

50376
1991
150

N° d'ordre : 760

249383

50376
1991
150

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES -ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Ahmida EL ACHARI



**SYNTHESE DE LA POLYVINYLAMINE PAR LA
MODIFICATION D'HOFMANN.
FONCTIONNALISATION ET APPLICATIONS
PHOTOCHIMIQUES**

Soutenue le 12 Juillet 1991 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

J. C. BROSE,	Professeur	Rapporteur
X. COQUERET,	Chargé de Recherches CNRS	Examineur
A. LABLACHE-COMBIER	Professeur	Examineur
C. LOUCHEUX,	Professeur	Examineur
M. MORCELLET,	Professeur	Rapporteur

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 Messieurs, **J. C BROSSE** Professeur à l'Université du MAINE et **M. MORCELLET**, Professeur à l'Université de Lille qui ont 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.

A ma femme et mon fils,

A mes Parents,

A mes frères et soeur,

*A la mémoire de Messieurs COPIN Jules,
DELVAUX Gaston,*

A tous mes amis.

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION.</i>	1
CHAPITRE I	
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SYNTHESSES DES POLY-ALKYLAMINES	
INTRODUCTION	3
I.1 SYNTHÈSE DES POLY-ALKYLAMINES	4
I.1.1 METHODES DE SYNTHÈSE DE LA POLY(ETHYLENEIMINE) branchée (PEI+B) et linéaire(PEI-L)	4
I.1.1.1 A partir de l'éthylèneimine	4
I.1.1.2 A partir de l'oxazoline-2 et ses dérivés	6
I.1.2 METHODES DE SYNTHÈSE DE LA POLY(ALLYLAMINE)	8
I.1.2.1 A partir de l'allylamine. (Polymérisation radicalaire)	8
I.1.2.2 A partir de l'allylamine. (Polymérisation par plasma)	9
I.1.2.3 A partir de l'acrylamide	10
I.1.3 METHODES DE SYNTHÈSE DE LA POLY(VINYLAMINE)	11
I.1.3.1 Echec des méthodes directes	11
I.1.3.2 Méthodes indirectes d'accès à la PVAm	12
a) Polymérisation suivie d'une réduction de fonction nitro	12
b) Polymérisation suivie d'une hydrolyse pour déprotéger	14
I.2 LES POLY(ALKYLAMINE)S ET LEURS APPLICATIONS	17
I.2.1 COMPLEXATION DE METAUX DE TRANSITION	17
I.2.1.1 Complexation directe	18
I.2.1.2 Complexation indirecte	19
I.2.2 GREFFAGE DE L'IMIDAZOLE ET DE LA CYCLODEXTRINE	21

I.2.2.1 Greffage de dérivés d'imidazole	22
I.2.2.2 Greffage de dérivés de cyclodextrine (CD)	22
I.2.3 AUTO-OXYDATION DES THIOLS	23
I.2.4 GREFFAGE DE DERIVES D'ACIDE NUCLEIQUE	24
I.2.5 ADDITION DE LA PENICILLINE	25
I.2.6 GREFFAGE DE COLORANTS	25
I.2.6.1 Greffage de l'éosine	26
I.2.6.2 Greffage d'un colorant orange	28
I.2.7 PRODUCTION PHOTOGRAPHIQUE.	28
CHAPITRE II	
MODIFICATION D'HOFMANN APPLIQUEE AU POLY(ACRYLAMIDE)	
INTRODUCTION	29
II.1 HISTORIQUE	29
II.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES DE DÉPART : POLY(ACRYLAMIDE) (PAM)	34
II.2.1 SCHEMA CINÉTIQUE DE LA POLYMERISATION RADICALE EN PRÉSENCE D'UN AGENT DE TRANSFERT	34
II.2.2 POLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE (AM)	37
II.2.3 CARACTÉRISATION DES POLY(ACRYLAMIDE)S OBTENUS	38
II.2.3.1 Détermination de la masse moléculaire par viscosimétrie en solution	38
II.2.3.2 Etude spectroscopique	40
a) Spectroscopie infra-rouge	40
b) Spectroscopie de la R.M.N. du carbone 13	41
II.3 MODIFICATION D'HOFMANN : MÉCANISME ET CONDITIONS OPÉRATOIRES	41

II.3.1 SYNTHÈSE DES COPOLYMERES VINYLAMINES	41
II.3.1.1 Schéma réactionnel	41
II.3.1.2 Analyse des conditions opératoires décrites dans la littérature	43
II.3.1.3 Modification d'Hofmann dans de nouvelles conditions	45
II.3.1.4 Représentation schématique du mode opératoire retenu	46
II.3.1.5 Expériences	48
II.3.2 RESULTATS ANALYTIQUES	50
II.3.2.1 Dosages des fonctions amines	50
II.3.3 ETUDE SPECTROSCOPIQUE	53
II.3.3.1 Spectroscopie infra-rouge	53
II.3.3.2 Spectroscopie de la R.M.N. du proton	56
II.3.3.3 Spectroscopie du carbone 13	57
II.3.4 DISCUSSION	61
II.3.4.1 Synthèse des résultats	62
II.3.4.2 Réactions secondaires à considérer	64
II.3.4.3 Réactions secondaires à éliminer	66
II.3.4.4 Réactions modèles pour confirmer	67
II.3.4.5 Résultats analytiques finaux	70
II.3.4.6 Etudes viscosimétriques	72
II.4 CONCLUSION	78
CHAPITRE III	
PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES	
INTRODUCTION	79

III.1 RAPPELS : CHROMOPHORES PENDANTS INDUISANT UNE RETICULATION	80
III.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES	83
III.2.1 SYNTHÈSE DES COPOLYMERES PHOTOSENSIBLES (PVAm.CA) et (PVAm.BBA) ET DES MODELES	83
III.2.1.1 Méthode de fonctionnalisation adoptée	83
III.2.1.2 Fonctionnalisation de la poly(vinylamine) par le chlorure d'acide cinnamique (C.A.C.) et par l'anhydride de l'acide benzoyle-2, benzoïque.	85
III.2.1.3 Synthèses des modèles.	88
III.2.2 CARACTÉRISATION DES COPOLYMERES PHOTOSENSIBLES : PVAm.CA et PVAm.BBA.	92
III.2.2.1 Etude spectroscopique	92
III.2.2.2 Détermination des taux de fonctionnalisation	97
CHAPITRE IV	
ETUDE PHOTOCHEMIQUE	
INTRODUCTION	103
IV.1 METHODE DU TEST DE PHOTOSENSIBILITE TYPE "PHOTORESIST"	103
IV.1.1 LES RESINES PHOTOSENSIBLES DE TYPE NEGATIF	103
IV.1.2 DESCRIPTION DU TEST "PHOTORESIST" NEGATIF	104
IV.1.2.1 Dépôt du film sur une feuille de polyester	104
IV.1.2.2 L'exposition	105
IV.1.2.3 Le développement	105
IV.1.2.4 Appareillage d'irradiation U.V.	105
IV.1.3. DETERMINATION DE LA PHOTOSENSIBILITE PRATIQUES	108
IV.1.3.1 Définition	108

IV.1.3.2 Application de la méthode	108
IV.1.3.3 Résultats et interprétations	110
IV.2 ETUDE CINETIQUE PAR SPECTROSCOPIE U.V.	116
IV.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES	117
IV.2.2 APPAREILLAGE D'IRRADIATION U.V.	118
IV.2.3 DEPOT DU FILM DE POLYMERE	118
IV.2.4 ETUDES REALISEES	118
IV.2.4.1 Polymères et sources utilisés	118
IV.2.4.2 Principe	118
IV.2.4.3 Allure des courbes	118
IV.2.4.4 Traitement cinétique	119
IV.2.4.5 Résultats et commentaires	123
IV.3 CONCLUSION	128
CONCLUSION GENERALE	129
ANNEXE	131
MATERIELS UTILISES	148
BIBLIOGRAPHIE	149

CHAPITRE I

**RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SYNTHÈSES DES
POLY(ALKYLAMINE)S
ET LEURS APPLICATIONS**

INTRODUCTION

Il est bien connu, depuis des années que la lumière est capable d'induire des réactions chimiques : oxydations, réductions, décomposition, addition, dimérisation etc... Au sein des polymères cela conduit à différents types de réactions parmi lesquelles on peut distinguer :

- les photopolymérisations ;
- les photoréarrangements et photoisomérisations ;
- les photodégradations ;
- les photoréticulations.

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

Les applications de tels systèmes sont nombreuses et couvrent des domaines divers : reprographie, microélectronique, photographie non conventionnelle, application textile etc... Pour réaliser ce travail en restant dans cette optique, nous nous sommes orientés sur l'emploi de la poly(vinylamine) porteuse de groupes amines nucléophiles capables de fixer des chromophores pendants. L'avantage de ces groupes fonctionnels est qu'ils donnent facilement des réactions en présence de centres réactifs électrophiles. Cette facilité a été mise à profit pour la fixation de groupes photosensibles appropriés.

Les polymères photosensibles obtenus devraient présenter des avantages liés à leur nature hydrosoluble ou au moins hydrophile et à la présence de fonctions amines permettant des fonctionnalisations ultérieures par des réactifs variés.

Notre travail se décompose donc en trois parties essentielles :

- la synthèse de la poly(vinylamine) et la caractérisation des polymères obtenus qui feront l'objet du deuxième chapitre ;

- la fonctionnalisation des poly(vinylamine)s obtenues par des groupements photosensibles pendants et leur caractérisation qui seront présentées au troisième chapitre ;

- et enfin, l'étude de la photoréactivité des polymères photosensibles obtenus que nous traiterons dans le quatrième et dernier chapitre.

Nous avons consacré le premier chapitre à des rappels bibliographiques concernant les méthodes de synthèse des poly(alkylamine)s (non aromatiques) et en particulier la poly(vinylamine) ainsi que leurs applications principales dans l'industrie chimique.

Nous avons choisi de synthétiser la poly(vinylamine) à partir du poly(acrylamide) par la modification d'Hofmann.

L'emploi de cette voie d'accès à la poly(vinylamine) se voit souvent ignoré au profit d'autres méthodes jugées plus intéressantes. Cela est dû aux résultats controversés publiés jusqu'à ce jour sur la réaction d'HOFMANN (22, 24, 62-68).

Nous avons donc choisi de réexaminer cette méthode et de tenter d'établir des conditions opératoires afin de mieux contrôler cette réaction et aussi déterminer la nature des réactions secondaires accompagnant la réaction.

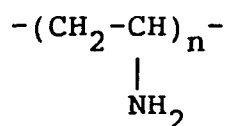
Les polymères obtenus ont été fonctionnalisés par deux types de groupements photosensibles :

- des groupes cinnamamides ;
- des groupes benzoyl-2 benzamide.

La photoréactivité de ces polymères photoréticulables a été étudiée par la méthode dite "TYPE PHOTORESIST". Une étude cinétique par spectroscopie Ultra-Violette a été effectuée sur les photopolymères contenant des groupements cinnamamides et les résultats sont comparés à ceux du test photoresist.

INTRODUCTION

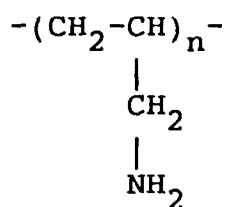
La poly(vinylamine) PVAm est un polymère synthétique dont les premières synthèses ont été réalisées à la fin de la seconde Guerre Mondiale (1). Quelques exemples de préparation de poly(vinylamine)s substituées étaient en fait connus depuis les années 1920 (2), mais le défi synthétique et l'intérêt en vue d'applications résidait dans la synthèse d'une polyamine primaire riche en azote (schéma 1)



PVAm

Schéma 1

par opposition à la poly(allylamine) (schéma 2),



PAAm

Schéma 2

et la poly(éthylèneimine) qu'elle soit linéaire ou branchée (schéma 3).

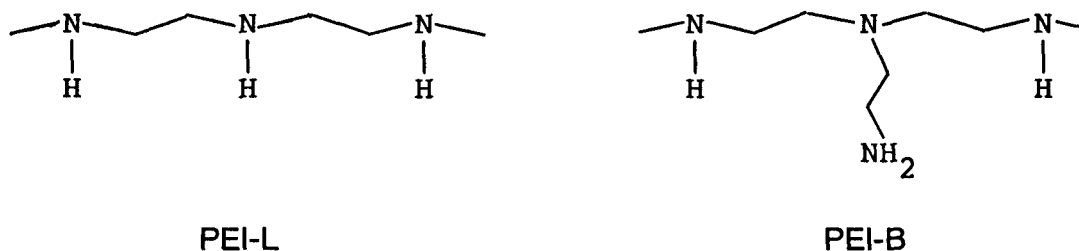


Schéma 3

Schéma donnant la formule des "poly(alkylamine)s"

La poly(vinylamine) est en effet le polyélectrolyte azoté et linéaire possédant la structure la plus simple. Il est hydrosoluble et porteur de groupements nucléophiles pouvant conduire par des réactions d'alkylation, acylation, sulfonation ou autres à de nombreux polymères fonctionnels de grande importance.

Dans ce premier chapitre, nous ferons quelques rappels sur les différentes méthodes de synthèse des polymères de type "poly-alkylamine" qui ont été développées. Nous indiquerons ensuite, à l'aide de quelques exemples, les différentes applications pour lesquelles les "poly-alkylamines" ont été utilisées. Nous avons délibérément choisi de ne pas prendre en compte les polymères incluant des motifs amine aromatique tels que les poly(vinylpyridine)s et autres polymères contenant des motifs anilines.

I.1 SYNTHÈSE DES "POLY-ALKYLAMINES"

I.1.1 MÉTHODES DE SYNTHÈSE DE LA POLY(ÉTHYLÈNEIMINE) branchée (PEI-B) et linéaire (PEI-L)

I.1.1.1 A partir de l'éthylèneimine

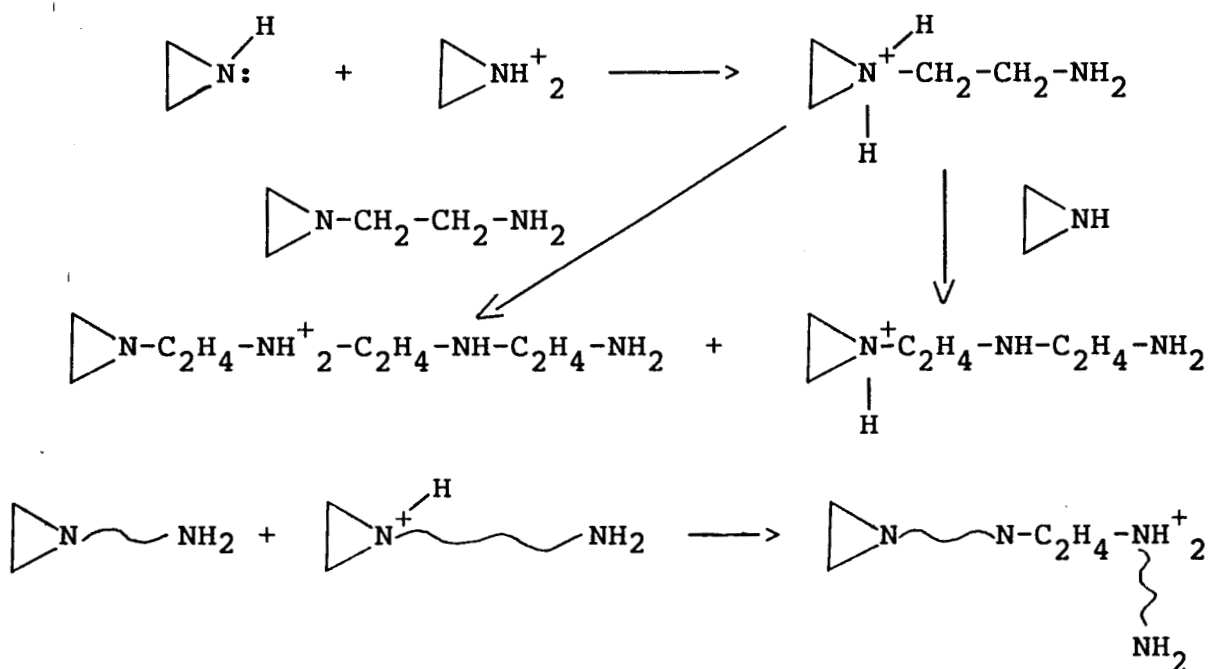
Les premières tentatives de synthèse de la poly(éthylèneimine) ont été entreprises dès les années 1940 (3,4). La méthode est basée sur la polymérisation de l'éthylèneimine en milieu acide, les différents points clés du mécanisme ont été établis (5).

Mécanisme réactionnel :

Activation

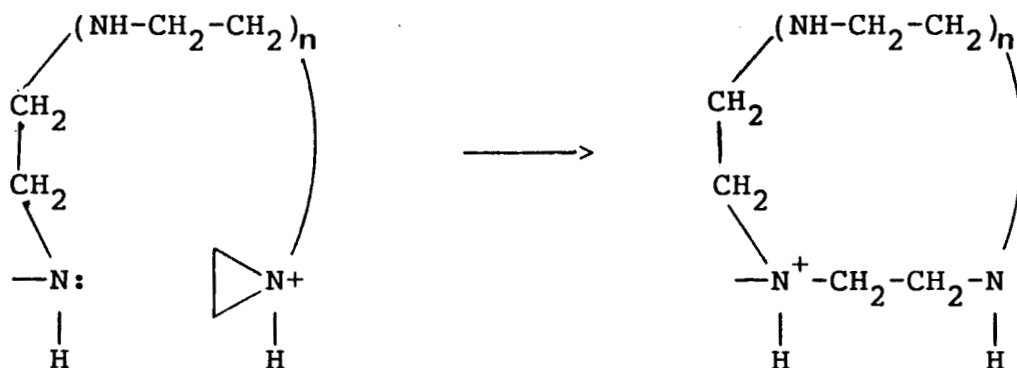


Propagation



A l'issue des travaux effectués sur la poly(éthylèneimine), C. R. Dick et G. E. Ram ont suggéré pour expliquer les faibles masses des polymères obtenus, que des réactions intra-chânes conduisant à des structures cycliques se produisent au cours de la polymérisation et qu'elles constituent l'étape de terminaison principale (5).

Terminaison



Ils ont pu synthétiser des polymères de masse contrôlée et plus élevée en faisant la réaction en présence d'amine (Éthylènediamine, Poly(éthylèneimine), Benzylamine, etc...). Les polymères obtenus par cette méthode sont essentiellement branchés (5,8) à cause de l'hydrogène très labile présent sur l'amine secondaire.

P. A. Gembitskü s'est intéressé à la polymérisation de l'éthylèneimine (1976) (8,12). Il a étudié en particulier l'influence des conditions opératoires (concentration du catalyseur, concentration du monomère, température) sur le rendement et la nature branchée du polymère obtenu.

Il a proposé un mécanisme de polymérisation mettant en jeu trois voies distinctes contribuant à l'agrandissement des chaînes :

- polymérisation "vraie" des hétérocycles conduisant à des oligomères
- condensation tête-queue de ces oligomères protonés pour donner des hauts polymères ;
- addition en phase hétérogène des oligomères solubles ou de la fraction soluble des hauts polymères sur les agrégats cristallins des hauts polymères.

L'étude des polymères par R.M.N du carbone 13 a montré l'absence de chaînes branchées, mais les rendements de la réaction restent faibles (5-15 %).

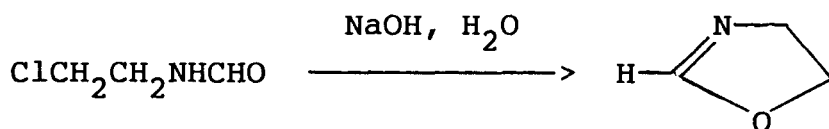
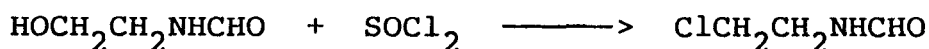
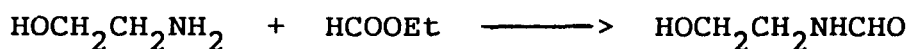
I.1.1.2 Apartir de l'oxazoline-2 et ses dérivés

Recherchant de nouvelles voies de synthèse, T. SAEGUSA (1972) a remarqué que des polymères de type poly(N-acyl éthylèneimine) ont pu être obtenus par polymérisation cationique à température élevée d'oxazolines-2 substituées. Ce qui lui a donné l'idée de synthétiser en deux étapes (polymérisation suivie d'une hydrolyse) la PEI-L en partant de l'oxazoline-2 non substituée. Il a amélioré la méthode de synthèse de ce monomère décrite par H. WENKER pour un meilleur rendement et une plus grande pureté. La polymérisation de l'oxazoline-2 non substituée se fait par contre à des températures pas trop élevées (5 heures à 80°C) (13). Des travaux analogues ont été poursuivis avec la méthyl-2 oxazoline-2. La linéarité des polymères obtenus a été montrée par l'analyse structurale (R.M.N du proton et du

carbone 13. Les masses de PEI-L obtenues par ces 2 méthodes restent faibles n'excédant pas les 10000 g.mol^{-1} .

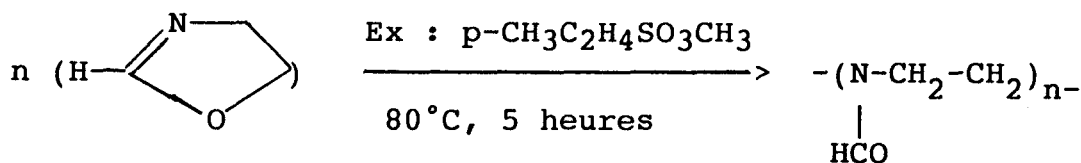
Schéma réactionnel :

Synthèse du monomère

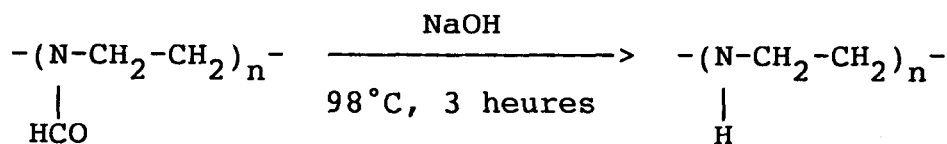


Oxazoline-2

Polymérisation cationique en présence du *p*-toluène sulfonate de méthyle comme amorceur par exemple



Hydrolyse alcaline

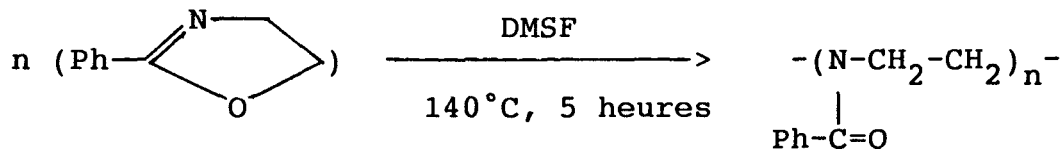


PEI-L

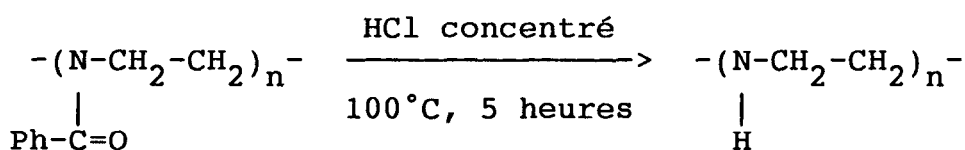
Récemment, en 1983, R. TANAKA a réussi à synthétiser des PEI-L de masse élevée ($\approx 100000 \text{ g.mol}^{-1}$) en polymérisant la phényl-2 oxazoline-2 en présence du sulfate de diméthyle comme amorceur à 140°C (8) ; le polymère obtenu est hydrolysé par la suite en milieu acide.

Schéma réactionnel

Polymérisation cationique



Hydrolyse acide



On remarque que les conditions opératoires sont sévères, les températures élevées, et les temps de réaction assez longs.

I.1.2 METHODES DE SYNTHÈSE DE LA POLY(ALLYLAMINE)

I.1.2.1. A partir de l'allylamine (Polymérisation radicalaire).

Il est bien connu que la polymérisation radicalaire classique de monomères allyliques du type $\text{A}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, où A est un hétéroatome, ne conduit pas à des polymères linéaires de masses élevées. En effet, une polymérisation radicalaire conduirait essentiellement à des oligomères en raison de l'efficacité des transferts de chaîne sur le méthylène du monomère allylique (14,15). De plus, pour l'allylamine la vitesse de polymérisation (k_p) est très affectée par la présence du groupement amine qui diminue la réactivité de la double liaison allylique (14).

En 1972 V. A. KABANOS et M. N. MASTEROVA ont essayé d'augmenter la vitesse de la polymérisation et les masses des polymères en amorçant la réaction par rayonnement γ , les différents monomères cités plus haut étant mis en présence d'un acide protique (CH_3COOH , H_3PO_4 , etc...).

Ils ont pu conclure que l'activation de la polymérisation de monomères allyliques en général dépend :

- de la nature du monomère ;

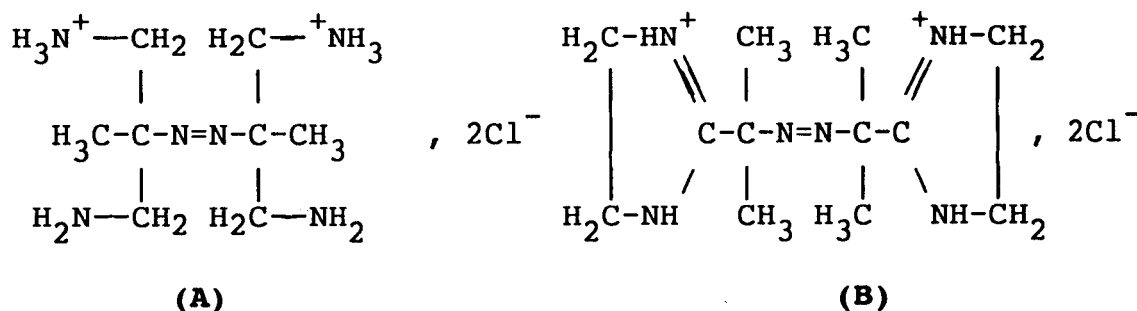
- du rapport molaire du monomère et de l'acide ;
- de la nature , la valence, la force et la concentration de l'acide (15).

Les masses moléculaires restent relativement faibles.

P. BERGTHALLER a tenté de polymériser l'allylamine sous forme chlorhydratée en présence de l'azo-2,2' isobutyronitrile (AIBN). Ce même travail a été repris par S. HARADA sans succès.

Récemment, S. HARADA a polymérisé l'allylamine en utilisant des amorceurs radicalaires hydrosolubles grâce à leur caractère ionique (le dichlorhydrate de l'azo-2,2' bis(méthyl-2 propanediamine) (A) ou le dichlorhydrate de l'azo-2,2' bis(imidazoliny-2 propane) (B)), en solution concentrée d'acide fort. La poly(allylamine) chlorhydratée est obtenue avec un rendement et des masses élevées. (dans le cas de l'acide phosphorique, $M_n = 45000 \text{ g.mol}^{-1}$ mesuré dans NaCl 1 M par osmométrie) (14).

Schémas A et B

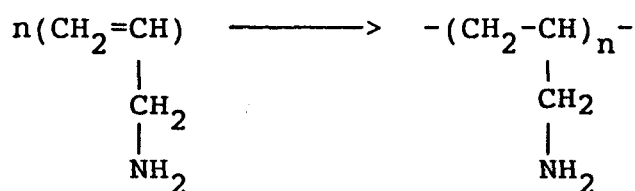


1.1.2.2 A partir de l'allylamine (Polymérisation par plasma)

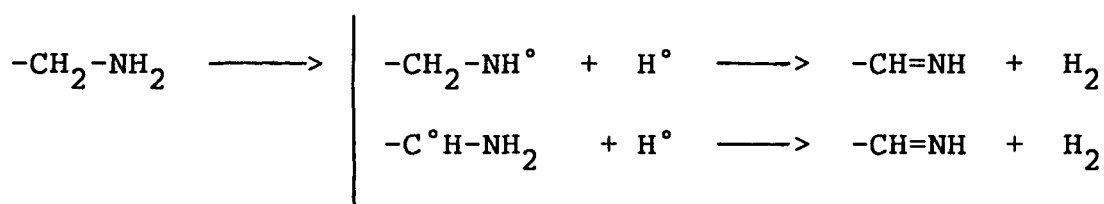
La polymérisation par plasma de l'allylamine a été étudiée récemment (1988) (16). L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier révèle la présence de groupements imines et nitriles dûs à la conversion de l'amine primaire. L'insolubilité des polymères dans H_2O et la majorité des solvants organiques tels que l'acétone, le chloroforme et le toluène montre la forte réticulation du polymère qui est un phénomène typique des polymérisations par plasma :

Mécanisme réactionnel :

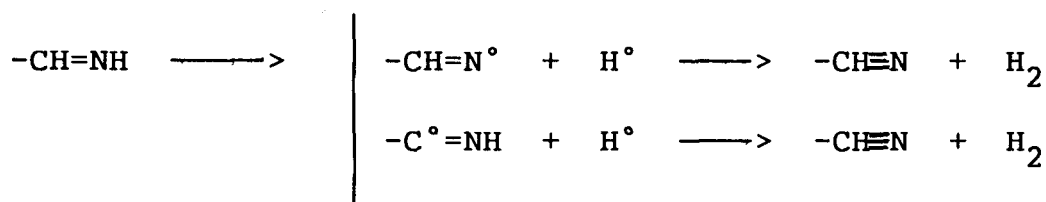
Polymérisation



Formation d'imine



Formation de nitrile



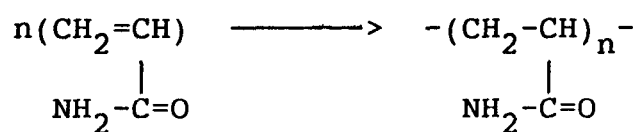
I.1.2.3. A partir de l'acrylamide

F. DANUSSO et P. FERRUTI (17) ont réussi à synthétiser la poly(allylamine) à partir du polyacrylamide par réduction du groupement carbonyle de l'amide. L'agent réducteur utilisé est l'alumino hydrure de lithium (LiAlH_4) en excès dissous dans le dioxanne ou l'anisole. La réaction se fait entre 100 et 150°C.

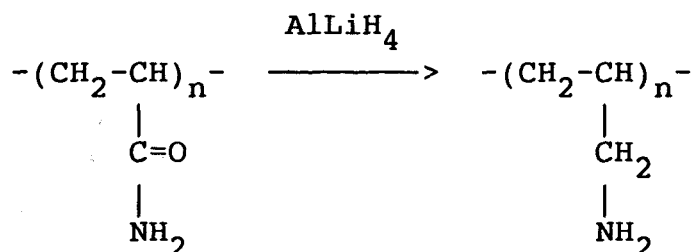
Le suivi par spectroscopie infrarouge de la disparition de la bande correspondant au groupement carbonyle indique des taux de réduction très importants confirmés par l'analyse élémentaire ; les masses obtenues sont en outre élevées.

Schéma réactionnel :

Polymérisation



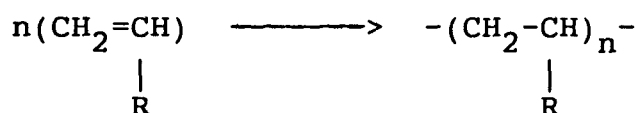
Réduction



I.1.3 METHODES DE SYNTHESE DE LA POLY(VINYLAMINE)

I.1.3.1 Echec des méthodes directes

La plupart des polymères vinyliques s'obtiennent directement par polymérisation des monomères correspondants :



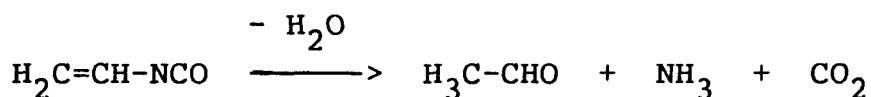
Pour la poly(vinylamine), le monomère correspondant, la "vinylamine", n'a jamais pu être isolé, ce qui rend la synthèse directe de la PVAm impossible.

Les deux types de réactions qui pourraient formellement donner naissance au monomère insaturé à partir de molécules stables (2, 3) conduisent soit :

- au tautomère de valence, l'éthylèneimine par réaction de déshydrohalogénéation ;



- à l'acétaldéhyde lors de l'hydrolyse de l'isocyanate de vinyle.



1.1.3.2. Méthodes indirectes d'accès à la PVAm

Les méthodes indirectes consistent à synthétiser la poly(vinylamine) en partant de polymères précurseurs obtenus à partir de monomères stables contenant une fonction amine protégée ou masquée. On effectue ensuite sur le polymère intermédiaire une ou plusieurs réactions qui doivent libérer les fonctions amines primaires ou chlorhydratées sans altérer la chaîne principale hydrocarbonée.

L'intérêt que l'on peut porter à ces méthodes est plus ou moins grand suivant deux groupes de critères :

- les premiers sont liés à la qualité du produit de réaction, idéalement la PVAm (taux de fonctions amines libres élevé, absence de branchements) ;

- les seconds sont liés à la méthode de préparation (difficultés expérimentales rencontrées au cours des synthèses, toxicité des réactifs et solvants, prix de revient des réactifs et des procédés utilisés, facilité de la transposition à l'échelle industrielle).

L'examen de la littérature montre que les différentes méthodes de synthèse peuvent être regroupées en trois classes selon la nature de la réaction ultime conduisant à la poly(vinylamine) .

Les deux premières méthodes consistent à faire subir au polymère soit une réduction, soit une hydrolyse ou clivage similaire sur une fonction portée par l'atome d'azote directement lié à la chaîne hydrocarbonée. La troisième méthode utilisant la réaction d'HOFMANN met en jeu un réarrangement puisque dans ce cas l'atome d'azote n'est pas directement lié à la chaîne principale du polyacrylamide.

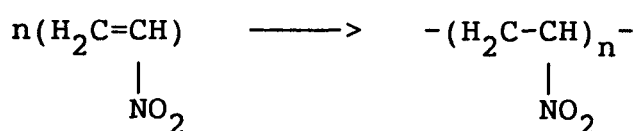
a) Polymérisation suivie d'une réduction de fonctions nitro

En 1944, JONES et son équipe (2) ont envisagé d'obtenir la poly(vinylamine) par réduction du poly(nitroéthylène) selon le schéma réactionnel ci-après :

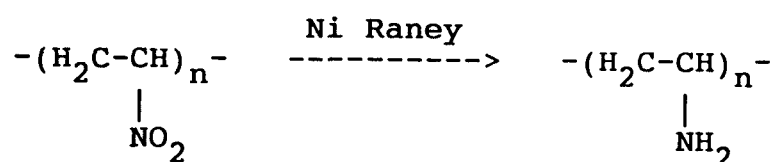
Préparation du monomère par élimination (R = H)
ou pyrolyse (R = CH₃)



Polymérisation anionique



Réduction

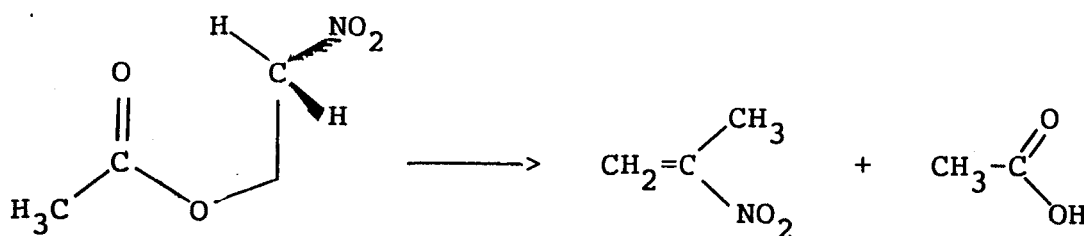


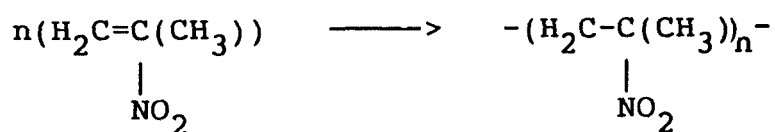
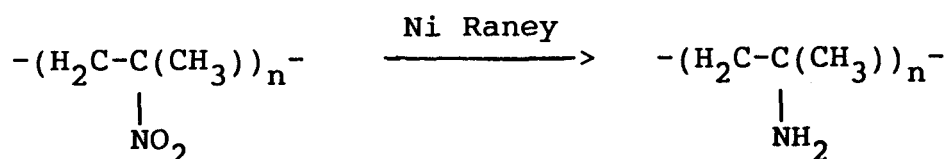
Mais il n'a pu isoler le polymère qui réticulait au cours de la réduction.

BLOMQUIST et son équipe (2) ont expliqué que cette réticulation était due à l'hydrogène très mobile présent sur le carbone portant le groupement nitro.

Pour confirmer leurs hypothèses, ils ont utilisé la même méthode en partant d'un monomère (CH₂=C(CH₃)NO₂) dépourvu de proton sur le carbone portant le groupement nitro suivant le schéma :

Pyrolyse



Polymérisation anionique**Réduction**

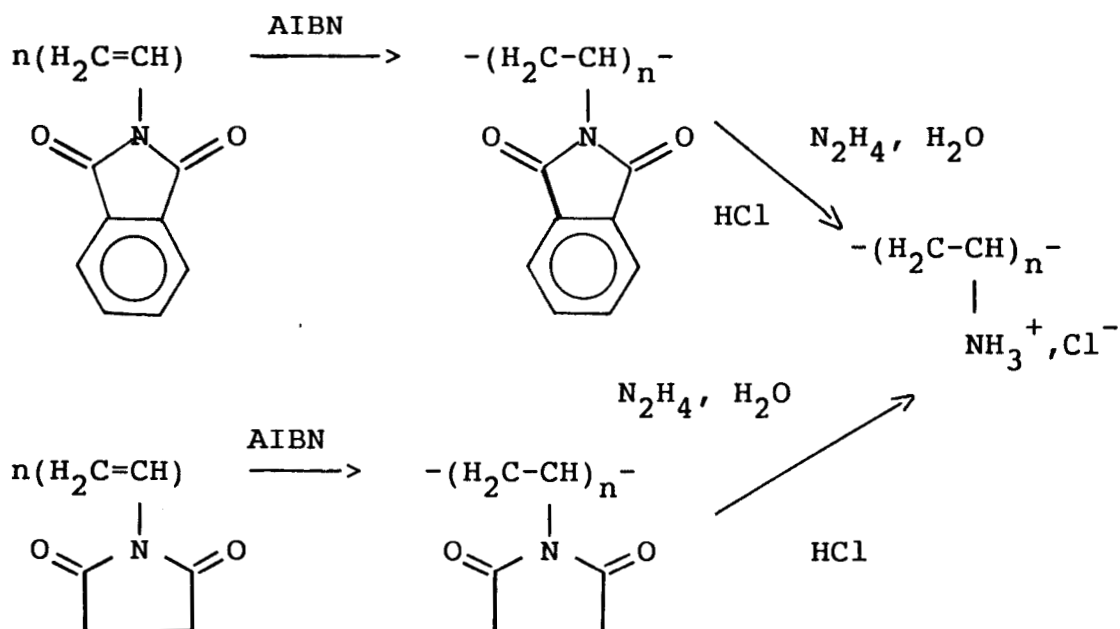
La réaction s'accompagne cependant de désamination à cause des conditions sévères de la réduction, mais elle se fait sans réticulation du polymère.

b) Polymérisation suivie d'une hydrolyse pour déprotéger

Cette méthode consiste à préparer un polymère vinylique de la forme ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$) dont le substituant (R) peut donner, après hydrolyse, un groupement amine.

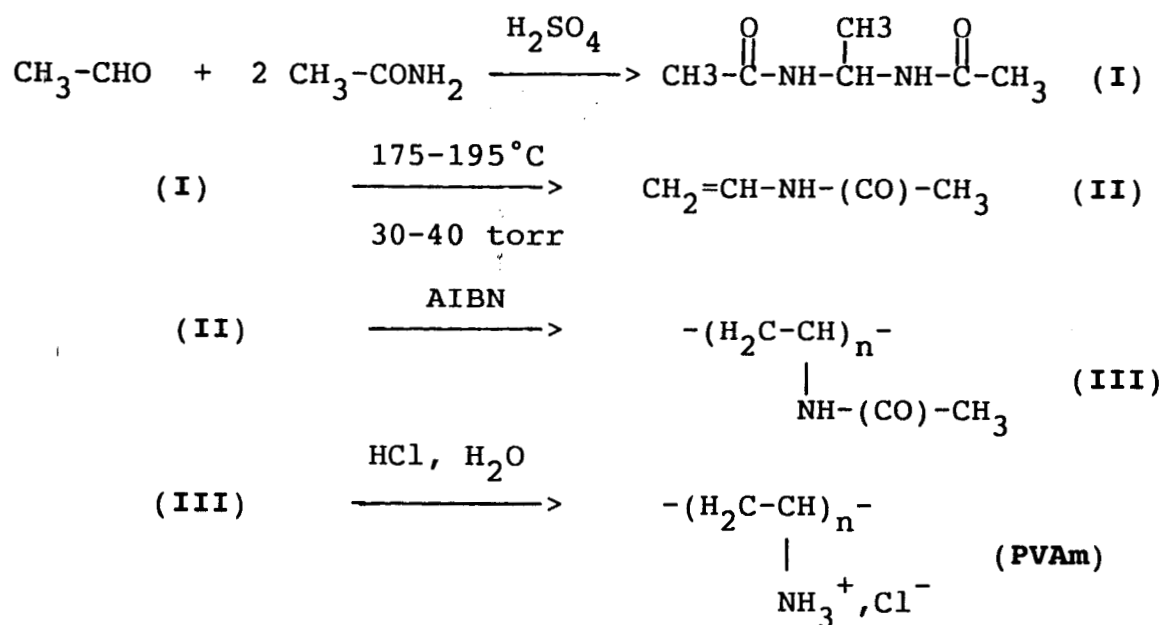
Plusieurs approches ont été étudiées. Dans les années 1941-1944, HANFORD et STEVENS (3) ont tenté pour la première fois de synthétiser la poly(vinylamine) à partir du N-vinylphthalimide et du N-vinylsuccinimide, sans y parvenir à cause de l'hydrolyse très incomplète (conversion ne dépassant pas 25 %). Malgré les travaux effectués par plusieurs groupes sur une période de plus de quarante ans, les conditions d'hydrolyse du poly(N-vinylphthalimide) par REYNOLDS et KENYON (19) en 1947 et KATCHALSKY (20) en 1957 ou du poly(N-vinylsuccinimide) par BAYER et GECKELER (21) en 1980, n'ont pu être suffisamment améliorées. En 1977, St PIERRE et HUGHES effectuent l'hydrolyse du poly(N-vinyl phthalimide) (22) sans pouvoir dépasser 80 % de fonctions amines.

Schéma réactionnel



L'hydrolyse après polymérisation radicalaire, de la poly(N-vinylacétamide) conduit selon (23) à de meilleurs résultats (95 % de fonctions acétamides hydrolysées). Les étapes suivies par cette réaction sont nombreuses et délicates comme on peut le constater dans le schéma réactionnel ci-dessous.

Schéma réactionnel :



Enfin, la dernière méthode que nous citerons est l'hydrolyse du poly(N-vinyl-carbamate de tert-butyle).

En 1957, R. HART a étudié cette réaction en utilisant ce polymère après avoir constaté, dans des études antérieures (18), que les poly(N-vinylcarbamate) de méthyle, d'éthyle et de benzyle sont très difficiles à hydrolyser et que ceux contenant un tert-butylcarbamate peuvent l'être plus facilement (24).

Beaucoup plus tard en 1977, l'équipe de St PIERRE et HUGHES (22) a refait cette réaction en optimisant les conditions opératoires.

Bien que la poly(vinylamine) obtenue par cette méthode soit (d'après les résultats obtenus par l'analyse élémentaire) pratiquement pure, elle comporte néanmoins des inconvénients :

- nombreuses étapes avant d'arriver au produit final ;
- temps de réaction trop long ;
- produits toxiques, lachrymogènes et coûteux ;
- le monomère n'est pas commercial; il faut donc le synthétiser. La polymérisation est très sensible à l'oxygène, à la pureté du monomère, au choix et à la quantité du solvant.

D'autres méthodes de ce type, que nous n'évoquons pas ici, ont été exposées par d'autres auteurs mais sont restées curiosités de laboratoire.

Quelle que soit la méthode que nous avons rappelée plus haut, elle ne peut être prise comme voie d'accès industrielle à la poly(vinylamine) du fait des conditions de synthèse peu commodes et de son coût élevé.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la réaction d'HOFMANN appliquée au polyacrylamide. En effet, le polymère précurseur (polyacrylamide) est un polymère industriel produit en grande quantité (production mondiale annuelle # 50 kt , prix au kg en 1983 de 3 à 11 \$ suivant les propriétés du polymère). Les réactifs nécessaires à cette réaction sont : l'hypochlorite de sodium, la soude, et l'acide chlorhydrique. Ces réactifs sont très courants, maniabiles et peu toxiques, ne réclamant que des précautions classiques. Il

paraît donc très intéressant de préparer la poly(vinylamine) par cette voie. Ce sujet a été étudié à plusieurs reprises, mais les résultats sont controversés. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre qui suit.

I.2 LES "POLY(ALKYLAMINE)S" ET LEURS APPLICATIONS

Les domaines de recherche qui ont impliqué des polymères poly(alkylamine)s sont nombreux et variés :

- Ils peuvent être utilisés comme agents complexants pour piéger des ions métalliques légers ;
- Ils peuvent aussi avoir plusieurs utilités quand ils sont utilisés directement ou après y avoir fixé des molécules de types : imidazole, cyclodextrine, dérivés d'acides nucléiques ou de la pénicilline, etc.

Nous allons dans ce qui suit énumérer brièvement quelques travaux publiés à ce sujet.

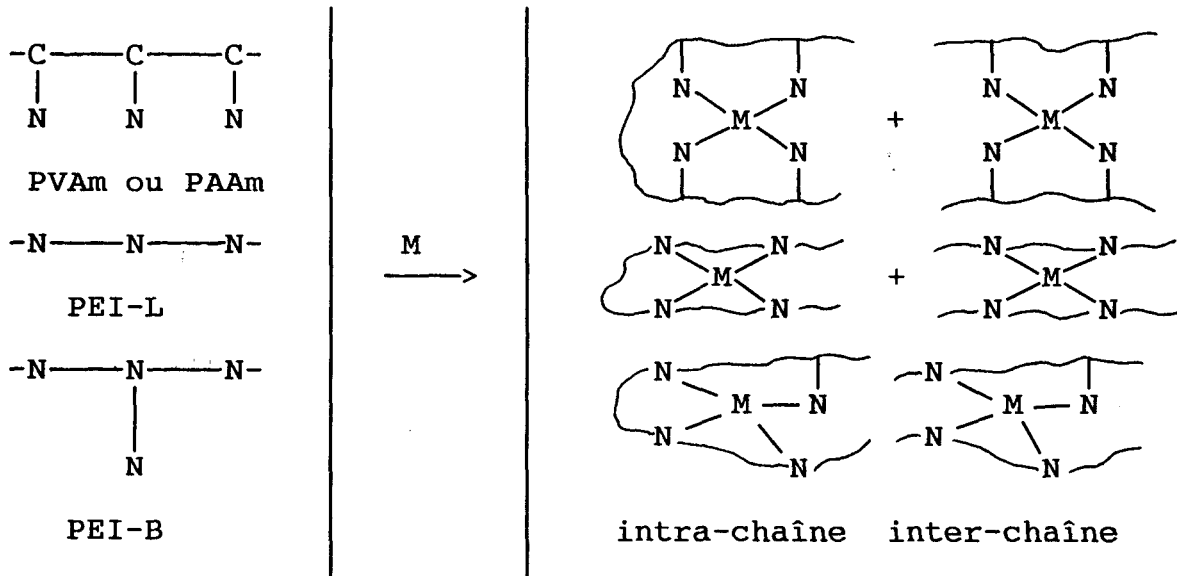
I.2.1 COMPLEXATION DE METAUX DE TRANSITION

La complexation de métaux par des polymères a un intérêt considérable (25).

