

50376  
1991  
162

67 538

50376  
1991  
162

N° d'ordre : 781

# 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

**LYDIE POULIQUEN**



**POLYSILOXANES PHOTOAMORCEURS  
DE POLYMERISATION RADICALAIRE.  
SYNTHESE ET REACTIVITE**

Soutenue le 25 Septembre 1991 devant la commission d'examen

Membres du Jury :

J.P. FOUASSIER,  
R. De JAEGER,  
X. COQUERET,  
A. LABLACHE-COMBIER,  
C. LOUCHEUX,  
J.P. VAIRON,

Professeur  
Professeur  
Chargé de Recherches CNRS  
Professeur  
Professeur  
Professeur

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

Ce travail a été réalisé 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 Recherches 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.P. FOUASSIER Professeurs à l'Université de Mulhouse et R. De JAEGER Professeur à l'Université de Lille I pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur J.P. VAIRON pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie le C.N.R.S ainsi que la région NORD - PAS DE CALAIS de m'avoir attribué une bourse d'étude pour la réalisation de ce travail.

Je ne peux oublier tous mes camarades de laboratoire avec lesquels j'ai eu le plaisir de partager ces années dans une ambiance de bonne humeur et d'amitié.

<b>SOMMAIRE</b>
-----------------

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>	
<table border="1"> <tr> <td style="text-align: center;"><b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b></td> </tr> </table>		<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>		
<b>I LES FORMULATIONS PHOTORETICULABLES</b>	<b>3</b>	
I-1 Les oligomères fonctionnels	3	
I-1.1 Les polyesters-acryliques	4	
I-1.2 Les polyéthers-acryliques	5	
I-1.3 Les époxy-acryliques	5	
I-1.4 Les polyuréthannes-acryliques	6	
I-2 Les diluants réactifs	6	
I-3 Les photomorceurs	8	
I-3.1 Photoamorceurs de type PI <sub>1</sub>	9	
a) Les éthers de benzoïnes	9	
b) les dérivés de l'acétophénone	9	
I-3.2 Photoamorceurs du type PI <sub>2</sub>	11	
a) La benzophénone (BP)	11	
b) La thioxanthone (TX)	12	
c) Les coamorceurs	12	
<b>II LES AMELIORATIONS</b>	<b>14</b>	
II-1 Les oligomères	14	
II-1.1 Les polyuréthannes à fonctions latérales	14	
II-1.2 les silicones-acrylates	15	
II-1.3 Les polydiènes-acrylates	15	
II-2 Les diluants réactifs	16	
II-2.1 Monomères à fonction oxazolidone ou carbamate	17	
II-2.2 Monomères à structure carbonate cyclique	18	
II-3 Les nouveaux photoamorceurs	18	
II-3.1 Les photoamorceurs du type PI <sub>1</sub>	18	
a) Dérivés soufrés	18	
b) Les oxydes d'acyl phosphines	19	

## II

II-3.2 Les photoamorceurs du type PI <sub>2</sub>	20
II-4 Réduction de l'inhibition par l'oxygène	20
II-4.1 Recherche et utilisation de nouveaux produits	21
II-4.2 Optimisation de la formulation des systèmes photoamorceurs classiques	21
II-5 Limitation de la quantité de sous produits volatils	23
<b>III LES POLYMERES PHOTOAMORCEURS</b>	<b>24</b>
III-1 Les sous-produits volatils	24
III-2 Les photoamorceurs copolymérisables	26
III-3 Les polymères photoamorceurs	27
III-3.1 Les copolymères (vinylbenzophénone-coamorceur)	28
III-3.2 Les polymères à fonctions thioxanones	29
III-3.3 Autres groupes photoréactifs du type PI <sub>1</sub>	30
III-4 Nouveaux développements	33
<b>CONCLUSION</b>	<b>35</b>
<b>IV BUT DU TRAVAIL</b>	<b>36</b>
<b>V RAPPEL SUR LES POLYSILOXANES FONCTIONNELS</b>	<b>37</b>
V-1 Les propriétés générales	37
V-2 Fonctionnalisation par hydrosilylation	38
V-2.1 Exemple de fonctionnalisation	39
V-2.2 Réaction époxy-carboxy	41
V-3 Fixation de groupes photoamorceurs	43

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

<b>I-RAPPELS SUR LES REACTIONS MISES EN JEU</b>	<b>44</b>
I-1 Réaction d'hydrosilylation	44
I-2 Réaction époxy-carboxy et réaction d'acétylation	45
<b>II SYNTHÈSE</b>	<b>47</b>
II-1 Synthèse du polysiloxane de base	47

### III

II-1.1 Le polysiloxane de départ	47
II-1.2 Le polysiloxane fonctionnalisé	48
II-1.3 Caractérisation	49
II-2 Fixation de groupes photoréactifs (réaction époxy-carboxy)	49
II-3 Synthèse des modèles	50
II-3.1 Modèles EHGE-BBA et EHGE-ATX	50
II-3.2 Le coamorreur	51
<b>III CARACTERISATION</b>	<b>51</b>
III-1 Les modèles	51
III-1.1 La spectroscopie IR	51
III-1.2 La spectroscopie UV	53
III-1.3 La RMN <sup>13</sup> C	54
III-2 les polysiloxanes fonctionnalisés	57
III-2.1 La spectroscopie IR	57
III-2.2 La spectroscopie UV	59
III-2.3 La RMN <sup>13</sup> C	62
<b>IV CONCLUSION</b>	<b>68</b>

## CHAPITRE III : ESSAIS PHOTOCHIMIQUES

<b><u>A-CONDITIONS EXPERIMENTALES</u></b>	<b>69</b>
<b>I QUELQUES FACTEURS INFLUENCANT LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES PHOTOAMORCEES</b>	<b>69</b>
I-1 Les effets de l'oxygène	69
I-2 Absorption de l'énergie lumineuse	70
<b>II LES FORMULATIONS PHOTOPOLYMERISABLES ET LES SYSTEMES D'IRRADIATIONS</b>	<b>72</b>
II-1 les formulations	72
II-1.1 Les monomères	72
II-1.2 Les photoamorceurs et coamorceurs	73
II-1.3 Les mélanges	73
II-1.4 Réalisation des échantillons	73
II-2 Les systèmes d'irradiations	73

## IV

<b>III DETERMINATION DU TAUX DE CONVERSION PAR LA SPECTROSCOPIE IR</b>	<b>75</b>
<b><u>B-ETUDE DE LA REACTIVITE DES POLYMERES PHOTOAMORCEURS</u></b>	<b>78</b>
<b>I RESULTATS</b>	<b>78</b>
I-1 Comparaison du Poly(BBA) et des modèles	78
I-2 Influence du mode d'introduction de l'amine	80
<b>II INTERPRETATION DES RESULTATS</b>	<b>82</b>
II-1 l'effet polymère	82
II-2 Le coamorceur	83
<b>III COMPORTEMENT GENERAL</b>	<b>86</b>
III-1 Les polymères photoamorceurs dérivés des thioxanthonnes	86
III-2 Influence de la présence de fonctions acryliques sur le polymère photoamorceur	87
<b>IV CONCLUSION</b>	<b>88</b>

<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE IV : FACTEURS INFLUENCANT LA POLYMERISATION</b></p>
--

<b><u>A-ETUDE PLUS APPROFONDIE DE LA REACTIVITE DU SYSTEME POLY(BBA) +DMABE</u></b>	<b>90</b>
<b>I INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PHOTOAMORCEUR</b>	<b>90</b>
I.1 Influence sur la réactivité	92
I.2 Influence sur le taux de conversion final	94
<b>II REACTIVITE PROPRE DE L'AMINE DMABE</b>	<b>95</b>
II.1 Polymérisation avec Poly(BBA) seul à $\lambda = 254$ et $\lambda = 312$ nm	95
II.2 Polymérisation en présence de l'amine DMABA seule à $\lambda = 254$ nm et $\lambda=312$ nm	97
II.3 Polymérisation avec Poly(BBA) en présence d'amine à $\lambda = 254$ nm et $\lambda=312$ nm	100

II-4 Conclusion	101
<b>III INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMINE ET DE SA NATURE</b>	102
III-1 Influence de la concentration en amine DMABE	102
III-1.1 Résultats	102
III-1.2 Discussion	105
III-2 Influence de la nature de l'amine	106
III-3 Conclusion	112
<b><u>B-ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES FILMS RETICULES</u></b>	113
<b>I CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	113
I-1 Montage expérimental	113
I-2 Les amorceurs commerciaux	113
<b>II RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE</b>	114
II-1 Résultats	115
II-2 Commentaires	115
<b>III CONCLUSION</b>	117
<b><u>C-ETUDE DE CINETIQUE RAPIDE</u></b>	118
<b>I RAPPEL</b>	118
I-1 Rappels des propriétés des états excités	118
I-1.1 Les désactivations non radiatives	119
I-1.2 Les désactivation radiatives	120
I-1.3 Le transfert d'énergie	120
I-1.4 Les réactions photochimiques	121
I-2 Paramètres photochimiques	121
I-2.1 Le rendement quantique	121
I-2.2 Equation de Stern-Volmer (durée de vie des états excités)	121
<b>II CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	122
II-1 Matériel utilisé	123
II-2 Conditions opératoires	123
<b>III RESULTATS</b>	123
III-1 Spectre d'absorption de l'état triplet de l'EHGE-ATX	123

III-2 Constantes de désactivation	124
<b>IV INTERPRETATION</b>	126
IV-1 Durée de vie des états excités	126
IV-2 Concentration locale - concentration macroscopique	127
IV-3 Les copolymères Poly(ATX/DMABA)	128
<b>V CONCLUSION</b>	130
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	131
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"><b>CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE</b></div>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	133
	146



# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION

Le séchage sous rayonnement U.V de résines liquides insaturées est un procédé industriel maintenant largement utilisé et qui permet d'obtenir d'une façon très efficace des réseaux polymères tridimensionnels. La principale application de cette technique est l'obtention en quelques secondes de films fortement réticulés dont les domaines d'applications sont très variés, tels que les vernis, les revêtements, les circuits imprimés, les composites, ... La gamme des supports est elle aussi très large, on y trouve le bois, les métaux, les plastiques, le papier, les textiles ...

La polymérisation radicalaire réticulante de ces systèmes est amorcée par des molécules photoréactives diverses qui font l'objet de nombreux travaux en vue d'augmenter l'efficacité des processus d'amorçage et d'améliorer les propriétés des produits finis.

Des résultats récents semblent montrer que des polymères à chaîne hydrocarbonée portant des groupes pendants photosensibles possèdent des avantages liés à leur nature macromoléculaire :

- en limitant la formation de sous-produits volatils,
- en donnant une efficacité plus grande au processus d'amorçage.

Dans le cadre de travaux sur des polymères fonctionnels liquides à chaîne principale silicone, nous nous sommes intéressés à la synthèse de polysiloxanes photosensibles liquides possédant des motifs pendants de type benzophénone ou thioxanthone. Ceux-ci sont associés dans la formulation à un coamorceur de type amine aromatique (donneur de protons) pouvant être lui même fixé sur la chaîne du polymère.

Une première partie consacrée à la bibliographie de ce sujet permet de faire un certain nombre de rappels sur les principaux constituants des formulations photoréticulables (monomères, photoamorceurs, diluant,...) ainsi que sur leur réactivité. Une attention particulière est portée aux améliorations récentes dont ils ont fait l'objet.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons la synthèse des polysiloxanes photoamorceurs qui fait appel à deux méthodes de fonctionnalisations : une réaction d'hydrosilylation, puis une réaction époxy-carboxy. Des molécules

modèles ont aussi été synthétisées et serviront de références lors des essais photochimiques.

Une première approche de la réactivité de ces photoamorceurs macromoléculaires est ensuite décrite dans un troisième chapitre. Des essais réalisés à l'aide d'une formulation à base de monomères mono- et difonctionnels permettent de comparer l'efficacité des différents systèmes synthétisés.

Dans le dernier chapitre nous montrerons l'influence de différents facteurs tels que : la concentration en amorceur et en coamorceur, la nature de ce dernier ainsi que l'influence de la puissance et du spectre d'émission du système d'irradiation.

Enfin une étude de cinétique rapide a été entreprise pour permettre une meilleure compréhension des différents résultats obtenus.



**CHAPITRE I :**  
**Etude Bibliographique**

## **I LES FORMULATIONS PHOTORETICULABLES**

La polymérisation radicalaire de systèmes insaturés amorcée par une photolyse libérant des radicaux libres efficaces est maintenant largement utilisée dans le milieu industriel. Les groupements photopolymérisables sont le plus souvent des fonctions acryliques; en effet ceux-ci sont beaucoup plus réactifs que des groupements méthacryliques et vinyliques. Un choix important est aussi celui du photoamorceur ainsi que du diluant réactif utilisés [1, 2].

Une formulation UV comprend généralement 4 types de composés :

- Une résine : elle est aussi appelée liant et est constituée d'oligomères possédant aux moins deux fonctions polymérisables.
- Un diluant réactif : ce sont en général des monomères acryliques, ou vinyliques mono ou polyfonctionnels.
- Un photoamorceur : c'est lui qui absorbe le rayonnement incident et produit des radicaux libres amorçant la réaction de polymérisation.
- Des additifs : ils peuvent être de différentes natures selon les caractéristiques recherchées. On peut ainsi y trouver des pigments, des tensio-actifs, des promoteurs d'adhérence, un agent anti-statique, des charges,...)

### **I-1 Les oligomères fonctionnels**

Les oligomères insaturés constituent la base des revêtements réticulables sous rayonnement UV. Ce sont eux qui déterminent les propriétés finales des matériaux telles que la souplesse, l'adhérence, la tenue aux solvants,...

Les formulations à base d'oligomères acryliques sont actuellement les systèmes photopolymérisables les plus utilisés non seulement en raison de leur très grande réactivité mais aussi parce qu'ils présentent une très grande diversité de voies de synthèse ou de préparation, de propriétés et d'applications [1, 3].

Une résine acrylique peut être représentée par la formule générale suivante :



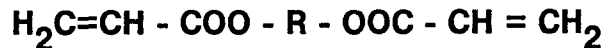
C'est la nature chimique, le poids moléculaire et le degré de fonctionnalisation qui vont déterminer les qualités intrinsèques du produit final.

Pour les applications industrielles les 4 principales familles de résines acryliques sont :

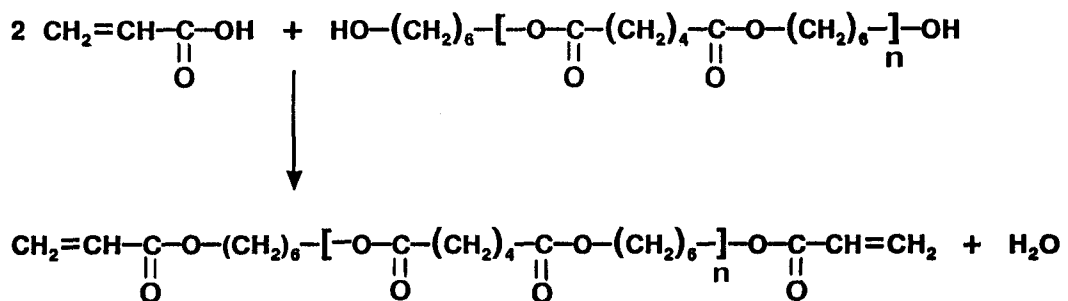
- Les polyesters-acryliques
- Les polyéthers-acryliques
- Les époxy-acryliques
- Les polyuréthanes-acryliques

### I-1.1 Les polyesters-acryliques

Les polyesters acryliques ont pour formule générale,



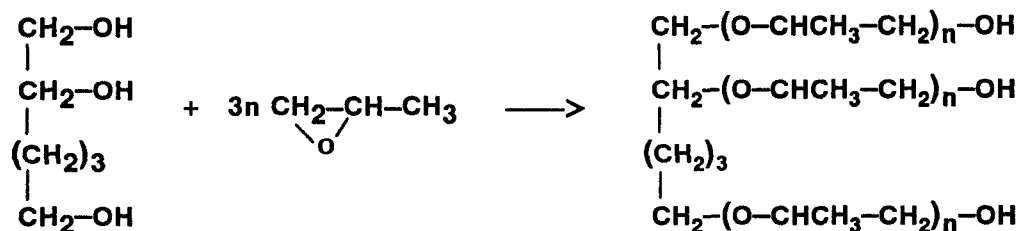
où R est le plus souvent un polyester saturé (poly-adipate), insaturé (poly-maléate) ou aromatique (poly-phthalate). Les alcools utilisés pour le segment polyester peuvent être l' hexanediol-1,6, le triéthyléneglycol ou encore le triméthylolpropane [4, 5].



