne principale hydrocarbonée -le KPR de Kodak (polycinnamate de vinyle) voit sa photosensibilité croître d'un facteur 700 par addition de 10% en masse de BN (9,10)), pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous sommes partis de l'hypothèse selon laquelle une incompatibilité des polysiloxanes avec les composés organiques pourrait être à l'origine de l'inefficacité des photosensibilisateurs. Avec deux types différents de sensibilisateurs (d'état triplet comme la benzophénone, atypiques comme les sels de (thia)pyrylium), nous nous sommes proposé de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse d'une part en fixant des photosensibilisateurs sur des oligomères siloxanes monofonctionnels pour améliorer la miscibilité des composés en présence, d'autre part en greffant ces mêmes photosensibilisateurs sur des chaînes polysiloxanes afin de bénéficier en plus du phénomène de sensibilisation intramoléculaire.

Notre étude a donc essentiellement été faite avec deux types de photosensibilisateurs :

- la benzophénone et la 4-diméthylaminobenzophénone qui sont des sensibilisateurs d'état triplet spécifiques du polycinnamate de vinyle;

- les sels de 2,4,6-triaryl(thia)pyrylium qui sont parmi les seuls composés permettant de sensibiliser (outre les esters cinnamiques) les esters cyanocinnamylidèneacétiques (11) et qui sont des sensibilisateurs atypiques.

L'ensemble de notre travail se divise en trois parties :

- Rappels bibliographiques concernant la réaction de photoréticulation et sa photosensibilisation.

- L'étude photochimique (réactivité et sensibilisation) des polysiloxanes photosensibles.

- La préparation des polysiloxanes photosensibles étudiés et la synthèse des photosensibilisateurs ainsi que leur greffage sur des polysiloxanes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-oOo-

- 1) C.J. MALM, C.R. FORDYCE
Brevet U.S. 1 973 493 (1934)
- 2) C.F.H. ALLEN, J.A. VAN ALLAN
Brevet U.S. 2 566 302 (1951)
- 3) A. MURAY
Brevet U.S. 1 975 710 (1934)
- 4) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. VAN DEUSEN, J.F. WRIGHT
J. Appl. Polym. Sci. ,2, 302 (1959)
- 6) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1983)
- 7) R. MERCIER
Thèse de Doctorat, Lille (1985)
- 8) A. HAJAJEJ
Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- 9) C. PRUD'HOMME
Thèse de Docteur Ingénieur, Strasbourg (1980)
- 10) R. LAGARDE
Thèse de Docteur Ingénieur, Strasbourg (1974)
- 11) T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, K. TORIGE
Polymer, 18, 81 (1977)

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les résines photoréticulables sont des systèmes qui deviennent insolubles par irradiation. Leur utilisation remonte à l'Antiquité. Déjà à cette époque, les égyptiens recouvraient les momies de bitume de Judée puis les exposaient au soleil. Le bitume, contenant des molécules de poids moléculaires élevés dimérisant ou trimérisant sous l'action de la lumière, durcissait et les momies s'en retrouvaient ainsi protégées. C'est ce même procédé que NIEPCE (1822) a ensuite repris pour faire de la reprographie.

De nos jours, les polymères photosensibles synthétiques ont pris le pas sur les résines naturelles. Ces polymères sont obtenus par incorporation au système de chromophores qui, sous l'action des photons, sont le siège de photoréactions. Ces dernières peuvent induire des pontages entre chaînes macromoléculaires. Ce phénomène se traduit tout d'abord par une augmentation du poids moléculaire moyen du polymère. L'insolubilisation est ensuite acquise quand le système atteint son point de gélation. A ce moment, le milieu est constitué de chaînes ayant plusieurs interconnexions entre elles. Un solvant peut alors pénétrer le réseau tridimensionnel formé mais ne peut plus le disperser: le polymère est devenu insoluble.

Les polymères photoréticulables peuvent se classer comme

suit:

* Polymères photoréticulables par réaction photochimique des groupements portés par les chaînes macromoléculaires:

- groupements pendants.

Photoréticulation par (dimérisation

(polymérisation radicalaire ou cationique

- groupements compris dans la chaîne principale (dimérisation).

* Polymères photoréticulables par réaction photochimique d'une molécule α, ω bifonctionnelle avec des motifs de la chaîne.

La sensibilité de tels systèmes est donnée par la vitesse d'insolubilisation des polymères sous l'action de photons. Cette propriété peut être améliorée par l'addition de photosensibilisateurs. Nous allons, dans les lignes qui suivent, voir de plus près ce qui peut caractériser ce type de polymères photosensibles.

I : POLYMERES PHOTOSENSIBLES

Les quelques exemples qui sont donnés ci-après sont parmi les plus cités dans la littérature. Cette série ne saurait donc être exhaustive.

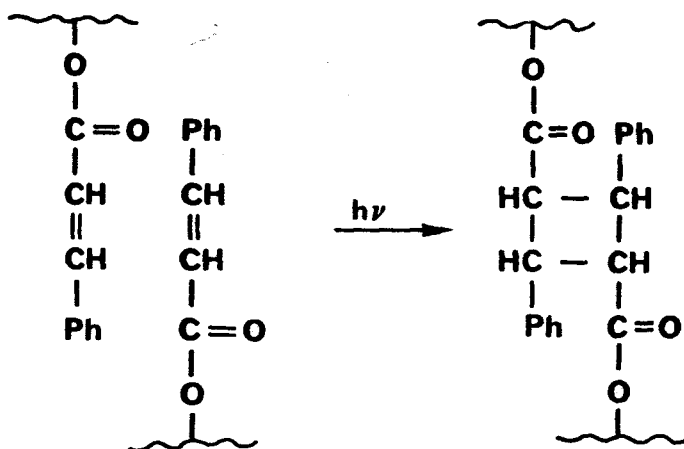
I-1 : CHROMOPHORES

I-1-1 : GROUPES PENDANTS

I-1-1-1 : Photoréticulation par cycloaddition

L'exemple le plus typique de ce genre de chromophores sont les cinnamates (1-3) et leurs dérivés (4-10) pour lesquels une photocycloaddition entre groupes cinnamiques crée des pontages

entre chaînes:

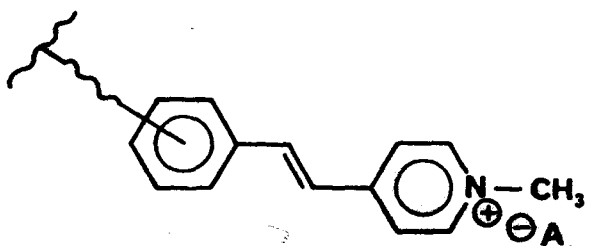


Parmi les dérivés les plus courants des cinnamates, nous avons les:

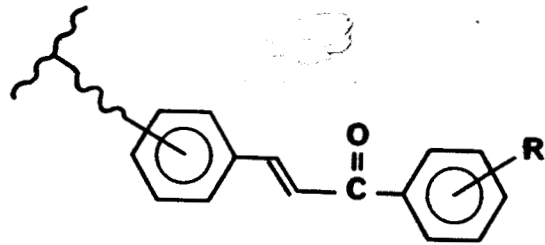
- cyanocinnamate (4)
 - cinnamylidène acétate (5-8,20)
 - cyanocinnamylidène acétate (5,9)
- $$\left. \begin{array}{l}) \\ (\\) \\ (\end{array} \right\} \text{Ph} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{H}) - \text{CN}$$

De même, dans le registre des composés donnant lieu à une cycloaddition entre une molécule excitée et une molécule à l'état fondamental, nous pouvons trouver les:

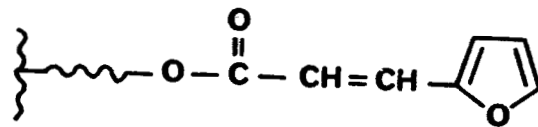
- sels des styrylpyridinium (11-13)



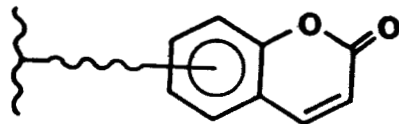
- chalcones (14-17)



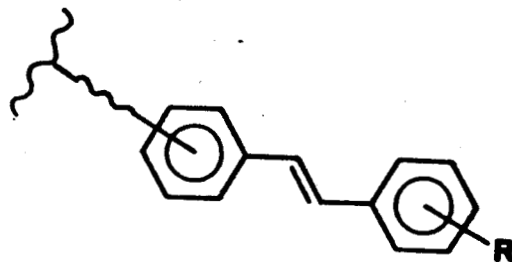
- β -furylacrylates (18,19)



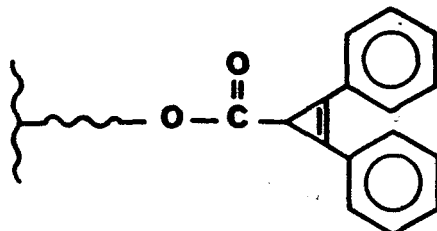
- coumarines (20,21)



- stilbènes (22)



- 1,2-diphénylcyclopropèncarboxylates (23)



I-1-1-2 : Photoréticulation par polymérisation radicalaire ou cationique

La polymérisation des groupes pendants est, dans ce cas, photoamorcée. Ici, un amorceur de photopolymérisation est l'espèce photoréactive. La polymérisation photoinduite peut se faire par deux voies différentes:

- mécanisme radicalaire
- mécanisme cationique

L'amorçage de la polymérisation se fait au cours d'une réaction photochimique unitaire où les espèces actives sont générées à partir d'une molécule photoréactive.

a) - Polymérisation radicalaire

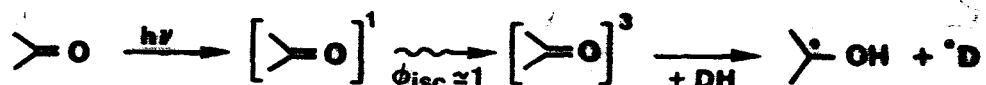
C'est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées. Elle concerne essentiellement la famille et les dérivés des (méth)acrylates (24-32), et plus généralement tous les esters allyliques (33-35).

L'amorçage de la polymérisation se fait dans la plupart des cas de trois façons:

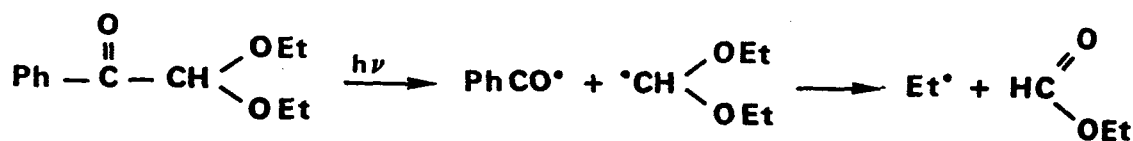
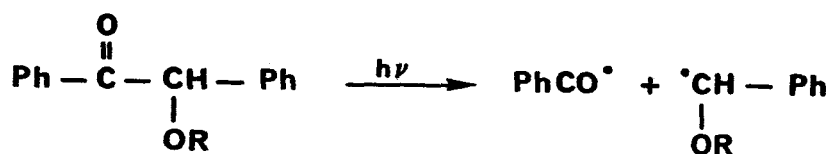
- création de radicaux cétyles lors de la photoréduction de

composés carbonylés aromatiques (24,25,36-42) tels la benzophénone, l'antraquinone, la xanthone, la benzoquinone.

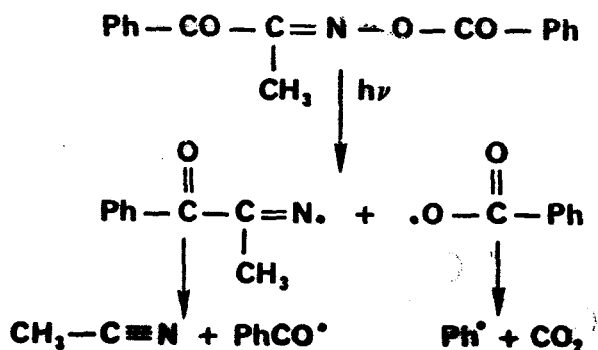
Cette photoréduction se fait en présence de composés donneurs d'hydrogène comme le THF (24,39), les alcools, les thiols et les amines (43-45)



- photocoupage de type Norrish I des éthers de benzoïne (46-49) et des dialkoxyacétophénonnes (48,49):

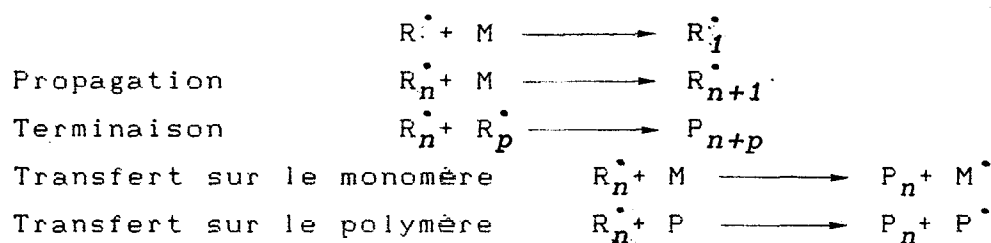


- photolyse d'esters de cétoïmes (50), peroxyde de benzoyle (51,52), phényl disulfide (53)



D'autres systèmes mettant en jeu des métaux de transition tels le $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCl}_4$ ou le $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCl}_4$ ainsi que les oxydes d'acylphosphine (96) sont actuellement étudiés.

Partant d'un radical R \cdot et d'un monomère M, la polymérisation radicalaire s'écrit:



L'intérêt des éthers de benzoïne et des dérivés carbonylés est que le processus de photocoupage ou de photoarrachement d'hydrogène se fait avec un rendement quantique élevé et que les radicaux primaires obtenus ont une très grande efficacité. Cependant, ce type de polymérisation présente l'inconvénient de voir sa vitesse diminuée par la présence d'oxygène qui a toujours un rôle inhibiteur.

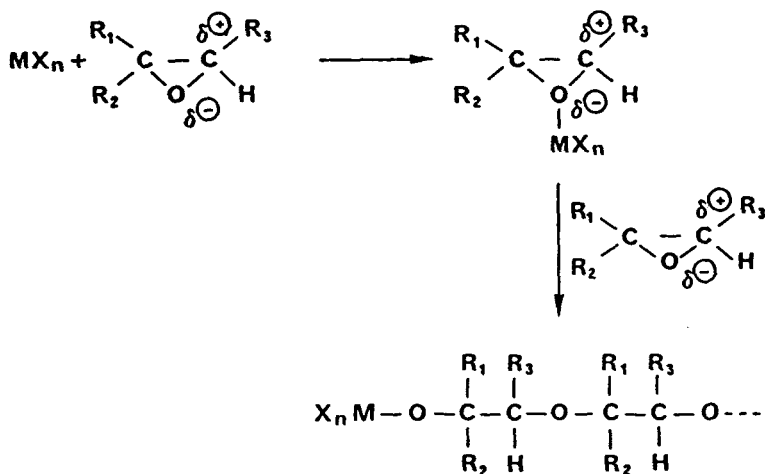
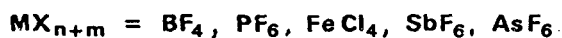
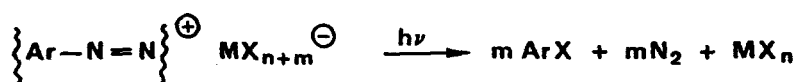
b) - Polymérisation cationique

Il existe toute une série de composés (revue: 54) qui, par irradiation, sont transformés en corps catalyseurs de polymérisation cationique. Ce type de polymérisation est surtout utilisé dans le cas des résines époxy et des éthers vinyliques qui connaissent actuellement un grand développement.

Les catalyseurs utilisés libèrent par photolyse soit des acides de Lewis soit des acides de Brönsted. L'intérêt de la polymérisation cationique par rapport à celle radicalaire est qu'elle ne présente pas d'inhibition par l'oxygène.

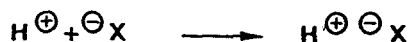
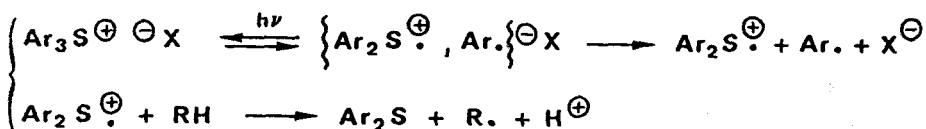
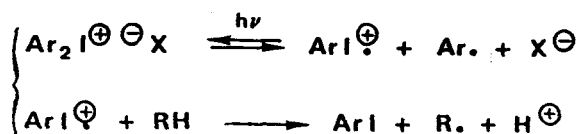
Parmi les photoamorceurs les plus employés on trouve:

- les sels d'aryldiazonium (55) ayant des anions peu nucléophiles qui, par irradiation, libèrent un acide de Lewis, lequel induit la polymérisation des époxydes:



Bien que très efficaces, ces sels sont finalement peu utilisés du fait de leur faible stabilité au stockage et de la mauvaise qualité des films obtenus d'ûe à la diffusion de l'azote lors de la photolyse de l'amorceur.

- les sels de diaryliodonium (56), triaryl sulfonium (57) qui, par irradiation, donnent un radical cation de type aryliodonium ou diarylsulfonium qui, par réaction avec un solvant protique, libère un proton:



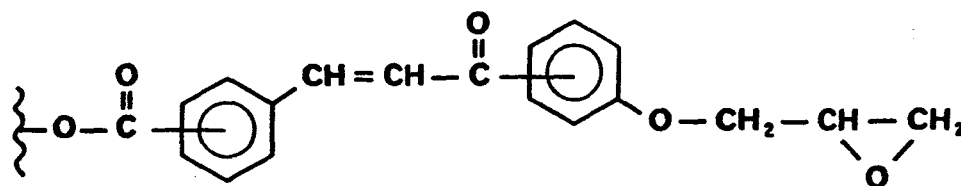
La protonation du groupe oxirane par l'acide de Brönsted précédemment formé provoque l'ouverture de ce cycle. La polymérisation s'ensuit. Différents types de sels d'onium peuvent de la même façon être utilisés tels les sels de thiapyrylium (58,59), de triarylsélénonium (60) et les sels d'onium des éléments du groupe Va (61).

N-B: ce type de polymérisation nécessite souvent un post traitement thermique.

I-1-1-3 : Photoréticulation par des groupes pendants hybrides

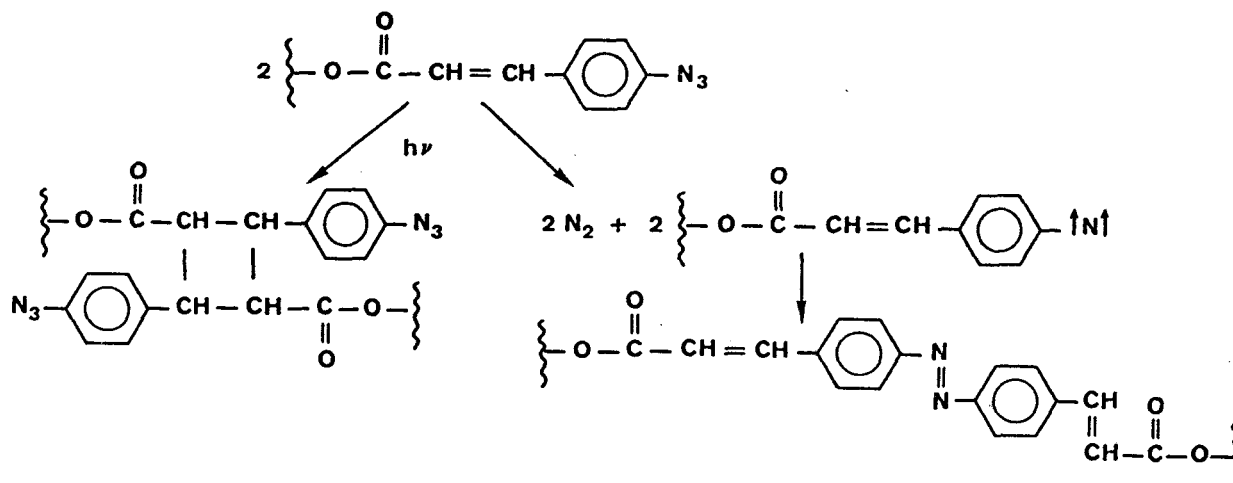
a) - Cas des résines époxy à double fonctionnalité.

On peut trouver des systèmes où l'on a à la fois des doubles liaisons photosensibles pouvant donner lieu à des réactions de pontage et des groupements époxydes susceptibles de polymériser (62).



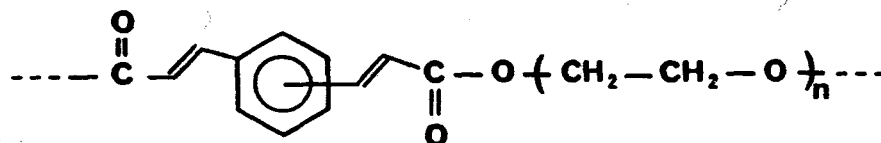
b) - Cas des polymères possédant des groupes photosensibles et une fonction azide

Un exemple typique est celui des groupes p-azidocinnamates (63) pour lesquels, outre une réticulation par cycloaddition au niveau de la double liaison, il peut y avoir dimérisation grâce au groupement azide:



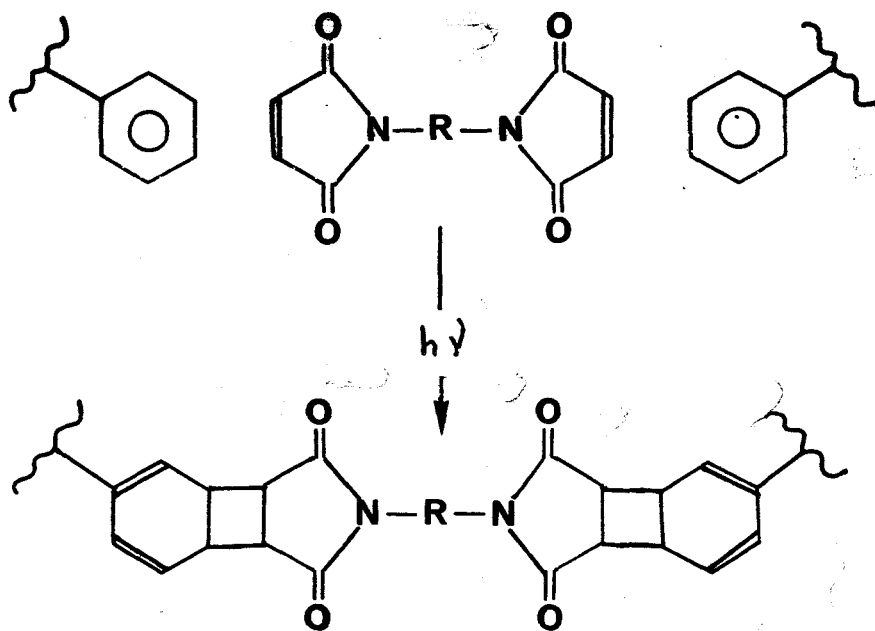
I-1-2 : CHROMOPHORES COMPRIS DANS LA CHAINE MACROMOLECULAIRE

Les groupes photosensibles utilisés sont les mêmes que ceux utilisés comme groupements pendants. La photoréticulation se fait par photocycloaddition mettant en jeu essentiellement des copolyesters insaturés (62,64) du type:



I-1-3 : PHOTORETICULATION PAR REACTION PHOTOCHEMIQUE D'UNE MOLECULE α, ω BIFONCTIONNELLE AVEC DES MOTIFS DE LA CHAINE

C'est par exemple le cas des bis-maléimides utilisés pour ponter des chaînes de polystyrène (98).



Sont aussi utilisés les bis-azides et les amines N-oxydes.
(65)

I-2 : DIFFERENTS TYPES DE CHAINES MACROMOLECULAIRES

Un grand nombre de polymères portant les chromophores ci-dessus cités sont décrits dans la littérature.

Ces derniers peuvent être greffés sur:

- des chaînes macromoléculaires d'origine naturelle comme la cellulose (1);

- des macromolécules synthétiques: - l'alcool polyvinylique (13), - l'éther chloro-2-éthyl vinylique (66), - les polyesters (67), - les résines époxy (68), - le PVC (69) ou - le polychlorométhylstyrène (70), mais aussi - sur les polysiloxanes comme il est pratiqué dans le laboratoire soit par hydrosilylation soit par ouverture d'une fonction époxy portée par la chaîne (72).

Ils peuvent également être obtenus par copolymérisation de méthacrylates fonctionnalisés (73), ou de méthacrylates avec des esters insaturés (74,75).

I-3 : APPLICATIONS

En raison des problèmes de pénétration de la lumière à travers le polymère (77), la réaction de photodimérisation est essentiellement utilisée en couches d'épaisseur inférieure à 100 μm . Les autres mécanismes permettant de réticuler jusqu'au coeur du film peuvent être utilisés pour des couches plus épaisses.

Reprographie, vernis, microélectronique, applications textiles...

II : METHODES D'ETUDE DE LA PHOTOREACTIVITE D'UN POLYMERE

Il existe plusieurs manières et moyens d'évaluer la sensibilité d'un système macromoléculaire. Certaines méthodes permettent des approches théoriques des différents mécanismes mis en jeu, d'autres une caractérisation plus pratique des polymères.

II-1 : TESTS TYPE PHOTORESIST

Ils permettent de définir une sensibilité "pratique" pour un type de polymère donné. Ils sont basés sur le principe de la mesure de l'énergie lumineuse minimale conduisant à l'insolubilisation d'un film de polymère sous l'action d'un rayonnement UV-visible. La photosensibilité S d'un polymère peut être calculée comme suit:

$$S = \frac{k}{E} \quad \text{avec } E = It$$

où k est une constante arbitraire

I = éclairement énergétique reçu par le polymère (W/cm^2)

t = temps nécessaire à l'insolubilisation complète du polymère (s)

E = énergie lumineuse nécessaire pour une surface de 1 cm^2
(J/cm^2)

En lumière monochromatique, la mesure de S à différentes longueurs d'ondes sert en outre à établir le sensitogramme du polymère étudié.

II-2 : METHODES CINETIQUES

Elles sont essentiellement de 2 types:

- mesure du taux d'insolubilisation et du taux de gonflement
- méthodes spectroscopiques (IR ; UV-Visible).

II-2-1 : MESURE DU TAUX DE GONFLEMENT ET DU TAUX D'INSOLUBILISATION

Le taux d'insolubilisation en fonction du temps d'un film de polymère irradié est donné par la relation:

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

où m_i = masse de polymère insolubilisé par photoréticulation
 m_o = masse de polymère exposée

Le taux de gonflement d'un film de polymère irradié est donné par:

$$\tau_g = \frac{m_g}{m_s} \times 100$$

où m_g = masse du gel gonflé de solvant
 m_s = masse du gel sec.

Ces deux mesures, par rapport au test photoresist, présentent l'inconvénient d'être longues à mettre en oeuvre, de nécessiter de grandes quantités de polymères et d'être assez imprécises.

II-2-2 : METHODES SPECTROSCOPIQUES

L'étude par spectroscopie UV-Visible, contrairement à la spectroscopie IR, n'est possible que dans le cas où le groupe siège de la réaction responsable de l'insolubilisation du système est un chromophore.

Le suivi cinétique de la photoréticulation par ces deux méthodes est basé sur le même principe. Dans les deux cas on observe l'évolution soit de la bande d'absorption d'un chromophore (UV-Visible), soit de la bande correspondant à la double liaison susceptible de donner lieu à la réticulation (IR).

II-3 : METHODES PHOTOPHYSIQUES

L'étude des polymères par spectroscopie de fluorescence ou de phosphorescence permet essentiellement:

- la mesure des temps de vie des différents états singulet ou triplet des entités mises en jeu ainsi que leurs différents rendements quantiques;
- la mise en évidence de formation d'excimères ou d'exciplexes dans les polymères;
- la mise en évidence de migration d'énergie le long des chaînes macromoléculaires.

De données obtenues on peut déduire les mécanismes entrant en jeu lors des photoréactions ayant lieu dans les polymères.

III : AMELIORATION DE LA PHOTSENSIBILITE DES POLYMERES

Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des polymères photoréticulables par cycloaddition.

III-1 : PARAMETRE INFLUANT SUR LA PHOTOSENSIBILITE D'UN POLYMERE

Outre la photoréactivité intrinsèque des groupes photosensibles susceptibles d'être utilisés, différents facteurs régissent le comportement d'un système macromoléculaire soumis à un rayonnement UV-Visible.

III-1-1 : \overline{Mn}

La pratique a démontré que la sensibilité d'un polymère croissait parallèlement à sa masse moléculaire en nombre \overline{Mn} (ou à \overline{Mw}). Ceci a été vérifié de manière quantitative par M. TSUDA (15) qui propose pour ces deux grandeurs une relation de la forme:

$$S = k_1 \overline{Mn} \quad (k_1 = \text{constante}).$$

III-1-2 : DEGRE DE MODIFICATION DE LA CHAINE MACROMOLECULAIRE

Le même auteur a établi que la sensibilité S d'un polymère de type polycinnamate de vinyle croissait comme le carré de sa concentration C en groupes photosensibles:

$$S = k_2 C^2 \quad (k_2 = \text{constante})$$

III-1-3 : ETAT DE LA MATRICE

A l'état solide, la réaction de dimérisation dans le polycinnamate de vinyle est limitée aux plus proches voisins (76) à condition qu'ils soient parallèles et que la distance qui les sépare soit inférieure à $4,3 \text{ \AA}$ d'où la notion de sites réactifs et non réactifs. Ainsi, dans une matrice amorphe de polycinnamate de vinyle irradié s'instaure un équilibre quasi-stationnaire entre isomères géométriques correspondant à environ 50% de groupes ayant dimérisé (3). Quand le polymère est en solution, la vitesse de la réaction de cycloaddition est beaucoup plus faible que dans

la situation précédente, mais son taux de conversion peut approcher l'unité.

D'une manière générale, la vitesse de dimérisation est liée à la concentration en sites réactifs et de la réactivité moyenne des sites dans le milieu considéré. Les sites les plus réactifs réagissent donc les premiers. En considérant que la réaction est contrôlée par la diffusion, la constante de vitesse de dimérisation k décroît ensuite suivant l'équation de EINSTEIN-STOKES (78):

$$k = \frac{8\delta KT}{3\eta}$$

où K = constante de Boltzmann
 δ = facteur stérique
 η = viscosité du système
 T = température d'irradiation

III-1-4 : TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE T_g

L'équation de Doolittle relie la viscosité d'un polymère à sa température de transition vitreuse de la manière suivante:

$$\eta = A \exp \frac{P v_0}{s R (T - T_g + 50)}$$

avec P = pression interne du système
 v_0 = volume occupé
 s = entropie
 R = constante des gaz parfaits

De même, C. Azuma et coll.(79) ont démontré que la vitesse de dimérisation dans un système à groupes pendants cinnamiques est fonction à la fois de sa concentration en groupes cinnamiques

et de sa température de transition vitreuse et ont déduit que cette vitesse décroissait quand la température de transition vitreuse augmentait.

III-1-5 : MIGRATION D'ENERGIE

Le rendement global d'une réaction de dimérisation est le produit de la réactivité moyenne locale avec la probabilité d'excitation d'un site réactif (77). La migration d'énergie dans un polymère augmente la probabilité d'excitation de ce dernier et donc sa photoréactivité globale.

Dans certains polymères, il peut y avoir formation d'excimères. Dans ce cas, l'efficacité de l'irradiation du polymère est fonction de la réactivité des excimères formés (80).

III-2 : PHOTSENSIBILISATION

L'optimisation des caractères intrinsèques au polymère étant acquise, le moyen couramment utilisé pour augmenter sa photosensibilité est l'addition à ce dernier de photosensibilisateurs. Leur effet sur la photoréactivité d'un système se traduit de deux manières:

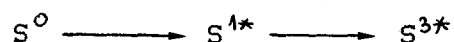
- l'extension du domaine spectral utile pour la photoréticulation via l'absorption d'une partie de la lumière incidente par le sensibilisateur;

- l'augmentation de l'utilisation de l'énergie incidente dans le domaine d'absorption du polymère photosensibilisé.

III-2-1 : SENSIBILISATION PAR TRANSFERT D'ENERGIE D'ETAT TRIPLET

Le transfert d'énergie d'état triplet du sensibilisateur S vers un groupe photoréactif G comprend différentes étapes:

- Absorption de la lumière par le sensibilisateur:



- Transfert d'énergie vers le chromophore:



- Réticulation:



Ce qui se traduit par le diagramme de transfert d'énergie:

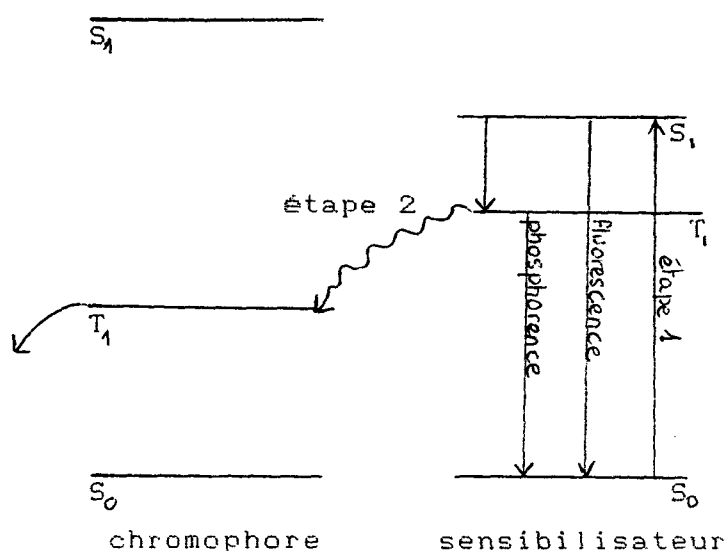


fig.1

Diagramme de transfert d'énergie pour la photosensibilisation d'un groupe photodimérisable.

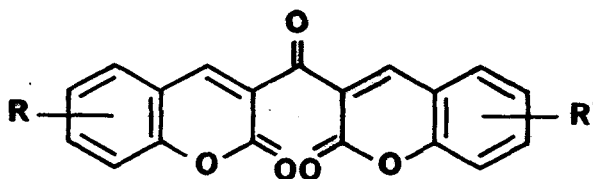
D'une manière générale, un bon sensibilisateur d'état triplet répond à la plupart de ces critères:

- une énergie d'état triplet suffisamment élevée pour rendre possible le transfert d'énergie vers le chromophore; ($E_T(S) > E_T(G)$)
- un gap d'énergie faible entre les niveaux d'énergie S_1 et T_1 , afin d'étendre la réponse spectrale du polymère vers les longueurs d'onde les plus grandes possibles;
- un coefficient d'extinction molaire élevé (supérieur à 10^4) pour assurer une absorption maximale de la lumière incidente par le sensibilisateur qui se trouve à faible concentration dans le polymère;
- un bon rendement de passage intersystème;
- une solubilité suffisante dans le système macromoléculaire.

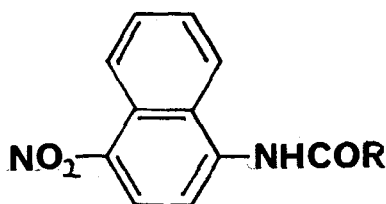
Le phénomène de transfert d'énergie est mis en évidence par l'inhibition de la phosphorescence du sensibilisateur par le chromophore (82) et par comparaison des pourcentages prédits et expérimentaux de trans-stilbène photosensibilisé à l'état photo-stationnaire (83). Dans le cas des cinnamates et dérivés, les sensibilisateurs d'état triplet typiques sont:

- les diarylcétones (20) comme la benzophénone ($E_T=69,8$ kcal/mole, $\phi_{isc}=1$), la cétone de Michler ($E_T=62,9$ kcal/mole, $\phi_{isc}=1$) et la famille des (thio)xanthonés;

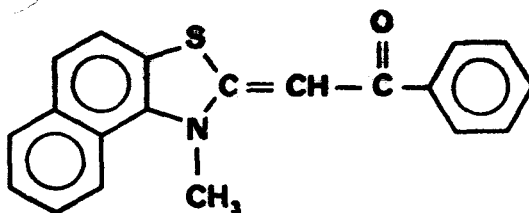
- les 3-cétocoumarines substituées en position 5 ou 7 (84) ($48 < E_T < 60$ kcal/mole, $\phi_{isc} > 0,5$) de formule:



- les composés aromatiques nitrés (81) comme les N-acyl,4-nitro,1-naphtylamines:



- la famille des N-méthyl,2-benzoyl, naphthothiazolines (BN) (85) ($E_T=50$ kcal/mole, $\phi_{isc} > 0,7$)



- certaines molécules comme l'érythrosine ($E_T=42$ kcal/mole) ou l'éosine ($E_T=42$ kcal/mole) qui, par la présence d'atomes lourds comme I ou Br respectivement, subissent de fortes interactions spin-orbites qui autorisent des transitions interdites vers l'état triplet (8).

Le schéma ci-dessous représente la réponse spectrale d'un polycinnamate de vinyle photosensibilisé par divers produits:

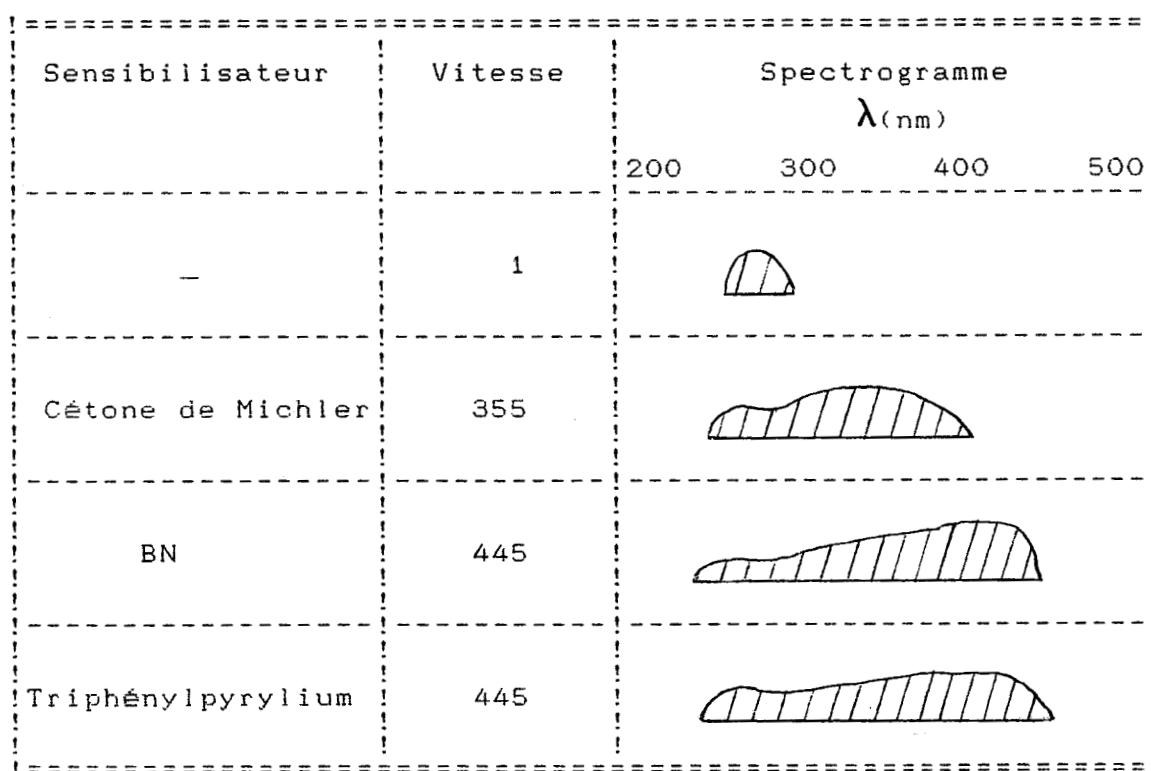


fig.2

L'expérience a montré que les meilleurs photosensibilisateurs sont ceux qui permettent le plus large recouvrement du spectre d'émission de la source lumineuse. De même, il est établi que l'effet de photosensibilisation atteint une limite pour une concentration en sensibilisateur dans le polymère d'environ 10% (1,15), valeur pour laquelle la surface d'un film de polymère est entièrement occupée par un nombre spécifique de couches de molécules de sensibilisateur.

M. Tsuda (15) a relié la photosensibilité S d'un polymère à la concentration C en sensibilisateur qu'il contient par l'équation:

$$S = \frac{k_3}{\alpha} (1 - \exp(-k_4 C))$$

avec k_3 = constante arbitraire
 α = énergie absorbée par le sensibilisateur
 k_4 = coefficient d'absorption du sensibilisateur sur tout le domaine spectral utile.