Les poly(alkylamine)s porteuses de doublets libres présents sur l'atome d'azote peuvent complexer directement la majorité des métaux légers usuels en créant des liaisons dites "datives" entre les orbitales vacantes du métal et le doublet libre de l'atome d'azote. Mais, elle peut aussi, indirectement, servir de polymères complexants après greffage d'autres ligands qui complexeront de la même façon différentes sortes de métaux. Dans ce dernier cas les polymères modifiés peuvent aussi être utilisés sous forme réticulée.

I.2.1.1 Complexation directe

Schéma général :



Les poly (alkylamine)s complexent la majorité des ions métalliques les plus couramment utilisés (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+}).

Les propriétés et le pouvoir complexant des différentes polyamines linéaires (PEI-L) ou branchée (PEI-B) (27) et de la (PAAm) (26) ont été examinés quantitativement.

La titration potentiométrique, et la méthode modifiée de BJERRUM permettent de calculer les différentes constantes de stabilité.

La poly(vinylamine) PVAm qui appartient à cette famille de polymères, a été étudiée en 1974 par K. KIMURI et ses collaborateurs (28) pour complexer du cuivre.

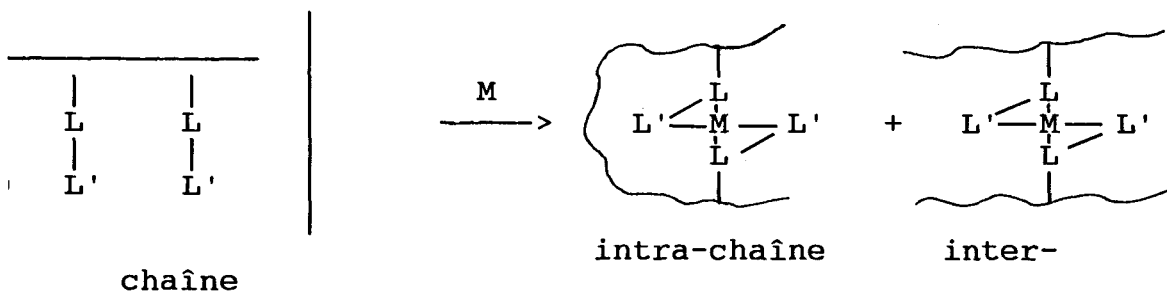
Une étude plus complète avec tous les ions cités plus haut sauf l'ion UO_2^{2+} a été faite récemment (1989) (29). Il s'est avéré en comparant les valeurs des constantes de stabilité des deux polymères les plus proches au niveau microstructure (la PVAm et la PAAm) que la PVAm complexe tous les métaux. Mais, les complexes ne sont pas aussi stables que ceux formés avec la PAAm, ce qui peut s'expliquer par un encombrement stérique plus important du fait des groupements amines liés directement à la chaîne principale du polymère. La poly(vinylamine) peut donc être utilisée comme agent complexant pour purifier des eaux industrielles contaminées par des

métaux. Il paraît également intéressant de récupérer des métaux lourds en solution par un système d'ultra-filtration qui permettrait leur recyclage.

La poly(vinylamine) complexée par du cuivre peut être utilisée comme amorceur de polymérisation radicalaire de monomères vinyliques de type acrylonitrile, méthacrylate de méthyle, et styrène (30,31). La polymérisation a lieu en phase hétérogène et le mécanisme de l'amorçage complexe est de type rédox.

1.2.1.2 Complexation indirecte

Schéma général

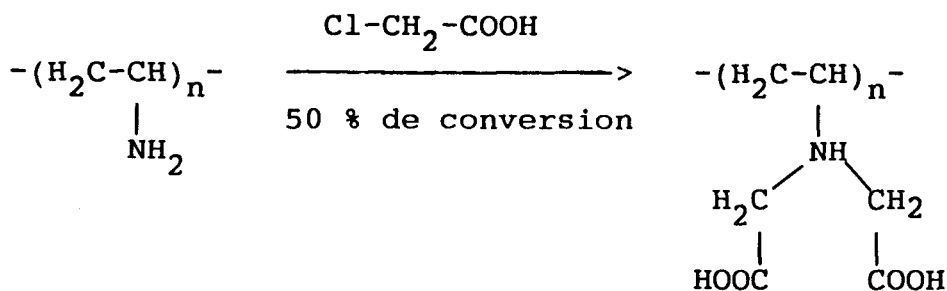


Grâce à la présence de groupements amines nucléophiles sur la chaîne carbonée des poly(alkylamine)s, on peut envisager de fixer toutes sortes de ligands pour obtenir des polymères (solubles ou réticulés) substitués capables de complexer des ions métalliques.

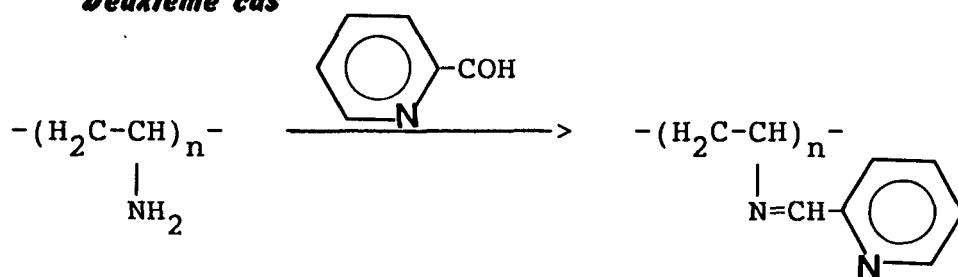
Polymères non réticulés :

K. GECKELER et son équipe (31) ont étudié plusieurs cas de ce type. Nous résumerons brièvement leur étude en donnant les différents schémas de leur synthèse et le ou les métaux pour lesquels le polymère a le plus d'affinité.

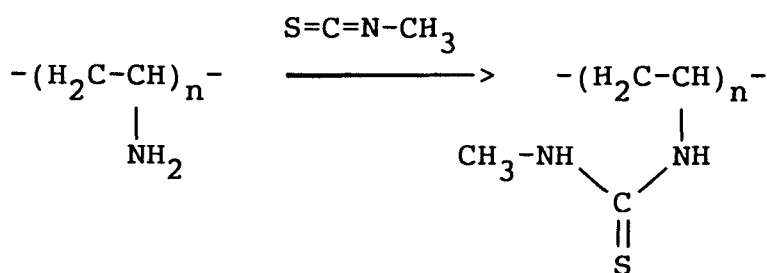
Premier cas



Le métal le mieux complexé est le cuivre.

Deuxième cas

Les métaux les mieux complexés sont le fer et le cuivre

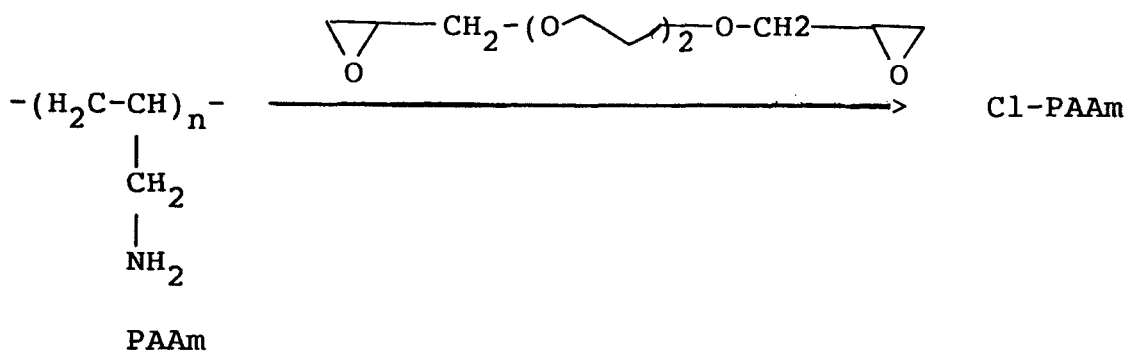
Troisième cas

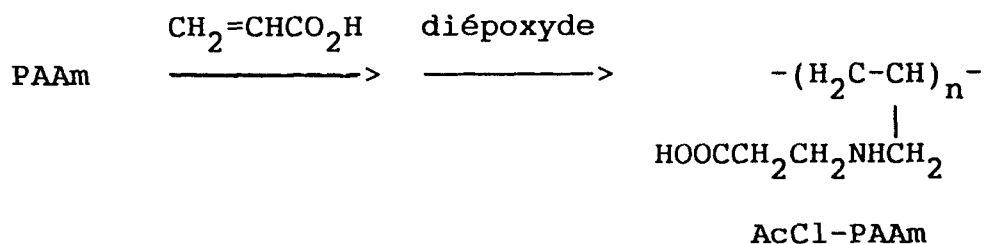
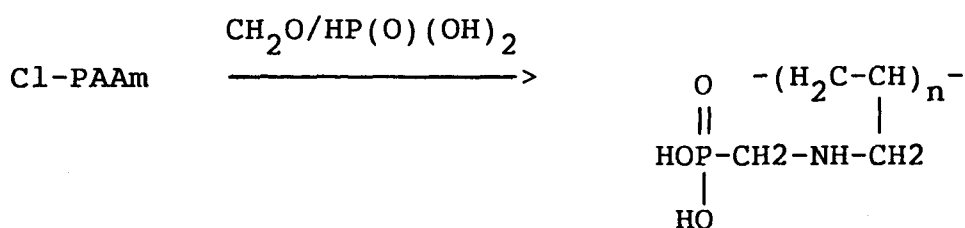
Ce dernier polymère est important car il possède un grand pouvoir complexant des métaux nobles tels que le palladium, le platine, et le mercure.

Polymères réticulés :

Les poly(alkylamine)s peuvent former des résines en présence d'agents réticulants diépoxydes capables de piéger des métaux. S. KOBAYASKI et Co ont préparé plusieurs sortes de résines à partir de la PAAm et de la PEI-B. Ils ont évalué leur capacité à complexer l'ion UO_2^{2+} présent dans l'eau de mer (27,32).

- Schéma réactionnel

Résine 1

Résine 2**Résine 3**

Plus récemment (1989-90) et toujours à l'aide d'un bi-époxyde comme agent réticulant, des gels ont été préparés à partir de la PVAm (34), de la PEI-L et de la PEI-B (35). L'influence de différents facteurs tels que le pH, la concentration de NaCl, NaOH et HCl, sur le taux de gonflement des gels et sur leur capacité à fixer divers ions de métaux de transition (Cu^{2+} , Ni^{2+}) ont été étudiés.

1.2.2 GREFFAGE DE L'IMIDAZOLE ET DE LA CYCLODEXTRINE

Les chercheurs s'efforcent, depuis plusieurs décennies, de pénétrer les secrets qui permettent aux enzymes de jouer leur rôle de catalyseurs naturels. Depuis que les processus réactionnels se produisant dans les organismes ont été mieux compris (spécificité, stratégie, stéréosélectivité, température optimale), les chercheurs ont essayé de copier ces systèmes ingénieux, soit, en reproduisant certains sites actifs des protéines, soit, en synthétisant un équivalent capable de remplir la même fonction.

En effet, l'organisme utilise pour des réactions enzymatiques des molécules capables de conduire avec des vitesses impressionnantes et des températures modérées des réactions difficiles voire impossibles à faire (36).

Ces substances peuvent être ajoutées sous forme de molécules libres dans un milieu contenant le substrat, mais il paraît plus avantageux de les

greffer sur des polymères. A la fin de la réaction, la molécule du catalyseur reste accrochée au polymère ce qui facilite la séparation et permet un recyclage.

1.2.2.1 Greffage de dérivé d'imidazole

G. SMETS et C.OVERBERGER ont étudié récemment l'hydrolyse d'ester activée par des polyamines de type poly(éthylènimine) PEI-L ou PEI-B ou poly(vinylamine) PVAm après greffage de dérivés d'imidazole (37,38).

L'activation de l'hydrolyse des esters par le groupement imidazole et ses dérivés est bien connue. La présence de ce groupement accélère énormément l'hydrolyse de molécule du type acétate de p-nitro-phényle, acide acétoxy-4 nitro-3 benzoïque ainsi que leurs homologues (37,39,40). On a pu classer les polymères étudiés (pour un même degré de substitution) selon leur pouvoir catalytique croissant dans l'ordre suivant :



1.2.2.2 Greffage de dérivés de cyclodextrine (CD)

Les cyclodextrines constituent une famille de molécules qui ont donné naissance à la notion d'"enzymes artificielles". Elles sont constituées de 6 à 12 molécules de glucose assemblées pour former des cycles asymétriques possédant une cavité hydrophobe et un périmètre hydrophile. Elles sont capables de former des composés d'inclusion suite à une reconnaissance et une complémentarité purement géométrique. La stabilité de ces composés est due à des forces de faible énergie (Van der Waals, ionique, et liaison hydrogène)(36).

Des polymères ont été synthétisés à partir de monomères contenant l' α ou β -cyclodextrines (acryloyl- α ou β -cyclodextrine, N-acryloyl-6 amino caproyl- α - ou β -cyclodextrine) par polymérisation radicalaire. Ils ont été utilisés pour catalyser des réactions d'hydrolyse de molécules du type ester de p-nitrophényle (41).

Pour le même genre d'application, comme catalyseur d'hydrolyse d'esters, la cyclodextrine a été fixée dernièrement (1987) sur la polyallylamine (42).

Actuellement au laboratoire, l'équipe de M. MORCELLET effectue le greffage de la β -CD sur la polyvinylamine. Le but est d'utiliser le polymère modifié pour séparer par chromatographie sur colonne des isomères géométriques ou optiques en se basant sur l'affinité plus ou moins importante de la CD pour ces différents substrats.

I.2.3 AUTO-OXYDATION DES THIOLS

L'oxydation des thiols représente un énorme intérêt dans l'industrie du raffinage du pétrole et dans les systèmes biologiques (43).

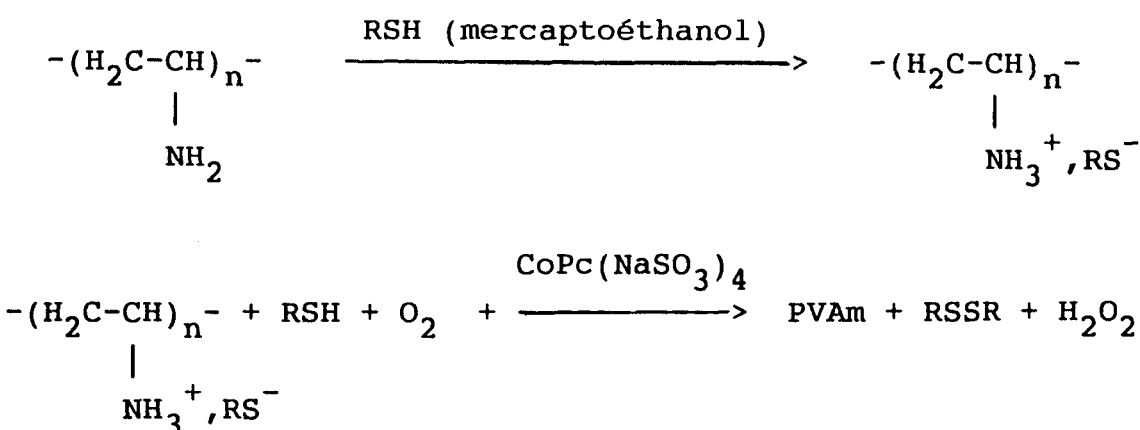
Cette réaction peut être fortement activée par la présence d'un complexe métallique : la phtalocyanine-2,7,12,17 tetrasulfonate de sodium Cobalt II ($\text{CoPc}(\text{NaSO}_3)_4$) en milieu alcalin.

Il a été montré que l'incorporation de $\text{CoPc}(\text{NaSO}_3)_4$ à un polymère basique peut fortement augmenter la vitesse de réaction (43,44). H. SCHUTTEN (1979) et W. M. BROUWER (1984) ont étudié cette accélération en choisissant la PVAm comme polymère et ont pu montrer en effet que :

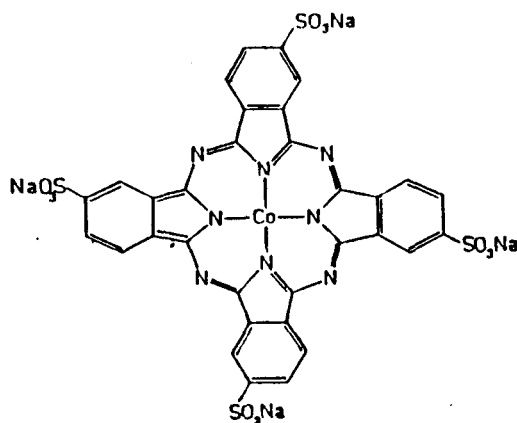
- la présence de ligands basiques (des groupements amines dans ce cas) accélère plus la réaction quand ils sont fixés sur une chaîne polymérique (PVAm) que sur une molécule simple (diamine-1,3 propane) ;

- la vitesse de l'oxydation diminue pour des masses élevées à cause de la différence de basicité due à la présence de $\text{CoPc}(\text{NaSO}_3)_4$ et de la conformation structurale qui existe entre les polymères de faibles et de grandes masses.

Schéma réactionnel



Le $\text{CoPc}(\text{NaSO}_3)_4$ est un catalyseur dont la formule développée est la suivante :



$\text{CoPc}(\text{NaSO}_3)_4$

I.2.4 GREFFAGE DE DERIVES D'ACIDE NUCLEIQUE

Aux environs des années soixante-dix, un grand intérêt a été porté à l'utilisation de macromolécules synthétiques porteuses de dérivés d'acide nucléique. Copies plus au moins fidèles de macromolécules naturelles, elles sont utilisées comme interférons qui permettent de prévenir ou de faire régresser certaines tumeurs. Malgré leur efficacité leur utilisation est limitée à cause de la toxicité (45).

L'étude faite sur la poly(éthylèneimine) greffée a montré que ce polymère présente une activité biologique anti-tumorale significative, et que sa grande toxicité est complètement éliminée sans réduire son activité, par greffage de différents acides aminés (L-serine, L-apargine, acide L-aspartique, et l'histidine) (45). Plusieurs modèles d'acides nucléiques ont été synthétisés et fixés sur des polymères vinyliques afin d'étudier leur activité. OVERBERGER et ses collaborateurs ont mené une longue étude du même type sur la PEI, la PAAm et la PVAm. La structure simple de ces polymères élimine les facteurs de complications rencontrés avec les autres modèles.

Leurs premiers travaux ont consisté à fixer des dérivés carboxyliques de l'adénine et de la thymine sur la PEI-L et la PEI-B (45), et à étudier leur comportement optique, propriétés biologiques, ainsi que les interactions qui

surviennent entre ces polymères greffés seuls ou en présence de polynucléotides grâce à la spectroscopie ultraviolette et le dichroïsme circulaire (46-53).

Des études similaires ont été effectuées sur la poly(vinylamine) et des copolymères poly(vinylamine-co-alcoolvinylique) en fixant des acides nucléiques. Des caractéristiques analogues à celles obtenues avec la PEI ont été mises en évidence (5,52-56).

I.2.5 ADDITION DE LA PENICILLINE

Les antibiotiques à base de pénicilline sont en général injectés dans l'organisme sous forme moléculaire en solution. Leur association à des copolymères de la poly(vinylamine) a fait l'objet d'une étude pharmacologique sur des lapins. On a remarqué que l'effet thérapeutique dans ce cas est plus long de 5 à 6 jours par rapport à la pénicilline seule (57,58).

I.2.6 GREFFAGE DE COLORANTS

Les polymères colorés sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels pour teindre du textile, du papier, des cheveux, etc. Ils présentent l'avantage d'apporter dans une certaine mesure une plus grande stabilité au cours du temps (126).

Les polymères colorés peuvent avoir plusieurs structures suivant les modes de synthèse retenus (126) :

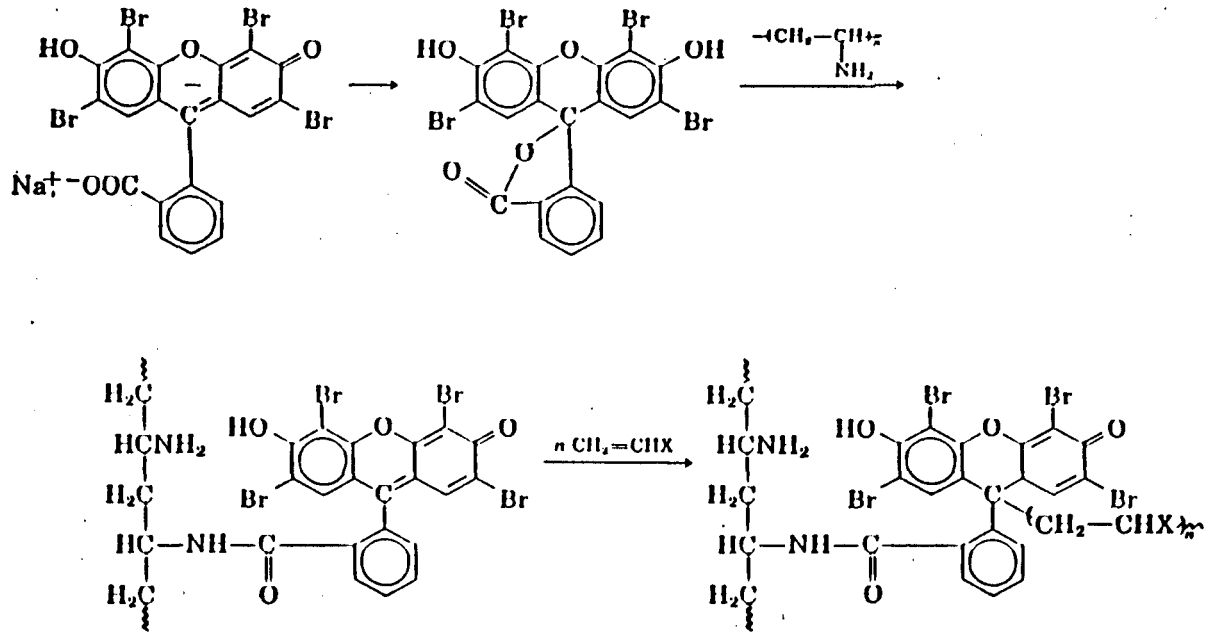
- Homopolymères obtenus par polymérisation de monomères porteurs de colorant ;
- Copolymères alternés obtenus dans la majorité des cas par polymérisation d'un monomère porteur de colorant et de l'anhydride maléique ;
- Copolymère statistique ou alterné greffé par des molécules porteuses de colorant. Le polymère choisi doit avoir un caractère nucléophile si le colorant est électrophile et vice versa.

Nous allons citer deux cas où des colorants ont été greffés sur la poly(vinylamine).

1.2.6.1 Greffage de l'éosine

L'éosine a été fixée sur la poly(vinylamine) pour servir d'amorceur radicalaire permettant la synthèse contrôlée de polymères greffés (126)

Schéma réactionnel :

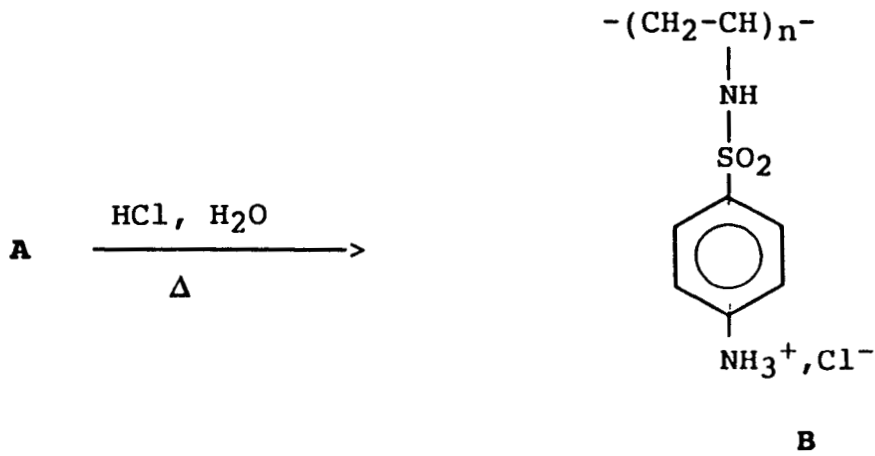
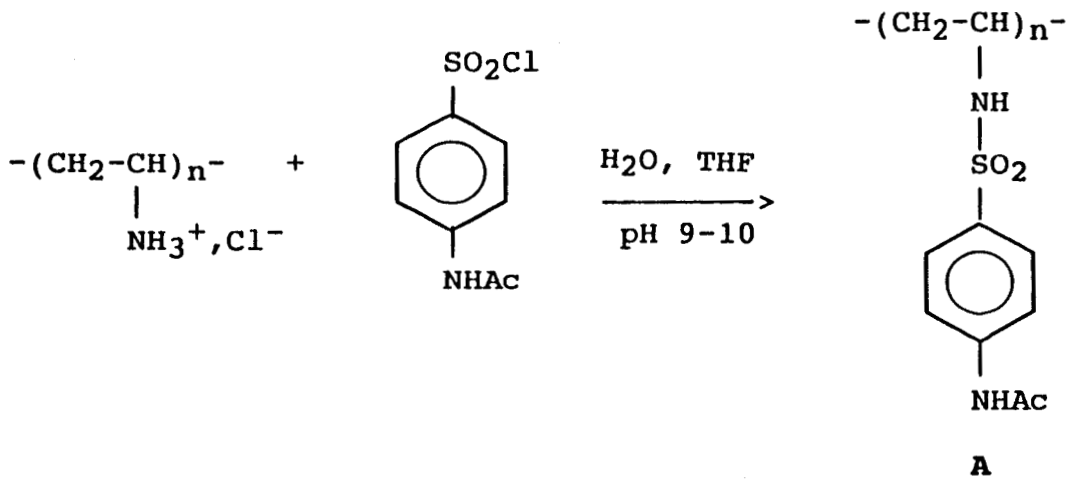


L'éosine forme un pont entre la chaîne principale de la PVam et la branche greffée ($-(\text{CH}_2-\text{CHX})_n-$)

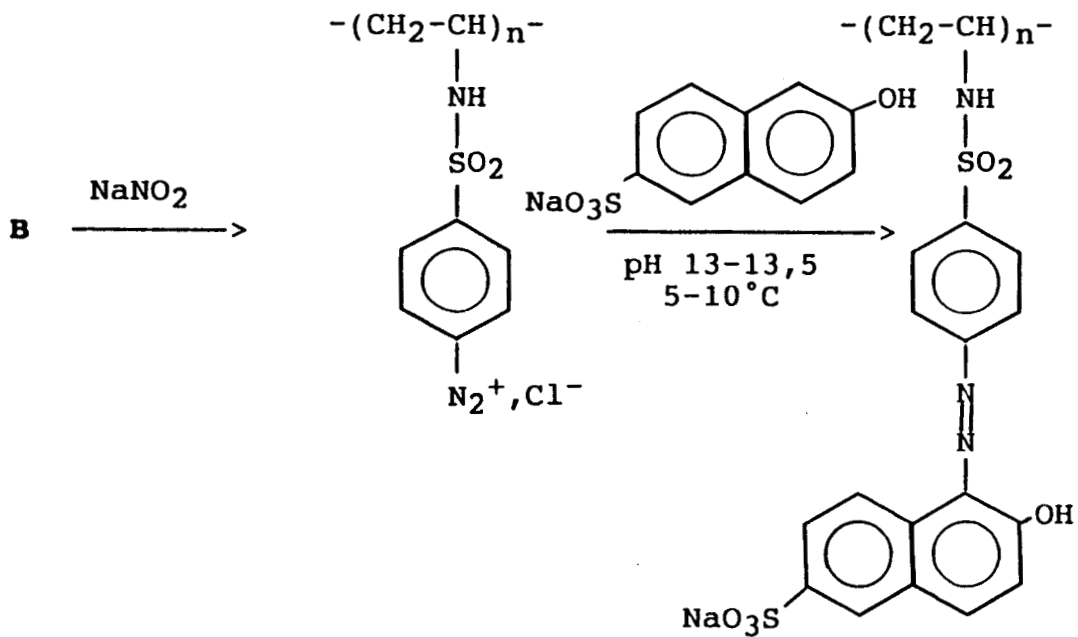
1.2.6.2 Greffage d'un colorant orange

La poly(vinylamine) a été colorée en orange par la fixation d'un colorant en deux étapes (23) suivant le schéma réactionnel présenté ci-après :

1ère étape



2ème étape



I.2.7 PRODUCTION PHOTOGRAPHIQUE

Dans les procédés de photographie couleur , on utilise des émulsions de gélatine photosensibles ou à effet de filtre qui comportent des colorants organiques. Si le colorant est acide la poly(vinylamine) peut être additionnée en faible quantité afin de fixer le colorant dans le mélange (59,60). La stabilité de la couche de composition très complexe est ainsi améliorée

Des émulsions photographiques peuvent être durcies en additionnant des dérivés d'acide maléique, ou des macromolécules comme la poly(vinylamine) (61).

CHAPITRE II

**MODIFICATION D'HOFMANN APPLIQUEE AU
POLY(ACRYLAMIDE)**

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS

INTRODUCTION

Notre travail concernant la modification d'HOFMANN appliquée au poly(acrylamide) va être présenté dans ce chapitre en deux parties. Dans la première, nous décrivons les protocoles expérimentaux que nous avons adoptés après examen de la littérature concernant ce sujet.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des différents produits (dosage conductimétrique, analyse élémentaire, étude spectroscopique, etc ...) nous ont amenés à discuter dans une deuxième partie le mécanisme de la réaction d'Hofmann et la nature des réactions secondaires susceptibles d'accompagner la réaction principale.

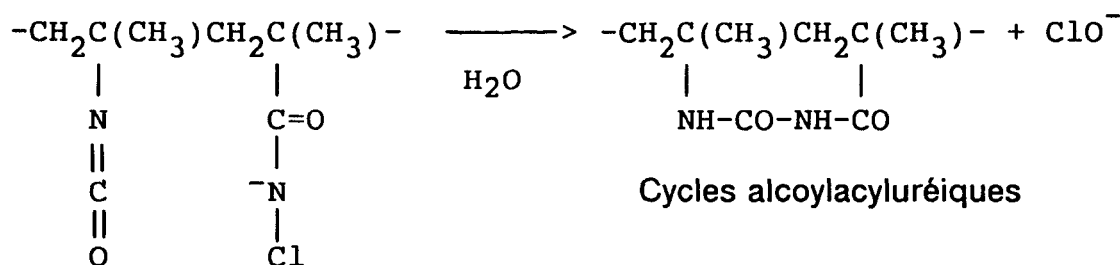
II.1. HISTORIQUE

Depuis 1944, c'est dans moins d'une dizaine de publications concernant la réaction d'HOFMANN appliquée au poly(acrylamide) que sont décrits les différents modes opératoires modifiés progressivement dans l'espoir d'obtenir des poly(vinylamine)s de haute pureté.

G. D. JONES et ses collaborateurs (62) ont été les premiers à tenter la préparation de la poly(vinylamine) à partir du poly(acrylamide) mis en présence d'hypochlorite de sodium en milieu basique. Les taux de conversion

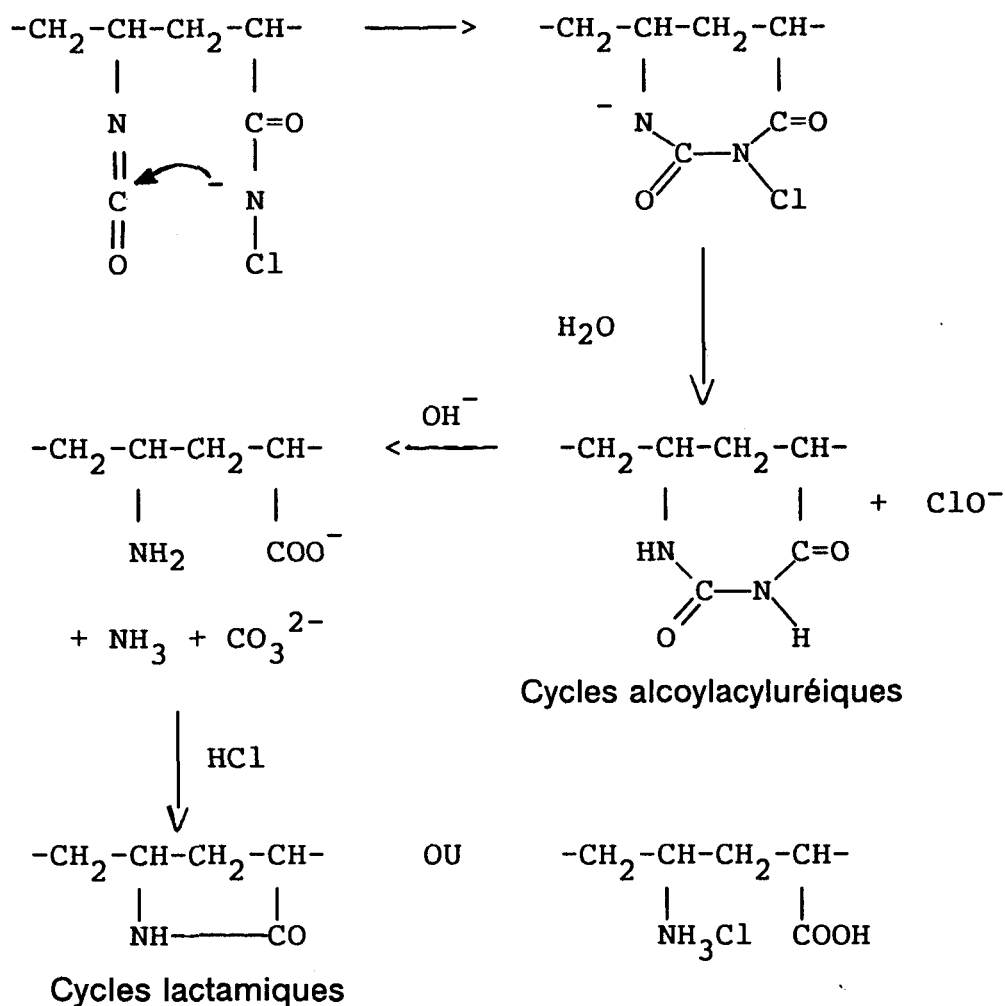
en fonctions amines ainsi obtenus sont très faibles comme l'indiquent les analyses élémentaires donnant 9,7 à 15 % d'azote au lieu de 32,6 % attendus pour une réaction totale. Les auteurs ont considéré uniquement l'hydrolyse des fonctions amide comme réaction secondaire possible (62,63).

De même C. L. ARCUS (64) a appliqué cette réaction au poly(méthacrylamide) qu'il a mis en présence d'hypochlorite ou d'hypobromite de sodium à froid. Les taux de conversion des fonctions amides n'ont pas été améliorés ; les polymères contiennent 8,8 à 12,3 % d'azote au maximum. Il a envisagé la possibilité de certaines réactions secondaires, en particulier l'addition d'un acylamidure N-halogéné intermédiaire et d'un isocyanate pour donner après hydrolyse un motif alkoylacylurique (-CO-NH-CO-NH-).



Reprenant quelques années plus tard cette étude en modifiant les conditions opératoires, G. SMETS (63) a effectué la modification d'Hofmann sur du poly(métacrylamide) et du poly(acrylamide). La réaction a été réalisée en présence d'hypochlorite ou d'hypobromite de sodium, sans addition de soude, en milieux aqueux ou en milieu hydro-alcoolique :

- En solution aqueuse, la réaction est menée à 10 et 21°C, suivie d'une hydrolyse acide. Après précipitation, le polymère est redissous dans un milieu basique puis reprécipité dans un milieu acide. SMETS comme ARCUS suppose dans ce cas la formation intermédiaire d'une alkoylacylurée, mais qui se décomposerait en milieu basique pour donner un acide carboxylique et une amine primaire. Ces fonctions se recombineraient alors pour former des cycles butyrolactamiques.



- En milieu hydro-alcoolique (50-50) la réaction est menée à 21°C pendant trois heures, puis suivie d'une hydrolyse alcaline. La réaction est réalisée dans de l'alcool (méthanol) afin d'éviter la formation de cycles lactamiques entre l'amidure N-halogéné et l'isocyanate. En effet ce dernier est piégé sous forme de carbamate de méthyle.

Les carbamates de méthyle ainsi formés (57 % en moyenne), sont comme tous les carbamates de N-alkyle assez difficiles à hydrolyser ; cela a limité l'intérêt de cette méthode.

En revanche, la possibilité de piéger l'isocyanate par un alcool a amené R. HART (24) à effectuer ses synthèses en présence d'alcool tert-butylque,

dans l'espoir de tirer avantage ultérieurement de la facilité avec laquelle les carbamates N-tert-butyliques s'hydrolysent.

Tous ces travaux ont abouti à des poly(vinylamine)s ne renfermant jamais plus de 50 % de groupements amines.

Il a fallu attendre 1969 pour qu'une PVAm contenant plus de 94 % de fonctions amines libres soit obtenue par une équipe japonaise en traitant du poly(acrylamide) par du brome en milieu fortement basique (65). L'équipe de T. St. PIERRE (22) a repris leur procédé sans aboutir à un résultat concluant. Ils ont constaté une grande chute de viscosité des polymères de départ qu'ils ont expliquée par la formation de pontages intra-moléculaires ou par des ruptures de chaînes. Ils préconisent la méthode basée sur la synthèse et l'hydrolyse du poly(N-vinylcarbamate de tert-butyle).

Plus tard 1976-79, une autre équipe japonaise H. TANAKA et R. SENJU (66-68) a mis au point un mode opératoire qui donne une poly(vinylamine) à 96 % de fonctions amines après réaction à basse température en présence d'hypochlorite de sodium et en milieu très basique.

Les deux équipes japonaises ont supposé que les copolymères finaux contiennent essentiellement des fonctions amines primaires, un faible nombre de fonctions amides qui n'ont pas réagi, dont seulement une partie négligeable a été hydrolysée.

Dans leur second article (68), ils décrivent l'influence de la température, de la concentration de l'hypochlorite de sodium et de la soude dans le milieu réactionnel sur les degrés d'amination, et sur la masse moléculaire.

De cet ensemble de résultats expérimentaux, ils concluent que la synthèse d'une PVAm avec un taux de conversion élevé et sans trop de réactions secondaires ni de diminutions de masse devait réunir les conditions suivantes :

- la réaction doit être conduite à basse température dans un large excès de soude ;

- un excès d'hypochlorite de sodium doit être évité.

Les raisons pour lesquelles nous avons repris ce travail sont multiples :

1) depuis la publication des derniers travaux présentés par H. TANAKA en 1979 (68), et malgré les résultats satisfaisants obtenus, aucun autre travail n'a été publié depuis sur ce sujet ;

2) des tentatives ont été faites dans notre laboratoire (69) en suivant le mode opératoire proposé par TANAKA sans dépasser 20 % de conversion en fonctions amines ;

3) pratiquement tous les travaux utilisant la PVAm comme polymère fonctionnel ont été réalisés avec des PVAm issues du poly(N-vinyl-tertbutylcarbamate) ;

4) aucun des auteurs cités auparavant, pour leurs travaux sur la modification d'HOFMANN n'a discuté son mécanisme de manière très approfondie ;

5) aucune étude spectroscopique n'a été effectuée sur les polymères. Toutes les suppositions faites sur les intermédiaires qui peuvent se former au cours ou à la fin de la réaction ont été basées uniquement sur des résultats analytiques obtenus par micro-analyse ou par différents dosages. Le seul argument spectroscopique proposé par H. TANAKA, est la comparaison de spectres infra-rouges d'une PVAm contenant des fonctions amines libres ou chlorhydratées avec le poly(acrylamide) de départ (66).

C'est pourquoi, en nous inspirant de la méthode développée par H. TANAKA, nous avons essayé d'établir un mode opératoire fiable et d'apporter des éclaircissements sur les résultats discordants cités par les différents auteurs.

En plus de cet aspect préparatif, nous avons cherché à rationaliser les résultats observés à partir du mécanisme réactionnel généralement admis. Nous l'avons complété par l'examen des réactions secondaires possibles. Nous avons pour cela utilisé les résultats analytiques et spectroscopiques obtenus d'une part avec les polymères issus de la modification d'Hofmann, et

d'autre part avec les produits de réactions modèles réalisées avec des molécules simples.

II.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES DE DÉPART : POLY(ACRYLAMIDE) (PAM)

Pour effectuer la réaction d'Hofmann, nous avons jugé préférable de ne pas utiliser des échantillons de polymères commerciaux. En effet les PAM industriels présentent le plus souvent des masses moléculaires très élevées (5 à 6×10^6 g/mole). Cela ne doit pas "a priori" gêner le déroulement des réactions mais cela nous obligerait à travailler avec des solutions très diluées pour des raisons de solubilité ou de viscosité. Nous avons donc choisi de préparer des poly(acrylamide)s de masse bien contrôlée par polymérisation radicalaire en présence d'un agent de transfert.

II.2.1 SCHEMA CINÉTIQUE DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE EN PRÉSENCE D'UN AGENT DE TRANSFERT

La polymérisation radicalaire de monomères vinyliques en présence d'un agent de transfert suit le schéma cinétique bien établi que nous détaillons ci dessous.

Amorçage

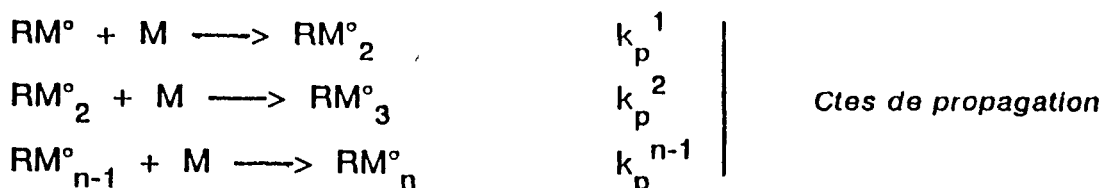
Un amorceur A ou RR se décompose en paires de radicaux actifs :



une fraction efficace "f" des R° crée des centres actifs en s'additionnant sur la double liaison du monomère M :



Propagation



En considérant la constante de vitesse de propagation indépendante de la masse moléculaire nous pouvons écrire :



Terminaison

La terminaison se fait par combinaison de radicaux :



Ou par dismutation :



Transfert

Des réactions de transfert peuvent se produire au cours de la propagation généralement transfert par arrachage de protons.

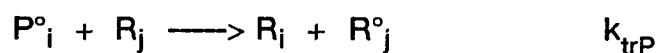
- avec le monomère



- avec l'agent de transfert TB s'il est ajouté délibérément au mélange



- avec le polymère quand la solution se concentre en chaînes macromoléculaires



- avec l'amorceur



- avec le solvant



De même que pour la propagation on considère la constante de vitesse de transfert indépendante de la masse moléculaire.

De ce schéma on peut déduire les relations caractéristiques suivantes (70) :

- la vitesse d'amorçage $V_a = d[M^{\circ}]/dt = 2fk_d[A]$ si l'on considère l'hypothèse de l'état stationnaire pour lequel la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison. On écrit donc

$$V_t = V_a = 2k_t[M^{\circ}] \text{ d'où } [M^{\circ}] = (V_a/2k_t)^{0,5}$$

- la vitesse de propagation $V_p = k_p (fk_d[A]/k_t)^{0,5}[M]$

- quand la terminaison se fait par dismutation, le degré de polymérisation DP_n est défini comme étant le rapport de la probabilité tendant à accroître les longueurs de chaînes par rapport à la somme des probabilités qui tendent à stopper cet accroissement.

$$DP_n = V_p / (V_a + k_{trM}[M][M^{\circ}] + k_{trS}[S][M^{\circ}] + k_{trA}[A][M^{\circ}] + k_{trTB}[TB][M])$$

et aussi $DP_n = M_n/M$, d'où l'expression finale après calcul

$$1/DP_n = 1/DP_n^{\circ} + C_M + C_S[S]/[M] + C_A[A]/[M] + C_{TB}[TB]/[M]$$

$$\text{avec } C_M = k_{trM}/k_p ; C_S = k_{trS}/k_p ; C_A = k_{trA}/k_p ; C_{TB} = k_{trTB}/k_p$$

En considérant uniquement les transferts dus à l'agent de transfert TB, pour des concentrations constantes en monomère et en amorceur nous pouvons écrire :

$$1/DP_n = 1/DP_n^{\circ} + C_{TB}([TB]/[M]) \text{ avec}$$

M : masse molaire du monomère

DP_n : degré de polymérisation en présence d'un agent de transfert

DP_n° : degré de polymérisation en l'absence d'un agent de transfert

C_{TB} : rapport de la constante de transfert de l'agent TB/kp

[M] : concentration du monomère en mole/l

[TB] : concentration de l'agent de transfert en mole/l.

Le degré de polymérisation DP_n est inversement proportionnel à la concentration de l'agent de transfert [TB]. Par conséquent la variation de [TB] entraîne une variation de la masse moléculaire du polymère et permet donc son contrôle. Cela est aussi vrai pour la concentration de l'amorceur.

II.2.2 POLYMERISATION DE L'ACRYLAMIDE (AM)

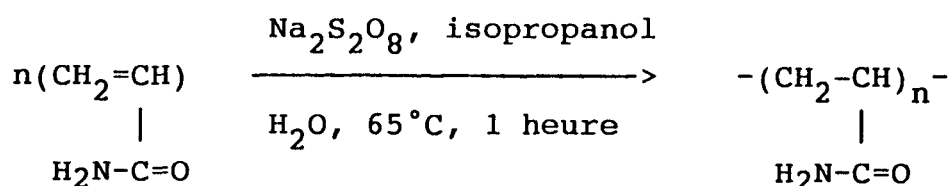
Afin de définir les conditions opératoires conduisant à des polymères de masse moléculaire moyenne bien contrôlée, nous avons effectué des expériences préliminaires de polymérisation. Elles ont été réalisées sur une série de solutions aqueuses avec une concentration initiale de monomère constante, celles de l'amorceur et de l'agent de transfert, l'isopropanol, étant variables. Nous avons synthétisé différents polymères en partant de solutions ayant la composition initiale suivante :

- AM : monomère acrylamide (1,4 mole/l) ;

- $Na_2S_2O_8$: amorceur persulfate de sodium ($0,84 \cdot 10^{-3}$ et $4,2 \cdot 10^{-3}$ mole/l) ;

- TB : isopropanol (variant de 0,26 à 1,3 mole/l).

a) Schéma réactionnel



b) Mode opératoire

L'ensemble des procédures expérimentales de ce travail est rassemblé dans l'annexe de la page 131 à 147.

Pour la synthèse cf annexe page.131.

II.2.3 CARACTERISATION DES POLY(ACRYLAMIDE)S OBTENUS

II.2.3.2 Détermination de la masse moléculaire par viscosimétrie en solution

La masse moléculaire moyenne M_n des différents polymères a été déterminée par étude de la viscosité en tube capillaire du type UBBELOHDE. Après application de la relation de MARK-HOUWINK

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} [M_n]^{0,66} \quad \text{à } 25^\circ\text{C dans H}_2\text{O (71)}$$

nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau 1.

PAM	(AA) en g	Na ₂ S ₂ O ₈ en mg	TB en g	Viscosité [η] en dl/g	Masse M_n	[TB] en mole/l
1	10	20	1,57 (2 ml)	2,72	287000	0,26
2	10	100	1,57 (2 ml)	2,38	234000	0,26
3	10	100	3,93 (5 ml)	1,28	91600	0,65
4	10	100	7,85 (10 ml)	0,89	52800	1,30
5	10	20	7,85 (10 ml)	0,87	51700	1,30

Tableau 1 : Viscosités intrinsèques [η] et masses moléculaires moyennes en nombre M_n des différents poly(acrylamides).

Les valeurs des masses obtenues dans le tableau 1 nous indiquent clairement l'influence de l'isopropanol et du persulfate de sodium sur le

déroulement de la réaction. En effet l'augmentation de la concentration de l'isopropanol dans les expériences 2, 3, et 4 a fait énormément diminuer les masses des polymères. Par contre l'augmentation de la concentration de l'amorceur a diminué les masses des polymères pour des faibles concentrations d'isopropanol (expériences 1 et 2), mais n'a eu presque pas d'influence pour des concentrations plus fortes (expérience 4 et 5).

Pour avoir un ordre de grandeur de DP_n° et de C_{TB} , nous avons tracé la droite $1/DP_n = f([TB])$ présentée sur la figure 1 à partir des résultats des expériences 2, 3, et 4 du tableau 1.