La longueur de la chaîne carbonée influence la rigidité de ces polyesters. D'une façon générale ces résines donnent des produits durs et résistant bien aux solvants et convenant bien à l'industrie du bois.

### I-1.2 Les polyéthers-acryliques

Ils sont préparés par réaction de l'oxyde d'éthylène, ou de propylène avec un polyol en milieu acide ou basique respectivement [1].

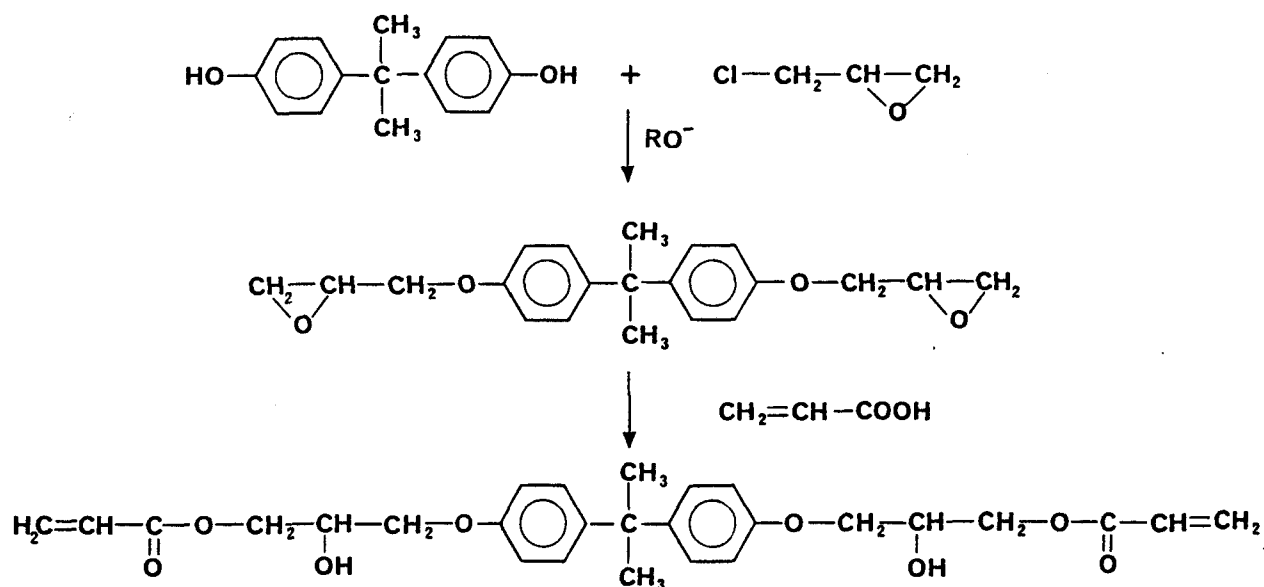


L'acrylate d'éthyle est généralement utilisé pour la réaction de transestérification finale.

Les polyéthers sont des résines de faible viscosité et leurs propriétés mécaniques sont sensiblement inférieures à celles des polyesters.

### I-1.3 Les époxy-acryliques

Ils sont généralement obtenus par l'addition de l'acide acrylique sur une résine époxyde [6] (oligomère polyéther à terminaisons époxydes). La plus utilisée est le DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A). Des structures plus ramifiées sont obtenues à partir de résines phénol fonctionnalisées (Novolak) [7, 8].







industrielle font qu'il est nécessaire d'utiliser des diluants réactifs de façon à réduire la viscosité du mélange pour faciliter les opérations d'enduction.

Les monomères choisis sont le plus souvent des acrylates mono ou polyfonctionnels de faible masse moléculaire. Ce ne sont pas des solvants permanents puisqu'ils deviennent partie intégrante du réseau macromoléculaire après polymérisation. Ils jouent donc un rôle important dans les propriétés des produits finis [12, 13, 14].

Quelques exemples de monomères mono et polyfonctionnels sont présentés ci-après [15]:

Fonctionnalité de 1 : Acrylate d'éthyle

- Acrylate de cyano-2 éthyle
- Acrylate d'époxy-2,3 propyle
- Acrylate d'hydroxy-2 éthyle
- Acrylate de néopentyl glycol
- Acrylate d'éthyl-2 hexyle
- Acrylate de cyclohexyle

Fonctionnalité de 2 : Diacrylate de diéthylène glycol

- Diacrylate de tétraméthylène glycol
- Diacrylate de butylène-1,3 glycol
- Diacrylate d'hexanediol-1,6

Fonctionnalité de 3 : Triacrylate de pentaerythritol

- Triacrylate de trihydroxy-1,2,3 propane
- Triacrylate de triméthylolpropane

### **I-3 Les photomorceurs**

L'augmentation depuis quelques années des applications industrielles dans le domaine de la polymérisation radicalaire photoamorcée, a suscité le développement de nombreux photoamorceurs et leur étude a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [16,17,18,19].

Le choix d'un photoamorceur est un problème complexe, en effet celui-ci agit directement sur la vitesse de polymérisation de la résine et donc sur sa photosensibilité. Une bonne vitesse d'amorçage est souvent la première exigence à satisfaire.

Différents critères doivent être retenus [20,21];

Une absorption élevée dans la région d'émission de la source lumineuse (dans l'industrie ce sont essentiellement des lampes à vapeur de mercure moyenne pression).

Une durée de vie de l'état excité très courte ( $\tau < 100\text{ns}$ ) afin d'éviter leur désactivation par l'oxygène ou par le monomère.

Un rendement quantique de formation des radicaux actifs aussi grand que possible.

Outre ces considérations d'ordre photochimique un certain nombre de paramètres plus pratiques sont aussi à considérer;

Une bonne homogénéisation du photoamorceur au sein de la formulation (en général utilisé en faible quantité, de 1 à 5 % en masse).

Une bonne stabilité chimique au stockage.

Une absence de toxicité.

Un effet d'écran limité.

La formation de peu de sous produits volatils et d'odeur.

Un jaunissement limité des produits finis.

Les photoamorceurs présentent le plus souvent un groupe carbonyle aromatique  $\text{Ar-C=O}$  capable d'absorber le rayonnement UV. Ils sont généralement classés en deux catégories selon la nature du mécanisme de

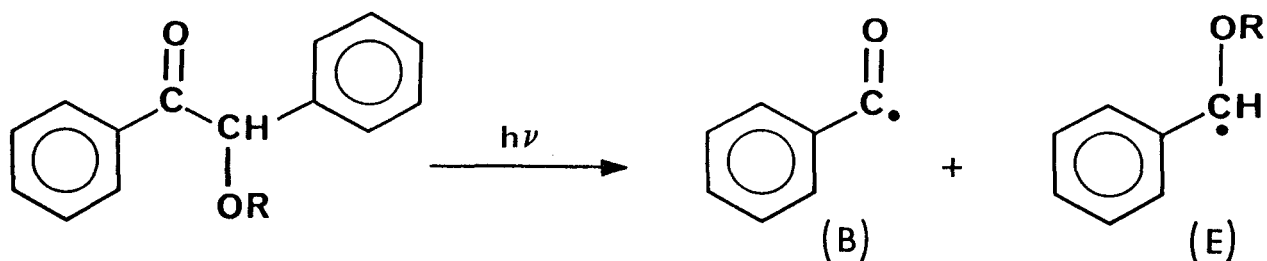
formation des radicaux libres sous l'effet du rayonnement UV.

- formation de radicaux par rupture homolytique en  $\alpha$  du carbonyle excité (Norrish I) noté  $PI_1$  car résulte d'un processus unimoléculaire.
- formation de radicaux par arrachement d'hydrogène (Norrish II) noté  $PI_2$  car résulte d'un processus bimoléculaire.

### I-3.1 Photoamorceurs de type $PI_1$

#### a) Les éthers de benzoïnes

Les éthers de benzoïnes sont les photoamorceurs les plus utilisés [21]. Deux radicaux sont obtenus par photoclivage : un radical benzoyle (B) et un radical éther (E) [2, 23,24,25].

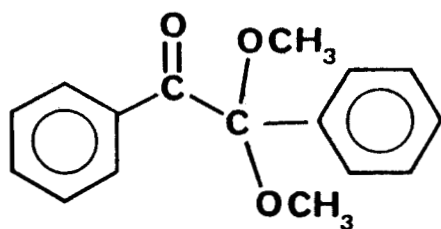


Leurs principales propriétés sont : une courte durée de vie des états excités défavorisant la désactivation par l'oxygène ou par le monomère, une forte production de radicaux ainsi qu'une forte réactivité permettant l'amorçage de la polymérisation radicalaire des systèmes insaturés auxquels ils sont associés.

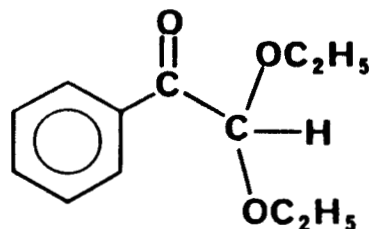
Le principal désavantage des éthers de benzoïne est leur instabilité thermique au stockage due à la présence de proton benzylique facilement capté par des radicaux libres tels que des peroxydes  $RO_2^{\cdot}$ .

#### b) les dérivés de l'acétophénone

Une nouvelle génération de photoamorceurs ne possédant pas de protons benzyliques tels que l' $\alpha,\alpha$ -diméthoxy, $\alpha$ -phénylacétophénone (DMPA) [26] et l' $\alpha,\alpha$ -diéthoxyacétophénone (DEAP) [27] à été développée.

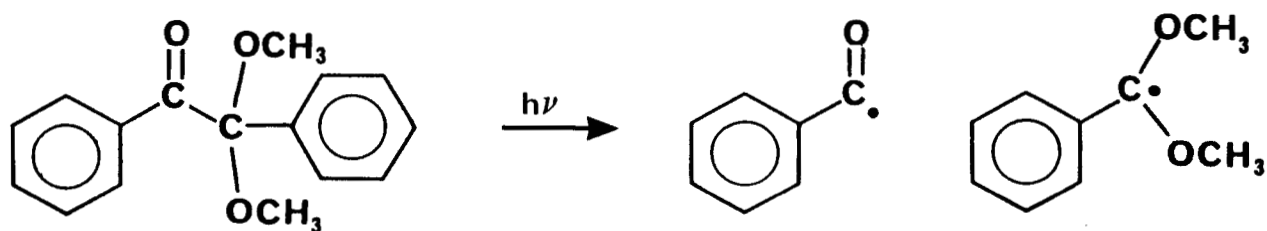


DMPA

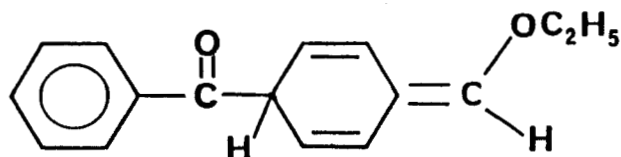


DEAP

**photoclivage du DMPA**

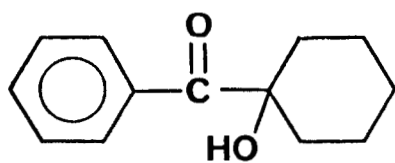


Certaines réactions secondaires peuvent avoir lieu à partir des radicaux obtenus par photoclivage et donner par exemple des produits du type semiquinoïde tels que :

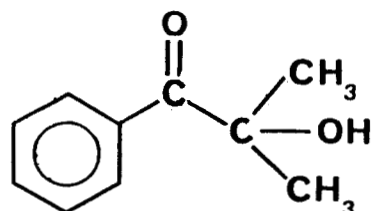


Ces sous produits peuvent contribuer au jaunissement des peintures, des revêtements, ... et réduire l'efficacité du photoamorceur en absorbant la lumière en compétition avec le photoamorceur.

D'autres dérivés de l'acétophénone sont commercialisés; l'hydroxy- $\alpha,\alpha$ -diméthylacétophénone ( Darocur 1173) et le benzoyl-2 cyclohexanol (Irgacure 183) [28,29]. De même que pour les photoamorceurs précédents le processus de formation des radicaux est du type Norrish I.



Irgacure 183



Darocur 1173

La principale caractéristique de ces deux derniers photoamorceurs est de ne pas conduire à des sous produits colorés du fait de l'absence de radicaux benzyles par comparaison aux éthers de benzoïnes et au DMPA.

### I-3.2 Photoamorceurs du type $PI_2$

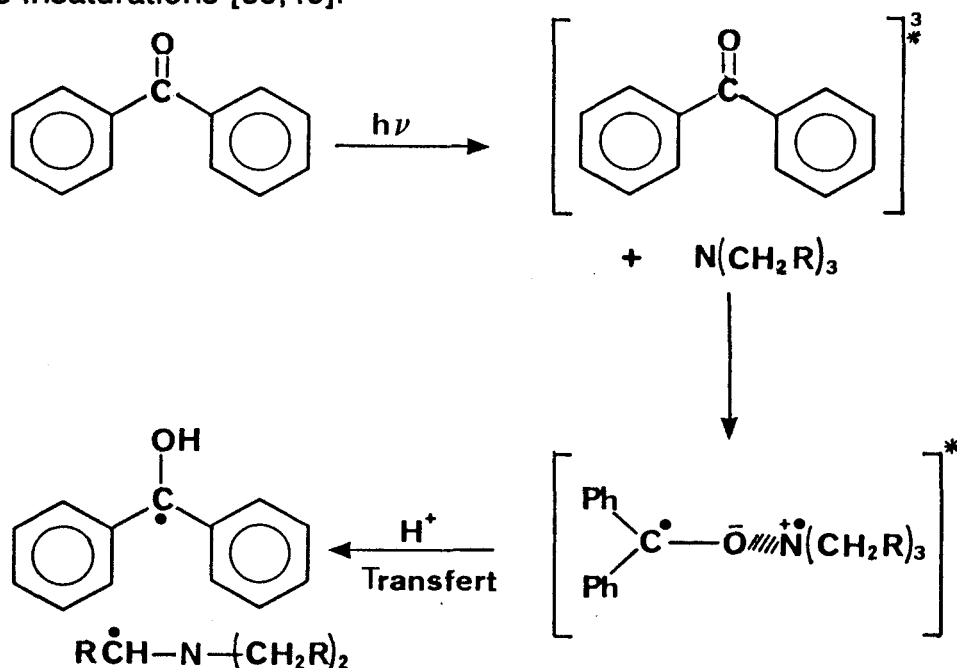
Il est à noter que les photoamorceurs du type  $PI_2$  sont d'une efficacité plus faible par rapport au photoamorceur du type  $PI_1$ . Ce sont généralement des cétones aromatiques [30] comprenant la benzophénone [31,32,33], éventuellement substituées comme la cétone de Michler [34], les thioxanthonnes [35], le benzyle [36,37], les quinones [38].

Dans le cas présent, le processus photochimique de formation des radicaux nécessite la présence d'un donneur de proton, appelé coamorceur, qui peut être de différentes natures; alcools, amines, éthers,.... Les alcools, les éthers et plus généralement les dérivés possédant une chaîne aliphatique en d'un hétéroatome conviennent assez bien.

Les amines tertiaires possédant des atomes d'hydrogène labiles en sont particulièrement efficaces. Ce sont les coamorceurs les plus utilisés.