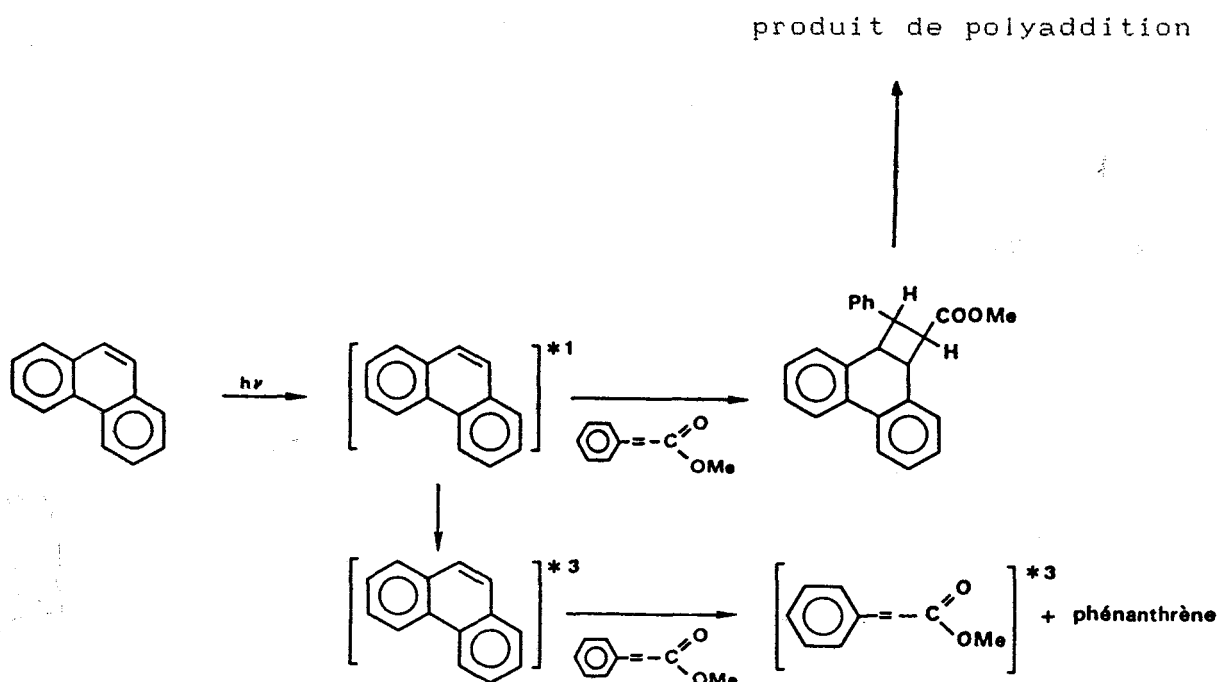
Shankoff et Trozzolo ont constaté que, dans le cas du poly-cinnamate de vinyle, la valeur du rendement quantique de la réaction de photoréticulation due à l'absorption d'énergie par le seul sensibilisateur représente moins de la moitié de celle de la réaction de photoréticulation directe (86). Dans le cas des dérivés du diphénylcyclopropènedicarboxylate, le phénomène est inverse (87). Ceci serait dû au mécanisme de dimérisation des molécules à l'état triplet.

L'effet des photosensibilisateurs d'état triplet est exalté quand ces derniers se trouvent directement fixés sur la chaîne macromoléculaire. En effet, le transfert de l'énergie se fait dans ce cas précis par mode intermoléculaire. Cette manière de procéder évite en plus la migration de petites molécules vers la surface du polymère et assure l'homogénéité du système polymère sensibilisateur. L'un des grands pionniers de la synthèse de ce type de système est T. Nishikubo (88-90) qui a fait la mise au point de polymères à groupes pendants cinnamates et sensibilisateurs, ou à groupes auto-sensibilisés de type cinnamate de nitroaryle.

III-2-2 : AUTRES MODES DE PHOTOSENSIBILISATION

Une distinction est faite entre les sensibilisateurs d'état triplet spécifiques et les sensibilisateurs hydrocarbonés qui subissent ou amorcent différents types de réactions photochimiques. Pour ces sensibilisateurs, le phénomène de transfert d'état triplet existe mais est en général peu important même si la valeur de leur énergie d'état triplet et de leur ϕ_{isc} avaient pu paraître favorables.

Ainsi le phénanthrène subit des réactions d'addition sur le cinnamate de méthyle (32,85):



Il en est de même avec le pyrène (91)

Le cas des sels de (thia)pyrylium est plus complexe. Ils sensibilisent le polycinnamate de vinyle et le polycinnamyldèneacétate de vinyle (92,93) selon le mécanisme de transfert de triplet ci-après:

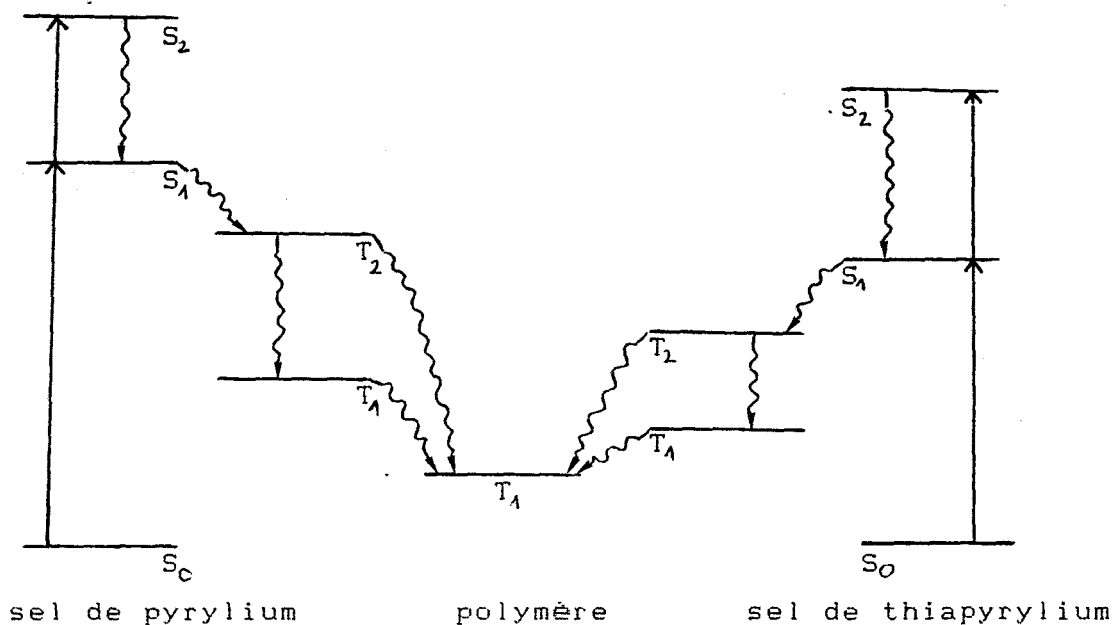


fig.3

Diagramme de transfert d'énergie pour la photosensibilisation du polycinnamate de vinyle par les sels de thiapyrylium

La sensibilisation de la photoisomérisation du stilbène par les sels de (thia)pyrylium (94) ne se fait pourtant pas exclusivement par transfert d'énergie d'état triplet: le ratio trans / cis stilbène est beaucoup plus élevé qu'il ne le devrait, compte tenu de leur ϕ_{isc} . De plus, le fait que ces sels soient d'excellents accepteurs d'électrons et qu'ils présentent des propriétés corrélées de fluorescence retardée (95) et de phosphorescence amènent à penser que la sensibilisation se fait par plusieurs mécanismes différents.

Les sels de (thia)pyrylium sont des photoamorceurs de polymérisation de diènes comme le pipérylène. Ils amorcent aussi la polymérisation du cinnamate d'éthyle et des bis-cinnamates (32). Ceci semble indiquer que les radicaux dérivés des pyryliums induisent la polymérisation et que des réactions de transfert d'électrons à l'état excité ont lieu.

Les phénomènes intervenant lors de la sensibilisation par des sensibilisateurs atypiques sont beaucoup plus obscurs que dans le cas de la sensibilisation par transfert d'état triplet. Ceci tient essentiellement au fait que ces phénomènes dépendent énormément de la structure du sensibilisateur même et de ses différentes propriétés.

Le concept de photosensibilisation met donc en jeu plusieurs phénomènes qui se superposent. Il est difficile pour un sensibilisateur donné de faire la part des différents mécanismes par lesquels il agit. Mais on peut considérer que, quels que soient les processus intervenant, l'augmentation de la vitesse de photo-réticulation est presque entièrement due à l'absorption par le système d'une plus grande quantité d'énergie utile.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-oOo-

- 1) L.M.MINSK, J.G.SMITH, W.P.VAN DEUSEN et J.F.WRIGHT
J. Appl. Polym. Sci., 2(6), 302 (1959)
- 2) E.M.ROBERTSON, W.P.VAN DEUSEN, J.F.WRIGHT
J. Appl. Polym. Sci., 2, 308 (1959)
- 3) P.L.EGERTON, E.PITTS, A.REISER
Macromol., 14, 95 (1981)
- 4) T.NISHIKUKO, T.ICHIJYO, T.TAKAOKA
J. Appl. Polym. Sci., 18, 2009 (1974)
- 5) H.TANAKA, Y.SATO
J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 10, 3279 (1972)
- 6) RUBER, HENSEL, SIMON
Ber., 46, 335 (1913)
- 7) C.W.LEUBNER, C.C.UNRUH
U.S. Patent 3 257 664 (1966)
- 8) H.TANAKA, M.TSUDA, H.NAKANISHI
J. Polym. Sci. : A-1, 10, 1729 (1972)
- 9) REIMER, KELLER
Amer. Chem. J., 50, 157 (1913)
- 10) M.KATO, T.ICHIJYO, K.ISHII, M.HASSEGAWA
J. Polym. Sci. : A-1, 9, 2109 (1971)
- 11) J.L.R.WILLIAMS, D.G.BORDEN
Makromol. Chem., 73, 203 (1964)
- 12) D.G.BORDEN, J.L.R.WILLIAMS
Makromol. Chem., 178, 3035 (1977)
- 13) K.ICHIMURA, T.KOMATSU
J. Polym. Sci. : A, 25, 1475 (1987)
- 14) S.WATANABE, S.HARASHIMA, N.TSUKADA
J. Polym. Sci. : A : Polym. Chem. Ed., 24, 1227 (1986)
- 15) M.TSUDA
J. Polym. Sci. : A-1, 2, 2907 (1964)
- 16) C.C.UNRUH, A.C.SMITH, Jr.
J. Appl. Polym. Sci., 3, 310 (1960)
- 17) C.C.UNRUH
J. Appl. Polym. Sci., 2, 358 (1959)
- 18) R.MERCIER
Thèse de Doctorat, Lille (1985)
- 19) M.TSUDA
J. Polym. Sci. : A-1, 7, 259 (1969)
- 20) G.A.DELZENNE
"Photoresists" in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Suppl. I*, Interscience, New York, N.Y, 1976
- 21) G.A.DELZENNE et U.LARIDON
Proceedings of the 36th International Congree of Ind. Chem. Brussels, 1966 p. 383

- 22) F.A. STUBER, H. ULRICH, D.V. RAO, A.A.R. SAYIGH
J. Appl. Polym. Sci., 13, 2247 (1969)
- 23) W.G. HERKSTROEKER, D.P. SPECHT, S. FARID
J. Photochem., 21, 325 (1983)
- 24) H. BLOCK, A. LEDWITH, A.R. TAYLOR
Polymer, 12 (4), 271 (1971)
- 25) H. KUBOTA, K. KOBAYASHI, Y. OGIWARA
Polym. Photochem., 7, 379 (1986)
- 26) S.F. PAPPAS
UV Curing: Science and Technology Ed.,
Stamford Technology Marketing 1978
- 27) A. LEDWITH
Pure & Appl. Chem., 49, 431 (1977)
- 28) G.A. DELZENNE
Makromol. Chem., 2, 169 (1979)
- 29) V.D. MCGINNISS
Photogr. Sci. Eng., 23, 125 (1979)
- 30) A. REISER
J. Chim. Phys., 77, 469 (1980)
- 31) F.C. DE SCHRYWER
Makromol. Chem., 3, 85 (1979)
- 32) J.L.R. WILLIAMS
Pure & Appl. Chem., 49, 523 (1977)
- 33) W.S. DEFOREST
"Photoresists: Materials and Process",
Mac Graw-Hill Company, New York, N.Y., 1975
- 34) G.E. SCHILDKNECHT
"Allyl Compounds and their polymers", Chap. 11,
Wiley Interscience, New York, N.Y., 1973
- 35) M.N. GILANO and M.A. LIPSON
Tech. Reg. Conf. Soc. Plastic Eng., Mid Hudson Section,
Society of Plastic Engineers, pp 30-32, 1970
- 36) S.G. COHEN, A. PAROLA, G. PARSON Jr.
Chem. Rev., 73(2), 141 (1973)
- 37) V.D. MCGINNIS, D.M. DUSECK
ACS Polimer Preprints, 15(1), 480 (1984)
- 38) R. KUHLMANN, W. SCHNABEL
Polymer, 17, 419 (1976)
- 39) A. MERLIN, D.J. LOUGNOT, J.P. FOUASSIER
Polymer Bull, 2, 847 (1980)
- 40) A. LEDWITH, G. NDAALIO, A.R. TAYLOR
Macromol., 8, 1 (1975)
- 41) G. AMIRZADEH, W. SHNABEL
Makromol. Chem., 182, 2621 (1981)
- 42) A. LEDWITH, M.D. PURBRICK
Polymer 14, 521 (1973)
- 43) N.J. TURRO
"Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, New York 1967,
the Benjamin Cummings Publ. Co Inc., 1978
- 44) M.R. SANDNER, C.L. OSBORN, D.J. TECKER
J. Polym. Sci., 20, 3173 (1972)
- 45) J.P. FOUASSIER
J. de Chimie Physique, 80(4), 339 (1983)

- 46) A. MERLIN, J.P. FOUASSIER
Makromol. Chem., 181, 1307 (1980)
- 47) S.P. PAPPAS
Radiat. Curing 28 (1981)
- 48) A. BORER, R. KIRCHMAYR, G. RIST
Helv. Chim. Acta, 61, 305 (1978)
- 49) G. BERNER, R. KIRCHMAYR, G. RIST
J. Oil. Col. Chem. Assoc., 61, 105 (1978)
- 50) G.A. DELZENNE, V. LARIDON, H. PEETERS
Eur. Polym. J., 6, 933 (1965)
- 51) C. WALLING, M.J. GIBIAN
J. Am. Chem. Soc., 87, 3413 (1965)
- 52) D. SWERN
"Organic peroxides", Vol. II, Wiley-Interscience,
New York, 1971, p.816
- 53) G. OSTER, N.L. YANG
Chem. Rev., 68, 125 (1968)
- 54) F. LOHSE, H. ZWEIFEL
Adv. Polym. Sci., 78, 61 (1986)
- 55) S.I. SCHLESINGER
Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)
- 56) J.V. CRIVELLO
"U.V. Curing, Science and technology", S.P. PAPPAS,
Ed., Marketing Corp., Stamford, Conn., 1978 p.233
- 57) J.V. CRIVELLO, J.H.W. LAM, J.E. MOORE, S.H. SCHROETER
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 3845 (1979)
- 58) A.D. KETLEY, J.H. TSAO
Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc., 19, (2), 656 (1978)
- 59) A.D. KETLEY, J.H. TSAO
J. Radiat. Curing, 6, (2), 22 (1979)
- 60) J.V. CRIVELLO, J.H.W. LAM
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 1047 (1979)
- 61) J.V. CRIVELLO
Brevet U.S. 4 250 311 (1981)
- 62) G.E. GREEN, B.P. STARK, S.A. ZAHIR
J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Sci., C21, 187 (1982)
- 63) A. YAKE, M. TSUDA, K. HONDA, H. TANAKA
J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 24, 1043 (1986)
- 64) K. IWATA, T. HAGIWARA, H. MATSUZAWA
J. Polym. Sci., A: -I, 10, 2379 (1986)
- 65) A. LABLACHE-COMBIER
Actual. Chim., 39, (Janvier-Février 1985)
- 66) J. UCHIDA, E. TAKAHASHI, T. IIZAWA, T. NISHIKUKO
Nipp. Kakagu Kaishi, 1, 65 (1986)
- 67) D.S. SADAFULE, S.S. PANDA
J. Appl. Polym. Sci., 24, 511 (1979)
- 68) M. SIEROCKA, B. LUK., J. PACZKOWSKI, A. ZAKRZEWSKI,
A. WRZYSZCZYNSKI
Polym. Photochem., 4, 207 (1984)
- 69) J. LEWIS
Makromol. Che., Rapid. Commun., 1, 119 (1980)

- 70) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, K. KOBAYASHI
Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 131 (1984)
- 71) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1981)
- 72) A. HAJAJEJ
Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- 73) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, M. YAMADA
J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 19, 177 (1981)
- 74) M.S. RAMAKRISHNA
J. of Polym. Sci. C: Polym. Lett., 24, 105 (1986)
- 75) M. KATO, M. HASEGAWA, T. ICHIJO
Polym. Lett., 8, 263 (1970)
- 76) M.D. COHEN, G.M.J. SCHMIDT
J. Chem. Soc. 1996 (1964)
- 77) A. REISER, P.L. EGERTON
Photogr. Sci. Eng., 23 (3), 144 (1979)
- 78) K. HORIE, I. MITA
Macromolecules, 11, 1175 (1978)
- 79) C. AZUMA, K. SANUI, N. OGATA
J. Appl. Polym. Sci., 27, 2065 (1982)
- 80) P.L. EGERTON, J. TRIGG, E.M. HYDE, A. REISER
Macromolecules, 14, 100 (1981)
- 81) M. TSUDA
J. Polym. Sci., B2, 1143 (1964)
- 82) H.G. CURME, R.C. NATALIE, D.J. KELLEY
J. Phys. Chem., 71, 767 (1957)
- 83) G.S. HAMMOND, J. SALTIEL, A.A. LAMOLA, N.J. TURRO,
J.S. BRADSHAW, D.O. COWAN, R. COUNSELL, V. VOGO, C. DALTON
J. Am. Chem. Soc. 86, 3197 (1964)
- 84) D.P. SPECHT, P.A. MARTIC, S. FARID
Tetrahedron, 38(9), 1203 (1982)
- 85) S. FARID et Coll.
Pure & Appl. Chem., 51, 241 (1979)
- 86) T.A. SHANKOFF, A.M. TROZZOLO
Photogr. Sci. Eng., 19, 173 (1975)
- 87) C.D. DE BOER, D.H. WADSWORTH, W.C. PERKINS
J. Am. Chem. Soc., 95, 861 (1973)
- 88) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, K. TSUSCHIYA
Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 377 (1982)
- 89) T. NISHIKUBO, J. UCHIDA, E. TAKAHASHI, T. IIZAWA
Makromol. Chem., 186, 1555 (1985)
- 90) T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, E. TAKAHASHI, F. NONO
Macromolecules, 18, 2131 (1985)
- 91) A. POLLET
Travaux non publiés
- 92) A. MISTR, M. VAVIA, J. SKOUPY, R. ZAHRADRIK
Collec. Czechoslov. Chem. Commun., 37, 1520 (1972)
- 93) A. MISTR, R. ZAHRADRIK
Collec. Czechoslov. Chem. Commun., 38, 1668 (1973)
- 94) R. SEARLE, J.L.R. WILLIAMS, D.E. DEMEYER, J.C. DOTY
Chem. Commun., 1165 (1967)

- 95) V. WINTGENS, J. POULIQUEN, J. KOSSANYI
Polym. Photochem., 6, 1 (1985)
- 96) W. SCHNABEL, T. SUMIYOSHI
"New Trends in the Photochemistry of Polymers",
Elsevier Applied Science Publishers p.69, 1985
- 97) C.H. BAMFORD
"New Trends in the Photochemistry of Polymers",
Elsevier Applied Science Publishers p.129, 1985
- 98) M.P. STEVENS
"Ultraviolet Light induced reactions in Polymers"
ACS Symposium Series, American Chemical Society
Washington D.C. 1976 p.65

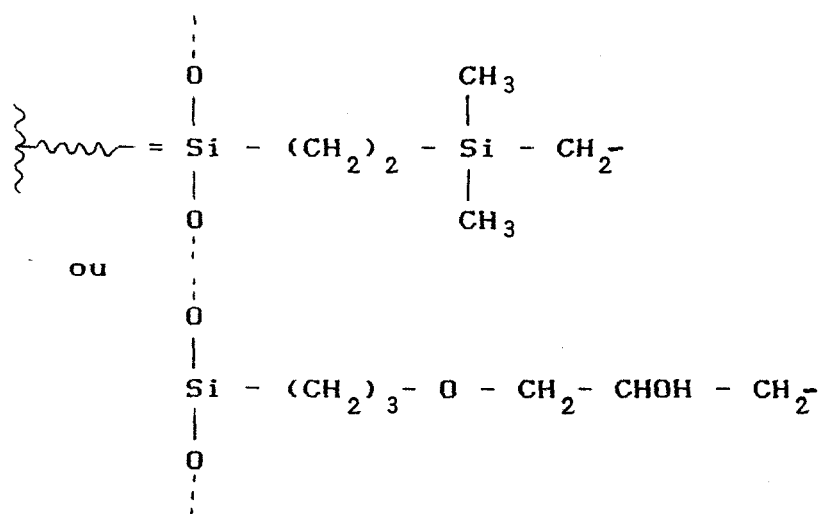
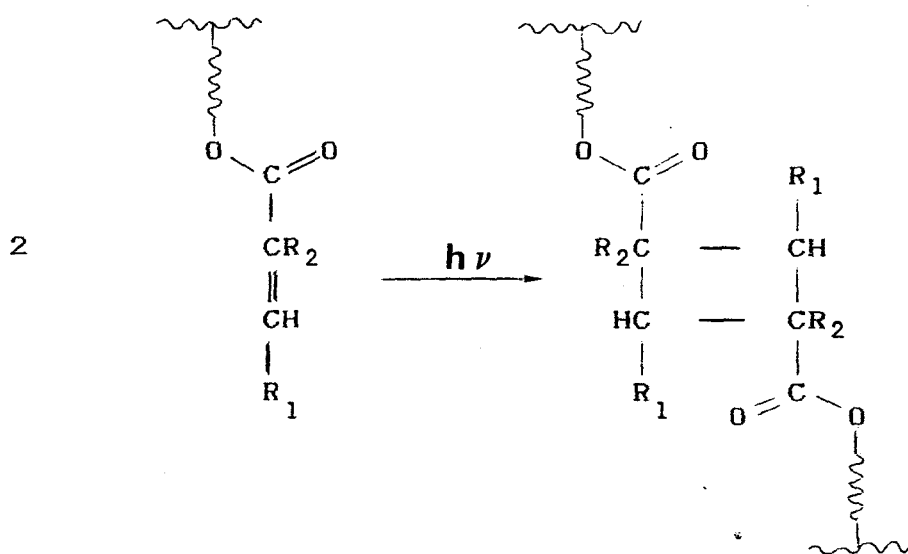
PHOTORETICULATION

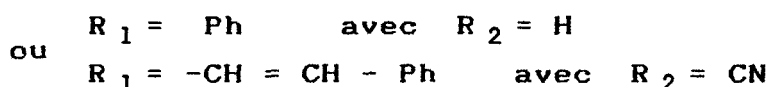
PHOTODIMERISATION

INTRODUCTION

Dans cette partie va être examinée la photoréactivité de différents polysiloxanes à groupes pendants photodimérisables. La photoréticulation de ces polymères est donc obtenue grâce à des groupes photosensibles qui, par absorption de radiations UV, subissent des réactions de cycloaddition [2+2], créant ainsi des pontages entre chaînes polymériques.

Les esters cinnamiques et cyanocinnamylidèneacétiques que nous utilisons comme groupes photosensibles subissent la réaction de dimérisation au niveau de la double liaison en α du carbonyle:





Ainsi, il y a création de ponts cyclobutanes responsables de la réticulation des polymères et donc de leur insolubilisation.

La photosensibilité des polymères peut être étudiée de plusieurs manières. Nous avons choisi deux méthodes:

- la méthode du test de photosensibilité type photorésist
- le suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible.

Ces deux techniques constituent autant de démarches différentes permettant de décrire le comportement des polymère soumis à une irradiation. Néanmoins, la combinaison des renseignements fournis par chacune d'entre elles permet de mieux approcher les phénomènes mis en jeu.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons étudier d'une part:

- la photoréactivité de polysiloxanes à groupes pendants cinnamiques (AC) ou cyanocinnamylidèneacétiques (ACCA)

et d'autre part:

- la photoréactivité de polysiloxanes de même type que ci-dessus mis en présence de photosensibilisateurs.

I - TECHNIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE PHOTOCHEMIQUE

I-1 : APPAREILLAGE D'IRRADIATION UV

I-1-1 : MONTAGES OPTIQUES

Deux montages sur bancs optiques ont été utilisés :

- Le premier montage, (I), est horizontal et est équipé d'une lampe Hanovia au Xénon et d'un monochromateur.

Il pourra donc être utilisé aussi bien pour l'exposition en lumière monochromatique que pour l'exposition en lumière polychromatique.

- Le second montage, (II), est vertical. Il est équipé d'une lampe SP 500 Philips et est utilisé pour l'exposition en lumière polychromatique.

I-1-1-1 : Montage (I) fig.5:

Ce montage, commercialisé par la société Cunow, est équipé d'une lampe au Xénon Hanovia L5430000 - 900W dont le spectre d'émission se caractérise par un fond continu intense (fig.4).

Un monochromateur (SCHOEFFEL) peut être adapté au montage, permettant ainsi de travailler en lumière monochromatique.

La puissance du faisceau lumineux émis par la lampe peut être réglée à des valeurs choisies au départ. Cela permet de reproduire des conditions expérimentales identiques.

La lampe est positionnée sur une plaque métallique épaisse sur laquelle sont fixés deux rails parallèles portant le monochromateur. L'alignement optique du montage a été obtenu en utilisant un laser d'alignement (3).

Un filtre à eau distillée [5] permet d'éliminer le rayonnement IR inutile pour la réticulation et de protéger le monochromateur [6].

Un ventilateur [3] assure le refroidissement de la lampe, le manche d'aération [4] l'évacuation de l'ozone formé.

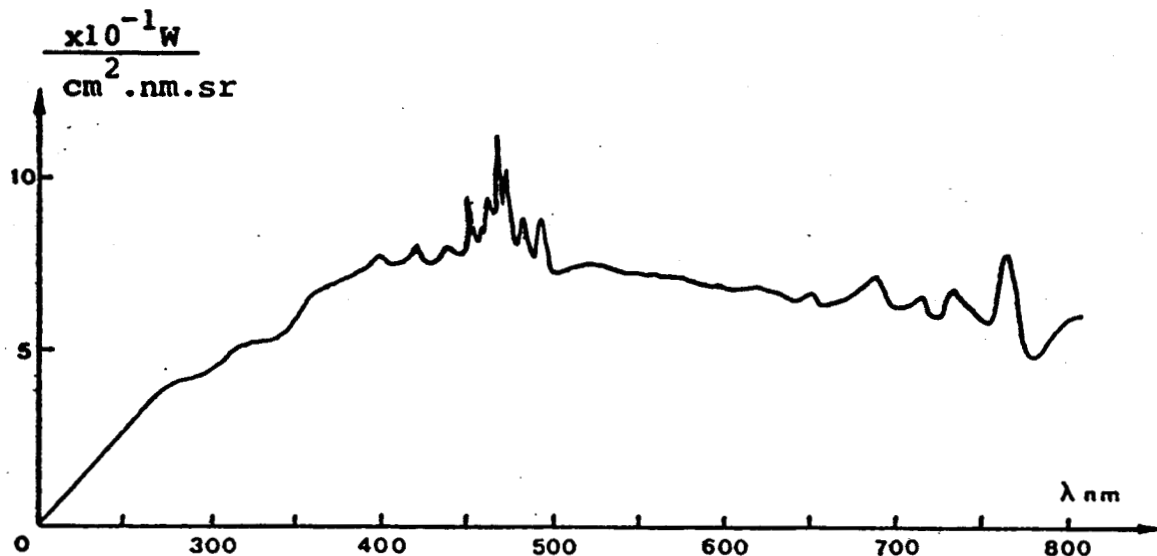


Figure 4

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

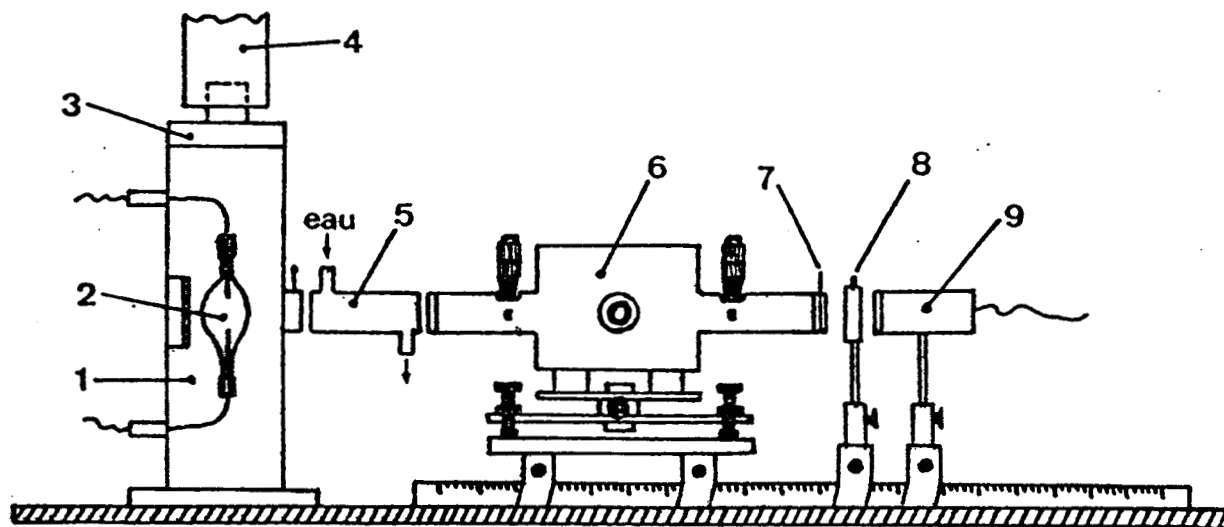


Figure 5

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

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



Dans le cas où l'on travaille en lumière polychromatique, le faisceau émis par la lampe est défléchi grâce à un miroir oblique que l'on met à la place du filtre à eau. L'échantillon à irradier reçoit la totalité de l'énergie lumineuse provenant de la source.

I-1-1-2 : Montage (II) fig.6a:

Ce montage vertical est équipé d'une lampe à vapeur de mercure haute pression de marque SP 500 Philips, refroidie par eau. Sa puissance est de 500W. Elle se caractérise par un fond continu peu intense et une série de raies dont les plus intenses se situent dans le visible. L'émission dans le domaine UV est constituée de quelques raies assez faibles (fig.6b).

Le montage optique est conçu de façon à obtenir un faisceau de lumière parallèle par l'intermédiaire de deux lentilles en quartz notées L_1 et L_2 .

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

I-1-2 : APPAREILS DE MESURE D'ECLAIREMENT

Ils permettent de mesurer l'éclairement énergétique reçu par l'échantillon et correspondant à l'énergie reçue par unité de surface et de temps.

Nous en utilisons deux suivant le montage d'exposition utilisé:

- un radiophotomètre utilisable en lumière monochromatique (montage (I))
- une thermopile (montage (II)).

I-1-2-1 : Caractéristiques du radiophotomètre

Il est équipé d'un détecteur à semi-conducteur qui fonctionne sur le principe de l'absorption de photons par ce dernier. Absorption qui crée des charges mobiles et donne naissance à un courant électrique.

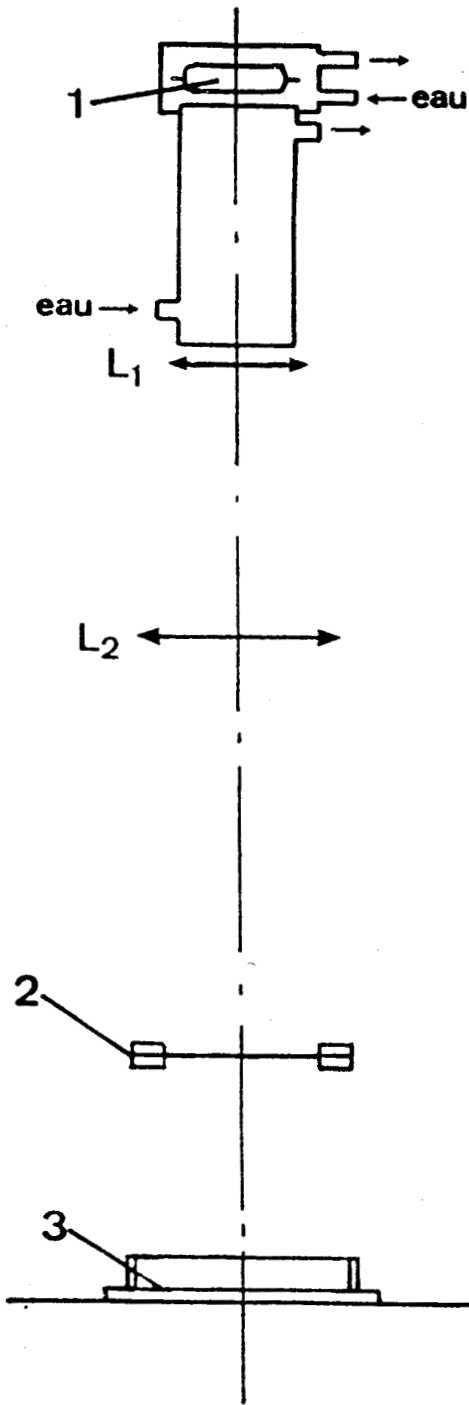


Figure 6a

Montage optique II réalisé
partir de la lampe SP 500

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

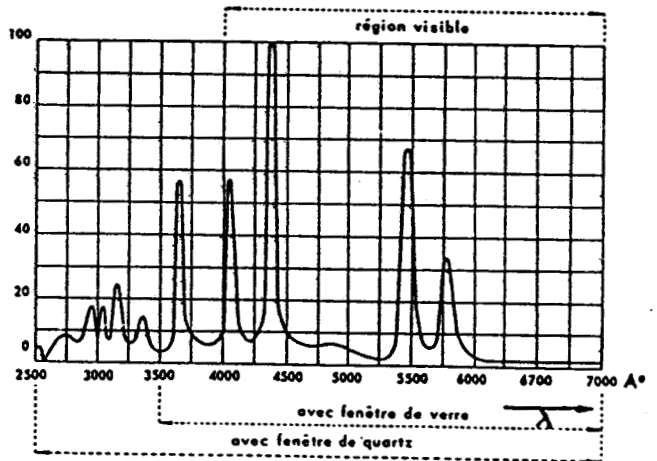


Figure 6b

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

Le radiomètre-photomètre Alphamétrics 1010 que nous utilisons est couplé à un détecteur Alphamétrics au silicium P 1100 dont le domaine d'utilisation varie de 200 à 1100nm.

I-1-2-2 : Caractéristiques de la thermopile

Elle transforme l'énergie lumineuse qu'elle reçoit en chaleur et donne en signal de sortie sur un millivoltmètre une différence de potentiel.

La thermopile Kipp et Zonen permet la mesure d'éclairement allant jusqu'à $0,15W/cm^2$ et ne peut donc être utilisé en lumière polychromatique sur le montage "I" utilisé.

Sa fenêtre en quartz infrasil permet des mesures d'éclairement de 250 à 3500 nm.

I-2 : DESCRIPTION DES METHODES UTILISEES

I-2-1 : METHODE DU TEST DE PHOTOSENSIBILITE TYPE PHOTORESIST

I-2-1-1 : Principe de la méthode

Un film mince de polymère photosensible est exposé à la lumière par un système de cache. Le polymère exposé réticule et devient insoluble dès qu'il a reçu suffisamment d'énergie lumineuse. Le film est alors lavé avec un solvant du polymère, non-solvant du système réticulé. La partie de film ayant réticulé peut alors être visualisée de différentes manières.

On définit ensuite la photosensibilité S du polymère par la formule suivante:

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

où K = constante arbitraire à laquelle on attribue généralement la valeur 1

I = éclairement énergétique reçu par le polymère et mesuré à l'aide d'un radiomètre-photomètre (lumière monochromatique) ou de la thermopile (lumière polychromatique). I est exprimé en $watt/cm^2$.

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

Dans le cas où le rayonnement est monochromatique, et à condition que l'on se place au maximum d'absorption du polymère photosensible, la valeur S calculée est une grandeur véritablement caractéristique du polymère considéré.

*Dans le cas où le rayonnement est polychromatique, l'énergie mesurée n'est pas totalement utile à la photoréticulation et la valeur calculée de S s'en trouve diminuée. L'on peut, toutefois, ainsi définir une valeur de S dite photosensibilité "pratique" (puisqu'analogue à celle mesurée industriellement) qui, elle, dépend de la source lumineuse utilisée.

Cette méthode, en outre, nous permet grâce à la détermination de la photosensibilité d'un polymère à différentes longueurs d'ondes, d'établir le sensitogramme de ce dernier.

I-2-1-2 : Application de la méthode

a) Film de polymère

Le dépôt du film se fait à l'aide d'une table à rainures et d'un filmographe Braive. Le support du film est constitué par une feuille polyester sur laquelle est déposée par évaporation sous vide une fine couche de bismuth métallique (quelques centaines d'Å).

Le support est plaqué sous vide sur la table. Une solution de polymère ($50 \text{ mg}/2 \text{ cm}^3$) dans un solvant volatil est déposée et étirée sur toute la surface du support ($18 \times 20 \text{ cm}^2$) à l'aide d'un filmographe de $50 \mu\text{m}$.

Après évaporation du solvant, on obtient un film uniforme de polymère de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

b) Mise en oeuvre

Le test comprend trois étapes (fig.8):

- l'exposition: une bande de film est placée dans un système de cache à glissière qui permet d'irradier successivement des plages circulaires de film de 1 cm^2 de surface.

- le développement : le film est lavé dans un solvant du polymère qui élimine toutes les parties non réticulées et laisse sur le support le polymère insolubilisé.

- la visualisation ou gravure: après séchage, la bande est trempée dans une solution aqueuse de chlorure ferrique à 300g/l. Si le polymère est suffisamment réticulé, il protège le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et une pastille brillante apparaît alors. Dans le cas contraire, elle est imparfaite ou inexistante.

Dans notre cas les conditions opératoires sont les suivantes:

- solvant d'étalement = éther
- solvant de développement = toluène

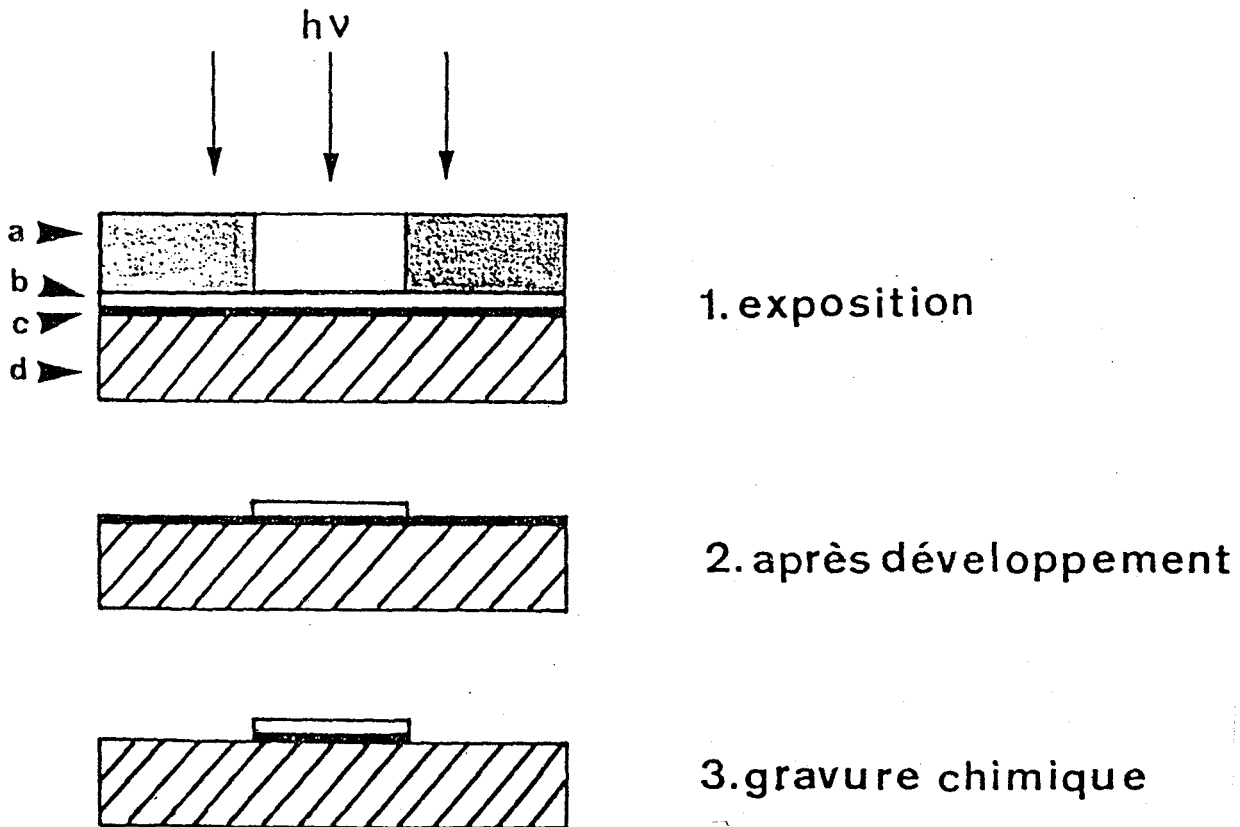


fig.7

Test de photosensibilité utilisé pour les photorésist (type négatif) a-cache lumière; b-polymère photosensible; c-couche de bismuth; d-support (polyester)

I-2-2 : METHODES SPECTROSCOPIQUES

I-2-2-1 : Spectroscopie IR

L'évolution du spectre IR d'un film de polymère photosensible irradié permet de suivre au cours du temps le changement, au niveau de diverses fonctions (double liaison, carbonyle,...) intervenant lors d'une réaction photochimique.

Pour cela, un film de polymère est déposé sur une pastille de KBr ou NaCl transparente en infra-rouge. Le film est ensuite irradié sur l'un des montages optiques précédents.