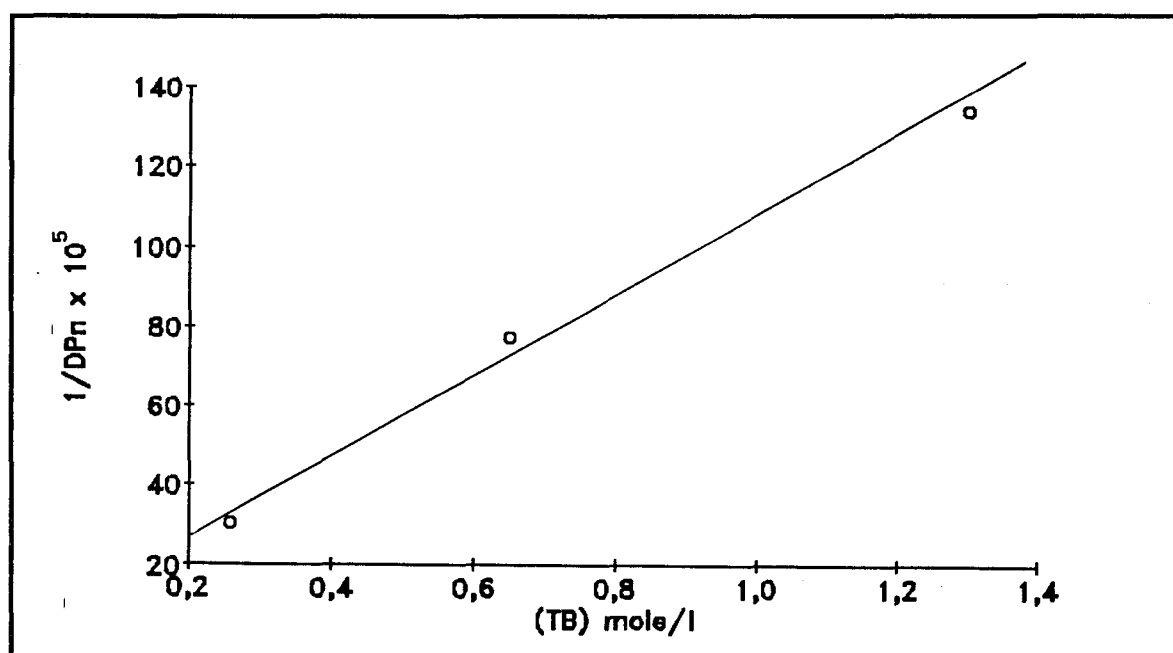


Figure 1 : Courbe représentant la variation de $1/DP_n$ en fonction de $[TB]_0$.

- **Résultats :** $C_{TB} = 14,45 \times 10^{-4} \text{ g/mole}$ $DP_n^\circ = 12500$

En absence d'isopropanol, dans les mêmes conditions on aurait obtenu une masse moléculaire avoisinant 888 400. Pour faire la modification d'Hofmann nous avons synthétisé une série de polymères que nous avons rassemblés dans le tableau 1 en adoptant le mode opératoire n° 4 conduisant à un PAM de masse moléculaire convenable.

PAM	en dl/g	Masse M_n
6	0,976	60700
7	0,91	54960
8	1,20	83000
9	0,97	60140

Tableau 2 : Viscosités intrinsèques $[\eta]$ et masses moléculaires moyennes en nombre M_n .

II.2.3.3 Etudes spectroscopiques

a) Spectroscopie infra-rouge (PAM8).

Sur le spectre infra-rouge de la figure 2, on voit une bande intense à 1650 cm^{-1} correspondant au groupement (C=O) de la fonction amide primaire. Elle couvre aussi la bande de vibration N-H. La bande du carbonyle à 1650 cm^{-1} est intéressante, car elle peut nous informer sur les transformations ultérieures que peut subir le polymère.

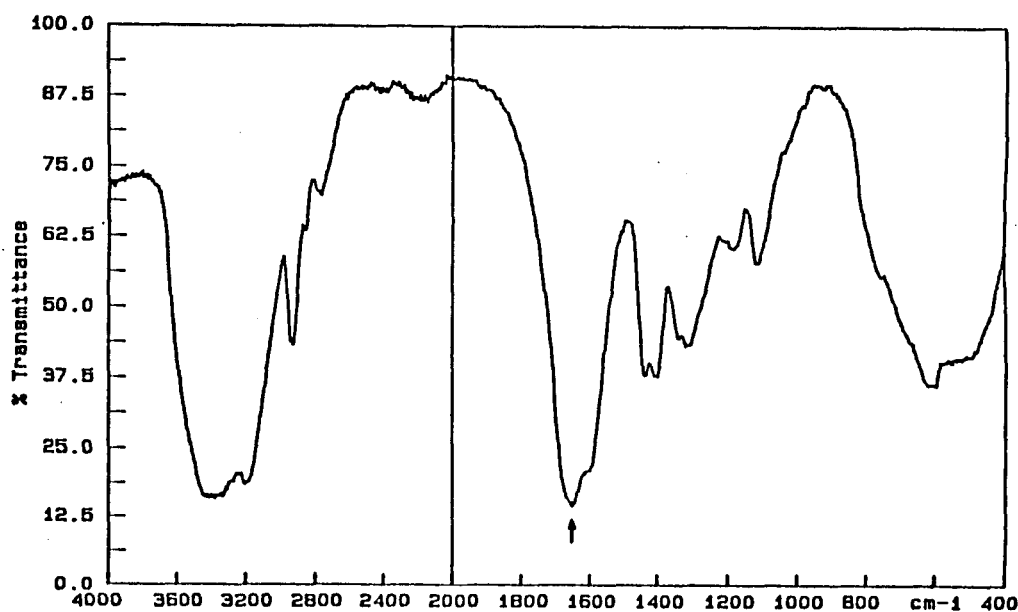


Figure 2 : Spectre I.R. du PAM8 dans KBr

b) Spectroscopie RMN ^{13}C (PAM8).

Sur le spectre de la R.M.N. ^{13}C de la figure 3 on constate la présence d'un pic unique à 180,32 ppm correspondant au groupement amide dans la zone de résonance des carbonyles. Cela nous indique qu'il n'y a pas eu d'hydrolyse au cours de la polymérisation. Les deux massifs de 33,5 à 38,5 ppm et de 42 à 45,5 ppm correspondent respectivement aux motifs $-\text{CH}-$ et $-\text{CH}_2-$ qui alternent dans la chaîne principale (72,73).

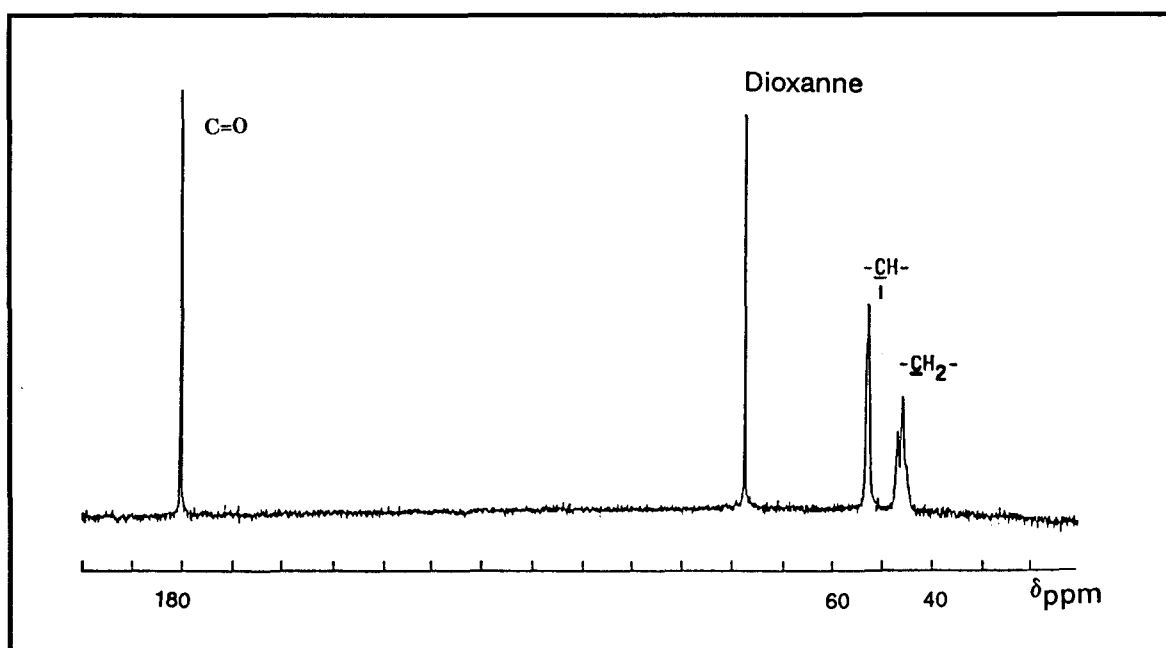


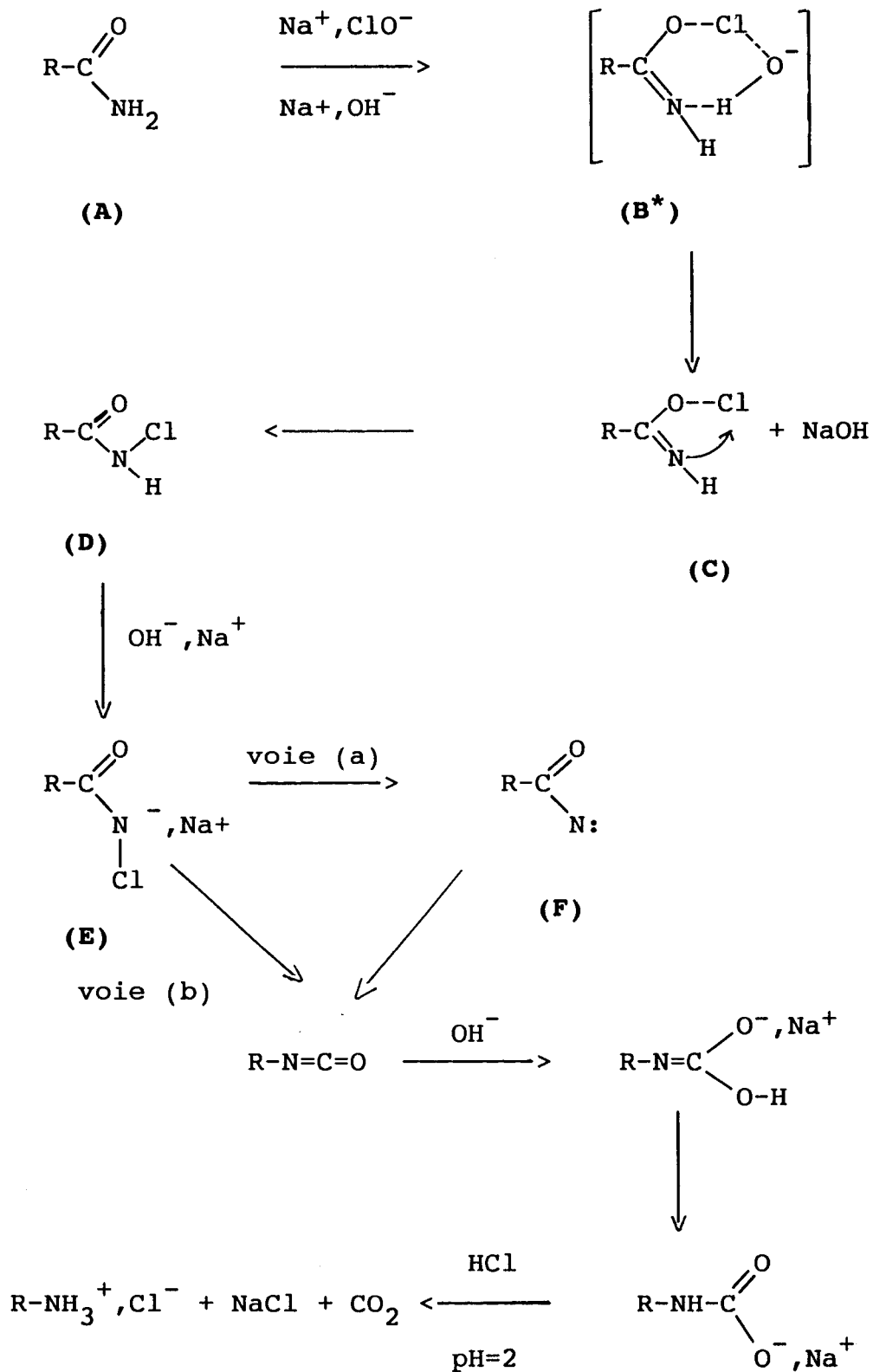
Figure 3 : Spectre découplé de R.M.N. ^{13}C du PAM8 dans D_2O .

II.3 MODIFICATION D'HOFMANN : MECANISME ET CONDITIONS OPERATOIRES

II.3.1.SYNTHESE DES COPOLYMERES VINYLAMINES

II.3.1.1 Schéma réactionnel

Nous présentons ci-après le schéma réactionnel détaillé de la transformation d'un alkylamide primaire en amine par la modification d'Hofmann.



- la température.

L'influence de ces conditions sur le déroulement et le succès de la réaction d'Hofmann n'est pas commentée par les équipes qui ont traité ce sujet. Nous pensons que le problème auquel ils ont été confrontés était dû à un choix non optimisé de ces paramètres.

A cela se rajoutent très probablement, les problèmes classiques rencontrés lors des modifications effectuées sur des polymères. La proximité et la mobilité réduite des fonctions de même nature ou de nature différente tout au long de la réaction, induisent très souvent des réactions secondaires plus nombreuses et plus complexes que celles qu'on peut observer avec les modèles non macromoléculaires correspondants.

Nous pensons que le contrôle de l'action de la soude aux différents instants de la réaction est essentiel pour assurer une modification sélective du poly(acrylamide). H. TANAKA (68) a effectué la modification d'Hofmann dans des milieux très concentrés en soude ($[\text{OH}^-] \approx 7,5 \text{ mole/l}$) soit 38 moles de soude pour 1 mole de fonctions amides.

Comme nous l'avons vu sur le schéma réactionnel présenté à la page 42, la modification d'Hofmann comporte deux étapes essentielles.

- Première étape (N-chloration) :

La soude sert dans cette étape à la stabilisation de l'hypochlorite de sodium ; elle peut aussi commencer l'arrachement du deuxième hydrogène de la fonction amide pour former l'ion "amidure" ou un "nitrene" conduisant aux isocyanates.

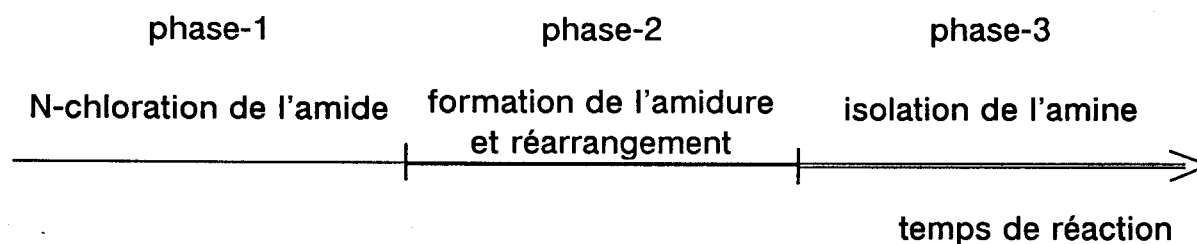
De plus il est possible que se produise au cours de cette étape l'hydrolyse des fonctions amides, qui limiterait le taux de conversion. Des études antérieures de la stabilité en milieu basique du poly(acrylamide) (73) ont montré que celui-ci s'hydrolyse en présence de faible quantité de soude ($[\text{OH}^-] = 0,25 \text{ mole/l}$, $[\text{PAM}] = 0,1 \text{ mole/l}$) à 30°C .

- Deuxième étape (transposition) :

Au cours de cette étape la soude a pour rôle d'arracher le deuxième hydrogène des fonctions N-chloroamides restantes. Elle est aussi présente lors de la transposition conduisant aux isocyanates qu'elle piège pour donner des carbamates de sodium.

II.3.1.3 Modification d'Hofmann dans de nouvelles conditions

La modification d'Hofmann peut être représentée par ce schéma simplifié.



Pour chaque étape décrite ci-dessus, nous allons apporter des modifications par rapport à ce qui a été proposé par H. TANAKA, afin de limiter au maximum les réactions qui entraîneraient la formation de motifs autres que des amines.

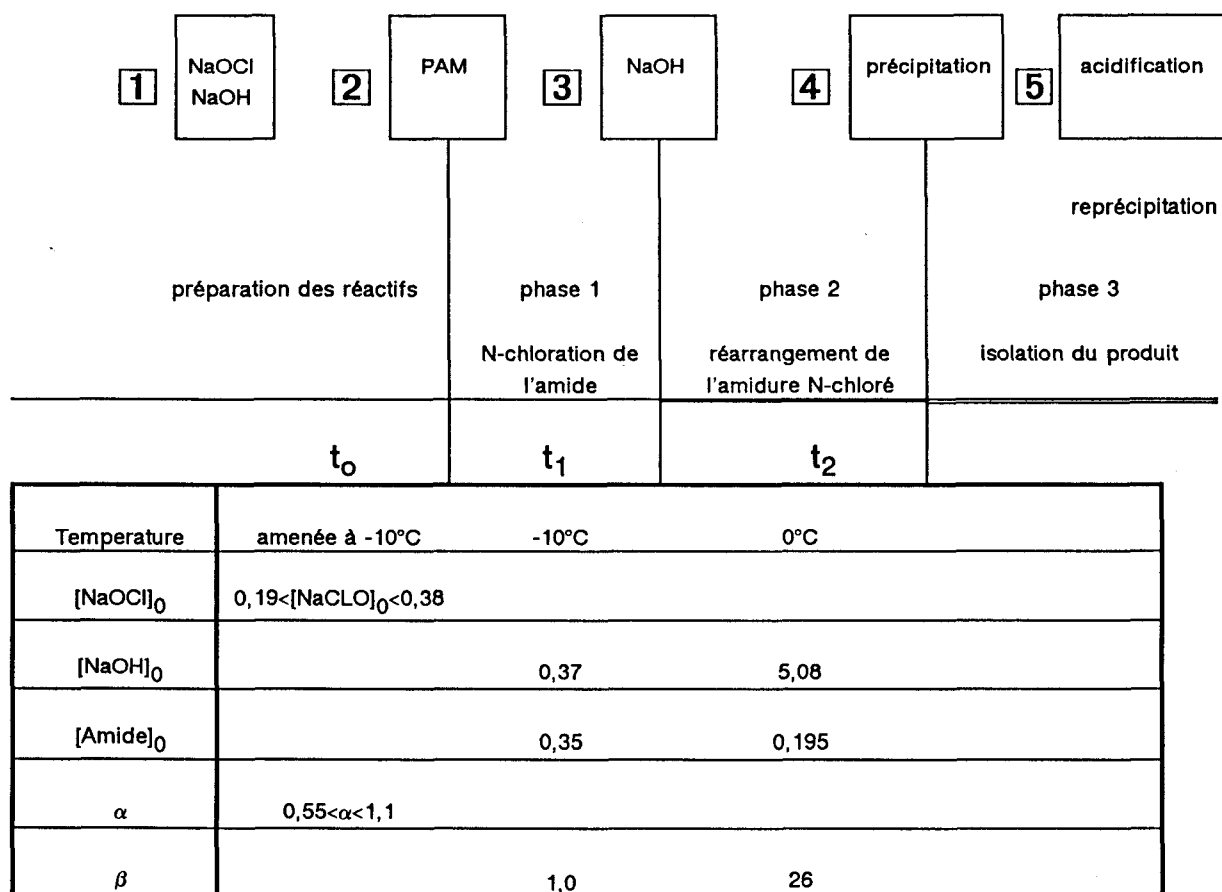
Pour la première étape, il faut laisser un temps assez long à la formation des amides N-chlorées. Pendant ce temps le milieu ne doit pas être trop basique pour éviter une hydrolyse excessive des fonctions amides.

Dans cette étape H. TANAKA considère que la réaction est très accélérée par la participation des groupements voisins (66). Il effectue donc la réaction dans un milieu très basique dès le départ. Cela ne nous a pas paru souhaitable.

Pour la deuxième étape il faut que la réaction se poursuive dans un large excès de soude pour :

- achever la formation des amidures N-chlorés ;
- piéger sous forme de carbamates de sodium la totalité des isocyanates issus de la transposition que subissent les groupements ci dessus ;
- stabiliser les carbamates de sodium formés.

II.3.1.4 Représentation schématique du mode opératoire retenu



$$\alpha = [\text{NaOCl}]_0 / [\text{Amide}]_0$$

$$\beta = [\text{NaOH}]_0 / [\text{Amide}]_0$$

Figure 4 : Représentation schématique de la succession des opérations élémentaires constituant la modification d'HOFMANN.

L'ensemble des opérations détaillées constituant la modification d'Hofmann peut être représenté maintenant par ce schéma de la figure 4 qui fait apparaître :

- l'ordre d'introduction du substrat et des réactifs ;
- les variations de température ;
- la variation de la concentration de soude et du rapport molaire de soude initiaux par rapport aux fonctions amides pour chaque phase.

- préparation des réactifs

Dans le réacteur à -10°C est introduit préalablement le mélange d'hypochlorite de sodium et de soude [1] qui reste liquide à basse température ;

- phase 1

La solution aqueuse du poly(acrylamide) [2] refroidie à (0° , $+2^{\circ}\text{C}$) est additionnée doucement au mélange. Une addition rapide entrainerait la précipitation du polymère. La basse température et la forte concentration en sels de la solution sont en effet critiques pour la bonne solubilité du polymère. Suivant la molarité de l'hypochlorite de sodium la concentration du poly(acrylamide) est ramenée à $0,35 \text{ mole/l}$ (25g/l) par addition d'eau.

- phase 2

Après 90 minutes un large excès de soude [3] refroidie à -10°C est additionné au mélange. 30 minutes plus tard, la température est amenée lentement à 0°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 17 heures.

- phase 3

Le polymère est précipité dans le méthanol [4], dissous dans une solution acide aqueuse maintenue à $\text{pH} = 2$ par ajout d'acide chlorhydrique [5] et enfin reprécipité dans un mélange acétone/méthanol (50/50) [6].

II.3.1.5 Expériences

Nous avons modifié plusieurs polymères en faisant varier le rapport molaire α du réactif hypochlorite de sodium $[\text{NaOCl}]_0$ par rapport aux fonctions amides $[\text{Amide}]_0$ présentes initialement ($\alpha = [\text{NaOCl}]_0/[\text{Amide}]_0$) avec $0,55 < \alpha < 1,1$. L'hypochlorite de sodium se détitre normalement au cours du temps, de ce fait il a été titré avant chaque réaction.

b) Mode opératoire

cf annexe page.131.

c) Tableau récapitulatif

Les rapports molaires initiaux de soude par rapport au nombre de moles d'amides calculés au début ou après les premières 90 minutes de réaction ne tiennent pas compte de la soude apportée par l'hypochlorite de sodium.

Les PVAm de 1 à 9 obtenues avec $\alpha < 1$ seraient en absence de réactions secondaires des copolymères : poly(acrylamide-co-vinylamine)

Les PVAm de 10 à 16 obtenues avec $\alpha = 1$ seraient des homopolymères de la vinylamine si aucune réaction secondaire ne vient limiter le taux de conversion.

La PVAm 15 est obtenue avec un excès d'hypochlorite de sodium par rapport aux fonctions amides et la PVAm13 est obtenue avec un excès de soude par rapport au nombre de moles d'amides initial pendant la première étape de la réaction.

La variation de ces concentrations nous servira ultérieurement d'arguments de discussion.

PVAm n°	PAM n°	PAM en g	α	β phase-1	β phase-2
1	7	2	0,57	1,0	26,0
2	8	5	0,58	1,0	26,0
3	8	5	0,69	1,0	26,0
4	8	5	0,74	1,0	26,0
5	7	2	0,75	1,0	26,0
6	7	5	0,75	1,0	26,0
7	8	5	0,85	1,0	26,0
8	8	20	0,90	1,0	26,0
9	8	5	0,93	1,0	26,0
10	9	13,5	1,00	1,0	26,0
11	9	8,6	1,00	1,0	26,0
12	9	3,4	1,00	1,0	26,0
13	9	12	1,00	2,5	27,5
14	9	4	1,00	1,0	26,0
15	9	10	1,10	1,0	26,0
16	7	2	1,00	1,0	26,0

Tableau 3 : Les rapports molaires des réactifs au cours des différentes phases de la réaction.

d) Solubilité

Les polymères chlorhydratés obtenus, quel que soit leur taux de conversion restent très solubles dans l'eau et sont insolubles dans les solvants organiques tels que : alcools, THF, DMF, Dioxanne, DMSO, etc...

II.3.2 ETUDES ANALYTIQUES

II.3.2.1 Dosage des fonctions amines

Les copolymères obtenus sous forme de chlorhydrates ont été dosés par conductimétrie et par "dosage colorimétrique indirect". Les résultats permettent de déterminer le nombre d'équivalents de chlore par gramme de polymère, qui sera comparé à celui obtenu par analyse élémentaire.

a) dosage conductimétrique

Les polymères ont été dosés dans l'eau par la soude, les courbes obtenues pour tous les polymères ont la même allure. Nous avons présenté à titre d'exemple sur la figure 5 deux courbes de dosage pour PVAm2 ($\alpha = 0,58$) et PVAm15 ($\alpha = 1,1$).

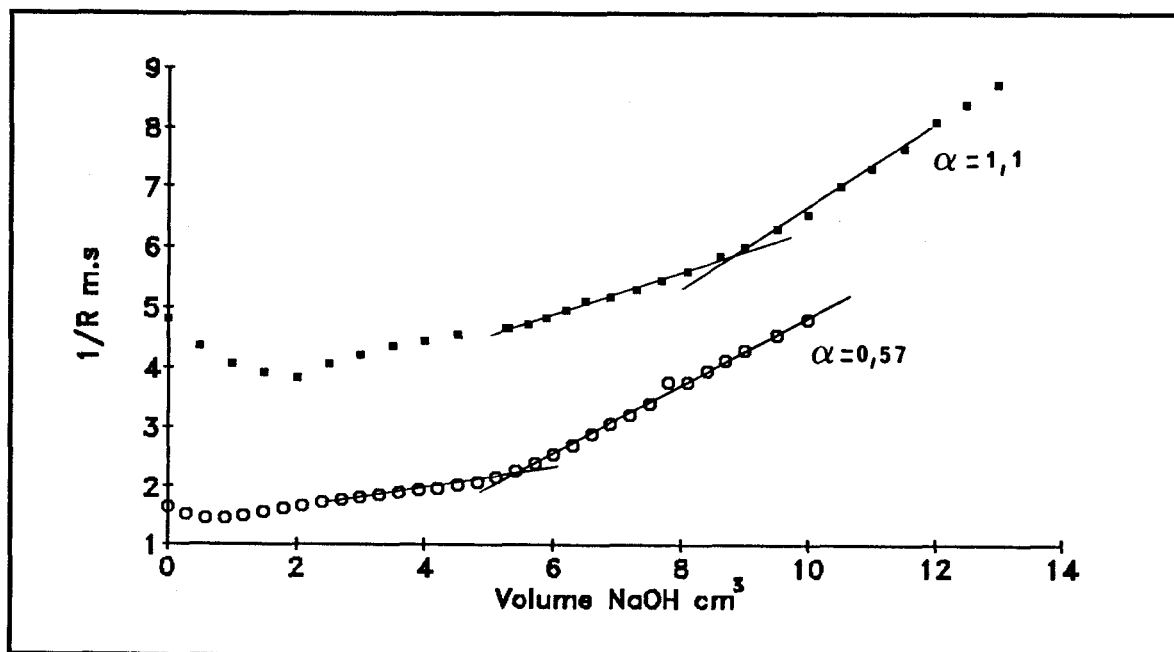
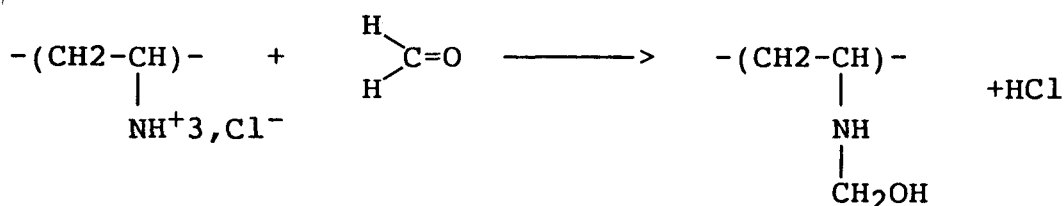


Figure 5 : Dosage conductimétrique du PVAm2 ($\alpha = 0,57$) et PVAm15 ($\alpha = 1$)

On constate au début de la neutralisation une chute de la conductivité (comportement d'acide fort), ce qui signifie qu'il n'est pas possible de doser par conductimétrie la PVAm dans un excès d'acide, en effet la partie correspondant à la titration de l'excès d'acide se confondrait avec celle du sel de la poly(vinylamine). Ce même comportement a été rencontré par R. HART (18) en dosant la poly(vinylamine) et la poly(éthylèneimine). A la neutralisation on remarque une nette augmentation linéaire de la conductivité.

b) dosage colorimétrique indirect

Cette méthode consiste à doser par la soude en présence d'un indicateur coloré l'acide chlorhydrique dégagé par la PVAm.HCl dans un excès de formaldéhyde suivant l'équation ci-dessous.



Les fonctions amides primaires éventuellement présentes sur les polymères réagissent avec le formaldéhyde, mais sans dégager d'HCl, donc sans influence sur le dosage.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

Pour chaque polymère les nombres d'équivalents de chlore par gramme déduits des trois méthodes sont relativement voisins et croissent avec le rapport molaire α . Le rendement précis de la modification ne peut toutefois pas être calculé tant que la nature exacte des autres groupements présents sur les polymères n'a pas été déterminée. On peut comparer les valeurs mesurées pour les polymères obtenus avec $\alpha = 1$ au nombre d'équivalents de chlore par gramme de polymère attendu pour la poly(vinylamine) chlorhydratée sans eau (12,57 m.eq/g).

PVAm n°	PAM	α	dosage du chlore en m.eq/g par :		
			Conductimétrie	Colorimétrie	Analyse élémentaire
1	7	0,57	6,57	--	6,73
2	8	0,58	6,65	7,33-7,37	7,23
3	8	0,69	7,84	7,83-7,9	7,93
4	8	0,74	9,07	8,83	9,02
5	7	0,75	9,39	9,28	9,23
6	7	0,75	8,83	--	8,52
7	8	0,85	9,47	10,11-10,90	10,09
8	8	0,90	9,74	9,82	9,85
9	8	0,93	9,87-9,64	10,50-10,80	10,44
10	9	1,00	10,2	9,75-9,78	10,01
11	9	1,00	10,19	9,57-9,62	10,28
12	9	1,00	--	9,57	10,28
13	8	1,00	10,06	--	10,16
14	8	1,00	10,62	10,13	10,79
15	8	1,10	--	9,56	10,11
16	7	1,00	10,44	10,26	--

Tableau 4 : Dosage du chlore par conductimétrie, colorimétrie et analyse élémentaire.

II.3.3 ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Le polymère intermédiaire, isolé à la première précipitation, a été étudié par spectroscopie I.R et R.M.N du carbone et le polymère isolé en phase finale après acidification a été analysé par spectroscopie I.R, R.M.N du proton et du carbone. L'attribution des déplacements chimiques ou des fréquences d'absorptions observés avec ces échantillons a été faite à l'aide des tables disponibles dans la littérature. Ces attributions probables seront confirmées par l'étude des molécules modèles décrite dans le prochain paragraphe.

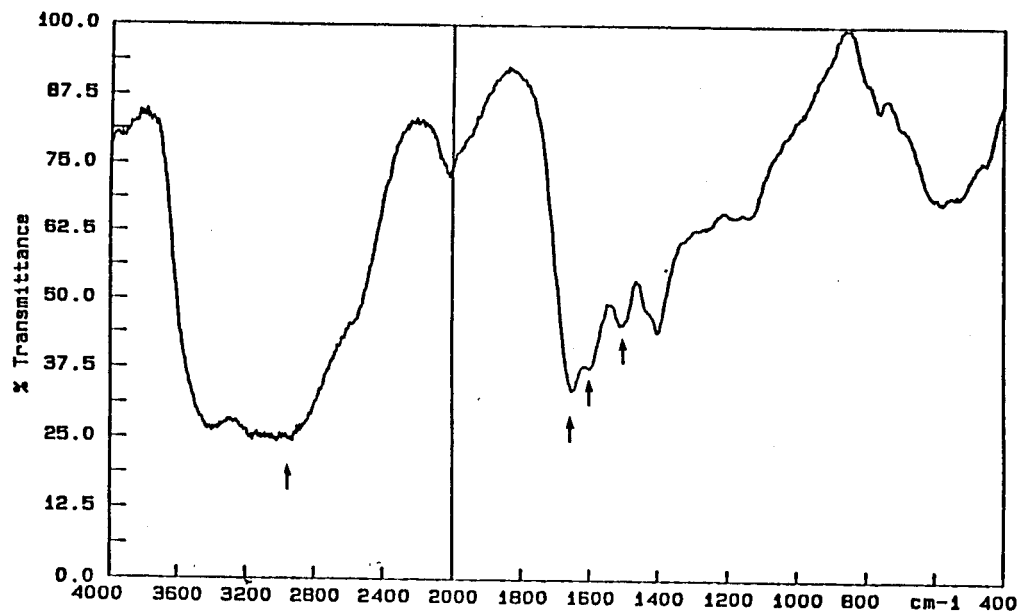
II.3.3.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie I.R. nous permet de faire une étude comparative, en suivant la disparition et l'apparition de certaines bandes caractéristiques des fonctions présentes sur la chaîne carbonée des polymères. La comparaison est faite sur des polymères partiellement modifiés ($\alpha < 1$) et totalement modifiés ($\alpha = 1$) par rapport au poly(acrylamide).

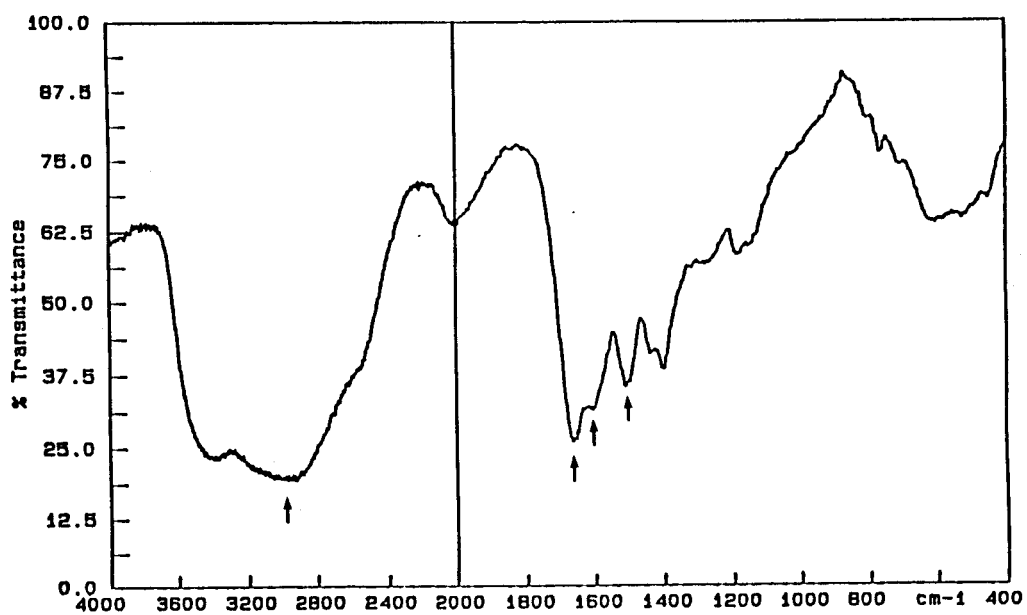
Nous avons rassemblé sur la figure 6 et 7, les spectres IR des polymères : PVAm2 ($\alpha = 0,58$), spectre a ; du PVAm3 ($\alpha = 0,69$), spectre b ; du PVAm10 ($\alpha = 1$), spectre c ; et du poly(acrylamide) PAM8, spectre d. L'examen des spectres infra-rouge indique :

- la disparition progressive (spectre a, b) et totale (spectre c) de la bande intense à 1650 cm^{-1} (spectre d) correspondant à l'amide primaire,

- l'apparition de la bande à 2900 cm^{-1} correspondant à l'élongation N-H de la fonction amine primaire chlorhydratée ainsi qu'à 1600 et 1500 cm^{-1} correspondant respectivement à la déformation assymétrique et symétrique de la même fonction.

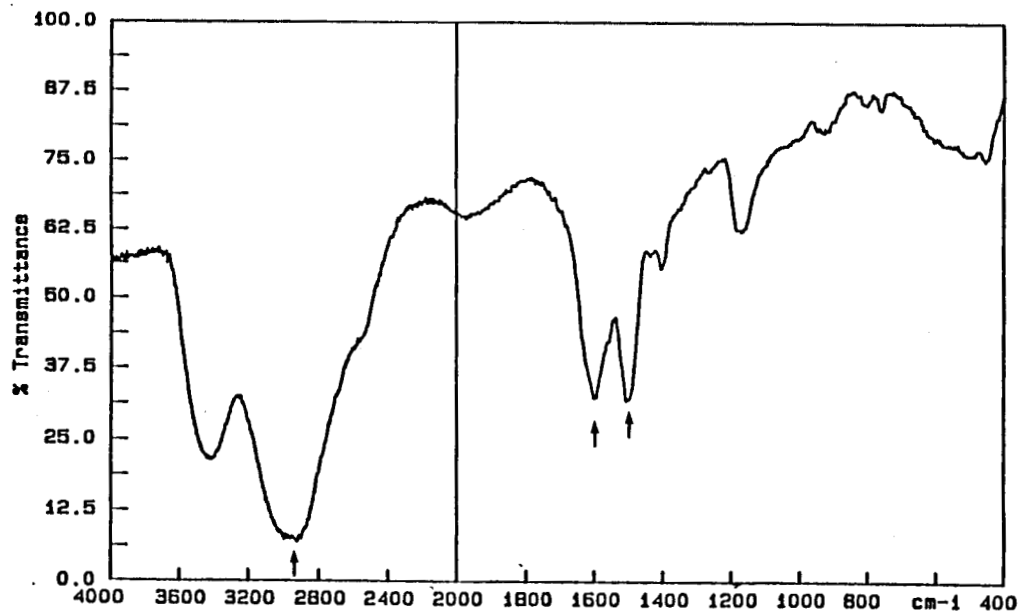


spectre a

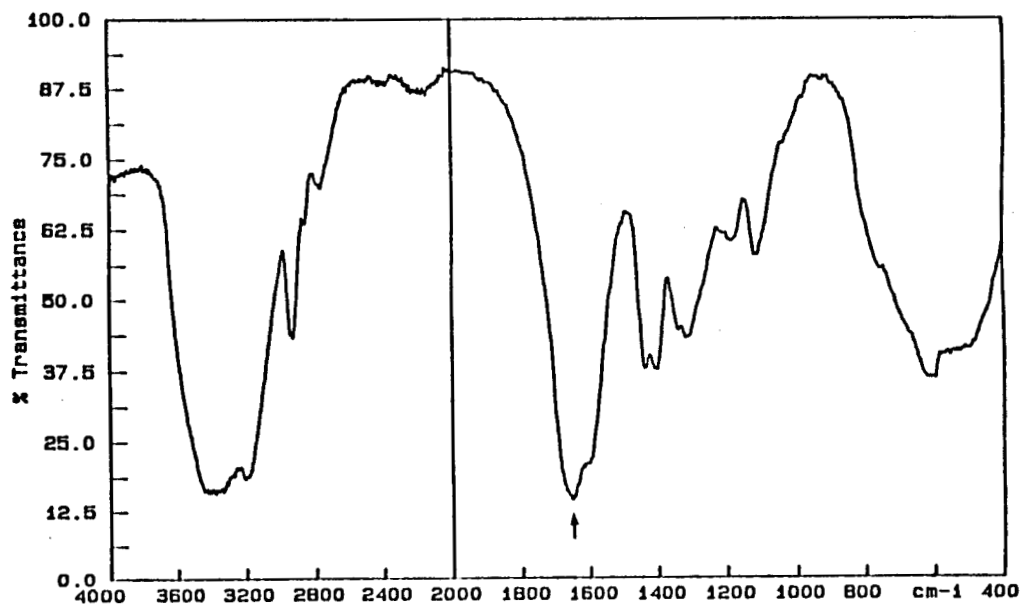


Spectre b

Figure 6 : Spectres I.R. des polymères PVAm2 (a) et PVAm3 (b) dans KBr.



spectre c



spectre d

Figure 7: Spectres I.R. des polymères PAM8 (d) et PVAm10 (c) dans KBr.

Le spectre I.R. de la figure 8 du polymère PVAm8 isolé avant acidification sous forme de poly(vinylcarbamate de sodium), présente une bande intense à 1570 cm^{-1} . Cette bande correspond au carbonyle du carbamate de sodium qui disparaît complètement après acidification du polymère.

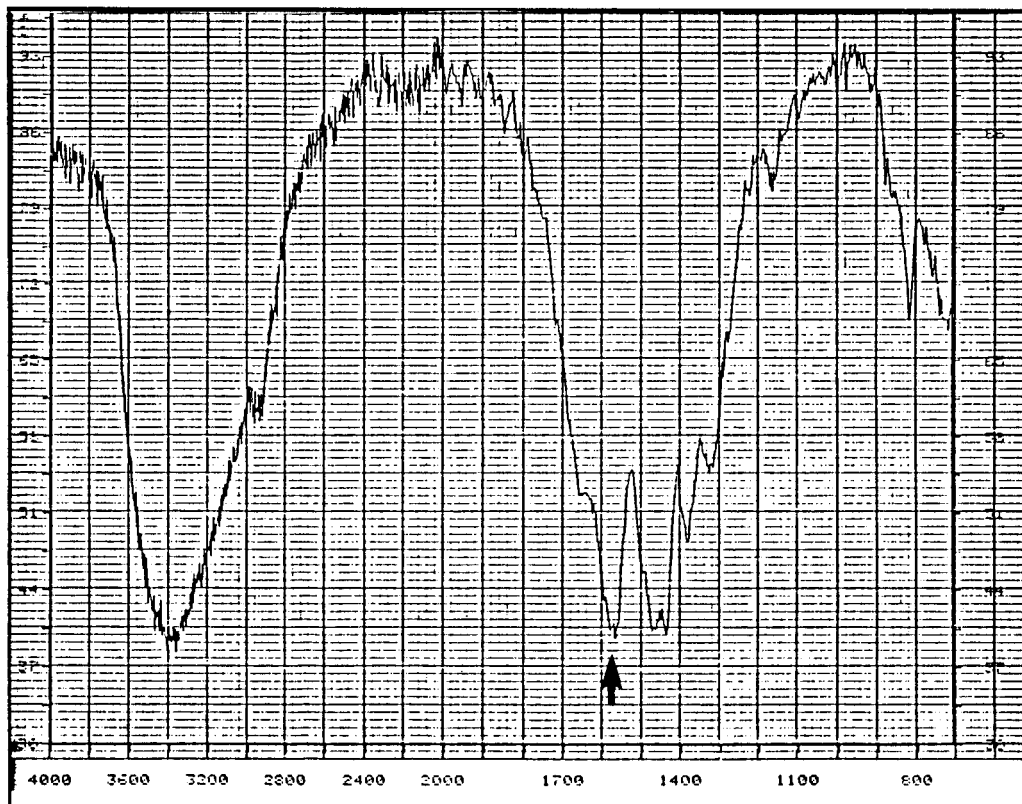


Figure 8 : Spectre I.R. du poly(vinylcarbamate de sodium) ($\alpha = 0,9$) dans KBr.

II.3.3.2 Spectroscopie R.M.N. ^1H

Sur le spectre de la R.M.N. ^1H du PVAm10 présenté sur la figure 9 on remarque la présence des pics correspondant aux protons ($-\text{CH}_2-$: a et $-\text{CH}-$: b) de la chaîne carbonée à 2,3 ppm et à 3,66 ppm et aussi celui des protons ($-\text{NH}_3^+, \text{Cl}^-$: c) de l'amine chlorhydratée à 4,75 ppm.

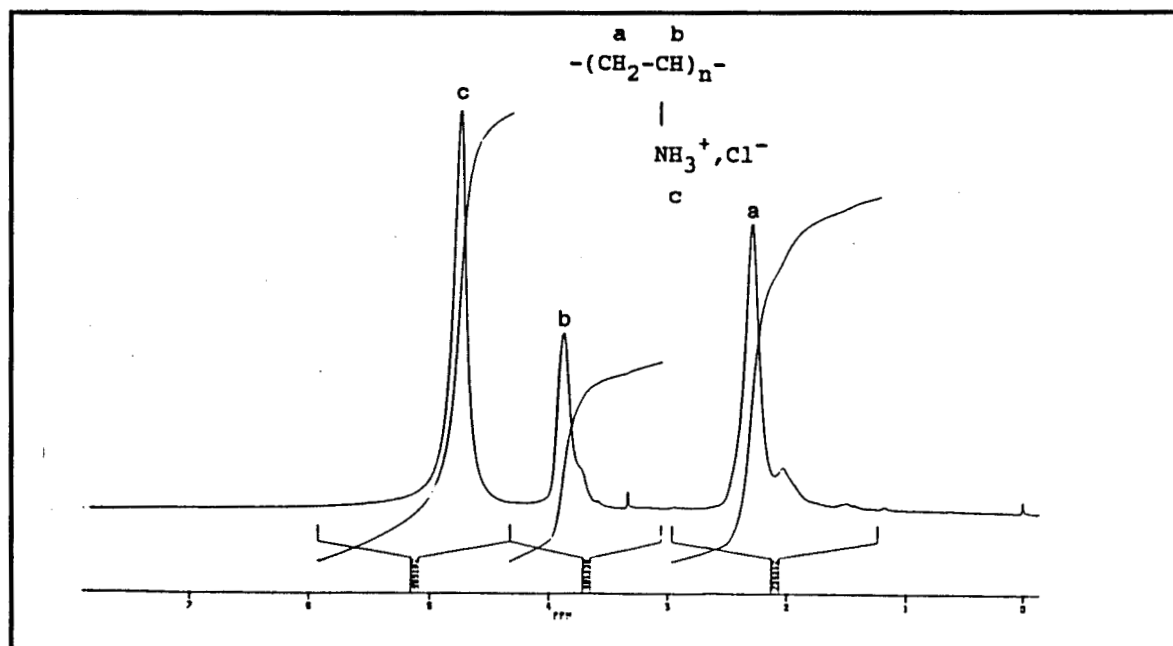


Figure 9 : Spectre de la R.M.N. ^1H du PVAm10 dans D_2O .

II.3.3.3 Spectroscopie R.M.N ^{13}C

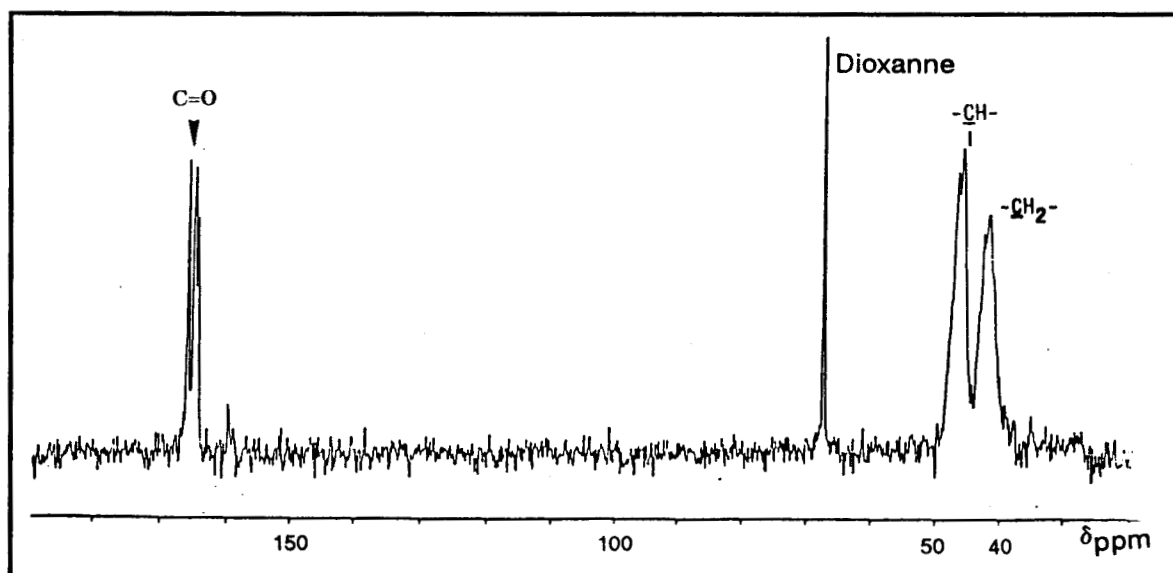


Figure 10 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du poly(vinylcarbamate de sodium).