#### a) La benzophénone (BP)

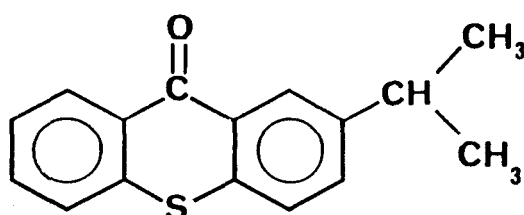
Les radicaux primaires sont issus d'une réaction bimoléculaire entre la cétone et l'amine. Il y a tout d'abord formation d'un exciplexe (complexe à transfert de charge), puis une photoréduction intramoléculaire qui conduit à la formation d'un radical cétyle peu efficace et d'un radical aminé très réactif vis à vis des insaturations [39,40].



Le couple benzophénone-amine tertiaire peut être utilisé comme seul composant du système photoamorceur. Il peut aussi être utilisé dans des associations plus complexes [41]. La combinaison de la cétone de Michler avec la benzophénone [34, 42] est par exemple, un système très efficace pour les encres d'imprimerie à base d'acrylates. La couleur jaune de la cétone de Michler et de ces analogues limite leur utilisation aux revêtements colorés ou pigmentés.

#### b) Les thioxanthonnes (TX)

Les thioxanthonnes sont généralement substituées ce qui permet de meilleures propriétés de solubilisation et de compatibilité avec les formulations. Ainsi les dérivés de la thioxanthone, tels que l'isopropyl-2 thioxanthone, combinés à une amine sont très efficaces [43,44]. Les mécanismes photochimiques établis pour la benzophénone sont pratiquement transposables à ces dérivés.

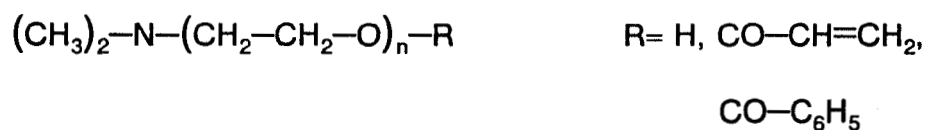
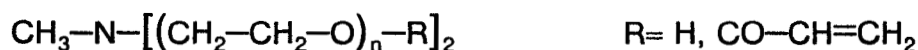


Ces photoamorceurs possèdent une forte absorption dans le proche UV (360-400nm) par la modification du chromophore benzophénone par le Soufre. Ils conviennent très bien pour des formulations pigmentées.

#### c) Les coamorceurs

Ce sont généralement des amines tertiaires qui font partie intégrante du système cétone aromatique/dérivé aminé donneurs d'hydrogène dont les mécanismes photochimiques et les possibilités de photoréduction ont été largement étudiées [45,46].

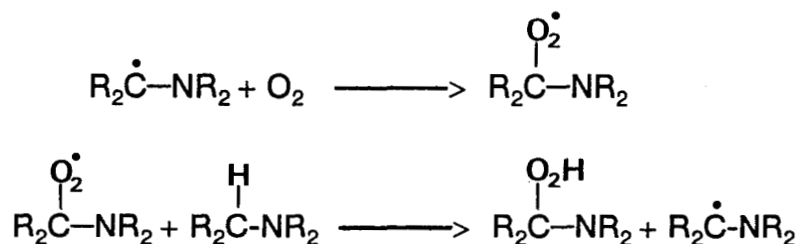
Les aminoalcools tels que la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), la N,N-diméthyl-éthanolamine (DMEA) sont utilisés dans certaines formulations industrielles. On emploie aussi des amines faiblement volatiles et riches en hétéroatomes telles que :



Une famille particulièrement efficace est celle des esters d'acides dialkylaminobenzoïques [42].



En plus de ce rôle donneur de protons, les amines présentes comme coamorceurs contribuent à inhiber l'effet de l'oxygène. Les radicaux  $\alpha$  aminés sont connus pour réagir avec l'oxygène  $\text{O}_2$ . Il s'agit d'un processus radicalaire en chaîne par lequel le radical aminé est régénéré. Il peut donc ensuite participer à la réaction de polymérisation.



Les systèmes photoamorceurs  $\text{PI}_2$  sont donc particulièrement adaptés aux polymérisations amorcées à l'air.

## II LES AMELIORATIONS

Le marché actuel offre une gamme importante de constituants de base permettant aux utilisateurs d'adapter les formulations photopolymérisables à leurs besoins.

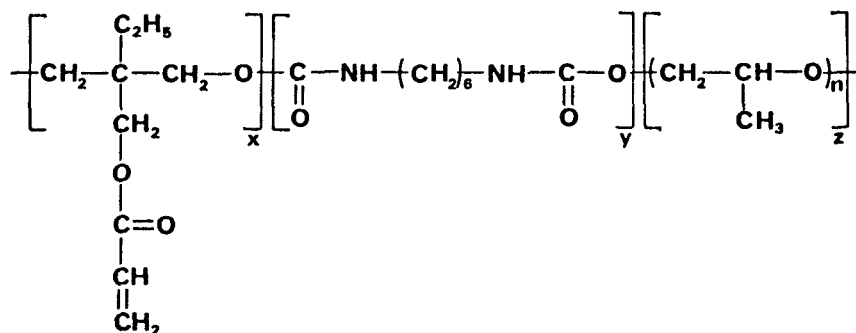
Un souci constant d'amélioration de la réactivité de ces formulations ainsi que des propriétés physiques des produits finis suscite des études de recherche et de développement de nouveaux oligomères, monomères, et photoamorceurs.

Quelques exemples de ces améliorations sont présentés ici.

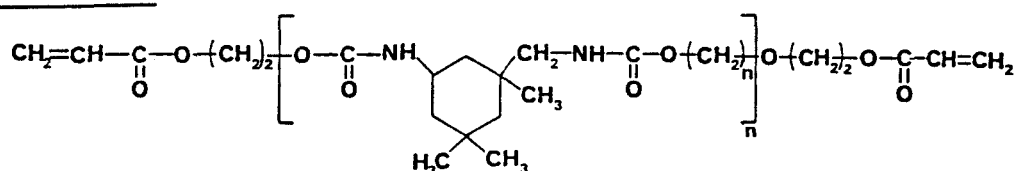
### II-1 Les oligomères

#### II-1.1 Les polyuréthannes à fonctions latérales

On voit ainsi se développer de nouveaux polyuréthannes [47] possédant des fonctions acrylates latérales. Ce type de produit augmente la fonctionnalité moyenne de l'oligomère de base et permet d'obtenir des revêtements à taux de réticulation plus élevé.



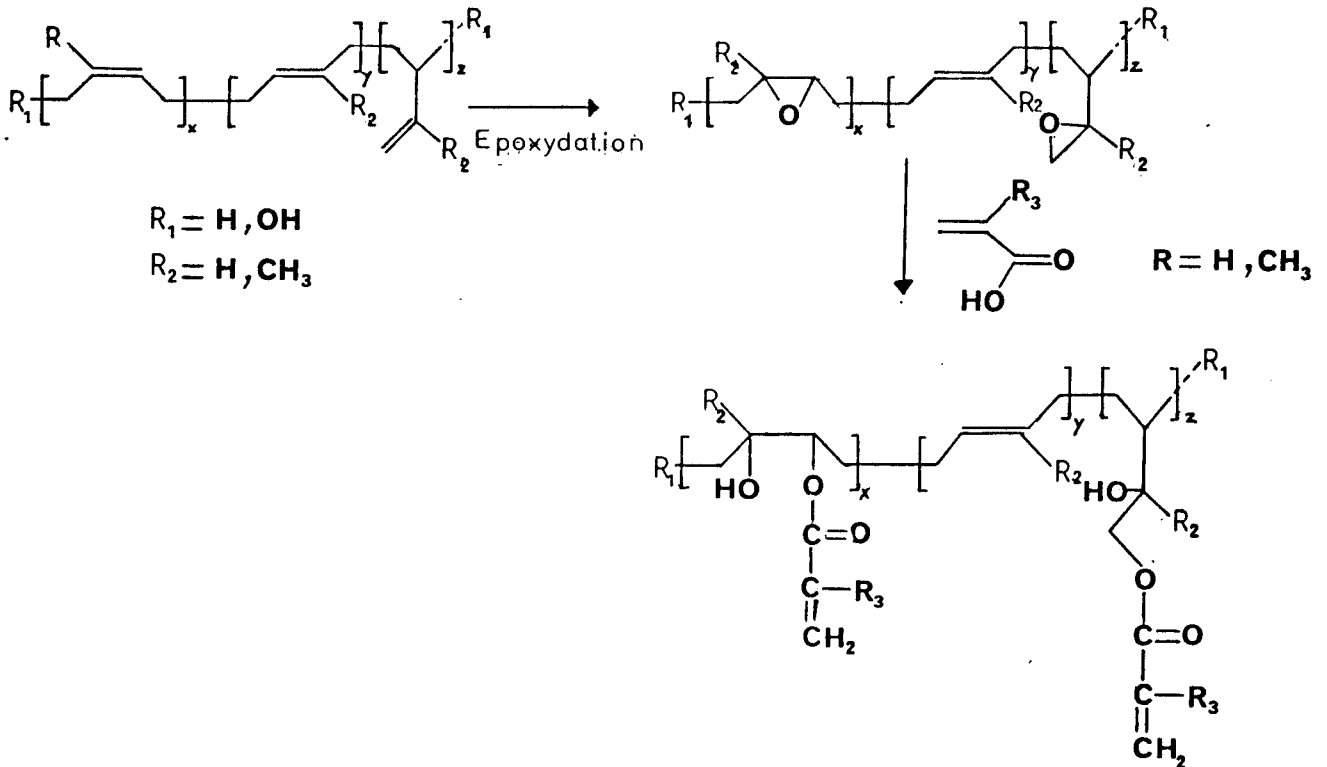
#### actilane 20



Pour un taux d'insaturation équivalent à celui de l'actilane 20 de la Société Nationale des poudres et explosifs (SNPE) une réactivité plus faible est observée et est attribuée à la présence des fonctions latérales. Cependant une augmentation de la fonctionnalité de cet oligomère ainsi que l'utilisation d'un diluant très réactif permet d'obtenir une vitesse de polymérisation élevée. Le réseau obtenu est plus dense.







Les formulations préparées à partir de polybutadiènes ou de polyisoprènes modifiés, avec des monomères (acryliques ou vinyliques) conduisent sous irradiation à des films durs.

Ce type de polymères modifiés convient très bien dans des vernis pour des supports métalliques, comme agent de réticulation souple pour des mélanges de caoutchouc traditionnels, comme vernis d'enrobage souple pour des fibres de verre ou de silice.

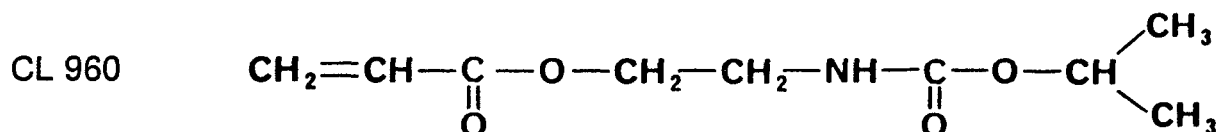
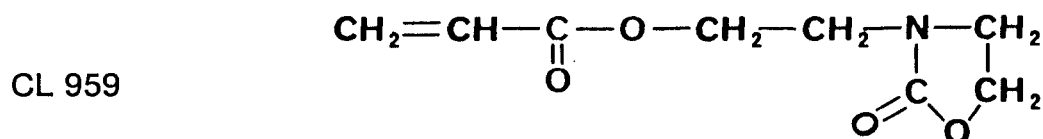
## II-2 Les diluants réactifs

L'ajout de diluant mono ou polyfonctionnel augmente considérablement la réactivité des formulations par une probabilité plus grande de rencontre des insaturations avec des radicaux. Cependant, la densité de réticulation devenant plus élevée, un certain nombre de fonctions acryliques se retrouve piégé par un phénomène d'occlusion. Ces insaturations résiduelles peuvent provoquer par la suite une évolution des propriétés mécaniques au cours du temps et une mauvaise résistance à l'oxydation.

Un compromis est à trouver pour ajuster les proportions de monomères mono et difonctionnels. En effet, les premiers conduisent à une gélification puis une réticulation lente ce qui conduit à des propriétés de surface médiocre, par contre les seconds conduisent rapidement à des systèmes fortement réticulés durs et cassants mais avec des insaturations résiduelles.

### II-2.1 Monomères à fonction oxazolidone ou carbamate

La SNPE a ainsi préparé de nouveaux diluants, les CL 959 et CL 960 possédant comme motifs structuraux des fonctions respectivement oxazolidone et carbamate [51,52].



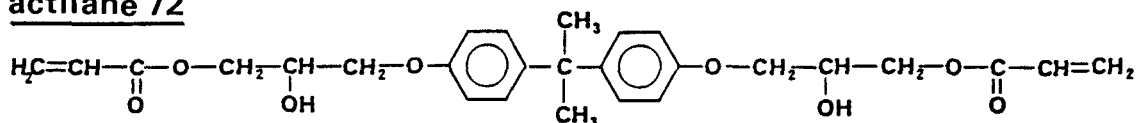
Le CL 960 présente de bonnes performances essentiellement dues :

- au groupe NC-COO-
- au groupe isopropyl terminal
- à la proximité et à l'orientation du groupe carbamate par rapport au groupe acrylate.

Ces nouveaux diluants en phase condensée (sans oligomère) polymérisent plus rapidement que les monoacrylates (EDGA) et diacrylates (TPGDA) classiques. Les auteurs les apparentent plus à des difonctionnels du fait de leur réactivité.

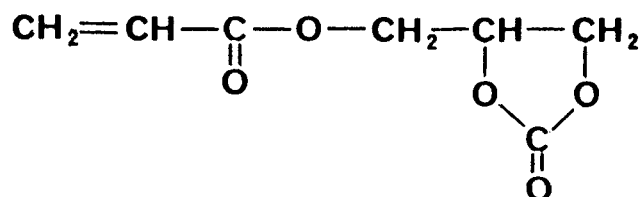
La polymérisation de formulations composées d'actilane 20 et 72 (SNPE) associés à des diluants reste très efficace même en présence d'oxygène par rapport aux systèmes possédant des monomères diacrylates.

#### actilane 72



## II-2.2 Monomères à structure carbonate cyclique

D'autres monomères nouveaux à structure carbonate cyclique ont aussi été synthétisés et étudiés récemment [47].



Utilisés seuls en présence de l'Irgacure 651 ils permettent la formation de films réticulés. Leur comportement est celui de monomères difonctionnels. Utilisés comme diluant ils présentent une bonne réactivité et conduisent à des revêtements durs et flexibles.

## II-3 Les nouveaux photoamorceurs

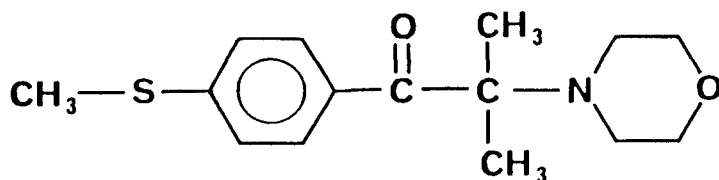
### II-3.1 Les photoamorceurs du type PI<sub>1</sub>

Les photoamorceurs décrits précédemment possèdent le chromophore acétophénone et présentent une faible absorption dans le proche UV (300-400nm). Ils conviennent généralement bien pour les vernis transparents. Cependant dans des formulations pigmentées l'utilisation de photoamorceurs possédant une forte absorption dans le proche UV est nécessaire.