Les spectrophotomètres utilisés sont le Perkin Elmer 257 et le Perkin Elmer 882.

I-2-2-2 : Spectroscopie U.V

Un film de polymère est maintenu entre deux lames de quartz suprasil. L'épaisseur du film est ajustée de manière à avoir une densité optique initiale voisine de 1.

L'étude de l'évolution du spectre UV se fait en enregistrant les spectres d'un film au cours de sa photoréticulation pour des temps d'exposition croissants. La variation des spectres d'absorption peut être traitée à partir de la relation suivante:

$$\tau_r = \frac{D_o - D_t}{D_o - D_r} \times 100$$

où τ_r = taux de conversion des groupes photosensibles en dimères

D_o = densité optique initiale

D_t = densité optique de temps t

D_r = densité optique correspondant à l'absorption résiduelle.

La mesure se fait en général au maximum d'absorption du polymère.

Le spectrophotomètre utilisé est le Cary 219.

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

II : PHOTOREACTIVITE DE POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS CINNAMIQ- UES ET CYANOCINNAMYLIDENEACETIQUES

Dans le cas de ces groupes photosensibles, la réaction de photodimérisation conduit à des ponts cyclobutanes dont l'apparition coïncide avec la disparition de doubles liaisons des chromophores.

L'avancement de cette réaction peut être suivi en spectroscopie UV-Visible par la diminution de l'absorbance correspondant aux chromophores impliqués dans le processus.

C'est cette technique qui nous a servi à étudier la photoréactivité de nos polymères en procédant ainsi:

Un film de polymère, dont l'épaisseur est ajustée de telle manière que sa densité optique initiale soit voisine de 1, est déposé entre deux plaques de quartz suprasil. L'évolution de la photoréaction est observée grâce aux spectres UV-Visible du film relevés pour des temps d'irradiation croissants.

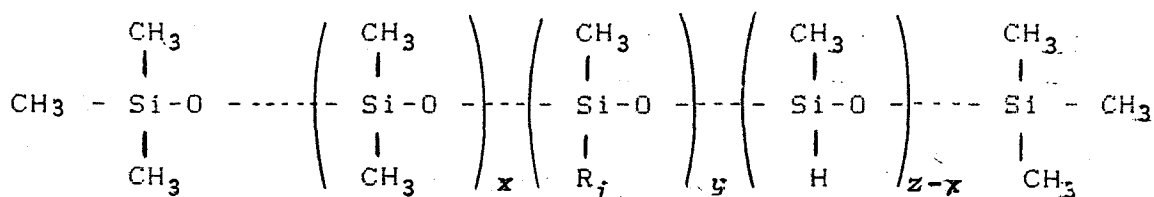
Cette étude se divise en deux parties :

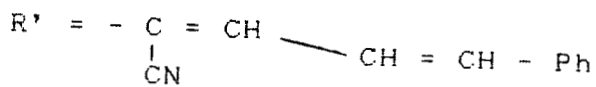
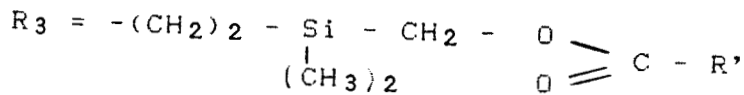
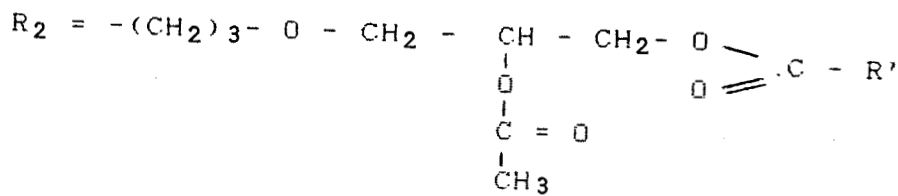
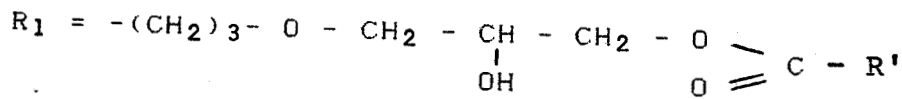
- photoréactivité des polysiloxanes à groupes pendants cyanocinnamylidèneacétiques (ACCA)
- photoréactivité des polysiloxanes à groupes pendants cinnamiques (AC) qui constituent un cas plus complexe.

II-1 : POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS ACCA

II-1-1 : POLYMERES UTILISES

Ils ont pour formule générale:





où $y < z$

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Polymère	R_i	$y/(y+z)$ (%)	DP_n	$\eta(25^\circ\text{C})$ (Pa.s)	Aspect	ϵ ($\text{ml.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
P_{ACCA}^I	R_3	4	273	20	pâteux	17400
P_{ACCA}^{II}	R_3	11	236	-	cireux	40000
P_{ACCA}^{III}	R_2	6,5	241	9,1	pâteux	23810
P_{ACCA}^{IV}	R_2	9,5	129	6,9	pâteux	35190
P_{ACCA}^V	R_1	14,2	33	-	gomme	45340
P_{ACCA}^{VI}	R_2	14,2	33	4,2	liquide	50870



Tableau 1

La synthèse de P_{ACCA}^I et P_{ACCA}^{II} est décrite dans le chapitre suivant. Celle des polymères P_{ACCA}^{III} à P_{ACCA}^{VI} qui ont déjà fait l'objet d'une étude antérieure (6) est décrite dans un autre ouvrage.

II-1-2 : METHODES UTILISEES

- P_{ACCA}^I et P_{ACCA}^{II} ont été irradiés en lumière polychromatique en films de densité optique initiale voisine de 1. Le montage optique utilisé pour l'irradiation est le banc horizontal avec la lampe Hanovia 900 W fonctionnant sous 40 A comme source lumineuse.

Les polysiloxanes P_{ACCA}^{III} à P_{ACCA}^{VI} ont été irradiés en lumière monochromatique en films de densité optique initiale voisine de 2. Le même appareillage que ci-dessus, équipé du monochromateur Schoeffel, est utilisé (Cette deuxième série a fait l'objet d'une étude spectroscopique antérieure (6) ($I = 2,13 \text{ mW/cm}^2$).

Les spectres IR ont été pris sur un Perkin Elmer 882.

Les spectres UV-Visible ont été relevés sur un Cary 219.

II-1-3 : ALLURE DES COURBES SPECTRALES

II-1-3-1 : IR

Les spectres IR pris avant et après irradiation montrent une nette diminution de l'intensité des bandes (C=C) situées à 1610 et 1580 cm^{-1} ainsi que la déconjugaison de l'ester dont la bande d'absorption est déplacée à 1740 cm^{-1} .

II-1-3-2 : UV-Visible

Les spectres montrent l'existence d'un point isobestique situé à 278 nm indiquant la présence d'un équilibre dynamique entre deux espèces photoréactives; en l'occurrence les groupes photosensibles ($\lambda = 345 \text{ nm}$) et les cyclobutanes (portant un résidu styryl) correspondants ($\lambda = 255 \text{ nm}$) (10). La réaction d'isomérisation est donc absente dans ce type de polymère.

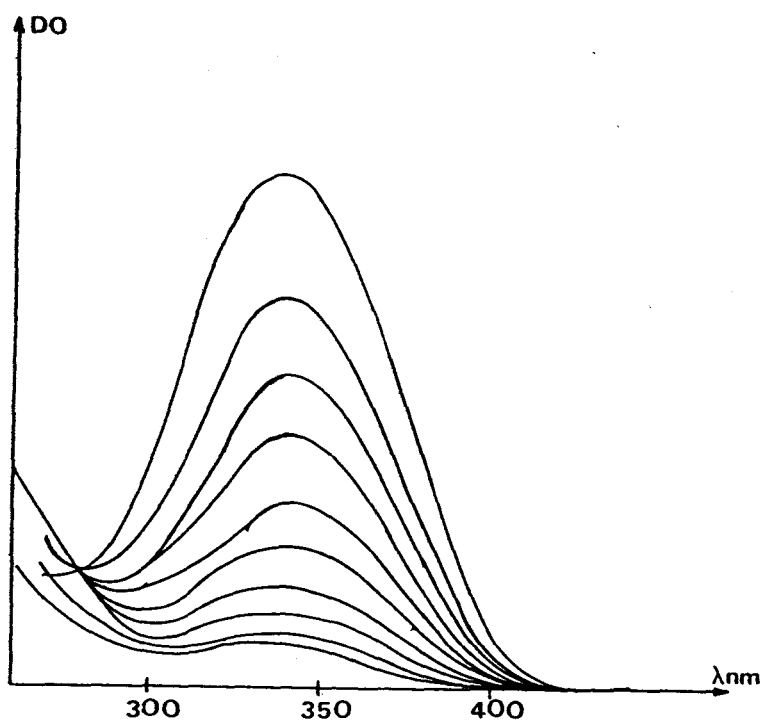


fig.8

Evolution du spectre UV de PVIACCA en fonction du temps d'irradiation ($I = 2,13 \text{ mW/cm}^2$ à 345 nm).

On peut voir sur certains spectres qu'il y a perte du point isobestique pour des temps d'irradiation correspondant en général à des taux de conversion de la réaction de dimérisation supérieurs à 85%. Ce qui indiquerait la superposition d'autre(s) mécanisme(s) de disparition des monomères. Nous avons par ailleurs constaté que la réversibilité de la réaction de photodimérisation normalement observée en irradiant le polymère à 255 nm et mise en évidence dans les polysiloxanes (7) se perd alors rapidement si l'on continue à irradier le système.

II-1-4 : RESULTATS

Les variations de densité optique au maximum d'absorption du polymère en fonction du temps d'exposition permettent d'évaluer la vitesse de disparition des chromophores.

On définit un taux de conversion décrivant l'avancement de la réaction. Ce taux est calculé comme suit:

$$\tau_r = (D_o - D_t) / D_o$$

avec D_t = densité optique (DO) au temps t)
 D_o = " " initiale) corrigés de la DO résiduelle

II-1-4-1 : Evolution du taux de conversion

Deux réseaux de courbes illustrant la variation du taux de conversion des chromophores en fonction du temps et du mode d'irradiation ont pu être tracés (fig. 9 et 10).

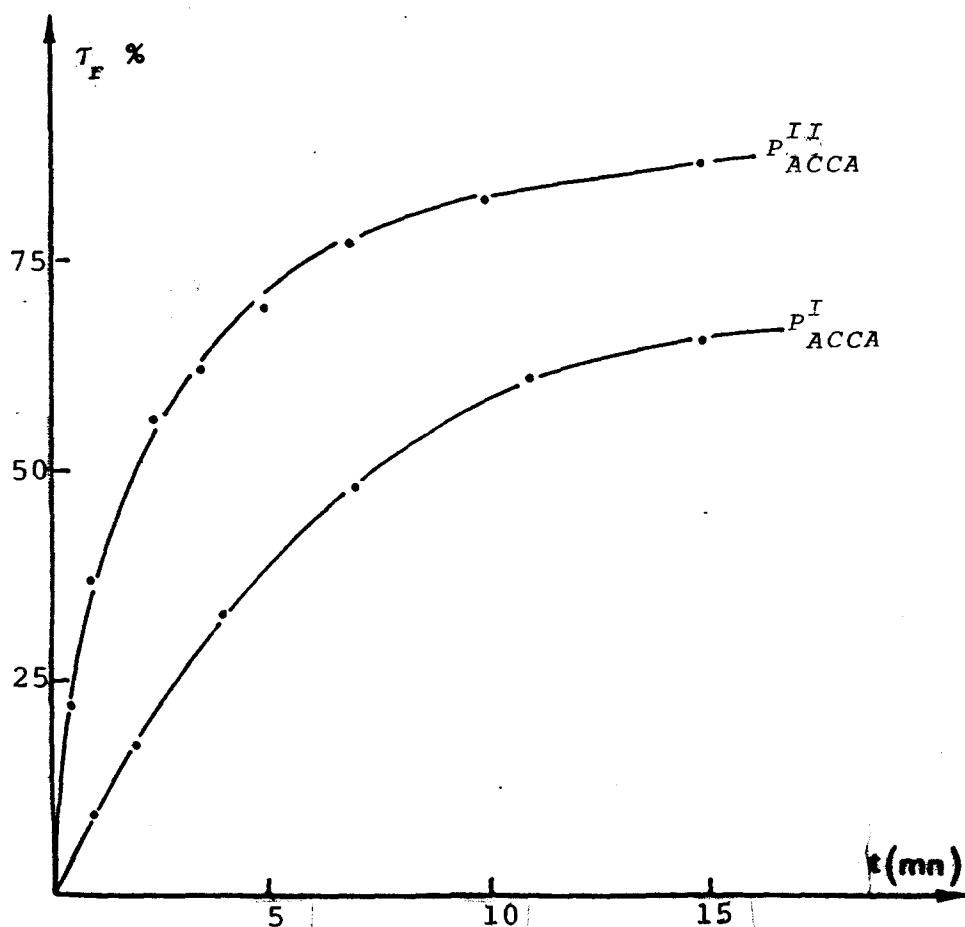


fig.9

Evolution des τ_r en fonction du temps d'irradiation pour les polymères P^I_{ACCA} et P^{II}_{ACCA} . (Lampe au Xe Hanovia 900W sous 40A).

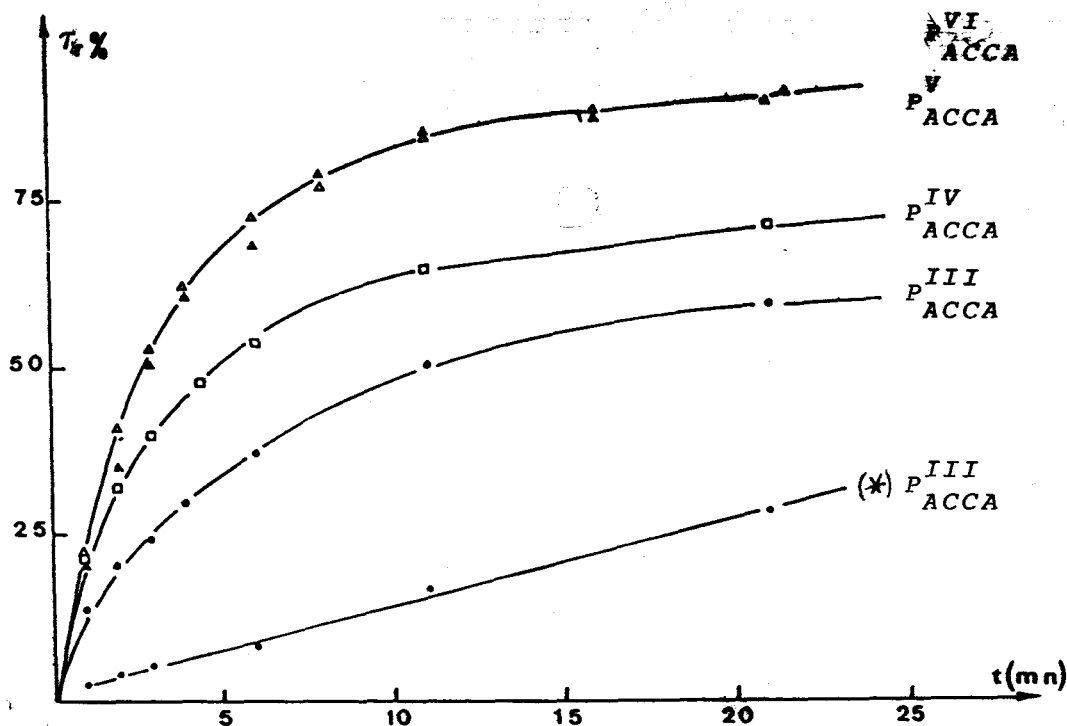


fig.10

Evolution de T_r en fonction du temps d'irradiation pour les polymères P^{III}_{ACCA} à P^{VI}_{ACCA} (Lampe au Xe Hanovia 900W $I=2,13\text{mW/cm}^2$ à 345nm)

L'allure des courbes obtenues dans les deux cas est sensiblement la même, excepté dans le cas du polymère P^{III}_{ACCA} irradié après avoir été chauffé à 60°C pendant quelques secondes. (*)

Les taux de conversion atteints sont élevés et le sont d'autant plus vite que le taux de fonctionnalisation des polymères augmente.

Il est à noter que les courbes des polymères P^V_{ACCA} et P^{VI}_{ACCA} ayant un même taux de fonctionnalisation mais des viscosités différentes sont pratiquement superposées.

II-1-4-2 : Traitement cinétique (5)

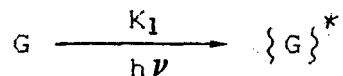
a) Schéma proposé

En admettant que la dimérisation [2+2] soit la photoréaction qui a lieu lors de l'irradiation des polymères, nous pouvons écrire:

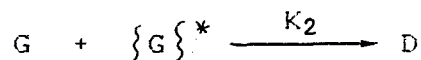
G = groupe cyanocinnamylidèneacétique

D = dimère correspondant

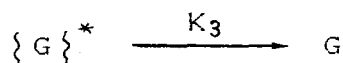
Excitation:



Dimérisation :



Désactivation:



En considérant $\{G\}^*$ à l'état photostationnaire, nous pouvons écrire:

$$[\{G\}^*] = \frac{K_1 (G)}{K_2 [G] + K_3} \quad (1)$$

La variation de la concentration en monomères étant deux fois plus rapides que celle de la concentration en dimères, nous avons:

$$\begin{aligned} - \frac{d [G]}{dt} &= K_1 [G] + K_2 [G] [\{G\}^*] - K_3 [G] \\ &= 2 \frac{d [D]}{dt} \end{aligned} \quad (2)$$

La vitesse de la réaction d'excitation peut être formulée comme suit:

$$K_1 [G] = \frac{\alpha I_{abs}}{l} \quad (3)$$

avec $\alpha = (6,023 \cdot 10^{23} h\nu)$ où h = constante de Planck

ν = fréquence

I_{abs} = énergie lumineuse absorbée

l = épaisseur du film de polymère

En remplaçant $k_1 G$ dans l'équation (2), nous obtenons:

$$-\frac{d[G]}{dt} = \alpha I_{abs} \frac{K_2}{K_3} [G] \quad (4)$$

I_{abs} est donné par la loi de Beer-Lambert:

$$I_{abs} = I_0 (1 - 10^{-\epsilon [G]_0 l}) \frac{[G]}{[G]_0} I_0 (1 - 10^{-\epsilon [G]_0 l}) \quad (5)$$

A partir de l'équation (4), nous avons donc:

$$-\frac{d[G]}{dt} = \alpha I_0 \frac{K_2}{K_3} \left(\frac{1 - 10^{-\epsilon [G]_0 l}}{[G]_0} \right) [G]^2 \quad (6)$$

en posant

$$K (I_0, [G]_0, l) = \alpha I_0 \frac{K_2}{K_3} (1 - 10^{-\epsilon [G]_0 l}) ([G]_0)^{-1} \quad (7)$$

(6) devient:

$$-\frac{d[G]}{dt} = K (I_0, [G]_0, l) [G]^2 \quad (8)$$

d'où

$$\frac{1}{[G]} - \frac{1}{[G]_0} = K (I_0, [G]_0, l) t \quad (9)$$

L'équation (9) décrivant la disparition des monomères correspond donc à une cinétique du second ordre où la constante de vitesse K est liée à plusieurs facteurs différents:

- l'intensité lumineuse
- la concentration initiale des groupes photosensibles dans l'échantillon
- l'épaisseur du film irradié
- le rapport des constantes de vitesse de dimérisation et de désactivation K_2 / K_3 .

b) Représentation du schéma cinétique proposé

Les valeurs expérimentales de densités optiques des films de polymère en fonction du temps d'irradiation nous ont permis de tracer les variations de l'équation $1/D - 1/D_0$ en fonction du temps d'irradiation de chaque polymère et donc de vérifier la validité du schéma cinétique proposé.

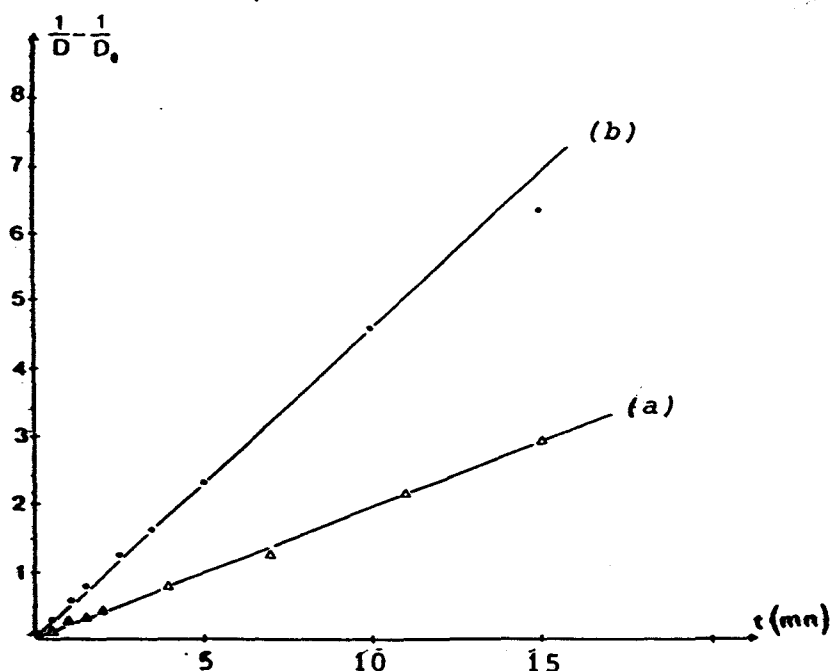


fig. 11

Représentation du schéma cinétique du 2^{ème} ordre suivi lors de la photoréticulation de (a) P_{ACCA}^I et (b) P_{ACCA}^u (Lumière polychromatique - lampe Hanovia 900W sous 40A)

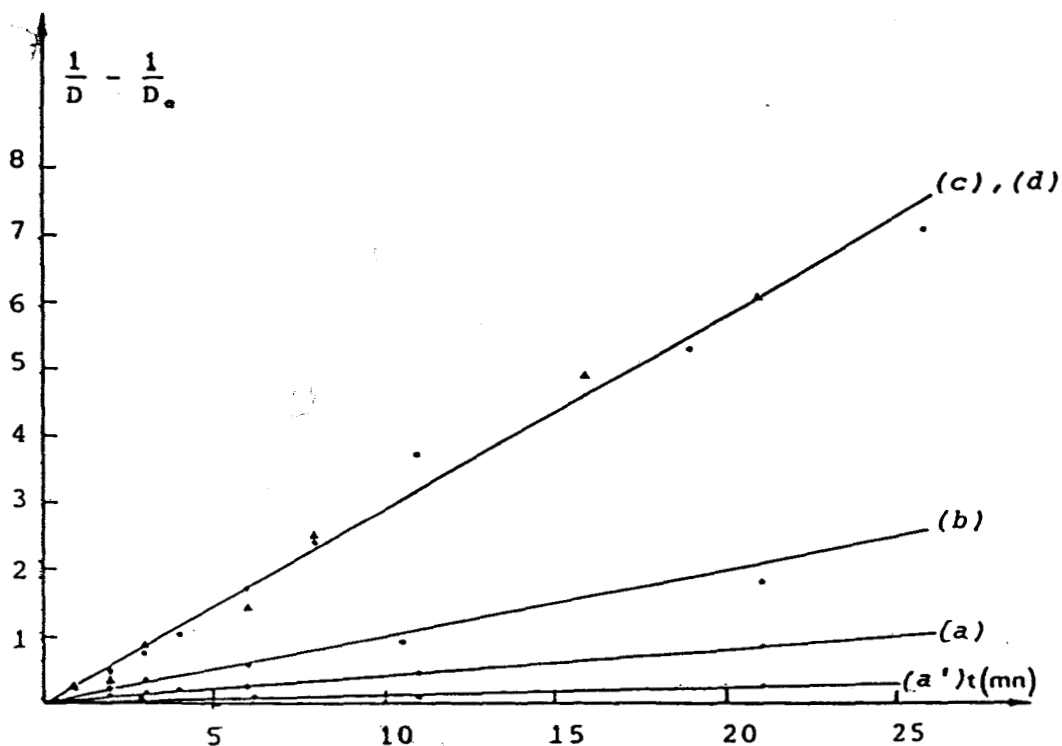


fig.12

Représentation du schéma cinétique du 2ème ordre suivi lors de la photoréticulation de (a) P_{ACCA}^{III} , (b) P_{ACCA}^{IV} , (c) P_{ACCA}^{V} , (d) P_{ACCA}^{VI} , (a') P_{ACCA}^{VII} préalablement chauffé à 60°C

Les droites obtenues confirment l'hypothèse d'une cinétique bimoléculaire simple.

A partir de ces droites, on peut déduire pour chaque polymère une constante de vitesse K_{obs} telle que:

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = K_{obs} t \quad (10)$$

K_{obs} peut être reliée à la constante K relative aux variations de la concentration du milieu par la relation:

$$\frac{K}{\epsilon l} = K_{obs}$$

ce qui donne:

$$(\epsilon I)^{-1} \alpha I \frac{K_2}{K_3} \left(\frac{1 - 10^{\epsilon[G] \cdot l}}{[G] \cdot l} \right) = K_{obs}$$

équation à partir de laquelle nous pouvons calculer le rapport

$$\alpha I_0 \frac{K_2}{K_3} = K_{obs} l \left(\frac{D_0}{1 - 10^{-D_0}} \right) \quad (12)$$

qui donne une idée de l'importance du processus de dimérisation par rapport à la réaction de désactivation.

Nous avons ainsi obtenu le tableau suivant:

Energie lumineuse	Polymère	y/(y+z) (%)	C · 10 ³ moles/g	D ₀	K _{obs} mn ⁻¹	α I ₀ $\frac{K_2}{K_3}$ mole/(cm ² mn ⁻¹)
polychr.	P ^I ACCA	4	0,47	0,94	0,193	9,7
	P ^{II} ACCA	11	1,05	1,16	0,460	15,1
monochr.	P ^{III} ACCA	6,5	0,69	2,30	0,043	8,4
	P ^{IV} ACCA	9,5	0,92	2,00	0,100	11,2
	P ^V ACCA	14,2	1,15	1,56	0,288	15,9

Tableau 2

Photoreactivité des polysiloxanes P^I_{ACCA} à P^V_{ACCA}



La constante de vitesse de dimérisation est naturellement liée aux caractéristiques (énergie et spectre d'émission) de la source utilisée. Elle est, par conséquent, plus élevée dans le cas de films irradiés en lumière polychromatique car la quantité d'énergie lumineuse utile absorbée par le système est plus grande.

On constate d'autre part qu'elle varie d'un polymère à l'autre et dans le même sens que le taux de fonctionnalisation de ce dernier.

II-1-5 : DISCUSSION

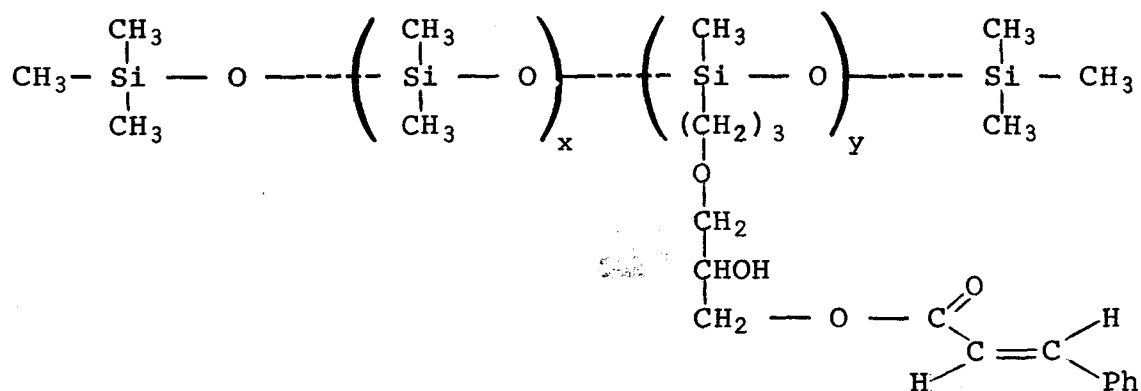
La viscosité macroscopique d'un polysiloxane semble n'avoir pas d'influence sur sa vitesse de dimérisation, comme le montrent les mesures effectuées sur les polymères P^V_{ACCA} et P^{VI}_{ACCA}. Par contre, la longueur des chaînes et leur flexibilité peuvent jouer un certain rôle.

En effet, la mobilité des groupes pendants en milieu polysiloxane, plus élevée à température ambiante qu'en milieu hydrocarboné amorphe, contrôle avec la concentration des espèces la probabilité des chocs efficaces. Ceci se traduit par la linéarité des courbes expérimentales obtenues même pour une densité de points de réticulation relativement élevée.

II-2 : POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS CINNAMIQUES (AC)

II-2-1 : POLYMERES UTILISES

Ils ont pour formule générale:



Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Polymère	DP _n	y/(x+y) %	ε _{exp} (théo) l.g ⁻¹ .cm ⁻¹	C mole.g ⁻¹	Aspect
P ^I AC	210	25	40,7(44,0)	1,82.10 ⁻³	liquide
P ^{II} AC	104	44	54,7(55,3)	2,29.10 ⁻³	pâteux
P ^{III} AC	30	100	66,9(73,2)	3,09.10 ⁻³	pâteux

Tableau 3

II-2-2 : METHODES UTILISEES

Les polymères ont été irradiés en films de densité optique initiale voisine de 1 en lumière polychromatique. Le montage utilisé est le banc optique horizontal ayant pour source lumineuse la lampe Hanovia fonctionnant sous 40 A.

II-2-3 : ALLURE DES COURBES

L'examen des spectres UV relevés en fonction du temps d'irradiation montrent la présence d'un glissement progressif du maximum d'absorption du polymère de 278 nm vers 272 nm.

De même, au-delà d'un certain taux de conversion, variable suivant le polymère utilisé, apparaît un point isobestique situé à 245 nm (fig.13).

Compte tenu de la structure des polysiloxanes, intermédiaire entre la matrice amorphe hydrocarbonée et la solution, nous avons été amenés à envisager la présence possible d'une réaction d'isomérisation au sein de ces polymères. En effet, la souplesse de la matrice polysiloxane est susceptible de donner au groupe cinnamique le volume libre nécessaire lui permettant de s'isomériser.

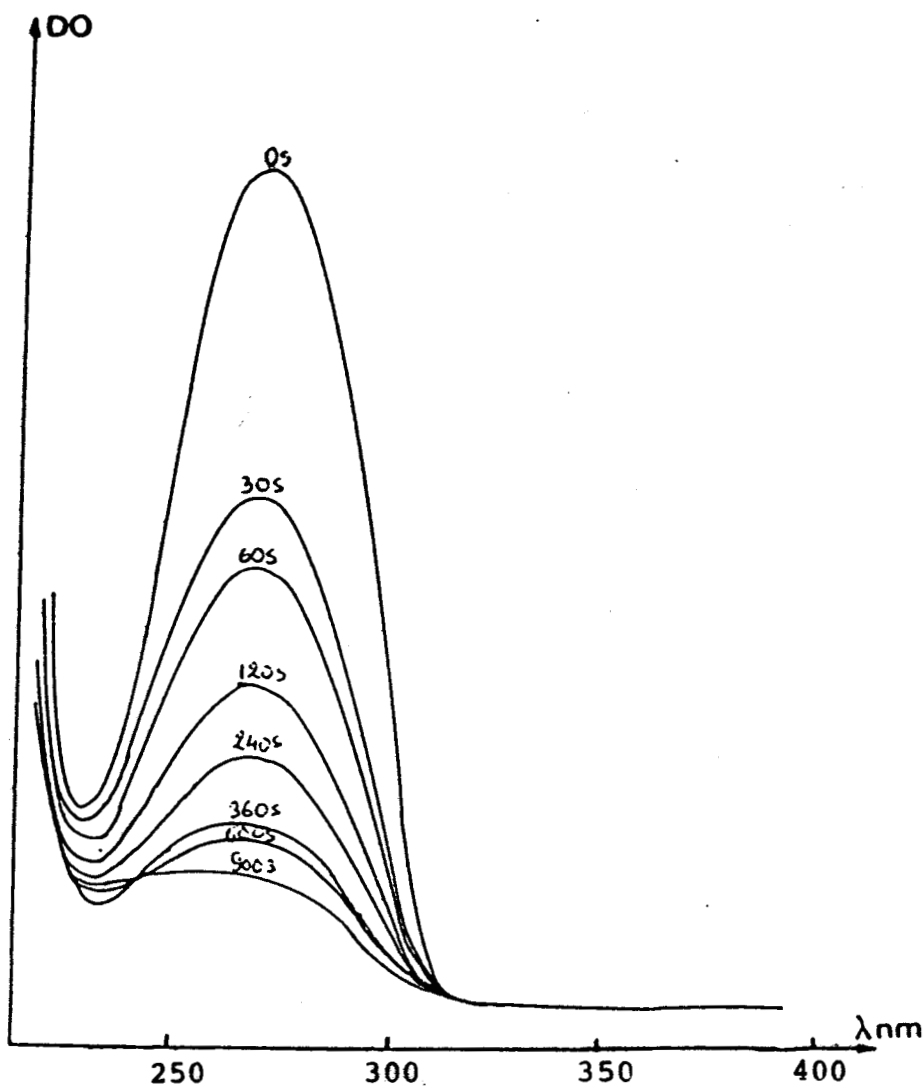


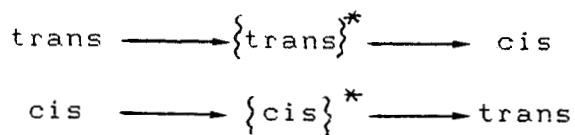
fig.13

Evolution du spectre UV de P^{III}_{Ac}
en fonction du temps d'irradiation
(Lampe au Xe Hanovia 900W sous 40A).

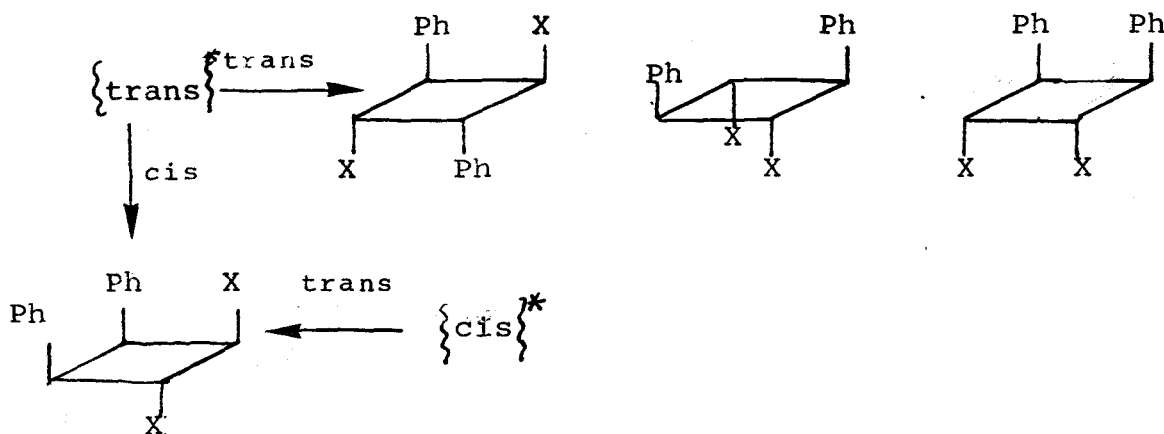


Nous avons donc supposé la présence au sein de nos polymères de deux mécanismes superposés:

- l'isomérisation analogue à celle observée en solution diluée de cinnamate d'éthyle (4,5):



- la dimérisation des groupes cinnamiques qui a lieu entre une entité excitée et une autre à l'état fondamental quand toutes les conditions de proximité et de conformation sont réunies (3) :



II-2-4 : RESULTATS

II-2-4-1 : Traitement des spectres UV

Etant donné le comportement des groupes cinnamiques, l'exploitation des spectres UV ne se fera pas de manière classique si l'on veut tenir compte des réactions d'isomérisation et de dimérisation.

Le suivi cinétique de ces deux réactions reste possible sachant que:

- dans un milieu où seule a lieu la réaction d'isomérisation (cas des solutions diluées), les courbes spectrales se croisent en un point isobestique situé aux alentours de 250 nm.

- La diminution de la concentration totale des différents isomères géométriques en présence pour donner des dimères peut se mesurer en suivant les variations de la densité optique à la longueur d'onde correspondant au point isobestique de l'isomérisation.

Ainsi, en mesurant la densité optique à deux longueurs d'onde différentes, nous pouvons suivre simultanément l'évolution des deux réactions en utilisant les équations suivantes (1,7):

$$\frac{C_T}{C_0} = \frac{\epsilon_T}{\epsilon_T - \epsilon_C} \left[\frac{D_1}{D_1^0} - \frac{\epsilon_C}{\epsilon_T} \frac{D_2}{D_2^0} \right]$$

$$\frac{C_C}{C_0} = \frac{\epsilon_T}{\epsilon_T - \epsilon_C} \left[\frac{D_2}{D_2^0} - \frac{D_1}{D_1^0} \right]$$

$$2 \frac{C_D}{C_0} = 1 - \frac{D_2}{D_2^0}$$

avec: C_T = concentration en forme trans du groupe photosensible

C_C = concentration en forme cis du groupe photosensible

C_D = concentration en forme dimérisée du groupe photosensible

ϵ_T = coefficient d'extinction molaire de la forme trans à 278 nm

ϵ_C = coefficient d'extinction molaire de la forme cis à 278 nm

D_1 = densité optique mesurée à 278 nm

D_2 = densité optique mesurée à 245 nm

0 = indice lié à l'état initial.

NB : Ne disposant pas de la valeur de ϵ_C pour le cinnamate d'allyloxy-3,hydroxy-2,propyle, nous avons approximé les valeurs des rapports $\epsilon_T/(\epsilon_T - \epsilon_C)$ et ϵ_C/ϵ_T en utilisant les valeurs proposées par Y. Shindo (7) soit $\epsilon_T = 2,1 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

et $\epsilon_C = 9,3 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

au maximum du pic d'absorption du cinnamate d'éthyle.

II-2-4-2 : Evolution des différentes espèces

A partir des densités optiques relevées à 245 nm et 278 nm, l'évolution des concentrations, en fonction du temps d'irradiation, des différentes espèces ((a) trans; (b) dimères; (c) cis) peut être tracée pour chacun des trois polymères : P_{AC}^I , fig.14; P_{AC}^{II} , fig.15; P_{AC}^{III} , fig.16.

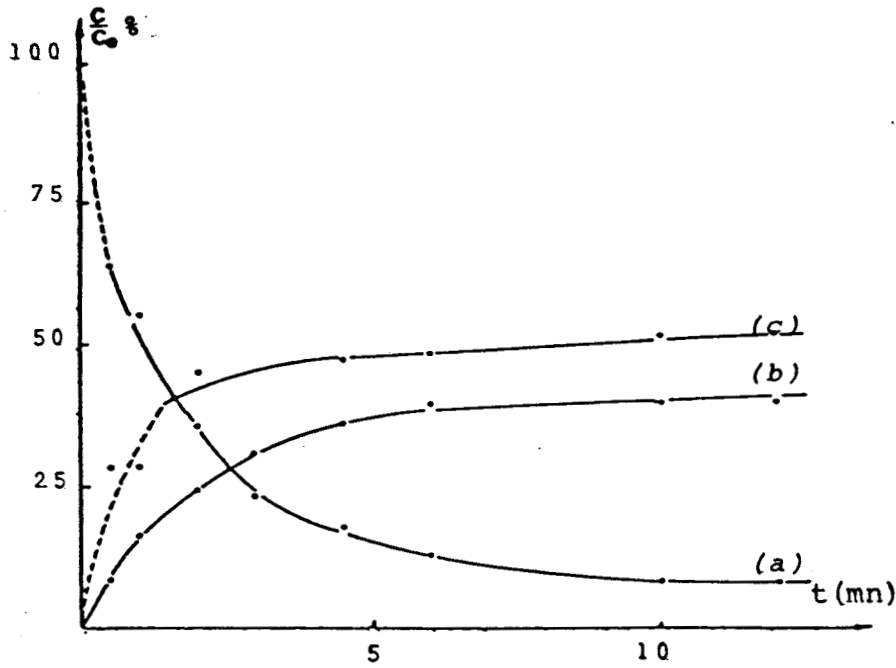


fig.14

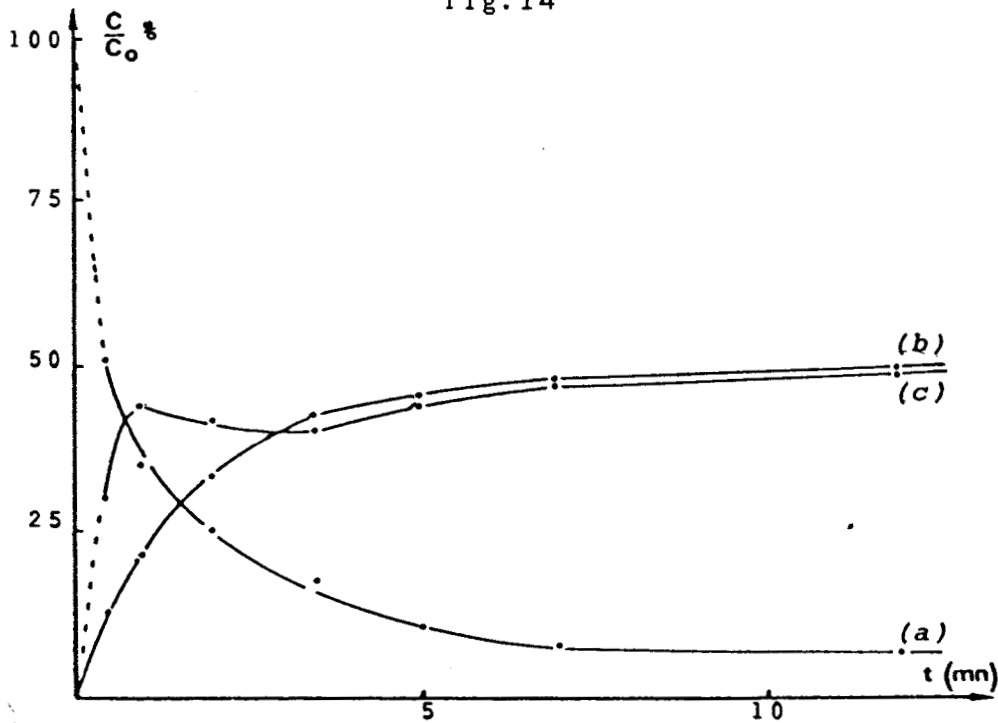


fig.15



11-2-4-3 : Traitement cinétique

Les réactions pouvant avoir lieu dans les polysiloxanes sont nombreuses et susceptibles de donner lieu à des schémas réactionnels très complexes: nous ne proposerons pas de schéma cinétique particulier.