Le spectre R.M.N du carbone 13 de la figure 10 a été obtenu à partir du polymère PVAm8 ($\alpha = 0,9$) isolé avant acidification par précipitation dans le méthanol du polymère modifié. Sur ce spectre on distingue la présence

d'un massif sous forme de trois raies de 163 à 167 ppm correspondant au carbonyle du groupement carbamate de sodium. Ce groupement provient d'une attaque d'un groupement isocyanate par la soude. Au voisinage de ce massif on distingue la présence de deux pics de moindre intensité à 158 et 159 ppm. Ce polymère intermédiaire est un copolymère du "vinylcarbamate de sodium".

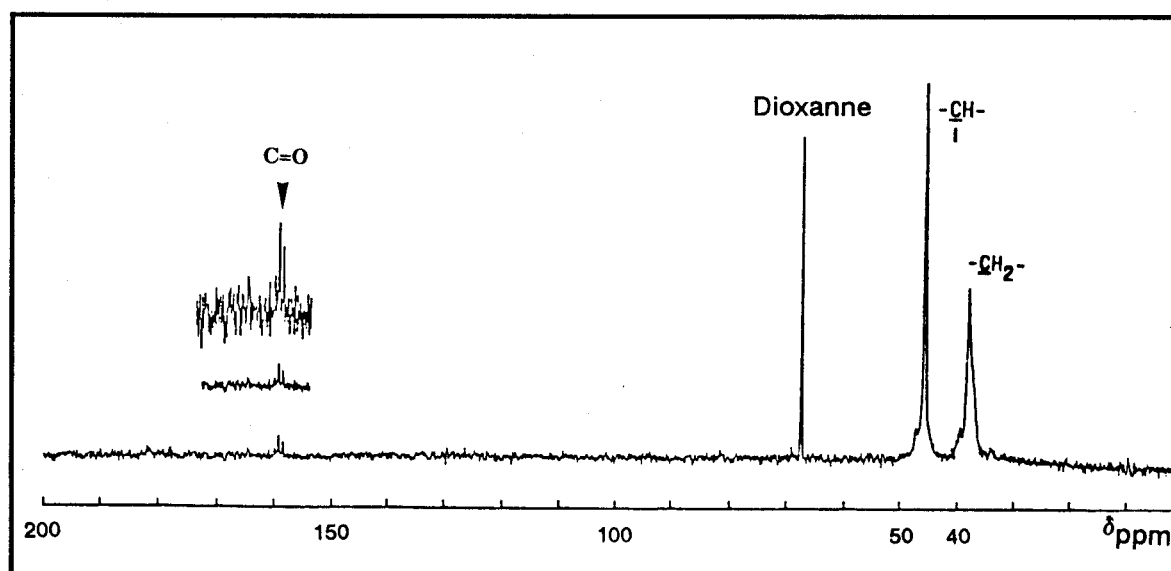


Figure 11 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du poly(vinylcarbamate de sodium) après acidification.

Le spectre de la figure 11 est celui du polymère, obtenu après acidification du polymère précédent. On note la disparition totale du massif à 165 ppm et la persistance des deux signaux à 158 et 159 ppm. Le spectre présente des signaux à 38,2 et à 45,65 ppm correspondent respectivement aux motifs $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}-$ qui alternent dans la chaîne principale et correspond à la PVAm.HCl (80-82).

De même sur les spectres de la figure 12 obtenus avec des polymères totalement modifiés PVAm10 ($\alpha = 1$) et PVAm15 ($\alpha = 1,1$), on remarque la présence des deux pics voisins à des déplacements chimiques situés à 158 et 159 ppm, aucun signal à 179 ppm (acide carboxylique) et à 181-182 ppm (amide). La présence des deux pics est très probablement due à une réaction secondaire qui accompagne la réaction principale. Ce point sera discuté ultérieurement.

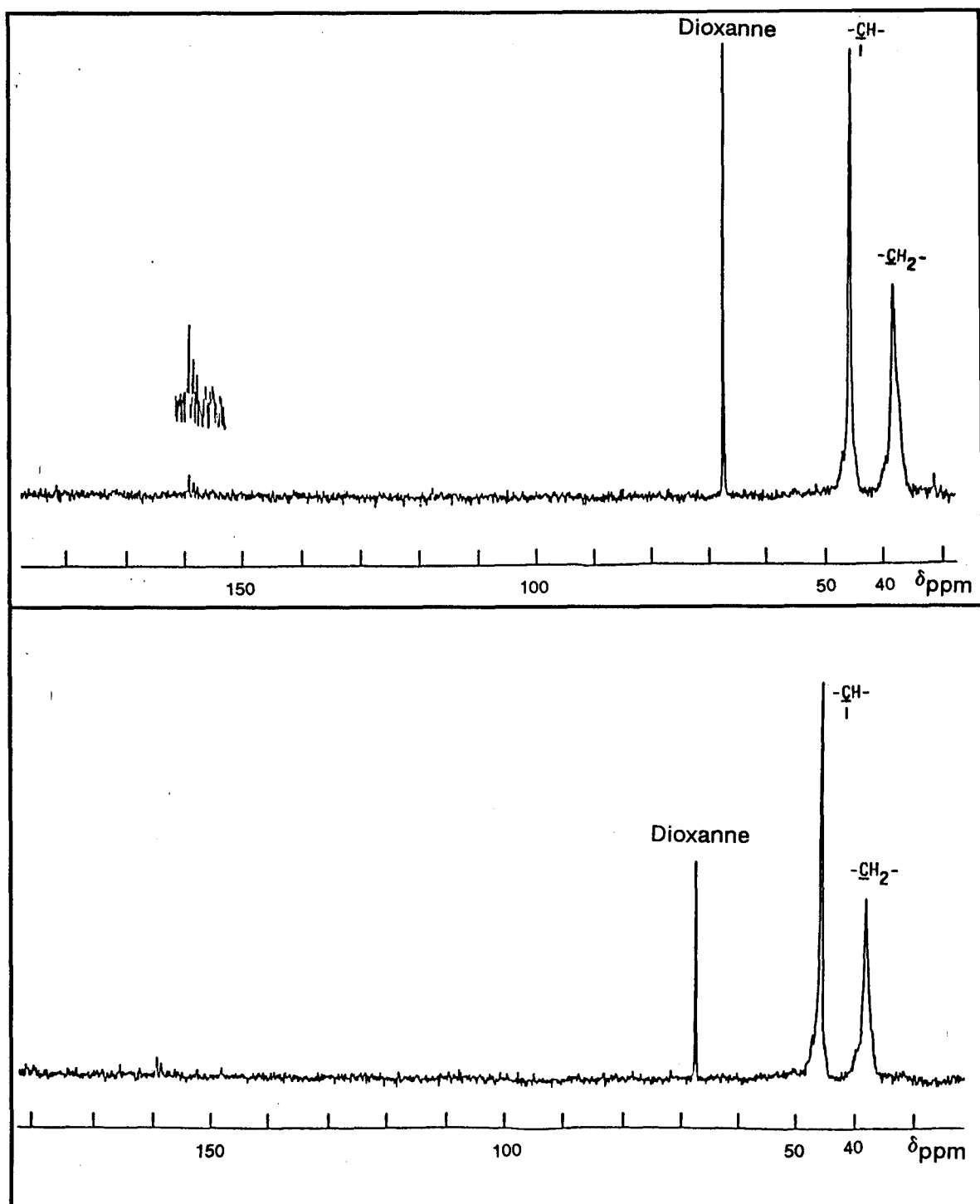


Figure 12 : Spectres de la R.M.N. ^{13}C des PVAm 10 ($\alpha = 1$) et PVAm15 ($\alpha = 1,1$).

Une étude quantitative par la R.M.N. du carbone 13 effectuée sur le polymère PVAm9 ($\alpha = 0,93$) présentée sur le spectre de la figure 13 nous

- ✓ montre l'absence de pics à 42-43 ppm correspondant aux -CH- liés à une amide primaire. La valeur du rapport des intégrations des -CH₂- par rapport au -CH- alternant dans la chaîne principale ($[\text{CH}_2]/[\text{CH}] = 0,96$) confirme la transformation avec un haut rendement en poly(vinylamine).

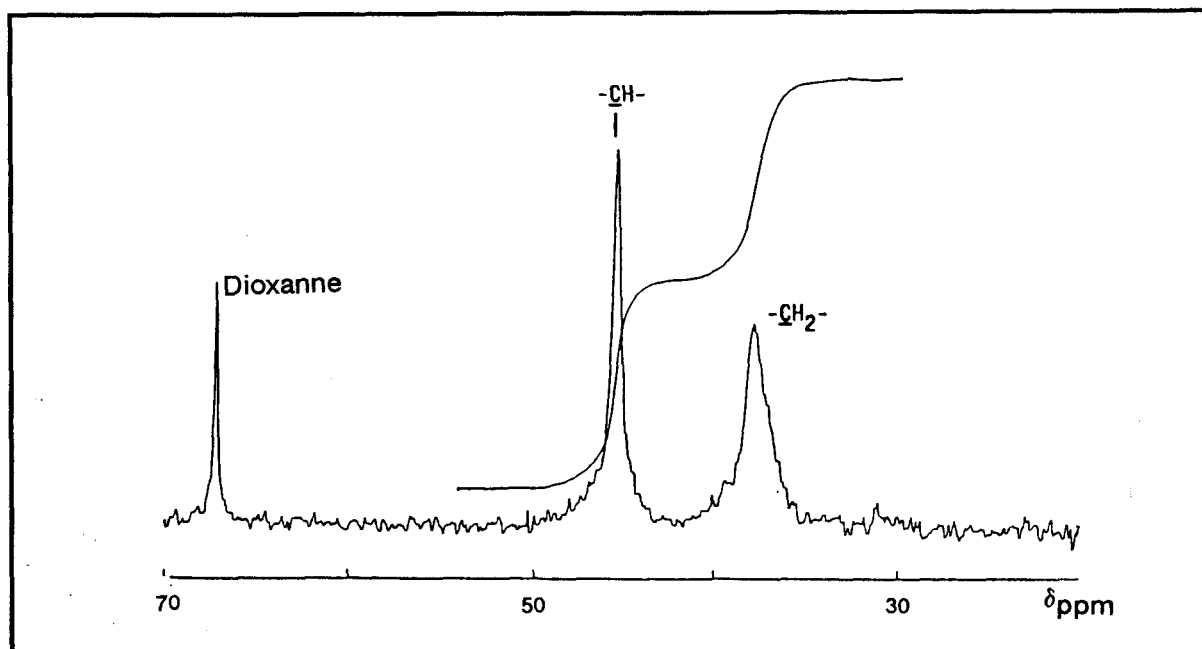


Figure 13 : Spectre de la R.M.N. ¹³C du PVAm9 ($\alpha = 0,93$)

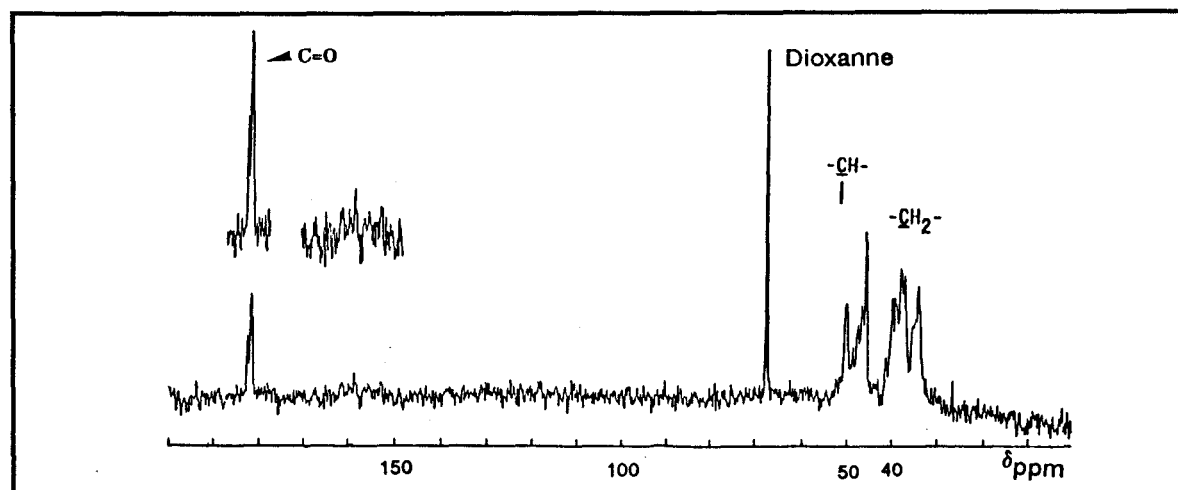


Figure 14 : Spectre de la R.M.N. ¹³C du PVAm3 ($\alpha = 0,69$).

Le spectre de la R.M.N. ^{13}C de la figure 14 obtenu à partir du polymère partiellement modifié PVAm3 ($\alpha = 0,69$), présente un massif de 180 à 181 ppm correspondant au carbonyle de l'amide. Comme pour les polymères obtenus avec $\alpha = 1$ on remarque la présence d'un pic à 158-159 ppm. Sa très faible intensité nous permettra de considérer le nombre de fonctions qui leur seront attribuées négligeable devant celui des amines et des amides.

Pour tous les polymères et plus encore avec les copolymères l'attribution des déplacements chimiques aux pics situés dans la région de 20 à 50 ppm correspondant aux carbones de la chaîne principale est très complexe (80, 82) et demande une étude plus approfondie que nous n'avons pas voulu entreprendre. Pour le polymère PVAm10 ($\alpha = 1$) qui est pour l'essentiel un homopolymère on observe un massif de pics complexes. On observe dans les conditions de pH présentées dans la figure 15 un spectre identique à celui décrit et étudié en détail par C. G. OVERBERGER (82) et T. St. PIERRE (83).

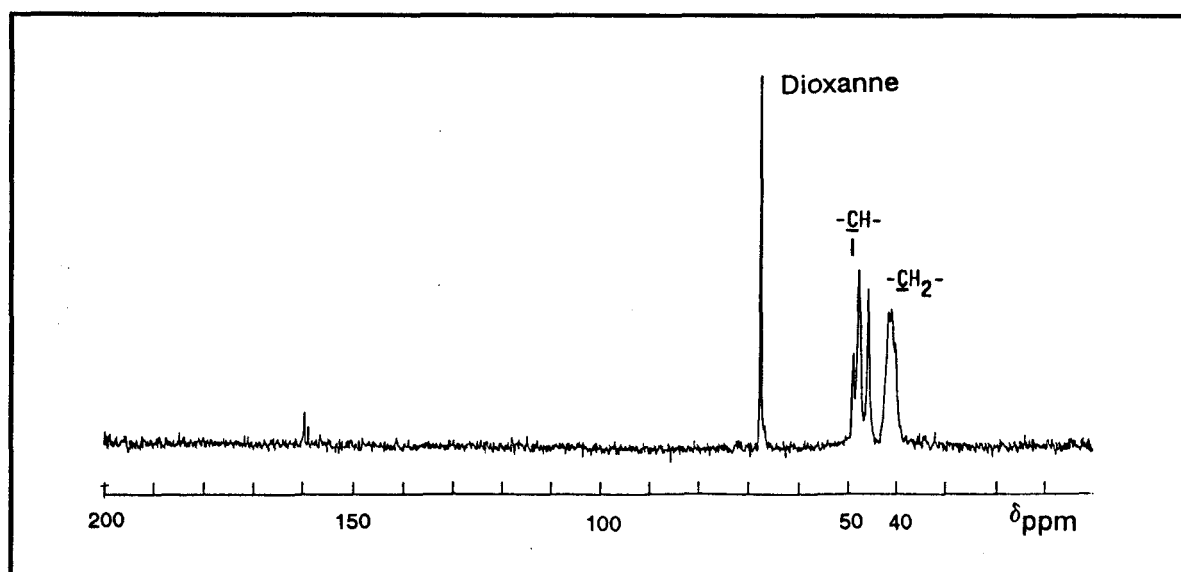


Figure 15 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du PVAm10 ($\alpha = 1$) à pH = 8.

II.3.4 DISCUSSION

Dans ce paragraphe nous allons essayer de déterminer la nature des groupements fonctionnels présents et la nature de réactions secondaires

accompagnant la modification d'Hofmann. Les synthèses mises en jeu ainsi que les déplacements chimiques des carbones des différentes molécules modèles sont résumés dans le tableau 5 page 69.

II.3.4.1 Synthèse des résultats

a) Avant acidification

Après examen par R.M.N du carbone ^{13}C effectué sur le polymère isolé à la première précipitation (figure 10), nous avons supposé que le massif de 163 à 167 ppm correspond au carbonyle d'un carbamate de sodium. Pour confirmer cela, nous avons effectué la même réaction "in situ" sur une petite molécule : l'isocyanate de n-butyle.

- Mode opératoire

cf annexe page 132.

Sur le spectre de la R.M.N. ^{13}C obtenu nous voyons que le groupement isocyanate est transformé totalement en carbamate de sodium dont le déplacement chimique du carbonyle est situé exactement à 165 ppm.

Après acidification du milieu par HCl, comme pour le polymère, nous remarquons la disparition de ce pic. Les déplacements chimiques des carbones de la chaîne butylique correspondent à ceux de la n-butylamine chlorhydratée. Le passage à un milieu basique donne un spectre de la n-butylamine pure.

(cf tableau 5 page 69 et annexe figures 16 et 17 pages 133 et 134)

* Le spectre infra-rouge du n-butylcarbamate de sodium de la figure 18 présente une bande intense à la même fréquence (1570 cm^{-1}) que le poly(vinylcarbamate de sodium) et correspond au carbonyle du carbamate.

La présence d'un carbamate de sodium concorde avec le mécanisme généralement proposé (63,64,66-68,74a-78) qui admet le passage par un

isocyanate piégé très rapidement dans le milieu par addition d'un anion hydroxyde.

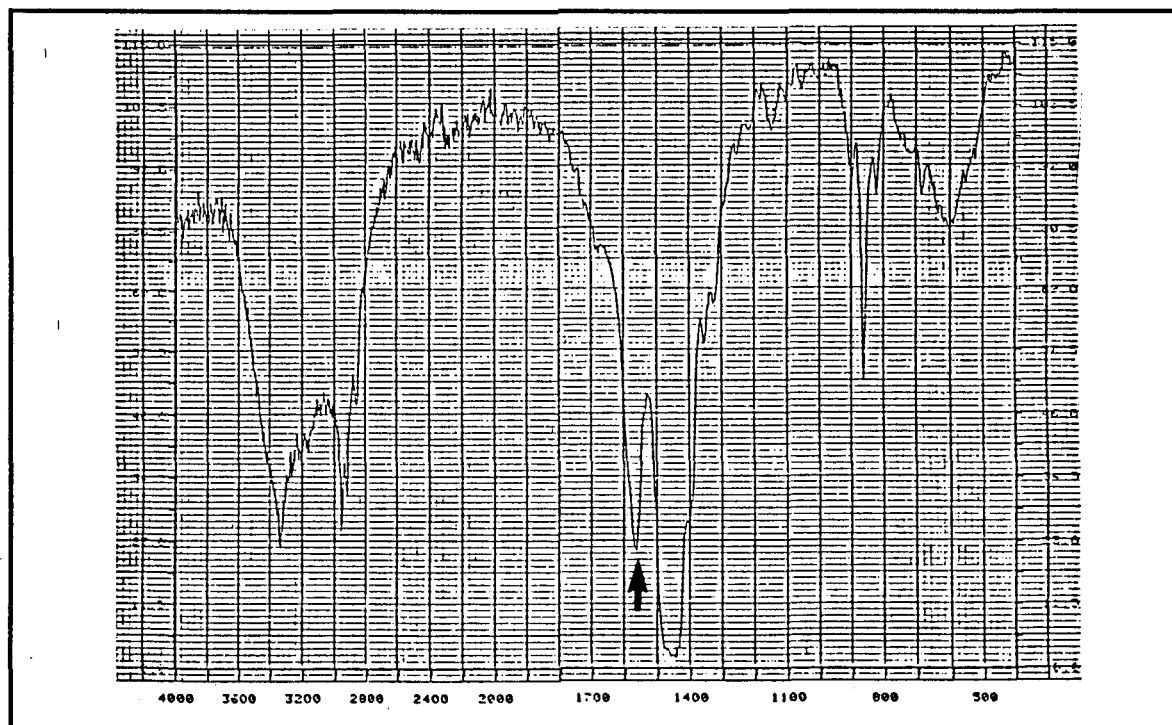


Figure 18 : Spectre I.R. du n-butylcarbamate de sodium dans KBr.

b) Après acidification

Les polymères 10 à 16 présentés dans le tableau 4 sont obtenus en faisant réagir mole à mole ($\alpha = 1$) l'amide et l'hypochlorite de sodium. Ces polymères doivent être constitués dans le cas idéal de fonctions amines uniquement.

Mais après comparaison des valeurs théoriques calculées à celles trouvées à l'issue de différents dosages, et grâce à l'étude spectroscopique par R.M.N du carbone 13, nous devons reconnaître que la structure du produit de modification n'est pas aussi simple. En effet, les résultats concernant l'élément chlore obtenus par analyse élémentaire sont d'une part légèrement inférieurs aux valeurs théoriques attendues, et d'autre part tous ces polymères présentent en R.M.N ^{13}C (figure 9 page 57) deux pics voisins à 158 et à 159 ppm qui correspondent sûrement à des groupements

carbonyle . Nous allons dans ce qui suit passer en revue tous les cas de figures possibles, éliminer ceux qui ne peuvent se produire ou nous paraissent très peu probables dans le milieu considéré.

II.3.4.2 Réactions secondaires à considérer

Nous allons dénombrer les groupements fonctionnels produits ou existant simultanément au cours de la réaction et qui sont susceptibles soit de donner des motifs autres que des motifs amines, soit de se combiner pour former des ponts intra ou inter chaînes.

Dans le milieu, peuvent coexister les groupements fonctionnels suivants :

- des fonctions amides qui n'ont pas réagi, celles qui ont été hydrolysées, et celles qui ont subi l'action de NaOCl pour former dans un premier temps des amides N-chlorées et dans un deuxième temps après l'arrachement de l'hydrogène restant par la soude des amidures N-chlorés,

- des isocyanates issus de la transposition de Curtius,

- des carbamates de sodium formés après l'attaque d'un isocyanate par la soude,

- et enfin des amines primaires qui peuvent se former à la suite de la décarboxylation d'un carbamate de sodium.

Les amides primaires peuvent en milieu basique réagir entre eux, ou sur un isocyanate pour donner respectivement un imide (74b) (schéma 1), ou une alkylacylurée (79) (schéma 2).

Schéma-1

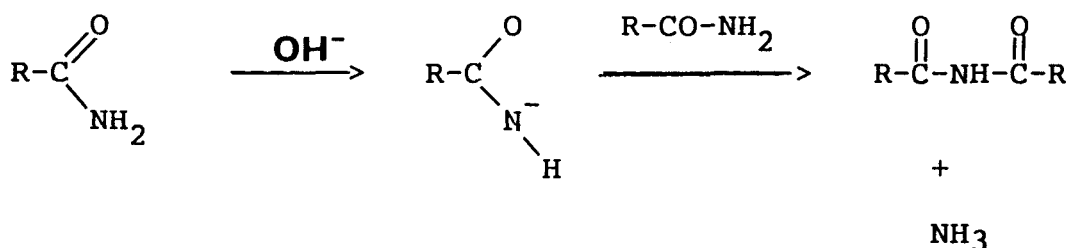
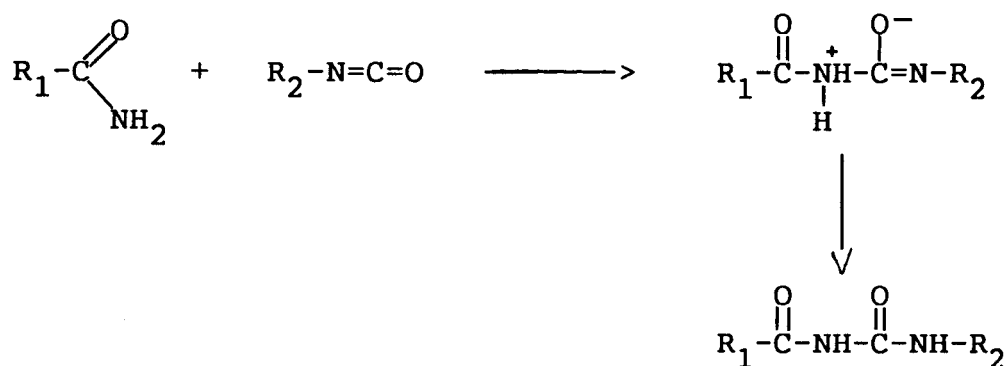
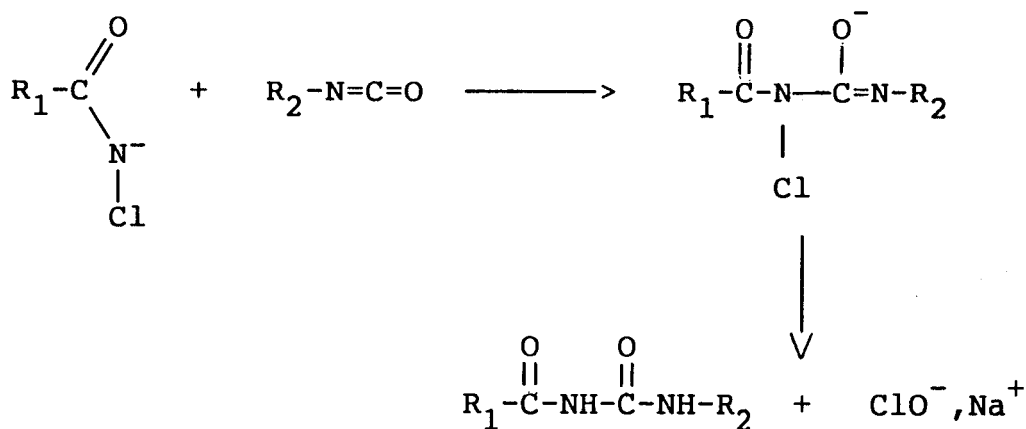
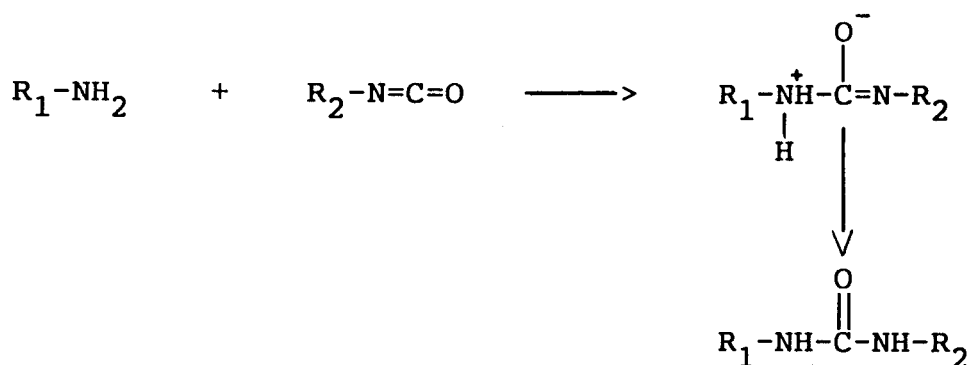


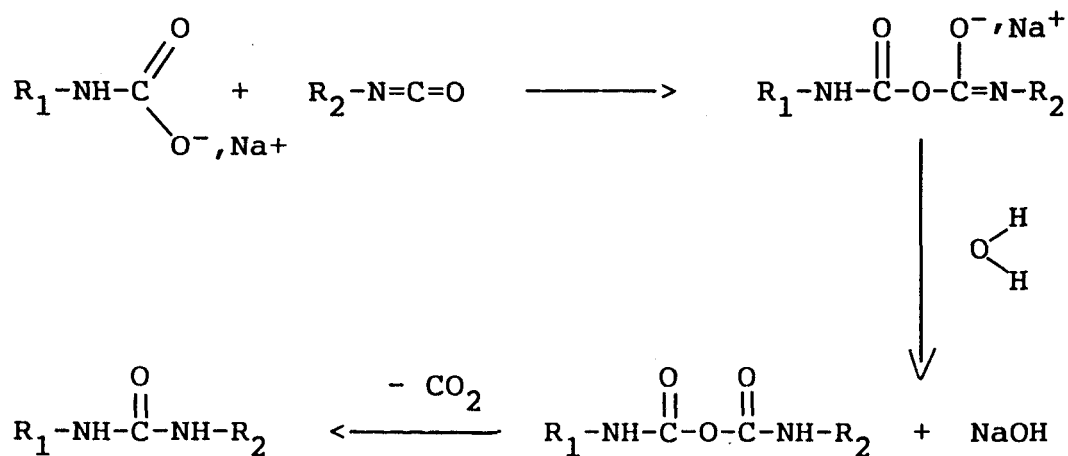
Schéma-2

- Les isocyanates en présence d'ions amidures ou d'amines peuvent générer respectivement une alkylacylurée (63,64) (schéma 3), ou une alkylurée (66,75) (schéma 4).

Schéma-3**Schéma-4**

Une alkylurée peut aussi se former en plusieurs étapes à partir d'un isocyanate et d'un carbamate de sodium (75) (schéma 5).

Schéma-5



II.3.4.3 Réactions secondaires à éliminer

Rejet du schéma 1 :

Nous avons effectué une réaction à blanc sur le poly(acrylamide) PAA9 c'est à dire dans les mêmes conditions que celles de la réaction d'Hofmann mais sans hypochlorite de sodium.

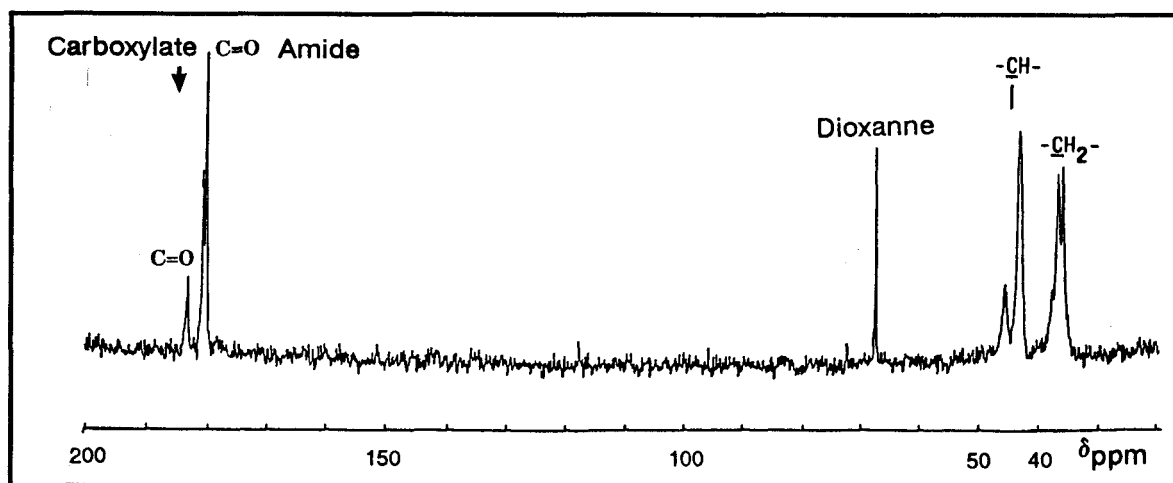


Figure 19 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du polymère obtenu à l'issue de la modification d'HOFMANN à blanc.

L'étude par R.M.N ^{13}C en milieu basique du polymère isolé nous indique que la seule transformation subie par celui-ci est l'hydrolyse partielle des fonctions amides. En effet sur le spectre découplé de R.M.N ^{13}C de la figure 19 réalisé en milieu basique nous distinguons un singulet à 183,3 ppm correspondant au carbonyle du carboxylate de sodium et un doublet plus intense à 180,24 et à 180,9 ppm correspondant au carbonyle de l'amide (73). D'où l'élimination du schéma 1 correspondant à la formation d'imides.

Rejet des schémas 2-3 :

Ces deux schémas aboutissent au même résultat : la formation d'un motif acylurique -CO-NH-CO-NH- (allophanate).

Les spectres de R.M.N. du carbone des polymères PVAm10 et 15 (figure 12) présentent deux pics voisins à 158 et 159 ppm. Ces derniers ne peuvent être attribués aux carbonyles de l'acylurée : le carbonyle entre les deux azotes de type "urée" peut avoir un déplacement chimique à [158-159 ppm] par contre l'autre carbonyle de type "amide" doit avoir un déplacement chimique plus élevé. Pour confirmer cela nous avons synthétisé une molécule modèle afin de déterminer les valeurs des déplacements chimiques des deux carbonyles de l'acylurée. Le modèle a été obtenu par réaction d'une amide primaire sur un isocyanate (79). Nous avons effectué cette réaction avec l'amide isobutyrique et l'isocyanate de butyle.

a) Schéma réactionnel mode opératoire et caractérisations

cf annexe pages 135-138.

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

Le spectre R.M.N du carbone du modèle obtenu nous indique en effet que le carbonyle type "urée" a bien un déplacement chimique à 155,03 ppm et le carbonyle type "amide" en a un à 179,26 ppm. D'où l'élimination du schéma 2 et aussi du schéma 3 proposés par C.L. ARCUS (64) et G. SMETS (63) (cf tableau 5 page 69 et annexe page 138, figure 20).

II.3.4.4 Réaction modèle pour confirmer

Après élimination des schémas 1, 2 et 3 les deux réactions restantes susceptibles de se produire au cours de la réaction d'Hofmann donneraient un motif urée.

Dans ce cas, les deux pics voisins observés en R.M.N ^{13}C avec les polymères PVAm10, PVAm15, à 158 et 159 ppm doivent correspondre à un carbonyle d'urée.

Pour confirmer l'attribution des déplacements chimiques cités ci-dessus nous avons synthétisé deux molécules contenant un motif urée : une urée symétrique en additionnant la n-butylamine sur l'isocyanate de n-butyle et l'autre dissymétrique en substituant la n-butylamine par l'isopropylamine.

a) Schéma réactionnel mode opératoire et caractérisations

cf annexe pages 138-143.

c) Spectroscopie R.M.N ^{13}C

Sur les spectres de la R.M.N. du carbone 13 les deux produits obtenus la dibutylurée et la n-butyl-isopropylurée présentent respectivement deux pics à 159,33 et 158,60 ppm correspondant au carbonyle d'urée. Ce qui nous permet de supposer la formation de ponts uréiques intra ou interchaînes au cours de la réaction.

Nous pensons que le schéma qui donnerait ces ponts serait plutôt le 5, car le schéma 4 supposerait la formation d'amines donc la décarboxylation d'un carbamate de sodium. Ce dernier est stable en milieu basique et ne se décarboxyle pas spontanément comme il est souvent indiqué à tort dans de nombreux schémas simplistes. On remarque sur le spectre de la R.M.N. ^{13}C de la figure 12 la présence de ces ponts uréiques même pour PVAm13 obtenu avec un excès de soude ($\alpha = 2.5$ au lieu de 1) pour stabiliser davantage les groupements carbamates de sodium pendant la première étape de la réaction.

En plus l'étude par R.M.N du carbone 13 du polymère isolé à la première précipitation (avant acidification par HCl) nous montre que le polymère est

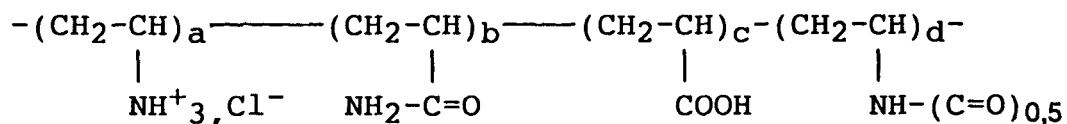
isolé sous forme de poly(carbamate de sodium) (cf tableau 5 et annexe page 143, figure 21).

Produit	obtention	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
C2-C2-C3-C4-N=C7=O (1) isocyanate de n-butyle	commercial dans CDCl ₃	12,84	19,41	33,13	42,33			122,18	
C1-C2-C3-C4-NH-C7O ₂ ⁻ ,Na ⁺ (2) n-butylcarbamate de sodium	(1) + NaOH dans D ₂ O	14,27	20,33	32,63	41,96			165,60	
C1-C2-C3-C4-NH ₃ ⁺ ,Cl ⁻ (3) chlorhydrate de n-butylamine	(2) + HCl dans D ₂ O	13,82	19,81	29,59	40,46				
C1-C2-C3-C4-NH ₂ (4) chlorhydrate de n-butylamine	(3) + NaOH dans D ₂ O	13,97	20,10	33,16	40,97				
(C1-C2-C3-C4-NH) ₂ C7=O (5) la di-n-butylurée	(4) + (1) dans CDCl ₃	13,69	19,99	32,47	39,92			159,23	
(C5) ₂ C6-NH ₂ (6) l'isopropylamine	commercial dans D ₂ O					25,35	42,58		
C1-C2-C3-C4-NH-(C7=O)-NH-C6(C5) ₂ (7) la N-n-butyl, N'-isopropylurée	(6) + (1) dans CDCl ₃	13,63	19,99	32,41	41,56	23,32	39,80	156,6	
(C5) ₂ C6-(C8=O)-NH ₂ (7) l'isobutyramide	commercial dans D ₂ O					19,60	35,29		184,86
C1-C2-C3-C4-NH(C7=O)NH(C8=O)C6(C5) ₂ N-n-butyl, N'-isobutyroylurée	(1) + (7) dans CDCl ₃	13,57	19,99	31,54	39,86	18,90	35,86	155,02	179,26

Tableau 5 : Récapitulation des synthèses et des déplacements chimiques des carbones des différentes molécules mises en jeu (R.M.N. ¹³C).

II.3.4.5 Résultats analytiques finaux

Nous pouvons, d'après ce qui précède proposer la structure suivante pour les différents polymères modifiés :



Nous allons grâce aux résultats obtenus par micro-analyse des éléments chlore, azote, et carbone rassembler dans les tableaux 6 et 7 ci-dessous les proportions centésimales des motifs constituant chaque polymère en considérant que :

- les polymères présentés dans le tableau 6 obtenus avec un défaut d'hypochlorite de sodium ($\alpha < 0,9$) contiennent essentiellement des amines chlorhydratées, des fonctions amides, et une faible proportion de fonctions d'acides carboxyliques et d'urées détectées par R.M.N. du carbone ;

PVAm n°	PAM n°	α	Chlore (%)	Azote (%)	Carbone (%)	Hydrogène (%)	P (%) NH ₂	P (%) C=O NH ₂	P (%) COOH
1	7	0,57	23,87	15,98	32,62	7,42	59,60	41,39	0
2	8	0,58	25,65	16,59	35,25	7,62	59,33	37,97	2,89
3	8	0,69	28,13	16,08	33,12	7,56	67,03	29,95	3,02
4	8	0,74	32,00	16,39	31,95	7,73	75,98	22,75	1,47
5	7	0,75	32,74	16,00	31,25	7,61	78,58	18,65	2,86
6	7	0,75	30,23	15,42	30,05	7,86	76,25	22,20	1,55
7	8	0,85	35,79	16,49	30,34	7,97	85,65	14,23	0,11

Tableau 6 : Taux de conversion déterminés à partir des résultats d'analyses élémentaires pour $\alpha < 0,9$.

- les polymères présentés dans le tableau 7 obtenus avec ($\alpha > 0,9$) contiennent des amines chlorhydratées une faible proportion de motifs uréiques. Les fonctions amides et acides carboxyliques non détectables par R.M.N. du carbone sont considérées comme négligeables.

PVAm n°	PAM n°	α	Chlore (%)	Azote (%)	Carbone (%)	Hydrogène (%)	P NH2 (%)	P UREE (%)
8	8	0,90	34,95	15,70	28,69	7,87	93,58	6,41
9	8	0,93	37,01	16,05	29,65	7,88	95,34	4,66
10	9	1,00	35,48	15,97	29,322	7,84	93,49	6,51
11	9	1,00	36,47	15,68	29,18	7,65	95,78	4,22
12	9	1,00	36,47	15,75	28,91	7,70	95,55	4,44
13	9	1,00	36,04	16,17	29,66	7,92	93,64	5,68
14	8	1,00	38,26	15,34	27,87	7,50	99,26	0,65
15	9	1,10	35,86	15,95	29,68	7,90	94,08	5,29

Tableau 7 : Taux de conversion déterminés à partir des résultats d'analyses élémentaires pour $\alpha > 0,9$.

Pour expliquer certaines variations des pourcentages en masse des différents éléments déterminés par analyse élémentaire, il faut prendre en compte le taux d'humidité absorbé par le polymère qui est très hygroscopique. La quantité d'eau absorbée qui a été mesurée par thermogravimétrie peut varier de 0 à 12% suivant les conditions de stockage et le passé des polymères.

L'hydratation des polymères n'est pas gênante en soi puisque les éléments hydrogène et oxygène n'interviennent pas dans nos calculs. Mais le problème se pose si le degré d'hydratation change entre les différentes analyses effectuées sur le même échantillon.

Les incertitudes acceptables commises sur les mesures des éléments prépondérants (chlore, carbone et azote) influent peu sur la fraction des fonctions majoritaires par contre elles influeraient sur la fraction de fonctions considérées très minoritaires.

Nous avons représenté sur la courbe de la figure 22 les variations du pourcentage molaire de conversion obtenu en fonction du rapport α . On observe un rendement pratiquement quantitatif pour les valeurs de α comprises entre 0,5 et 0,93. Un effet de saturation est observé au delà probablement en raison de la formation de ponts urées qui consomment des isocyanates et des carbamates formés.

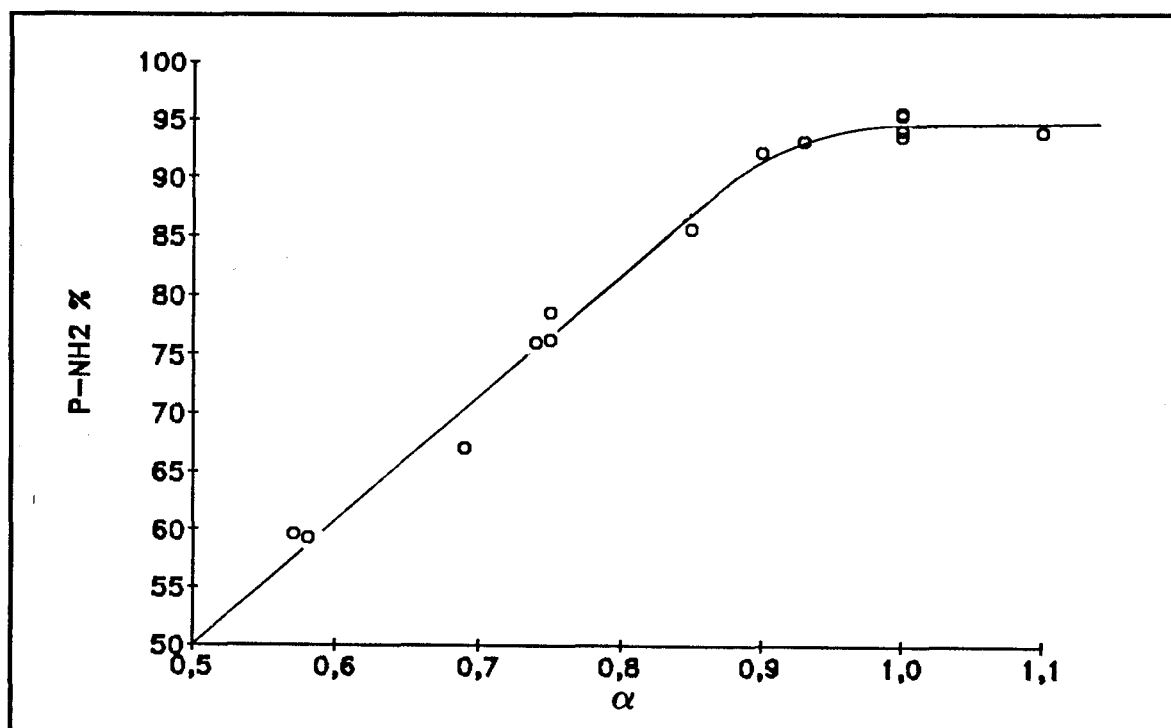


Figure 22 : Variation des taux de conversions obtenus par analyse élémentaire avec α

II.3.4.6 Etude viscosimétrique

Les analyses élémentaires et spectroscopiques nous ont permis de préciser la nature des fonctions présentes sur la chaîne des polymères modifiés. Nous avons pu d'autre part déterminer la concentration relative des fonctions prépondérantes portées par ces polymères modifiés. Des informations concernant la longueur des chaînes après modification (qu'il faut comparer à celle des polyacrylamides de départ) sont nécessaires à la bonne caractérisation des copolymères de la vinylamine ainsi obtenus.

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux décrits antérieurement dans la littérature par St Pierre (22) d'une part et H. TANAKA (68) d'autre part, nous avons réalisé des mesures de viscosité dans des conditions similaires.

- Comparaison avec les travaux de St Pierre

St PIERRE a tenté de synthétiser la PVAm en faisant réagir le poly(acrylamide) en présence d'hypobromite de sodium préparé "in situ". Il invoque la formation de nombreux pontages intramoléculaires qui expliqueraient la chute de viscosité intrinsèque observée dans le tableau 8. Ces mesures de viscosité effectuées dans les mêmes conditions avec l'un de nos polymères PVAm17 (tableau.8) montrent que la valeur de la viscosité intrinsèque reste dans le même ordre de grandeur que celle du polymère de départ.

	St. Pierre		Notre travail	
	PAM	PVAm	PAM7	PVAm16
[η] en dl/g	0,45	0,07	0,91	0,76
M_n	40000		54960	

Tableau 8 : Viscosité intrinsèque du PAM de départ et de la PVAm obtenue déterminée dans KCl 1M.

Même s'il faut être très prudent sur la validité des mesures de masse moléculaire à partir de données viscosimétriques obtenues avec des

Même s'il faut être très prudent sur la validité des mesures de masse moléculaire à partir de données viscosimétriques obtenues avec des polyélectrolytes, la faible diminution de la viscosité intrinsèque observée dans notre cas tend à indiquer l'inexistence ou la faible importance des dégradations et/ou des cyclisations au cours de notre procédé de modification.

- Comparaison avec les travaux de H. Tanaka

Des informations plus intéressantes sont obtenues des mesures de viscosité effectuées sur les polymères basiques. La loi de viscosité a été en effet déterminée par B. VAN TRESLONG et MORRA (19) et H. TANAKA décrit des résultats mesurés dans ces conditions.

La comparaison de nos valeurs à celles obtenues par H. TANAKA présentées dans le Tableau 9 amène à constater dans les deux cas une baisse des degrés de polymérisation (DP_n) apparent par rapport aux polymères de départ.

Mais, par rapport à H. TANAKA qui obtient dans tous les cas ($0,95 < \alpha < 1,1$) des masses apparentes inférieures ou très inférieures à celles théoriquement attendues, nous obtenons des masses voisines ($\alpha = 1,1$) ou supérieures ($\alpha = 0,9-1$) aux masses théoriques.