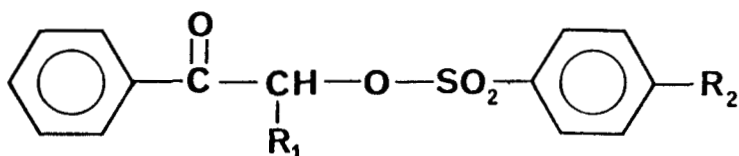
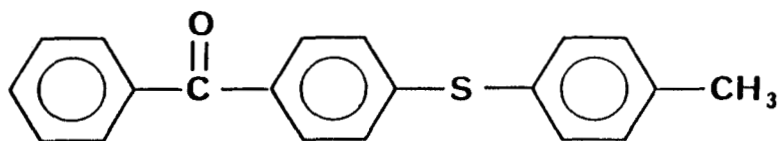
L'introduction de substituants auxochromes sur les noyaux aromatiques tels que alkoxy, thioalkyl permettent d'augmenter et de déplacer l'absorption de ces photoamorceurs.

#### a) Dérivés soufrés

La cétone aromatique représentée ci-dessous possède une forte absorption dans le proche UV du fait de la conjugaison du groupe p-thiométhyl avec le groupe cétone [27].



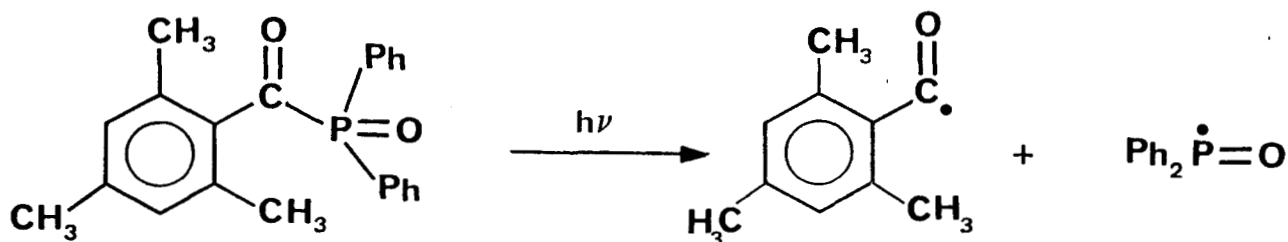
Elle est commercialisée sous le nom d'Irgacure 907 et est principalement recommandée pour les peintures pigmentées ainsi que pour les encres. D'autres dérivés soufrés font aussi leur apparition [53,54] :



#### b) Les oxydes d'acyl phosphines

Les oxydes d'acyl phosphines (4) présentent les avantages suivants :

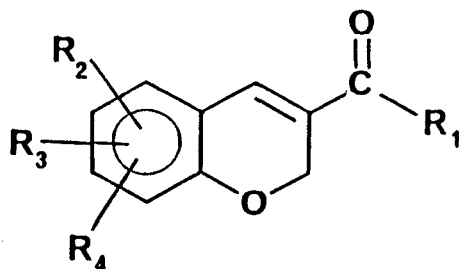
- une grande réactivité comme photoamorceur
- une bonne stabilité thermique
- une absence de jaunissement
- une absorption dans le proche UV



Le processus de formation des radicaux est du type  $PI_1$  comme l'ont montré un certain nombre d'études [55,56]. Le radical phosphoré formé est très réactif vis à vis des monomères insaturés [57].

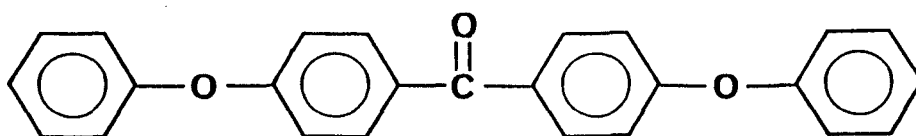
### II-3.2 Les photoamorceurs du type PI<sub>2</sub>

Une nouvelle classe de photoamorceurs du type PI<sub>2</sub> est formée de composés dérivés des cycles céto-3 coumarine représentés ci-après :



La région d'absorption de ce type de photoamorceur varie selon les substituants de 330 à 450 nm [58].

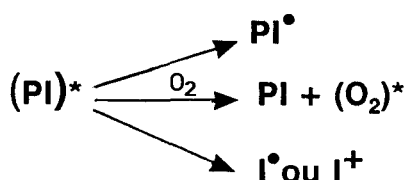
Un dérivé de la benzophénone fait aussi son apparition; la diphényloxybenzophénone (DPB) [59].



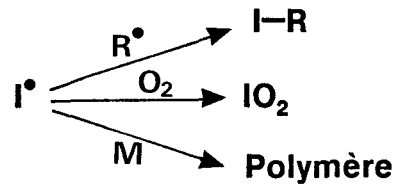
Des essais sur l'actilane 20 de la SNPE ont montré une meilleure réactivité par comparaison à la benzophénone et à l'Irgacure 651. Le transfert d'électrons qui est à l'origine de la production de radicaux s'effectue avec un rendement quantique nettement plus élevé que dans le cas de la benzophénone.

### II-4 Réduction de l'inhibition par l'oxygène

L'oxygène de l'air désactive facilement les états excités triplets du photoamorceur ce qui provoque une diminution de l'efficacité dans la production d'espèces radicalaires.



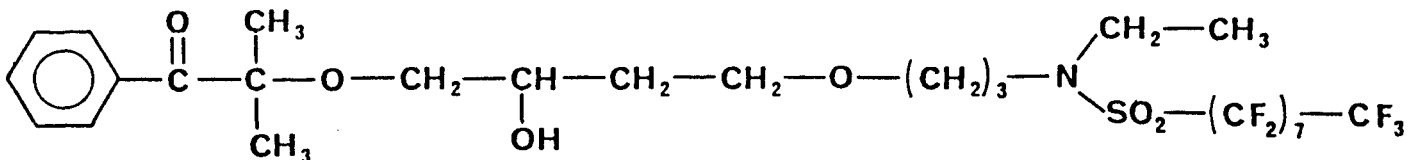
De plus (et surtout) l'oxygène moléculaire à l'état fondamental peut piéger le radical formé par le processus photochimique primaire ou le radical porté par une chaîne en croissance.



La réticulation en surface est très sensible à ce phénomène d'inhibition par l'oxygène de l'air. Une forte concentration en photoamorceur ainsi qu'une forte intensité incidente sont nécessaires pour limiter ces effets. Nous avons déjà indiqué que les systèmes PI<sub>2</sub>-Amine sont particulièrement adaptés pour les polymérisations sous air. Les travaux réalisés dans ce domaine portent sur les deux axes de développement suivants :

#### II-4.1 Recherche et utilisation de nouveaux produits

La molécule représentée ci dessous possède la fonction acétophénone (dérivé du Darocur 1173 (HIPK)) ainsi qu'un chaînon fluoré [27].



Ce produit utilisé en faible quantité (0.1%) avec le darocur 1173 peut conduire à des propriétés de surface intéressantes (augmentation de la dureté des films,...). Il possède aussi l'avantage de constituer une barrière à la diffusion de l'oxygène

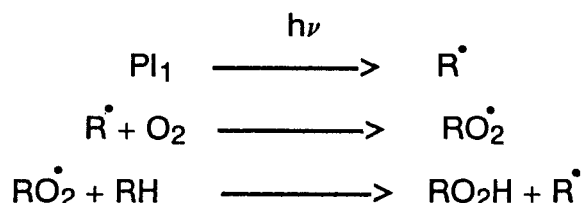
#### II-4.2 Optimisation de la formulation des systèmes photoamorceurs classiques

Des effets de synergie peuvent être observés dans différent cas.

##### Ajout d'une amine avec PI<sub>1</sub>

Les photoamorceurs du type PI<sub>1</sub> sont généralement utilisés seuls.

L'oxygène de l'air réagit alors facilement avec les radicaux formés comme représenté sur le schéma suivant :



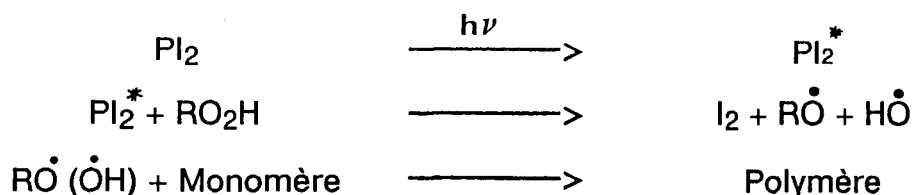
Les radicaux peroxydes formés sont de mauvais amorceurs de polymérisation des esters acryliques. Ils peuvent cependant arracher des atomes d'hydrogène aux monomères (ou aux oligomères) et régénérer ainsi les radicaux.

Un effet de synergie est observé dans l'association d'un amorceur PI<sub>1</sub> avec une amine [20,60] ; celle-ci inhibe efficacement les effets de l'oxygène comme nous l'avons vu dans le cas des photoamorceurs du type PI<sub>2</sub>.

L'inhibition de l'effet de l'oxygène par une amine contribue de ce fait à augmenter la durée de vie moyenne des états excités des photoamorceurs du type PI<sub>1</sub> et PI<sub>2</sub>.

### Association PI<sub>1</sub> et PI<sub>2</sub>

La combinaison de photoamorceurs PI<sub>1</sub> et PI<sub>2</sub> a aussi été avantageusement utilisée pour réduire l'inhibition par l'oxygène [51, 62].



En l'absence d'amine la diminution de la concentration en oxygène par formation d'hydroperoxydes à partir des radicaux issus du photoamorceur PI<sub>1</sub> conduit, selon Pappas, à une durée de vie plus grande des états excités du photoamorceur PI<sub>2</sub> [20]. Celui-ci peut alors intervenir comme agent de transfert d'énergie dans la décomposition de ROOH [63]. Les radicaux hydroxydes et alkoxydes ainsi formés sont très efficaces pour la polymérisation d'acrylates.



Un mélange composé de benzophénone et d'Irgacure 184 est commercialisé sous le nom d'Irgacure 500. L'association de photoamorceurs du type PI1 et PI2 permet aussi d'étendre la région d'absorption [64]. Un nombre plus important de photons est absorbé par unité de temps. Une forte production de radicaux permet alors d'amorcer plus efficacement la polymérisation.

### **II-5 Limitation de la quantité de sous produits volatils**

La présence de sous produits volatils obtenus dans les matériaux photoréticulés lors des réactions de polymérisation constitue un problème important qu'il faut prendre en compte lors de l'élaboration des compositions photopolymérisables.

Ils peuvent provenir des monomères mono ou polyfonctionnels de faible masse qui n'ont pas participé à la réaction de polymérisation ainsi que des additifs éventuellement présents. Les photoamorceurs constituent une source importante de sous produits volatils; nous allons développer ce point plus en détail.

### **III LES POLYMERES PHOTOAMORCEURS**

#### **III-1 Les sous produits volatils**

Bien qu'il existe un large choix de photoamorceurs permettant d'ajuster un certain nombre de paramètres en fonction de leur réactivité, de leur stabilité, du mécanisme de formation des radicaux, etc..., deux problèmes importants sont rencontrés dans la majorité des cas.

En effet une photolyse incomplète des photoamorceurs conduit à la présence dans le produit fini de molécules de faible poids moléculaire. Des sous produits peuvent aussi être obtenus à partir des produits de photolyse ne participant pas à la réaction de polymérisation.

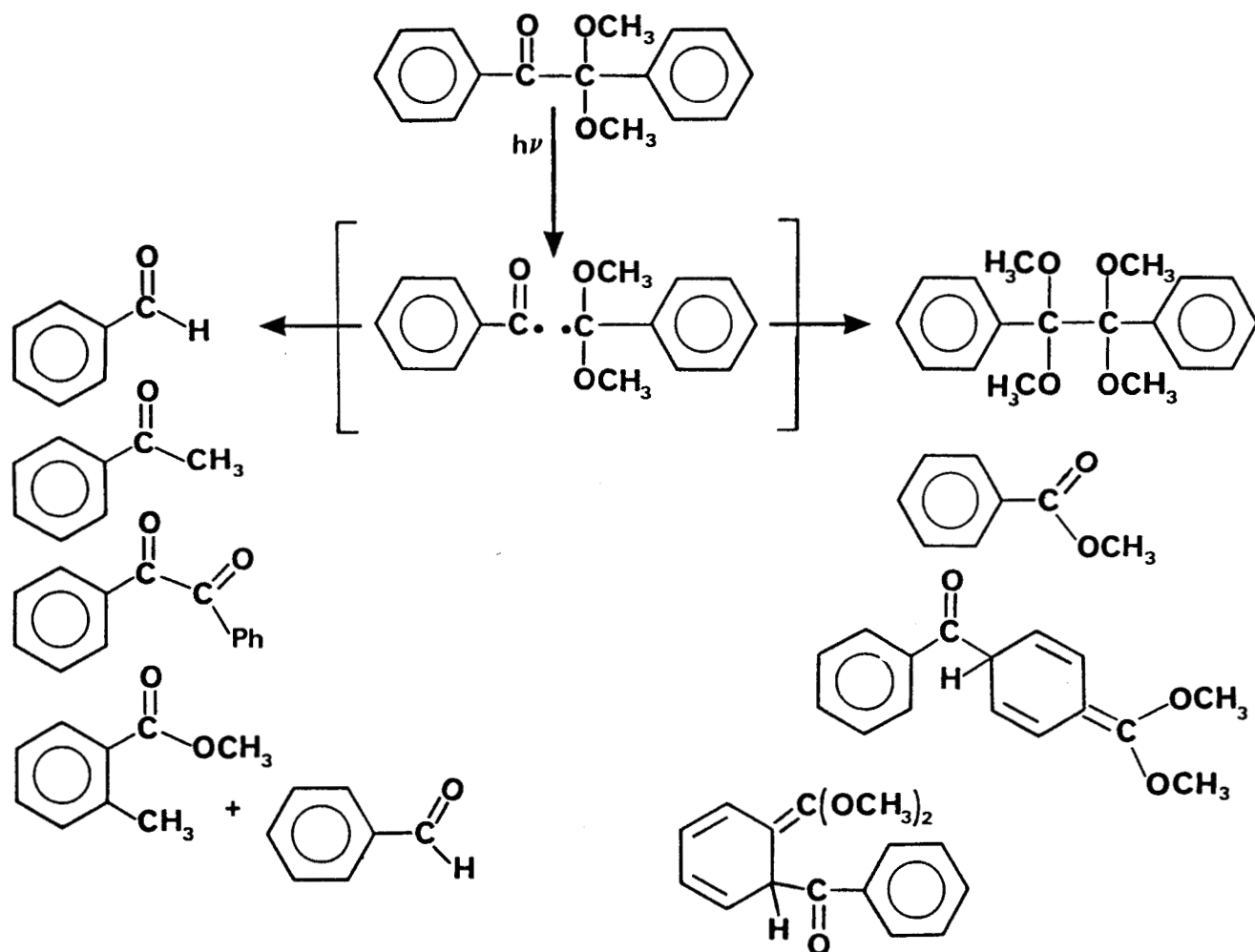
La principale conséquence de la présence de ces sous-produits est leur migration à la surface des matériaux ainsi que leur extraction possible par des solvants.

Des modifications de propriétés peuvent être observées sur les produits finis :

- dégradation du matériau :
  - mauvaise adhérence aux supports
  - perte des propriétés mécaniques, plastiques
  - processus de photo-oxydation
- dégagement d'odeurs, de produits irritants
- présence à la surface de produits irritants ou toxiques

De ce fait certains matériaux voient leurs domaines d'applications limités dans certains secteurs très contrôlés tels que le conditionnement alimentaire, le matériel biomédical,...

## Exemple à partir de dérivés dicarboxylés [65]



Des efforts permanents sont faits afin d'obtenir des monomères et des oligomères de moindre volatilité et donnant un taux de conversion final très élevé (post-polymérisation provoquée ou activée). Une contribution importante pourrait aussi résulter de la préparation de nouveaux photoamorceurs.