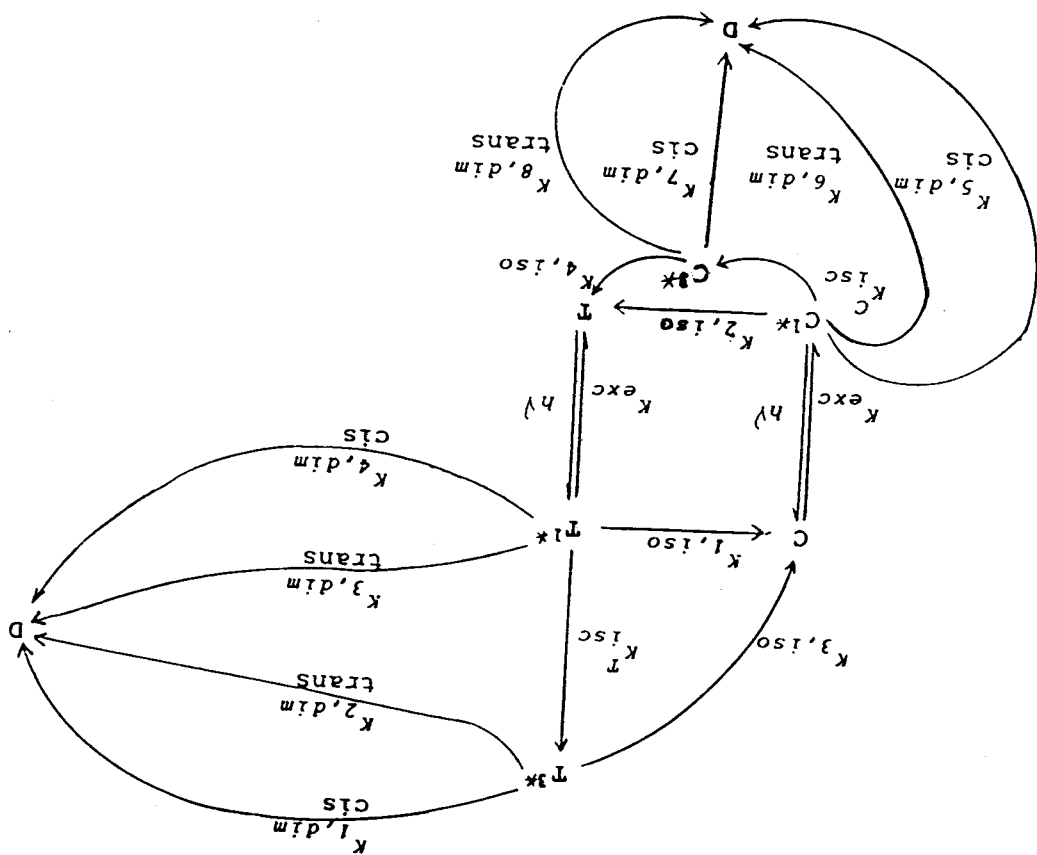


fig.17

Différentes photoréactions peuvent être subies par un groupe cinématique



II-2-5 : DISCUSSION

La réaction d'isomérisation est donc un phénomène non négligeable dans les polysiloxanes à groupes latéraux cinnamiques. Ce phénomène est d'autant plus important que le taux de fonctionnalisation du polymère est faible donc que le degré de dilution du chromophore dans le système est grand.

Cela illustre bien le fait que la matrice polysiloxane est intermédiaire entre la solution et la matrice amorphe.

Il reste regrettable que l'importance de la réaction d'isomérisation empêche l'étude cinétique comparée de la réaction de dimérisation. Nous tenterons, dans la prochaine partie de pallier cet inconvénient en examinant le phénomène de photoréticulation d'un côté plus pratique.

III : PHOTSENSIBILISATION DE POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS CINNAMIQUES

L'étude de l'effet induit sur divers polysiloxanes à groupes pendants cinnamiques par des composés connus pour leur activité photosensibilisatrice à l'égard des dérivés cinnamiques fait l'objet de cette partie.

III-1 : POLYMERES UTILISES

Ce sont les polysiloxanes P_{AC}^I , P_{AC}^{II} , P_{AC}^{III} dont la synthèse est décrite dans le chapitre suivant.

Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Polymère	DP _n	x/(x+y) %	$\epsilon_{exp(théo)}$ l.g ⁻¹ .cm ⁻¹	C.10 ³ mole/g	Aspect
P_{AC}^I	210	25	40,7(44,0)	1,83	liquide
P_{AC}^{II}	104	44	54,7(55,2)	2,29	pâteux
P_{AC}^{III}	30	100	66,9(73,2)	3,04	pâteux

III-2 : SENSIBILISATEURS

Ce sont des molécules bien connues pour leur effet sensibilisateur sur les dérivés cinnamiques.

Ceux que nous avons utilisés peuvent se diviser en deux classes:

- sensibilisateurs d'état triplet spécifiques,
- sensibilisateurs atypiques.

Ils ont été rajoutés aux polymères à raison de 5% en masse de motifs sensibilisateurs.

Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant:

Photosensibilisateur		E_T	ϕ_{isc}	M	τ	Spectre UV
Nom	Symbole	kJ/mole		g	s	N°
* Cétone de Michler	MK	255	1,00	268	6	1
Vinyl-4, diméthylamino-4' benzophénone	DMABP	289	-	251	-	2
Benzophénone	BP	292	1,00	184	10^{-3}	3
Thioxanthone	TX	274	-	212	-	4
N-méthyl, 2-benzoyl, naphthiazoline	BN	204	0,7	305	-	5
Pyrène	P'	201	0,38	202	0,5	6
Perchlorate de triphényl-2, 4, 6 pyrylium	1P	221	-	432,4	-	7
Perchlorate de triphényl-2-4-6 thiapyrylium	1T	217	-	448	-	-
Perchlorate de carboxy-4' phényl -4, diphényl 2, 6 pyrylium	3P	-	-	476,4	-	-

Tableau 4

* 4,4'-bis diméthylaminobenzophénone



III-3 : MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET DE PHOTOSENSIBILISATION

Afin de faire ressortir l'effet photosensibilisateur des composés ci-dessus cités, nous avons effectué deux séries de mesures sur le polymère P_{AC}^{II} , la première étant faite sur des films du polymère irradié sur tout le domaine spectral de la source lumineuse, la deuxième sur le domaine correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Ceci afin de mettre en évidence la disparition du chromophore cinnamique due au sensibilisateur.

III-3-1 : CONDITIONS OPERATOIRES

Dans chaque série, ont été irradiés des films de polymère de densité optique initiale voisine de 1:

- du polymère seul
- du polymère contenant 5% en masse de photosensibilisateur.

* Le photosensibilisateur a d'abord été finement broyé au mortier avant d'être incorporé en masse au polymère à raison de 5% en poids.

Les systèmes obtenus sont hétérogènes.

* L'irradiation du système a été réalisée avec la lampe Hanovia 900 W fonctionnant sous 40 A comme source lumineuse:

- la première série de mesures a été effectuée en irradiant sur tout le domaine spectral de la lampe,
- la deuxième série a été faite en irradiant sur le domaine spectral de la source correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

Pour cela nous avons utilisé un filtre Pyrex ne laissant passer au plus que 2% de l'énergie lumineuse incidente pour les longueurs d'onde inférieures à 300nm dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé (fig.18).

* Les spectres UV ont été relevés sur des films de densité optique initiale proche de 1 et pour des temps d'irradiation croissants.

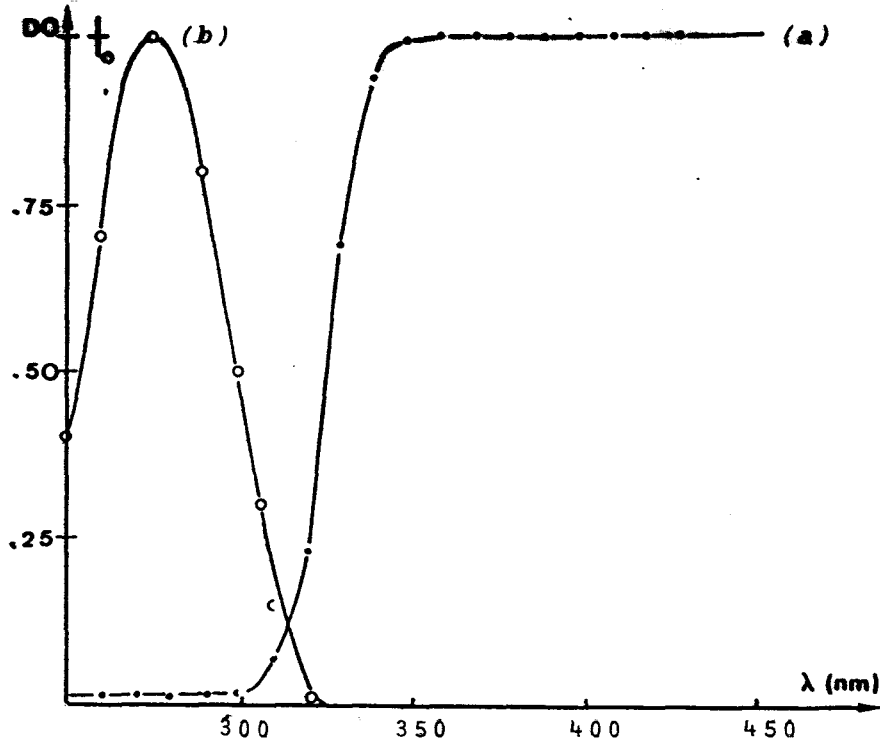


fig.18

(a)-Proportion de l'énergie lumineuse délivrée par la lampe Hanovia 900 W sous 40 A traversant le filtre Pyrex utilisé en fonction de la longueur d'onde.

(b)-Spectre d'absorption d'un polysiloxane à groupes pendants AC.

III-3-2 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DANS LE POLYMER EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION

III-3-2-1 : Système irradié sur tout le domaine spectral de la lampe.

Le degré d'avancement de la réaction est suivi en relevant les variations de la densité optique du système à la longueur d'onde de 245 nm correspondant à la longueur d'onde où se trouve le point isobestique de l'isomérisation cis-trans.

La figure 19 illustre l'évolution du taux de conversion du système en fonction du temps d'irradiation de P_{AC}^{II} photosensibilisé par différents composés.

On peut constater que:

- les pentes à l'origine de chaque courbe montrent une augmentation effective de la vitesse initiale de dimérisation,
- le taux de conversion final atteint est plus élevé quand le

polymère est sensibilisé.

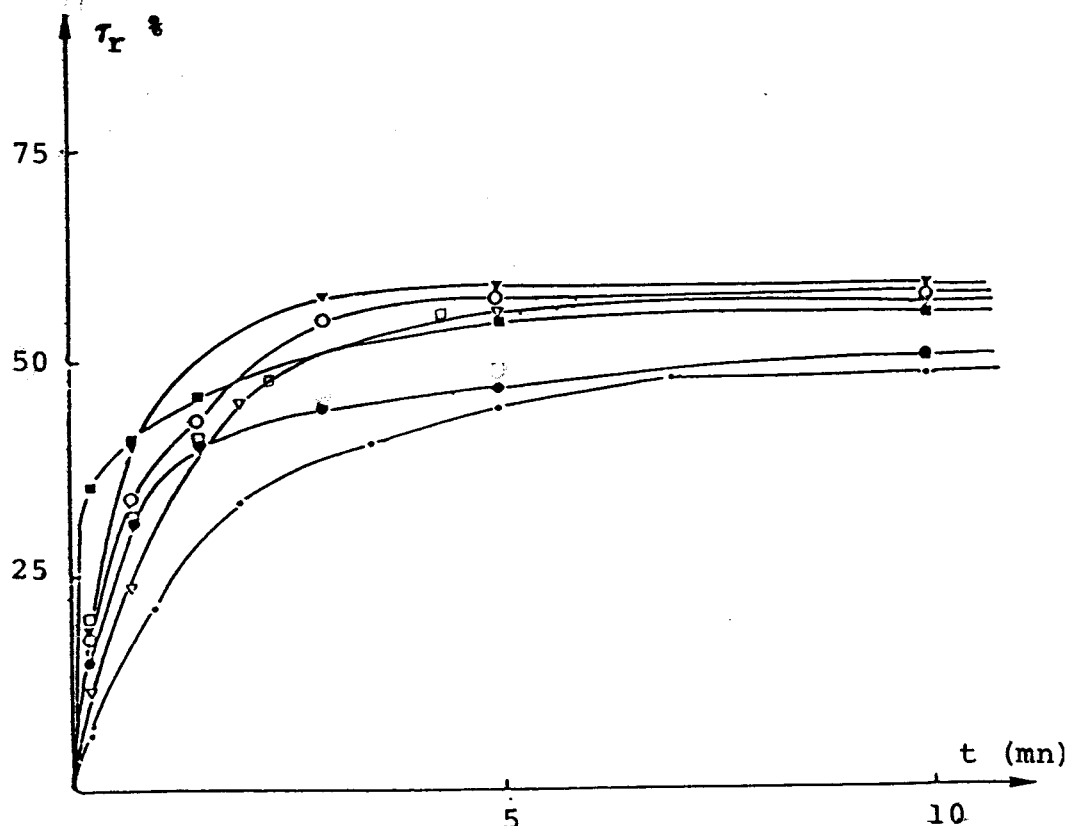


fig. 19

Evolution du taux de conversion de la réaction de dimérisation en fonction du temps d'irradiation de P en présence de divers photosensibilisateurs: (•) -; (●) BN ; (▽) 1P; (■) P'; (□) 1T; (○) TX; (▼) MK

Par ailleurs, dans le cas du pyrène et des sels de (thia)pyrylium, le palier correspondant à l'équilibre photostationnaire entre isomères géométriques est atteint moins rapidement que dans le cas de la MK, la TX, le BN.



III-3-2-2 : Système irradié à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm

Ce type de mesures permet de mettre en évidence l'effet de photosensibilisation spectrale induit par les photosensibilisateurs.

Sur la figure 20 qui montre la variation du taux de conversion dans le polymère photosensibilisé en fonction du temps

d'irradiation, on peut voir un éclatement du réseau de courbes qui avait été obtenu plus haut.

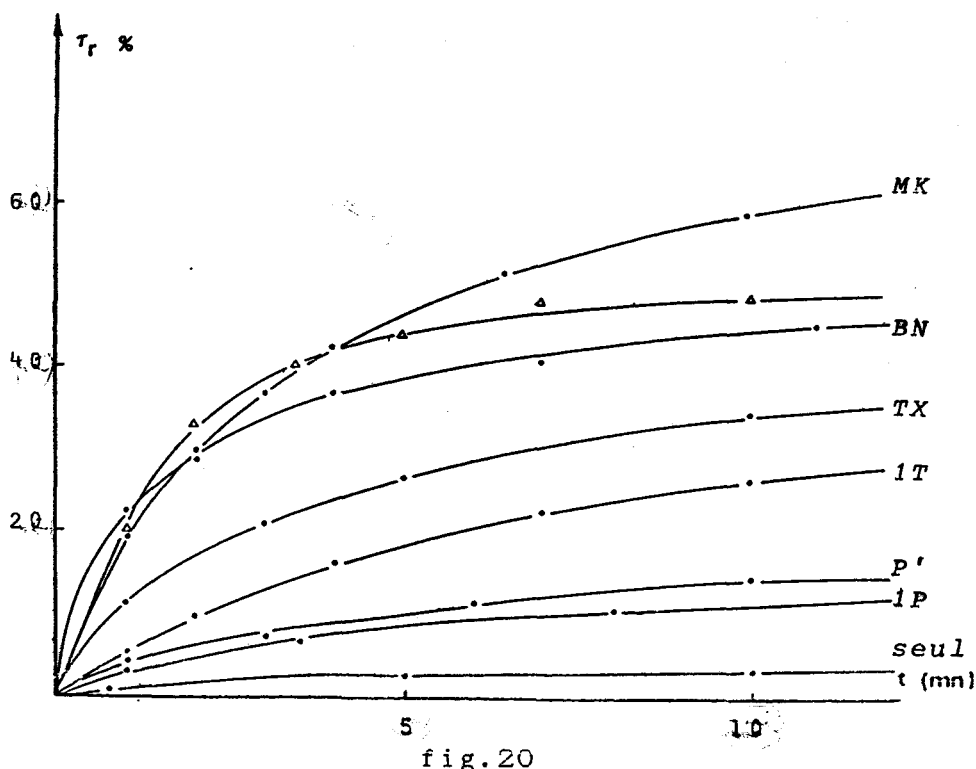


fig.20
Evolution du taux de conversion de la réaction de dimérisation en fonction du temps d'irradiation de P_{Ac}^{II} en présence de divers sensibilisateurs. (Δ): polymère seul irradié sur tout le domaine spectral de la source.

On peut constater que la MK et le BN et la TX sont les photosensibilisateurs qui induisent le meilleur effet de photosensibilisation spectrale.

Par contre, cet effet est relativement peu important pour le pyrène et les sels de (thia)pyrylium.

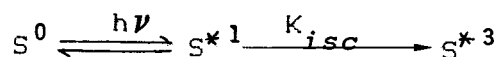
III-3-3 : TRAITEMENT CINÉTIQUE



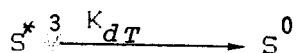
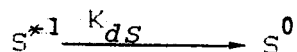
III-3-3-1 : Schéma proposé

Pour le cas où le polymère sensibilisé est irradié à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, nous proposons ces équations:

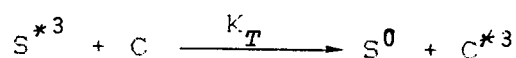
- Excitation du sensibilisateur:



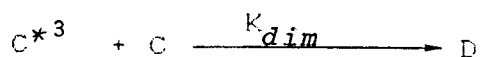
- Désactivation:



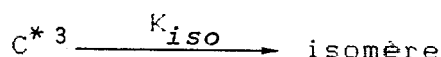
- Transfert d'énergie:



- Dimérisation:



- Isomérisation:



où S=sensibilisateur

C=groupe cinnamique

D=dimère

$$- \frac{d[D]}{dt} = K_{dim} [C^{*3}] [C] \quad (16)$$

$$- \frac{d[C^{*3}]}{dt} = K_{dim} [C^{*3}] [C] + K_{iso} [C^{*3}] - K_T [S^{*3}] [C] = 0 \quad (17)$$

$$- \frac{d[S^{*3}]}{dt} = K_{dT} [S^{*3}] + K_T [C] [S^{*3}] - K_{isc} [S^{*1}] = 0 \quad (18)$$

$$- \frac{d[S^{*1}]}{dt} = - I_{abs} + K_{dS} [S^{*1}] + K_{isc} [S^{*1}] = 0 \quad (19)$$

$$[S^{*1}] = \frac{I_{abs}}{K_{dS} + K_{isc}} \quad (20)$$

En remplaçant (S^1) dans (16), nous obtenons:

$$[S^{*3}] (K_{dT} + K_T [C]) = K_{isc} \frac{I_{abs}}{K_{dS} + K_{isc}} \quad (21)$$

d'où

$$[S^{*3}] = \frac{1}{K_{dT} + K_T [C]} \cdot \frac{K_{isc} I_{abs}}{K_{dS} + K_{isc}} \quad (22)$$

De l'équation 17, nous tirons:

$$[C^{*3}] (K_{dim} [C] + K_{iso}) = K_T [S^{*3}] [C] \quad (23)$$

d'où

$$[C^{*3}] = \frac{K_{isc} I_{abs}}{K_{dS} + K_{isc}} \cdot (K_{dT} + K_T [C]) \cdot \frac{K_T [C]}{(K_{dim} [C] + K_{iso}) \cdot K_T [C]} \quad (24)$$

$$K_{dim} [C] \ll K_{iso}$$

En remplaçant dans (16), nous avons:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{K_{dim} [C] \cdot K_{isc} \cdot I_{abs} \cdot K_T [C]}{(K_{dS} + K_{isc}) \cdot (K_{dT} + K_T [C]) \cdot (K_{dim} [C] + K_{iso})} \quad (25)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{K_{dim} \cdot K_{isc} \cdot K_T \cdot I_{abs}}{(K_{dS} + K_{isc}) \cdot K_{dT}} \cdot [C]^2 \quad (\text{si } K_T [C] \ll K_{dT}) \quad (26)$$

La réaction de dimérisation suit donc une loi du deuxième ordre par rapport à la concentration en groupes photosensibles dans le milieu avec:

$$\frac{K_{dim} \cdot K_{isc} \cdot K_T}{(K_{dS} + K_{isc}) \cdot K_{dT}} \cdot I_{abs} = K$$

Cette constante dépend donc de la concentration en photosensibilisateur du système et des caractéristiques de la source UV-Visible. Elle ne garde sa valeur initiale que quand le phénomène de photosensibilisation est catalytique et donc qu'il y a régénération du sensibilisateur.

III-3-3-2 : Représentation graphique

Les droites obtenues en figure 21 confirment la validité d'une cinétique du deuxième ordre, excepté pour le BN pour lequel l'examen du réseau de courbes spectrales UV qui lui sont relatives montrent une consommation très rapide du sensibilisateur.

NB: Tous les sensibilisateurs utilisés sont consommés mais à une vitesse initialement très inférieure à la vitesse de dimérisation.

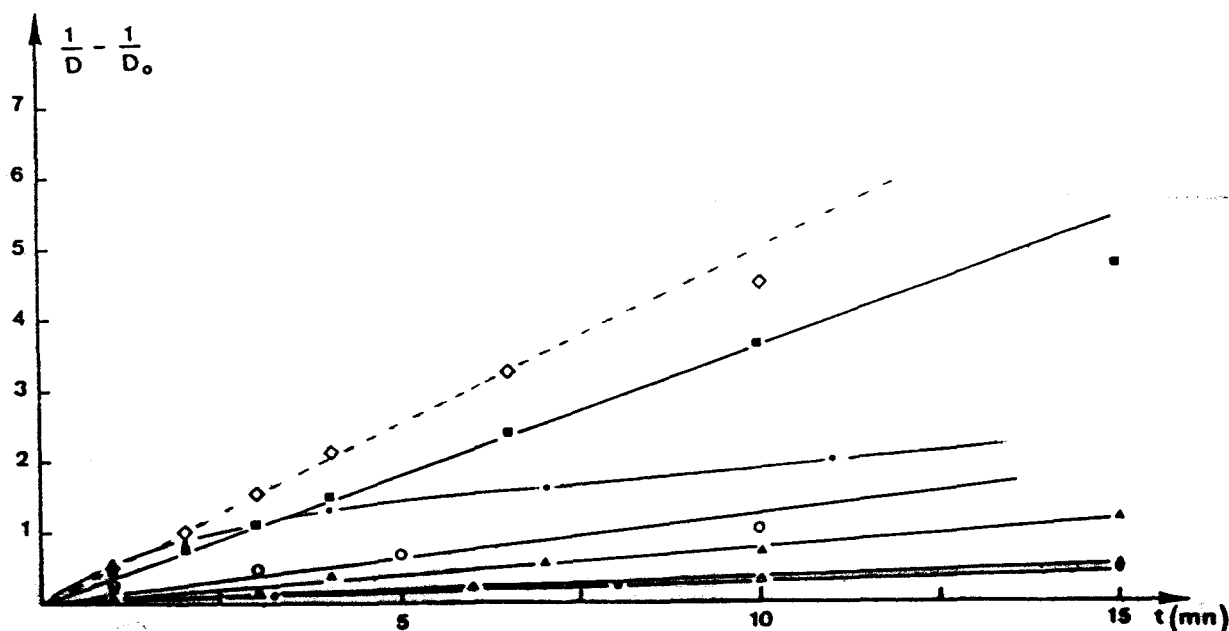


fig.21

Représentation du schéma cinétique du 2ème ordre suivi lors de la photodimérisation de P_{AC}^{II} induite par des photosensibilisateurs: (•) 1P; (Δ) P'; (▲) 1T; (○) TX; (◊) BN; (■) MK; (◇) P_{AC}^{II} irradié sur tout le domaine spectral de la source.

Il est à noter que, dans nos conditions opératoires, le polymère sensibilisé par 5% de MK ou de BN et irradié à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm dimérise à une vitesse comparable (MK) ou même supérieure (BN) à celle du polymère seul irradié sur tout le domaine d'émission de la source.

A partir des droites obtenues, nous avons calculé la constante de vitesse K_{obs} pour chaque sensibilisateur :

(Dans le cas du BN, nous avons pris la pente à l'origine de la courbe).

Sensibilisateur	E_T (kJmole ⁻¹)	K_{obs} mn ⁻¹
BN	204-0,7	0,57
MK	255-1,00	0,36
TX	274-0,7	0,18
1T	204-(-)	0,13
P'	201-0,38	0,04
1P	221-(-)	0,03
-	*218	*0,50

Tableau 5

Valeur des constantes de vitesse observées lors de la photodimérisation induite par divers sensibilisateurs
 * P_{Ac}^I seul irradié sur tout le spectre de la source lumineuse.
 La valeur de K_{obs} est prise à partir de la pente d'origine.

Bien que K_{obs} soit liée à la quantité de lumière absorbée par le photosensibilisateur, elle paraît néanmoins varier logiquement (excepté dans le cas du BN) avec les valeurs d'énergie d'état triplet et de leur ϕ_{isc} .

III-3-4 : DISCUSSION

III-3-4-1 : Sensibilisation par transfert d'énergie d'état triplet

Nous avons pu mettre en évidence le phénomène de photosensibilisation spectrale induit par différents photosensibilisateurs.

Dans le cas du polycinnamate de vinyle, plusieurs auteurs montrent que l'efficacité d'un photosensibilisateur est fonction du transfert d'énergie d'état triplet au groupe photosensible (11 revue).

C'est typiquement le cas des sensibilisateurs carbonylés comme la MK, la BP, la TX .

Cependant, le BN, qui est un sensibilisateur d'état triplet, a un comportement particulier: son énergie d'état triplet correspondant au niveau $\pi\pi^*$ est de 204 kJ/mole contre 217 pour l'acide cinnamique (11). La photosensibilisation du groupe cinnamique par le BN s'effectue par transfert d'énergie de l'état triplet $n\pi^*$ du BN vers l'état triplet $\pi\pi^*$ du groupe photosensible suivant ce schéma:

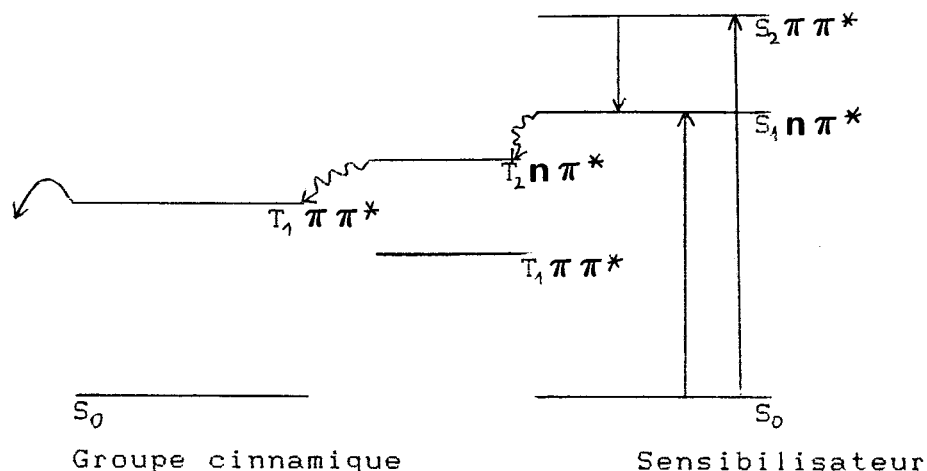


fig.22

Diagramme de transfert d'énergie lors de la photosensibilisation d'un polycinnamate de vinyle par le BN

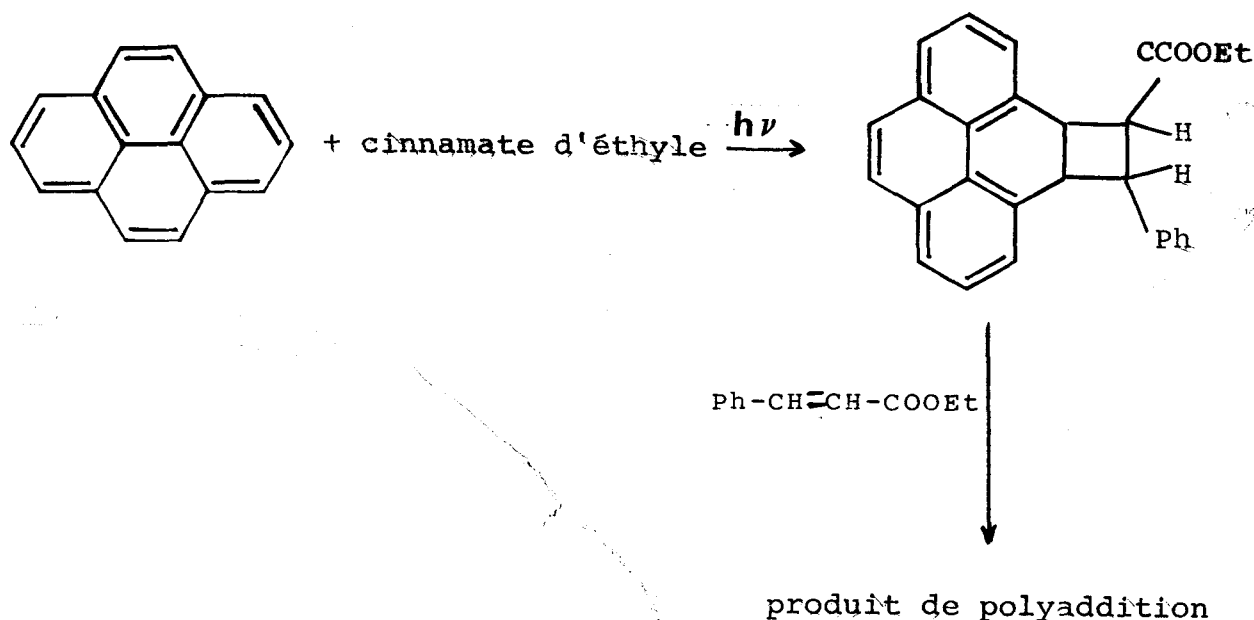
Néanmoins, le phénomène de photosensibilisation par transfert d'état triplet n'exclue pas la contribution d'autres mécanismes à la photoréticulation du système.

Certains sensibilisateurs réagissent en effet avec les groupes photosensibles.

III-3-4-2 : Réaction des sensibilisateurs

a) Cas du pyrène

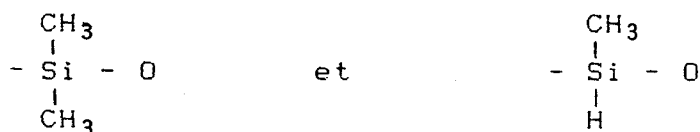
Comme le phénanthrène, le pyrène subit des réactions d'addition avec le cinnamate d'éthyle (12):



a) Cas de la benzophénone

Nous avons constaté que la benzophénone à l'état excité pouvait arracher des protons au milieu siloxane où elle se trouvait.

En observant les changements obtenus dans les spectres IR d'un film de polysiloxane à fonctions



sur lequel nous avons fixé des motifs benzophénone (% SiH=17%, benzophénone 4% en poids) et soumis à irradiation UV nous avons constaté que:

- la bande relative au carbonyle disparaît (1650 cm^{-1}).
- une bande hydroxyle apparaît dans le même temps. Elle serait relative au benzhydrol formé.
- la bande au motif Si-H située à 2170 cm^{-1} diminue (fig.23)

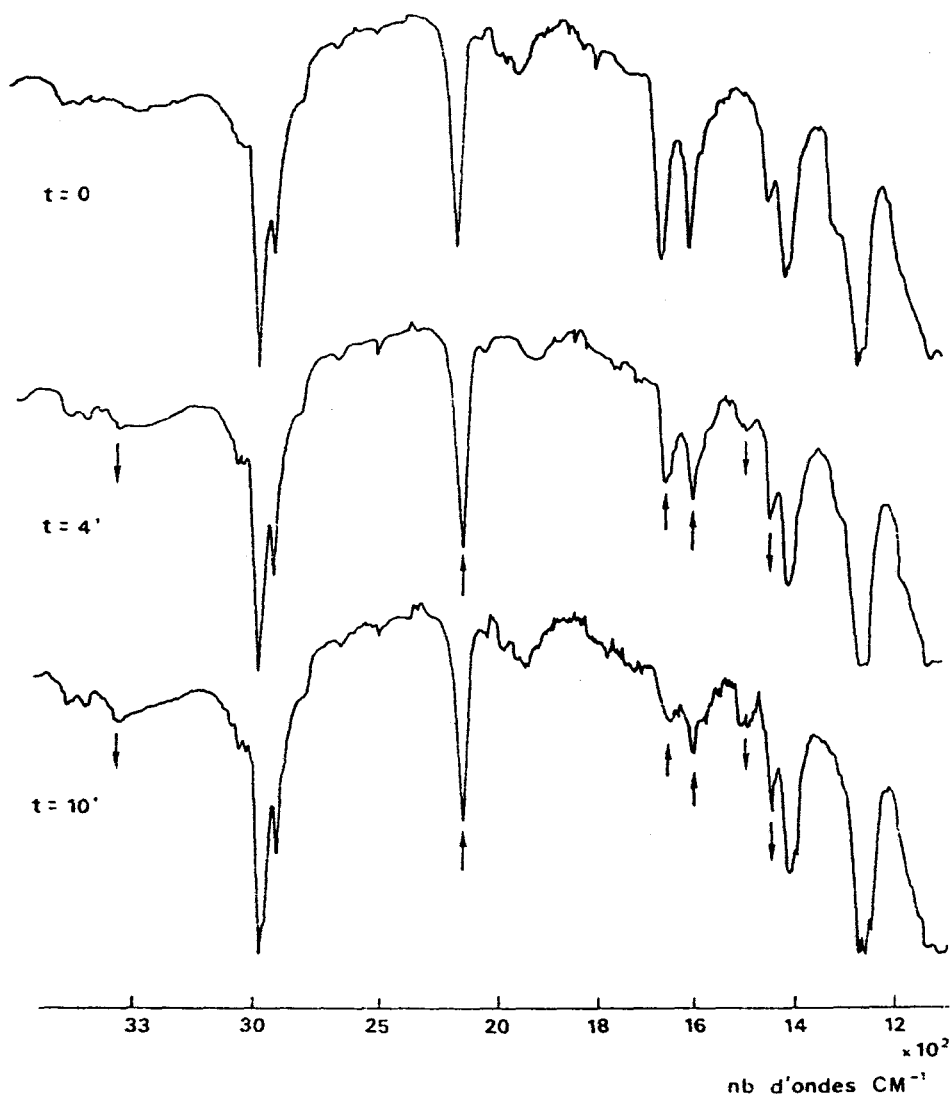


fig.23

Variation du spectre IR d'un polymère fonctionnalisé par 4% en poids de vinylbenzophénone et soumis à irradiation ($\lambda = 265\text{ nm}$).



La benzophénone subit donc une réaction de photoréduction par arrachement de protons dans le milieu où elle se trouve.

Cette réaction aide d'ailleurs à la photoréticulation puisque un système constitué d'un polysiloxane non modifié comportant 10% de motifs Si-H et d'un polysiloxane comportant 8% de motifs

Si-H et 8% de motifs BP (mélange des deux polymères:50%-50% en poids) s'est avéré avoir une photosensibilité pratique de 21 J.cm^{-2} quand il a été irradié à 265 nm (maximum d'absorption de la BP).

En l'absence de fonctions Si-H, il est probable que la BP arrache des protons aux groupes photosensibles (ces esters portent une fonction alcool II comme $iPr-OH$).

NB: La TX et le BN (comme tous les composés carbonylés) sont susceptibles de subir des réactions de photoréduction (13).

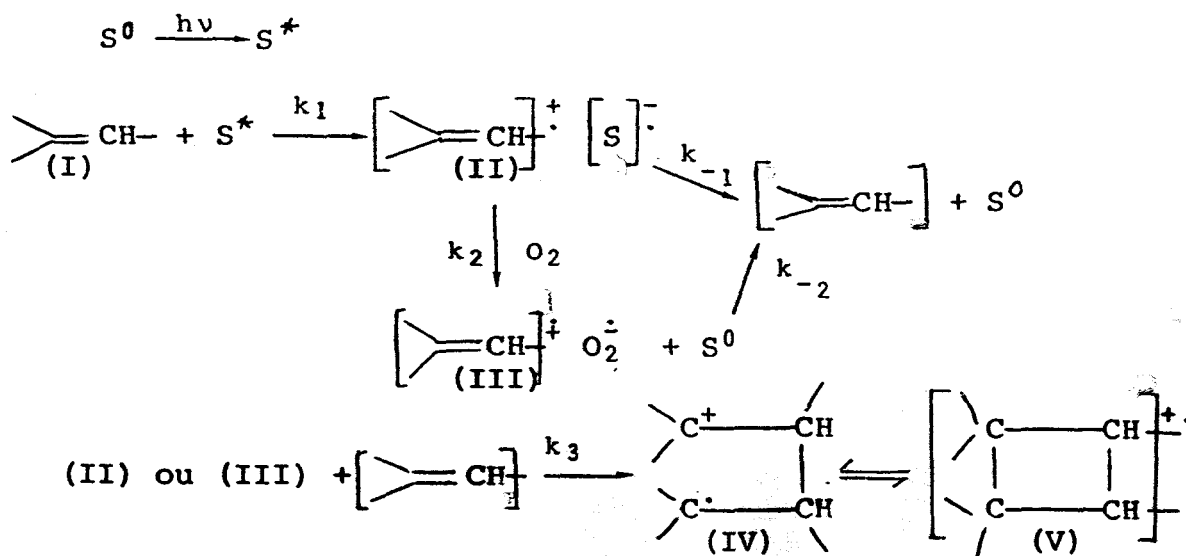
c) Cas des sels de (thia)pyrylium.

Bien que certains auteurs estiment que les sels de (thia)pyrylium sensibilisent les systèmes cinnamiques par transfert d'énergie d'état triplet (17) leur effet de sensibilisation spectrale est assez peu sensible.

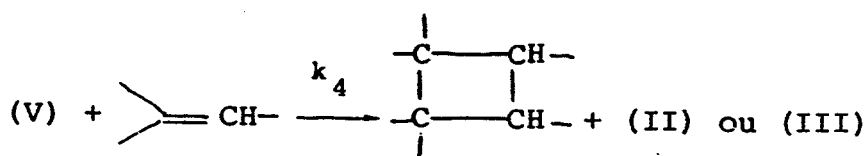
On peut d'ailleurs remarquer que les sels de thiapyrylium ont un effet de sensibilisation spectrale plus marqué que les sels de pyrylium correspondants. Cela est dû à la présence d'un atome de soufre qui induirait un effet d'atome lourd permettant un passage intersystème plus aisé dans les sels de thiapyrylium (16).

En raison de la forte affinité électronique de leur noyau positif, les sels de (thia)pyrylium peuvent provoquer des réactions de cycloaddition (14) mettant en jeu un mécanisme radicalaire:

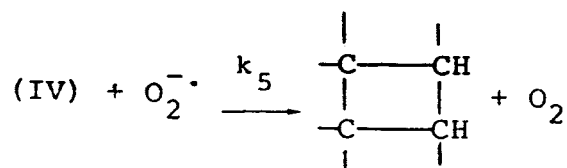
- Initiation:



- Propagation:



- Terminaison:

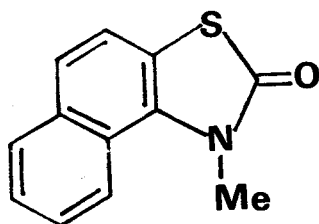


La dimérisation se ferait donc dans le cas des polymères sensibilisés par ces sels suivant au moins deux mécanismes:

- Photocycloaddition
- Polymérisation photoamorcée.

La consommation du sensibilisateur n'est pas toujours due à des réactions avec le groupe photosensible.

La disparition du BN est, elle, la conséquence d'une dégradation de la molécule en présence d'oxygène (15). En effet, le transfert d'énergie de BN vers O₂ est suivie d'une attaque de l'oxygène singulet sur une molécule de BN à l'état fondamental. Le dioxétane formé se clive pour donner:



De toutes ces considérations, il ressort que l'efficacité d'un sensibilisateur ne peut se décrire seulement en termes d'énergie d'état triplet et de rendement de passage intersystème.

III-4 : INFLUENCE DU TAUX DE FONCTIONNALISATION DU POLYMERE.