H. TANAKA			Notre travail		
PAM		PVAm	PAM		PVAm
$\alpha = 1,1$			PAM9	$\alpha = 1,1$	PVAm15
$[\eta] = 4,05$		$[\eta] = 0,65$	$[\eta] = 0,97$		$[\eta] = 0,6$
$M_n = 525000$	$M_{n\ th} = 317631$	$M_n = 37000$	$M_n = 60000$	$M_{n\ th} = 36300$	$M_n = 33800$
$DP_n = 3786$		$DP_n = 859$	$DP_n = 846$		$DP_n = 785$
$\alpha = 1$			PAM9	$\alpha = 1$	PVAm10
$[\eta] = 4,05$		$[\eta] = 2,1$	$[\eta] = 0,97$		$[\eta] = 0,88$
$M_n = 525000$	$M_{n\ th} = 317631$	$M_n = 141000$	$M_n = 60000$	$M_{n\ th} = 36300$	$M_n = 52600$
$DP_n = 3786$		$DP_n = 3273$	$DP_n = 846$		$DP_n = 1221$
$\alpha = 0,95$			PAM8	$\alpha = 0,9$	PVAm8
$[\eta] = 4,05$		$[\eta] = 0,65$	$[\eta] = 1,2$		$[\eta] = 1,15$
$M_n = 525000$	$M_{n\ th} = 317631$	$M_n = 215000$	$M_n = 83000$	$M_{n\ th} = 50000$	$M_n = 71000$
$DP_n = 7386$		$DP_n = 4992$	$DP_n = 1168$		$DP_n = 1650$

Tableau 9 : Comparaison des masses moléculaires apparentes des PVAm obtenues par rapport à celles ($M_n\ th$) théoriquement attendues.

Ces variations peuvent être dûes à plusieurs facteurs :

1) Ruptures de chaîne :

On peut supposer qu'en présence de chlore se produit la chloration de la chaîne hydrocarbonée du polymère pouvant finalement conduire à des réarrangements et à la rupture de la chaîne principale du polymère. On observerait ainsi une diminution des masses moléculaires. Ce phénomène paraît d'ailleurs plus probable en présence d'un excès d'hypochlorite de

sodium, la diminution de la concentration des fonctions amides à chlorer sur l'atome d'azote favorisant la chloration de la chaîne hydrocarbonée. C'est l'interprétation qu'on peut donner aux ruptures de chaînes mentionnées par H. Tanaka.

2) Pontage intra ou inter-chaîne :

L'interaction de certains motifs existant ou se formant au cours de la modification du polymère peut créer des ponts intra ou inter-chaînes. Nous avons en effet mis en évidence la formation de liaison de type urée. Une réaction intramoléculaire conduirait à une diminution de masse apparente par cyclisation. Un couplage intermoléculaire conduirait à un accroissement des longueurs de chaînes et donc à des masses apparentes plus élevées. La possibilité de ces deux effets antagonistes rend plus délicate la prévision des variations relatives des masses apparentes.

3) L'hydrolyse des fonctions amides

Nous pensons qu'il faut tenir compte de l'hydrolyse partielle des fonctions amides au cours de la modification des polymères, car en effet :

- nous avons constaté que les solutions des expériences effectuées avec un défaut d'hypochlorite de sodium présentent une légère odeur d'ammoniac ;

- l'étude par R.M.N du carbone effectuée sur le polymère modifié à blanc (en absence d'hypochlorite de sodium) révèle la présence de fonctions d'acides carboxyliques issues de l'hydrolyse des fonctions amides (figure.17).

Dans le cas des expériences réalisées avec un défaut d'hypochlorite de sodium, les fonctions amides qui n'ont pas réagi se trouvent dans les mêmes conditions que la modification à blanc (milieu très concentré en soude pendant plus de dix sept heures) où elle subissent donc probablement une hydrolyse partielle.

Les fonctions acides carboxyliques provenant de l'hydrolyse des fonctions amides peuvent, même si elles sont présentes en faible nombre, donner lieu à un effet polyélectrolyte observable en milieu basique. Les

répulsions électrostatiques conduiraient en effet à une augmentation du volume hydrodynamique des chaînes et par conséquent à des masses obtenues par viscosimétrie apparaissant plus élevées.

On constate en effet que : le polymère PVAm16 obtenu avec un excès d'hypochlorite de sodium ($\alpha = 1,1$) où l'hydrolyse est défavorisée, la masse obtenue est voisine de la masse attendue. Par contre, pour les polymères PVAm8 et PVAm10 obtenus respectivement avec α valant 0,9 et 1 et où l'hydrolyse est favorisée on remarque un accroissement des masses.

H. Tanaka ne parle pas de cet effet polyélectrolyte, il considère que le nombre de moles d'acide carboxylique est négligeable et la chute de viscosité relative par rapport aux polymères de départ est due à l'excès d'hypochlorite de sodium réagissant avec la chaîne principale (voir rupture de chaîne).

Conclusion de l'étude viscosimétrique

L'existence d'un possible effet polyélectrolyte nous oblige à une certaine prudence dans l'interprétation des résultats obtenus après application de la relation de MARK-HOUWINK qui suppose que les échantillons sont rigoureusement des homopolymères, ce qui n'est pas le cas.

Mais en se basant uniquement sur les ordres de grandeur et sur les variations obtenues lors des mesures de viscosité nous pouvons conclure que :

- les polymères obtenus par notre méthode ne présentent probablement pas de coupure de chaîne ;
- le pourcentage des ponts uréiques intra ou inter-chaînes reste assez faible et que les effets qui se compensent dans une certaine mesure influent peu sur les variations du degré de polymérisation apparent des polymères ;
- le facteur qui nous semble devoir influencer le plus les mesures de viscosité est l'hydrolyse des fonctions amides. La comparaison des différents résultats tend à indiquer que cette hydrolyse est très faible dans nos

polymères modifiés. On doit ajouter que nous n'avons pas pu la mettre nettement en évidence par spectroscopie de RMN ^{13}C .

II.4 CONCLUSION

Nous avons montré que la modification d'Hofmann est une méthode fiable de synthèse de la poly(vinylamine). Par rapport aux autres méthodes elle met en jeu des réactifs moins coûteux et des conditions opératoires moins délicates tout en permettant d'obtenir une poly(vinylamine) de qualité équivalente. Elle permet aussi l'accès à des copolymères contenant une proportion de motifs amines ajustables.

La nature des fonctions constituant les polymères obtenus a été déterminée par étude analytique et spectroscopique. L'étude viscosimétrique nous a montré que la dégradation de la chaîne principale des polymères est très faible voire inexistante.

Il est évident que les polymères obtenus ne sont pas homopolymères de la vinylamine mais les quelques pourcents de fonctions urées formées au cours de la réaction n'influent pas ou très peu en tout cas sur les propriétés physiques du polymère qui reste très soluble dans l'eau.

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

PHOTOSENSIBLES

INTRODUCTION

Ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation de copolymères vinylamines modifiés par des groupes photosensibles pendants qui rendent ces copolymères réticulables sous l'action de rayonnement U.V.

Nous avons déjà décrit dans le premier chapitre quelques exemples d'utilisation dans lesquels des poly(alkylamine)s et la poly(vinylamine) en particulier, sont modifiées par réaction avec des molécules organiques contenant une fonction halogénure d'alkyle, d'acyle ou d'anhydride d'acide.

Nous avons fonctionnalisé les polymères obtenus par la modification d'HOFMANN en utilisant leurs fonctions amines comme site de greffage devant réagir aisément avec des électrophiles fonctionnels.

Deux types de groupements photosensibles ont été utilisés:

- le premier type est un groupement cinnamamide qui permet de réaliser la photoréticulation par cycloaddition [2+2] de la liaison éthylénique.
- le deuxième type de chromophore est un composé carbonylé aromatique dérivé de la benzophénone. La photoréticulation induite par ce type de chromophore résulte de la combinaison de radicaux à la suite d'un arrachement d'hydrogène.

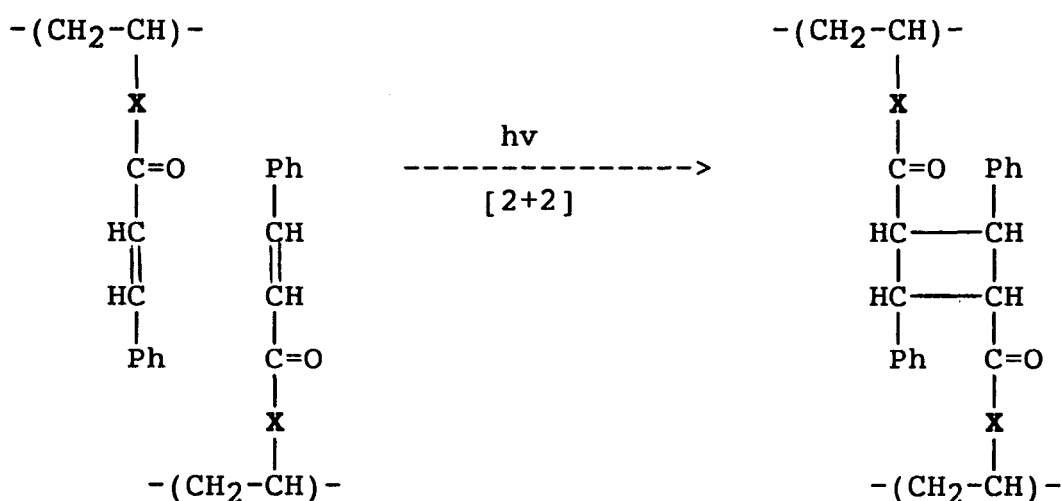
Avant de décrire la préparation et la caractérisation des polymères photosensibles, nous allons rappeler brièvement quelques types de chromophores pendants et plus particulièrement ceux contenant une liaison éthylénique ou un carbonyle aromatique.

III. 1 RAPPELS : CHROMOPHORES PENDANTS INDUISANT UNE RETICULATION

Les chromophores de ce type sont nombreux et variés ; leur photoréactivité dépend naturellement du centre photosensible inclus dans la molécule. Parmi la liste très longue de ce type de chromophores nous allons citer deux sortes qui s'apparentent le plus avec ceux que nous avons utilisés.

1) Chromophores réagissant par cycloaddition [2+2] :

L'exemple typique de cette sorte de chromophores est celui des cinnamates (84-86) et de leurs dérivés cyanocinnamates (87-93), cinnamylidène acétate (88-91, 103) et les cyanocinnamylidène acétate (88,92). Avec ces groupements de type cinnamique greffés sur des chaînes macromoléculaires, une photocyclisation crée des pontages entre chaînes suivant la réaction ci-dessous :

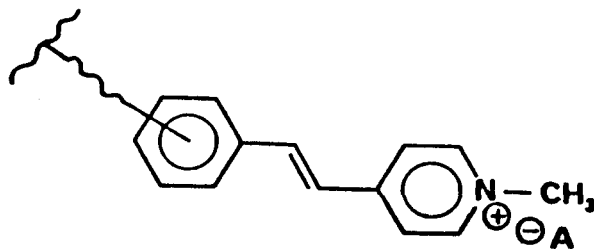


L'exemple le plus classique est celui du polycinnamate de vinyle ($\mathbf{X} = \text{O}$)

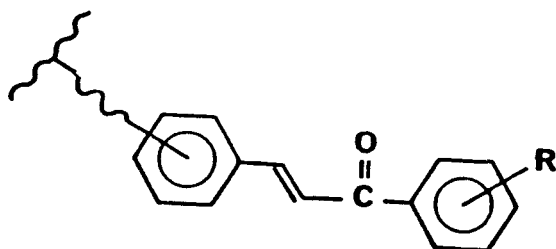
Nous avons fonctionnalisé les poly(vinylamine)s obtenues par la modification d'HOFMANN par le même chromophore avec $\mathbf{X} = \text{N-H}$ en formant un groupement cinnamamide.

De même, dans le registre des composés donnant lieu à une cycloaddition entre une molécule à l'état excité et la même à l'état fondamental on trouve :

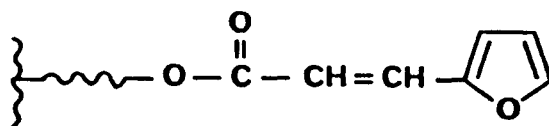
- les sels des styrylpyridinium (94-96)



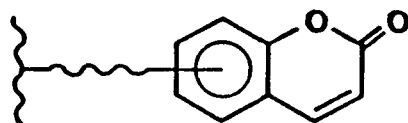
- les chalcones (97-100)



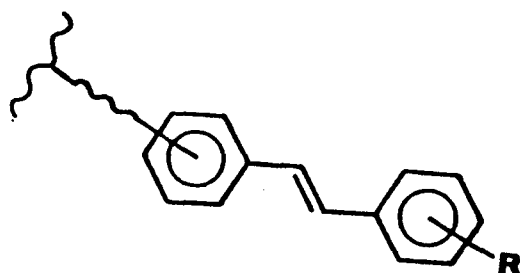
- les esters α -furylacryliques (101, 102)



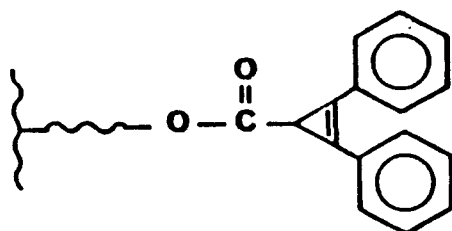
- les coumarines (103, 104)



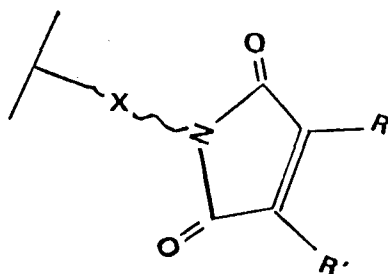
- les stilbènes (105)



- les esters diphenyl-1,2 cyclo propènedicarboxyliques (106)



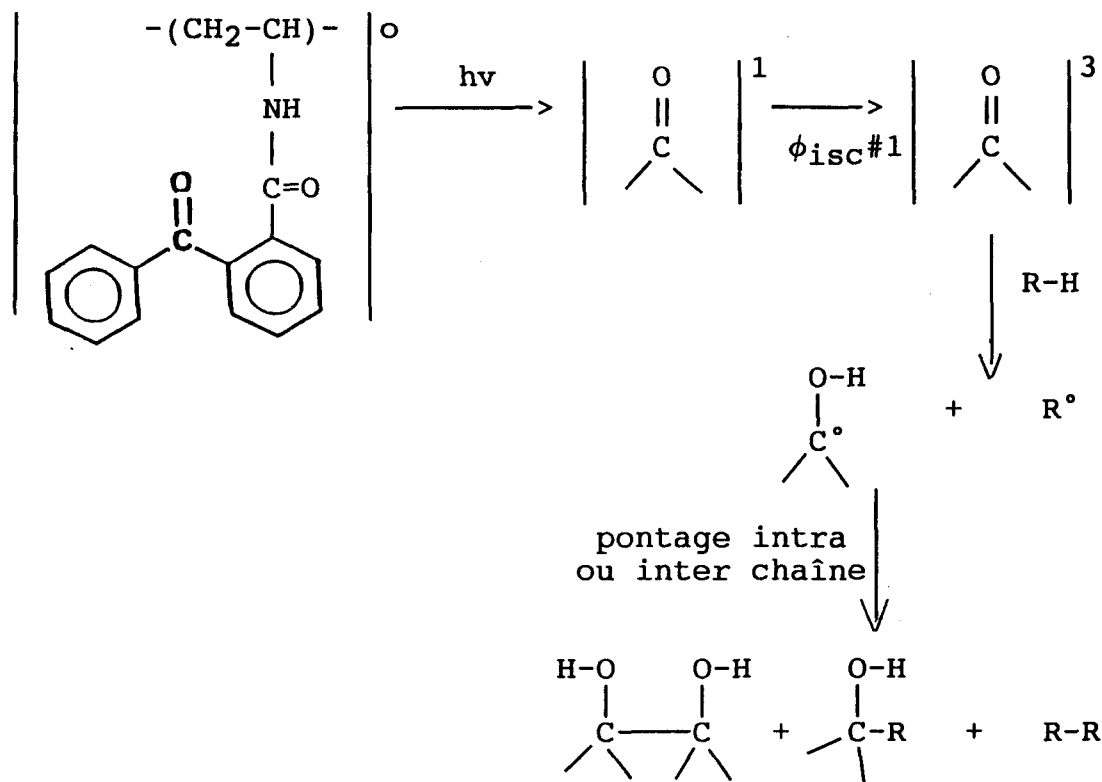
- les maléïmides et bis maléïmides (125)



2) Chromophores induisant la formation de radicaux

Un autre type de chromophores conduit à une réticulation radicalaire (mais sans mettre en jeu un mécanisme en chaîne) par combinaison de radicaux issus d'un arrachement d'hydrogène par un carbonyle aromatique type benzophénone.

Après photo-excitation ces groupements se désactivent en formant des radicaux cétyles par photoréduction de chromophore carbonyle aromatique (109-115) (benzophénone, antraquinone, xanthone, benzoquinone). Pour les fonctionnalisations, nous avons choisi le chromophore benzoyl-2 benzoïque qui doit réagir suivant le schéma présenté ci-dessous :



III 2 SYNTHÈSE, ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES.

III. 2 .1 SYNTHÈSE DES COPOLYMERES PHOTOSENSIBLES : (PVAm.CA) ET (PVAm.BBA) ET DES MODELES

III. 2. 1. 1 Méthode de fonctionnalisation adoptée

La fixation de molécules organiques (chlorure ou anhydride d'acide) peut se faire sur la poly(vinylamine) selon deux voies un peu différentes :

la poly(vinylamine) introduite sous forme non chlorhydratée ($P-NH_2$)

Cette forme exige le passage préalable du polymère sur une résine échangeuse d'ions (IRA 400 ou 402) par exemple ou par un échange ionique en solution à travers une membrane perméable aux ions. On isole ensuite la PVAm par lyophilisation de la solution obtenue.

La fonctionnalisation peut se faire en présence d'une amine (pyridine, triéthylamine, etc...) pour piéger l'acide dégagé. Cette méthode a déjà été utilisée dans notre laboratoire (116). Il a été constaté une précipitation du polymère au cours de la réaction, qui a été expliquée par la formation d'amines chlorhydratées malgré la présence de la pyridine. Le polymère non réactif sous forme précipitée fait baisser le taux de fonctionnalisation prévu ainsi que le rendement en masse de la réaction.

la poly(vinylamine) introduite sous forme chlorhydratée ($P-NH_3^+$, Cl^-)

Par cette méthode toutes les procédures préalables décrites ci-dessus pour obtenir un polymère sous forme d'amine libre sont évitées.

Le polymère introduit sous forme acidifiée est neutralisé par la soude directement dans le milieu réactionnel amené à pH # 10, pH auquel toutes les fonctions amines se trouvent ainsi libérées (43).

Pour réaliser les fonctionnalisations, nous avons adopté cette méthode en nous inspirant du mode opératoire proposé par D. J. DAWSON (23) qui a fait la réaction de SCHOTTEN-BAUMANN dans un milieu (H_2O -THF). Le problème pratique auquel nous avons été confronté est celui du solvant car le polymère est hydrosoluble et le chlorure d'acide cinnamique organosoluble (THF, DMF). D'autre part, le polymère obtenu n'est soluble ni dans l'eau ni dans un solvant organique, mais dans un mélange des deux. Il a donc fallu après plusieurs expériences préliminaires déterminer des proportions de solvants permettant un compromis acceptable.

Cette méthode a l'avantage de permettre de continuer la réaction autant qu'on le souhaite en maintenant le pH à 9-10 jusqu'à atteindre le taux de fonctionnalisation souhaité.

III. 2.1.2 Fonctionnalisation de la polyvinylamine par le chlorure d'acide cinnamique (CAC) et par l'anhydride de l'acide benzoyl-2 benzoïque (AABB)

Les polymères vinylamine que nous avons fonctionnalisés sont dosés au préalable par conductimétrie afin de déterminer le nombre d'équivalents de chlore par gramme de polymère. Pour obtenir des polymères ayant des taux de fonctionnalisation différents nous avons réalisé plusieurs expériences en faisant varier le rapport "r" du nombre d'équivalents initial de chromophore introduit ($n_{\text{CAC}})_0$ ou ($n_{\text{AABB}})_0$ par rapport au nombre d'équivalents d'amine ($n_{\text{Amine}})_0$.

$$r = (n_{\text{CAC}})_0 / (n_{\text{Amine}})_0 \quad \text{ou} \quad r = (n_{\text{AABB}})_0 / (n_{\text{Amine}})_0$$

a) Expériences réalisées

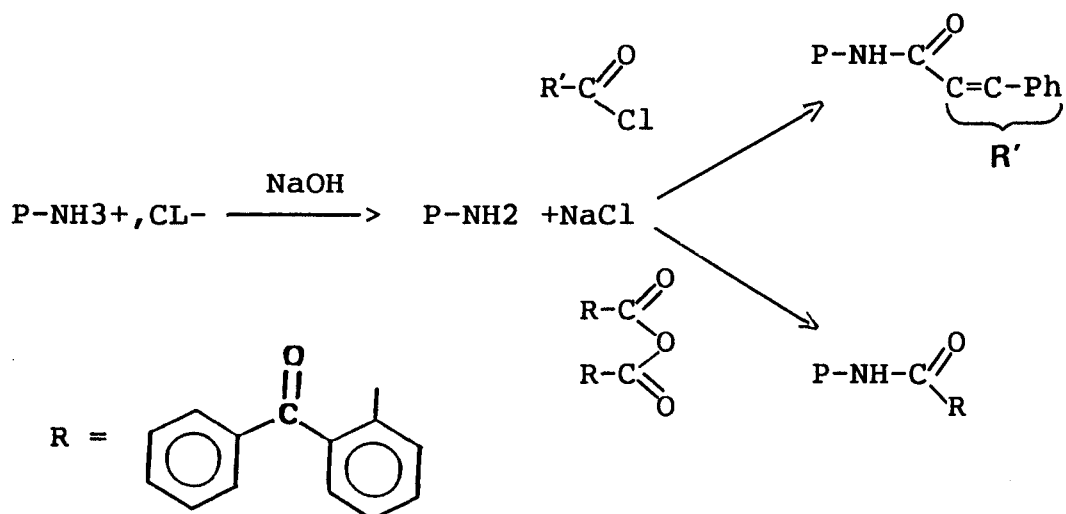
Les polymères choisis pour la fonctionnalisation sont PVAm 8, 9, 12 et 13 dont la composition est rappelée dans le tableau 10 ci-dessous.

Les polymères PVAm8, 9 et 12 ont été fonctionnalisés par des groupements cinnamiques à partir du chlorure de l'acide trans-cinnamique commercial. Le polymère PVAm13 a été fonctionnalisé par réaction avec l'anhydride de l'acide benzoyl-2, benzoïque. La synthèse de l'anhydride et sa caractérisation par R.M.N. du carbone 13 sont présentées en annexe à la pages 143 et 144.

PVAm n°	PAM n°	α	P-NH2	P-UREE
8	8	0,90	93,58	6,40
9	8	0,93	95,34	4,66
12	9	1,00	95,55	4,44
13	9	1,00	93,64	5,68

Tableau 10 : Caractéristiques des PVAm utilisés

b) Schéma réactionnel



c) Mode opératoire

Nos polymères sont obtenus suivant le même procédé, nous décrivons donc un mode opératoire général pour tous.

Le polymère est dissous à température ambiante dans l'eau (33 ml pour 1 g de polymère), sur la solution aqueuse du polymère ramenée à pH = 9-10 par la soude (4N) on additionne du THF (16 ml pour 1 g de polymère). D'un autre côté le chlorure ou l'anhydride d'acide est dissous dans du THF (40 ml pour 1 g de chlorure ou d'anhydride d'acide) et additionné sous agitation au mélange par petite portion pour éviter une chute brutale du pH. Ce dernier est ramené à 9-10 à chaque fois qu'il est nécessaire par de la soude (4N). Quand l'addition du groupement photosensible est achevée et quand le pH reste constant à 9-10, le mélange est acidifié à pH = 2 par l'acide chlorhydrique 6 N.

Isolation du polymère :

La solution finale est transvasée doucement sous forte agitation dans de l'acétone où le polymère précipite très rapidement sous forme de poudre qui se dépose au fond. Le polymère est récupéré par filtration sur verre fritté et lavé abondamment à l'acétone.

d) Tableau récapitulatif

PVAm.CA						
PVAm.CA n°	PVAm n°	Masse PVAm en g	Masse CAC en g	(ⁿ Amine) ₀ en m.eq	(ⁿ CAC) ₀ en m.mole	r
1	9	0,3	0,022	3,13	2,27	0,08
2	9	0,3	0,074	3,13	0,40	0,13
3	9	0,3	0,89	3,13	0,53	0,17
4	9	0,3	0,067	3,13	0,67	0,21
5	9	0,3	0,167	3,13	1,00	0,32
6	8	0,5	0,206	4,96	1,24	0,25
7	8	1,5	0,744	14,9	4,46	0,30
8	8	0,5	0,413	4,96	2,48	0,5
9	8	0,5	0,620	4,96	3,72	0,75
10	8	0,5	0,826	4,96	4,96	1,00
11	12	0,5	0,200	4,80	1,20	0,25
12	12	0,5	0,240	4,80	1,44	0,30
13	12	1,5	1,200	14,40	7,20	0,50
14	12	0,5	0,600	4,80	3,60	0,75
15	12	1,5	3,000	14,40	18,00	1,25

Tableau 11 : Récapitulation des quantités de produits utilisées pour la synthèse des PVAm.CA

PVAm.BBA						
PVAm.BBA n°	PVAm n°	Masse PVAm en g	Masse AABB en g	(ⁿ Amine) ₀ en m.eq	(ⁿ AABB) ₀ en m.mole	r
1	13	0,70	0,76	7,04	1,88	0,25
2	13	0,68	1,46	6,83	3,37	0,50
3	13	0,70	2,30	7,04	5,28	0,75
4	13	1,50	4,37	15,10	15,10	1,00

Tableau 12 : Récapitulation des quantités de produits utilisés pour la synthèse des PVAm.BBA

e) Solubilité

Les polymères photosensibles obtenus perdent leur solubilité dans l'eau et sont aussi insolubles dans un solvant organique seul (le THF, le DMF, les alcools, l'acétone, etc...). Ils sont solubles dans un mélange (THF,H₂O) ou (DMF,H₂O). Les PVAm.CA 1 à 4 obtenus avec un rapport $r < 0,3$ relativement faible qui leur permet de conserver une bonne solubilité dans l'eau.

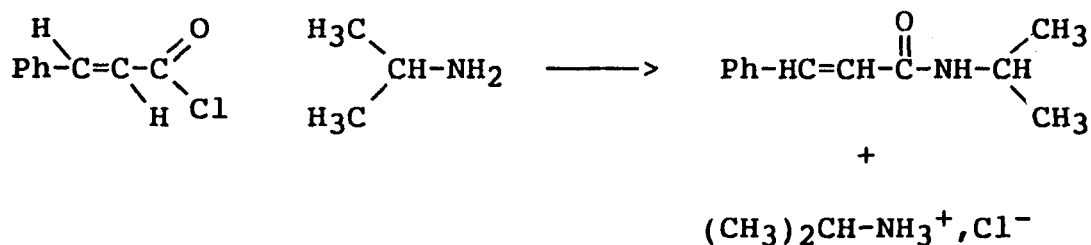
La proportion des solvants dans lesquels le polymère est soluble varie suivant le taux de fonctionnalisation. Plus un polymère est fonctionnalisé plus grande est la proportion de solvant organique nécessaire à sa solubilisation.

III.2.1.3 Synthèse des modèles

Pour déterminer le taux de fonctionnalisation par spectroscopie U.V. il est nécessaire de connaître le coefficient d'extinction molaire " ϵ " des motifs cinnamamide et benzoyl-2, benzamide greffés sur la chaîne principale du polymère. Pour cela nous avons tenté de synthétiser des modèles porteurs de ces chromophores.

- Modèle cinnamamide

Le modèle cinnamamide est obtenu par l'addition directe d'un excès d'isopropylamine (2,1.eq sur le chlorure d'acide cinnamique 1.eq) suivant le schéma réactionnel ci-dessous :

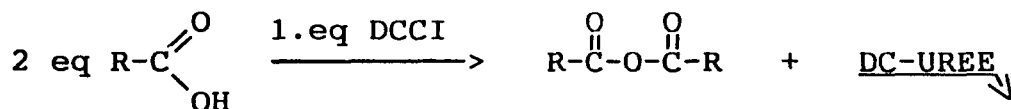


Le mode opératoire détaillé et la caractérisation du modèle sont présentés en annexe de la page 144 à la page 147.

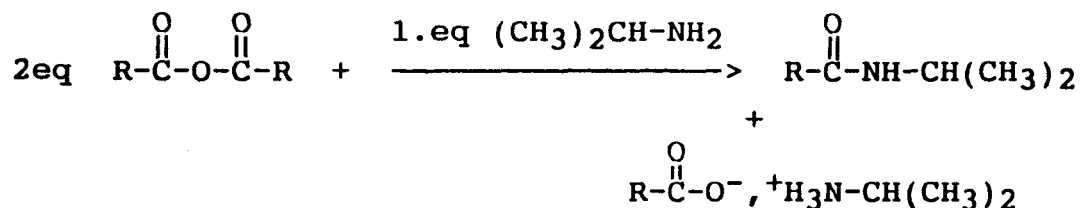
- Modèle N-isopropyl benzoyl-2 benzamide

La synthèse est effectuée en deux étapes suivant le schéma réactionnel ci desous :

- première étape (couplage en présence du N,N'-dicyclohexyl-carbodiimide : DCCI)



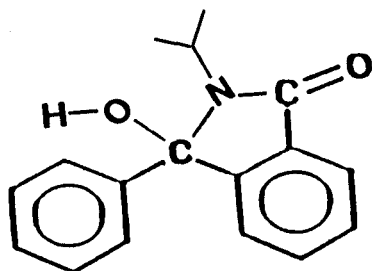
- deuxième étape (addition de l'isopropylamine)



Le produit obtenu à la fin du traitement ne correspond pas au modèle attendu. L'étude par spectroscopie de R.M.N. du carbone 13 nous montre sur le spectre de la figure 23 l'absence du carbonyle entre les deux noyaux

masse de la figure 24 nous indique la présence du pic à 267 correspondant à la masse du produit de condensation du modèle attendu. Nous pensons donc qu'après formation de la molécule modèle il y'a interaction entre l'azote de l'amide formé et le carbonyle présent entre les deux noyaux benzéniques sans perte de masse.

Structure proposée :



Ce problème ne nous a pas permis ultérieurement d'utiliser le coefficient d'extinction molaire de ce modèle pour doser les polymères PVAm.BBA par spectroscopie ultra-violette.

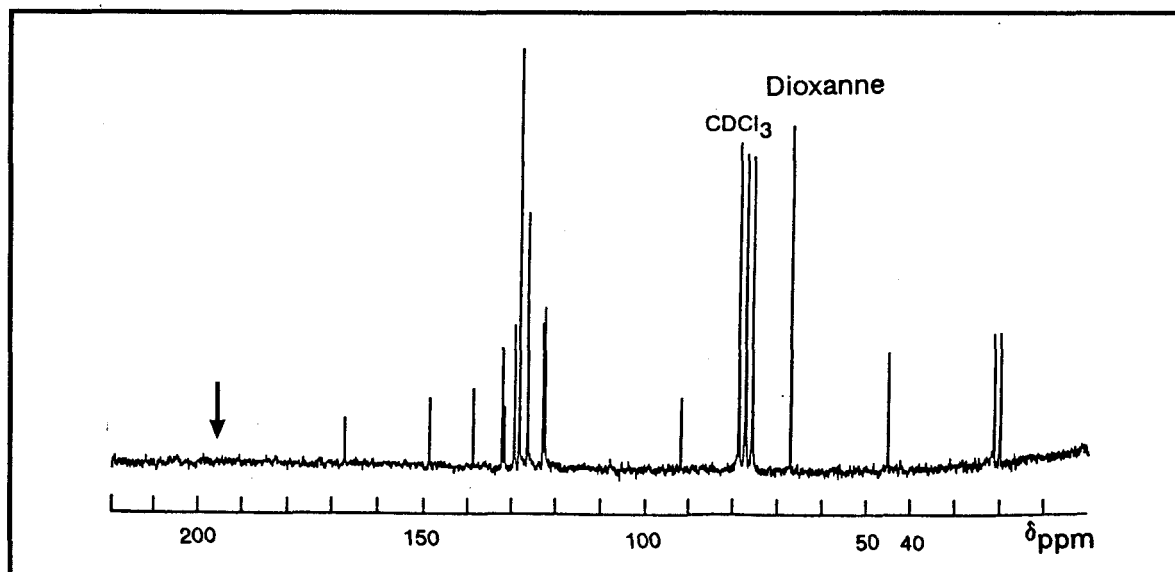


Figure 23 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du modèle obtenu par addition de l'isopropylamine sur l'anhydride de l'acide du benzoyl-2,benzoïque

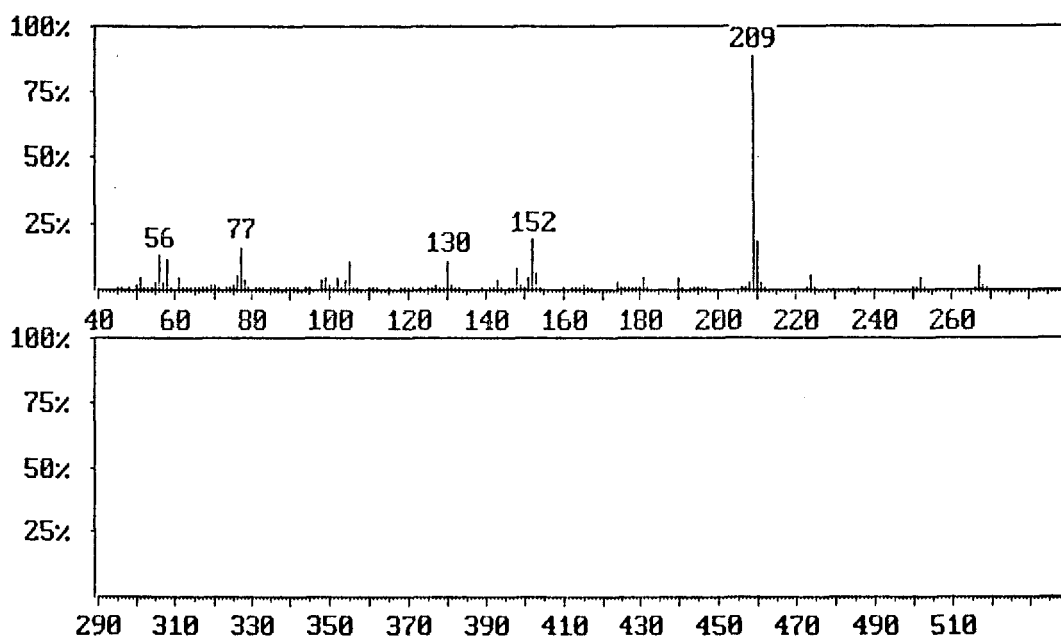


Figure 24 : Spectre de masse du modèle obtenu par addition de l'isopropylamine sur l'anhydride de l'acide du benzoyl-2,benzoïque

III.2.2 CARACTERISATION DES COPOLYMERES PHOTSENSIBLES : PVAm.CA et PVAm.BBA

III.2.2.1 Etude spectroscopique

a) Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie I.R. nous permet de faire une étude comparative entre les spectres obtenus à partir du polymère avant et après sa fonctionnalisation.

Le spectre de la figure 25 est celui du PVAm12 avant fonctionnalisation et les spectres présentés sur la figure 26 sont ceux des polymères photosensibles PVAm.CA11 ($r = 0,25$) et PVAm.CA15 ($r = 1,25$) du même polymère mais après fonctionnalisation. Les trois spectres sont effectués sur des polymères sous forme acidifiée.

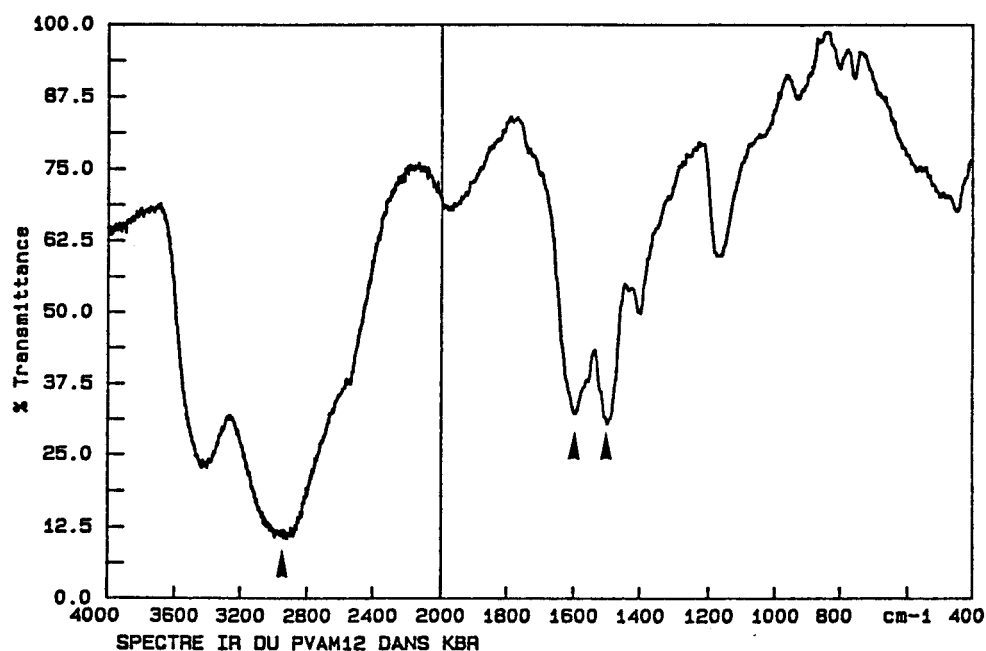


Figure 25 : Spectre I.R. du PVAm12 avant sa fonctionnalisation

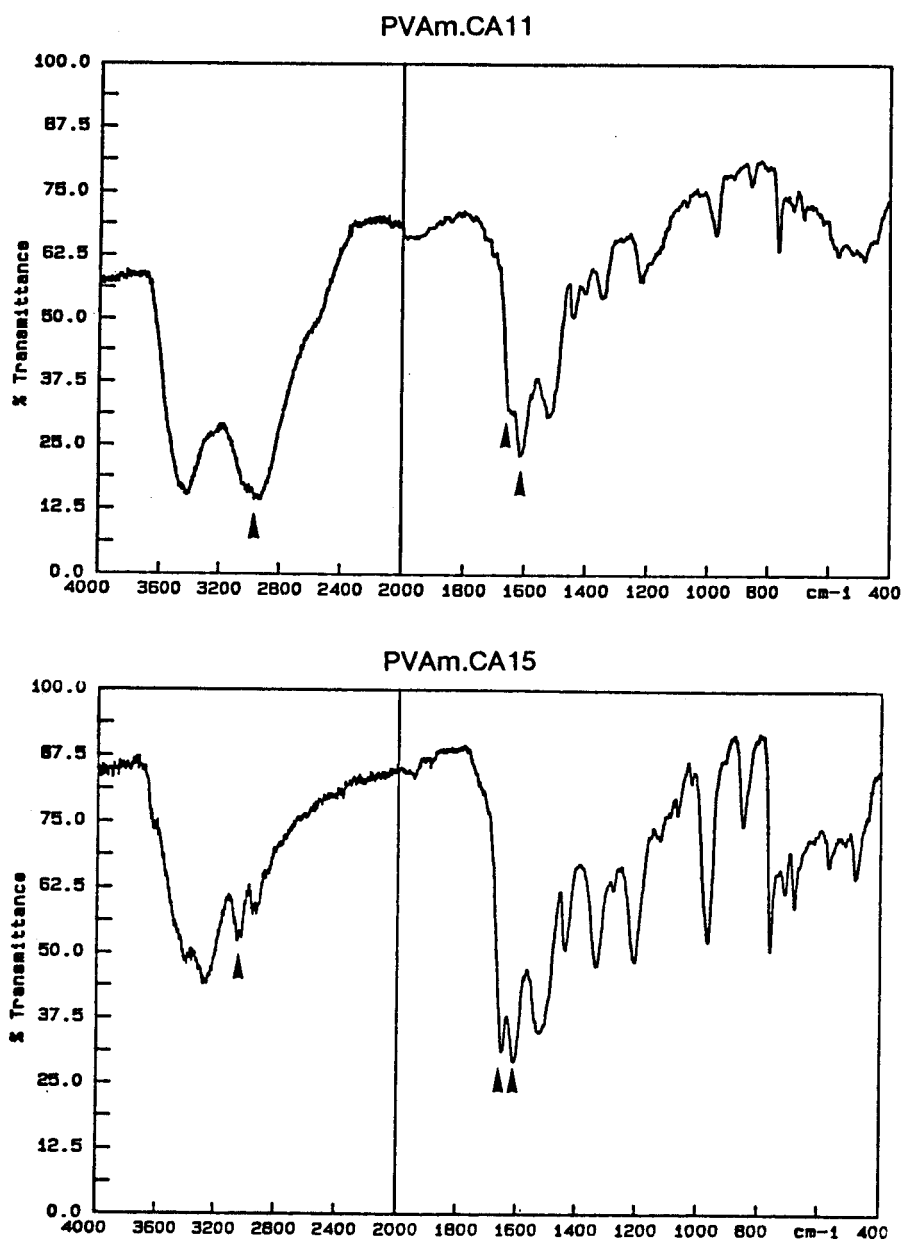


Figure 26 : Spectres I.R. des polymères PVAm.CA11 ($r = 0,25$) et PVAm.CA15 ($r = 1,25$)

De la figure 25 à la 26 on constate :

- la diminution progressive de la bande à 2900 cm^{-1} correspondant à l'élongation N-H de l'amine chlorhydratée due à la fonctionnalisation ;

- l'apparition progressive de nouvelles bandes d'absorption à 1640 et à 1700 cm^{-1} correspondant respectivement à la double liaison (C=C) du groupement cinnamique et au carbonyle de la fonction amide.

Ces bandes qui apparaissent à 1640 et à 1700 cm^{-1} couvrent celles de déformation non-symétrique et symétrique de la fonction amine chlorhydratée à 1500 et 1600 cm^{-1} .

Le spectre de la figure 27 est celui du PVAm14 et le spectre présenté sur la figure 28 est celui du polymère photosensible PVAm.BBA5 ($r = 1$) du même polymère mais après fonctionnalisation. Les deux spectres sont obtenus avec des polymères sous forme acidifiée. De la même façon, de l'examen des figures 27 et 28 on note :

- la diminution de la bande à 2900 cm^{-1} correspondant à l'élongation N-H de l'amine chlorhydratée due à la fonctionnalisation ;

- l'apparition d'une bande d'absorption à 1640 cm^{-1} correspondant au carbonyle de la fonction amide.

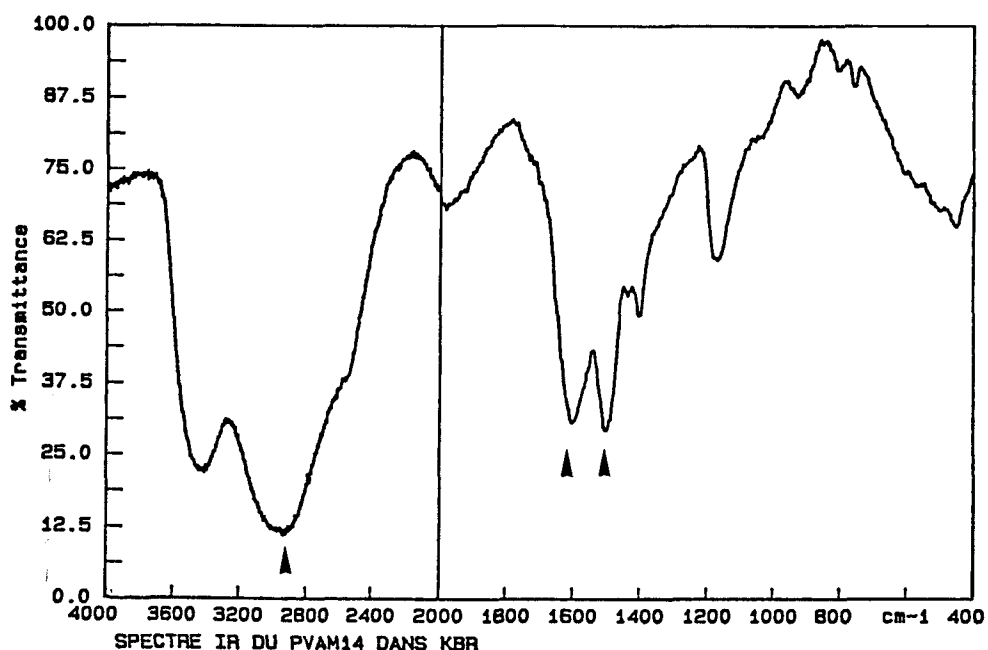


Figure 27 : Spectre I.R. du PVAm14 avant sa fonctionnalisation

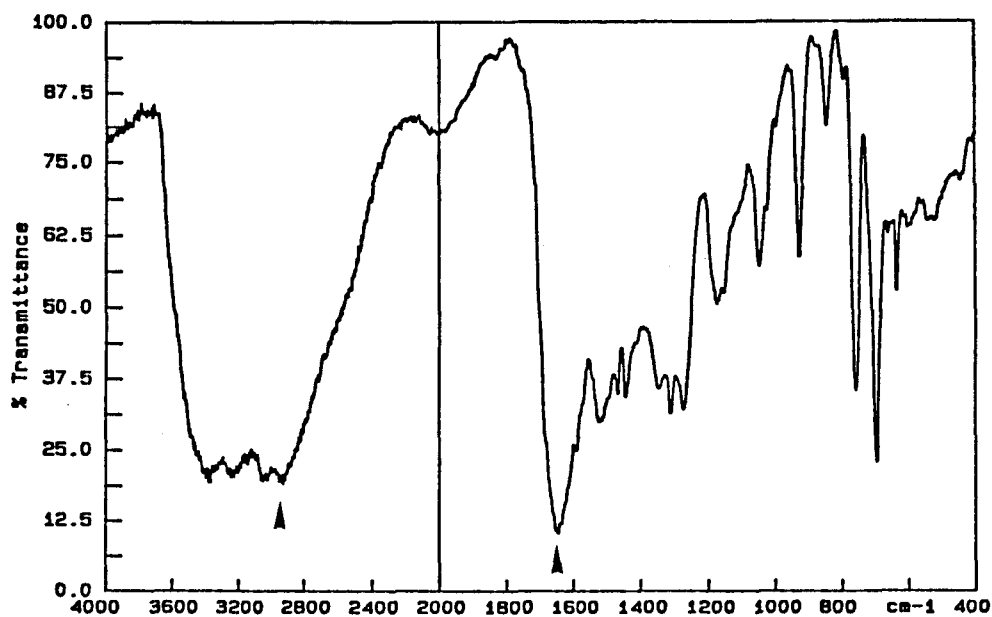


Figure 28 : Spectre I.R. du photocopolymère PVAm.ABB5 ($r = 1$)

b) Spectroscopie ultra-violette

Les deux spectres d'absorption U.V. présentés ci-dessous sur la figure 29 sont ceux des polymères PVAm.CA11 ($r = 0,25$) et PVAm.CA15 ($r = 1,25$).