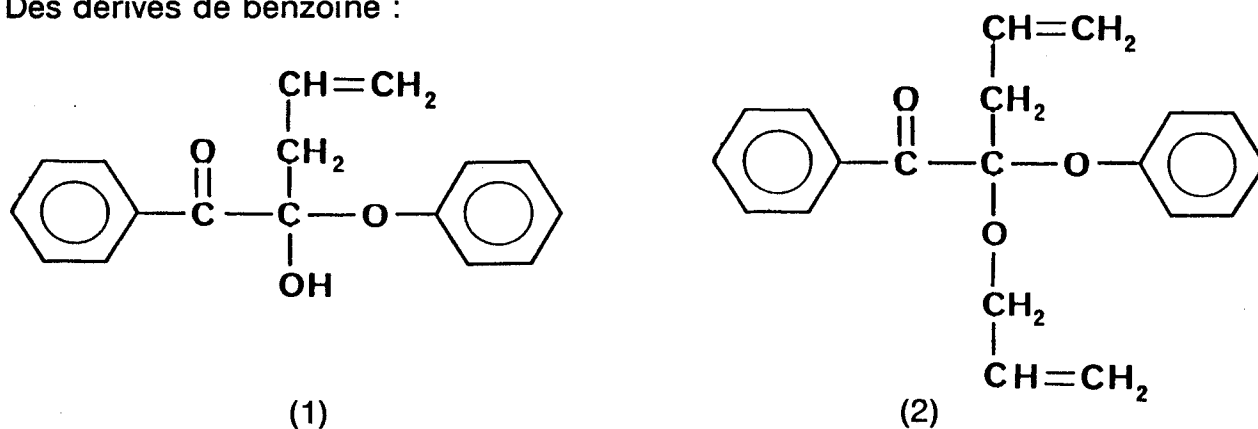
Leur efficacité doit être plus élevée de façon à obtenir un taux résiduel de monomères le plus faible possible et à permettre de les introduire en moindre proportion dans les compositions. Le photoamorceur et ses produits de photolyse ne doivent pas être des produits volatils, odorants et facilement extraits par des solvants tels que l'eau et les alcools ou encore les aliments.

Deux approches sont possibles :

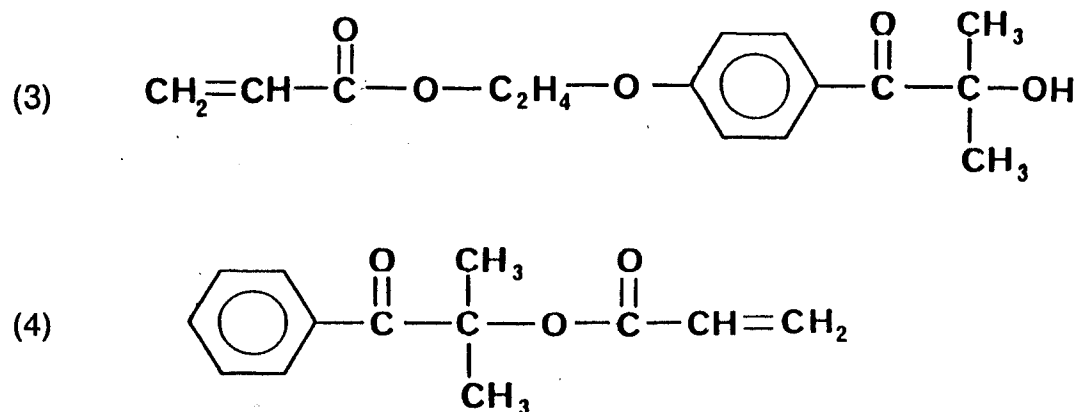
### III-2 Les photoamorceurs copolymérisables

On voit ainsi se développer de nouveaux produits possédant à la fois un groupe photoamorceur et une, ou éventuellement deux, fonctions insaturées tels que [66]:

Des dérivés de benzoïne :

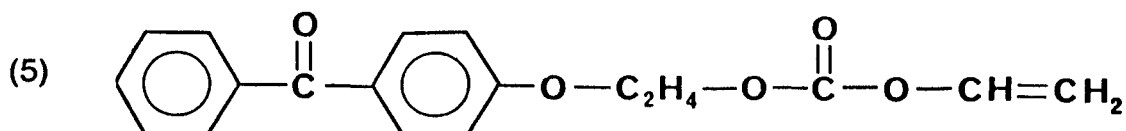


Des dérivés du Darocur 1173 :

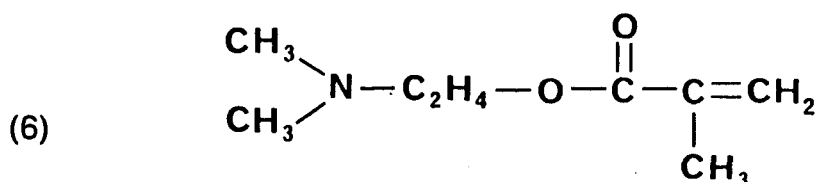


Les premiers essais sur des résines époxy-acryliques comprenant de 2 à 5% en masse de photoamorceur copolymérisable montre une bonne réactivité dans le cas du composé (4). Le matériau obtenu dans ce cas présente très peu de produits volatils, la proportion de photoamorceur n'ayant pas subi de photolyse est associée au réseau de polymère du fait de l'existence de sa fonction insaturée.

Le dérivé de la benzophénone (5) présente une plus faible réactivité que celle des dérivés du type PI<sub>1</sub>.



L'utilisation d'amines copolymérisables (6) ne favorise pas la photoréactivité. L'amine pouvant être copolymérisée, elle perd en effet sa mobilité et rend la rencontre avec le photoamorceur plus difficile ou moins probable.



Au vu des premiers résultats obtenus par ces photoamorceurs copolymérisables, des travaux plus récents ont été entrepris pour développer des polymères à chaîne principale carbonée portant comme fonctions latérales des photoamorceurs de type PI<sub>1</sub> ou PI<sub>2</sub>.

### III-3 Les polymères photoamorceurs

Différents avantages sont escomptés avec ce type de polymères photoamorceurs :

On peut s'attendre à une plus forte efficacité d'amorçage si un phénomène de migration d'énergie se produit entre chromophores le long de la chaîne polymère. Ce type de phénomène a été évoqué dans de nombreux travaux [67,68,69]. Une amélioration de la solubilisation de photoamorceurs souvent peu solubles (p.ex les thioxanones) ou ayant tendance à recristalliser, ainsi qu'une faible production de sous-produits volatils de faible masse moléculaire sont aussi attendues. L'association de différents groupes photoréactifs permettant d'obtenir un effet de synergie est aussi envisageable.

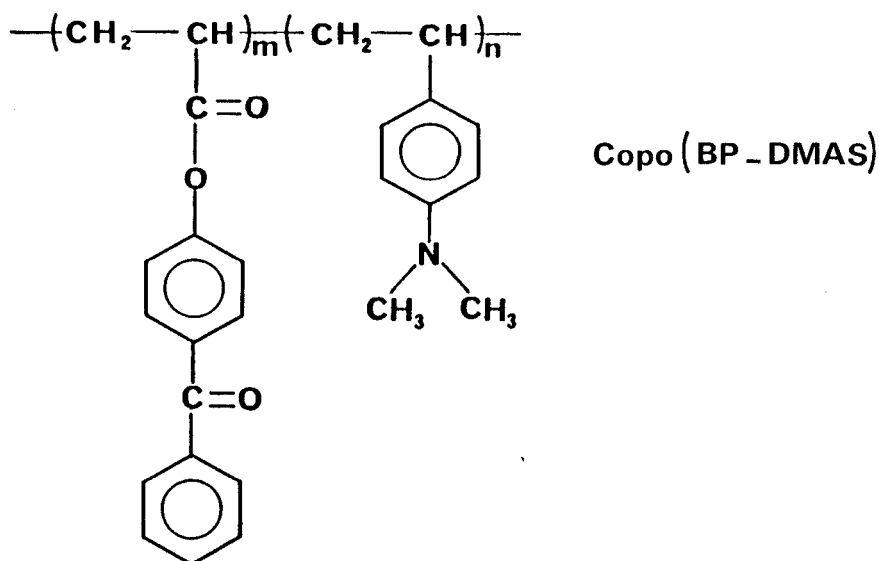
Quelques exemples de polymères photoamorceurs sont décrits ici.

### III-3.1 Les copolymères (vinylbenzophénone-coamorreur)

Les polymères possédant le groupe benzophénone comme groupe pendant apparaissent très intéressants par la combinaison de leur propriété de greffage [70] et de réticulation [71], ce dernier phénomène étant essentiellement dû à la recombinaison de radicaux semipinacols [72].

Carlini et al [73,74] ont synthétisé un certain nombre de copolymères dérivés de la vinyl-4 benzophénone et de différents comonomères insaturés tels que l'acrylate de méthyle (MA), l'acryloxy-2 éthoxypropane (AEE) et le (N,N-diméthylamino)-4 styrène (DMAS).

Exemple de copolymère :



Des résultats intéressants sont obtenus lors d'essais de polymérisation effectués sur un mélange modèle d'acrylate mono- et difonctionnels (APDG/HDDA) associés en quantité équimoléculaire.

**Ces essais mettent en évidence :**

- Une efficacité plus grande des photoamorçeurs macromoléculaires par rapport aux molécules de faible poids moléculaire. Les auteurs interprètent ces résultats en considérant une migration d'énergie le long de la chaîne provenant d'interaction entre chromophores à l'état excité et à l'état fondamental.
- Lorsque l'amorceur et le coamorceur sont greffés sur une même chaîne ou sur deux chaînes différentes ils observent une efficacité plus faible qui serait

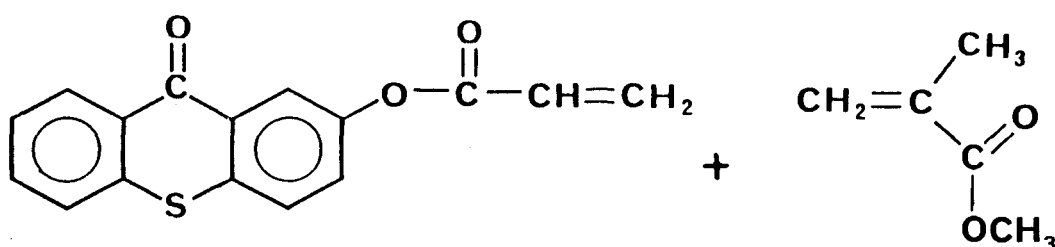
due à des problèmes de mobilité et d'encombrement stérique.

- La nature du comonomère est très importante et joue fortement sur la photoréactivité du système.

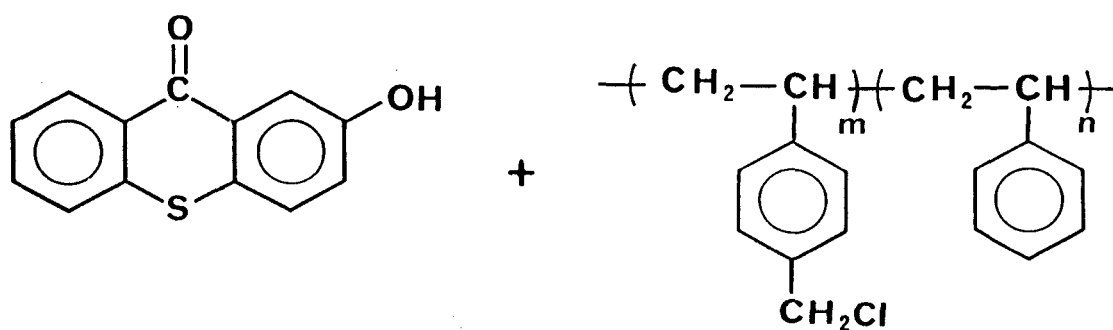
### III-3.2 Les polymères à fonctions thioxantones

D'autres travaux menés par l'équipe de Catalina portent sur l'étude de polymères hydrocarbonés à groupes pendants Thioxantones. Deux voies de synthèse sont utilisées.

- Copolymérisation de l'acryloyloxy-2-thioxanthone avec un monomère (le méthacrylate de méthyle) [75] :



- Réaction de l'hydroxy-2-thioxanthone sur le polystyrène chlorométhylé [76] :



La synthèse de tels polymères permet de contourner les problèmes liés à la faible solubilité d'un certain nombre de photoamorceurs, (la thioxanthone en particulier) et d'augmenter ainsi leur compatibilité avec les résines acryliques.

Les polymères ainsi préparés possèdent respectivement 2.7 et 1.75% de groupes photosensibles.

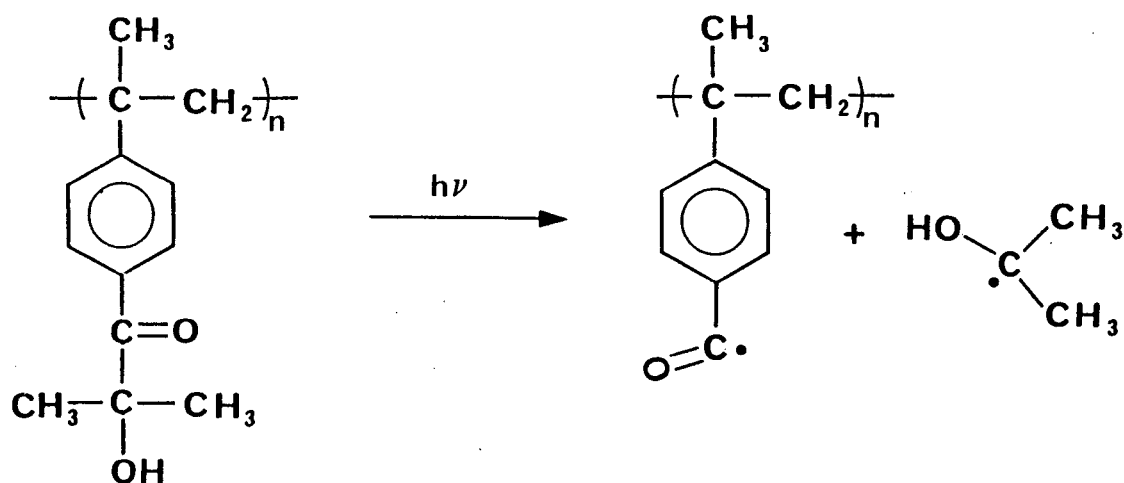
Le copolymère (Styrène-Tx) amorce la polymérisation d'acrylates avec la même efficacité que le modèle de faible masse. La faible concentration en photoamorceur est considérée comme ne permettant pas de transfert d'énergie le long de la chaîne.

D'après les auteurs, ces polymères photoamorceurs possédant peu de groupes photoréactifs conviennent bien à des applications dans le domaine des peintures et des encres, ou une faible concentration locale ainsi qu'une bonne répartition des chromophores sont souhaités. Le seul avantage est l'effet de masse moléculaire au niveau du photoamorceur.

### III-3.3 Autres groupes photoréactifs du type PI<sub>1</sub>

Des travaux récents présentent des études de réactivité de différents polymères photoamorceurs du type PI<sub>1</sub>.

\* les dérivés du 2-hydroxy,2-méthylpropiophénone(HIPK) [77]



Le processus de photoclivage est le même que celui de HIPK. Deux radicaux sont obtenus; un radical libre l'hydroxy-2 propyle et un radical benzoyle fixé sur le polymère.

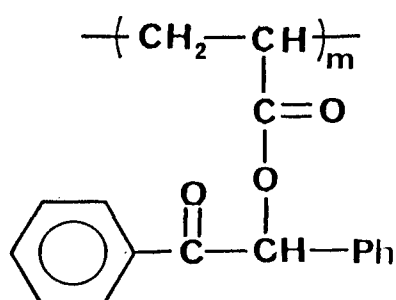
L'efficacité de KIP testée sur une formulation composée d'époxy-acrylate et d'HDDA est pratiquement la même que celle de HIPK et meilleure que celle de l'Irgacure 651 (DMPA) Aucune coloration (jaunissement) ainsi qu'aucun sous produit odorant ne sont observés [78].

Ces produits présentent une bonne affinité avec les phases organiques et constituent une classe de composés particulièrement intéressante pour la polymérisation d'acrylates en émulsion.