Ce paragraphe a pour but d'illustrer les variations de l'effet de photosensibilisation en fonction de la concentration en groupes photosensibles portés par différents polymères, en l'occurrence P_{AC}^I , P_{AC}^{II} , P_{AC}^{III} dont nous rappelons certaines caractéristiques:

Polymère	DP_n	Taux de fonct°	$C.10^3 \text{ mole.g}^{-1}$
P_{AC}^I	210	25%	1,83
P_{AC}^{II}	104	44%	2,29
P_{AC}^{III}	30	100%	3,04

Tableau 6

III-4-1 : CONDITIONS OPERATOIRES:

III-4-1-1 : Sensibilisateurs

Ceux testés sont: - la MK
- le BN
- le 1T

Ils ont été finement broyés dans un mortier avant d'être incorporés en masse aux polymères à raison de 5% en poids. Les systèmes obtenus sont hétérogènes.

III-4-1-2 : Etude spectroscopique en UV

Afin de nous affranchir de l'influence de DP_n nous avons suivi par spectroscopie UV la disparition des groupes photosensibles sur des films de polymère sensibilisé de densité optique initiale voisine de 1 et irradiés sur le banc optique horizontal (source lumineuse: Hanovia 900 W sous 40 Å).

Nous avons ainsi effectué deux types de mesures:

-suivi de l'évolution de la densité optique à 245 nm de films des différents systèmes irradiés sur tout le domaine spectral de la lampe .

-suivi de l'évolution de la densité optique à 245 nm de films de polymères sensibilisés par la MK et irradiés sur le domaine d'émission de la lampe correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

III-4-1-3 : Tests photoresists

Ils nous permettent de comparer les gains en photosensibilité induits par chaque sensibilisateur pour les différents systèmes. Le montage d'irradiation utilisé est le même que précédemment.

III-4-2 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DANS LES DIFFERENTS SYSTEMES EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION.

Les variations de la densité optique au niveau du point isobestique nous ont permis de suivre l'évolution du taux d'avancement de la disparition des groupes photosensibles (fig.24,25,26) dans chaque polymère.

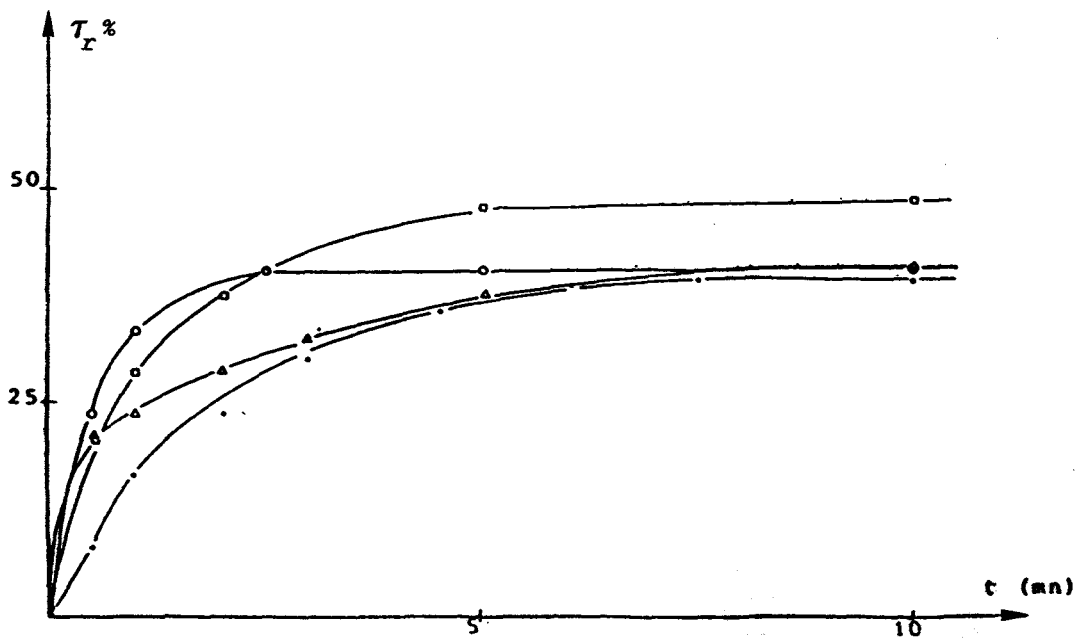


fig.24

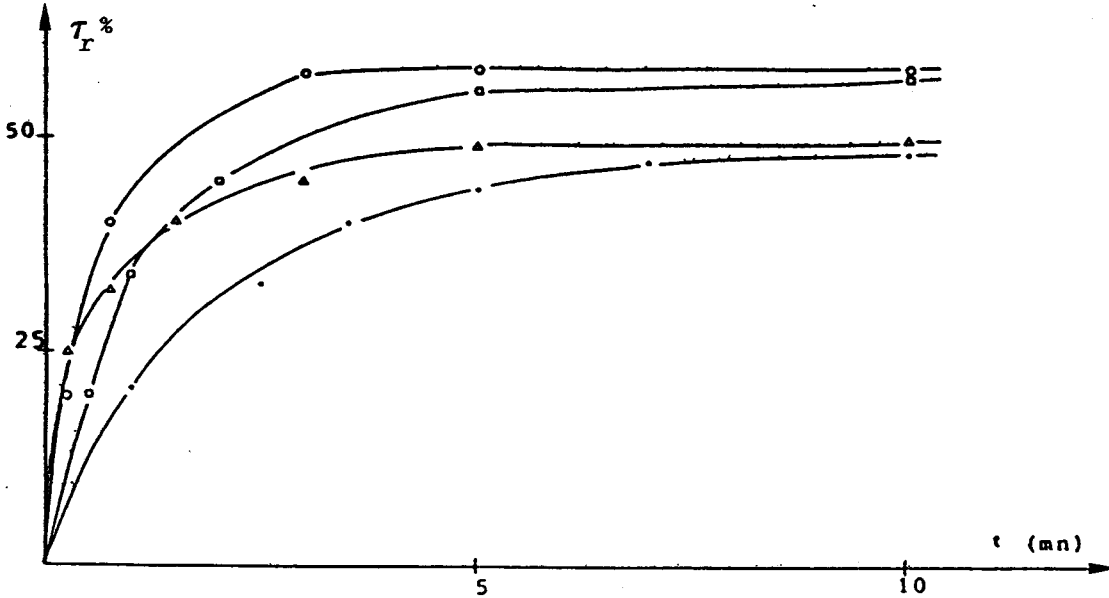


fig. 25

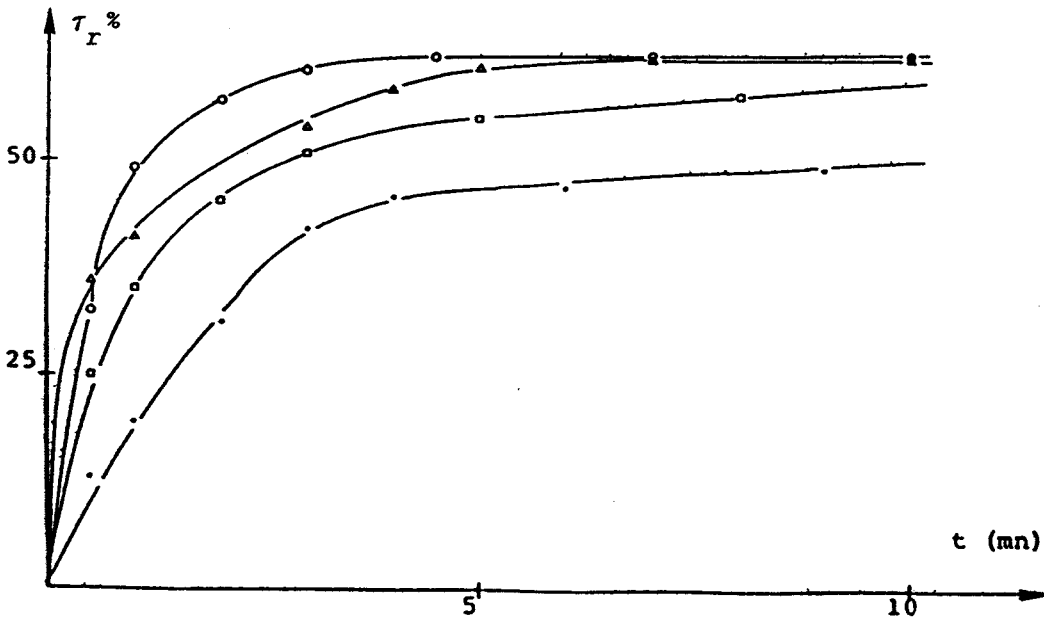


fig. 26

Taux de conversion de la réaction de photodimérisation dans les polymères P_{Ac}^I (fig. 24), P_{Ac}^{II} (fig. 25), P_{Ac}^{III} (fig. 26), sensibilisés par (·) -, (Δ) BN, (\square) 1T, (O) MK.



On peut constater que:

- l'effét de photosensibilisation est d'autant plus tangible que le taux de modification en groupes dimérisables est grand.
- le taux de conversion final atteint croît dans le même sens;
- l'effet de concentration en groupes photosensibles se fait d'autant plus ressentir que l'on passe du IT à la MK puis au BN.

III-4-3 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN GROUPE PHOTOSENSIBLES SUR LA VITESSE DE LA DIMERISATION INDUITE PAR LA MK.

La figure ci-dessous illustre la variation de $(1/D) - (1/D_0)$ en fonction du temps d'irradiation pour chaque polymère sensibilisé par la MK (5% en poids) et irradié sur le domaine spectral de la source lumineuse correspondant aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

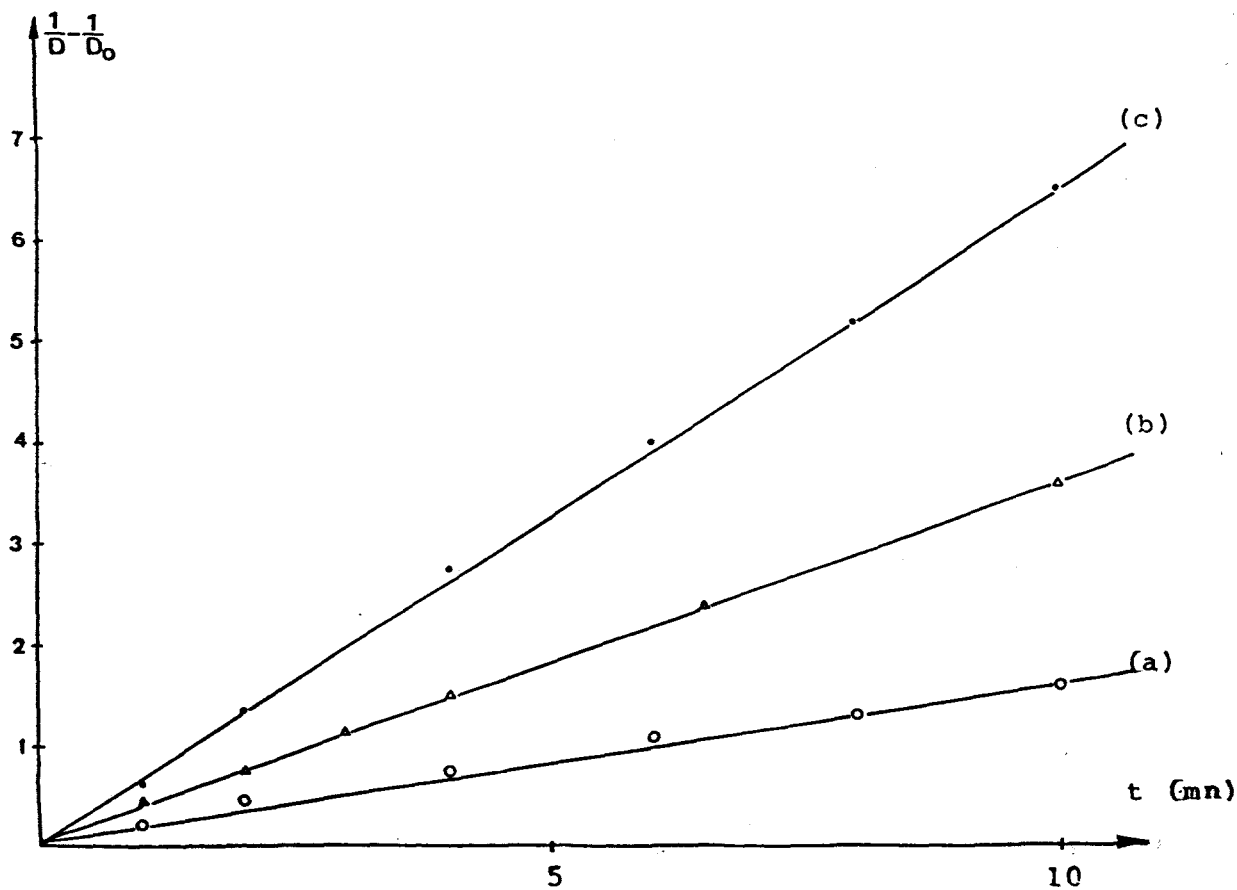


Fig.27

Influence du taux de fonctionnalisation sur la vitesse de la photodimérisation induite par la MK dans (a) P_{AC}^I , (b) P_{AC}^{II} , (c) P_{AC}^{III} , (Lampe Hanovia 900 W, 40 A, $\lambda > 300$ nm.)



De ces droites, nous avons déduit les K_{obs} pour chaque système :

Polymère	C.10 ³ mole.g ⁻¹	Taux de fonction.	K_{obs} mn ⁻¹
P ^I _{AC}	1,83	25%	0,16
P ^{II} _{AC}	2,29	44%	0,36
P ^{III} _{AC}	3,04	100%	0,65

Tableau 7

III-4-4 : TESTS PHOTORESISTS

Le tableau qui suit donne les valeurs des sensibilités relatives pour chaque système en fonction du sensibilisateur utilisé:

$$S = \frac{\text{temps d'insolubilisation du polymère seul}}{\text{temps d'insolubilisation du polymère sensibilisé}}$$

*Le sensibilisateur a été ajouté en masse à raison de 5% en poids.

Sensibilisateur	P ^I _{AC}	S ^{II} _{P_{AC}}	P ^{III} _{AC}
-	1	1	1
BN	3,2	10,7	16,7
MK	3,0	6,5	11,1
1T	2,8	3,3	4,3

Tableau 8

Influence du taux de fonctionnalisation sur le phénomène de photosensibilisation (Lumière polych. Lampe Hanovia 900 W sous 40 A)

Ces résultats confirment ce qui a déjà été dit, à savoir que:
-l'activité sensibilisatrice est d'autant plus prononcée que le polymère est fonctionnalisé et donc décroît d'autant plus vite que le taux de modification est faible.

-le sel de thiapyrylium perd son activité moins vite que le BN et la MK.

III - 5 : INFLUENCE DE FACTEURS MODIFIANT L'EFFICACITE DU PROCESSUS DE PHOTSENSIBILISATION.

Hormis l'importance certaine du taux de fonctionnalisation d'un polysiloxane, nous avons cherché à savoir si des facteurs comme le mode de sensibilisation (intra ou intermoléculaire) et la miscibilité des composés en présence pouvaient être déterminants.

Dans ce paragraphe, nous examinons l'influence du paramètre compatibilité entre sensibilisateur et polysiloxane.

En augmentant la miscibilité de tels systèmes, on améliore la proximité des motifs sensibilisateurs et des groupes photodimérisables.

En fixant le photosensibilisateur sur la chaîne principale, l'on peut en plus favoriser un éventuel processus de migration intramoléculaire d'énergie.

En effet, quand le sensibilisateur et le groupe photosensible sont portés par la même chaîne le transfert de l'énergie peut se faire du sensibilisateur au groupe photosensible par migration d'énergie le long des chaînes macromoléculaires: la sensibilisation est alors dite intramoléculaire. De plus, dans ce cas de figure, la miscibilité des composés est parfaite et les conditions de proximité entre les différentes entités optimales.

Nous avons observé la photoréactivité de trois types de systèmes:

- P_{AC}^{II} + sensibilisateur ajouté en masse = système α
- P_{AC}^{II} + sensibilisateur fixé sur un oligomère siloxane, l'heptaméthyltrisiloxane afin d'améliorer la miscibilité des composés en présence = système β
- P_{AC}^{II} + sensibilisateur fixé sur la chaîne polysiloxane afin de bénéficier en plus du processus de sensibilisation intramoléculaire = système γ

III-5-1 : CONDITIONS OPERATOIRES

III-5-1-1 : Sensibilisateurs:

Trois motifs sensibilisateurs ont été employés:

- la benzophénone (BP)
- la diméthylamino-4,benzophénone (DMABP)
- le perchlorate de (carboxy-4' phényl)-4,diphényl-2,6 pyrylium (3P).

Ces motifs sensibilisateurs ont été utilisés à raison de 5% en poids .Leur fixation sur les polysiloxanes est décrite dans le chapitre Synthèses.

III-5-1-2 : Etude par spectroscopie UV

Le suivi de la disparition des groupes photosensibles a été fait sur des films de chaque système ayant une densité optique initiale proche de 1.Des différentes mesures à 245 nm a été déduit le degré d'avancement de la réaction de dimérisation.

Les films ont été irradiés sur le banc optique horizontal avec la lampe Hanovia 900 W fonctionnant sous 40 A comme source lumineuse.

III-5-1-3 : Photoresists

Ils nous permettront de comparer les sensibilités pratiques des systèmes.Le montage d'irradiation est le même que celui utilisé ci-dessus.

III-5-2 : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DANS CHAQUE SYSTEME EN FONCTION DES TEMPS D'IRRADIATION

Les figures 28 à 30 nous montrent l' évolution du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps d'irradiation dans chaque système:

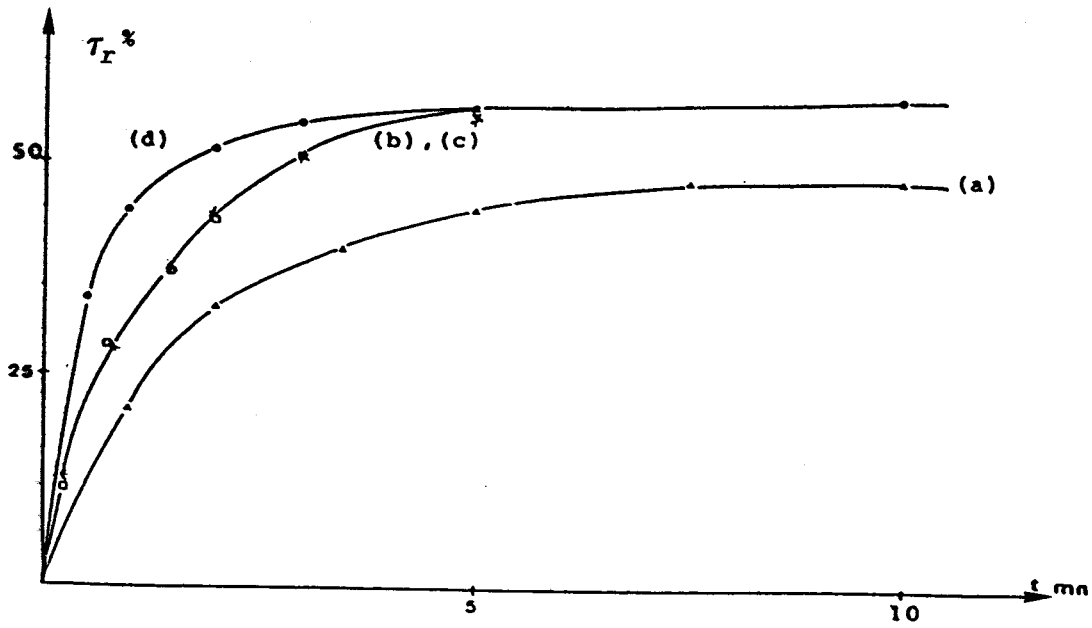


fig. 28

Sensibilisateur = motif BP

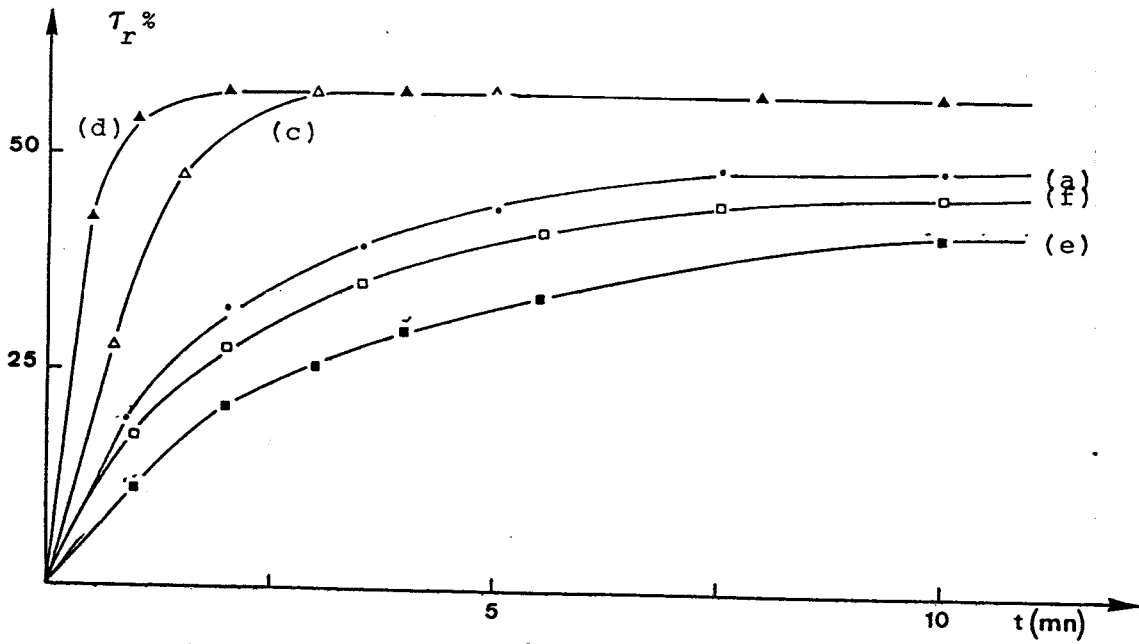


fig. 29

Motif sensibilisateur = DMABP



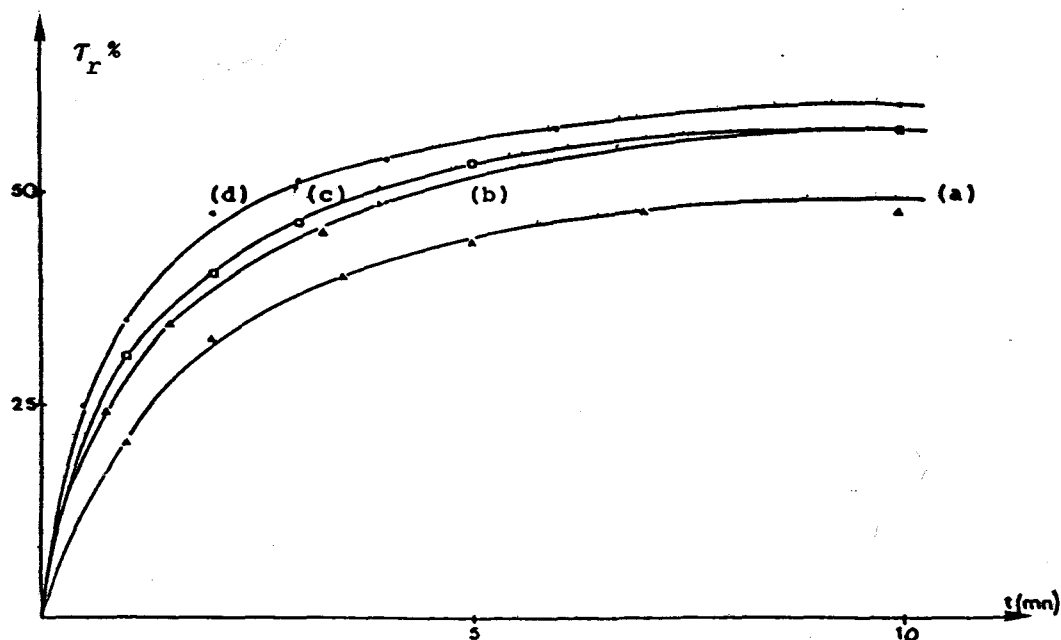


fig. 30



Motif sensibilisateur = 3P
 Evolution du taux de conversion dans P_{AC}^{II} : (a) P_{AC}^{II} seul, (b) système α , (c) système β , (d) système γ en lumière polychromatique, lampe Hanovia 900 W, 40 A; (e) système α , (f) système γ , en lumière polychromatique, lampe Hanovia 900 W, 40 A, $\lambda > 300$ nm.

Nous pouvons constater que:

- la notion de miscibilité des systèmes semble ne jouer qu'un faible rôle dans le processus de photosensibilisation.

- par contre, le processus intramoléculaire de photosensibilisation paraît avoir beaucoup plus d'importance surtout dans le cas des benzophénones.

Cela est surtout mis en évidence dans le cas où le motif sensibilisateur est la 4-diméthylaminobenzophénone pour laquelle les courbes montrent que la vitesse de dimérisation dans le polymère irradié à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm augmente notablement.

- les taux de conversion atteints sont plus élevés que dans le cas du polymère seul. Il paraît toutefois pour les benzophénones que ce même taux soit identique quelque soit le mode de sensibilisation pour un sensibilisateur donné.

III-5-3 : PHOTORESISTS

Le tableau suivant nous donne pour quelques systèmes la valeur des sensibilités relatives en fonction du sensibilisateur utilisé.

$$S_R = \frac{\text{temps d'insolubilisation du polymère réel}}{\text{temps d'insolubilisation du polymère sensibilisé}}$$

Sensibilisateur	S _R		
	α	β	γ
-	1	1	1
Benzophénone	-	2,3	5,9
4-DMABP	-	4,3	11,1
3P	2,7	-	4,1

Tableau 9

Gain en photosensibilité pratique de P_{AC}^{II} sensibilisé de différentes manières:

- α = P_{AC}^{II} + sensibilisateur en masse
- β = P_{AC}^{II} + sensibilisateur fixé sur un oligosiloxane
- γ = P_{AC}^{II} + sensibilisateur fixé sur la chaîne principale

CONCLUSION

Les sensibilisateurs d'état triplet spécifiques (MK, TX) sont idéaux pour des systèmes à taux de fonctionnalisation élevé.

Par contre, les sensibilisateurs qui peuvent induire la photoréticulation par d'autres mécanismes tels les sels de Pirylium se révèlent plus efficaces pour des taux de fonctionnalisation peu élevés. En effet ces derniers peuvent amorcer des réactions radicalaires (moins exigeantes sur le plan topochimique que la photodimérisation) suivant un schéma analogue proposé par Créllin (14) puis repris par Williams (15).

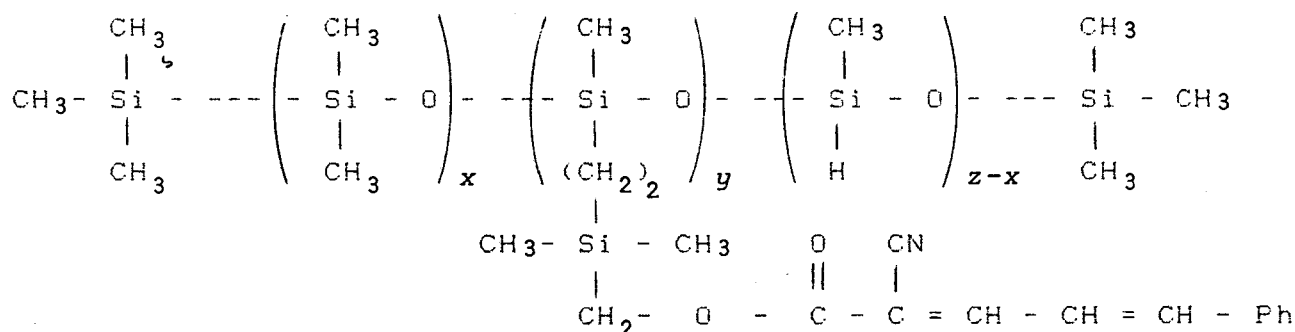
IV : PHOTOSENSIBILISATION DE POLYSILOXANES PHOTORETICULABLES A GROUPES PENDANTS DE TYPE ACCA

Comme nous avons pu le voir précédemment, les sels de pyrylium paraissent conserver leur efficacité dans les systèmes à taux de modification en groupes photodimérisables peu élevé.

Les sels de (thia)pyrylium ont été décrits comme sensibilisateurs spectraux de résines phénoxy à groupes latéraux cyanocinnamylidène acétate (19).

Nous avons donc cherché à savoir comment se concrétisait l'effet de photosensibilisation induit par ces sels dans les polysiloxanes à groupes pendants de même type.

Notre étude porte sur les polymères de formule:



où : - y < z

- les groupes pendants sont, à priori, répartis statistiquement le long des chaînes.

La nature même des groupes ACCA provoquant une très forte augmentation de la viscosité du milieu polysiloxane et la nécessité de conserver un milieu liquide, ou du moins fusible à température modérée, nous ont obligés à travailler sur des systèmes à taux de fonctionnalisation peu important.

Les polysiloxanes que nous avons utilisés présentent les caractéristiques suivantes:

Polymère	DP _n	$(\frac{y}{y+z} \times 100)\%$	η Pa.s	Aspect
P ^I _{ACCA}	273	4,0	20	pâteux
P ^{VII} _{ACCA}	206	8,5	-	cireux
P ^{II} _{ACCA}	236	11,0	-	cireux
P ^{VIII} _{ACCA}	33	12,8	-	cireux

Tableau 10

IV-1 : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

IV-1-1 : CONDITIONS OPERATOIRES

Nous avons, pour ce faire, travaillé en lumière polychromatique avec le banc optique utilisant la lampe au Xe Hanovia 900 W fonctionnant sous 40 A. Les films de polymère irradiés ont une densité optique initiale voisine de 1.

Le suivi cinétique de la disparition des chromophores a été effectué sur les polymères P^I_{ACCA} et P^{II}_{ACCA}.

Les photosensibilisateurs que nous avons utilisés sont:

- le perchlorate de 2,4,6 triphénylpyrylium (1P)
- le perchlorate de 2,4,6 triphénylthiapyrylium (1T)
- le perchlorate de 2,4,6 tris-p-méthoxy phénylpyrylium (2T).

Ils ont été ajoutés en masse à raison de 10% en poids par rapport au polymère.

IV-1-2 : RESULTATS

Les figures ci-après illustrent la variation du taux de conversion des différents systèmes en fonction du temps (fig.31, 32).

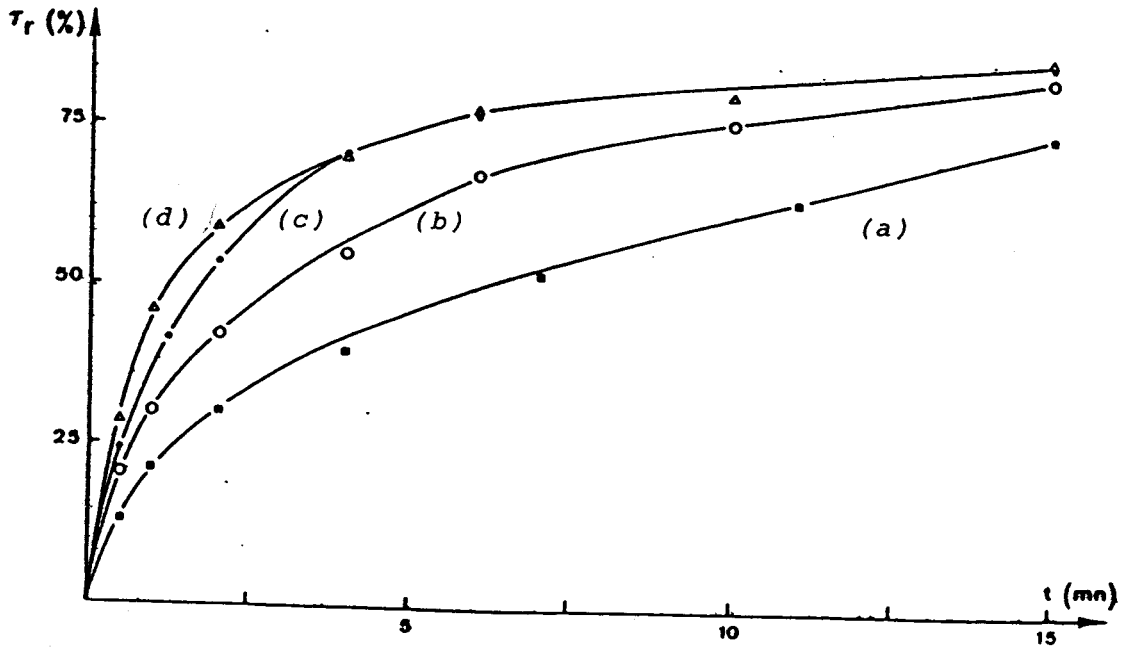


fig.31

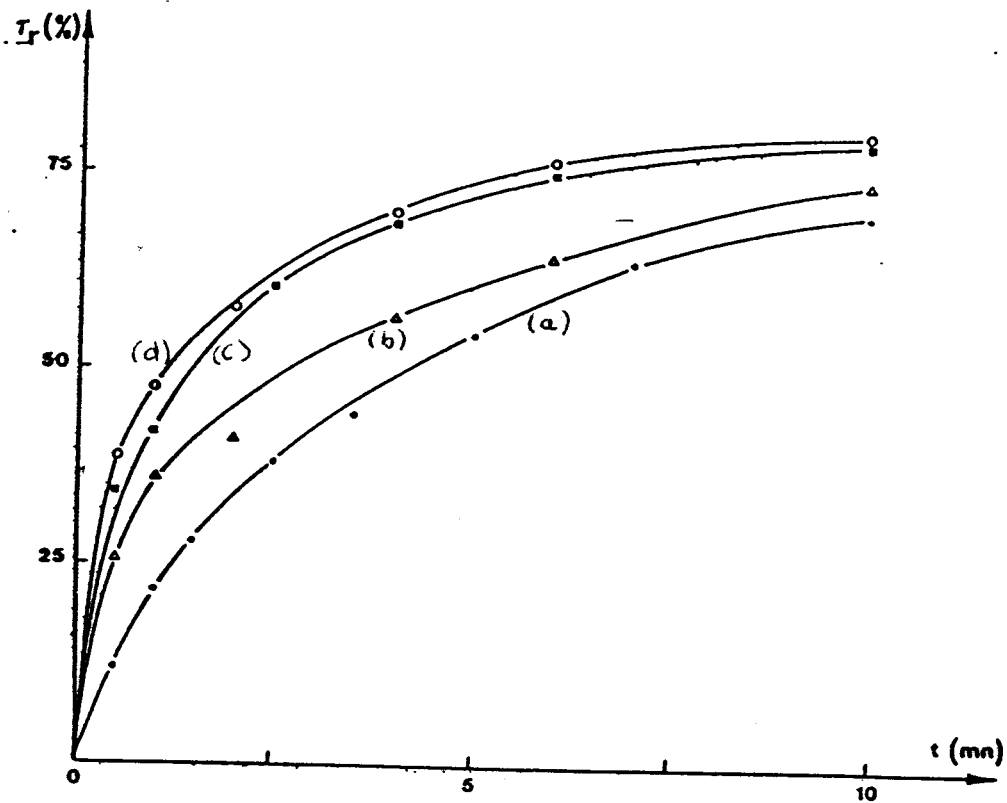


fig.32

Evolution du degré d'avancement de la réaction de photoréticulation sensibilisée par des sels de (thia)pyrylium dans P_{ACCA}^I (fig.31) et P_{ACCA}^{II} (fig.32). (a) polymère seul; (b) polymère + 1P; (c) polymère + 1T; (d) polymère + 2T.



Nous pouvons constater que l'effet de photosensibilisation et le taux de conversion à terme sont relativement plus élevés pour le polymère P_{ACCA}^{II} .

L'observation des spectres des polymères photosensibilisés relevés montre la perte du point isobestique situé à 278 nm (fig.33).

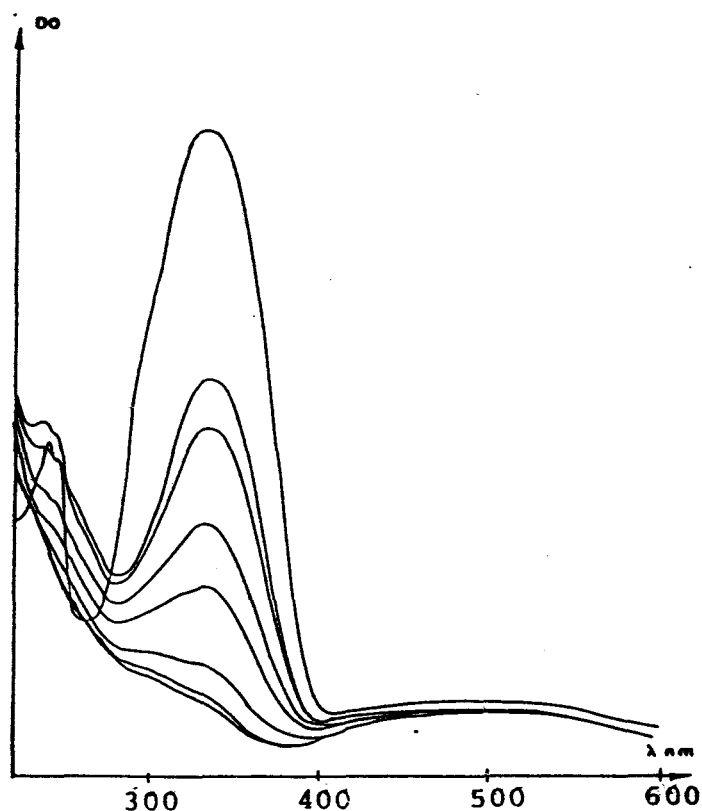


fig.33

Evolution du spectre d'absorption UV de P_{ACCA}^I sensibilisé par 10% de 2T en fonction du temps d'irradiation (Lampe Hanovia 900 W 40 A)

Ceci semble indiquer que l'on ait bien superposition de différents mécanismes de formation des ponts cyclobutanes. Outre la réaction probable de cycloaddition radicalaire induite par les sels de pyrylium (14), il y a possibilité de présence d'un mécanisme thermique (18).

Les figures ci-après représentent le rapport des temps relatifs au polymère seul pour celui du polymère photosensibilisé pour un taux de conversion donné (fig.34,35).

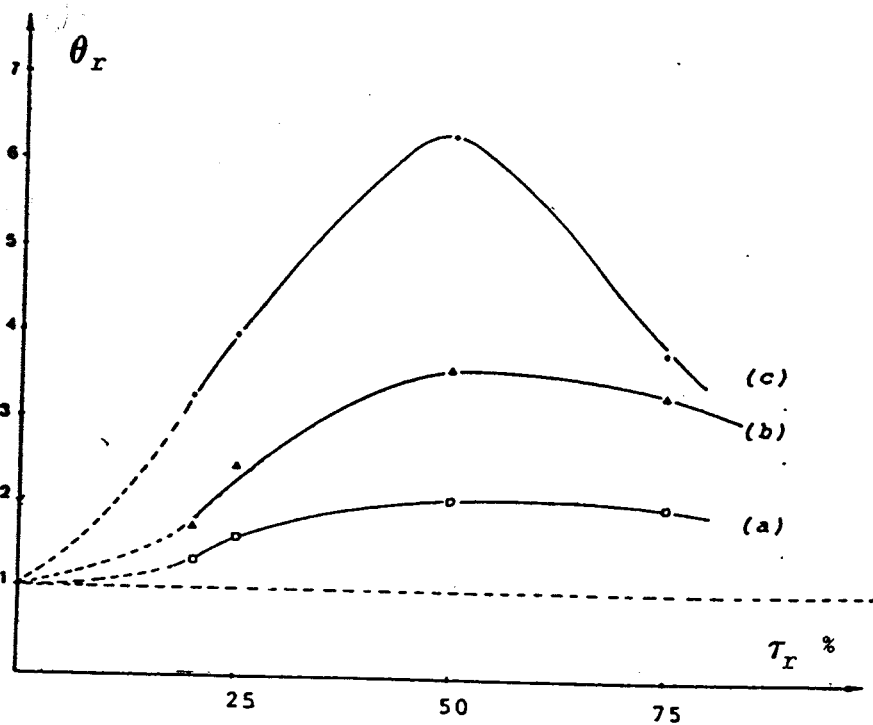


fig.34

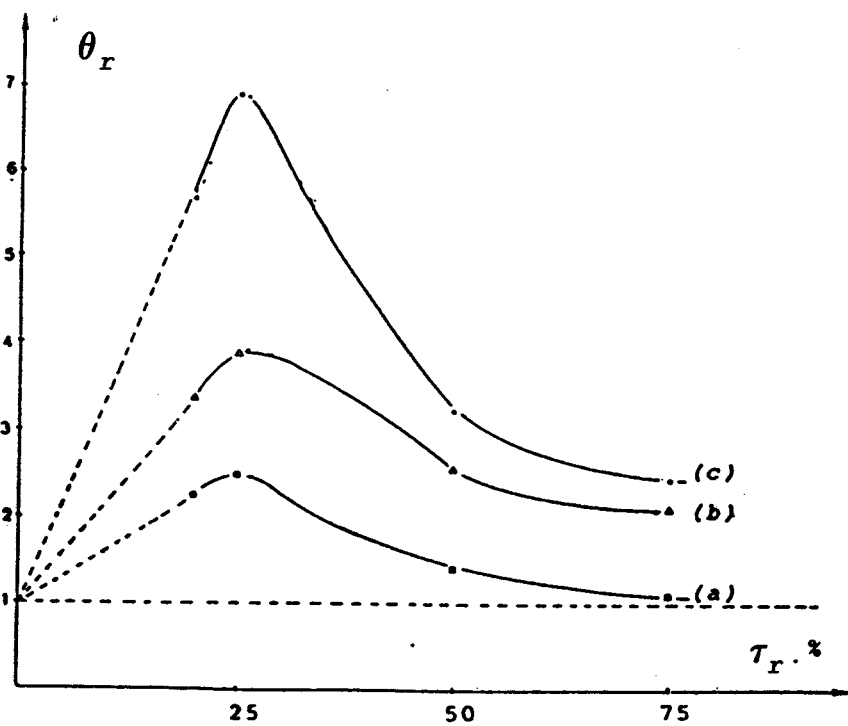


fig.35

Facteur de diminution du temps d'irradiation nécessaire à l'insolubilité de P_{acca}^i (fig.34) et P_{acca}^i (fig.35) sensibilisés par (a) 1P; (b) 1T; (c) 2T.



$$\theta_r = \frac{\text{temps d'irradiation (polymère seul)}}{\text{temps d'irradiation (polymère sensibilisé)}} \quad \text{pour un taux de conversion donné } \tau_r$$

Contrairement aux cinnamates, les groupes cyanocinnamyli-
dènes acétates sont mieux photosensibilisés par les sels de
(thia)pyrylium possédant des groupements alkoxy sur les
noyaux phényles. Les sels de thiapyrylium ont une activité plus
importante que les sels de pyrylium.