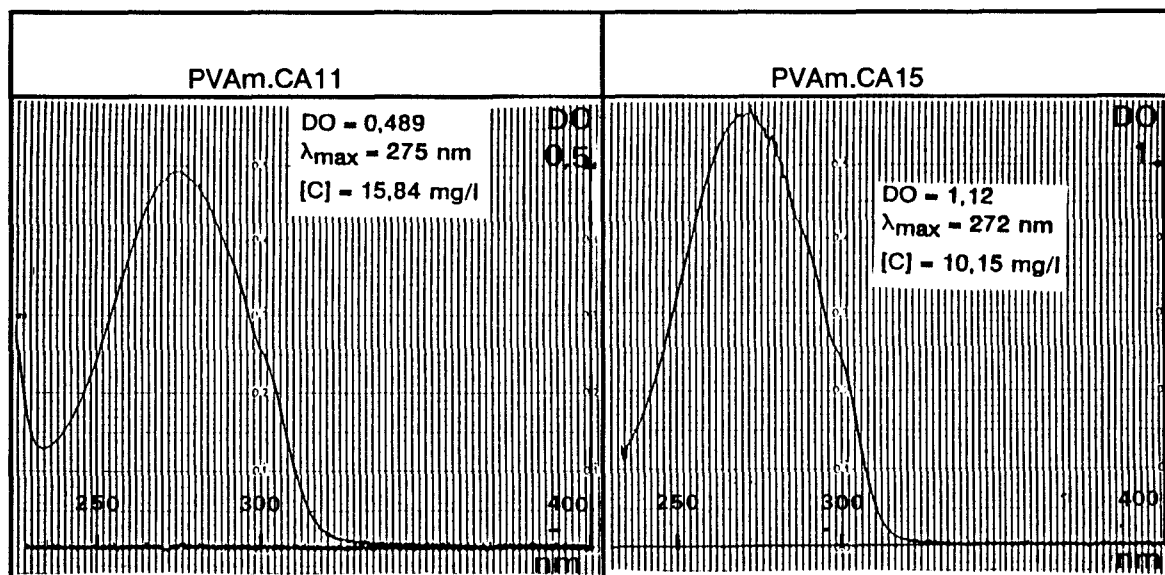


Figure 29 : Spectre U.V. des polymères PVAm.CA11 ($r = 0,25$) et PVAm.CA15 ($r = 1,25$)

L'absorption des deux polymères à 274-275 nm nous montre que le polymère a été fonctionnalisé par les groupements cinnamiques et les valeurs des densités optiques relatives aux concentrations en mg/l du polymère nous montrent que les fonctionnalisations augmentent avec le rapport r.

Les mêmes déductions peuvent être tirées à partir des spectres présentés dans la figure 30 correspondant aux polymères PVAm.BBA1 ($r = 0,25$) et PVAmBBA5 ($r = 1$) dont le maximum d'absorption est situé à 254 nm.

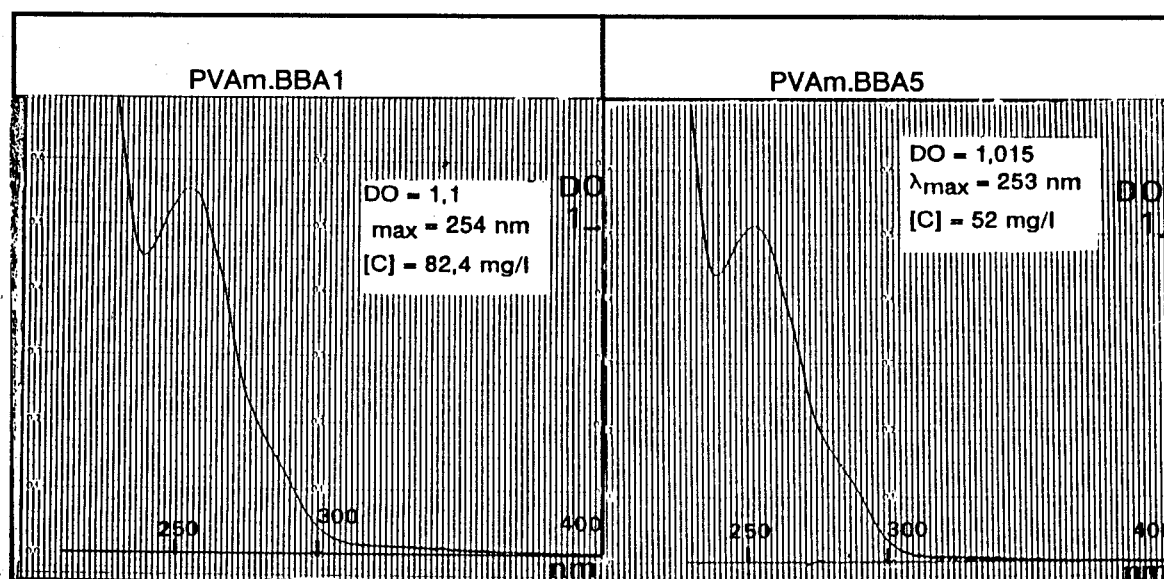


Figure 30 : Spectre U.V. des polymères PVAm.BBA1 ($r = 0,25$) et PVAm.BBA5 ($r = 1$)

c) Spectroscopie R.M.N. ^{13}C

Nous avons étudié le polymère PVAm.CA15 le plus fonctionnalisé dans un mélange (H_2O/THF) afin d'identifier les pics correspondant aux carbones du groupement cinnamique. Pour obtenir un spectre avec un bon rapport signal sur bruit pour les carbones du motif cinnamique il faut un grand nombre d'accumulations d'où la saturation des pics correspondant aux carbones du THF dont la réflexion apparaît à 208,5 et à 166,5. Ce dernier se confond avec le pic du carbonyle de la fonction amide. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 31 qui suit ; on y remarque la présence de tous les pics correspondant aux carbones du groupement cinnamide.

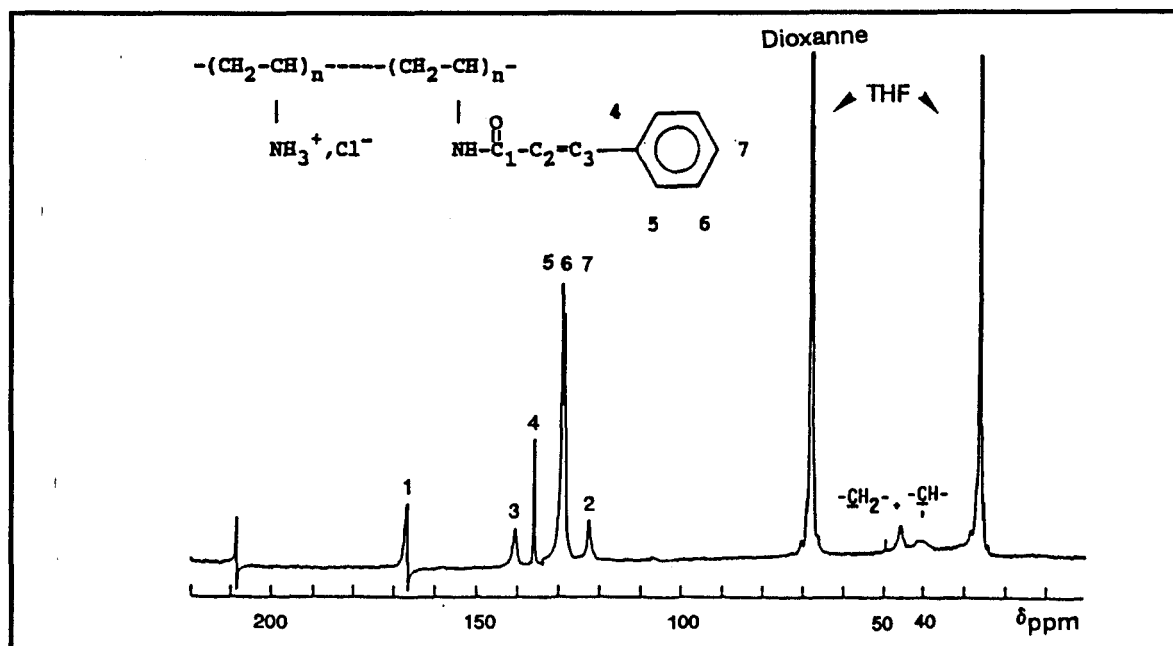


Figure 31 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du photocopolymère PVAm.CA15 ($r = 1,25$)

III 2. 2 Détermination des taux de fonctionnalisation

Connaissant la constitution des polymères de départ et le coefficient d'extinction molaire (ϵ) du chromophore fixé sur le polymère, la spectroscopie U.V nous permet de définir leur constitution finale c'est-à-dire de déterminer les proportions centésimales des différents motifs constituant les polymères après fonctionnalisation.

a) Détermination du coefficient d'extinction molaire (ϵ) du modèle trans-cinnamamide : N-isopropyl, cinnamamide

Le coefficient d'extinction molaire du modèle obtenu a été déterminé avec trois mélanges de solvants ($\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$) : a : (100/0), b : (50/50), c : (0,100). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 13.

Solvant	Concentration en $\mu\text{mole/l}$	Densité optique (DO)	Maximum d'absorption (λ_{max} / nm)	Coefficient d'absorption molaire ϵ ($\text{l.mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
a	27,08	0,663	275	24483
b	31,42	0,77	273	24500
c	31,42	0,77	269	24500

Tableau 13 : Variation au maximum d'absorption de la longueur d'onde (λ_{max}) et du coefficient d'absorption molaire (ϵ) en fonction des proportions du solvant ($\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$) du modèle N-isopropyl,cinnamamide

Nous déduisons des valeurs qui figurent dans le tableau 13 que les proportions du solvant n'influent pas sur l'absorption en énergie du motif cinnamique. Mais nous remarquons un effet solvatochromique. Le modèle absorbe avec un maximum se déplaçant de 275 à 269 nm suivant les proportions du solvant ($\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$).

En ce qui concerne les polymères fonctionnalisés par le groupement bezoyl-2 benzamide, puisque nous ne nous disposons pas du coefficient d'extinction molaire du modèle N-isopropyl, benzoyl-2 benzamide nous les doserons par conductimétrie et les résultats seront confirmés par l'analyse élémentaire.

b) Résultats

En utilisant le coefficient d'extinction molaire du groupement cinnamamide et la constitution du polymère initial, nous avons déduit les proportions centésimales des groupements constituant le copolymère photosensible final.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 14.

PVAm.CA n°	PVAm n°	r	Concentration en mg/l	solvant (H ₂ O/THF)	Densité optique (DO)	P-CA mole %	P-NH2 mole %	P-UREE mole %
1	9	0,08	138,00	(100/0)	1,700	4,79	90,55	4,65
2	9	0,13	84,00	(100/0)	1,040	4,81	90,53	4,65
3	9	0,17	20,88	(100/0)	0,515	10,08	85,72	4,65
4	9	0,21	20,20	(100/0)	0,545	11,10	84,23	4,65
5	9	0,32	20,00	(90/10)	0,780	16,95	78,39	4,65
6	8	0,25	22,40	(80/20)	0,720	14,11	79,47	6,40
7	8	0,30	19,40	(75/25)	0,825	19,56	74,02	6,41
8	8	0,50	14,97	(60/40)	0,850	27,91	65,68	6,40
9	8	0,75	11,70	(75/25)	0,975	45,05	46,53	6,40
10	8	0,10	9,00	(20/80)	0,860	57,89	35,65	6,41
11	12	0,25	15,84	(80/20)	0,489	13,22	82,54	4,22
12	12	0,30	19,36	(75/25)	0,820	19,10	76,67	4,22
13	12	0,50	19,36	(60/40)	1,220	31,37	64,40	4,22
14	12	0,75	11,05	(25/75)	0,925	46,47	49,29	4,22
15	12	1,25	10,15	(10/90)	1,120	71,98	23,80	4,22

Tableau 14 : Détermination des taux de fonctionnalisation par spectroscopie U.V. des PVAm.CA sous forme acide

Dans le tableau 15 suivant sont rassemblés les résultats concernant les copolymères PVAm.CA11, 12, 13 et 15 mais sous forme basique. Ils sont

obtenus par passage des polymères en solution sur une résine échangeuse d'ions l'IRA.400.

PVAm.CA n°	PVAm n°	r	Concentration en mg/l	solvant (H ₂ O/THF)	Densité optique (DO)	P-CA mole%	P-NH ₂ mole%	P-UREE mole%
11	12	0,25	15,00	(80/20)	0,693	13,76	82,21	4,02
12	12	0,30	14,19	(75/25)	0,854	18,89	76,09	4,02
13	12	0,50	9,600	(60/40)	0,752	30,11	65,86	4,02
15	12	1,25	10,00	(10/90)	0,169	68,93	27,08	4,02

Tableau 15 : détermination des taux de fonctionnalisation par spectroscopie U.V. des PVAm.CA sous forme basique

Dans le tableau 16 ci-dessous nous avons rassemblé les résultats des dosages par conductimétrie concernant les polymères fonctionnalisés par les groupements benzoyl-2, benzamide.

PVAm.BBA n°	PVAm n°	r	Chlore en m.eq/g par conductimétrie	Chlore en m.eq/g par analyse élémentaire	P-BBA (mole%)	P-NH ₂ (mole%)	P-UREE (mole%)
1	13	0,25	5,93	5,44	17,56	76,08	6,34
2	13	0,50	3,91	3,76	30,66	62,98	6,34
3	13	0,75	3,16	3,19	37,41	56,23	6,34
4	13	1,00	2,55	2,70	43,97	49,67	6,34

Tableau 16 : Détermination des taux de fonctionnalisation par dosage conductimétrique des PVAm.BBA sous forme acide

c) Commentaire

Les résultats obtenus par dosage spectroscopique des PVAm.CA nous montrent que pratiquement dans tous les cas plus de la moitié du nombre de moles de CAC introduit réagit avec les fonctions amines. Cela est clairement traduit par les courbes représentant la variation du taux de fonctionnalisation en fonction du rapport molaire "r" présentées ci-dessous.

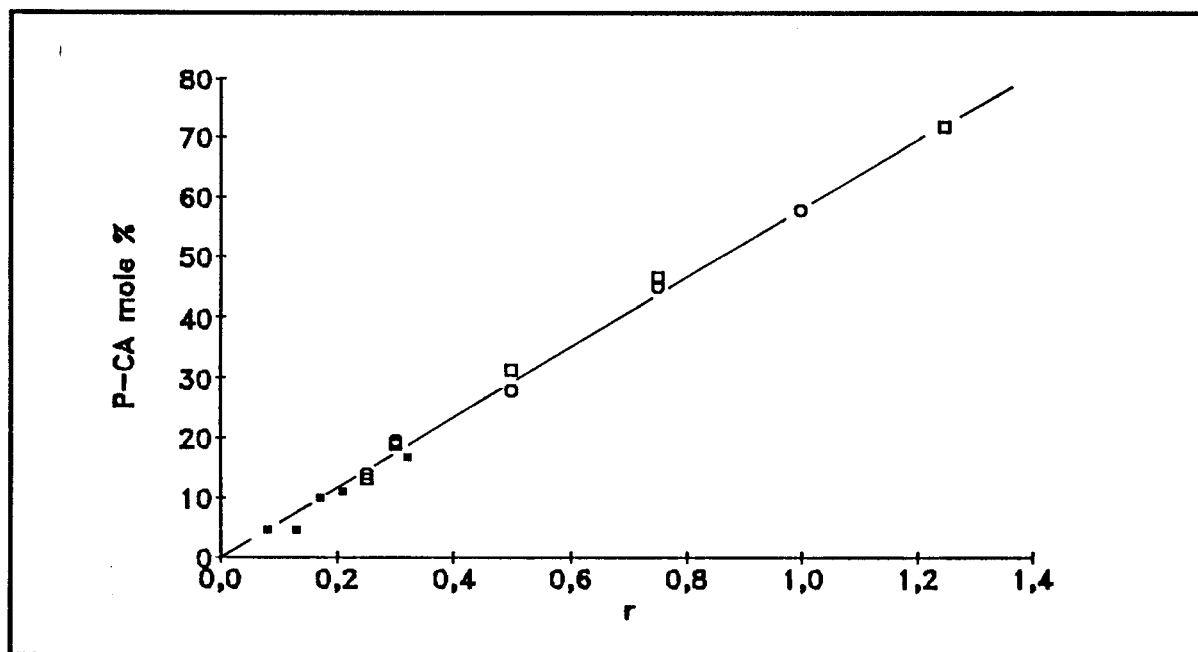


Figure 32 : Variation du taux de de fonctionnalisation en fonction du rapport molaire "r" :
 (■) à partir de PVAm10 ; (○) à partir de PVAm9 ; (□) à partir de PVAm12

Il est tout à fait normal que la réaction soit limitée par l'hydrolyse du chlorure d'acide très sensible à l'eau et aux ions hydroxydes nécessaires au maintien du pH à 9-10. Ces résultats nous montrent aussi que même liées à une chaîne macromoléculaire qui diminuerait leur mobilité, la réactivité des amines reste compétitive même dans un milieu contenant des ions hydroxydes très mobiles et réactifs.

Malgré la grosseur des groupements benzoyl-2 benzoïques qui aurait pu diminuer la probabilité de rencontre entre l'amine liée à la chaîne macromoléculaire et le centre électrophile, on constate sur la figure 33 que

les taux de fonctionnalisation restent comparables à ceux obtenus pour le même rapport avec les PVAm.CA dans les mêmes conditions.

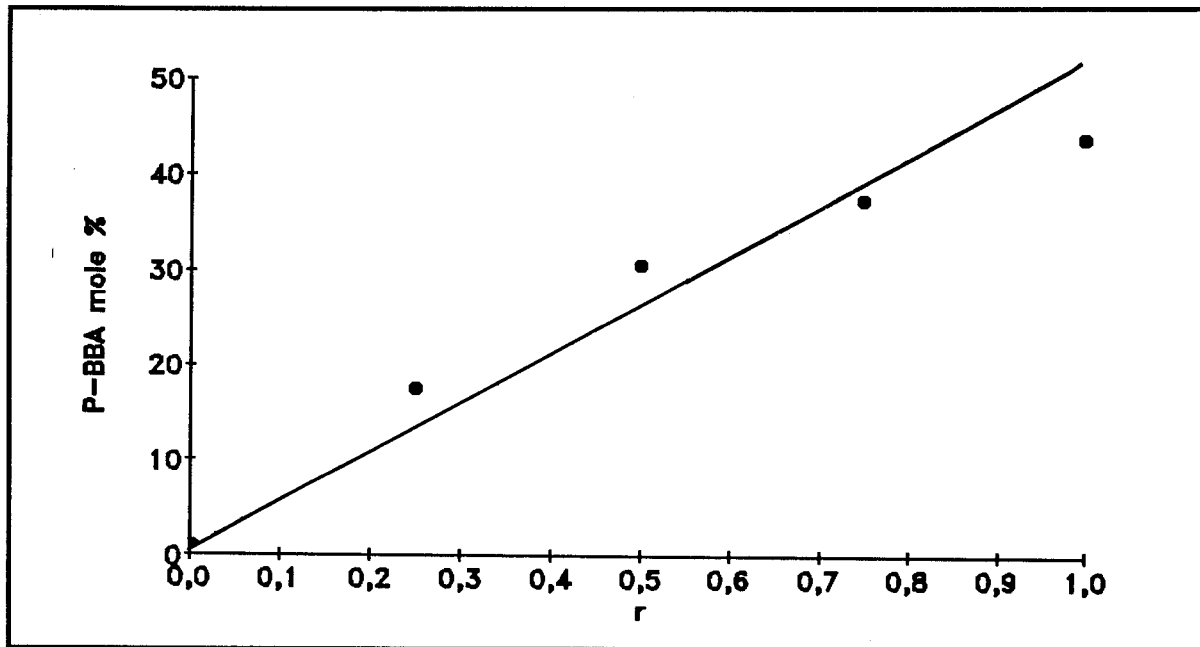


Figure 33 : Variation du taux de fonctionnalisation en fonction du rapport molaire "r"

CHAPITRE IV

ETUDE PHOTOCHIMIQUE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu les résultats des mesures de sensibilité par test "Photoresist" qui permettent une caractérisation pratique des polymères.

Nous avons également entrepris une étude spectroscopique U.V. qui permet une approche plus fine des différents mécanismes mis en jeu au cours de l'irradiation, par l'étude cinétique de la photoréactivité des groupements photosensibles irradiés sous lumière monochromatique. Les deux méthodes ont été menées sur quelques copolymères photosensibles choisis.

PREMIERE METHODE

IV 1 METHODE DU TEST DE PHOTSENSIBILITE TYPE "PHOTORESIST"

IV. 1. 1. LES RESINES PHOTSENSIBLES DE TYPE NEGATIF

Les polymères photosensibles que nous avons préparés sont des résines photosensibles de type négatif selon la terminologie en usage dans le domaine de la microlithographie (117,118).

Elles se distinguent des résines positives qui sont souvent constituées de molécules photosensibles de poids moyennement élevé, sans être véritablement des polymères. L'irradiation partielle d'un film de ce dernier type de résine rend la partie irradiée soluble dans un non solvant du film de départ, à la suite d'un réarrangement ou d'une dégradation du groupement photosensible.

Les résines négatives sont souvent constituées de macromolécules portant des groupements pendants sur la chaîne principale. A l'inverse du premier type de résine, à la suite de l'exposition au rayonnement U.V., la partie irradiée perd sa solubilité dans le solvant qui a servi à leur étalement.

L'étude des résines photosensibles par la méthode de type "photoresist" permet d'évaluer leur sensibilité pratique et donc donne un ordre de grandeur de leur qualité par rapport à d'autres résines de même type ou de type différent destinées au même genre d'applications.

Une part importante des applications pratiques des résines photosensibles présentes sur le marché est basée sur le principe de la méthode du type "photoresist" (119).

IV. 1. 2 DESCRIPTION DU TEST "PHOTORESIST" NEGATIF

Le film de polymère photosensible est exposé sous une source lumineuse mono ou polychromatique par l'intermédiaire d'un système de cache. La partie du film ainsi irradiée dans un domaine de longueur d'onde déterminé réticule et devient insoluble. La partie non irradiée garde sa solubilité. Elle est donc éliminée par simple lavage par le solvant d'étalement, la partie restant collée au support est révélée par un colorant par exemple.

La réalisation des tests se fait en trois étapes.

IV 1. 2. 1 Dépôt du film sur une feuille de polyester.

Le dépôt du film est fait à l'aide d'un filmographe calibré Braive de 50 μm d'épaisseur du film liquide sur une feuille de polyester de 180x220 mm^2 de surface et de 75 μm d'épaisseur. Ce support est plaqué sur une tablette horizontale. Une solution de polymère (50 mg dissous dans 4 ml de mélange

THF/H₂O suivant le taux de fonctionnalisation) est déposée en longueur devant le filmographe. Elle est étalée rapidement sur toute la surface du support pour obtenir après évaporation du solvant un film d'épaisseur la plus régulière possible d'environ 1 μm . L'uniformité du film est meilleure quand le séchage est rapide c'est-à-dire quand il y a une grande proportion de THF (plus volatil) par rapport à l'eau.

IV. 1. 2. 2 L'exposition

Le support du film est découpé suivant les dimensions du cadre à glissière. Ce cache est constitué de trous circulaires de 1 cm^2 chacun et permet donc, pour chaque opération, l'exposition de surfaces identiques pendant des temps différents.

Les expositions sont effectuées à la même puissance (en watts/cm^2) pendant toute la durée de l'exposition à l'air libre et à la température ordinaire. Les surfaces circulaires à irradier doivent être le plus possible centrées sur le même axe et situées à la même distance de la source. En raison de la l'absorption de l'intensité lumineuse traversant le film de polymère (120) celui-ci doit être utilisé en couche d'épaisseur inférieure à 100 μm .

IV 1. 2. 3 Le développement

Le polymère non irradié est éliminé très facilement du support par le solvant d'étalement (mélange THF/H₂O). Les parties du film suffisamment irradiées restent collées au support et sont visibles à l'oeil nu. Pour mieux les visualiser, le support est trempé dans une solution d'un colorant, l'Erio-orange, puis rincé dans un bain d'eau et séché.

IV 1. 2. 4 Appareillage d'irradiation U.V.

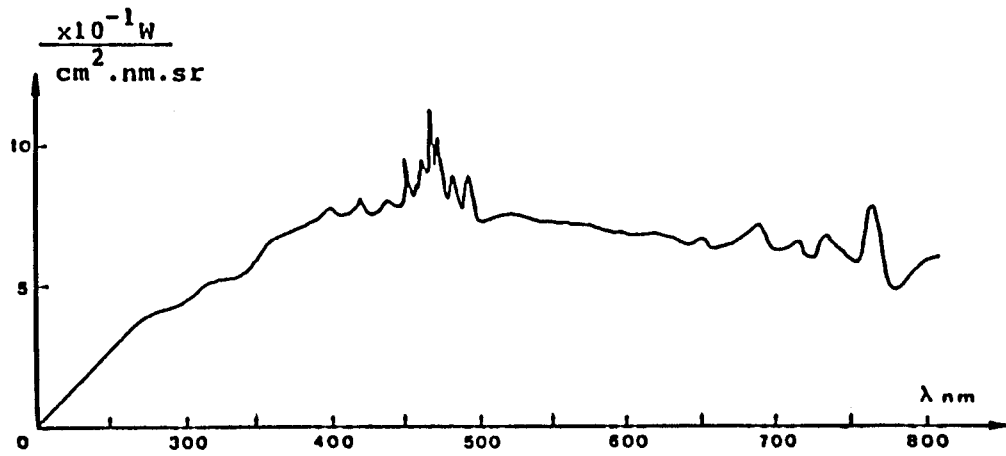
Deux montages d'irradiation ont été utilisés :

- le premier montage (I) présenté sur la figure 34 (page 107) est constitué d'une lampe au Xénon 900 Watts, HANOVIA L 5 430 000. Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la même figure. Il est caractérisé par un fond continu intense. La puissance du faisceau lumineux émis par la

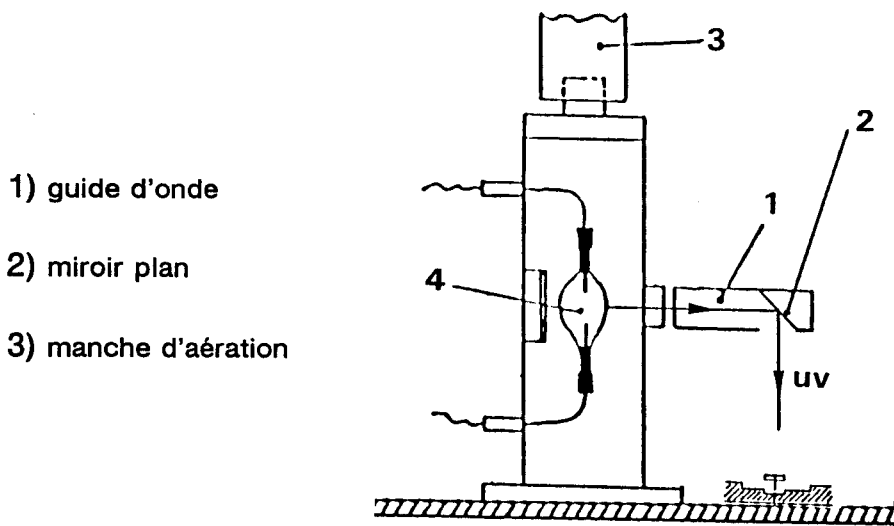
lampe peut être ajustée à une valeur choisie au départ, qui est maintenue constante au cours de l'irradiation de l'échantillon. Le faisceau lumineux passe horizontalement dans un guide d'onde [1] muni d'un miroir plan [2] placé à 45° sur la trajectoire du faisceau lumineux pour permettre une irradiation verticale. Un système de ventilation [3] est placé au dessus de la lampe HANOVIA [4] pour assurer le refroidissement de la lampe et aussi l'évacuation de l'ozone formé.

- Le second montage, présenté sur la figure 35, est équipé de six lampes tubes longitudinales [1] disposées par trois les unes en face des autres sous un abri à plan incliné [2]. Un diaphragme [3] muni d'un obturateur permet des mesures à des temps bien définis. Les lampes d'irradiation utilisées sont de deux types : la première émet dans un intervalle de longueur d'onde de 280 à 320 nm ; la seconde émet à 254 nm. Elles sont considérées comme des sources relativement monochromatiques. Le contrôleur radiomètre U.V. qui alimente les lampes est un RMX-3W prévu pour fonctionner à trois longueurs d'ondes différentes soit à 254 nm, 312 nm, ou 365 nm au choix

Ce même montage a été utilisé pour faire l'étude cinétique.

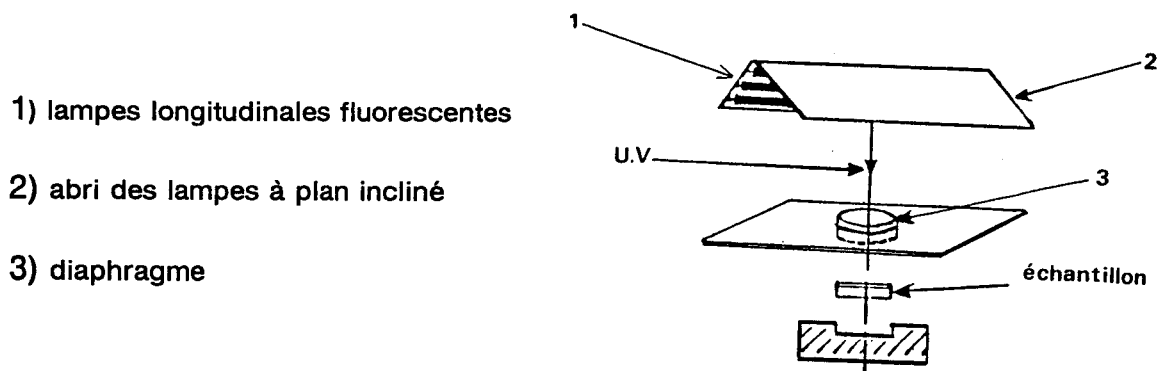


Spectre d'émission de la lampe au xénon HANOVIA 900 watts



- 1) guide d'onde
- 2) miroir plan
- 3) manche d'aération

Figure 34 : Montage d'irradiation I



- 1) lampes longitudinales fluorescentes
- 2) abri des lampes à plan incliné
- 3) diaphragme

Figure 35 : Montage d'irradiation II

V 1. 3 DETERMINATION DE LA PHOTOSENSIBILITE PRATIQUE S

IV 1. 3. 1 Définition

La photosensibilité S d'un polymère photoréticulable est définie comme étant inversement proportionnelle à l'énergie lumineuse suffisante à la réticulation complète d'un film de polymère de 1 cm^2 .

$$S = K_1/E = 1/It \quad (98)$$

K_1 : constante arbitraire prise égale à 1

E : énergie minimale nécessaire à l'insolubilisation complète de 1 cm^2 de polymère

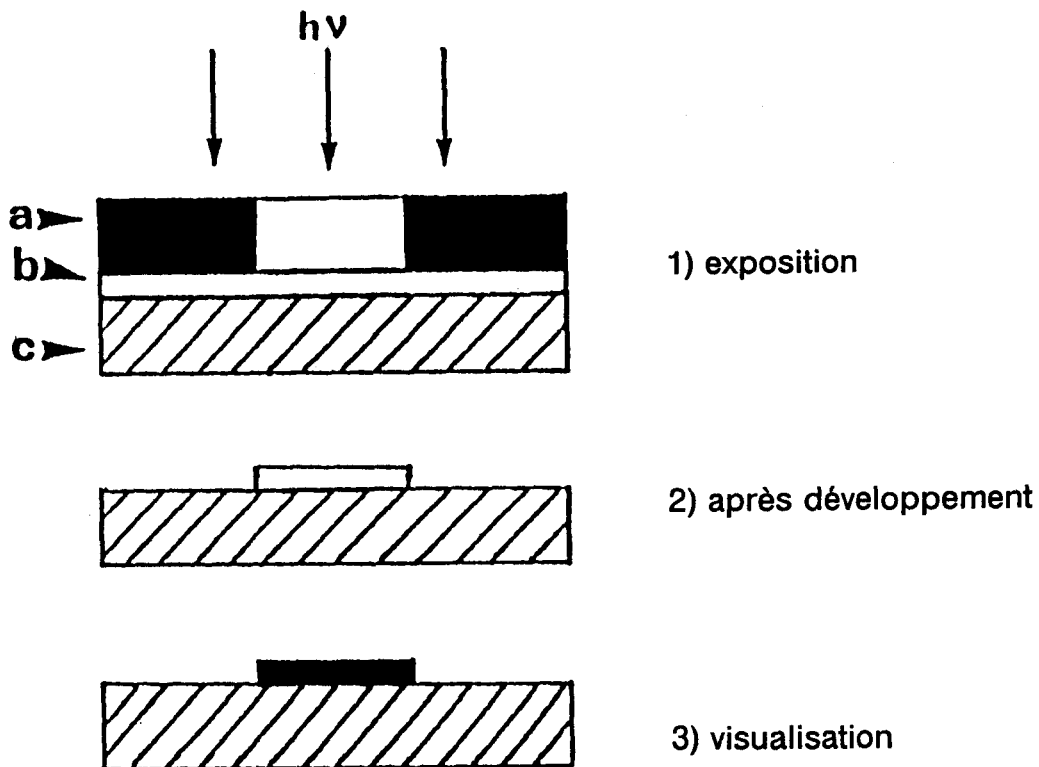
I : éclairement énergétique reçu par le film de polymère (watt/cm^2)

t : temps nécessaire à la réticulation complète de la partie irradiée (s).

IV.1.3.2 Application de la méthode

Les polymères choisis pour faire cette étude sont PVAm.CA11, 12, 13 et 15 sous forme acide et basique c'est-à-dire contenant des amines sous forme chlorhydratée et libre. Les PVAm.BBA1 à 4 ont été utilisées sous forme acide.

Les polymères basiques sont obtenus après passage des polymères en solution sur une résine échangeuse d'ions l'IRA.400 suivis d'une lyophilisation. La procédure expérimentale suivie pour faire cette étude est schématisée ci dessous sur la figure.36.



- a) cache lumière
- b) polymère photosensible
- c) support (polyester)

Figure 36 : Test de photosensibilité utilisé pour les photorésist (type négatif)

Exemple

Sur la figure 37 nous avons présenté le temps nécessaire à l'insolubilisation complète de la plage de 1 cm^2 qui détermine la photosensibilité du polymère lorsqu'on connaît la puissance d'irradiation, ainsi que la plage entière obtenue après irradiation à des temps différents.

Les plages correspondent aux polymères PVAm.CA11 et PVAm.BBA1 obtenus tous les deux avec ($r = 0,25$) et irradiés à 254 nm .

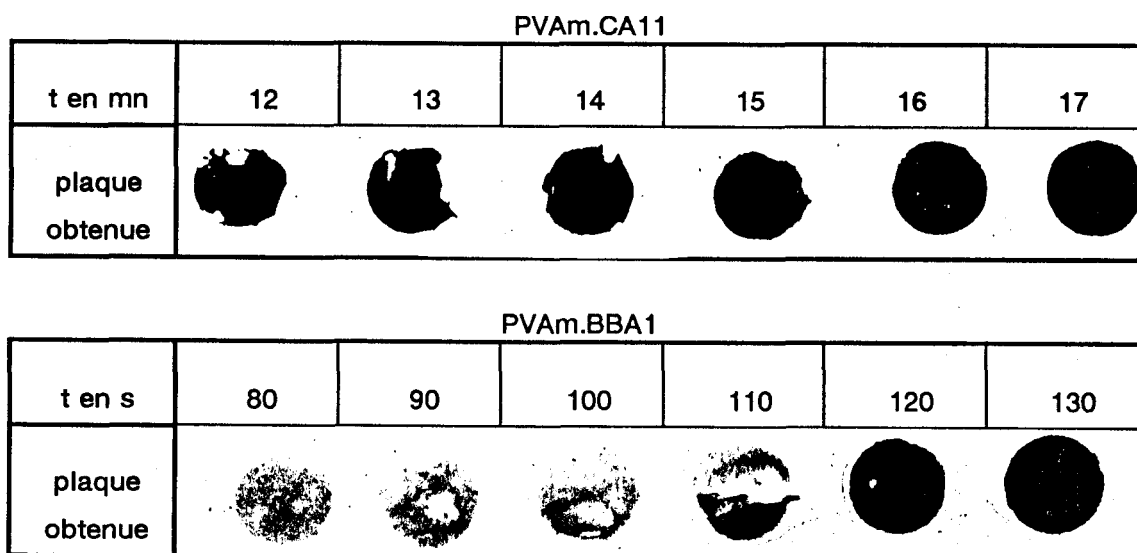


Figure 37 : Exemple de plages obtenues après exposition, développement, puis révélation à l'aide d'un colorant.

PVAm.CA11 : $t = 16 \text{ mn}$ $I = 7 \text{ mw/cm}^2 (254 \text{ nm})$

$E = 7 \text{ J/cm}^2$ $S = 0,14 \text{ cm}^2/\text{J}$

PVAm.BBA1 : $t = 2 \text{ mn}$ $I = 7 \text{ mW/cm}^2 (254 \text{ nm})$

$E = 0,84 \text{ J/cm}^2$ $S = 1,19 \text{ cm}^2/\text{J}$

IV 1.3.3 Résultats et interprétations

La discussion des résultats va nous permettre de mettre en évidence l'influence du pourcentage en groupes photosensibles sur la photosensibilité des polymères.

Nous pouvons considérer les propriétés d'adhérence des polymères sur le support comme voisines. C'est donc dans ce cas le processus photochimique qui sera le paramètre principal intervenant sur la photosensibilité.

Montage d'irradiation II :

A partir des mesures de l'énergie nécessaire à l'insolubilisation des films minces des différents échantillons, nous avons déduit la photosensibilité de chaque type de polymère.

PVAm.CA sous irradiation monochromatique à 254 nm

Dans le tableau 17 ci-dessous nous avons présenté les valeurs des photosensibilités S des PVAm.CA sous forme acide et sous forme basique obtenues sous irradiation monochromatique (254 nm) avec une puissance de 7 mW/cm².

PVAm.CA sous forme acide

PVAm.CA n°	r	t (s)	E (J/cm ²)	S (cm ² /J)	P-CA (mole%)	(P-CA) ² (mole%) ²
11	0,25	1000	7,00	0,14	13,22	175
12	0,30	600	4,2	0,23	19,10	365
13	0,5	142	1,61	0,62	31,37	984
15	1,25	50	0,35	2,85	71,97	5181

PVAm.CA sous forme basique

PVAm.CA n°	r	t (s)	E (J/cm ²)	S (cm ² /J)	P-CA (mole%)	(P-CA) ² (mole%) ²
11	0,25	1200	8,4	0,12	13,76	189
12	0,3	750	5,25	0,19	18,89	357
13	0,5	315	2,21	0,45	30,11	907
15	1,25	60	0,42	2,38	68,93	4751

Tableau 17 : Résultats du test de photosensibilité en lumière monochromatique à 254 nm avec une énergie de 7 mW/cm²

PVAm.BBA sous irradiation à 254 nm et à 312 nm

Le tableau 18 présenté ci-dessous regroupe les valeurs des photosensibilités S des PVAm.BBA irradiés sous forme acide à 254 nm et à 312 nm avec respectivement 7 et à 3,8 mW/cm².

$\lambda = 254 \text{ nm}$

PVAm.BBA n°	r	t (s)	E (J/cm ²)	S (cm ² /J)	P-BBA (mole%)
1	0,25	120	0,74	1,34	17,56
2	0,50	60	0,37	2,68	30,66
3	0,75	40	0,25	4,00	37,41
4	1,00	30	0,186	5,55	43,97

$\lambda = 312 \text{ nm}$

PVAm.BBA n°	r	t (s)	E (J/cm ²)	S (cm ² /J)	P-CA (mole%)
1	0,25	540	2,08	0,48	17,56
2	0,50	420	1,61	0,62	30,66
3	0,75	360	1,37	0,73	37,41
4	1,00	240	1,09	0,91	43,97

Tableau 18 : Résultats du test de photosensibilité à 254 nm (7 mW/cm²) et à 312 nm (3,8 mW/cm²)

A partir des résultats présentés dans les tableaux 17 et 18 nous avons tracé sur la figure 38 les courbes exprimant les variations de la photosensibilité en fonction du taux de fonctionnalisation.

On note que la photosensibilité des polymères modifiés augmente dans tous les cas avec le pourcentage des motifs photosensibles : plus un polymère est fonctionnalisé, plus la réticulation est rapide et moins il a besoin d'énergie.

Pour les PVAm.CA sous forme acide, cet accroissement est plus important que dans le cas où ils contiennent des amines libres (ce point sera discuté dans la prochaine partie). Nous remarquons en comparant les courbes des PVAm.CA et celles des PVAm.BBA irradiées à 254 nm que les PVAm.BBA sont plus photosensibles. Nous pouvons expliquer cela par deux raisons :

- la longueur d'onde (254 nm) correspond au maximum d'absorption des groupements benzoyl-2 benzamides. Donc le rayonnement est totalement utile et participe complètement à la photoréticulation ce qui n'est pas le cas des cinnamamides dont le maximum d'absorption est situé à 275 nm. Le changement de lampes par celles émettant à 312 nm pour irradier les PVAm.BBA a fait énormément baisser leur photosensibilité ;

- l'effet de proximité et d'orientation (face à face) qui est nécessaire dans le cas des cinnamamides pour engendrer une addition [2+2] dans une matrice solide qui les fige sur place est moins important dans le cas des benzoyl-2 benzamides.

Il est possible qu'il se produise des ruptures de chaînes principales par réarrangement des radicaux résultant de l'arrachement d'hydrogène dans le cas des PVAm.BBA. Mais cela doit être un processus très minoritaire, comme l'indique la photosensibilité élevée obtenue et la bonne réticulation des polymères.

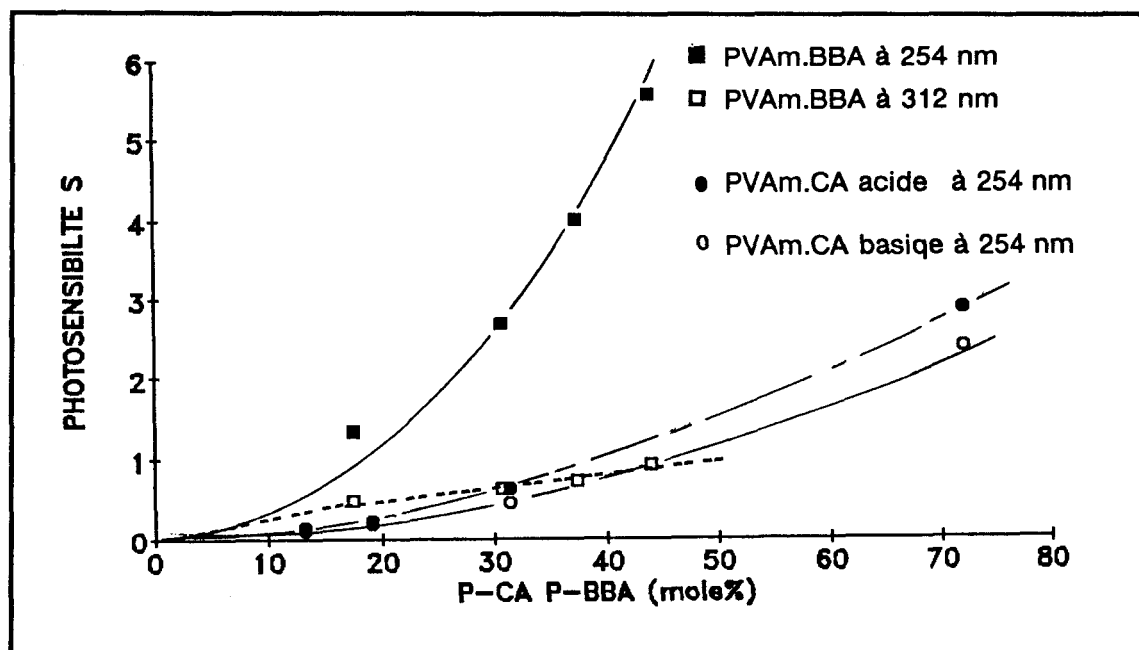


Figure 38 : Courbes représentant l'évolution de la photosensibilité en fonction du pourcentage de motifs photosensibles dans les PVAm.CA et PVAm.BBA

Dans le cas de la photoréticulation par dimérisation de groupements cinnamoyles, TSUDA a montré que la photosensibilité est directement liée au carré du taux de fonctionnalisation du polymère.

$$S = k_2 C^2 \quad (98),$$

la seule variable étant la concentration des groupements cinnamoyles, les conditions externes (épaisseur du film, puissance d'irradiation, température, solvant d'étalement) et la structure du polymère (distribution des masses moléculaires, la masse moléculaire moyenne, la distribution des chromophores sur la chaîne principale) étant fixées.

Cette "loi" est vérifiée dans notre cas, comme l'indique la figure 39 ci-dessous présentant les variations de la photosensibilité S en fonction du carré du taux de fonctionnalisation. On note que cette variation est linéaire dans les deux cas avec une pente plus élevée pour les PVAm.CA sous forme acide exprimant leur forte photosensibilité.

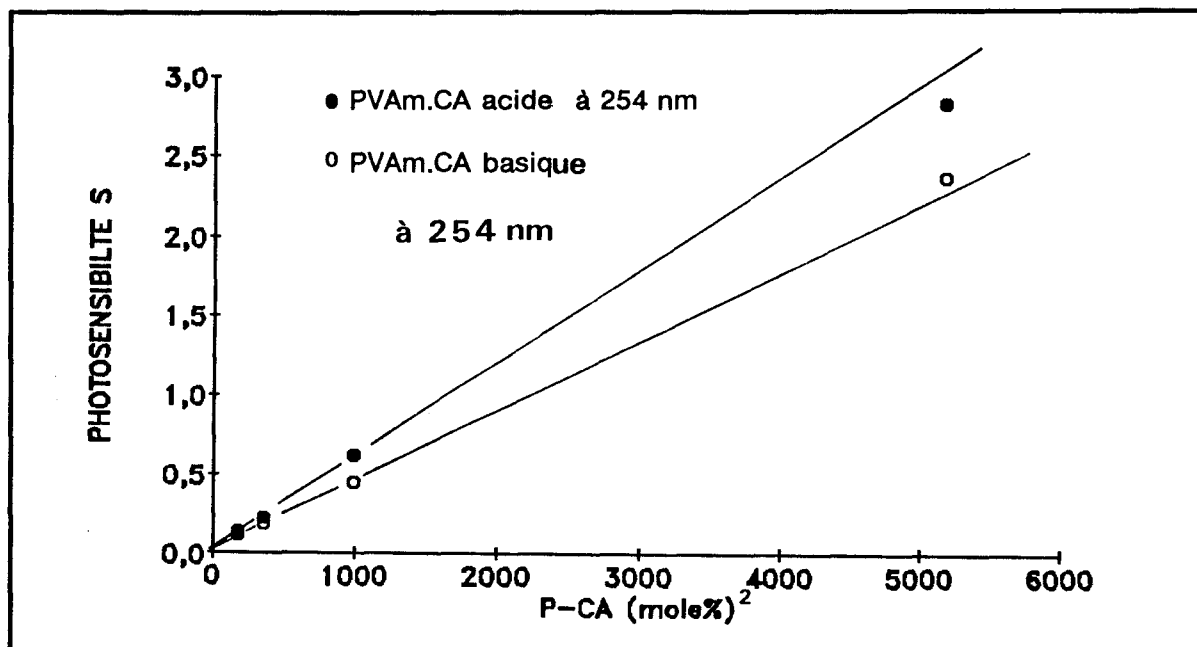


Figure 39 : Courbes représentant l'évolution de la photosensibilité en fonction du carré du pourcentage de motifs photosensibles dans les PVAm.CA

Montage d'Irradiation I :

Nous ne disposons pas de mesures précises de l'intensité lumineuse émise par la lampe HANOVIA. Les mesures de la grandeur S avec les polymères PVAm.CA ne sont par conséquent pas possibles.

On peut toutefois comparer les temps d'irradiation nécessaires à l'insolubilisation complète d'un cm² du film du polymère obtenu dans les mêmes conditions par les deux montages, (I) en lumière polychromatique avec la lampe HANOVIA, et (II) en lumière monochromatique à 254 nm.

On remarque dans le tableau 19 qu'ils sont beaucoup plus courts dans le cas de la lampe HANOVIA.

PVAm.CA sous forme acide

PVAm.CA n°	r	t (s)	P-CA (mole%)
11	0,25	7	13,22
12	0,30	5	19,10
13	0,50	2	31,37
15	1,25	1	71,98

PVAm.CA sous forme basique

PVAm.CA n°	r	t (s)	P-CA (mole%)
11	0,25	7	13,76
12	0,30	6	18,89
13	0,50	4	30,11
15	1,00	1,5	68,93

Tableau 19 : Résultats du test de photosensibilité effectué sur les PVAm.CA en lumière polychromatique (lampe HANOVIA)

DEUXIEME METHODE

IV.2. ETUDE CINETIQUE PAR SPECTROSCOPIE U.V

L'étude cinétique de la photoréactivité des polymères photoréticulables irradiés en solution ou à l'état solide (film mince) peut être effectuée par deux méthodes spectroscopiques différentes : les spectroscopies infra-rouge et ultra-violette.