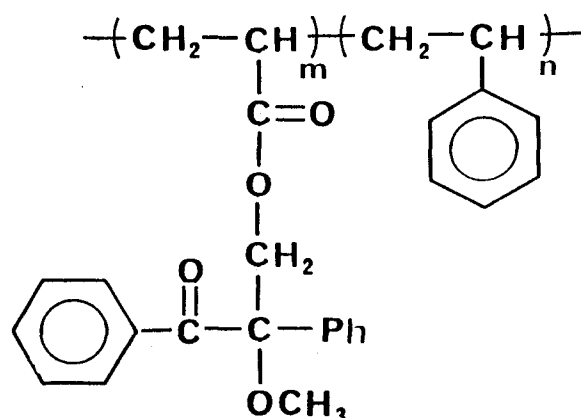


\* Les dérivés des éthers de benzoïne [77,78]

- polyacrylate de benzoïne :



- copolymère (benzoyl-2 méthoxy-2 phényl-2 éthyle-co-Styrène) :

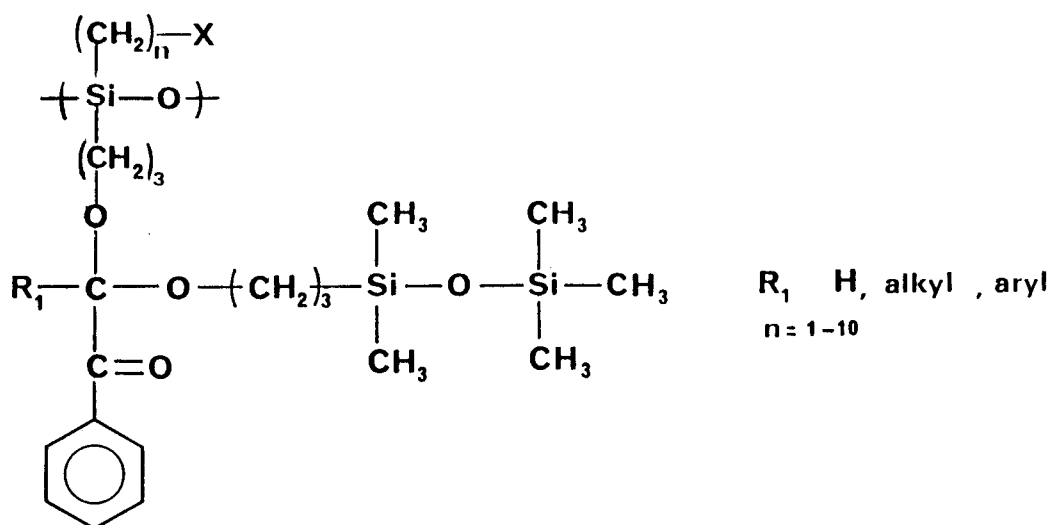


Ce type de polymère s'avère être très efficace pour la photopolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle. Les taux de conversions sont plus élevés par comparaison à ceux obtenus avec la benzoïne, l'éther méthylique de la benzoïne, etc ...

Le contrôle du degré de réticulation (dû à la recombinaison des radicaux méthoxy benzyles) ainsi que le taux de conversion des monomères, peut être contrôlé en ajustant la concentration en groupes réactifs sur la chaîne de polymère.

Un certain nombre de brevets mentionne la préparation de polymères photoamorceurs de type PI<sub>1</sub> à chaîne principale siloxane. Des dérivés éthers de benzoïne ont été choisis comme photoamorceurs.

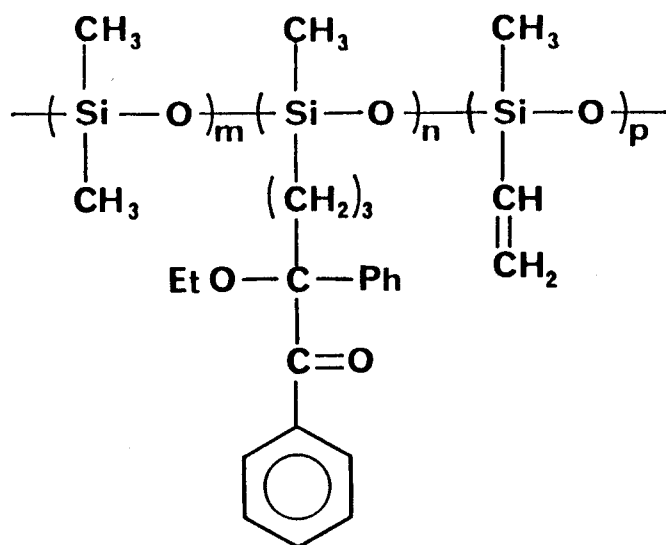
Exemple de polymère :



Ils sont obtenus par deux réactions d'hydrosilylations successives. Une première réaction met en jeu la diallyloxyacétophénone avec le pentaméthyl disiloxane. Il y a ensuite fixation de ce photoamorceur sur un prépolymère, le diméthylsiloxane à H actif terminal [81].

Ces siloxanes peuvent être utilisés pour la polymérisation de silicones possédant des unités méthylvinylsilanes.

Des polysiloxanes possédant à la fois des groupes photoamorceurs et vinyles ont également été préparés [82].



Le photoamorceur est tout d'abord fixé sur le poly(diméthylsiloxane) à H terminal. Une réaction de redistribution des unités siloxanes se fait ensuite en présence de catalyseur basique  $\text{Me}_4\text{NOH}$  entre ce polymère, le tétravinyl -

1,3,5,7,-tétraméthylcyclotétrasiloxane et l'octaméthyl-cyclotétrasiloxane.

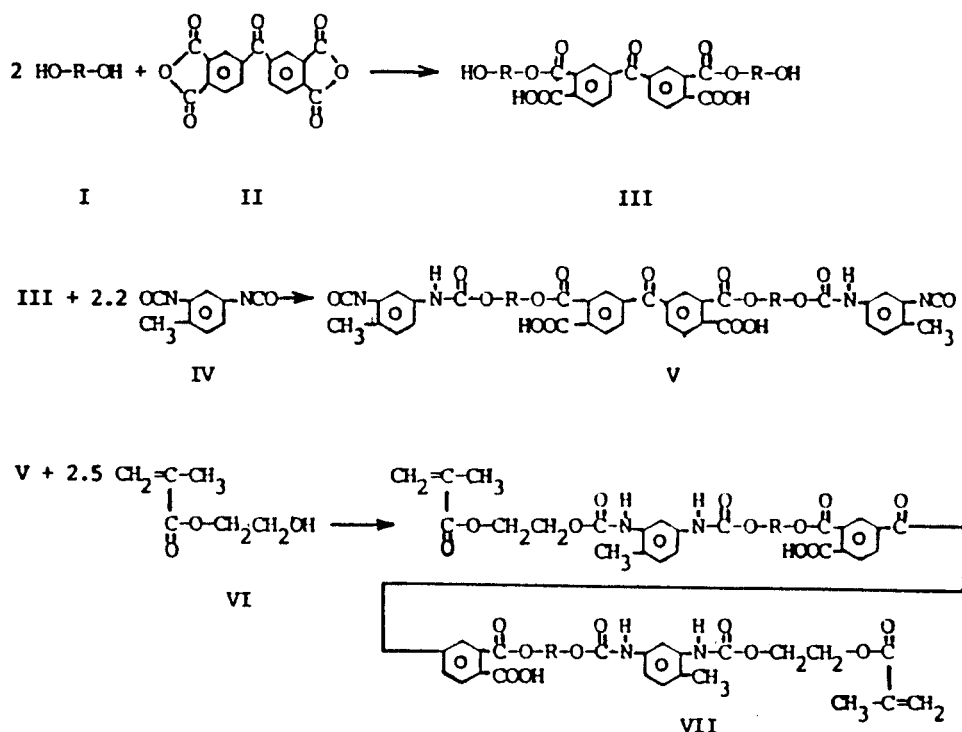
Utilisés seuls, ces polymères sont photoréticulables. Ils sont aussi très compatibles avec des silicones ainsi que des monomères insaturés polymérisables sous UV.

### III-4 Nouveaux développements

En parallèle à la synthèse de photoamorceurs copolymérisables ainsi que de polymères photoamorceurs, et pour des raisons identiques à celles évoquées précédemment, de nouveaux oligomères font leur apparition.

Des polyuréthanes méthacryliques [83] ainsi que des polyesters multiacryliques [84] possédant parmi leurs motifs, un photoamorceur de type PI<sub>2</sub>, sont préparés.

Exemple de polyuréthane méthacrylique :



Cette synthèse se fait par réaction d'un diol avec le dianhydride tétracarboxylique-3,3',4,4' benzophénone sous atmosphère inerte. Les esters formés réagissent alors avec le diisocyanato-2,4 toluène. La dernière étape concerne la fixation des fonctions acryliques par réaction du l'hydroxy-2 éthyle méthacrylate (HEMA) sur les isocyanates [83].

Ces oligomères autopolymérisables polymérisent sous UV en l'absence d'autres photoamorceurs. Les propriétés des films obtenus dépendent surtout de la nature des polyalcools utilisés lors de la synthèse ainsi que de la fonctionnalité des monomères dans les formulations.

Ce nouveau type d'oligomères autopolymérisables apporte de nouvelles solutions aux problèmes liés aux photoamorceurs. Un développement important est à prévoir dans ce domaine.

## **CONCLUSION**

De constants progrès ont été faits pour l'élaboration de nouveaux oligomères, monomères et photoamorceurs, afin d'obtenir une meilleure efficacité des systèmes, de meilleures propriétés et de nouvelles applications.

L'étude ou l'utilisation de polymères photoamorceurs apparaît actuellement comme un axe de recherche intéressant. La grande variété des groupes photoréactifs susceptibles d'être associés à des polymères permet d'envisager de bien meilleures performances

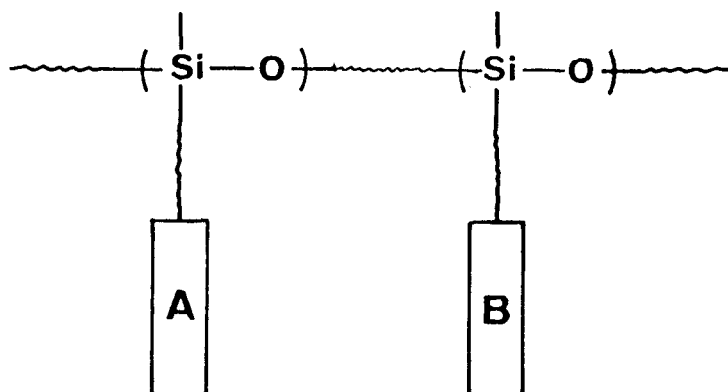
Les premiers résultats obtenus à partir de polymères à chaînes principale carbonées mettent en général en évidence :

- une meilleure efficacité du processus d'amorçage
- une solubilisation plus facile de certains photoamorceurs dans les formulations
- une limitation de la quantité de sous produits volatils ou susceptibles de migrer dans les films polymérisés.

L'obtention de tels polymères se fait essentiellement par polymérisation, copolymérisation ou encore par modifications chimiques de polymères hydrocarbonés. Le contrôle de la masse moléculaire, du taux de fonctionnalisation (dans la majorité des cas ce sont des homopolymères) des ces polymères est assez délicat. L'étude systématique de l'influence des paramètres de constitution des polymères n'est donc pas facilitée. De plus les rendements de leur préparation sont assez faibles (souvent < 20%).

#### IV BUT DU TRAVAIL

L'expérience acquise au laboratoire dans le domaine de la synthèse de polysiloxanes fonctionnalisés nous permet d'envisager la préparation de nouveaux polymères photoamorceurs du type  $PI_2$  possédant, éventuellement parmi d'autres, des groupes benzophénones ou thioxanthonnes. Les polysiloxanes fonctionnels souhaités sont du type :



où A représente les groupes photoamorceurs (benzophénone ou thioxanthone) associés dans certain cas à un autre groupe fonctionnel B, coamorceur (amine) ou fonction polymérisable (ester acrylique).

Notre travail a donc consisté à synthétiser des polymères de ce type, préparés sur mesure, et à en étudier la réactivité comme amorceur.

Les principaux avantages recherchés sont :

- La nature liquide des polymères fonctionnels obtenus qui permet une meilleure incorporation aux formulations
- Une possible amélioration de l'efficacité d'amorçage
- Une absence de sous produits volatils issus de la photolyse de l'amorceur

A ces avantages escomptés s'ajoute la possibilité de synthétiser sur mesure des polysiloxanes multifonctionnels.

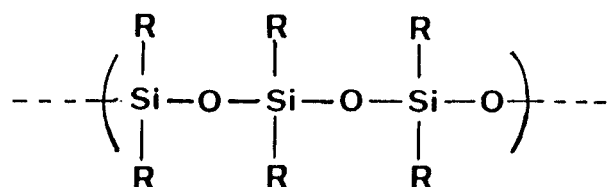
Les principaux aspects des photoamorceurs et des coamorceurs dans les systèmes  $PI_2$  ont été développés dans la première partie. Nous allons aborder ici les propriétés générales des polysiloxanes. En ce qui concerne la synthèse des polysiloxanes fonctionnels, nous nous intéresserons essentiellement aux polymères modifiés par des fonctions latérales. Quelques exemples sont décrits et présentent la grande diversité d'utilisation de ces polymères.

## V RAPPEL SUR LES POLYSILOXANES FONCTIONNELS

Les applications industrielles des polysiloxanes sont de plus en plus nombreuses et sophistiquées. Ils sont très utilisés du fait de leurs bonnes propriétés générales mais aussi et surtout pour la facilité de synthèse des intermédiaires réactifs. [49]

### V-1 Les propriétés générales

Les polysiloxanes sont de loin les plus importants polymères à squelette inorganique. La chaîne silicone est constituée d'enchaînements -Si-O- ou chaque atome de silicium porte des substituants organiques.



De faibles liaisons intermoléculaires, ainsi qu'une bonne flexibilité des chaînes, sont à l'origine des propriétés uniques des polysiloxanes telles que pour les diméthylsiloxanes; une température de transition vitreuse très faible ( $T_g = -123^\circ\text{C}$ ), une faible tension superficielle, une constante diélectrique faible. Les polysiloxanes sont transparents en lumière visible et ultra-violette, très résistants à l'oxydation (ozone, oxygène,...), de combustibilité très réduite et possèdent une bonne résistance aux cisaillements intenses et prolongés. De plus, l'ensemble de leurs propriétés physiques est beaucoup moins sensible aux variations de température que les polymères à chaîne hydrocarbonée.

Ils sont utilisés dans de très nombreux domaines et sont devenus indispensables aux industries de pointe telles que l'aéronautique, (l'aérospatiale), l'électronique, les biomatériaux...

On trouve ainsi les élastomères silicones dans l'assemblage de machines, des résines et des élastomères comme matériaux isolants dans les systèmes électriques, dans la protection des surfaces métalliques (sous forme de vernis, laques), dans l'industrie du caoutchouc comme agent de démoulage. On utilise aussi les huiles silicones comme liquides hydrauliques. Ils peuvent aussi être utilisés en quantité très faible dans certains produits finis tels que les revêtements, les additifs pour peinture, etc...

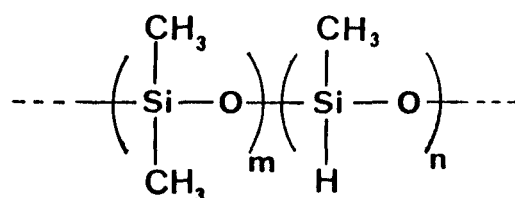
La modification des propriétés de ces polymères est fonction de l'importance de la substitution ainsi que du type et de la nature des substituants. Le substituant le plus répandu pour les polysiloxanes est le groupe méthyle. Les propriétés physiques des polysiloxanes sont influencées par des substituants tels que le phényle, le 1,1,1-trifluoropropyle qui améliorent en particulier leur inertie chimique, et augmentent leur Tg. Par contre des substituants tels que l'hydrogène, le groupe vinyle confèrent une certaine réactivité aux polysiloxanes.