L'effet des sensibilisateurs se fait d'autant plus rapide-
ment sentir que le taux de fonctionnalisation du polymère consi-
déré est élevé. Cet effet est maximum pour un taux de conversion
d'environ 25% dans le P^{II}_{ACCA} alors que le sensibilisateur reste
plus longtemps actif dans P^I_{ACCA}

On peut aussi voir que θ_r atteint à peu près la même valeur
maximale dans les deux cas.

De ceci nous pouvons déduire que bien que, contrairement aux
sensibilisateurs d'état triplet, les sels de (thia)pyrylium pré-
sentent une activité sensible dans les polymères à faible taux de
modification; toutefois, leur effet est globalement plus impor-
tant quand celui-ci augmente.

IV-2 : PHOTORESISTS

IV-2-1 : EXPOSITION A LA LUMIERE MONOCHROMATIQUE

L'appareillage d'irradiation utilisé est le banc optique
avec monochromateur ayant pour source lumineuse la lampe Hanovia
au Xe 900 W.

Des films du polymère P^I_{ACCA} ont ainsi été irradiés avec diffé-
rentes quantités de photosensibilisateurs.

Le tableau suivant donne la valeur S de la sensibilité
pratique mesurée au maximum d'absorption du groupe photosensible

soit 346 nm ainsi qu'aux différents pics d'absorption des photosensibilisateurs .

λ (nm)	270	277	290	346	356	373	400	407	410
Sen- sibi- lisateur	270	277	290	346	356	373	400	407	410
-	40	51	80	100	90	64	16	7	4
1P 4%		107		105	120			11	
1P 10%		120		119	120			12	
1P 20%		140		138	136			14	
1T 4%				110		80	16		
1T 10%				125		80	19		
1T 20%				155		82	23		
2P 4%	45		95	112					8
2P 10%	58		120	130					9
2P 20%	70		150	165					10
2T 10%	120		136	145	133	110	31		21

Tableau 11



Nous trouvons confirmation de la meilleure action sensibilisatrice des sels à groupe méthoxy en para des noyaux phényles par rapport à ceux non substitués. Nous pouvons aussi constater que leur effet de sensibilisation spectrale croît dans le même sens. En effet, l'introduction des substituants méthoxy déplace les pics d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes provoquant ainsi un meilleur recouvrement du domaine spectral de la lampe.

La figure suivante représente le sensitogramme de P^I_{ACCA} seul ainsi que celui de ce même polymère photosensibilisé par 10% en poids de sensibilisateur 2T ainsi que le spectre d'absorption du groupe photosensible (fig.36).

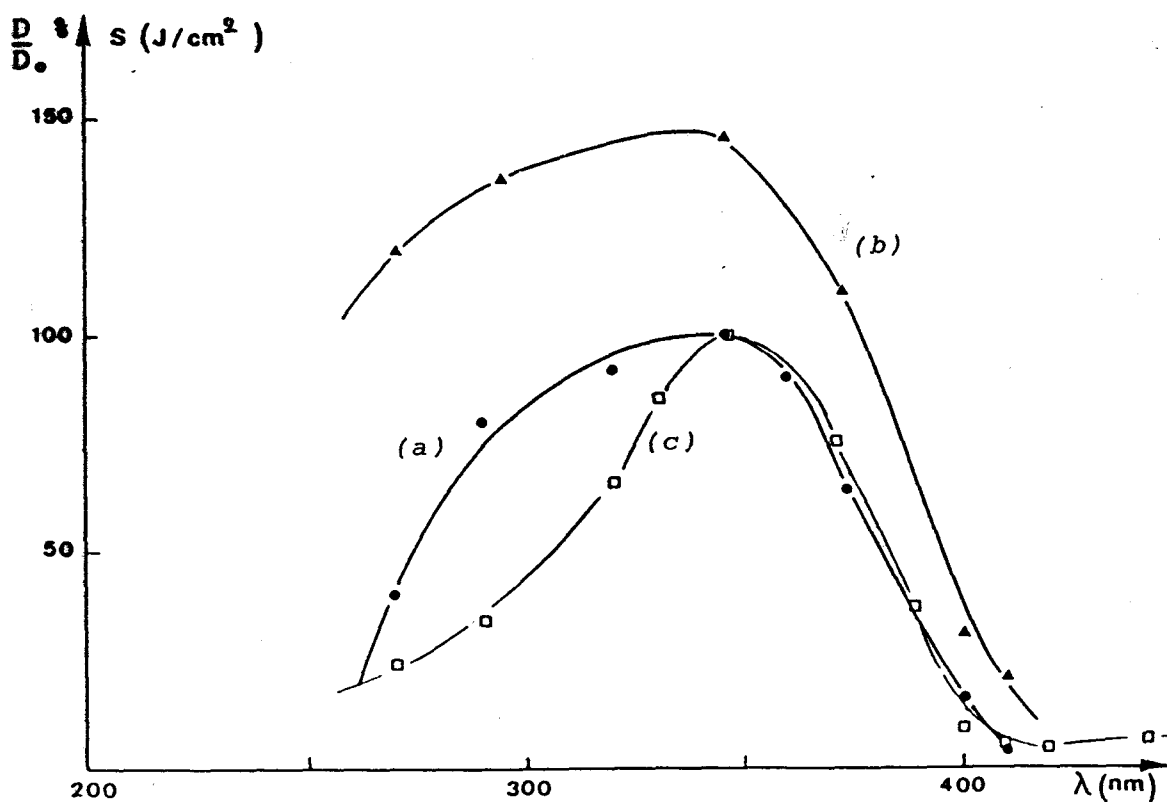


fig.36

Sensitogrammes

(a) du polymère seul, (b) du polymère sensibilisé par 2T, (c) spectre d'absorption du polymère photosensibilisé.

On observe une non-superposition du sensitogramme du polymère avec son spectre d'absorption surtout pour les longueurs d'onde inférieures au maximum d'absorption du polymère.

On remarque un effet de sensibilisation spectrale limité. L'activité des sels de (thia)pyrylium est donc essentiellement chimique. On peut d'ailleurs remarquer une évolution parallèle des deux sensitogrammes.

L'effet de photosensibilisation spectrale du sensibilisateur est illustré dans la figure 37 ci-dessous qui représente le rapport S_r en fonction de la longueur d'onde avec:

$$S_r = \frac{\text{sensibilité du polymère photosensibilisé}}{\text{sensibilité du polymère seul}}$$



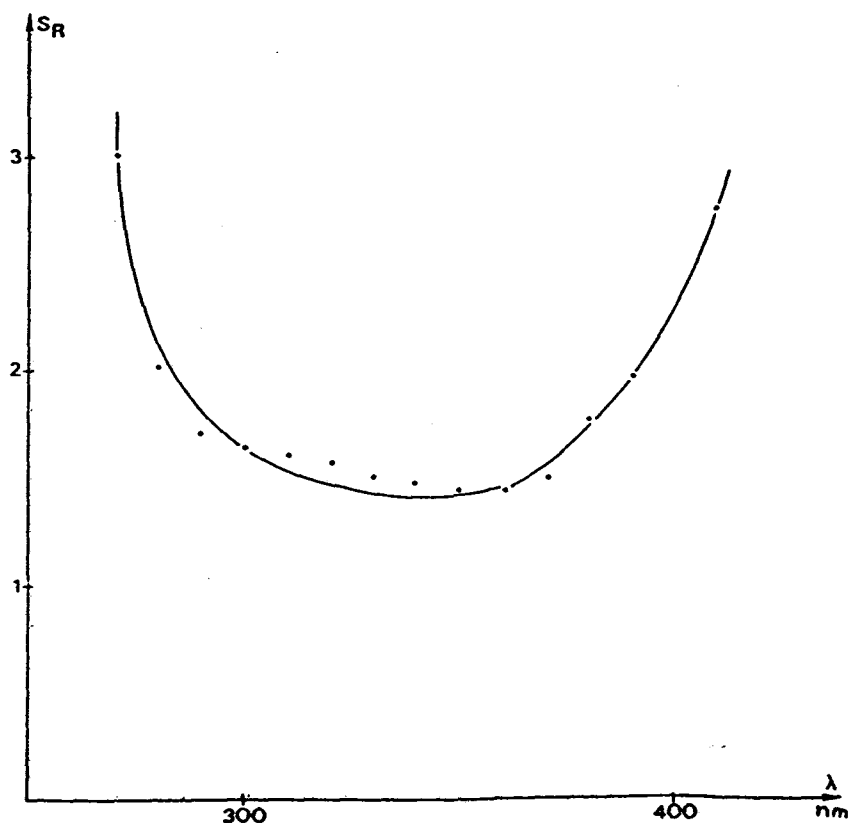


fig.37

Evolution du gain en photosensibilité du polymère $P_{n,CCA}^I$ sensibilisé par 10% en poids de 2T en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

Malgré la forte augmentation de S_R pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm et supérieures à 400 nm, la valeur de la sensibilité absolue S pour ces dernières est trop faible pour avoir une contribution significative sur le phénomène global de photosensibilisation.

IV-2-2 : EXPOSITION A LA LUMIERE POLYCHROMATIQUE

Les polymères utilisés sont P_{ACCA}^I , P_{ACCA}^{VII} et P_{ACCA}^{VIII}

Les films de ces polymères ont été irradiés sur le montage



optique vertical comportant la lampe SP 500.

La quantité de photosensibilisateurs introduite en masse est de 10%.

Le tableau suivant donne la sensibilité S des différents systèmes et le rapport S_r .

$$S_r = \frac{S \text{ (polymère photosensibilisé)}}{S \text{ (polymère seul)}}$$

Polymère (\overline{Mn} , taux de fonctionnali- sation)	Sensibilisateur	S cm ² J	S_r
P ^I ACCA (20000, 5%)	-	10,9	1
	1P	13,1	1,2
	1T	16,5	1,5
	2P	16,4	1,5
	2T	18,5	1,7
P ^{VII} ACCA (20000, 8, 5%)	-	12,2	1
	2P	24,2	2,0
	2T	36,9	3,0
P ^{VIII} ACCA (2150, 12,8 %)	-	0,8	1
	1T	2,2	2,8
	2T	2,7	3,4

Tableau 12



La valeur absolue de la photosensibilité pratique d'un polymère est fonction non seulement du taux en groupements photosensibles mais aussi de son \overline{Mn} . C'est la cause pour laquelle nous avons utilisé le rapport S_r afin de visualiser le gain en photosensibilité tout en nous affranchissant du \overline{Mn} .

V : CONCLUSION

Les polysiloxanes à groupes latéraux dimérisables de type cyanocinnamylidèneacétates sont donc photosensibilisés par les sels de (thia)pyrylium. Les polymères photosensibilisés ne présentent d'ailleurs pas de phénomènes de réversibilité à 255 nm (ouverture des ponts cyclobutanes), ce qui peut être un avantage.

On peut cependant regretter que le taux de modification des chaînes ne puisse être augmenté en raison des contraintes liées à la viscosité du système. D'autant que, pour des polymères analogues, la sensibilité pratique d'un système croît d'un facteur 6 quand on passe des groupes pendants cinnamates à ceux cyanocinnamylidèneacétates (7).

Cette différence peut en partie s'expliquer par les propriétés mésogènes de ces groupes. Ces dernières, si elles existent dans les polysiloxanes à groupes pendants AC sont difficiles à mettre en évidence à cause de la présence de la réaction d'isomérisation.

Les systèmes cinnamiques présentent toutefois l'avantage d'être plus facilement photosensibilisés et de rester liquides pour des taux de fonctionnalisation relativement élevés.

PHOTOPOLYMERISATION

INTRODUCTION

Les sels de thiapyrylium comportant un anion peu nucléophile (en l'occurrence BF_4^- et PF_6^-) pouvant donner naissance à un acide de Lewis par photolyse ont été décrits comme amorceurs de photopolymérisation des époxydes (20-21).

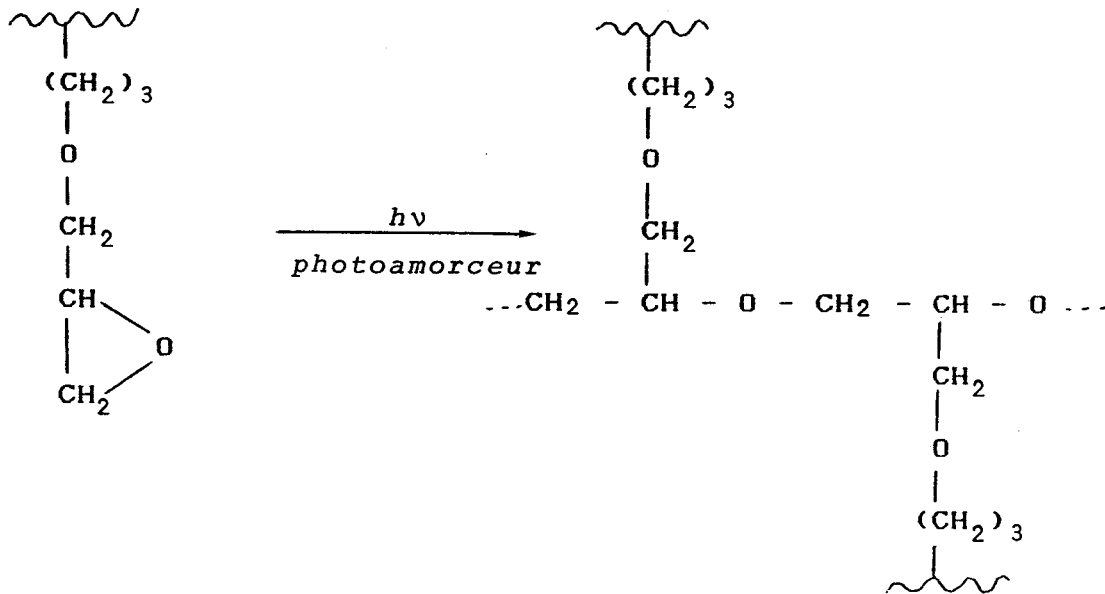
Bien qu'étant beaucoup moins efficaces, dans les mêmes conditions de travail que les sels de sulfonium ou d'iodonium, ils présentent un intérêt certain. En effet, leur spectre d'absorption dans le visible est très étendu. Ils peuvent donc photoamorcer la polymérisation dans des systèmes pigmentés par exemple par TiO_2 (qui arrête la lumière UV).

Nous nous sommes donc proposé, dans le cadre d'une première approche, d'observer l'effet induit par les sels de thiapyrylium sur les polysiloxanes à groupes pendants comportant une fonction époxyde.

Nous avons d'abord étudié le phénomène sur une molécule modèle: l'allylglycidyl éther (AGE).

Dans un deuxième temps nous avons examiné le comportement de polysiloxanes à groupes pendants époxydes sous irradiation.

Leur photoréticulation se ferait donc suivant le schéma ci-après:



I : MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE PHOTOPOLYMERISATION SUR UNE MOLECULE MODELE

Afin de mettre en évidence la capacité de nos sels à photoamorcer la polymérisation, nous avons testé l'un d'eux sur une molécule modèle: l'allylglycidyl éther (AGE).

I-1 : CONDITIONS OPERATOIRES

I-1-1 : PHOTOAMORCEUR

Le sel utilisé est le tétrafluoroborate de 2,4,6-triphényl,thiapyrylium rajouté à raison de 1% en masse dans l'AGE.

La solution obtenue est limpide.

I-1-2 : IRRADIATION

Elle a été réalisée en lumière polychromatique sur le banc horizontal. La source lumineuse est la lampe Hanovia 900 W fonctionnant sous 40 A. La solution a été irradiée dans un tube en quartz muni d'une agitation magnétique.

I-1-3 : MODE OPERATOIRE

Nous avons irradié 3 ml de la solution (AGE - sel de thiapyrylium) pendant une minute. Le mélange a ensuite été mis dans une étuve à 80°C en présence d'une solution témoin (non irradiée).

Le traitement thermique a duré 12 heures.

I-2 : RESULTATS

Au bout de 12 heures à 80°C, le mélange irradié est gélifié. Le gel est toutefois soluble dans les solvants organiques classiques.

I-2-1 : RMN H¹ (60 MHz , CDCl₃)

Les spectres ci-dessous illustrent les changements intervenus dans le milieu réactionnel.

La solution témoin présente un spectre inchangé par rapport à la solution de départ.

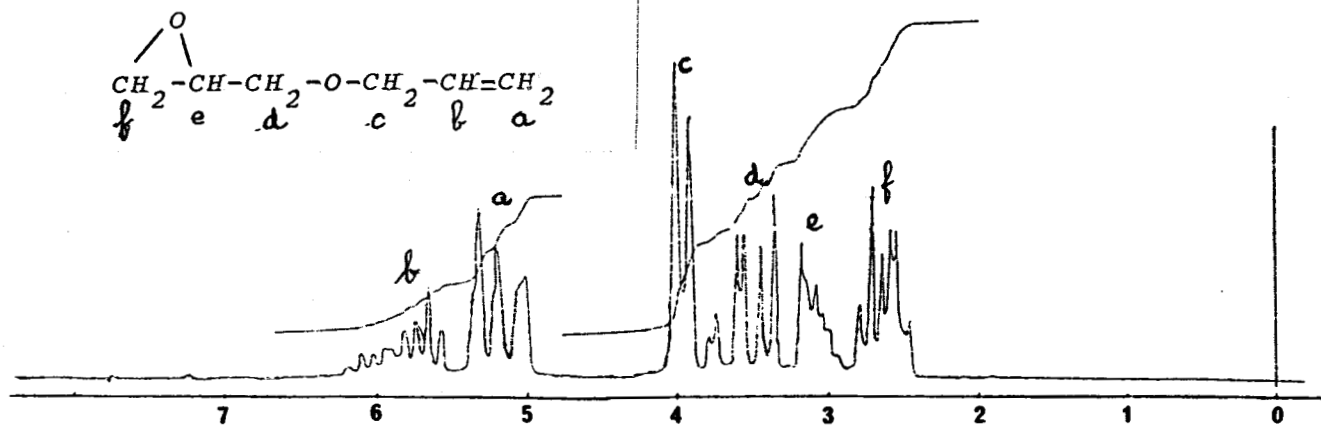


Fig.38

Spectre RMN H (60 MHz - CDCl₃) de l'allyl-glycidyl-éther

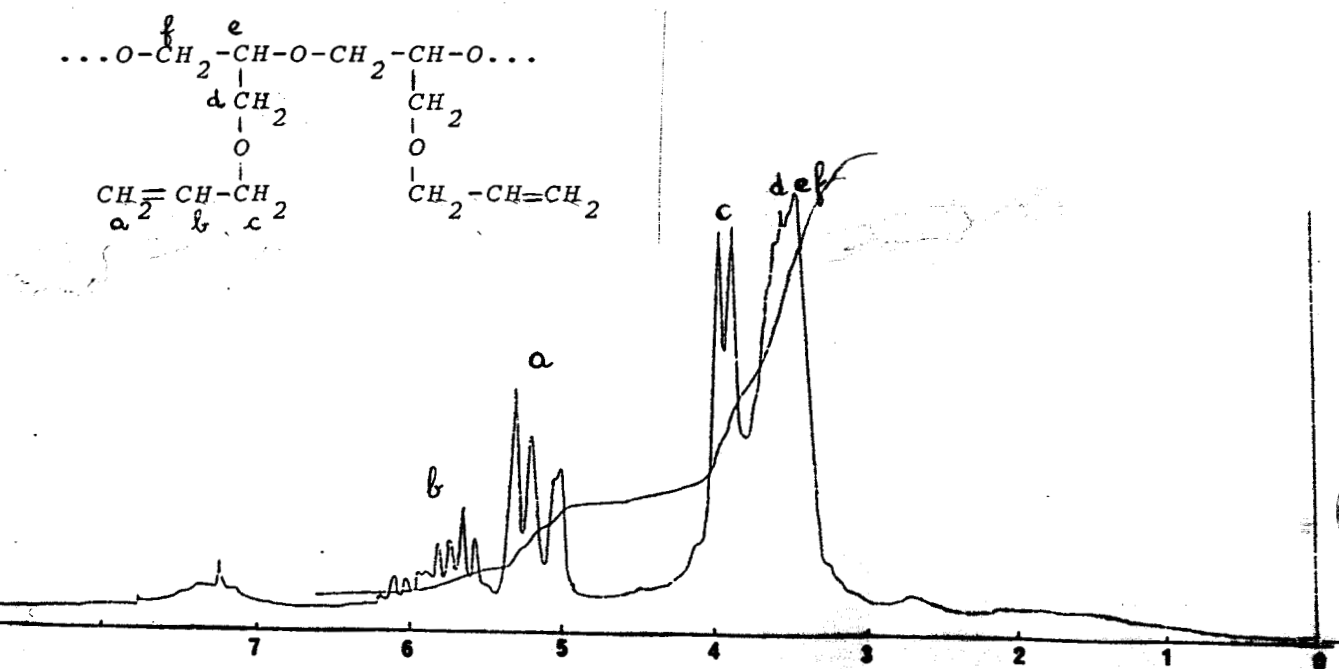


Fig.39

Spectre RMN H¹ (60 MHz - CDCl₃) d'un mélange d'allylglycidyléther et de tétrafluoroborate de 2,4,6-triphénylthiapyrylium (99-1) après une minute d'irradiation et de 12 heures d'étuve à 80°C.



Nous pouvons constater que:

- le massif relatif au $-CH_2-$ de la fonction époxyde ($\delta=2,4-2,8$ ppm) a presque totalement disparu.
- les signaux correspondants à la liaison allylique enregistrent une perte d'environ 15%.
- Par contre, il y a apparition d'un massif situé à $\delta=3,2-3,7$ ppm correspondant aux cinq protons situés en α des trois O du polyéther présumé formé.
- la légère diminution des signaux relatifs à la double liaison peut être due à une polymérisation de type radicalaire (13) induite lors de l'irradiation.

I-2-2 : G.P.C

- Appareillage: - Chromatographe Waters équipé de colonnes Styragel (10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 Å)
- Solvant d'élution: toluène (15 ml/mn)
 - Echantillon injecté: 100 μ l de solution de concentration égale à 0,5% en poids.

L'analyse par chromatographie d'exclusion montre la formation d'oligomères de faible masse moléculaire.

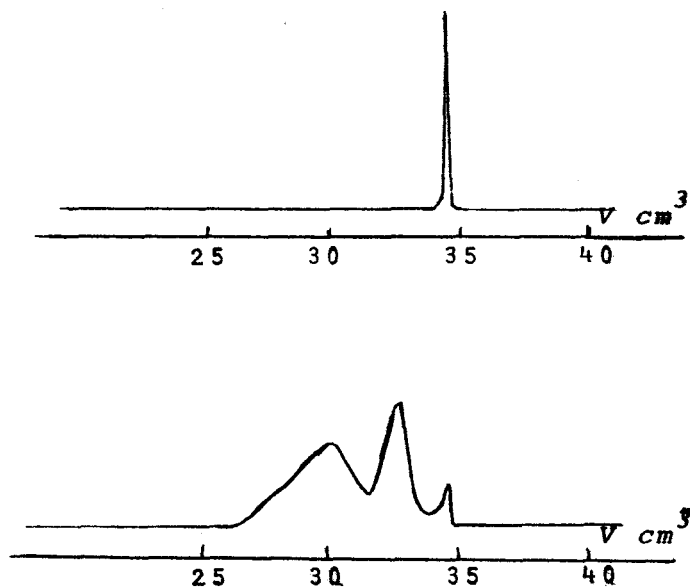


Fig.40

Chromatogramme (G.P.C dans toluène)

(a) de l'allylglycidyl éther

(b) de l'allylglycidyl + 1% de tétrafluoroborate de 2,4,6 triphénylthiapyrylium irradié une minute et chauffé 12 heures à 80°C

Ces résultats confirment que la polymérisation de l'AGE via sa fonction époxyde a bien eu lieu.

II : TESTS PRATIQUES SUR DES POLYSILOXANES A GROUPES PENDANTS EPOXYDES.

Le suivi cinétique par spectroscopie IR de la disparition des fonctions époxydes portées par un siloxane s'étant révélée mal-aisée (déplacements des pics, bruit de fond important, variation de la ligne de base), nous avons choisi d'examiner la photo-réticulation par polymérisation de groupes pendants à fonctions époxydes d'un point de vue plus pratique.

Pour cela, nous avons utilisé une méthode dérivée du photo-résist qui consiste à irradier une pastille de polymère et à déterminer le moment où le film est sec en profondeur (tack-free (23)).

II-1 : CONDITIONS OPERATOIRES

II-1-1 : METHODE

Sur une feuille de polyester, on étale une pastille de polymère de 125 μm d'épaisseur à l'aide du filmographe de Braive et d'environ 1 cm^2 de surface.

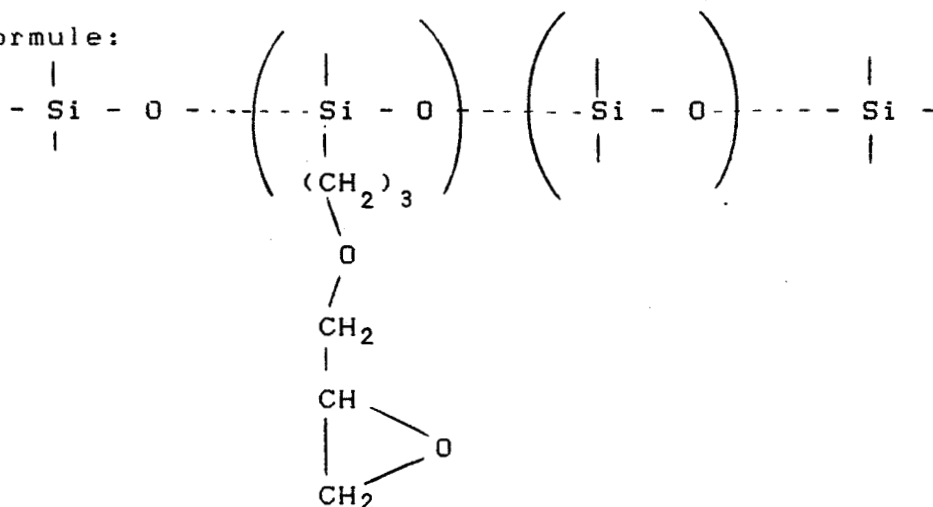
Cette pastille est irradiée (source lumineuse=lampe Hanovia 900 W sous 40 A) jusqu'à obtention d'un film sec en profondeur.

II-1-2 : POLYMERE

Nous avons utilisé un polysiloxane aux caractéristiques suivantes:

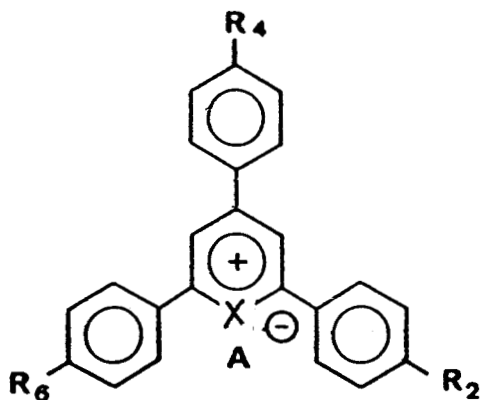
\overline{M}_n = 5000 non dévolatilisé
[époxyde] = $3,93 \cdot 10^{-3}$ mole/g

et de formule:



II-1-3 : AMORCEURS

Les sels de (thia)pyrylium suivants ont été utilisés:



$R_2 = R_6$	R_4	X	A	Symbole
H	COOH	O	BF_4	4P
OCH_3	COOH	O	BF_4	5P
H	COOH	O	PF_6	6P
OCH_3	COOH	O	PF_6	7P
H	COOH	S	BF_4	3T
H	COOH	S	PF_6	4T

Tableau 13



- Ces composés ont été rajoutés à raison de 2% en masse par rapport au polymère, après avoir été finement broyés (les systèmes obtenus sont hétérogènes).

- 3T et 4T ont également été fixés sur la chaîne par la réaction époxy-carboxy à concurrence de 2% en poids. Et ce, afin de voir l'influence de la miscibilité des composés.

II-2 : RESULTATS

A partir des mesures faites, nous avons constitué le tableau suivant donnant les temps de "tack-free" T pour chaque système et le rapport de temps:

$$T_R = \frac{\text{temps de "tack free" pour le polymère seul}}{\text{temps de "tack free" pour le polymère + sel de (thia)pyrylium}}$$

Amorceur	T(mn)	T _R
-	27	1
5P	9,75	2,8
7P	5	5,4
4P	3,75	7,2
6P	2,75	9,8
3T	1,25 (1,00)*	21,6 (27)*
4T	0,75 (0,60)*	36 (45)*

Tableau 14

* Valeurs relevées quand l'amorceur est fixé sur la chaîne.

Les films obtenus sont lisses, secs à coeur et adhérent à la feuille du polyester.

Nous pouvons voir que l'efficacité de ces amorceurs croît ainsi:

- sels de thiapyrylium > sels de pyrylium
- $\text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$
- $\text{R}_2 = \text{R}_6 = \text{H} > \text{R}_2 = \text{R}_6 = \text{OCH}_3$

De même on peut constater que la fixation de l'amorceur sur la chaîne apporte un léger mieux au processus de photopolymérisation. De plus, elle présente l'avantage de donner des systèmes homogènes.

II-3 : CONCLUSION

Les sels de (thia)pyrylium se sont donc révélés être des photoamorceurs efficaces de la réaction de photopolymérisation des fonctions époxydes.

Ils ont toutefois montré une mauvaise stabilité au stockage, surtout les sels à noyaux phényles non substitués. En effet la viscosité des systèmes augmente progressivement pour atteindre au bout de deux à quatre mois au noir la consistance de gel insoluble.

Ce manque de stabilité semble d'ailleurs lié à l'efficacité à photoamorcer des différents sels.

Ce qui confirmerait l'hypothèse selon laquelle l'efficacité d'un photoamorceur est fonction de son aptitude à se photolyser et donc à l'efficacité de l'acide de Lewis formé plutôt qu'à la structure même de la molécule de départ (21,22).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-oOo-

- 1) H.G. CURME, C.C. NATALE, D.J. KELLEY
J. Phys. Chem. 71, 767 (1967)
- 2) Y. SHINDO, K. HORIE, I. MITA
The Chem. Soc. Jap.: Chem. Lett., 639 (1983)
- 3) M.D. COHEN, G.M.J. SCHMIDT
J. Chem. Soc., 1996 (1964)
- 4) P.L. EGERTON, E. PITTS, A; REISER
Macromolecules, 14, 95 (1981)
- 5) C. AZUMA, K. SANUI, N. OGATA
J. of Appl. Polym. Sci., 27, 2065 (1982)
- 6) A. HAJAJEJ
Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- 7) R. MERCIER
Thèse de Doctorat, Lille (1985)
- 8) E. LEMAITRE
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1983)
- 9) J. RENNERT, S. SOLOWAY, I. WALTCHER, B. LEONG
J. of Am. Chem. Soc. 94(21), 7242 (1972)
- 10) H. TANAKA, K; HONDA
J. Polym. Sci., 15 2685 (1977)
- 11) G.A. DELZENNE
Ind. Chim. Belge, 39, 249 (1974)
- 12) A. POLLET
Travaux non publiés
- 13) N.S. ALLEN, F. CATALINA, P.N. GREEN, W.A. GREEN
Eur. Polym. J., 21, 841 (1985)
- 14) R.A. CRELLIN, M.C. LAMBERT, A. LEDWITH
Chem. Com., 1970, 682
- 15) J.L.R. WILLIAMS, J.C. DOTY
Polym. Photochem., 6, 1 (1980)
- 16) WINTGENS, POULIQUEN, KOSSANYI
Nouveau Journal de Chimie, 9 (4), 1985
- 17) A. MISTR, M. VAVIA, J. SKOUPY, R. ZAHRADRIK
Collec. Czechoslov. Chem. Commun., 37, 1520 (1972)
- 18) H. TANAKA, Y. SATO
J. of Polym. Sci., 10, 3279 (1972)
- 19) T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, K. TORIGE
Polymer, 18, 81 (1977)
- 20) A.D. KETLEY, J.H. TSAO
Polymer Preprints,
Amer. Chem. Soc., 19(2), 656 (1978)
- 21) A.D. KETLEY, J.H. TSAO
J. Radiat. Curing, 6(2), 22 (1979)
- 22) C.R. MORGAN, F. MAGNOTTA, S.L. WATSON
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 627 (1974)
- 23) S.P. PAPPAS : " UV CURING : Science & Technology "
Vol. II , Technology Marketing Corporation (1985)

SYNTHESES

Les mécanismes de formation des polymères de type siloxane étant complexes et nécessitant des conditions particulières, la synthèse directe de polysiloxanes photosensibles est difficilement envisageable.

Les polymères que nous avons utilisés ont donc été préparés à partir de chaînes polysiloxanes sur lesquelles ont été fixés des groupes latéraux photosensibles.

Cette modification a été effectuée de deux manières:

- par fixation directe de groupes photosensibles par la réaction d'hydrosilylation entre une fonction Si-H de la chaîne principale et une liaison oléfinique du chromophore;
- par fixation préalable (par hydrosilylation) d'une molécule comportant une fonction époxyde puis greffage du groupe photosensible par une réaction d'estérification (réaction époxy-carboxy).

Cette partie décrit donc:

- la synthèse des photosensibilisateurs destinés à être fixés sur les polysiloxanes : sels de pyrylium et benzophénones;
- le greffage sur les polysiloxanes de groupes photosensibles dérivés de l'acide cinnamique et de l'acide cyanocinnamylidène acétique ainsi que des photosensibilisateurs.

I : SYNTHÈSE DE POLYSILOXANES PHOTOSENSIBLES

La fixation directe par hydrosilylation de groupes photosensibles sur une chaîne polysiloxane a fait l'objet d'études antérieures au laboratoire. Cette modification de polysiloxanes met en jeu des composés possédant une liaison vinylsilane (1,2).

Le choix de tels composés réside surtout dans le fait que la réactivité d'une double liaison α -siliciée est plus élevée que celle d'une liaison oléfinique. L'efficacité de cette méthode est toutefois limitée par la présence sur les groupes photosensibles de doubles liaisons susceptibles de réagir avec les fonctions Si-H.

Aussi sont développées, dans le laboratoire, des méthodes permettant de fixer les groupes latéraux de manière quantitative et sélective. Elles sont basées sur le principe de l'ouverture d'une fonction époxyde portée par la chaîne macromoléculaire par une molécule possédant une fonction carboxylique.

I-1 : RAPPELS SUR LES REACTIONS MISES EN JEU

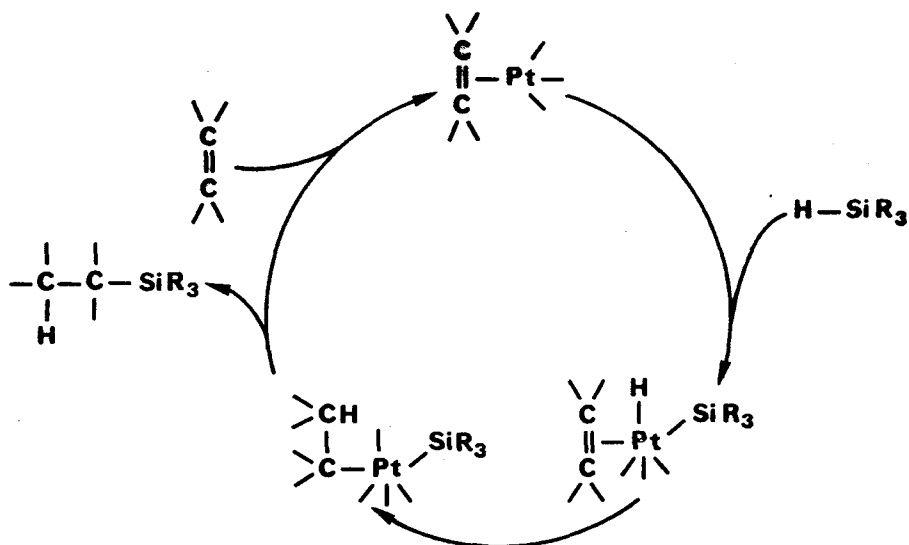
I-1-1 : LA REACTION D'HYDROSILYLATION

La réaction d'hydrosilylation est une méthode largement utilisée (3-5) pour fixer un substituant organique sur un atome de Si par l'intermédiaire d'une liaison Si-C.

Elle consiste en l'addition d'une insaturation sur une fonction hydrogénosilane. Cette réaction nécessite l'emploi d'un catalyseur. L'acide hexachloroplatinique $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ est le catalyseur le plus communément utilisé pour effectuer l'hydrosilylation des liaisons $\text{>C} = \text{C}<$. En l'occurrence, nous l'utilisons en solution dans l'isopropanol où le platine subit une réduction partielle (6):



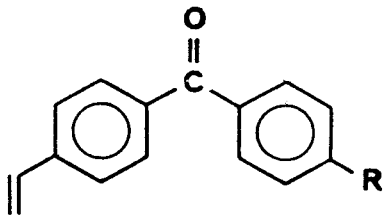
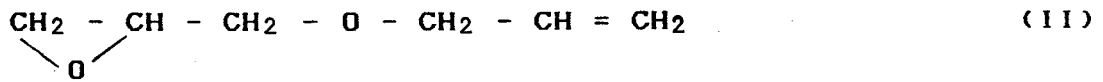
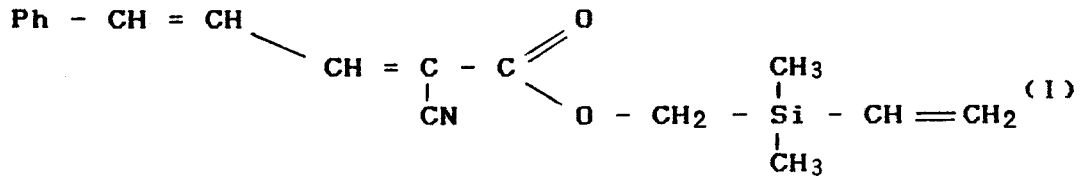
La plupart des auteurs qui ont étudié la réaction d'hydrosilylation considèrent qu'elle s'effectue par un mécanisme de coordination qui fait intervenir un complexe du Pt II et qui peut être illustré comme suit (7,8):



Cette réaction peut être menée avec ou sans solvant. Le cas échéant, le solvant peut être de nature diverse:

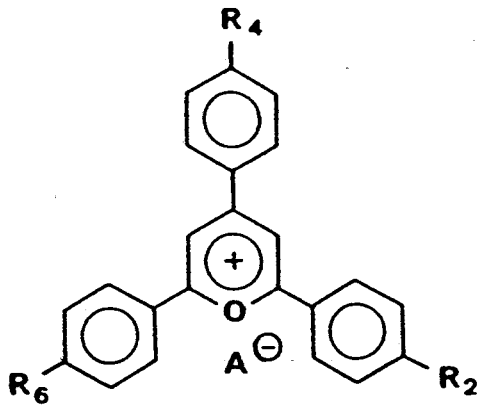
- hydrocarbure aliphatique (hexane, pentane...) ou cycloaliphatique,
- hydrocarbure aromatique (benzène, toluène),
- hydrocarbure halogéné (chloroforme, chlorobenzène),
- éthers (THF,...),
- esters (acétates de butyle ou d'éthyle).