Les deux méthodes sont basées sur le même principe :

- par spectroscopie I.R. on observe l'évolution (diminution) de la bande correspondant à la fonction susceptible de donner lieu à la réticulation ;

- par spectroscopie U.V. on suit la disparition de la bande d'absorption due à la photodimérisation des chromophores portés par le polymère.

L'irradiation a été effectuée sur des films minces de polymère afin de comparer les résultats à ceux obtenus à partir de la méthode du test "photoresist".

En raison des problèmes de solubilité des polymères fonctionnalisés (milieu hydro-organique), il nous était difficile d'utiliser la méthode faisant appel à la spectroscopie I.R. En effet, les supports en sel à notre disposition (NaCl ou KBr) sur lesquels on peut étaler la solution du polymère photosensible se dissolvent à la surface à cause de la présence d'eau. Le suivi de la photoréticulation du film de polymère par spectroscopie U.V. est possible en utilisant une lame de quartz ; le support est insoluble et transparent à la lumière U.V.

IV.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES

Pour réaliser cette étude il est nécessaire de réunir certaines conditions opératoires. La plus importante d'entre elles est que la photodimérisation doit être effectuée sans effet de gradient de photoexcitation à travers l'épaisseur du film à irradier. Cela veut dire que l'épaisseur du film doit être suffisamment mince (densité optique (DO) inférieures à 0,1) afin de minimiser cet effet. Le rapport des intensités lumineuses absorbées de la première à la dernière tranche par 5 % d'épaisseur de l'échantillon au maximum d'absorption est $n = \exp(-2,303 \cdot 0,95 \cdot DO)$. Pour chaque échantillon, la densité optique du film doit être nettement inférieure à 0,1. Les irradiations doivent en outre être effectuées à température ambiante (18-20°C) pour éviter une éventuelle réaction thermique des groupements photosensibles (123). La plaque de quartz doit être centrée et maintenue à la même distance de la source d'irradiation. Enfin, l'échantillon doit être soumis à une puissance constante au cours du temps tout au long de l'irradiation.

IV.2.2. APPAREILLAGE D'IRRADIATION U.V.

Le montage d'irradiation utilisé est identique au montage II décrit à la page.107.et présenté sur la figure 35.

IV 2.3. DEPOT DU FILM DE POLYMERE

De la solution préalablement préparée en dissolvant une quantité de polymère dans un mélange (THF, H₂O) suivant les taux de fonctionnalisation, nous prélevons une ou deux gouttes que l'on étale régulièrement sur la lame de quartz suprasil. La solution est séchée à l'air libre pour laisser une couche de polymère très mince et uniforme. L'épaisseur du film est ajustée pour avoir une densité optique comprise entre 0,06 et 0,1 en diluant ou en concentrant la solution mère.

IV.2.4 ETUDES REALISEES

IV.2.4.1. Polymère et source utilisés

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux méthodes, "test photoresist" et étude cinétique par U.V, nous avons repris les mêmes polymères PVAm.CA 11, 12, 13 et 15 contenant respectivement 13, 19, 31.5 et 72 % en mole de groupement cinnamoylé.

L'irradiation a été faite sur les copolymères contenant des amines chlorhydratées ou des amines libres avec des lampes émettant une lumière monochromatique à 254 nm.

IV 1.4.2 Principe

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

IV 2.4.3 Allure des courbes

A titre d'exemple nous avons présenté sur la figure 40 les spectres relevés au cours du temps d'irradiation pour le polymère PVAm.CA13 sous forme acide.

$$D = f(\lambda \text{ nm})$$

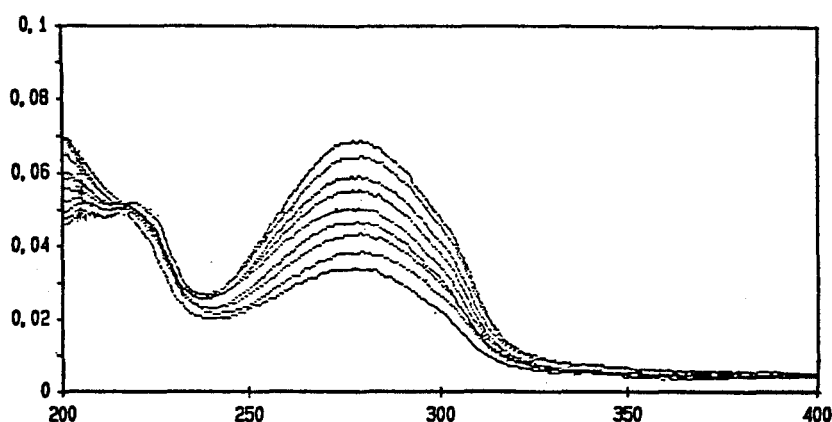


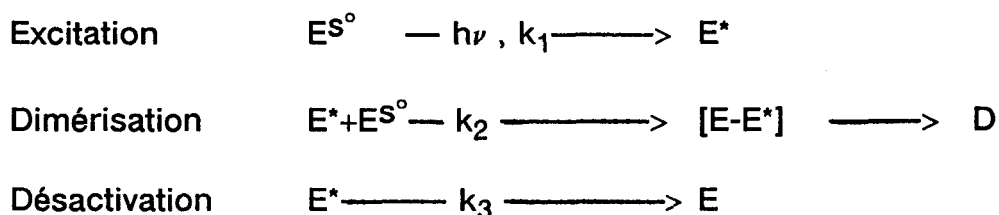
Figure 40: Evolution des spectres U.V. sous irradiation en film mince du PVAm.CA13 sous forme acide

L'examen de ces spectres ne montre pas de glissement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde qui demeurent tout au long de l'irradiation à 278 nm. On remarque aussi l'absence de points isobestiques pendant l'irradiation.

IV 2.4.4. Traitement cinétique

C. AZUMA (124) a étudié la photoréactivité des polydiènes contenant des groupements cinnamates pendants et a proposé un schéma cinétique simplifié. Par analogie avec les polycinnamates de vinyle il a jugé la réaction de photoisomérisation négligeable, et a considéré uniquement la réaction de photodimérisation dont la vitesse serait contrôlée par la probabilité de rencontre entre l'espèce photoexcitée et un groupement cinnamate à l'état fondamental. .

- Schéma cinétique proposé par C. AZUMA :



E et D sont respectivement l'espèce trans restante et le dimère formé.

De l'état stationnaire de l'espèce excitée on déduit :

$$[E^*] = k_1 [E] / (k_2 [E] + k_3)$$

Le traitement de ce modèle conduit à une cinétique apparente exprimée par :

$$-V = k I_0 [E]^2 \quad \text{si } DO \ll 1$$

$$-V = k I_0 [E] \quad \text{si } DO \gg 1$$

Le traitement cinétique des résultats expérimentaux par la méthode graphique classique tend à impliquer un ordre global apparent très supérieur à 2.

On est donc amené à reconsidérer le schéma trop simple d'AZUMA.

L'enregistrement des spectres U.V. à des temps croissants obtenus en irradiant le modèle N-isopropyl, cinnamamide en solution à concentration très faible (31 μ .moles/l) est présenté sur la figure 41.

On note la présence d'un point isobestique à 247 nm et aussi un épaulement progressif des maximums d'absorption vers les courtes longueurs d'onde dus à la présence d'un équilibre dynamique d'isomérisation cis-trans.

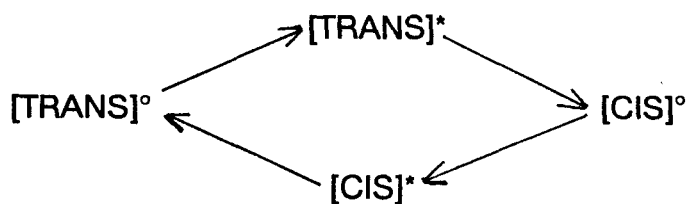
La solution très diluée en chromophores élimine ou diminue très fortement toute probabilité de rencontre de ces derniers pour provoquer une dimérisation (121,122).



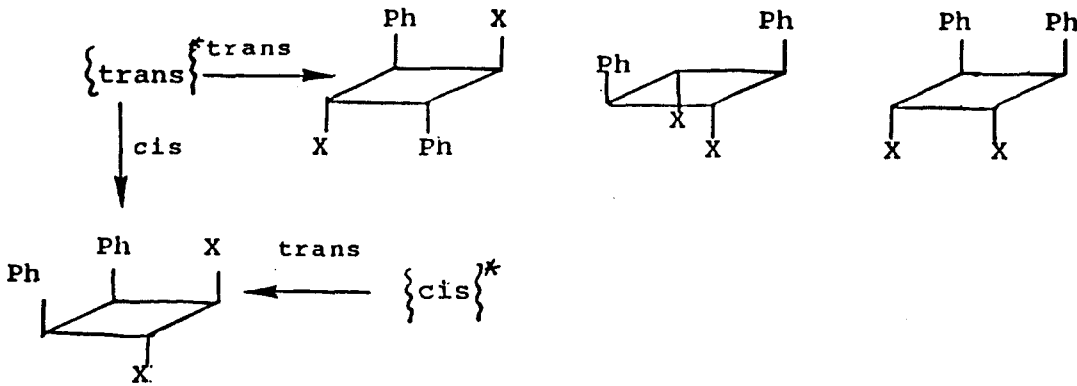
Figure 41 : Evolution des spectres U.V. sous irradiation en solution diluée du modèle N-isopropyl, cinnamamide

Nous avons donc supposé au cours de l'irradiation du polymère en couche mince à l'état solide la présence de deux mécanismes concurrents :

- l'isomérisation cis-trans :



- La photodimérisation des chromophores se produit entre deux entités cinnamiques, l'une excitée et l'autre à l'état fondamental. Elle se produit quand les conditions de proximité sous certaines conformations géométriques sont vérifiées.



Etant donné ce comportement des groupes cinnamiques avec lesquels se produisent simultanément des réactions d'isomérisation et de dimérisation, l'exploitation des spectres U.V. ne peut se faire de manière classique à une seule longueur d'onde.

Mais d'après des études antérieures similaires faites sur des polycinnamates de vinyle (86), il est possible de déterminer à partir des densités optiques relevées en fonction du temps d'irradiation au maximum d'absorption ($\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$) et au point isobestique ($\lambda_{\text{isob}} = 247 \text{ nm}$) les concentrations des différentes espèces présentes dans l'échantillon : (E) trans ; (Z) cis ; (D) dimères.

Les relations qui nous ont permis de déterminer ces concentrations sont les suivantes :

$$C_E/C_{E,0} = \epsilon_E/\epsilon_E - \epsilon_Z [D_1/D_1^\circ - (\epsilon_Z/\epsilon_E^x D_2/D_2^\circ)]$$

$$C_Z/C_{E,0} = \epsilon_E/\epsilon_E - \epsilon_Z [D_2/D_2^\circ - D_1/D_1^\circ]$$

$$2(C_D/C_{E,0}) = 1 - D_2/D_2^\circ$$

avec :

C_E = concentration en forme trans du groupe photosensible

C_Z = concentration en forme cis du groupe photosensible

C_D = concentration en forme dimérisée du groupe photosensible

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

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

D_1 = densité optique mesurée à 278 nm

D_2 = densité optique mesurée à 278 nm

° = indice lié à l'état initial.

Ne disposant pas de la valeur de ε_C pour le N-isopryl, cinnamamide, nous avons pris comme valeur celle qui donnerait les mêmes rapports $\varepsilon_E/\varepsilon_E - \varepsilon_Z$ et $\varepsilon_Z/\varepsilon_E$ que celle proposée par Y. Shindo (121) pour le cinnamate d'éthyle. Il a pris pour valeur des ε_E et ε_Z respectivement $2,1 \times 10^4$ et $9,3 \times 10^3$ l mole⁻¹ cm⁻¹.

Pour le trans-cinnamamide le coefficient d'absorption molaire est ε_E : 24 500 l mole cm⁻¹ nous avons pris le cis-cinnamamide un $\varepsilon_Z = 10 900$ l mole⁻¹ cm⁻¹.

IV.2.4.5 Résultats et commentaires

PVAm sous forme acide

L'examen des courbes de la figure 42 représentant l'évolution des différentes espèces présentes dans la matrice solide au cours de l'irradiation nous permet de faire les remarques suivantes :

Pendant les 20-25 premières secondes d'irradiation des PVAm.CA11 et 12 c'est surtout la réaction d'isomérisation qui est dominante. Celle-ci atteint rapidement un équilibre entre les deux espèces cis et trans. La dimérisation évolue progressivement en croissant au cours du temps. On remarque que la dimérisation du PVAm.CA12 demeure plus importante que celle du PVAmCA11 pour des temps identiques tout au long de l'irradiation.

Pour les PVAm.CA13 et 15 ayant des taux de fonctionnalisation plus importants, on constate que la dimérisation est devenue compétitive avec l'isomérisation et dans les deux cas dépasse celle-ci quand l'équilibre cis-

trans est atteint. La valeur limite de dimérisation atteinte pour PVAm.CA15 est de 45%.

Nous pouvons expliquer cela par la simple raison que les taux de fonctionnalisation croissants de PVAm11 à 15 font en sorte qu'un chromophore trans se trouvant à l'état excité suite à une absorption de photons a plus de chance d'être voisin d'un autre du même type à l'état fondamental pour provoquer une cyclisation [2+2]. Quand le taux de fonctionnalisation baisse par conséquent le nombre de chromophores dans la matrice baisse aussi et on se trouve donc dans un cas comparable à une solution diluée où l'isomérisation cis-trans est dominante.

On conclut donc que plus le taux de dimérisation final augmente avec le taux de fonctionnalisation initial. Les taux de dimérisations atteints aux 20 premières secondes pour les quatre polymères ayant les taux de fonctionnalisation croissants 13, 19, 31 et 72 % sont respectivement 9, 13, 16 et 20%.

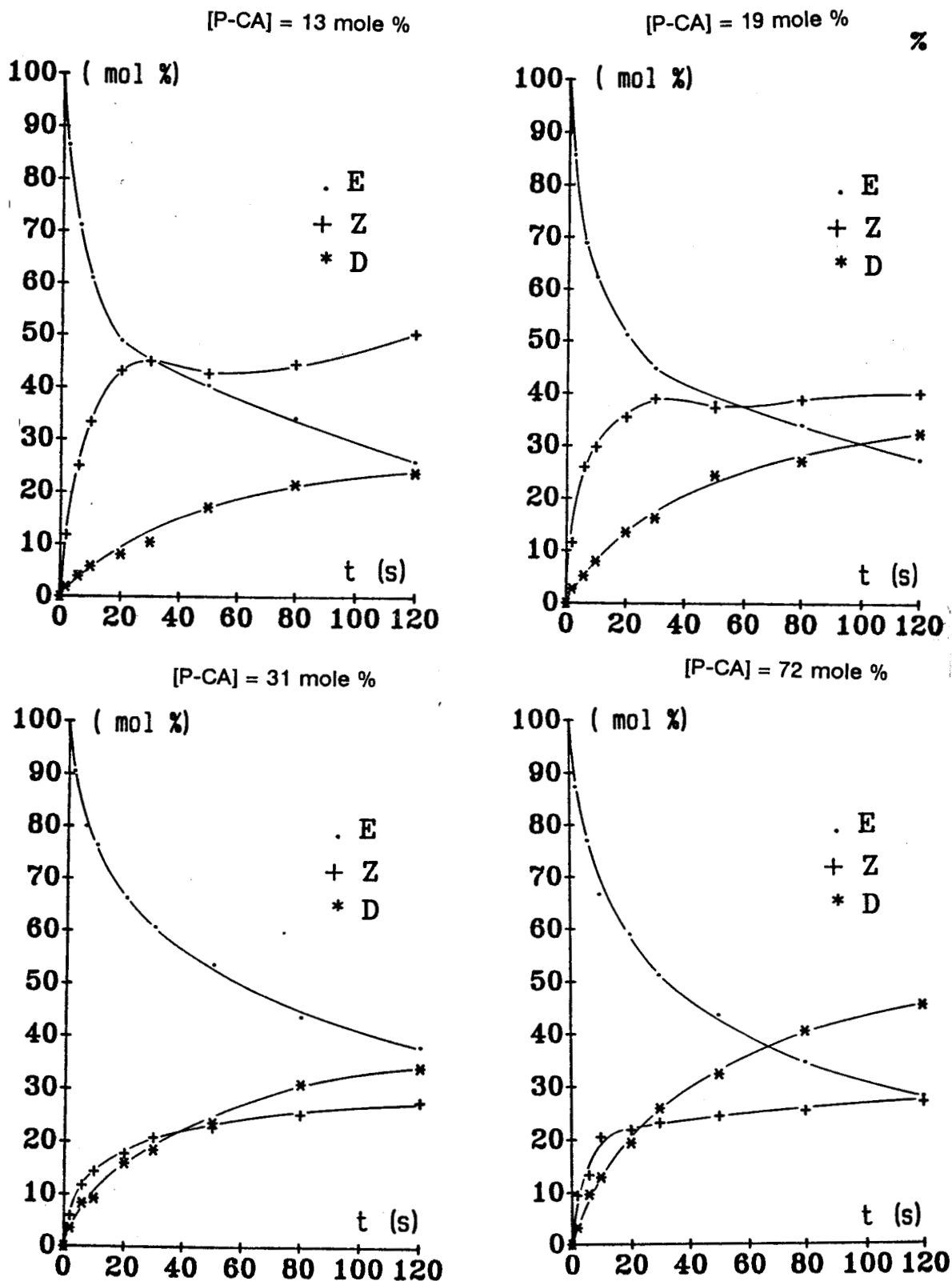


Figure 42 : Variation des concentrations des isomères cis (Z), trans (E) et du dimère (D) sous irradiation des PVAm.CA sous forme acide en fonction du temps

PVAm sous forme basique

L'examen des courbes représentant les variations de la fraction molaire des espèces trans (E), cis (Z), et du dimère (D) obtenues après calcul que nous avons présentées dans la figure 43 nous montre que dans le cas des PVAm.CA sous forme basique la réaction d'isomérisation reste dominante pendant tout le temps d'irradiation quel que soit le taux de fonctionnalisation initial. Il est à noter que, de même que pour les PVAm.CA sous forme acide, l'équilibre d'isomérisation cis-trans est rapidement atteint. Le taux de dimérisation, tout en restant inférieur à celui de l'isomérisation, augmente avec le taux de fonctionnalisation. Pour le PVAm.CA15, où le taux de fonctionnalisation est très élevé, il dépasse le taux d'isomérisation vers 60 secondes. Pour chaque polymère, le taux de dimérisation reste inférieur à celui obtenu quand il est irradié dans les mêmes conditions sous forme acide.

Nous pouvons expliquer cette différence de réactivité des polymères sous forme acide ou basique, dans les mêmes conditions d'irradiation pour la raison suivante :

Le polymère sous forme acide présente des molécules chargées à proximité de la chaîne principale. On peut imaginer que ces charges induisent un effet de matrice ayant pour conséquence l'extension des chaînes chargées et une meilleure régularité de l'arrangement relatif de chaînes entremêlées.

Ces résultats expliquent la différence de photosensibilité observée pour les mêmes polymères au cours de l'étude par "Test Photoresist".

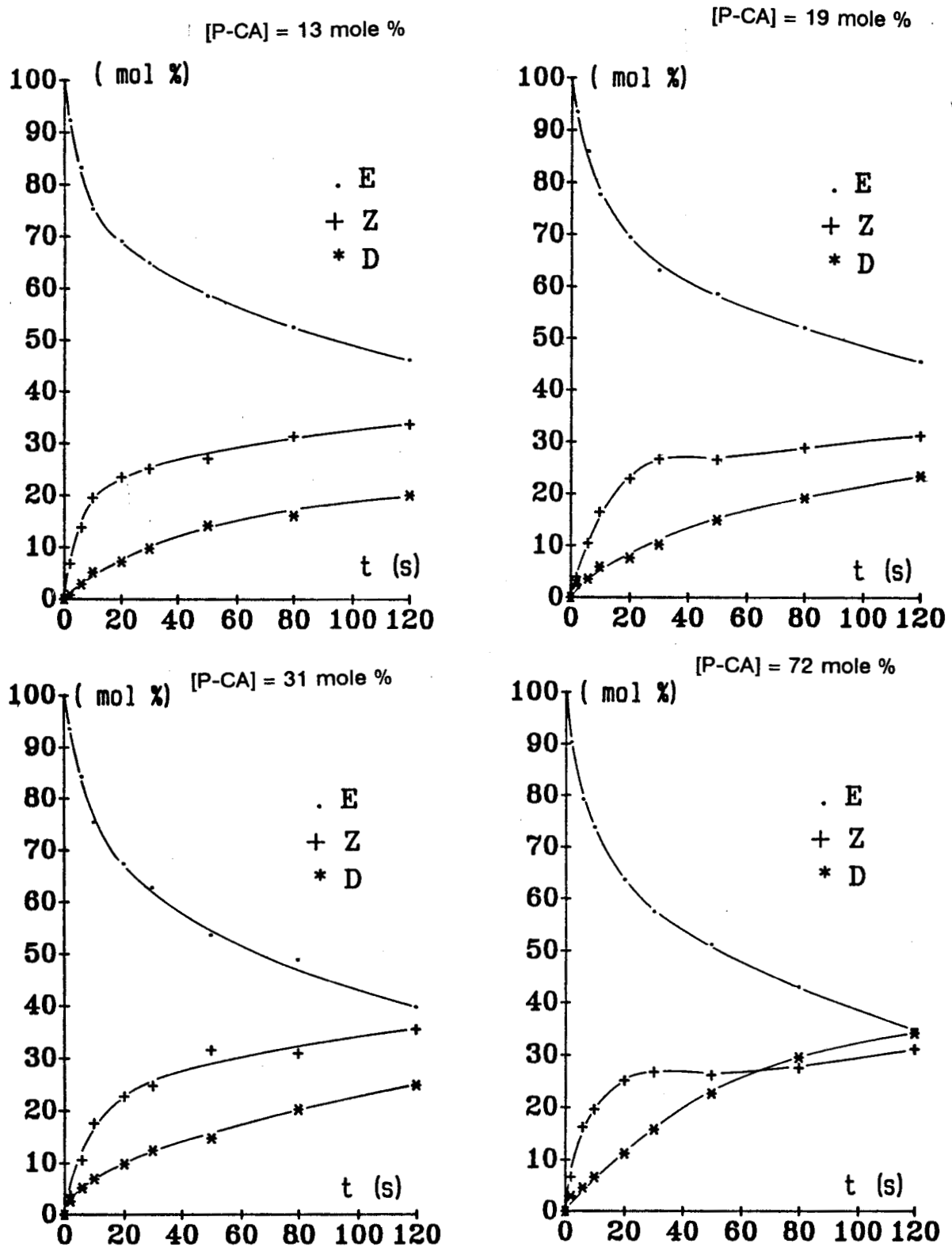


Figure 43 : Variation des concentrations des isomères cis (z), trans (E) et du dimère (D) sous irradiation des PVAm.CA sous forme basique en fonction du temps

CONCLUSION

L'étude photochimique des polymères fonctionnalisés a permis de montrer que les deux types de polymères obtenus, fonctionnalisés par des groupements cinnamiques ou benzoyl-2 benzoïques, réticulent efficacement avec une photosensibilité S relativement élevée.

La différence de photoréactivité constatée pour les PVAm.CA contenant des motifs ioniques (amine chlorhydratée), plus réactifs que sous forme neutre (amine libre), a été expliquée par les répulsions électrostatiques des charges présentes sur la chaîne du polymère influant sur la disposition relative des chaînes au sein du film sec du polymère.

Les polymères PVAm.BBA présentent une meilleure photosensibilité que leurs analogues PVAm.CA. La réticulation assurée par un processus radicalaire est sans doute moins exigeante en termes de répartition et de disposition relative des chromophores que la dimérisation de type [2+2] qui exige la rencontre de deux groupes semblables dans une configuration précise.

Le greffage du groupement benzoyl-2 benzoïque est également intéressant pour d'autres applications. Les polymères PVAm.BBA obtenus peuvent être à l'origine de radicaux capables d'amorcer la polymérisation de molécules, de type acrylique. Les nombreuses fonctions amines présentes sur le polymère porteur de chromophores permet d'envisager des systèmes hydrosolubles très efficaces en milieu homogène ou en émulsion.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons au cours de ce travail, cherché dans un premier temps à synthétiser la poly(vinylamine) par la modification d'HOFMANN et dans un deuxième temps à fonctionnaliser les poly(vinylamine)s obtenus par des groupements photoréticulables pendants.

Nous avons synthétisé des polymères contenant jusqu'à 95% en moles d'amines et nous avons mis en évidence les réactions secondaires très minoritaires accompagnant la modification d'HOFMANN.

L'étude de la viscosité en solution des polymères modifiés montre qu'ils n'ont pas subi de ruptures de chaînes importantes.

Les poly(vinylamine)s obtenues ont été fonctionnalisées par des groupements cinnamiques et des groupements benzoyl-2 benzoïques.

La méthode que nous avons utilisée pour la fonctionnalisation des poly(vinylamine)s obtenues s'est révélée satisfaisante et nous a permis d'obtenir des polymères photosensibles organo-hydrosolubles à fort taux de modification.

La photoréactivité des polymères photosensibles préparés a été étudiée par deux méthodes parallèles :

- méthode type "photoresist" ;
- méthode cinétique par spectroscopie U.V.

Il s'est avéré après les deux études que :

- les copolymères photosensibles fonctionnalisés par le benzoyl-2 benzoïque sont plus photosensibles que les polymères fonctionnalisés par des groupements cinnamiques quand ils sont irradiés à 254 nm ;

- les polymères photosensibles fonctionnalisés par des groupements cinnamiques sont plus photosensibles quand ils sont sous forme acide (contenant des amines chlorhydratées) que lorsqu'ils sont sous forme basique (contenant des amines libres). Un effet de matrice dû à l'organisation induite par les chaînes ionisées est probablement à l'origine de cette meilleure réactivité.

ANNEXE**SYNTHESE DU POLY(ACRYLAMIDE) (PAA₁)**

Le monomère a été purifié deux fois par recristallisation dans de l'acétate d'éthyle et séché à 60° C.

Point de fusion : Th : 84-84,5°C

Pr : 84°C

Dans un tricol muni d'un agitateur, d'une arrivée d'azote et d'un thermomètre, un litre de solution (10 g d'acrylamide # 0,14 moles, et 10 ml d'isopropanol # 0,26 moles) est porté à 65°C sous agitation et sous atmosphère d'azote.

Après une heure de dégazage l'amorceur (1 g de Na₂S₂O₈ dissous dans un minimum d'eau (5ml)) est rajouté au mélange dont la viscosité augmente peu après. Au bout d'une heure, le polymère est précipité dans du méthanol, redissous dans l'eau pour une bonne homogénéisation et précipité à nouveau pour une élimination totale du monomère qui n'a pas réagi.

- Rendement en masse moyen : 70 %

SYNTHESE DE LA POLY(VINYLAMINE) PVAm8

Dans un réacteur à double paroi thermostaté (-10°C), muni d'un agitateur mécanique, on introduit l'hypochlorite de sodium 1,54 M (164ml) et la soude 15 M (20ml).

La solution stock de poly(acrylamide) à 6,8 g/l dans l'eau (294 ml soit 20 g de PAA) est refroidie à 0°C puis on l'ajoute au mélange qu'on laisse tourner sous forte agitation pendant 90 mn.

Ce temps écoulé, une solution de soude 11 M (640 ml) refroidie à la même température à (-10°C) est ajoutée à la solution. On laisse la réaction se poursuivre 30 mn à -10 °C puis 17 heures à 0°C.

Récupération du polymère :

En fin de réaction le polymère est précipité une première fois dans du méthanol pour éliminer un maximum de soude. Il est par la suite redissous petit à petit dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (pH #2). La dissolution est accompagnée d'un fort dégagement de CO₂. Le pH est ramené à cette valeur chaque fois qu'il est nécessaire. Une fois la dissolution achevée, le polymère est précipité de nouveau mais dans un mélange (50-50) méthanol-acétone. Après filtration et lavage sur verre fritté, le polymère est séché sous vide à température ambiante en présence de P₂O₅.

- Rendement en masse moyen : 80 %

SYNTHESE DU BUTYLCARBAMATE DE SODIUM

Dans un tube à essai on mélange 0,3 ml de solution de soude (11,8 M) et 1 ml de D₂O. Sur ce mélange, et sous agitation, on additionne 0,12 ml d'isocyanate de butyle goutte à goutte. Après 20 minutes de réaction à 20°C, et ajout de deux gouttes de dioxanne, le mélange est transvasé dans un tube à R.M.N ¹³C.

SPECTRE DE LA R.M.N. DU CARBONE 13 INDIQUANT LE PASSAGE DE L'ISOCYANATE DE n-BUTYLE à LA BUTYLAMINE

La figure 16 représente le passage de l'isocyanate de n-butyle au n-butylcarbamate de sodium par l'action de la soude. La figure 17 montre le passage du n-butylcarbamate de sodium à la n-butylamine par l'action successive de l'acide chlorhydrique et de la soude.

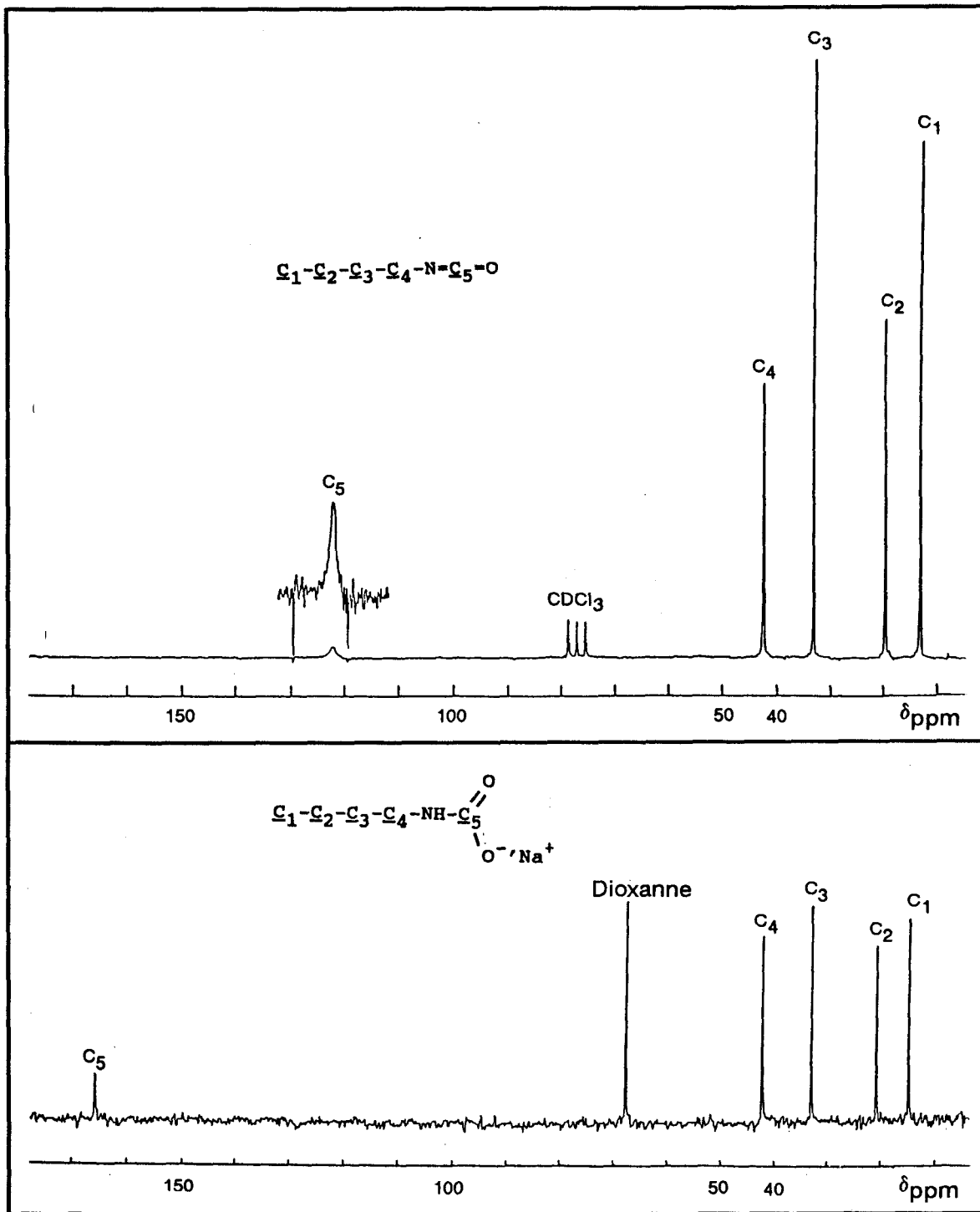


Figure 16 : Spectres de la R.M.N. ^{13}C du n-butylisocyanate et du n-butylcarbamate de sodium

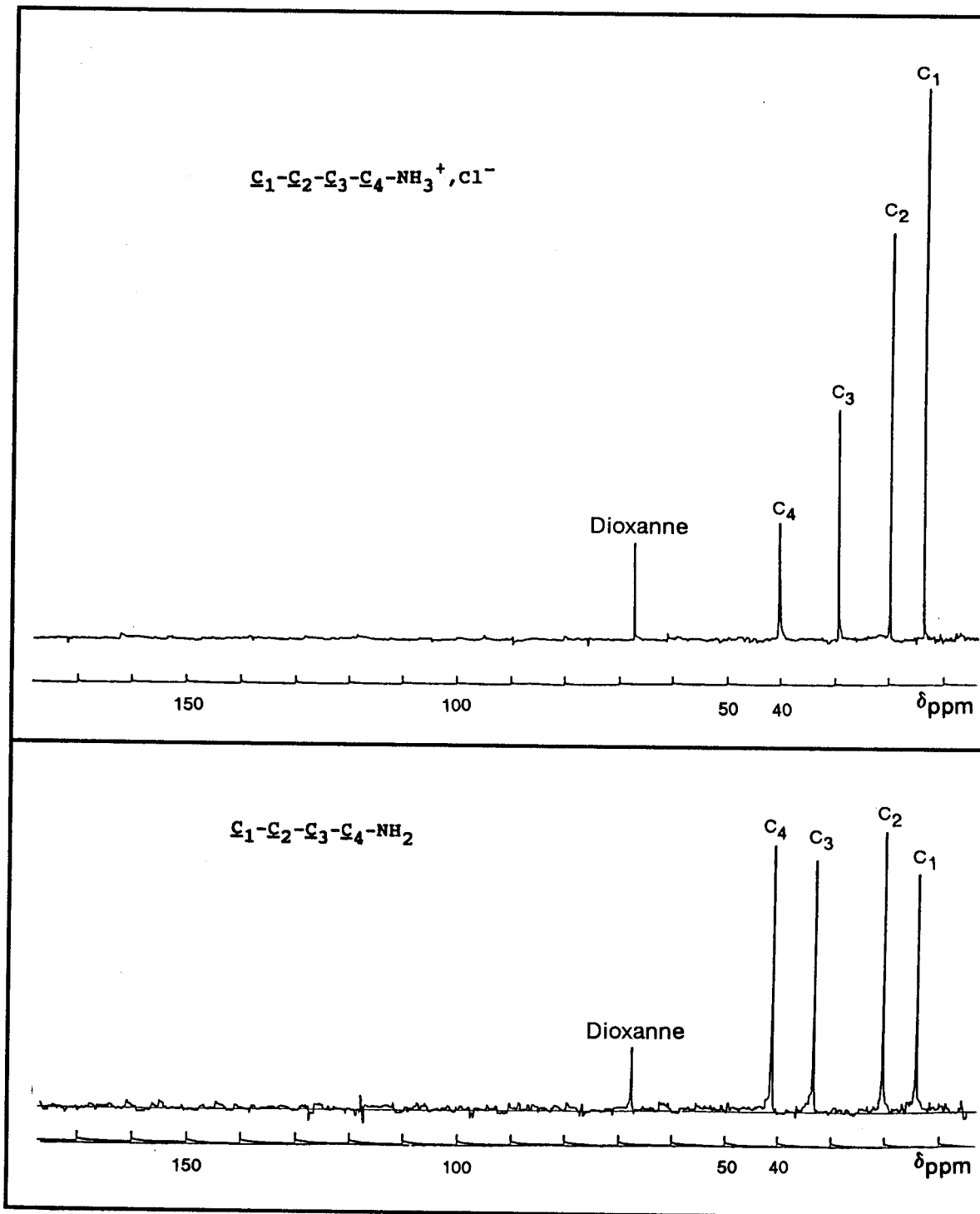
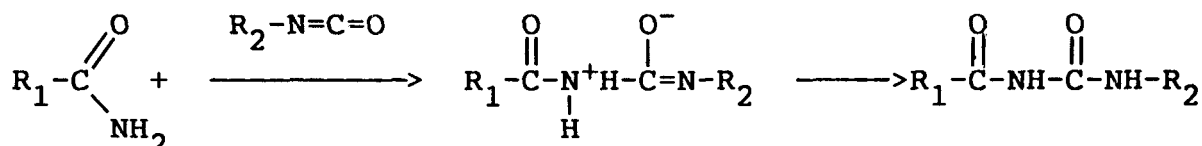


Figure 17 : Spectres de la R.M.N. ^{13}C du n-butylamine chlorhydratée et libre

SYNTHESE DE LA N-BUTYROYL, N'-BUTYLUREE

a) Schéma réactionnel



R1 = isopropyl- R2 = n-butyl-

b) Mode opératoire

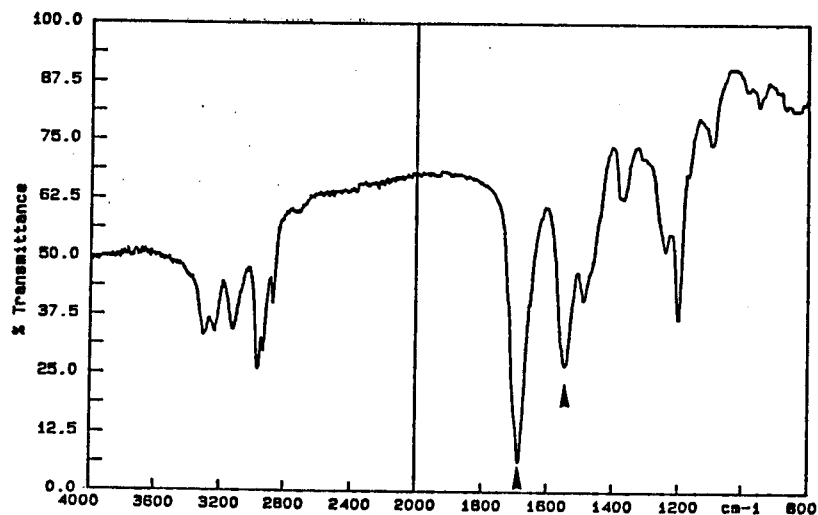
Sous agitation 45,9 m.mole (4g) de l'amide butyrique sont introduits dans un ballon contenant 25 ml de toluène sec et thermostaté à 112°C. Quand la totalité de l'amide est dissoute, un défaut d'isocyanate de butyle 32,1 m.mole (3,62 ml) est additionné au mélange. On surmonte le ballon d'un réfrigérant et d'un piège à humidité (CaCl₂) et on laisse réagir pendant 65 heures.

Ensuite, l'amide qui n'a pas réagi est précipité à froid et séparé du mélange par filtration, et le toluène par évaporation sous vide. Sur le produit brun et visqueux obtenu on rajoute 20 ml d'éthanol pour cristalliser à basse température la N-butyroyl, N'-butylurée.

Rendement	16 %
Point de fusion	32,5-33°C

c) Spectroscopie I.R.

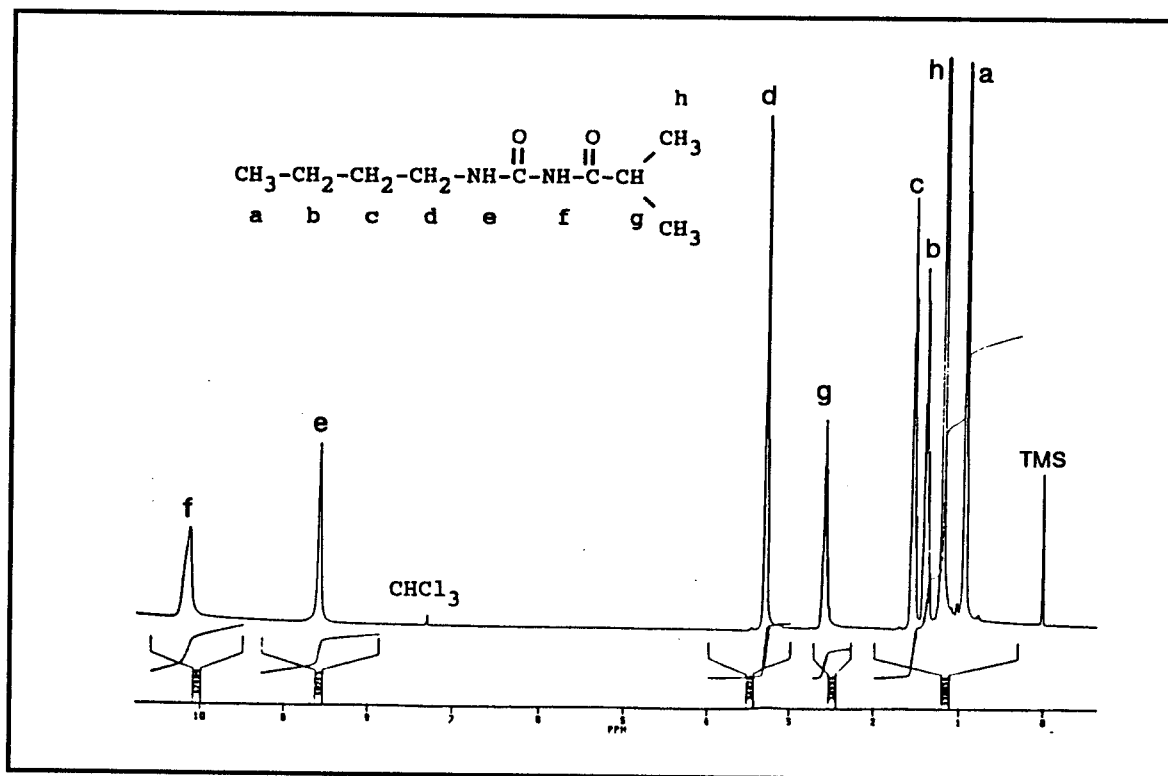
Sur le spectre I.R. de la N-iso-butyroyl, N'-n-butylurée qui suit on constate la présence de deux bandes intenses, l'une à 1700 cm⁻¹ et l'autre à 1550 cm⁻¹ correspondant respectivement à la vibration du carbonyle d'amide et de type urée.



Spectre R.I. du N-butyryl, N'-n-butylurée dans KBr

d) Spectroscopie R.M.N. ^1H

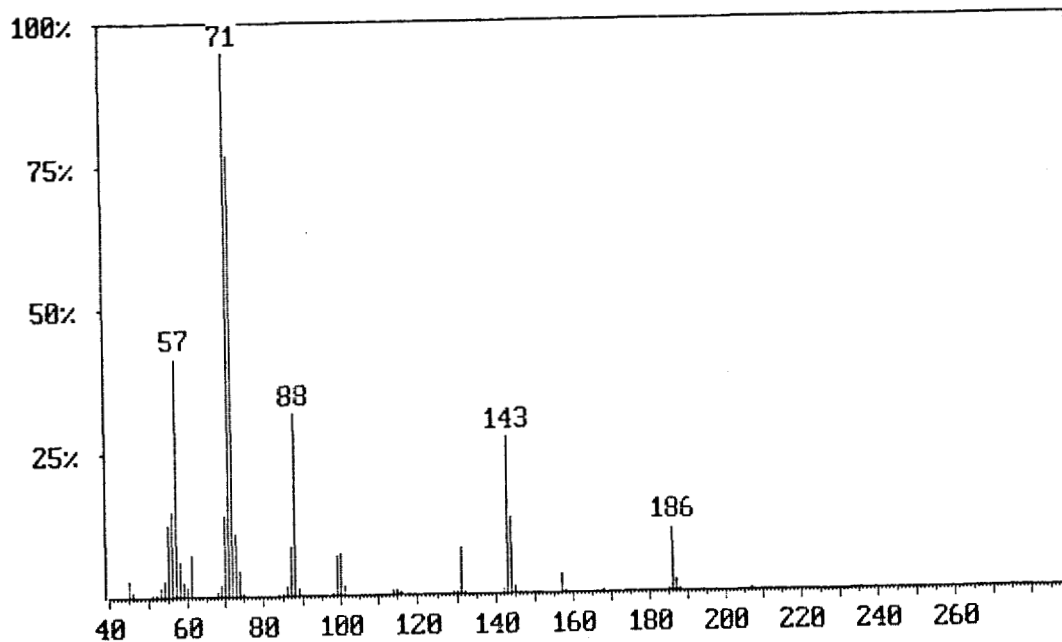
Le spectre présenté sur la figure ci-dessous nous confirme après dénombrement des pics présents le bon déroulement de la réaction.



Spectre de la R.M.N. ^1H du N-butyryl, N'-n-butylurée

e) Spectroscopie de masse

Sur le spectre de masse ci-dessous de la N-iso-butyroyl, N'-n-butylurée (186,25 g/mole) on constate la présence du pic correspondant à la masse attendue à 186.



Spectre de masse du N-butyroyl, N'-n-butylurée

f) Spectroscopie R.M.N. ^{13}C

Le spectre de la R.M.N. ^{13}C présenté sur la figure 20 est celui du N-butyroyl, N'-n-butylurée le nombre de pics présents correspond à celui attendu.