Des modifications importantes peuvent être apportées par l'introduction de groupes fonctionnels réactifs sur la chaîne siloxane, comme groupes pendants, ou comme unités terminales. Nous nous intéressons ici essentiellement aux polysiloxanes à fonctions latérales. Les propriétés physico-chimiques des polymères fonctionnalisés associent les propriétés des polyorganosiloxanes à celles des différents groupes fonctionnels.

### V-2 Fonctionnalisation par hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation est une réaction largement utilisée pour la modification des siloxanes (polymères et oligomères). Elle met en jeu les fonctions Si-H de la chaîne silicone et une liaison oléfinique d'une molécule fonctionnelle. L'addition se fait en présence d'un catalyseur au platine [85,86].

Les polysiloxanes à modifier ont la formule générale suivante :



Ces polymères de départ sont des copolymères constitués de motifs inertes diméthylsiloxanes (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-) et de motifs réactifs méthylhydrogénosiloxane (-Si(CH<sub>3</sub>)H-O-).

Différentes applications sont alors possibles.

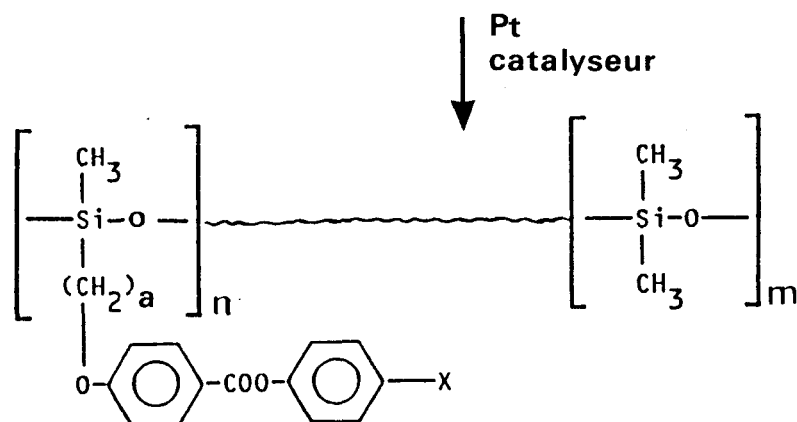
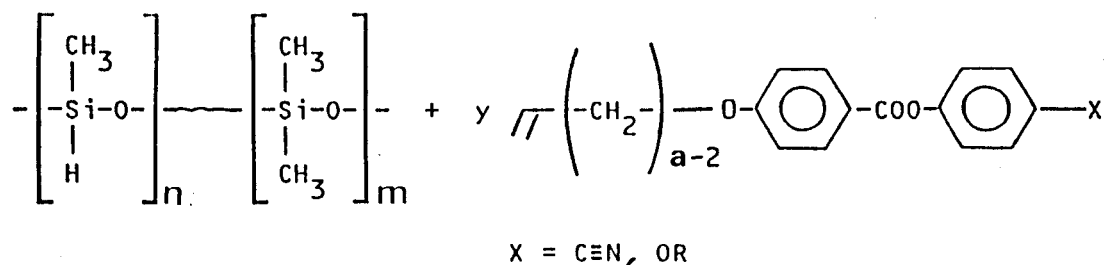


## V-2.1 Exemple de fonctionnalisation

### - Les polysiloxanes à groupes mésogènes pendants

Des polymères mésomorphes à chaîne souples peuvent être obtenus par la fixation de molécules mésogènes insaturés sur les polysiloxanes à fonctions Si-H [87,88].

Exemple de molécules mésogènes :



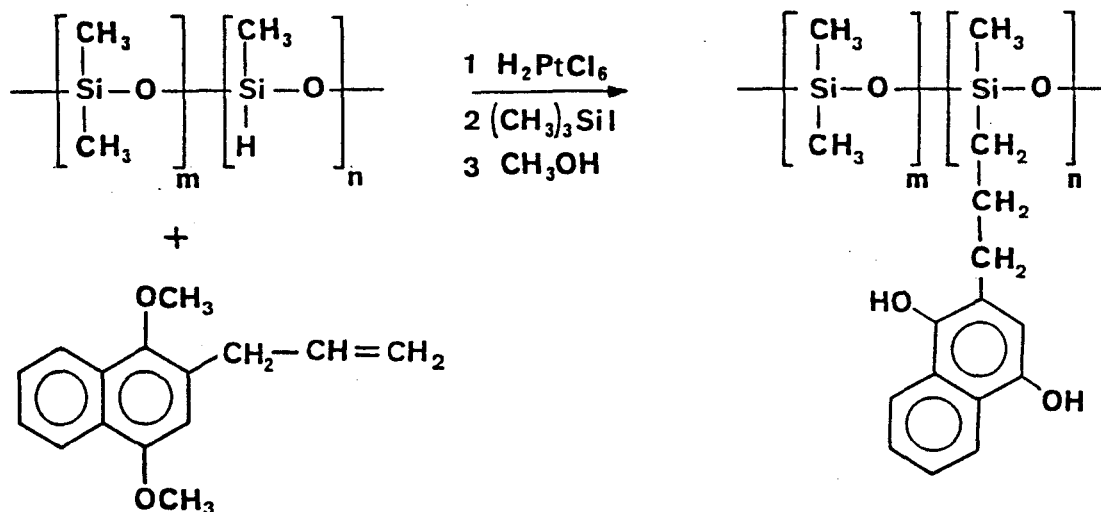
La nature (nématique ou smectique) et les domaines de stabilité des phases liquides cristallines dépendent de plusieurs paramètres structuraux (proportion de groupes pendants, longueur de la chaîne, nature de l'extrémité du groupe mésogène (-O-CH<sub>3</sub>, -CN,...)).

### - Les polysiloxanes agents de transfert de charges

Les polysiloxanes sont utilisés ici en raison de la très grande flexibilité de leur chaîne. Des espèces électroactives possédant la fonction quinone sont fixées sur un polysiloxane (M<sub>n</sub> = 2000, 2100) par la réaction d'hydrosilylation. Le polysiloxane ainsi modifié permet un très bon contact des espèces

oxydo-réductrices avec une électrode et contribue à l'augmentation de l'efficacité du système par son rôle d'agent de transfert de charge [89].

Exemple :

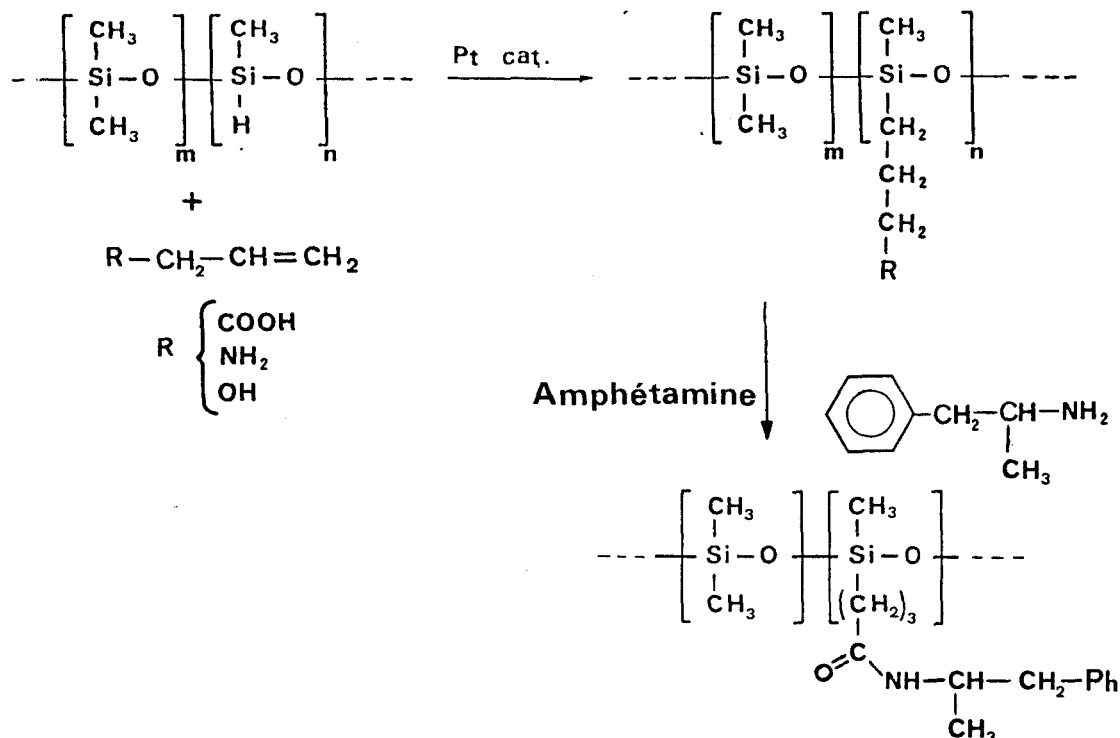


### - Les polysiloxanes à action médicamenteuse

Les polysiloxanes sont biologiquement inertes et trouvent des applications dans le domaine médical comme implant et dans la chirurgie plastique.

Des polysiloxanes sont modifiés par des fonctions latérales possédant des groupes réactifs à action médicamenteuse tels que : amphétamine (stimulant du système nerveux), barbiturique (calmant), procaine (anesthésique local), digoxine (maladie du coeur) [90], ...

Exemple de synthèse :



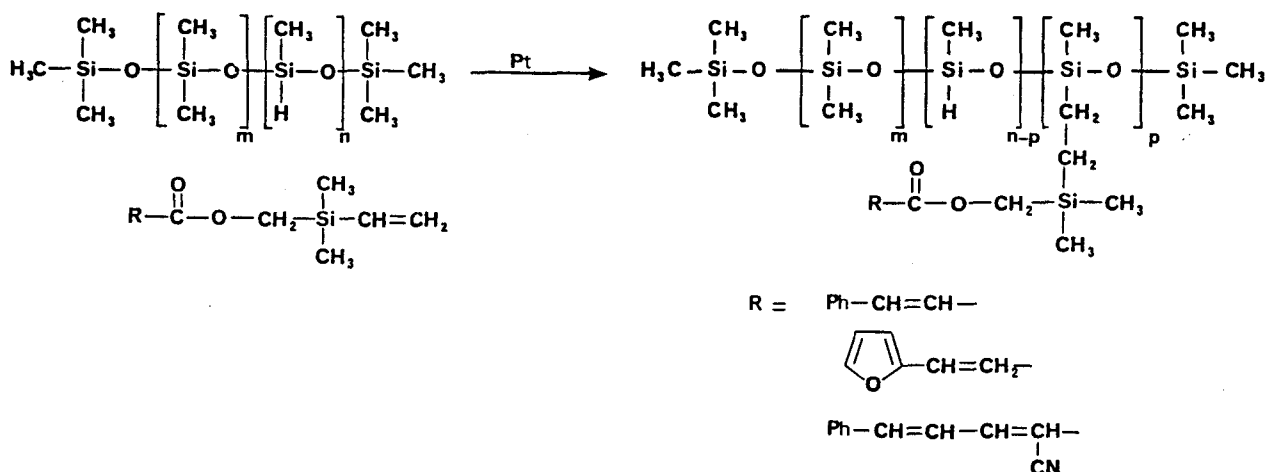
La fixation du médicament se fait essentiellement par une liaison ester ou amide qui subit facilement une hydrolyse dans l'organisme et permet une libération lente du médicament. Ce dernier est donc présent plus longtemps dans l'organisme, d'où une efficacité plus importante du traitement.

### - Les polysiloxanes photoréticulables

Des travaux portant sur la synthèse et la réactivité de polysiloxanes photoréticulables ont été réalisés au laboratoire [91,92].

La réaction d'addition des fonctions Si-H sur des doubles liaisons vinyloxy-silanes s'effectue avec une sélectivité acceptable permettant de préserver le caractère photosensible du substituant.

Exemple:



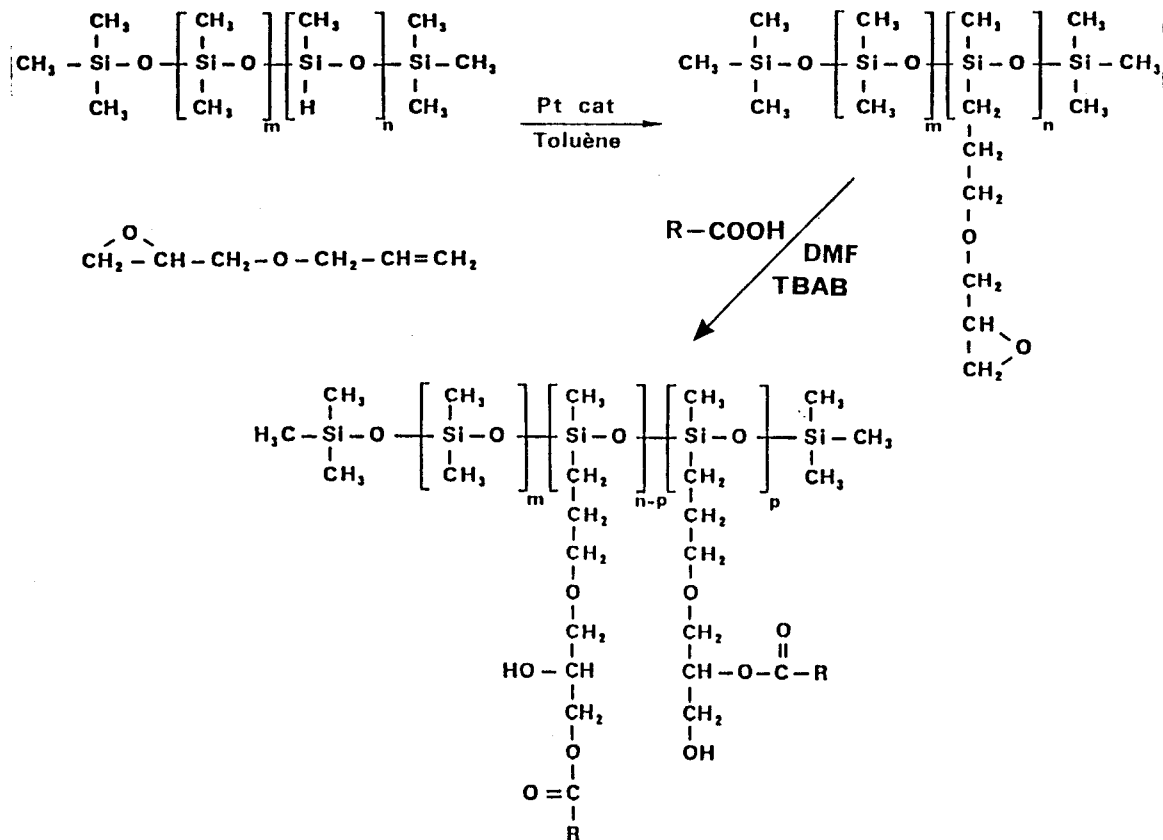
Cependant, certaines réactions secondaires indésirables favorisant l'hydrogénation des doubles liaisons du chromophore en présence des motifs Si-H (augmentation de la viscosité), ont conduit au développement d'une méthode générale de synthèse de polysiloxanes liquides fonctionnalisés. Cette méthode permet, de plus, de réduire le coût de préparation des molécules fonctionnelles à greffer.

#### IV-2.2 Réaction époxy-carboxy

Les polysiloxanes sont modifiés dans un premier temps par une réaction d'hydrosilylation avec l'éther allyl glycidique qui permet d'obtenir des polysiloxanes à chaîne latérales possédant une fonction époxyde. Une seconde étape, permettant la fixation de groupes fonctionnels, consiste en l'addition

d'acide carboxylique sur les époxydes (réaction époxy-carboxy) [6].

**Schéma général de synthèse :**



Cette méthode permet la préparation de polysiloxanes fonctionnels liquides très variés [85].