D'une manière générale, la réaction d'hydrosilylation est menée en milieu peu ou pas polaire. Nous avons ainsi fixé les groupes latéraux suivant:



(III) quand R = H

(IV) quand R = - N(CH₃)₂



(V) avec R₂ = R₆ = H ; R₄ = O —

I-1-2 : LA REACTION D'ESTERIFICATION (EPOXY-CARBORY) (revue:9)

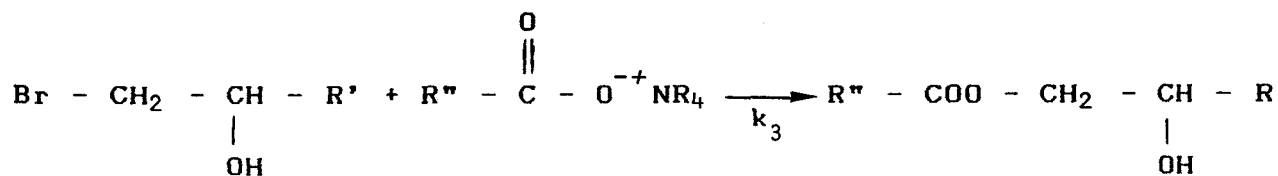
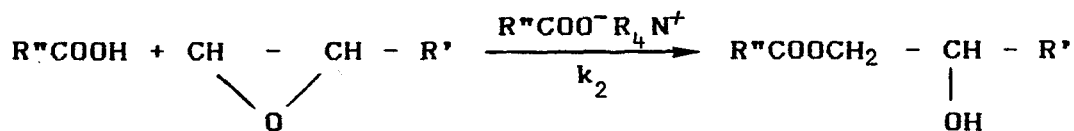
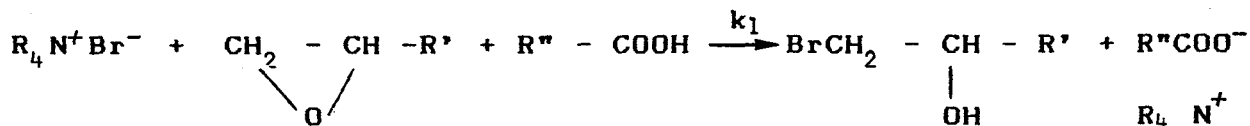
Elle peut se faire de deux manières:

- en milieu peu ou pas polaire avec une amine tertiaire comme catalyseur; (10,11)
- en milieu polaire en présence d'un halogénure d'ammonium quaternaire. (3)

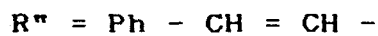
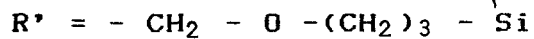
La première méthode a fait l'objet d'une étude antérieure concernant la fonctionnalisation de polysiloxanes à groupes pendants époxydes. (3)

Pour notre part, nous avons opté pour la deuxième méthode en raison de la solubilité quasi-nulle des sels de (thia)pyrylium en milieu apolaire.

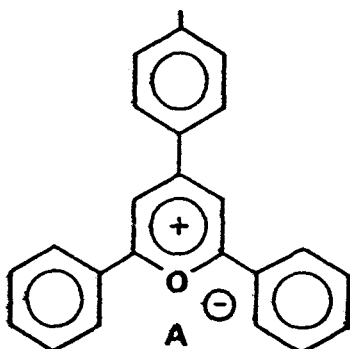
Son schéma réactionnel est le suivant: (10)



Dans notre cas:



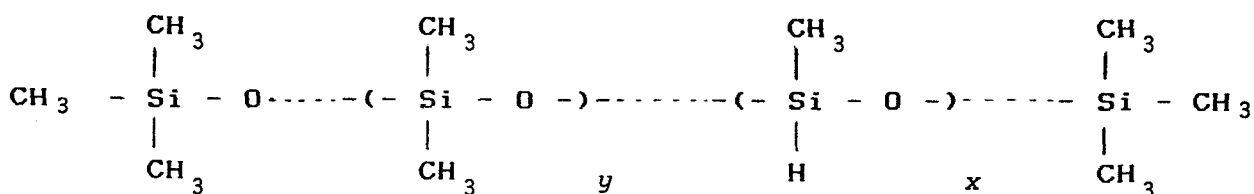
ou



I-2 : POLYSILOXANES DE DEPART

Les polymères que nous avons employés sont soit des huiles commerciales (P1, P2, P3) soit ont été synthétisés dans le laboratoire par une réaction de redistribution acido-catalysée de fonctions siloxanes. Cette dernière méthode permet de préparer sur mesure des polymères à taux en fonctions Si-H et de \overline{Mn} bien définis (2,3).

Ces polymères ont pour formule générale:



Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Polymère	\overline{Mn}	DP_n	$x/(x+y)$ %	η (mPa S)	$\frac{\text{mole Si-H}}{100g}$
P1	2180	30	17	30,7	0,244
P2	2300	35	100	-	1,522
P3	7000	104	44	264	0,572
P4	16000	224	15	450	0,210
P5	17000	243	20	530	0,286
P6	20000	274	10	1400	0,145
P7	15000	212	25	-	0,353

Tableau 13

I-3 : FIXATION DE GROUPES PHOTOSENSIBLES

I-3-1 : PAR LA REACTION D'HYDROSILYLATION

I-3-1-1 : Produits utilisés

* Solvant: Toluène. Il doit être exempt de dérivés soufrés afin d'éviter l'inhibition du catalyseur.

* Catalyseur: H_2 $PtCl_6$, $6H_2O$ en solution $10^{-2}M$ dans l'isopropanol utilisé à raison de 10^{-5} à 10^{-3} mole/mole de SiH réagissant.

* Réactifs: - (1) est préparé suivant la méthode mise au point par R. Mercier (2).

- Poison du catalyseur: bis (1,2 diphénylphosphino) éthane en solution 4.10^2M dans le toluène. Il est à rajouter en fin de réaction.

I-3-1-2 : Mode opératoire

- La réaction est effectuée sous atmosphère inerte dans un réacteur thermostaté muni d'une agitation magnétique. Elle s'effectue entre $70^\circ C$ et $100^\circ C$.

- La quantité de toluène utilisée est telle que l'on ait 50% en poids d'espèces actives dans le milieu réactionnel.

- Le catalyseur est introduit quand le système atteint la température de $70^\circ C$.

- L'avancement de la réaction est contrôlé par chromatographie sur couche mince de silice (CCM) (on suit la disparition de la tache relative au groupe photosensible libre) ou par spectroscopie IR (on suit la diminution de la bande relative aux fonctions Si-H et située à 2170 cm^{-1}).

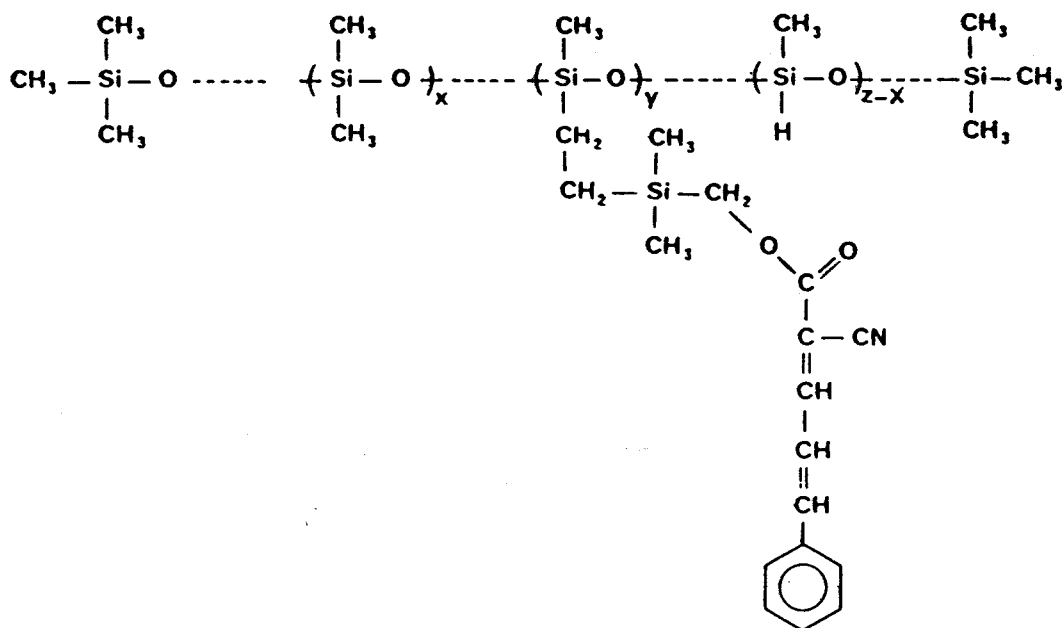
- Quand la réaction est terminée (7 à 12 heures), on ajoute du poison en quantité telle que l'on ait deux équivalents par mole de catalyseur.

- Le toluène est chassé par évaporation sous pression réduite.

- Les produits obtenus sont cireux.

I-3-1-3 : Résultats

La fonctionnalisation de polymères par l'ester photosensible cyanocinnamylidèneacétique ACCA (I) a été réalisée en introduisant un défaut d'ester par rapport aux fonctions Si-H présentes. Ce qui a donné des polymères de la forme :



et dont les caractéristiques sont les suivantes :

Polymère de départ (η Pa.s)	y/(z+y) %	[ester] introduit [Si-H]	Polymère d'arrivée (taux de fonct.)	η PaS ($^{\circ}$ C)
P6 (1,40)	10	0,5	P ^I ACCA (5%)	20 (25)
P5 (0,53)	20	0,55	P ^{II} ACCA (11%)	16,1 (60)
P4 (0,45)	15	0,56	P ^{VII} ACCA (8,5%)	-
P1 (0,03)	17	0,75	P ^{VIII} ACCA (12,8%)	-

Tableau 14



a) Spectres I.R.

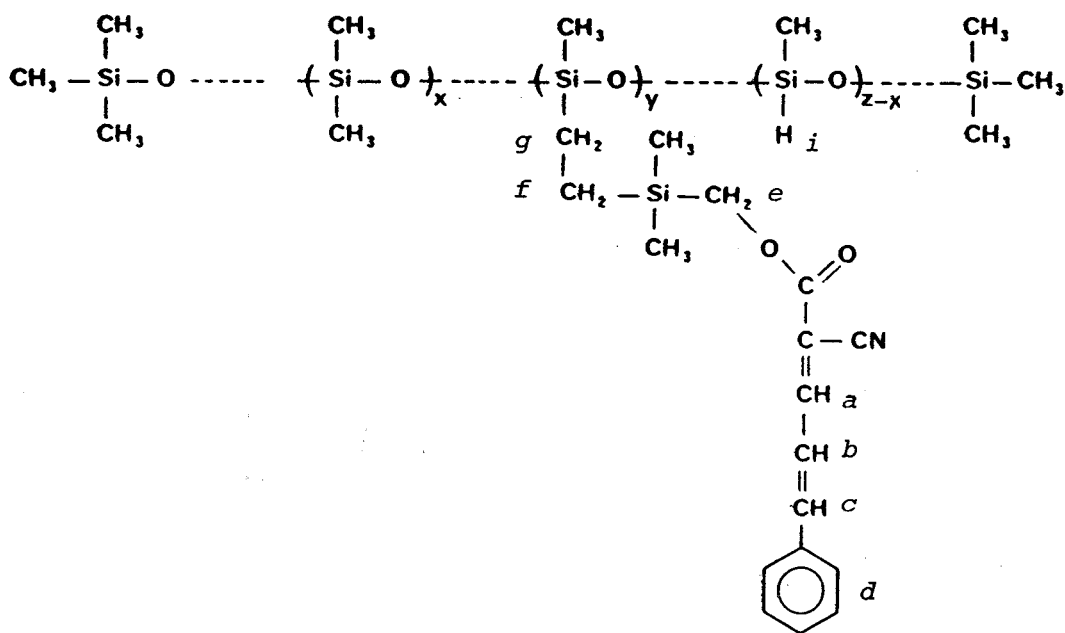
Ils présentent les bandes de l'ester I :

- (CN) à 2220 cm^{-1} , (C=O) à 1680 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}
et celles du polymère :

- (Si-H) à 2170 cm^{-1} , (Si-CH) à 1250 cm^{-1}

b) Spectroscopie RMN H¹

Les spectres présentent les signaux suivants :



Multiplet	1	7,9-8,1	a
Massif	7	7,1-7,8	d,b,c
Singulet	-	4,6	i
Singulet	2	4,0	e
Massif	4	0,7-1,6	f,g

Tableau 15



1-3-2 : PAR LA REACTION EPOXY-CARBOXY

1-3-2-1 : Produits utilisés

* Solvant: Le DMF est ajouté en quantité telle que l'on ait entre 25 et 50 % en poids d'espèces réactives selon la viscosité du milieu réactionnel .

* Catalyseur : bromure de tétrabutylammonium à raison de 5% par fonction époxyde réagissant.

* Réactifs : - Polymères P2', P3 , P7 , préalablement modifiés par l'allylglycidyléther (AGE)
 - Acide trans-cinnamique commercial (Fluka, qualité Purissimo).

1-3-2-2 : Mode opératoire

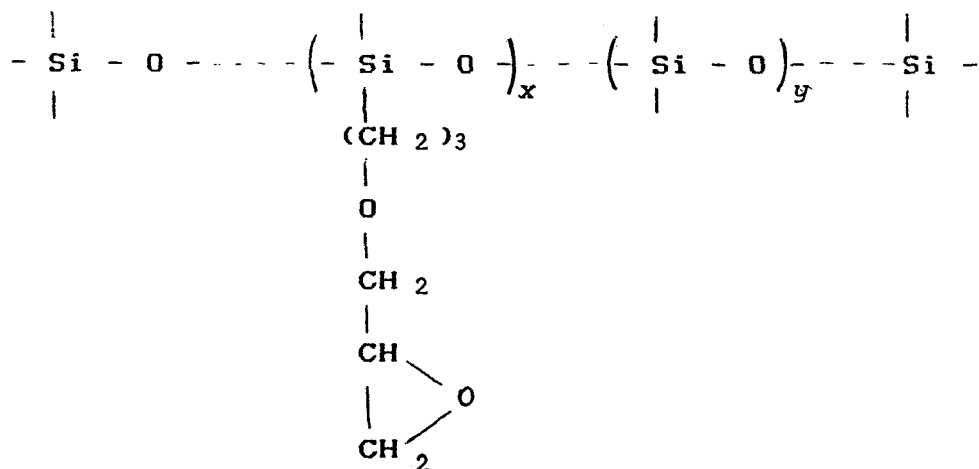
a) Fixation de l'AGE

Cette réaction, se faisant par hydrosilylation, s'effectue suivant le même mode opératoire que précédemment à la différence que l'on travaille avec un excès de 10% en moles d'AGE, afin d'être sûr de modifier totalement le polysiloxane.

La réaction est rapide et quantitative (2 à 5 heures).

Après élimination du toluène, le polymère est repris dans l'éther dans lequel précipitent le complexe formé par le catalyseur et le poison, ainsi que l'excédent de poison. L'éther est ensuite chassé du milieu préalablement filtré.

Le polysiloxane liquide obtenu dont la formule est donnée ci-dessous sert de produit de départ pour la réaction suivante.



b) Réaction d'estérification par l'acide cinnamique

Dans un réacteur thermostaté à 80°C muni d'un agitateur magnétique, on introduit le solvant auquel on ajoute le polymère. L'acide à fixer est ensuite additionné, ainsi que le catalyseur.

L'avancement de la réaction est contrôlé par RMN du proton en observant la disparition progressive du multiplet relatif au méthylène de l'oxirane situé entre 2,5 et 3 ppm.

Le temps de réaction varie de 5 à 8 heures.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est versé dans un bécher d'eau. Le polymère est réextrait avec du toluène puis lavé avec une solution saturée en NaCl.

La phase organique est séchée puis les solvants sont chassés par évaporation sous pression réduite.

I-3-2-3 : Résultats

La réaction est quantitative.

De plus, comme on peut le voir, les taux de conversion peuvent être très élevés. Contrairement aux polymères qui sont obtenus par estérification de fonctions époxydes dans le système R N/Toluène, et qui sont en général des gommes (3), nos polysiloxanes sont soit pâteux soit liquides.

Nous pensons que cela peut être dû à des traces résiduelles de DMF (non visibles en RMN du proton à 60 MHz) qui détruiraient les liaisons hydrogène responsables de l'aspect gommeux des produits obtenus en milieu R₃N/Toluène.

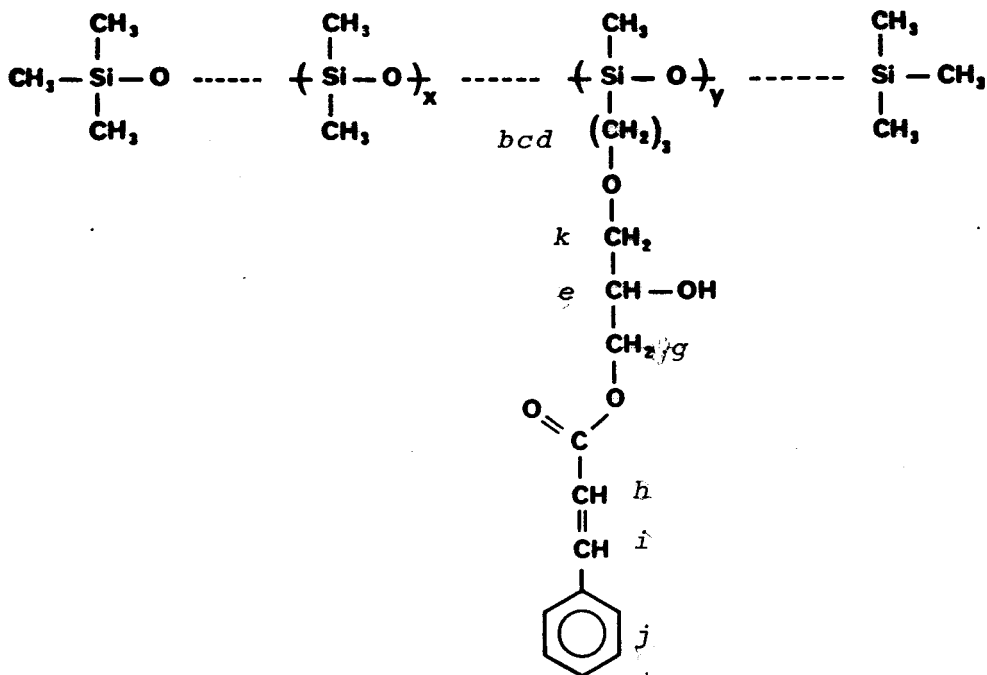
Les polymères préparés présentent les caractéristiques suivantes:

Polymère	DP <i>n</i>	ϵ g. l ⁻¹ . cm ⁻¹		Aspect	x/(x+y) %
		exp	théo		
I PAC	30	66,9	73,2	pâteux	100
II PAC	104	54,7	55,3	pâteux	44
III PAC	210	40,7	44,0	liquide	25

Tableau 16

a) Spectroscopie RMN du proton (60 MHz, $(CD_3)_2CO$)

Les spectres se présentent de la manière suivante :



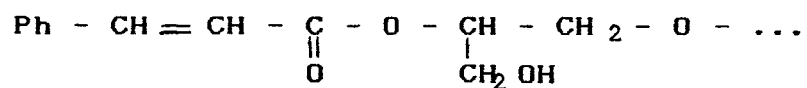
Nature du signal	Intégration	δ ppm	Attribution
Doublet	1	7,7	i
Massif	5	7,4	j
Doublet	1	6,4	h
Massif	2	4,5	g
Massif	5	3,7	d, e, k
Massif	2	1,6	c
Massif	2	0,4	b

Tableau 17



On peut remarquer la présence à 5,2 ppm d'un multiplet qui correspond au proton -C-O-CH- de l'isomère B peu abondant de

l'ester photosensible formé (3) :



II : SYNTHÈSE DE VINYL BENZOPHÉNONES ET FIXATION SUR DES POLYSILOXANES

II-1 : SYNTHÈSE DE VINYL BENZOPHÉNONES

Plusieurs méthodes de synthèse de la p-vinylbenzophénone (VBP) ont déjà été proposées. Les unes se font par voie indirecte comme la benzylation du polystyrène suivie de la pyrolyse du polymère obtenu (16,17).

D'autres sont directes comme la condensation du magnésien dérivant du p-chlorostyrène sur le benzaldéhyde (18) ou le benzonitrile (19,20).

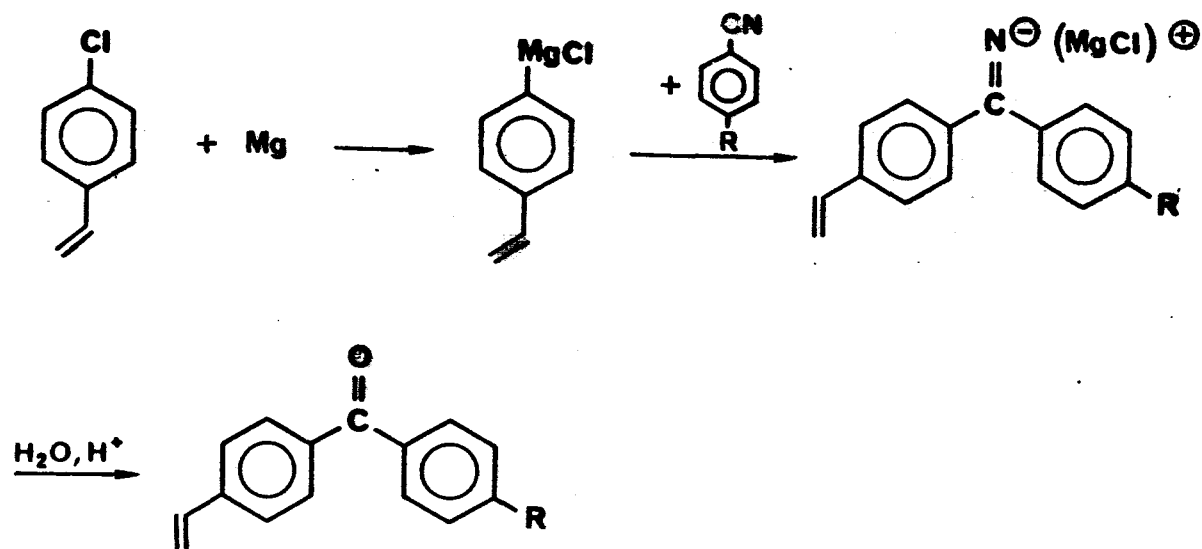
Dans le cadre de notre travail, nous avons envisagé la préparation de la VBP et de la diméthylamino-4,vinyl-4',benzophénone (DMAVBP) à partir des deux dernières méthodes.

Nous avons été obligés d'abandonner la première, c'est à dire celle mettant en jeu le benzaldéhyde. En effet, la réaction de condensation conduit à un benzhydrol qui doit ensuite être oxydé pour aboutir à la benzophénone correspondante. Outre le rendement médiocre de la réaction de formation du benzhydrol, nous avons dû renoncer à l'oxyder quand l'un des noyaux phényles portait le résidu - $N(CH_3)_2$.

II-1-1 : PRINCIPE

La réaction que nous avons utilisée pour la synthèse de nos vinylbenzophénonnes met en jeu la condensation d'un organomagnésien sur un benzonitrile.

Le schéma réactionnel est le suivant:



II-1-2 : MODE OPERATOIRE

Tous les réactifs utilisés sont commercialement disponibles et utilisés tels quels.

La réaction se fait sous atmosphère inerte en milieu THF anhydre.

-A 0,913 g de Mg (0,0375 mole) mis dans un ballon tricol, on ajoute goutte à goutte 0,0375 mole de p-chlorostyrène dilué dans 15 ml de THF après avoir amorcé la réaction avec un cristal d'iode.

Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 30 mn.

-0,0370 mole de benzonitrile est diluée dans 20 cc de THF puis additionnée au milieu et le chauffage maintenu 1 h.

* Dans le cas du composé III, le milieu réactionnel est versé dans un mélange constitué de 20 g de glace et de 3,6 g de H₂SO₄ et fortement agité.

- La phase organique est ensuite lavée avec une solution de NaHCO₃ à 10% puis avec de l'eau. Après séchage de cette phase, le solvant est évaporé.

- L'huile obtenue est reprecipitée dans 20 cc de méthanol. Le

tout est chauffé à 30°C puis filtré.

- On ajoute de l'eau à la solution de méthanol jusqu'à apparition d'un trouble persistant. La solution est plongée dans un bain de glace.

- Les cristaux recueillis sont recristallisés dans un minimum de méthanol.

* Dans le cas du composé IV, le mélange réactionnel est versé dans 20 cc d'une solution saturée de NH_4Cl .

- La phase organique est évaporée.

- Le précipité obtenu (sel de cétimine) est ensuite chauffé dans une solution d'acide chlorhydrique.

- Après neutralisation du mélange, puis filtration, le précipité obtenu est recristallisé dans le méthanol.

Dans les deux cas le rendement est égal à environ 50%.

II-1-3 : CARACTERISATION DES VINLBENZOPHENONES

II-1-3-1 : p-Vinylbenzophénone

a) Caractéristiques physiques et en spectroscopie UV-visible

Le produit obtenu se présente sous forme de paillettes jaune pâle dont le point de fusion est de 50-51°C (litt.: 50,5°C).

Son coefficient d'extinction molaire dans l'éthanol est de $18700 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ à 265 nm.

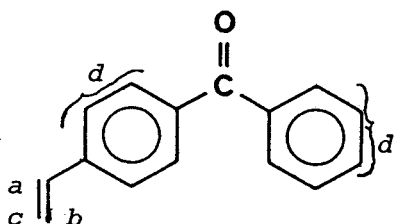
b) Spectroscopie IR (2% KBr)

Le spectre obtenu représente les caractéristiques suivantes:

ν (cm ⁻¹)	Attribution
1650 - 1660	(Ph - C=O - Ph)
1610	(Ph - C=C)
1280 - 1320	(CHR = CH)
860	(- C ₆ H ₄ -)
770	(- C ₆ H ₅)

Tableau 17

c) Spectroscopie RMN du proton (CD Cl₃ , 60 MHz)



Le spectre présente des signaux suivants:

δ (ppm)	Intégration	Nature	Attribution
7,25 - 7,86	9	Massif	d
6,53 - 7,00	1	douplet de doublets	a
5,66 - 5,98	1	douplet	b
5,25 - 5,44	1	douplet	c

Tableau 18



II-1-3-2 : VINYL-4, DIMETHYLAMINO-4' BENZOPHENONE

a) Caractéristiques physiques et en spectroscopie UV-Visible

Le composé se présente sous forme de paillettes jaune foncé dont le point de fusion se situe à 91-93°C.

Son coefficient d'extinction molaire est de 22300 l/(cm.mole) à 365 nm.

b) Spectroscopie I.R (2% dans le KBr)

Le spectre présente les bandes suivantes:

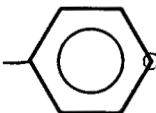
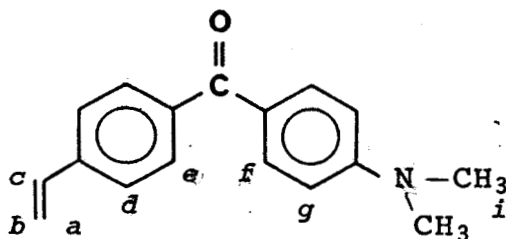
cm	Attribution
1610	(- C ₆ H ₄ - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - C ₆ H ₄ -)
1360	( - N (CH ₃) ₂)
830	(- C ₆ H ₄ -)

Tableau 19

c) Spectroscopie RMN du proton (CDCl₃, TMS)

Nous retrouvons les déplacements chimiques suivants:



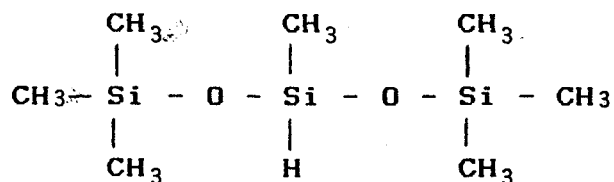
.(ppm)	Intégration	Nature	Attribution
5,33 - 5,53	1	doublet	b
5,93 - 6,08	1	doublet	a
3,08	6	singulet	h
7,4 - 8,0	6	massif	d,e,f
6,60 - 7,17	1	doublet de doublets	c
6,6 - 6,8	2	doublet	g

Tableau 20

II-2 : FIXATION SUR UN POLYSILOXANE

Elle s'effectue par une réaction d'hydrosilylation entre la double liaison vinylique des vinylbenzophénones et les fonctions hydrogénosilanes des polysiloxanes de départ.

Les photosensibilisateurs étant utilisés à faible taux dans les polymères photosensibles, afin de visualiser le résultat de la réaction de fixation, nous avons fait réagir les deux benzophénones avec une molécule modèle, oligomère siloxane: l'heptaméthyltrisiloxane (MD'M selon la nomenclature propre aux dérivés siloxaniques), de formule:



II-2-1 : MODE OPERATOIRE

La réaction se fait suivant le mode opératoire déjà décrit p. 134 en milieu équimoléculaire.

Les produits recherchés sont obtenus de manière quantitative après 8 à 10 heures de réaction dans le cas de la réaction de fixation sur le MD'M.

Pour la préparation de polysiloxanes à groupes pendants photosensibles et photosensibilisateurs, les vinylbenzophénones sont introduites dans le milieu réactionnel en même temps que l'AGE à fixer (et qui servira à la réaction d'estérification qui se fait ultérieurement).

L'avancement de la réaction est suivi par CCM et par spectroscopie IR.

II-2-2 : CARACTERISATION

II-2-2-1 : (Butyl-4,Cétone diphenyl)-3-heptaméthyl-1,1,1,3,5,5,5-trisiloxane : VBP-MD'M

Le produit se présente sous forme d'un liquide jaune pâle

a) Spectroscopie de masse

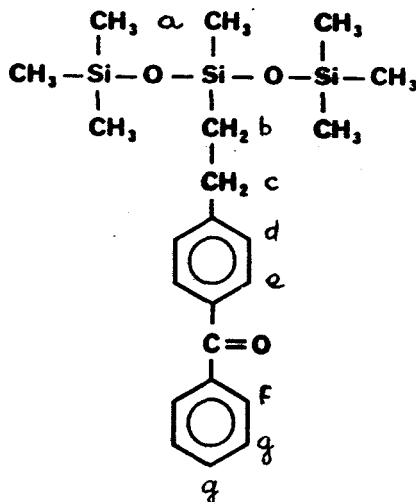
Le spectre présente un pic correspondant à la valeur de la masse moléculaire soit P.M.=430g pour $C_{22}H_{34}O_3Si_3$.

m/e	I%	fragment
105	53	Ph - CO ⁺
133	100	⁺ CH ₂ - CH ₂ - C ₆ H ₄ - CO ⁺
210	34,5	C ₆ H ₅ - C(=O) - C ₆ H ₄ - CH ₂ - CH ₂ ⁺
430	25	M ⁺

Tableau 21

b) Spectroscopie RMN du proton (60 MHz, CDCl₃)

Nous retrouvons les signaux ci-après:



δ (ppm)	Intégration	Nature	Attribution
0	-	Singulet	a
0,4	2	Massif	b
1,4	2	Massif	c
7,4-8,1	9	Massif	d, e, f, g

Tableau 22

II-2-2-2 : (Diméthylamino-4',butyl-4,cétonediphényl)-3-hep-
taméthyl-1,1,1,3,5,5,5-trisiloxane, DMAVBP-MD'M

Il se présente sous forme d'une pâte rougeâtre.

a) Spectroscopie de masse

On obtient là aussi la valeur supérieure de la masse moléculaire: P.M.=473 g pour $C_{24}H_{39}NSi_3O_3$.

Le spectre présente 3 pics caractéristiques

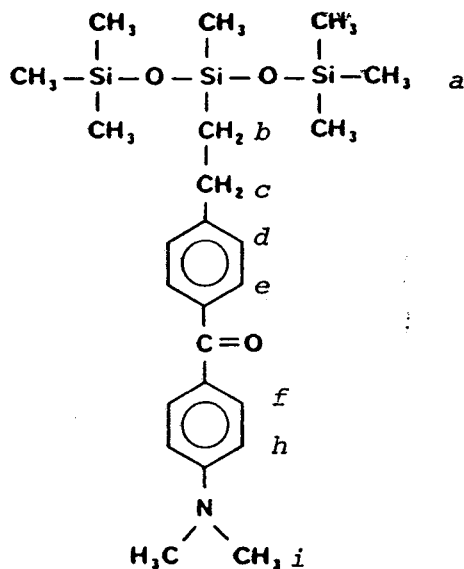
m/e	I %	Fragment
148	100	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} N \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CO^+$
253	84,76	$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} N \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} C(=O) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH_2 - CH_2^+$
473	1,0	M^+

Tableau 23



b) Spectroscopie RMN du proton (60 MHz, CDCl_3)

Nous trouvons les déplacements chimiques suivants:



ppm	Intégration	Nature	Attribution
0	-	singulet	a
0,4	2	massif	b
1,5	2	massif	c
3,0	6	singulet	i
6,7	2	doublet	h
7,8	6	massif	d, e, f

Tableau 24



III : SYNTHÈSE DES SELS DE (THIA)PYRYLIUM

III-1 : SELS DE PYRYLIUM

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des sels de triarylpérylium relatées dans la littérature, nous nous sommes inspirés du principe de deux d'entre elles (21,22). Elles consistent en une addition de type Michael d'une arylméthylcétone (A) (qui apporte deux carbones du produit cyclisé) sur une chalcone (B) (qui en apporte trois) suivie d'une déshydrogénation cyclisante.

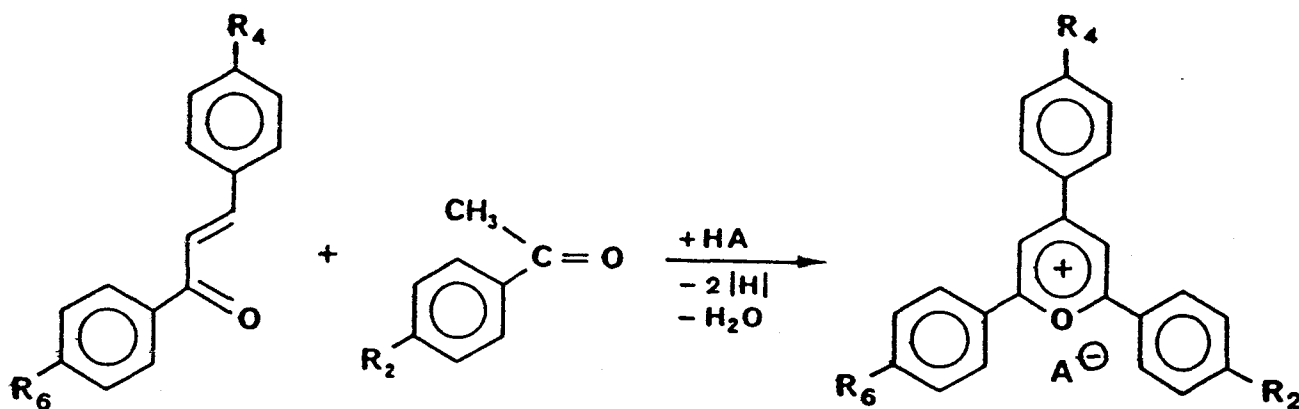
Ces deux méthodes présentent l'avantage de se faire dans des conditions relativement douces et d'être, apparemment, générales.

III-1-1 : PRINCIPE

III-1-1-1 : Première méthode

La réaction se fait en milieu acétique anhydre en présence d'acide fort. Ce dernier sert de catalyseur pour la formation d'une pentanedione-1,5. Cette première étape met en jeu un équivalent de (A) et un équivalent de (B). La déshydrogénation cyclisante est ensuite assurée par un deuxième équivalent de (B) sous sa forme hydroxyallylique (21).

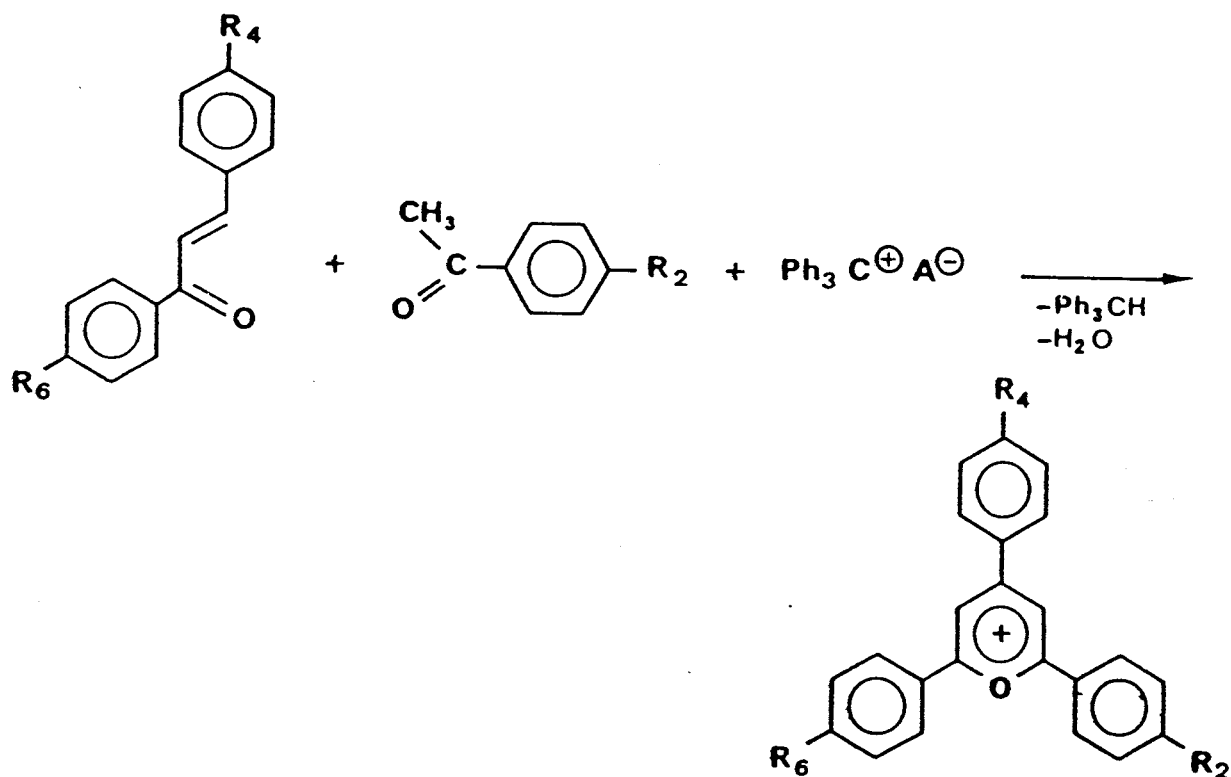
Le bilan de la réaction est le suivant:



III-1-1-2 : Deuxième méthode

La réaction se fait comme dans le cas précédent en milieu anhydre acétique entre une arylméthylcétone (A) et une chalcone (B). Ici, l'agent de déshydrogénation cyclisante est un cation de type triphénylcarbénium. Nous avons apparition d'un carbocation en position trois de la chalcone à la suite de l'attaque du carbénium. L'arylméthylcétone peut donc s'additionner au cation formé pour donner une dicétone éthylénique, laquelle engendre le cycle pyrylium sous l'action du proton libéré au cours de l'étape précédente (22).

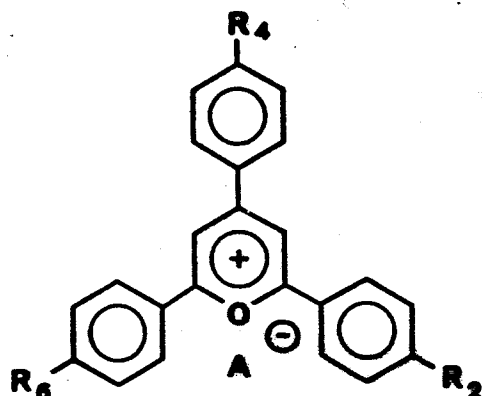
Le bilan réactionnel est le suivant:



III-1-2 : SYNTHÈSES RÉALISÉES

A partir de ces deux méthodes a été synthétisée toute une série de sels différant par leurs substituants R_2 , R_4 , R_6 . Ces substituants influent sur les maxima d'absorption de ces sels en lumière UV-visible et sur le temps de vie de leurs différents états d'énergie (23). Les composés 4 à 14 possèdent un substituant fonctionnel R_4 qui rend possible leur fixation sur des polysiloxanes.

Le tableau ci-dessous représente les sels de triarylpyrylium que nous avons préparés à partir de ces deux méthodes:



N°	R ₂	R ₄	R ₆	A	Méthode
1	H	H	H	ClO ₄	1
2	H	H	H	BF ₄	2
3	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	ClO ₄	1
4	H	O	H	ClO ₄	1
5	H	O	H	BF ₄	2
6	OCH ₃	O	OCH ₃	ClO ₄	1
7	H	OH	H	ClO ₄	1
8	OCH ₃	OH	OCH ₃	ClO ₄	1
9	H	COOH	H	ClO ₄	1
10	H	COOH	H	PF ₆	1, 2
11	H	COOH	H	BF ₄	2
12	OCH ₃	COOH	OCH ₃	ClO ₄	1
13	OCH ₃	COOH	OCH ₃	PF ₆	1, 2
14	OCH ₃	COOH	OCH ₃	BF ₄	2

Tableau 25



III-1-3 : CONDITIONS OPERATOIRES

Chaque synthèse comporte au moins deux stades:

- Préparation de la chalcone,
- Synthèse du sel de pyrylium proprement dite.

III-1-3-1 : Synthèse des chalcones

Toutes les chalcones que nous avons utilisées ont été obtenues par la méthode préconisée pour la synthèse de la benzyldèneacétophénone du Vogel (24).

Tous les réactifs employés sont disponibles commercialement excepté le 4-allyloxybenzaldéhyde dont la synthèse est décrite dans les pages qui suivent.

a) Mode opératoire

- Dans un erlen muni d'une agitation mécanique et refroidi dans la glace, on verse un mélange constitué de 220 cc d'eau et 135 cc de EtOH auquel on ajoute 24 g de soude caustique.
- Dans ce milieu, on verse doucement 0,5 mole d'acétophénone puis 0,5 mole de benzaldéhyde par petites fractions.
- On laisse la réaction tourner 12 heures.
- Le mélange est ensuite mis au froid (après neutralisation préalable du milieu quand $R_6 = \text{Ph-COOH}$, Ph-OH).
- Les cristaux recueillis après filtration sont recristallisés dans Et OH (rendement moyen = 85%).

b) Synthèse du 4-allyloxybenzaldéhyde

Les réactifs utilisés sont le 4-hydroxybenzaldéhyde et le bromure d'allyle.