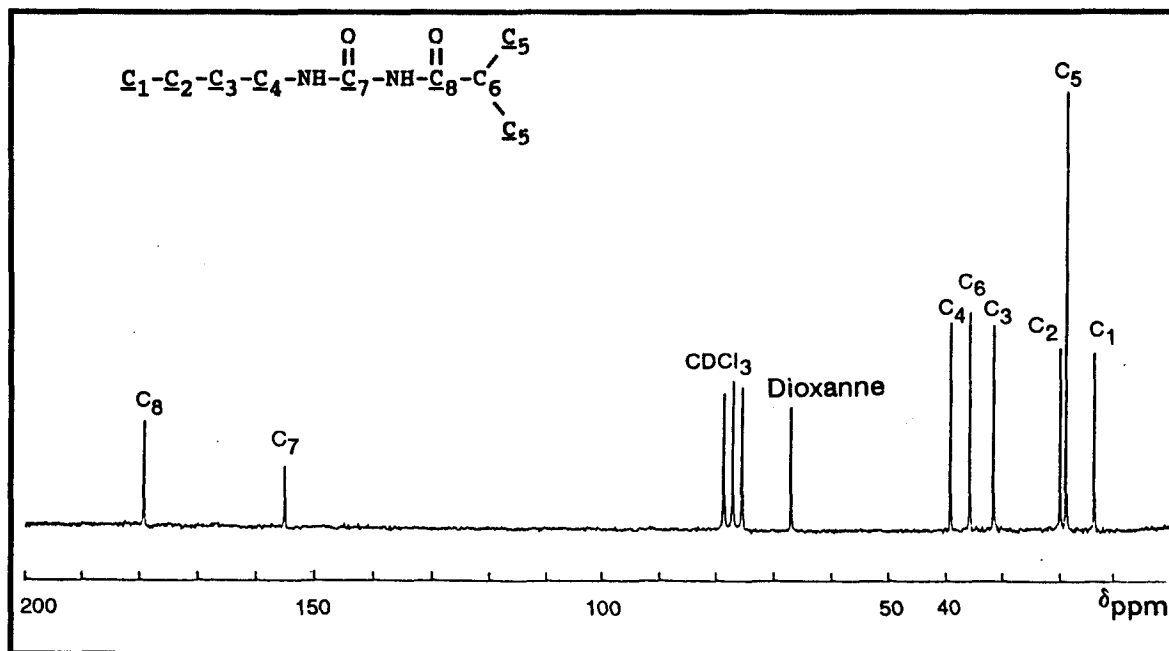
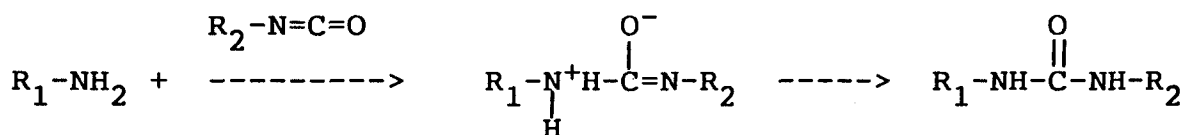


Figure 20 : Spectre de la R.M.N. ^{13}C du N-butyl, N'-n-butylurée

SYNTHÈSE DE LA N-n-BUTYL-N'-ISOPROPYLURÉE ET DE LA N,N'-DI-n-BUTYLURÉE

a) Schéma réactionnel



R_1 = isopropyl- ou n-butyl- R_2 = n-butyl-

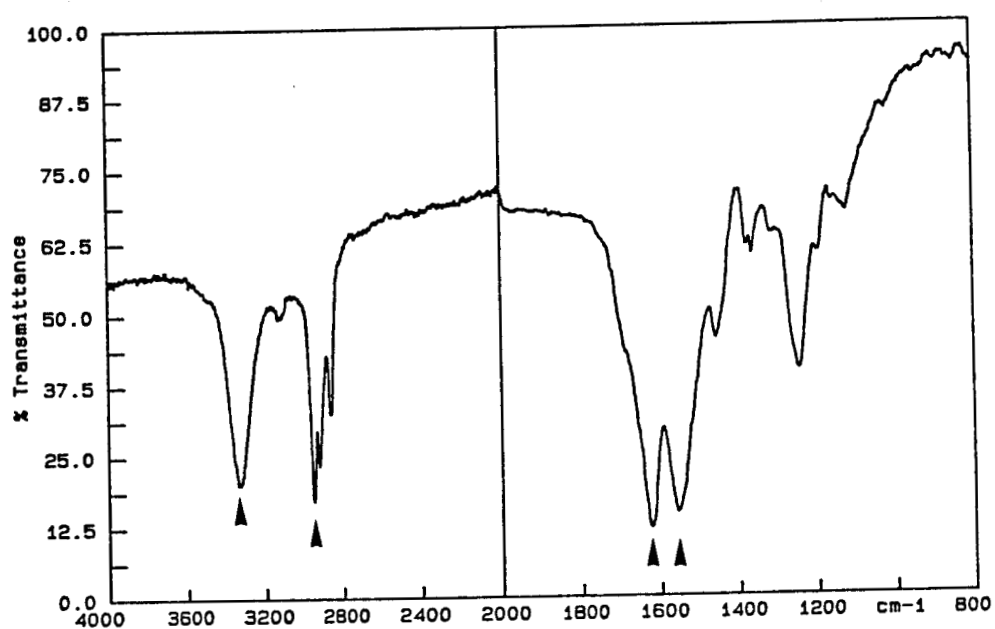
b) Mode opératoire

Nous nous limitons à la description du mode opératoire de l'une des deux urées : la N-n-butyl-N'-isopropylurée. Dans un ballon contenant 20 ml d'éther anhydre et 3,17 ml (33,8 m.mole) d'isopropylamine, on introduit sous agitation un défaut d'isocyanate de n-butyle (25 m.mole). La réaction est exothermique, quand la température se stabilise à l'ambiante l'éther est éliminé par évaporation. Le solide blanc obtenu est lavé par l'eau sur verre fritté et séché en présence de P_2O_5 .

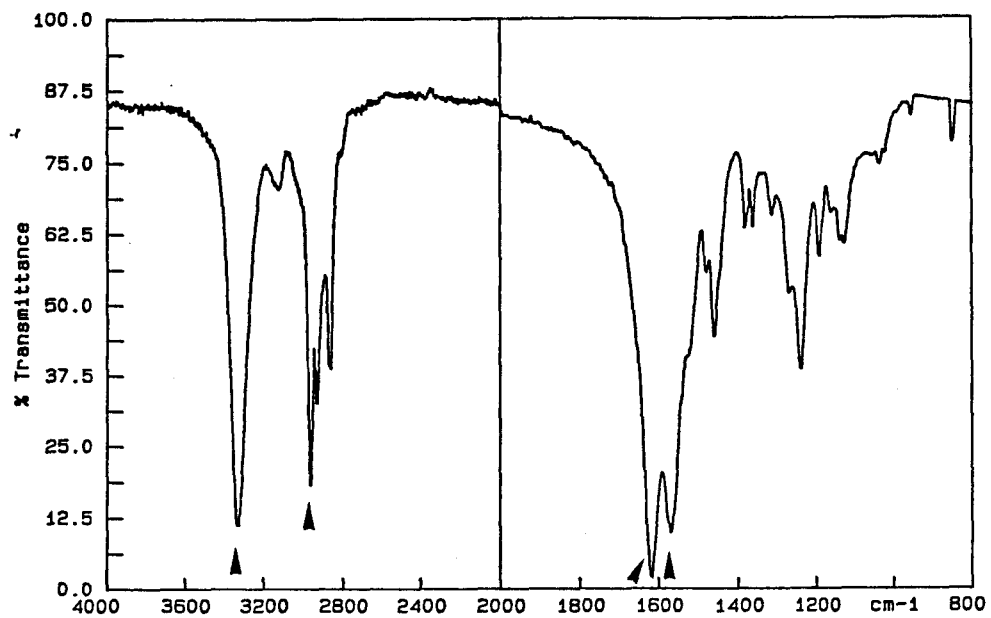
- La N-n-butyl-N'-isopropylurée : Rdt : 96,2 % Pt de fusion 74,5°C
- la N,N'-di-n-butylurée : Rdt : 91,12 % Pt de fusion 67°C

c) Spectroscopie I.R

Sur les deux spectres I.R. ci-dessous correspondant à la N,N'-di-n-butylurée et à la N-n-butyl, N'-isopropylurée on constate la présence d'une bande large et intense à 1650-1550 cm^{-1} due à la vibration du carbonyle et à 3330 et 2930 cm^{-1} dues à l'élongation de la liaison N-H.



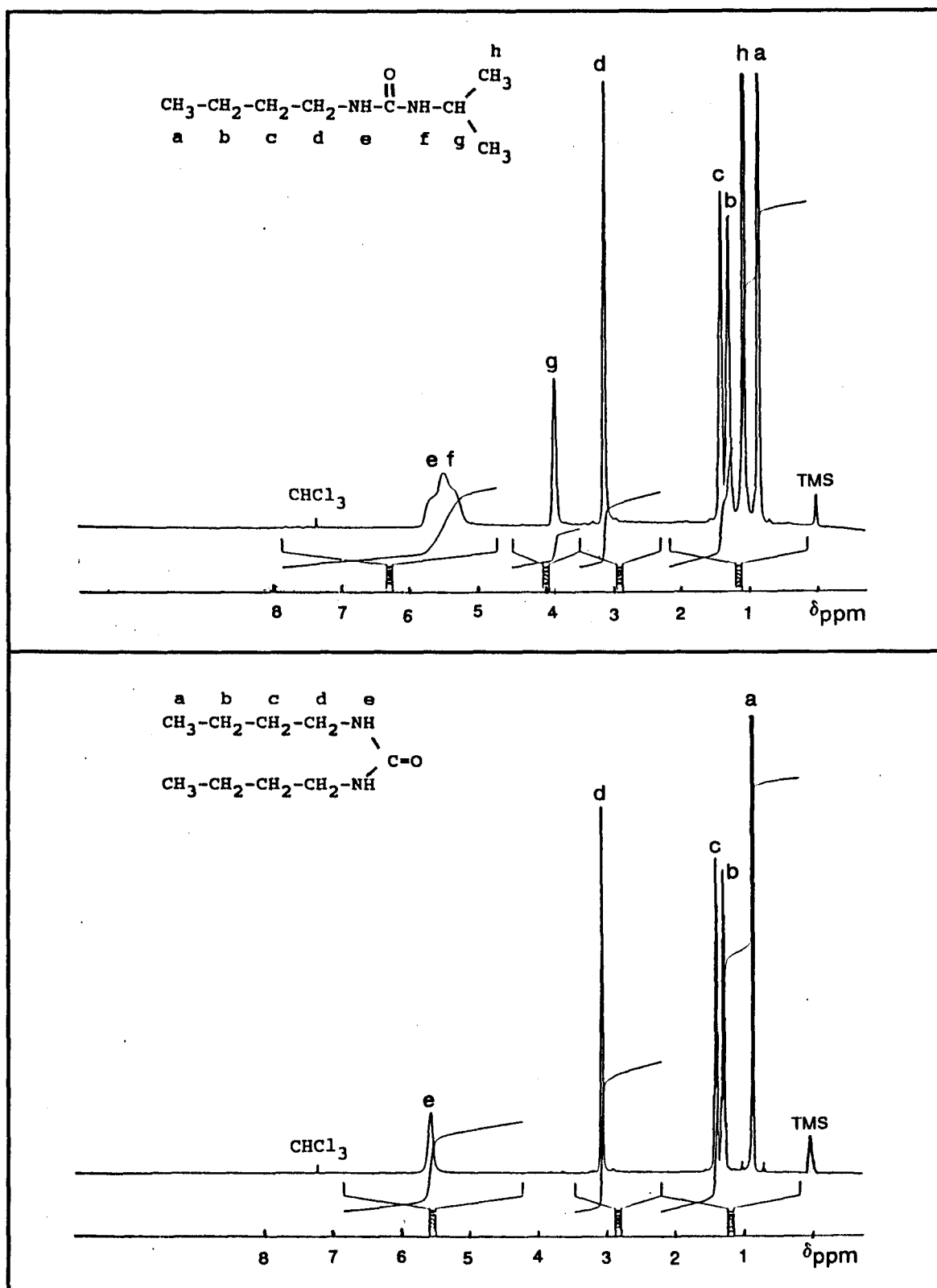
Spectre I.R. de la N,N'-di-n-butylurée



Spectre I.R. de la N-n-butyl-N'-isopropylurée

d) Spectroscopie R.M.N. ^1H

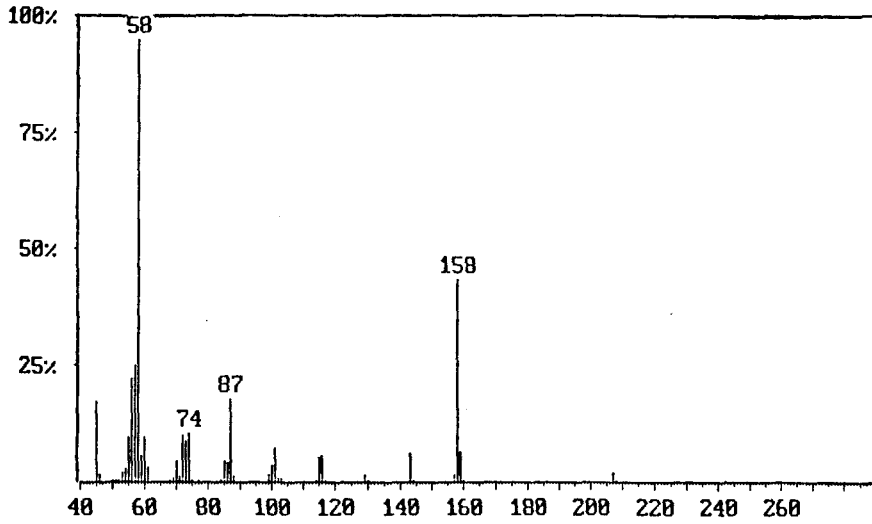
Les deux spectres de R.M.N. ^1H suivant correspondent à la N,N'-di-n-butylurée et à la N-n-butyl, N'-isopropylurée la présence de tous les massifs attendus montre le bon déroulement de la réaction.



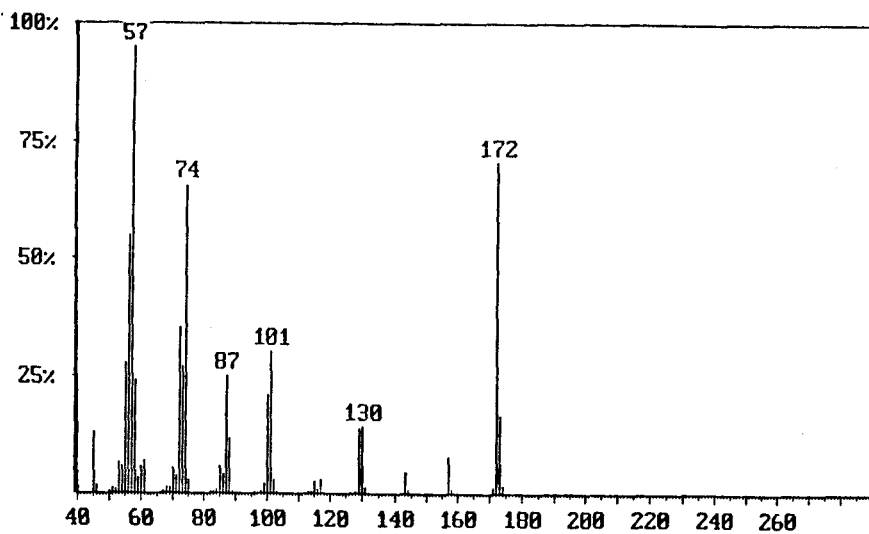
Spectres R.M.N. ^1H de la N-n-butyl-N'-isopropylurée et de la N,N'-di-n-butylurée

e) Spectroscopie de masse

Sur les deux spectres de masse suivant de la N-n-butyl, N'-isopropylurée (158,24 g/mole) et de la N,N'-di-n-butylurée (172,27 g/mole) on constate la présence des pics correspondant aux masses attendues à 172 et à 158.



Spectres de masse de la N-n-butyl-N'-isopropylurée et de la N,N'-di-n-butylurée



Spectres de masse de la N-n-butyl-N'-isopropylurée et de la N,N'-di-n-butylurée

f) Spectroscopie R.M.N. ^{13}C

Les deux spectres de R.M.N. ^{13}C présentés à la page suivante correspondent à la N,N'-di-n-butylurée et à la N-n-butyl, N'-isopropylurée.

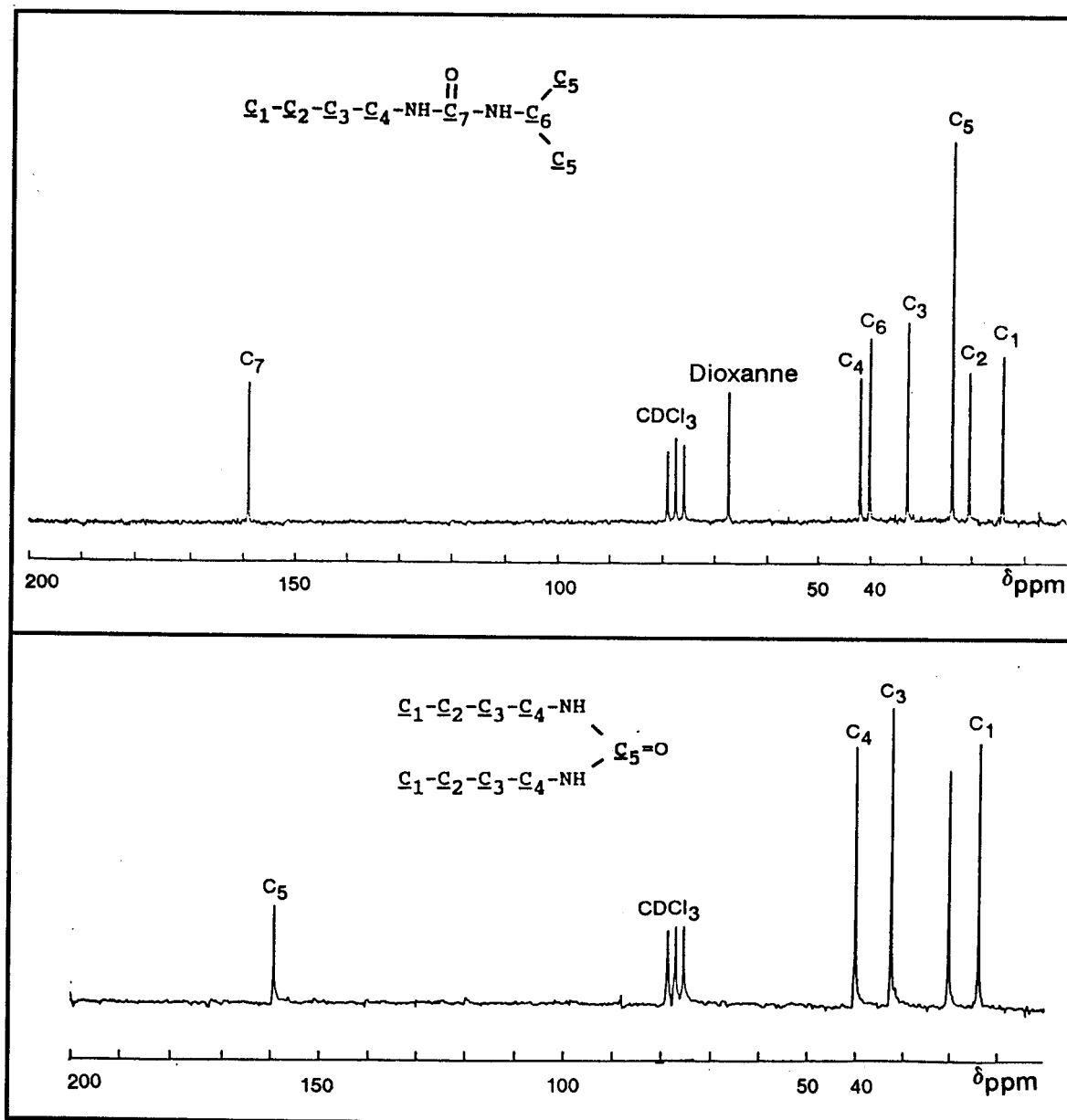


Figure 21 : Spectres R.M.N. ^{13}C de la n-butyl-isopropylurée et de la di-n-butylurée

SYNTHÈSE DE L'ANHYDRIDE DE L'ACIDE BENZOYL-2, BENZOIQUE

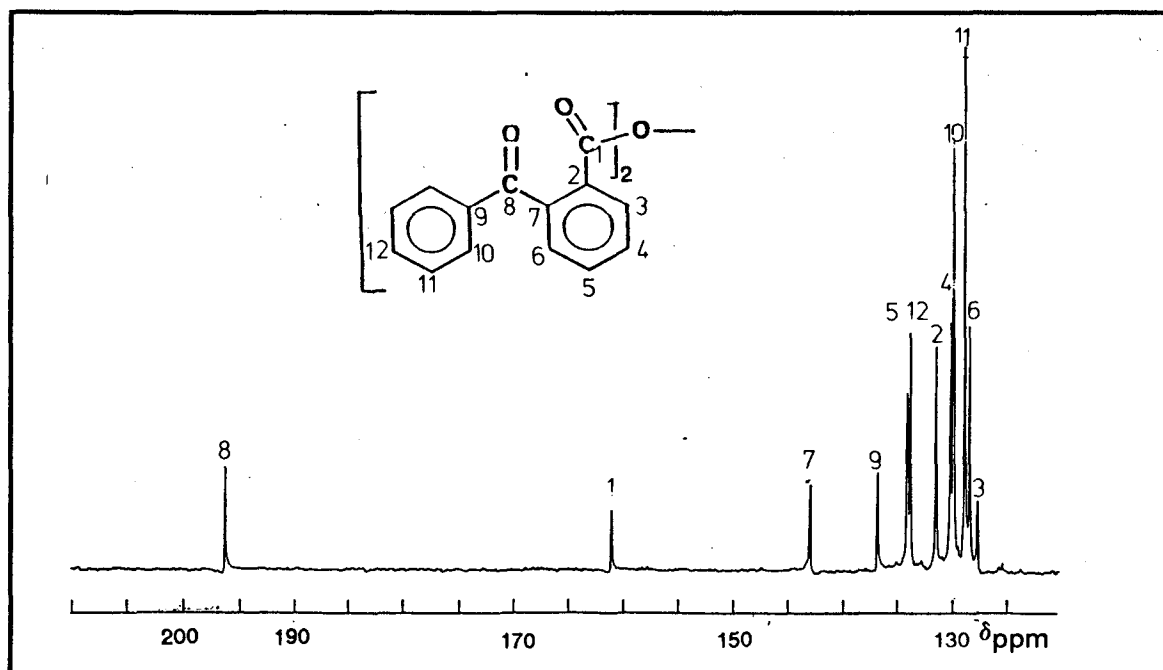
a) Mode opératoire

Sur 20g (88,4 m.mole) d'acide benzoyl-2, benzoïque dissous dans 50 ml de chloroforme, on additionne 9,12g (44,2 m.mole) du N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) sous agitation à température ordinaire.

Après une heure de réaction l'urée du DCCI qui a commencé à précipiter dès le début de la réaction est éliminée par filtration. Ensuite l'anhydride (solide blanc) est récupéré après évaporation du chloroforme.

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

Le dénombrement des pics correspondant aux carbones constituant l'anhydride est présenté sur le spectre de la R.M.N. ^{13}C ci-dessous.



Spectre de la R.M.N. ^{13}C de l'anhydride de l'acide benzoyl-2, benzoïque

SYNTHÈSE DU N-ISOPROPYL, CINNAMAMIDE

a) Mode opératoire

Sur 4,42g (26,56 m.mole) dissous dans un ballon dans 50 ml d'éther, on additionne à température ambiante et sous agitation 4,75ml (55,78 m.mole) d'isopropylamine. La réaction est exothermique quand la température

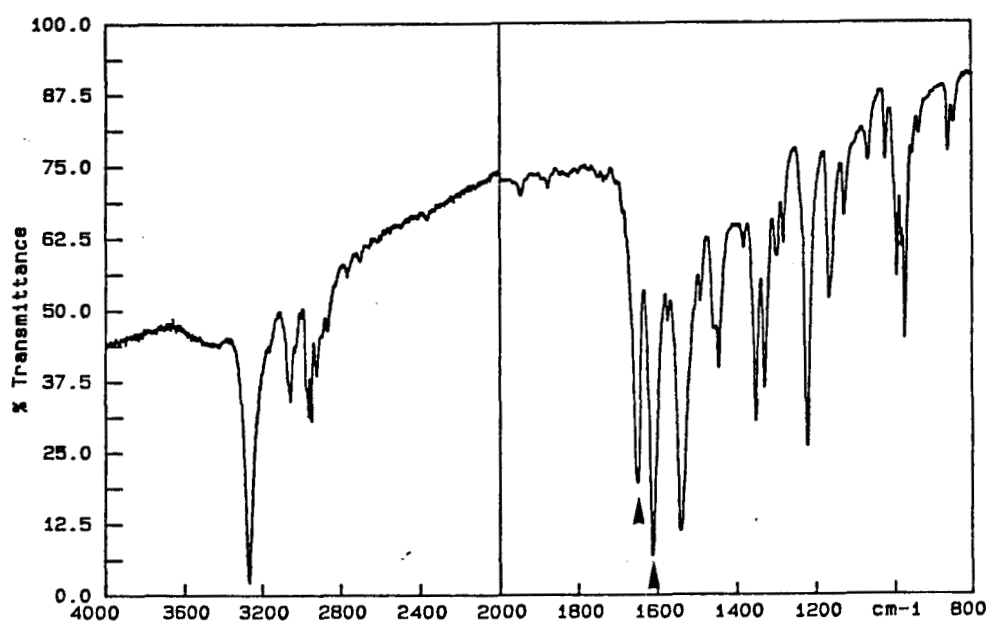
revient à l'ambiante (# 1 heure) l'ether est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est lavé avec de l'eau pour éliminer l'excès d'isopropylamine libre ou chlorhydratée.

rendement : 95 %

point de fusion : 101,5 °C

b) Spectroscopie I.R.

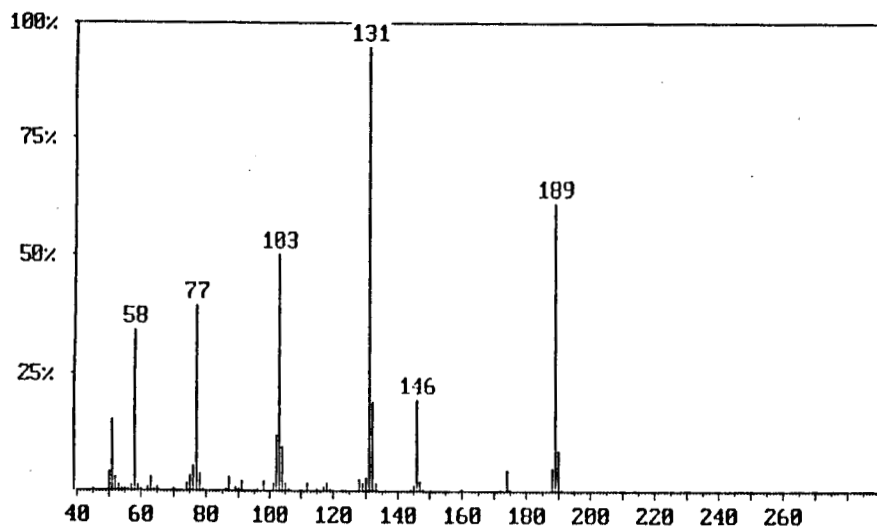
Sur le spectre I.R. présenté ci-dessous on note la présence des bandes à 1640 et à 1700 cm^{-1} correspondant respectivement au carbonyle de l'amide et à la double liaison (C=C) du groupement cinnamique.



Spectre I.R du N-isopropyl, cinnamide dans KBr

c) Spectroscopie de masse

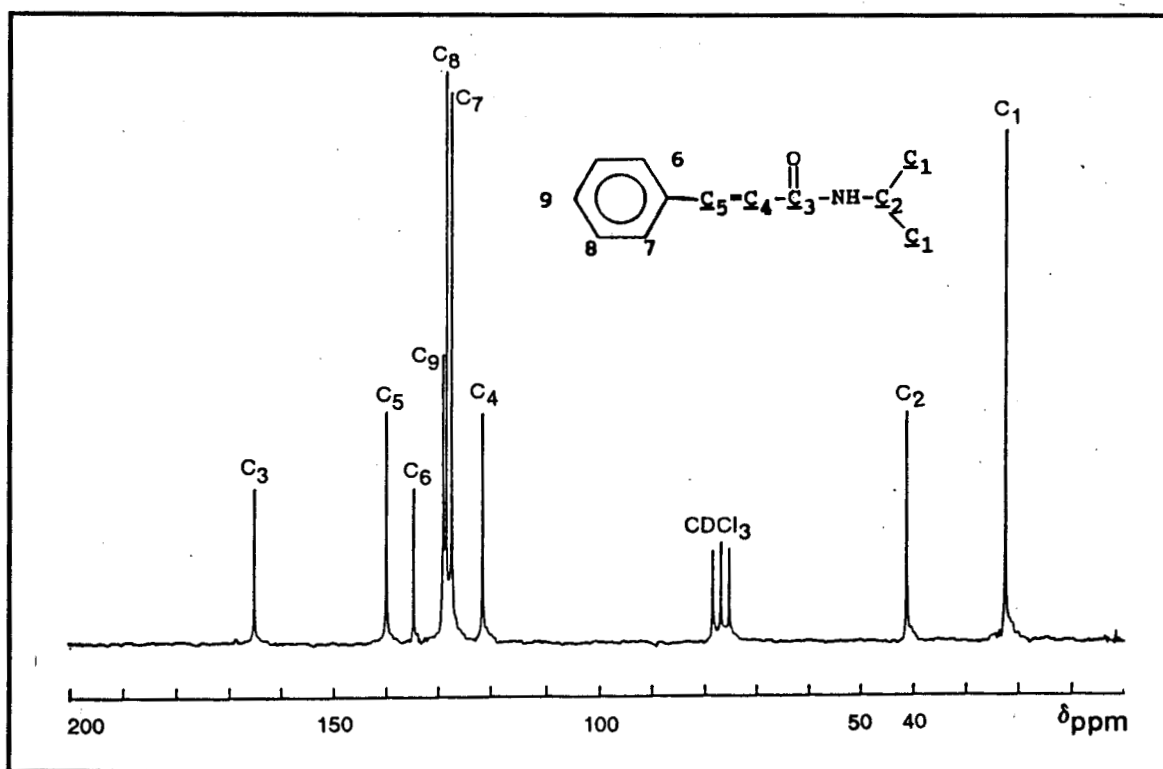
Sur le spectre de masse ci-après du N-isopropyl, cinnamide (189,24 g/mole) on observe la présence du pic correspondant à la masse attendue à 189.



Spectre de masse du N-isopropyl, cinnamide

d) Spectroscopie R.M.N. ^{13}C

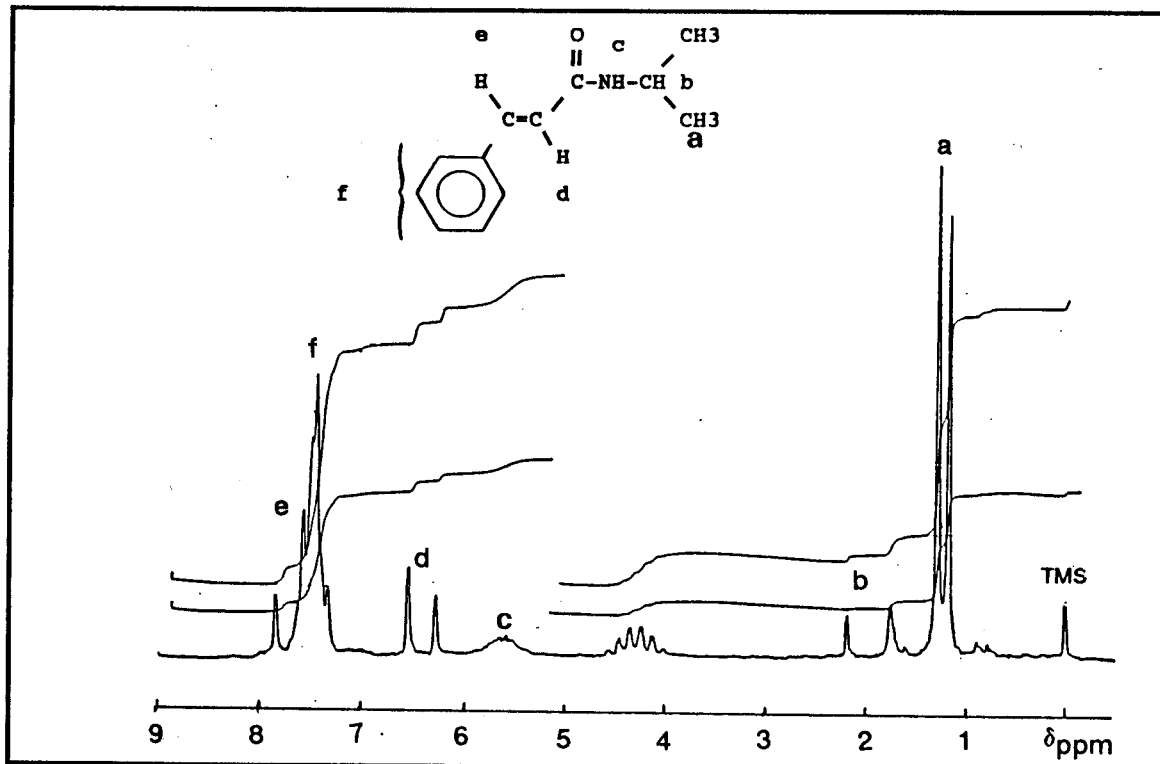
Le spectre R.M.N. ^{13}C du N-isopropyl, cinnamide présenté ci-après nous montre la présence de tous les pics attendus.



Spectre R.M.N. ^{13}C du N-isopropyl, cinnamide

e) Spectre R.M.N. ^1H du N-isopropyl, cinnamamide

Les mêmes constatations que pour la R.M.N. ^{13}C peuvent être déduites du spectre de la R.M.N. du proton du N-isopropyl, cinnamamide présenté ci-dessous.



Spectre R.M.N. ^1H du N-isopropyl, cinnamamide 60 MHz

MATERIELS UTILISES

L'enregistrement des spectres infrarouges a été effectué sur un appareil PERKIN-ELMER, les spectres ultraviolets. à l'aide des spectrophotomètres CARY 219 ou UVIKON 930. Les spectres de la R.M.N. du carbone ont été réalisés sur un appareil BRUCKER WP 80 et ceux du proton sur un BRUCKER AM 400.

Les solvants deutérés (D_2O , $CDCl_3$) sont d'origine commerciale (JANSSEN, ALDRICH).

Comme référence interne on a utilisé soit la raie à 67,4 ppm du dioxanne, soit la raie centrale du chloroforme deutéré à 77,0 ppm par rapport au TMS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) W. E. HANFORD, H. B. STEVENSON,
U. S. PATS 2, 231, 905 (1941), 2, 276, 840 (1942), 2, 365, 340 (1944)
- 2) Encyclopedia of polym. Sci. and Technology
14, 251 (1976)
- 3) G. D. JONES, A. LANGSJOEN, S. M. M. C. NEUMANN, J. ZOMLEFER
Chem. Abstr., 38, 3249⁵ (1944)
- 4) G. D. JONES
Chem. Abstr 39, 1132⁹ (1945)
- 5) C. R. DICK, G. E. RAM
J. Macromol. Sci. Chem., A 4, 1301 (1970)
- 6) T. W. JOHNSON, I. M. KLOTZ
Macromolecules., 7, 149 (1974)
- 7) T. SAEGUSA, H. IKEDA, H. FUJII
Macromolecules., 5, 108 (1972)
- 8) R. TANAKA, I. UEOKA, Y. TAKARI, K. KATAOKA, S. SAITS
Macromolecules., 16, 849 (1983)
- 9) P. A. GEMBITSKU, N. A. KLESHCHEVA, A. D. ANTIPINA, D. S. ZHUK
Chem. Abstr., 87, 102 737 j (1977)

- 10) P. A. GEMBITSKU, A. I. CHMARIN, N. A. KLESHCHEVA, D. S. ZHUK
Chem. Abst., 87, 102 738 k (1977)
- 11) P. A. GEMBITSKU, N. A. KLESHCHEVA, A. I. CHMARIN,
V. N. ANDRONOV, D. S. ZHUK
88, 170 567 z (1978)
- 12) P. A. GEMBITSKU, N. A. KLESHCHEVA, A. I. CHMARIN, D. S. ZHUK
90, 23 894 s (1979)
- 13) T. SAEGUSA, H. IKEDA, H. FUDJII
Polym. J., 3, 35 (1972)
- 14) S. HARADA, S. HASEGAWA
Makromol. Chem. Rapid communications., 5, 27 (1984)
- 15) V. P. ZUBOV, M. V. KUMAR, M. N. MASTEROVA, V. A. KABANOV
J. Macromol. Sci. Chem., A 13, 111 (1979)
- 16) V. KRISHNAMURTHY, I. L. KAMEL
J. Polym. Sci. Chem. Ed., 27, 1211 (1989)
- 17) F. DANUSSO, P. FERRUTI
Polymer., 11, 88 (1970)
- 18) R. HART
J. Polym. Sci. Symp., 29, 629 (1958)
- 19) C. J. BLOYS, V. TRESLONG, C. F. H. MORRA
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 94, 101 (1975)
- 20) A. KATCHALSKI, J. MAZUR, P. SPITRIK
J. Polym. Sci., 23, 513 (1957)
- 21) E. BAYER, K. GECKELER, K. WEINGARTNER
Makromol. Chem., 181, 585 (1980)
- 22) A. R. HUGHES, T. ST. PIERRE
Macromol. Synth., 6, 31 (1977)

- 23) D. J. DAWSON, R.D. GLASS, R. E. WINGARD
J. Amer. Chem. Soc., 19, 5996 (1976)
- 24) R. HART
Makromol. Chem., 32, 51 (1959)
- 25) E. TSUCHIDA, H. NISHIDE
Adv. Polym. Sci., 24, 1 (1977)
- 26) S. KOBAYASHI, K. HIROISHI, M. TOKUNOH, T. SAEGUSA
Macromolecules 20, 1496 (1987)
- 27) S. KOBAYASHI, M. TOKUNOH, T. SAEGUSA, F. MASHIO
Macromolecules 18, 2357 (1985)
- 28) K. KIMURA, Y. INAKI, K. TAKIMOTO
Makromol. Chem., 175, 83 (1974)
- 29) S. KABAYSHI, K. D. SUH, Y. SHIROKURA
Makromol. Chem., 22, 2363 (1989)
- 30) Y. INAKI, K. KUMURU, K. TAKEMOTO
Makromol. Chem., 171, 19 (1973)
- 31) Y. INAKI, K. KUMURU, K. TAKEMOTO
Makromol. Chem., 175, 83 (1973)
- 32) K. GECKELER, K. WEINGARTNER, E. BAYER
Polymeric Amines and Ammonium Salts, pp 277-285
Edited by E. J. GOETHALS (1979)
- 33) S. KOBAYASHI, T. TANABE, T. SAEGUSA, F. MASHIO
Polym. Bull., , 7 (1986)
- 34) S. KOBAYASHI, K. D. SUH, Y. SHIROKURA, T. FUJIOKU
Polym. J., 21, 971 (1989)
- 35) S. KOBAYASHI, H. SHIRASAKA, K. D. SUH, H. UYAMA
Polym. J., 22, 442 (1990)

- 36) Dr J. F. STODDART
L'actualité Chimique, p 17, (Mai 1982)
- 37) A. EVERAERTS, C. SAMYN, G. SMETS
Makromol. Chem., 185, 1881 (1984)
- 38) R. TOMKO, C. G. OVERBERGER
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 23, 265-277 (1985)
23, 279-289 (1985)
- 39) C. S. LEGE, J. A. DEYRUP
Macromoles., 14, 1634 (1981)
- 40) T. W. JOHNSON, I. M. KLOTZ
Macromolecules., 6, 788 (1973)
- 41) A. HARADA, M. FURUE, S. NOSAKURA
Macromolecules., 9, 701 (1976)
9, 705 (1976)
- 42) T. SEO, T. KAJHARA, T. IJIMA
Makromol. Chem., 188, 2771 (1987)
- 43) W. M. BROUWER, P. PIET, A. L. GERMAN
Makromol. Chem., 185, 363 (1984)
- 44) J. H. SCHUTTEN, P. PIET, A. L. GERMAN
Makromol. Chem., 180, 2341 (1979)
- 45) C. G. OVERBERGER, Y. INAKI
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1739 (1979)
- 46) C. G. OVERBERGER, Y. INAKI, Y. NAMBU
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1759 (1979)
- 47) C. G. OVERBERGER, Y. MORISHIMA
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1247 (1980)
18, 1267 (1980)

- 48) C. G. OVERBERGER, A. G. LUDWICK
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20, 2123 (1982)
20, 2139 (1982)
- 49) C. G. OVERBERGER, C. C. CHEN
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 167 (1986)
- 50) C. G. OVERBERGER, V. P. CHU
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 2657 (1986)
- 51) C. G. OVERBERGER, L. PENG
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 2797 (1986)
24, 3219 (1986)
- 52) M. J. LAN, C. G. OVERBERGER
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 25, 1887 (1987)
25, 1909 (1987)
- 53) D. YE, C. G. OVERBERGER
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 26, 765 (1988)
- 54) C. G. OVERBERGER, S. KIKYOLAM
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 525 (1983)
21, 541 (1983)
- 55) C. G. OVERBERGER, C. X. LU
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 25, 1523 (1987)
- 56) C. G. OVERBERGER, C. X. LU, C. XIAO, Z. ZHU, A. JI
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 26, 3337 (1988°)
- 57) K. I SHUMIKINA, E. F. PANARIN
Antibiotiki 11, 628 (1966), Chem. Abstr. 63. 12 725 f (1966)
- 58) K. I. SHUMIKINA, E. F. PANARIN, S. N. USHAKOV
Antibiotiki 11, 767 (1969), Chem. Abstr. 65, 20 698 f (1966)
- 59) GEVAERT
Photo-Producteur, Belg. Pat., 550, 514 (1956)

- 60) GEVAERT
Photo-Producteur, Belg. Pat., 560, 219 (1957)
- 61) GEVAERT
Photo-Producteur, Brit. Pat., 860, Q631 (1961)
- 62) G. D. JONES, J. ZOMLEFER, K. HAWKINS
Chem. Abstr., 39, 11346 (1945)
- 63) G. SMETS, M. MULLIER
J. Polym. Sci., 23, 915 (1957)
- 64) C. L. ARCUS
J. Polym. Sci., 8, 365 (1952)
- 65) M. SUGIURA, M. OCHI, Y. TANI, Y. MAGAI
Chem. Abstr., 72, 22 105 b (1970)
- 66) H. TANAKA, R. SENJU
Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2821 (1976)
- 67) H. TANAKA
J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 16, 87 (1978)
- 68) H. TANAKA
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1239 (1979)
- 69) P. GAITANIS
D. E. A. de Chimie Organique et Macromoléculaire
Université des Sciences et Techniques de Lille. (Juin 1983)
- 70) P. SIGWALT
In Chimie Macromoléculaire vol 1, p 82, Edited by G. CHAMPETIER
HERMANN, (Paris 1970)
- 71) W. M. THOMAS, D. WAI WANG
Encyc. of Polym. Sci. and Ingen. Vol. 1, p 1169 (1985)
- 72) Y. INOUE, T. FUKUTOMI, R. CHUJO
Polym. J., 15, 103 (1983)

- 73) N. TROUNG DINH
Doctorat Es-Sciences Physiques
Université Louis Pasteur à Strasbourg (1984)
- 74) B. C. CHALLIS, J. A. CHALLIS
The Chemistry of amide., a) p 77 b) p 837 Edited by J. ZABICKY,
Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons (1970)
- 75) A. RAVVE
In Organic Chemistry of Macromolecules, p 293
Edited by M. DEKKER, INC., New-york (1967)
- 76) A. I. VOGEL
In a text book of Practical Organic Chemistry., p 413 Thrd edition
by LONGMAN (1956)
- 77) J. MARCH
/n Advanced Organic Chemistry., p 1003 Second Edition by
Mc GRAW-HILL (1977)
- 78) T. IMAMOTO, Y. TSUNO, Y. YUKIWA
Bull. of the Chem. Soc. of Jpn., a) 44, 1632 - 1648 (1970)
b) 44, 2776 (1971)
- 79) P. F. WILEY
J. Am. Chem. Soc., 71, 1310 and 3746 (1949°)
- 80) T. ST. PIERRE, E. A. LEWIS, G. C. LEVY
Polymeric amines and ammonium salts., p 245
Edited by E. J. GOETHALS (1979)
- 81) T. ST. PIERRE, D. D. MUCCIO, C. CHANG
J. Polym. Sci. Polym. Symp., 74, 17 (1986)
- 82) T. ST PIERRE, D. D. MUCCIO, C. CHANG, C. C. CHEN
C. G. OVERBERGER
Macromolecules., 19, 913 (1986)

- 83) T. ST. PIERRE, C. CHANG, F. FISH. D. D. MUCCIO
Macromolecules., 20, 621 (1987)
- 84) L. M. MINSK, J. G. SMITH, W. P. VAN DEUSEN, J. F. WRIGHT
J. Appl. Polym. Sci., 2 (6), 302 (1959)
- 85) E. M. ROBERTSON, W. P. VAN DEUSEN, J. F. WRIGHT
J. Appl. Polym. Sci., 2, 308 (1959)
- 86) P. L. EGERTON, E. PITTS, A. REISER
Macromol., 14, 95 (1981)
- 87) T. NISHIKUKO, T. ICHIJO, T. TAKAOKA
J. Appl. Polym. Sci., 18, 2009 (1974)
- 88) H. TANAKA, Y. SATO
J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 10, 3279 (1972)
- 89) RUBER, HENSEL, SIMON
Ber., 46, 335 (1913)
- 90) C. W. LEUBNER, C. C. UNRUH
U. S. Patent 3 257 664 (1966)
- 91) H. TANAKA, M. TSUDA, H. NAKANISHI
J. Polym. Sci. : A-1, 10, 1729 (1972)
- 92) L. RANDRIANARISOA-RAMANANTSOA
Thèse de doctorat, Lille (1987)
- 93) M. KATO, T. ICHIJO, K. ISHII, M. HASSEGAWA
J. Polym. Sci. : A-1, 9, 2109 (1971)
- 94) J. L. R. WILLIAMS, D.G. BORDEN
Makromol. Chem., 73, 203 (1964)
- 95) D. G. BORDEN, J. L. R. WILLIAMS
Makromol. Chem., 178, 3035 (1977)

- 96) K. ICHIMURA, T. KOMATSU
J. Polym. Sci., A, 25, 1475 (1987)
- 97) S. WATANABE, S. HARASHIMA, N. TSUKADA
J. Polym. Sci. : A : Polym. Chem. Ed., 24, 1227 (1986)
- 98) M. TSUDA
J. Polym. Sci. : A-1,2, 2907 (1964)
- 99) C. C. UNRUH, A. C. SMITH, Jr.
J. Appl. Polym. Sci., 3, 310 (1960)
- 100) C. C. UNRUH
J. Appl. Polym. Sci., 2, 358 (1959)
- 101) R. MERCIER
Thèse de Doctorat, Lille (1985)
- 102) M. TSUDA
J. Polym. Sci. : A-1, 7, 259 (1969)
- 103) G. A. DELZENNE
"Photoresists" in Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
Suppl. 1, Interscience, New York, N. Y, 1976
- 104) G. A DELZENNE, U. LARIDON
Proceedings of 36th International Congree of Ind. Chem. Brussels,
1966 p. 383
- 105) F. A. STUBER, H. ULRICH, D. V. RAO, A. A. R. SAYIGH
J. Appl. Polym. Sci., 13, 2247 (1969)
- 106) W. G. HERKSTROEKER, D. P. SPECHT, S. FARID
J. Photochem., 21, 325 (1983)
- 107) H. BLOCK, A. LEDWITH, A. R. TAYLOR
Polymer, 12 (4), 271 (1971)
- 108) H. KUBOTA, K. KOBAYASHI, Y. OGIWARA
Polym; Photochem., 7, 379 (1986)

- 109) S. G. COHEN, A. PAROLA, G. PARSON Jr
Chem. Rev., 73 (2), 141 (1973)
- 110) V. D. MCGINNIS, D. M. DUSECK
ACS Polymer Preprints, 15 (1), 480 (1984)
- 111) R. KUHLMANN, W. SCHNABEL
Polymer, 17, 419 (1976)
- 112) A. MERLIN, D. J. LOUGNOT, J. P. FOUASSIER
Polymer Bull, 2, 847 (1980)
- 113) A. LEDWITH, G. NDAALIO, A. R. TAYLOR
Macromol., 8, 1 (1975)
- 114) G. AMIRZADEH, W. SCHNABEL
Makromol. Chem., 182, 2821 (1981°)
- 115) A. LEDWITH, M. D. PURBRICK
Polymer 14, 521 (1973)
- 116) G-R. M'BON
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1982)
- 117) J. L. R. WILLIAMS
Pure and Appl. Chem., 49, 523 (1977)
- 118) C. G. ROFFEY
A Wiley-Interscience Publication, Edited by J. WILEY and sons, p. 263,
New-York
- 119) M. PAPE
Pure and Appl. Chem., 41, 535 (1975)
- 120) A. REISER, P. L. EGERTON
Photogr. Sci. Eng., 23, (3), 144 (1979)
- 121) Y. SHINDO, K. HORIE, I. MITA
The Chem. Soc. Jap. : Chem. Lett., 639 (1983)

- 122) Y.SHINDO, K. HORIE, I. MITA
J. of Photochem., 26, 185 (1984)
- 123) H. NAKAMURA, T. SAKATA, S. KIKUCHI
Bull. Chem. Soc. Jpn 41, 1765 (1968)
- 124) C. AZUMA, K. SANUI, N. OGATA
J. of Appl. Polym. Sci., 27, 2065 (1982)
- 125) J. FINTER, Z. HANIOTIS, F. LOHSE, K. MEIER, H. ZWEIFEL
Angew. makromol. Chem. 135, 147 (1985)
- 126) J. T. GUTHRIE
Encyc. of polym. Sci. and Ingen. vol. 5, 277 (1985)