La réaction se fait en milieu hétérogène (NaOH/eau-dichlorométhane). Le catalyseur de transfert de phase utilisé pour le transport des ions phénoxydes formés est un sel d'ammonium quaternaire (25) :

- A une solution agitée constituée de 50 cc de dichloromé-

- A une solution agitée constituée de 50 cc de dichlorométhane et 50 cc d'eau, on ajoute 1,22 g (10 mmole) d'hydroxybenzaldéhyde, 0,6 g (15 mmole) de soude caustique, 1,73 cc (20 mmole) de bromure d'allyle et enfin 0,322 g (0,1 mmole) de bromure de tétrabutylammonium.

- Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite avec 2x20 cc de dichlorométhane.

- Les solvants sont chassés de la phase organique, le résidu dilué dans l'eau puis extrait à l'éther éthylique. Cette dernière phase est ensuite lavée avec une solution de NaOH 2N puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl.

- Après séchage avec $MgSO_4$, l'éther est évaporé.

- Le produit obtenu est une huile jaune (rendement=85%)

(Spectre RMN H^1 en annexe)

III-1-3-2 : Synthèse des sels de pyrylium

a) Première méthode

* Réactifs

La solution anhydre acétique d'acide fort est préparée comme suit:

- A 340 g d'anhydrique acétique fortement agités et refroidis dans un mélange glace-sel, on ajoute goutte à goutte 200 g d'acide perchlorique en solution aqueuse à 70% ou 150 g d'acide hexafluorophosphorique à 60% dans l'eau. La solution ainsi obtenue se conserve quelques mois à l'abri de la lumière (lente coloration).

Excepté les chalcones, les réactifs utilisés sont disponibles commercialement. La réaction est menée à température ambiante.

* Mode opératoire

- Dans un erlen muni d'une agitation magnétique, deux moles de chalcone et une mole d'acétophénone sont dissoutes dans un minimum d'acide acétique glacial.

- En maintenant la température dans l'erlen à 20°C, on ajoute goutte à goutte 1,5 mole d'acide fort en solution acétique anhydre.

- Après 48 heures à température ambiante, on ajoute au milieu 300 cc d'un mélange alcool-éther.

- Les cristaux ensuite filtrés sont recristallisés dans l'acide acétique glacial.

Le rendement varie de 50 à 70%.

N.B.: Certaines précautions sont à prendre :

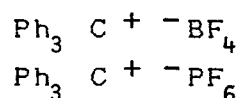
- la chalcone doit être anhydre
- toute élévation de température lors de l'addition de la solution d'acide est à surveiller.

b) Deuxième méthode

* Réactifs

Les réactifs utilisés, excepté les chalcones, sont commercialement disponibles.

Les sels de triphénylcarbénium utilisés sont:



*Mode opératoire

- Dans un erlen muni d'une agitation magnétique, une mole de chalcone et 1,5 mole d'arylméthylcétone sont dissoutes dans un mélange d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique.

- Au mélange est ajoutée par petites fractions 1 mole de sel de triphénylcarbénium.

- Après 24 heures de réaction, on ajoute au milieu 300 cc d'un mélange eau-alcool.

- Le sel de pyrylium ainsi précipité puis filtré est recristallisé dans l'acide acétique.

Le rendement varie de 60 à 70%.



III-1-4 : CARACTERISATION DES SELS DE PYRYLIUM

III-1-4-1 : Caractéristiques physiques et en spectroscopie UV-Visible

a) Méthodes

Les points de fusion ont été déterminés sur une platine chauffante Leitz.

Les propriétés physiques et spectroscopiques (UV-visible) des différents sels synthétisés sont répertoriées dans le tableau ci-dessous:

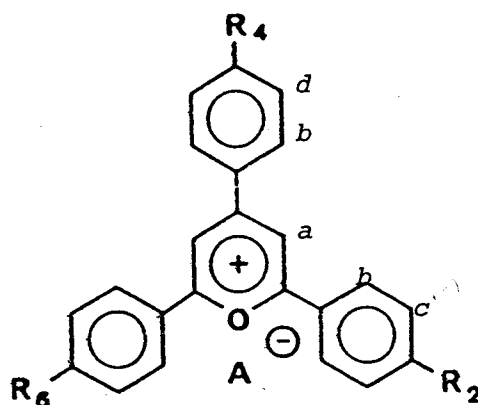
$R_2=R_6$	R_4	A	Couleur	T_f °C	λ nm (log ϵ l mole ⁻¹ cm ⁻¹)
H	H	$C_{10}H_4$	jaune clair	287-289	277 (4,08) 356 (4,32) 407 (4,20)
-OCH ₃	-OCH ₃	$C_{10}H_4$	rouge	-	290 (4,19) 410 (4,52) 450 (4,65)
H	-O 	$C_{10}H_4$	rouge orangé	212 déc.	272 (4,28) 415 (4,75)
-OCH ₃	-O 	$C_{10}H_4$	rouge vif	-	-
H	OH	$C_{10}H_4$	jaune foncé	265-267	277 (4,34) 363 (4,40) 397 (4,21)
-OCH ₃	-OH	$C_{10}H_4$	rouge	283-287	275 (4,18) 320 (4,30) 400 (4,53) 471 (4,46)

(voir la suite à la page suivante)

$R_2=R_6$	R_4	A	Couleur	$T_F^\circ C$	λ_{nm} ($\log \epsilon l$ mole ⁻¹ cm ⁻¹)
H	OH	ClO_4	jaune	319-321	278 (4,45) 350 (4,53) 414 (4,38)
$-OCH_3$	COOH	ClO_4	rouge foncé	-	280 (4,31) 326 (4,53) 380 (4,48) 480 (4,49)
H	COOH	PF_6	jaune	274-277) pas) d') influence) de l') anion
$-OCH_3$	COOH	PF_6	rouge foncé	282-284	
H	H	BF_4	jaune	-	
H	O	BF_4	orange	216	
H	COOH	BF_4	jaune	276-279	
$-OCH_3$	COOH	BF_4	rouge foncé	286-288	

Tableau 26

III-1-4-2 : Spectroscopie RMN du proton



Dans le tableau ci-dessous sont reportées les diverses valeurs des déplacements chimiques relevés pour les différents protons. (60 MHz, DMSO)



$R_2 = R_6$	R_4	δ (ppm)			
		a	b	c	d
H	H	9,4	8,7-8,9	7,8-8,2	7,8-8,2
OCH ₃	OCH ₃	8,8	8,4-8,7	7,2-7,4	8,4-8,7
H	O 	9,2	8,5-8,9	7,6-8,1	7,4-7,6
OCH ₃	O 	8,8	8,4-8,7	7,3-7,5	7,5-7,8
H	OH	9,3	8,5-8,9	7,8-8,8	7,5-7,8
OCH ₃	OH	9,0	8,5-8,8	7,5-7,8	7,2-7,5
H	COOH	9,3	8,5-8,8	7,7-8,0	8,2-8,4
OCH ₃	COOH	8,9	8,3-8,8	7,0-7,4	8,1-8,3

Tableau 27

III-1-4-3 : Spectroscopie de masse



a) Appareillage

Ils ont été relevés sur un KRATOS MS 50 RF par la méthode de bombardement par des atomes rapides en mode positif de détection.

Le solvant utilisé pour les produits est le DMSO, la matrice: le thioglycérol et le gaz: le Xénon sous 0,6 mA et 7 kV.

b) Spectres

Pour chaque sel de pyrylium, ils présentent trois pics caractéristiques correspondant aux fragments:

- Cation
- [deux cations + un H]
- [deux cations + un anion]

III-2 : SELS DE THIAPYRYLIUM

III-2-1 : PRINCIPE

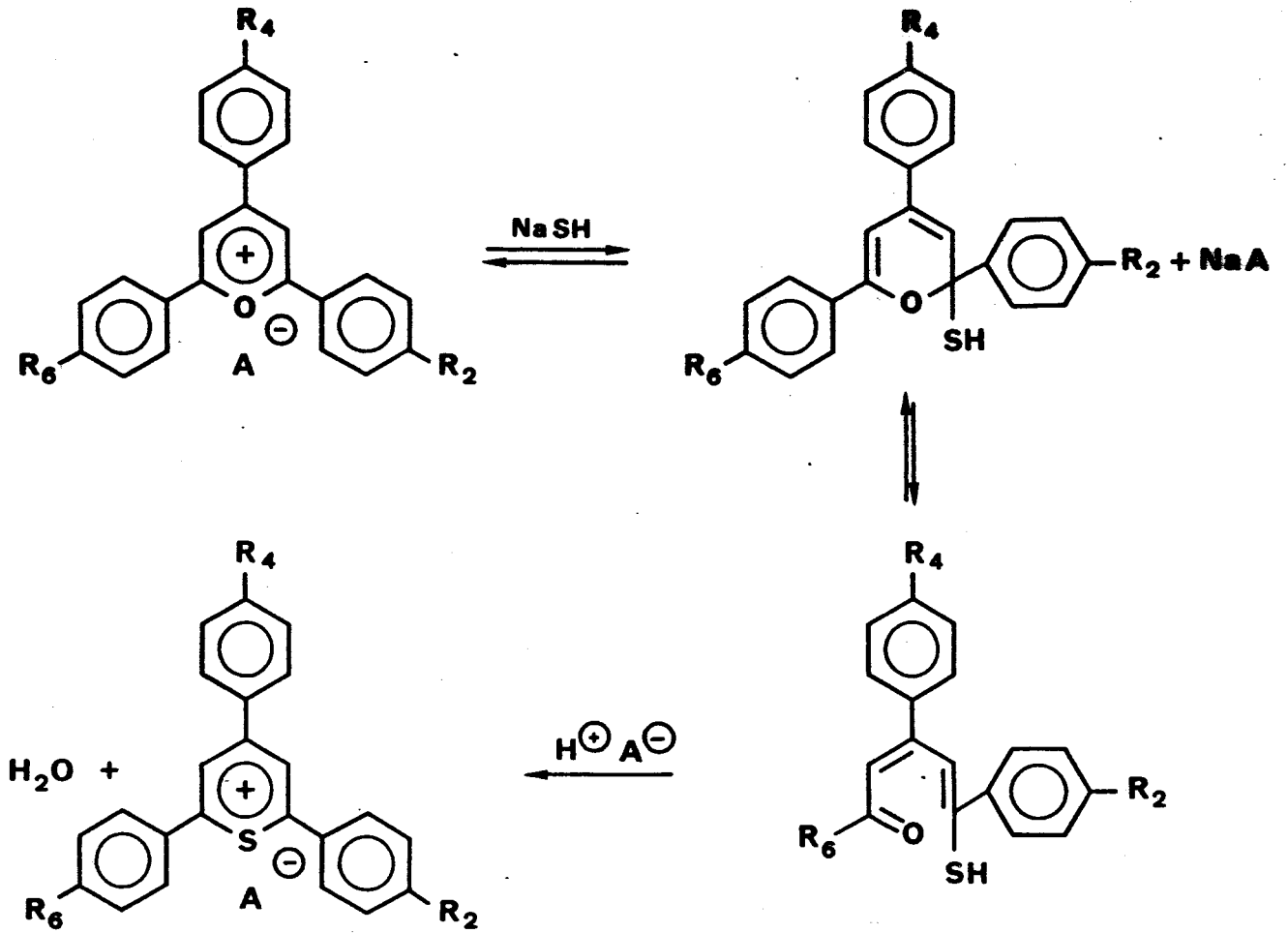
Du fait de la haute réactivité des sels de pyrylium vis à vis des agents nucléophiles (27) et pour des raisons de commodité, nous avons choisi de synthétiser nos sels de thiapyrylium à partir des sels de pyrylium obtenus par l'une des méthodes précédentes.

La stabilisation par résonance carbonium-oxonium du système à 6 électrons π des sels de pyrylium pourrait amener à penser que le site 4 serait favorisé dans le cas d'une attaque nucléophile. Mais la pratique a démontré que cette attaque se faisait préférentiellement sur le site 2 (26).

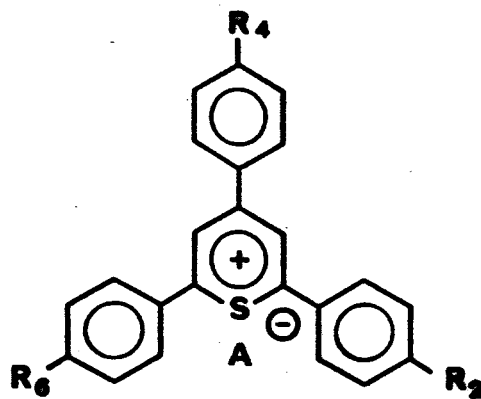
Le réactif nucléophile que nous avons utilisé afin de convertir les cycles pyrylium en cycles thiapyrylium est l'ion hydrogénosulfure de Na en milieu acétone-alcool-eau plus performant que l'ion sulfure de Na en milieu acétone-eau habituellement utilisé (25).

L'attaque par l'agent nucléophile entraîne une ouverture du cycle qui se referme après addition dans le milieu d'acide fort et perte d'une molécule d'eau.

Le schéma réactionnel est donc le suivant:



Les sels de thiapyrylium ainsi obtenus ont pour substituants:



$R_2 = R_6$	R_4	A
H	H	ClO_4
OCH_3	OCH_3	ClO_4
H	COOH	ClO_4
OCH_3	COOH	ClO_4
H	COOH	BF_4
OCH_3	COOH	BF_4
H	COOH	PF_6
OCH_3	COOH	PF_6

Tableau 28

III-2-2 : MODE OPERATOIRE

Les solvants utilisés ont été distillés.

Les acides forts ont été employés sous leur forme commerciale:

- $HClO_4$ à 70% dans l'eau
- HPF_6 à 60% en solution aqueuse
- $HBf_4 \cdot OEt_2$

- Dans un erlen muni d'une agitation magnétique, 5 cmoles de sel de pyrylium sont dissoutes dans 400 cc d'acétone.

- 10,9 g de NaSH, $9H_2O$ préalablement mis en solution dans 82 cc d'un mélange eau-alcool sont ajoutés au milieu.

- L'agitation est maintenue 10 minutes puis 20 cmoles d'acide fort sont versées délicatement.

- Le précipité obtenu est ensuite recristallisé dans l'acide acétique glacial.

Le rendement moyen est de 75%.

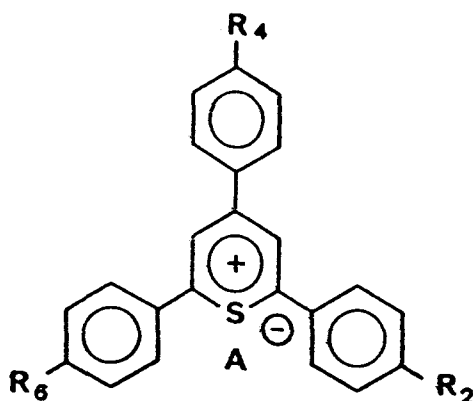
III-2-3 : CARACTERISATION DES SELS DE THIAPYRYLIUM

III-2-3-1 : Caractéristiques physiques et en spectroscopie UV-Visible.

a) Méthodes:

Les propriétés spectroscopiques UV ont été déterminées sur un Cary 219 dans l'acétonitrile (Janssen, Reagent grade)

b) Les propriétés physiques et spectroscopiques (UV-visible) des différents sels synthétisés de formule générale:



sont reportées dans le tableau ci-dessous:

$R_2 = R_6$	R_4	A	couleur (foncé)	ϵ l mole ⁻¹ cm ⁻¹ (λ maximum)
H	H	ClO ₄	jaune	373(4,38)-450(4,30)-260(4,20)
-OCH ₃	-OCH ₃	ClO ₄	rouge	262(4,18)-275(4,28)-443(4,61)
H	-COOH	ClO ₄	jaune	271(4,34)-358(4,47)-409(4,40)

(voir la suite à la page suivante)

$R_2 = R_6$	R_6	A	Couleur	ϵ l mole ⁻¹ cm ⁻¹ (λ maximum)
OCH ₃	COOH	ClO ₄	rouge	320(4,48)-486(4,51)
H	COOH	BF ₄	jaune) pas d'influence) de l'anion
OCH ₃	COOH	BF ₄	rouge	
H	COOH	PF ₆	jaune	
OCH ₃	COOH	PF ₆	rouge	

Tableau 29

III-2-3-2 : Spectroscopie de masse

a) Méthode

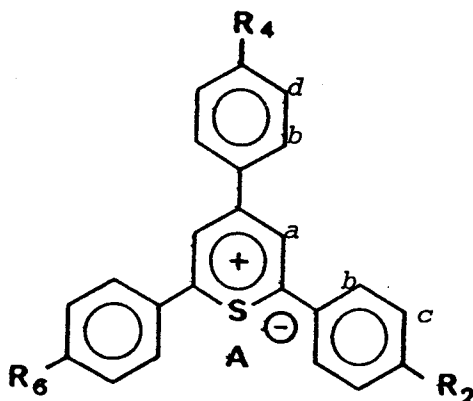
C'est la même que celle utilisée pour les sels de pyrylium.

b) Spectres

Pour chaque sel de thiapyrylium, ils présentent trois pics caractéristiques correspondant aux fragments:

- Cation
- [deux cations + un H]
- [deux cations + un anion]

III-2-3-3 : Spectroscopie de RMN du proton
(60 MHz - solvant DMSO)



$R_2 = R_6$	R_4	δ (ppm)	b	c	d
		a			
H	H	9,4	8,2-8,7	7,8-8,0	7,8-8,0
OCH ₃	OCH ₃	9,0	8,1-8,7	7,2-7,5	
H	COOH	9,3	8,2-8,5	7,7-7,9	8,3-8,5
OCH ₃	COOH	9,0	8,2-8,6	7,0-7,3	8,1-8,3

Tableau 30

III-3 : FIXATION DES PHOTOSENSIBILISATEURS SUR DES POLYSILOXANES

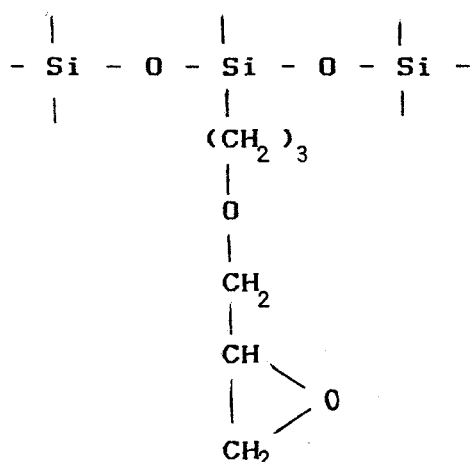
III-3-1 : FIXATION SUR DES POLYSILOXANES

Elle peut se faire de deux manières:

- soit par estérification (réaction époxy-carboxy)
- soit par hydrosilylation auquel cas nous avons utilisé un solvant original: le nitrobenzène. En effet la réaction dans les solvants classiques n'a rien donné. Nous pensons que ceci est dû

à la solubilité quasi-nulle des sels de pyrylium dans ces derniers.

Afin de visualiser le résultat des différentes réactions, nous avons fait réagir les sels de pyrylium avec deux molécules modèles: - le MD'M pour la réaction d'hydrosilylation, - la même molécule sur laquelle a été préalablement fixée par hydrosilylation une molécule d'Allylglycidyl éther (AGE):



III-3-1-1 : Réaction d'hydrosilylation

a) Mode opératoire

Elle se fait suivant le mode opératoire p. 134 avec les sels de pyrylium N° 4,5.

Les produits obtenus de manière quantitative après 12 heures de réaction se présentent sous la forme d'un produit semi-pâteux dans le cas de fixation de ces sels sur le MD'M .

Dans le cas de la préparation de polysiloxanes à double fonctionnalité, l'AGE est d'abord introduit. En fin de réaction de greffage de ce dernier, le sel de pyrylium est alors ajouté.

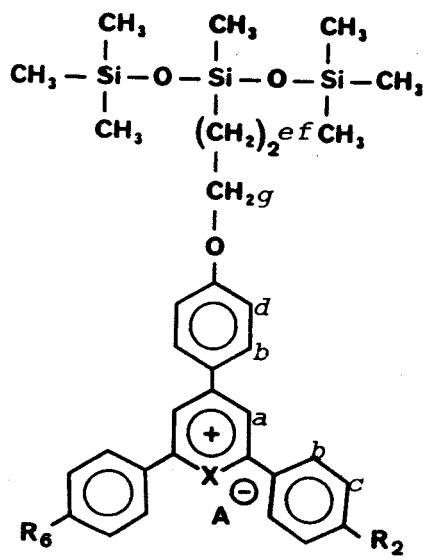
b) Caractérisation

* Spectres de masse

Ils présentent trois pics caractéristiques correspondants aux fragments:

- cation
- cation sans la partie siloxanique
- [(2 fois le cation sans la partie siloxanique) + H]

* RMN du proton (60 MHz - solvant DMSO)



δ (ppm)							
R_6	a	b	c	d	e	f	g
H	9,1	8,4-8,8	7,6-8	7,2-7,5	0,8-1,1	1,4-2	4-4,4

Tableau 31

III-3-1-2 : Réaction époxy-carboxy

a) Modé opératoire

Elle se fait suivant le mode opératoire p.137 avec les sels de (thia)pyrylium comportant une fonction carboxy. Les produits obtenus de manière quantitative après 10 heures de réaction à 70°C sont semi-pâteux dans le cas de la réaction d'estérification du (glycidoxy-3 propyl)-3-heptaméthyl-1,1,1,3,5,5,5,-trisiloxane (MD'M-AGE).

Dans le cas de la préparation de polymères à double fonctionnalité, le sel de (thia)pyrylium n'est introduit qu'en fin de réaction d'estérification par l'acide photosensible.

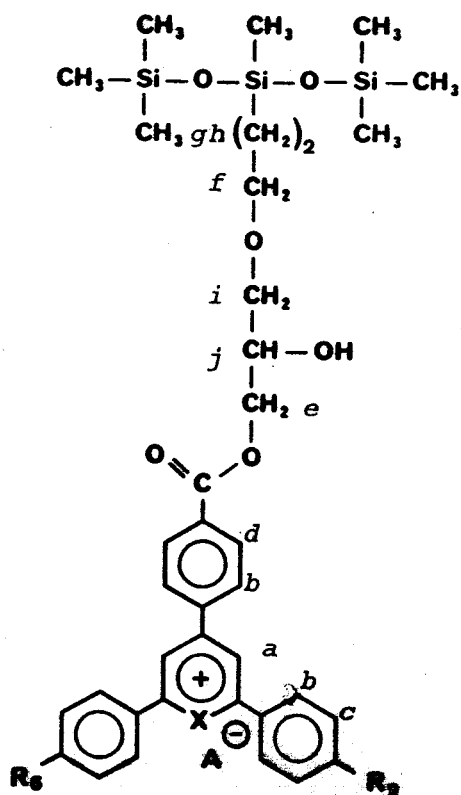
b) Caractérisation

* Spectroscopie de masse

Le spectre présente deux pics caractéristiques correspondant aux fragments: - cation

- cation sans la partie siloxanique.

* Spectroscopie RMN du proton (60 MHz, DMSO)



		δ (ppm)							
$R_2=R_6$	a	b	c	d	e	f	g	h	
H	9,2	8,5-8,8	7,7-8	8,1-8,3	4,3-4,6	3,2-3,7	1,55	0,4	

Tableau 32

--ooOoo--



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--oOo--

- 1 - E. LEMAITRE
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1983)
- 2 - R. MERCIER
Thèse de Doctorat, Lille (1985)
- 3 - A. HAJAIEJ
Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- 4 - E. LUKEVICS, M.G. VORONKOV
Organic Insertion Reactions of Group IV Elements
Consultants Bureau, New-York (1966)
- 5 - C. EABORN, R.W BOTT
Organometallic Compounds of the group IV Elements
A.G.M Diarmiol, 11105 (1968)
- 6 - E. LUKEVICS
Organometal Chem. Review 5,1 (1977)
- 7 - J. LAHAYE, R. LAGARDE
Bull. Soc. Chim. Fr., 2999 1974
- 8 - A.J. CHALK, J.F. HARROD
J. Am. Chem. Soc., 87, 16 (1965)
- 9 - L.H. SOMMER, J.E. LYONS, H. FIJIMOTO
J. Am. Chem. Soc. 92, 7051 (1969)
- 10 - P.J. MADEC, E. MARECHAL
Adv. Polym. Sci., 71, 153 (1985)
- 11 - L. SCHECHTER, J. WINSTRA
Ind. Eng. Chem., 48, 86 (1956)
- 12 - T. TAKEDA, S. YASUHARA, S. WATANABE
Bull. Chem. Soc. Jpn , 53, 2566 (1980)
- 13 - T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, Y. SAITO
J. Polym. Sci. :Polym. Chem. 21, 2231 (1983)
- 14 - T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, E. TAKAHASHI, F. NONA
Polymer Journal , 16, 371 (1984)
- 15 - T. NISHIKUBO, T. IIZAWA, E. TAKAHASHI, F. NONA
Macromolecules, 18, 2131 (1985)
- 16 - C. DAVID, W. DEMARTEAU, G. GEUKENS
Polymer 10, 21 (1969)
- 17 - J.L. DECOUT
Thèse 3ème cycle, Lille (1978)
- 18 - A. FERNANDEZ
Thèse 3ème cycle, Le Mans (1974)
- 19 - J.R. LEEBRICK, H.E. RAMSDEN
J. Org. Chem., 23, 935 (1958)
- 20 - D. BRAUN, W. NEUMANN, J. FAUST
Makromol. Chem., 85, 143 (1965)

- 21 - A.T. BALADAN
Compte-rendus de l'Académie des Sciences, 4239 (1963)
- 22 - M. SIEMIATYCKI
Soc. Chim, 5ème série, 538 (1961)
- 23 - V. WINTGENS, J. POULIQUEN, J. KOSSANYI,
J.L.R. WILLIAMS, J.C. DOTY
Polym. Photochem. 6, 1 (1985)
- 24 - A.I. VOGEL
Prat. Org. Chem.
- 25 - A. McKILLOP, J.C. FIAUD, R.P. HUG
Tetrahedron, 30, 1379 (1974)
- 26 - Ring Transformations of six Membered Heterocycles : 2
- 27 - A.T. BALABAN
"Pyrilium salts: syntheses, Reactions,
Physical Properties"
Advances in Heterocyclic Chemistry,
Suppl. 2., Academic Press
- 28 - J. ANDRIEUX, C. VIDAL, G. ADAM, M. PLAT, D. MOHLO
Bull. Soc. Chim. Fr., 9-10, 11-309 (1982)

CONCLUSION

Nous avons, au cours de ce travail, cherché à étudier divers aspects de la photosensibilisation de polysiloxanes liquides ou fusibles photoréticulables au moyen de la spectroscopie UV-Visible et de tests pratiques de type photorésist.

Nous avons tout d'abord observé la photoréactivité des polysiloxanes à groupes pendants photosensibles. Il a ainsi été établi que la photodimérisation des polysiloxanes à groupes pendants α -cyanocinnamylidèneacétiques suit une loi cinétique du deuxième ordre.

Ceux à groupes cinnamiques présentent un comportement particulier. Contrairement à ce qui se passe dans les polymères hydrocarbonés amorphes, la réaction de photoisomérisation cis-trans concurrence de manière efficace celle de photodimérisation. Et ce, en raison de la structure des polysiloxanes qui, de par la flexibilité de leurs chaînes, sont intermédiaires entre la solution et la matrice amorphe.

La photosensibilisation de ces polysiloxanes s'est révélée possible. Le phénomène est toutefois lié à différents facteurs tels le taux de fonctionnalisation en groupes photosensibles ou la miscibilité des composés en présence.

Les sensibilisateurs agissant, en effet de différentes manières, ceux d'état triplet (tels les benzophénones) se sont révélé-

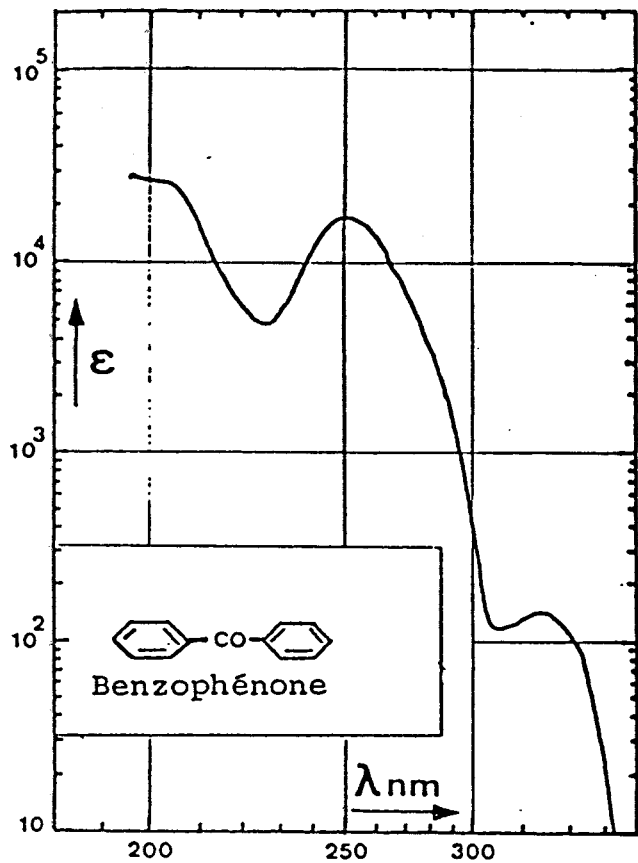
lés les plus efficaces dans le cas des polysiloxanes à groupes pendants cinnamiques à fort taux de fonctionnalisation. Par contre, ceux agissant par d'autres mécanismes, tels les sels de (thia)pyrylium, peuvent être de plus grand intérêt quand ce taux décroît. De plus, ces derniers sensibilisent également les dérivés α -cyanocinnamylidèneacétiques et photoamorcent la polymérisation des époxydes.

Quel que soit le type de photosensibilisateur utilisé, l'amélioration de la compatibilité des entités en présence apporte un plus au phénomène de photoréticulation. Cette amélioration a été obtenue en fixant des motifs benzophénones et pyrylium soit sur un oligomère siloxane soit directement sur la chaîne macromoléculaire. On obtient en outre des systèmes homogènes dans lesquels sont évités les phénomènes de migration des petites molécules.

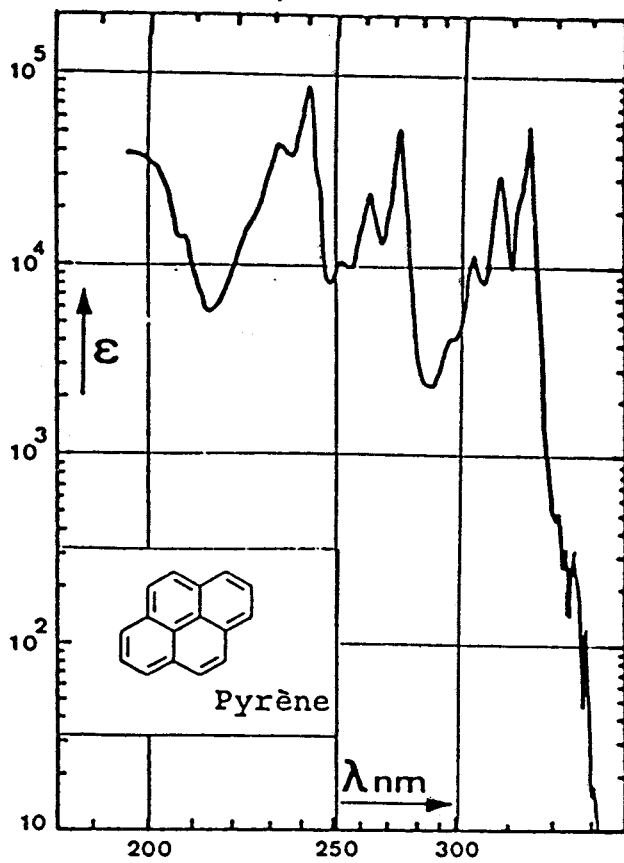
La méthode que nous avons utilisée pour la fonctionnalisation des polysiloxanes par des groupes pendants cinnamiques s'est révélée satisfaisante et nous a permis d'obtenir des polysiloxanes liquides photosensibles à fort taux de modification.

Le greffage des benzophénones et des sels de pyrylium est également intéressant. Dans le laboratoire sont actuellement développées des formules de polysiloxanes à groupes pendants photopolymérisables de type acrylique. Les benzophénones peuvent servir de coamorceurs dans de tels systèmes. Quant aux sels de (thia)pyrylium, ils entrent dans la composition de nombreux systèmes d'amorçage de photopolymérisation dans lesquels ils auraient un effet synergique entre autres en raison de leur spectre d'absorption très étendu dans le visible.

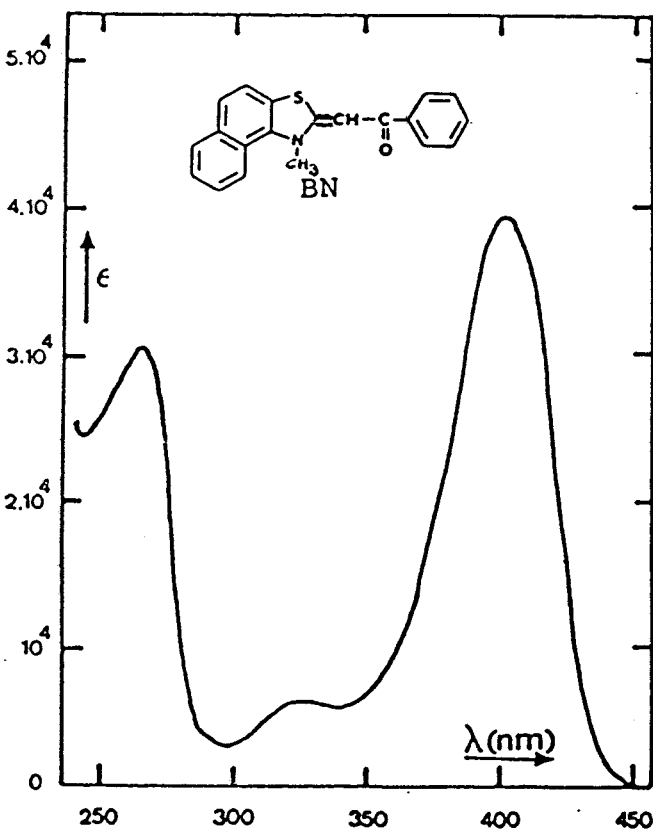
Annaxes



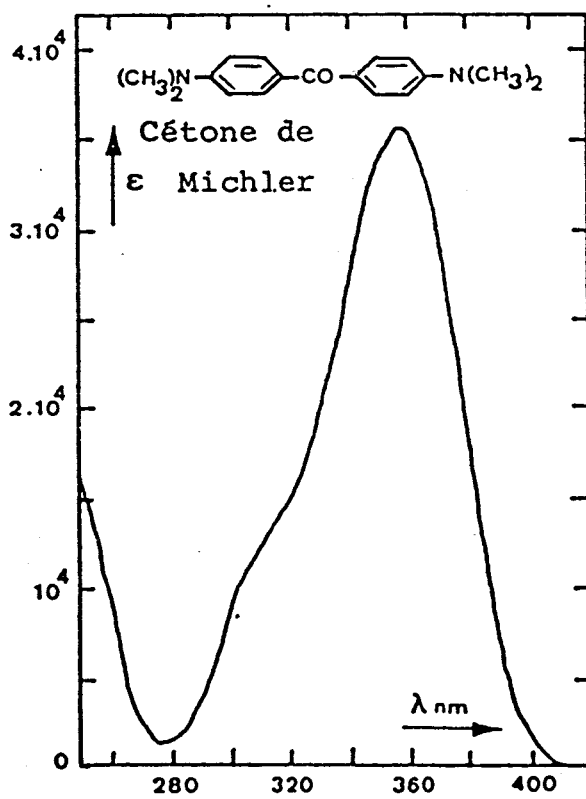
Solvant : éthanol



Solvant : éther de pétrole



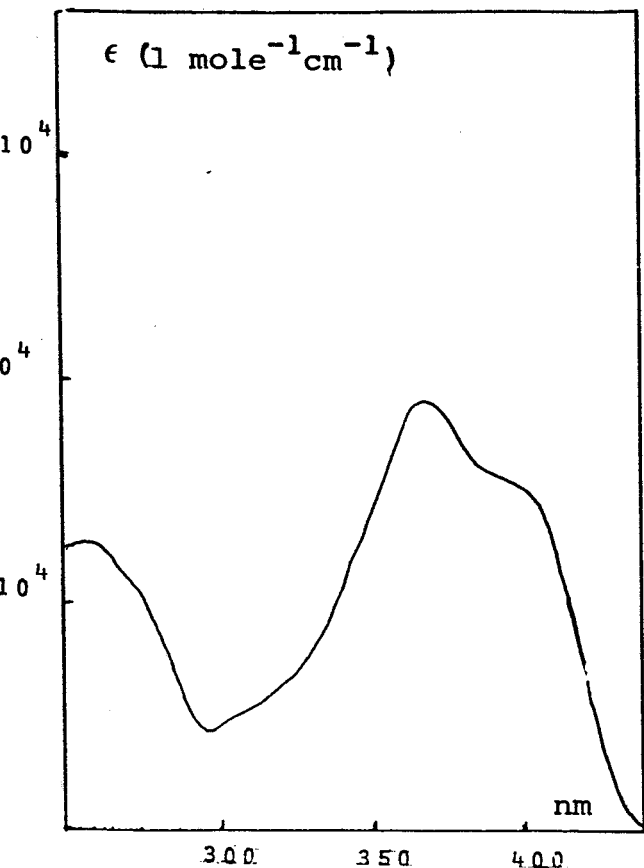
Solvant : chloroforme



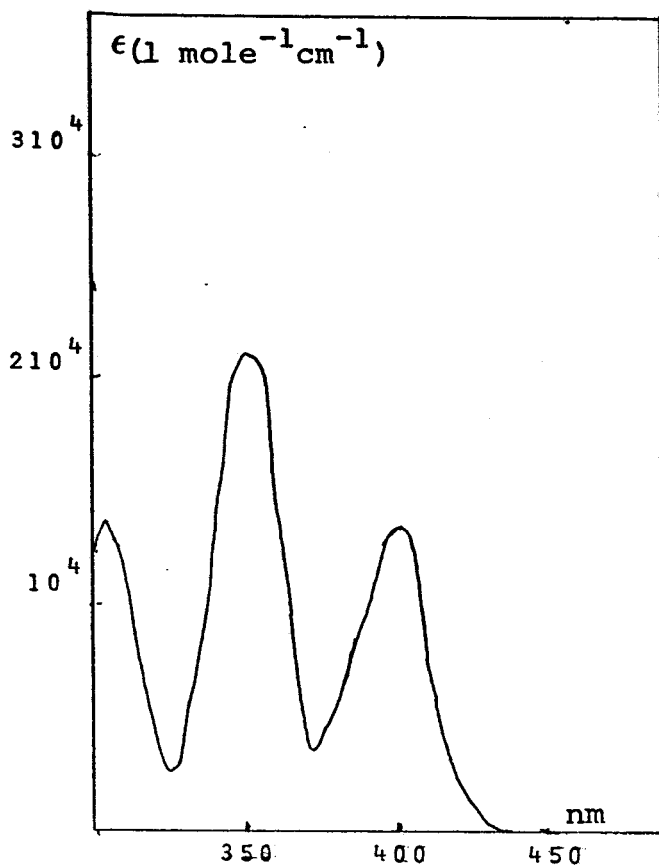
④ Solvant : chloroforme

Spectres d'absorption U.V. de photosensibilisateurs

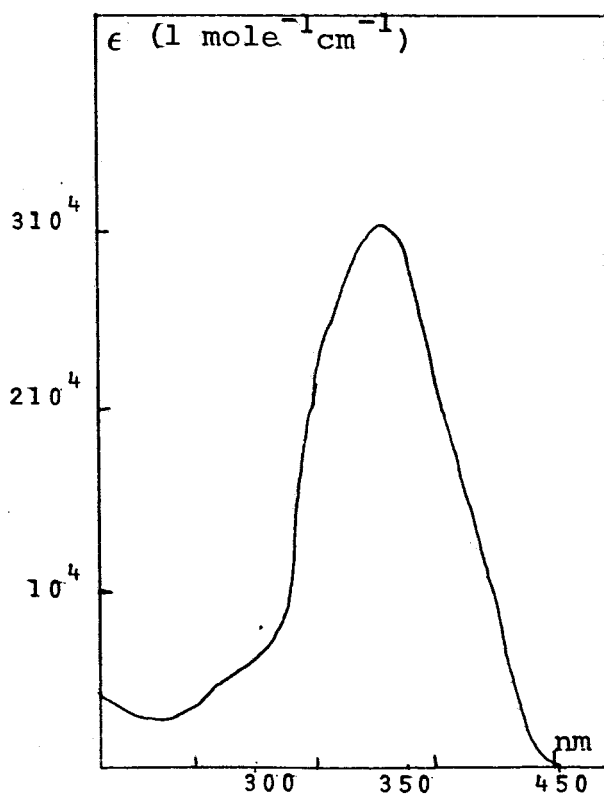




Sel de triphényl-2,4,6 thiapyrylium
(acétonitrile)



Sel de carboxy-4'phényl-4,diphé-
nyl-2,6 pyrylium (acétonitrile)



② Diméthylamino-4,vinyl-4,benzophénone (éthanol)

Spectres d'absorption U.V.
de photosensibilisateurs