**Ex : polysiloxanes photoréticulables**

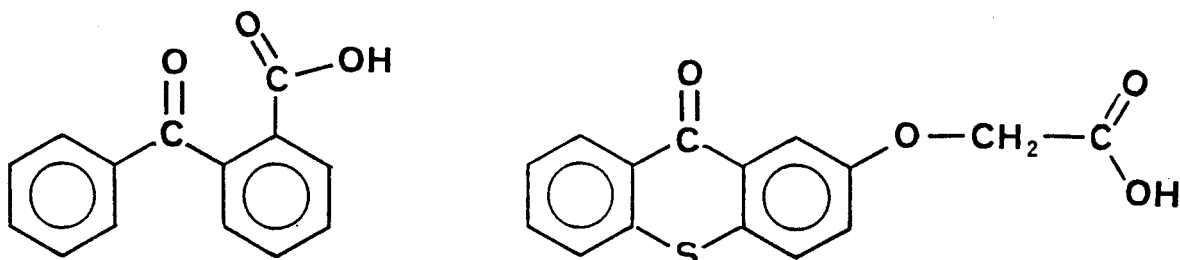


Cette méthode de fonctionnalisation des polysiloxanes qui fait appel à la réaction époxy-carboxy permet d'envisager la fixation d'une grande variété d'acides carboxyliques pouvant apporter des réactivités différentes.

Nous avons utilisé cette dernière méthode pour effectuer la synthèse des polymères photoamorceurs à groupes pendants que nous voulons étudier.

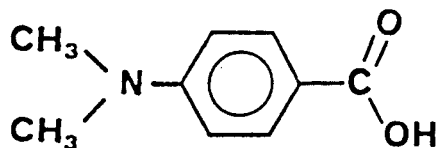
### V-3. Fixation de groupes photoamorceurs

Les cétones aromatiques que nous avons choisies comme photoamorceurs sont des dérivés de la benzophénone et de la thioxanthone. La fonctionnalisation se fait par l'intermédiaire des acides correspondants, l'acide benzoyl-2 benzoïque (BBA) et (thioxanthonyl-2)-oxy acétique (ATX).



L'obtention d'une fonction ester ne devrait pas modifier notablement la réactivité du groupe photosensible comme nous avons pu le voir dans les exemples cités précédemment (chapitre I) avec des polymères photoamorceurs à chaîne carbonée portant des groupes benzophénones, thioxanthonnes ou encore des dérivés d'éthers de benzoïne.

Le coamorceur choisi pour cette étude est dérivé de l'acide N,N-diméthylamino benzoïque.



Deux raisons particulières ont fixé notre choix sur cette amine :

- Les amines aliphatiques sont connues pour leur odeur désagréable et peuvent la transmettre aux produits finis. Une coloration peut aussi être observée lors de leur utilisation.
- D'une façon générale les esters des acides dialkylamino-benzoïques présentent une bonne réactivité.

Une autre fonction réactive sera éventuellement associée à la benzophénone sur la chaîne polysiloxane, il s'agit de l'acide acrylique (AA).

**CHAPITRE II :**  
**Synthèse et Caractérisation**

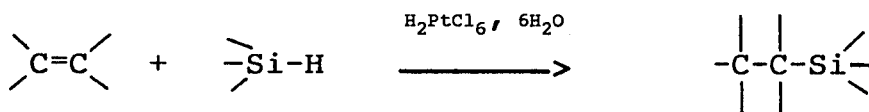
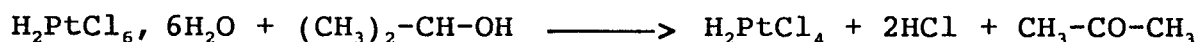
La modification de polysiloxanes est réalisée par l'intermédiaire de deux réactions successives, une réaction d'hydrosilylation et une réaction époxy-carboxy que nous allons brièvement rappeler. Nous aborderons ensuite la synthèse du polysiloxane de départ ainsi que sa fonctionnalisation par les photoamorceurs. Des molécules modèles sont aussi préparées et possèdent les fonctions réactives des groupes photoamorceurs envisagés pour cette étude. Elles sont utilisées aussi comme références pour la caractérisation des polymères obtenus. (Les deux principales méthodes de caractérisation utilisées sont la RMN du  $^{13}\text{C}$  et la spectroscopie UV).

## I-RAPPELS SUR LES REACTIONS MISES EN JEU

### I-1 Réaction d'hydrosilylation

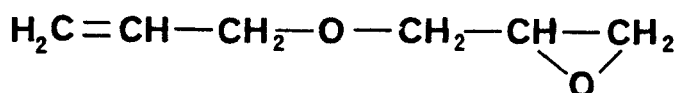
Cette réaction est la plus utilisée [85] pour la fixation d'un substituant organique sur un atome de Si par l'intermédiaire d'une liaison Si-C.

Il s'agit de l'addition d'une fonction hydrogénosiloxane sur une insaturation. Il peut s'agir de double liaison du type C=Z (avec Z= C, O, N), ou d'une triple liaison [86]. Quel que soit le composé insaturé, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. L'acide hexachloroplatinique  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est couramment employé comme précurseur du catalyseur actif lorsqu'il s'agit de l'hydrosilylation d'une double liaison C=C. Il est utilisé au laboratoire sous forme de solution stock, préparée dans l'isopropanol, où le platine subit une réduction partielle en Pt II [93]. Sa forme active est appelée catalyseur de Speier.



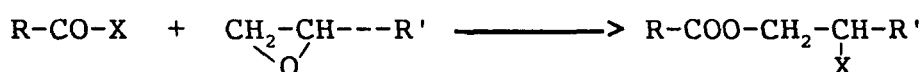
Cette réaction peut se faire avec ou sans solvant. Le cas échéant, le solvant peut être de différentes natures; un hydrocarbure aliphatique (hexane, pentane,...), aromatique (benzène, toluène,...) halogéné (chloroforme,...); un éther (THF,...) ou un ester (acétate de butyle, ou d'éthyle,...). Ces solvants doivent être exempts de toute trace de composés soufrés qui constituent un poison pour le catalyseur.

Le groupement choisi pour la fonctionnalisation du polysiloxane est l'éther allylglycidique (AGE).



## I-2 Réaction époxy-carboxy et réaction d'acétylation

La réaction époxy-carboxy met en jeu une fonction époxyde et un acide carboxylique (ou ses dérivés tels que des chlorures d'acides, des esters d'alkyle ou d'aryle) [6].



Cette réaction peut se faire en masse, en présence d'une amine tertiaire [94]. Cependant, lors de la réaction d'estérification de molécules de poids moléculaire important (tels que des polymères), des problèmes de gélification sont observés. La conversion des époxydes en esters n'est alors pas complète. Des réactions d'estérification des groupes hydroxyles formés, ou de polymérisation des groupes époxydes, peuvent être à l'origine de ce phénomène. Ces problèmes de gélification peuvent être résolus en travaillant en milieu dilué.

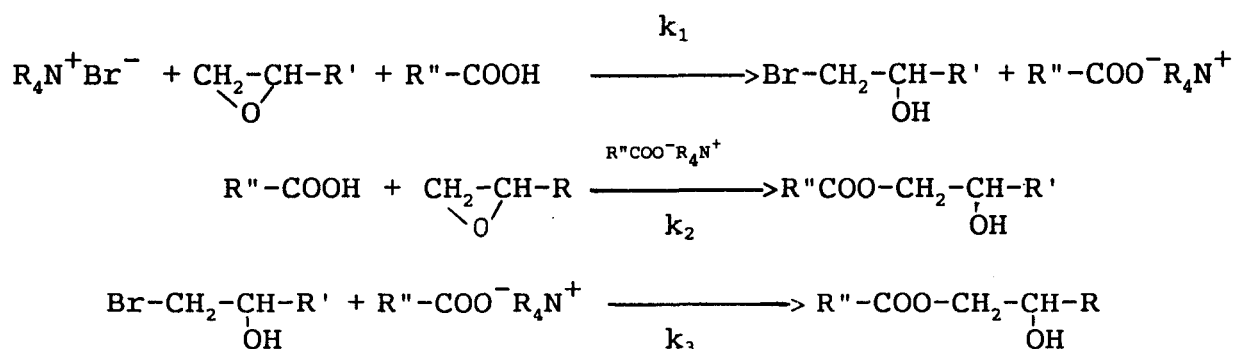
Des travaux ont été réalisés dans des solvants peu ou pas polaires [94], comme le toluène, en présence de triéthylamine comme catalyseur. Cependant, cette méthode a ses limites du fait des faibles propriétés de solvation du toluène. L'estérification totale des fonctions époxydes portées par des polysiloxanes ayant une masse moléculaire importante, ou une concentration élevée en époxyde, ne peut se faire que dans un milieu très dilué, afin d'éviter la formation de gels physiques dus à la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires. La présence dans le milieu réactionnel d'une faible concentration initiale en groupes réactifs du fait de la dilution, a pour conséquence une cinétique d'estérification lente ainsi qu'un taux de fonctionnalisation final ne dépassant pas, dans certain cas, 70%. De plus un certain nombre d'acides carboxyliques sont très peu solubles dans le toluène.

La réaction époxy-carboxy peut aussi être réalisée en milieu polaire. Au laboratoire, de bons rendements d'estérification ont été obtenus pour la fonctionnalisation de polysiloxanes, dans le diméthylformamide (DMF) en présence ou non de catalyseur, le bromure de tétrabutylammonium (TBAB).



Les polymères modifiés sont très solubles dans le DMF et ne conduisent généralement pas à des gels [95].

**Schéma réactionnel :**



**Réaction d'acétylation**

Une modification chimique peut être réalisée pour supprimer les fonctions hydroxyles responsables des associations intra et intermoléculaires par liaison hydrogène. La réaction d'acétylation permet d'obtenir des polysiloxanes fonctionnels liquides [95].

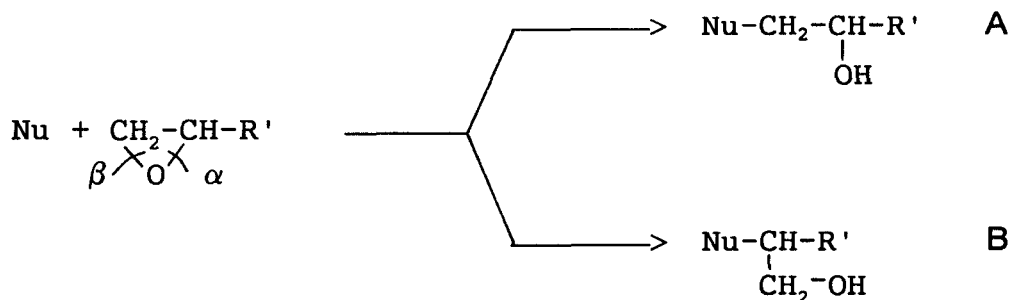
Celle-ci ne peut se faire dans le toluène qui est alors évaporé (polymère sous forme de gomme) et remplacé par du tétrahydrofurane (THF). La réaction est réalisée avec un chlorure d'acide en présence d'un catalyseur, la pyridine. Ce problème ne se pose pas quand on utilise le DMF comme solvant de la réaction. L'acétylation se fait alors en présence d'un excès d'anhydride acétique qui est rajouté dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction d'estérification.

**Schéma réactionnel :**

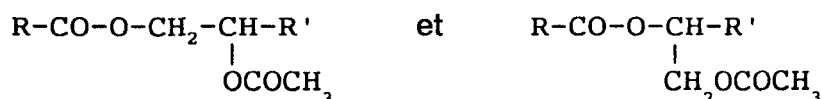


Les synthèses que nous réalisons ici se font dans le DMF pour les différentes raisons évoquées précédemment, en présence de TBAB.

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



L'isomère prépondérant est de type A, et provient de la rupture de la liaison  $\beta$  de l'époxyde. L'isomère B correspond à la rupture de la liaison  $\alpha$ . Après acétylation les deux isomères que l'on peut rencontrer sont donc :



l'isomère B restant minoritaire.

## II SYNTHÈSE

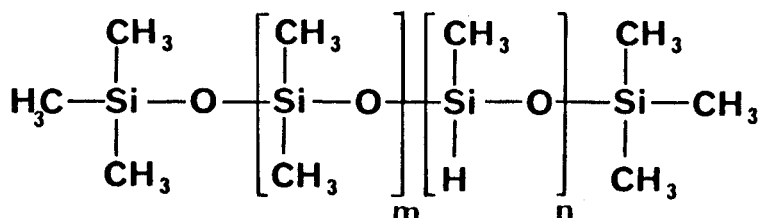
### II-1 Synthèse du polysiloxane de base

Le polysiloxane de base est obtenu en deux étapes. La première consiste en la synthèse d'un polymère de départ  $\text{MD}_m\text{D}'_n\text{M}$  de masse donnée. La deuxième étape est la fonctionnalisation de ce polymère avec l'éther allyl glycidique (AGE) par la réaction d'hydrosilylation [85].

#### II-1.1 Le polysiloxane de départ

Cette synthèse se fait par une redistribution acido-catalysée d'unités siloxanes obtenues à partir de l'homopolymère  $\text{MD}'_n\text{M}$  (polyméthylhydrogénosiloxane) apportant les unités D' (méthylhydrogénosiloxane) et de l'oligomère cyclique  $\text{D}_4$  (l'octaméthyl-cyclotétrasiloxane) apportant les motifs D (diméthylsiloxane). La masse moléculaire du polysiloxane est contrôlée par l'introduction de  $\text{M}_2$  (l'hexaméthyle disiloxane) qui agit comme un régulateur de chaîne. Le catalyseur utilisé est une silice poreuse enrobée d'un polymère sulfoné.

La quantité de chacune des espèces est déduite de la composition moyenne du polymère à synthétiser. Des réactions d'hydrolyse des chaînes siloxaniques et de recondensation des silanols formés se superposent aux réactions d'ouverture de cycle. Cette redistribution est très rapide et l'on a alors une répartition aléatoire des groupements D' au sein des groupes D de la chaîne siloxanique.

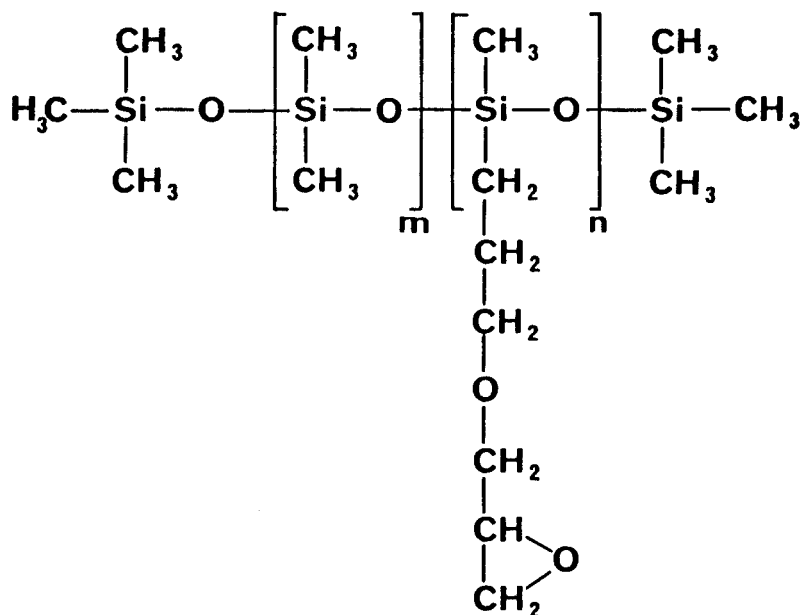


### II-1.2 Le polysiloxane fonctionnalisé

La fixation du groupement latéral, l'éther allyglycidique (AGE), est réalisée par la réaction d'hydrosilylation. Cette réaction se fait dans le toluène en présence du catalyseur de Speier.

L'évolution de la réaction d'hydrosilylation est suivie en spectroscopie IR par l'observation à  $2140 \text{ cm}^{-1}$  de la disparition progressive de la bande d'absorption relative au motif Si-H.

Les polymères obtenus ont pour formule générale :



### II-1.3 Caractérisation

Le polymère synthétisé est caractérisé par son degré de polymérisation (DPn), sa viscosité  $\eta$ , ainsi que par le nombre d'équivalent en fonctions époxydes :

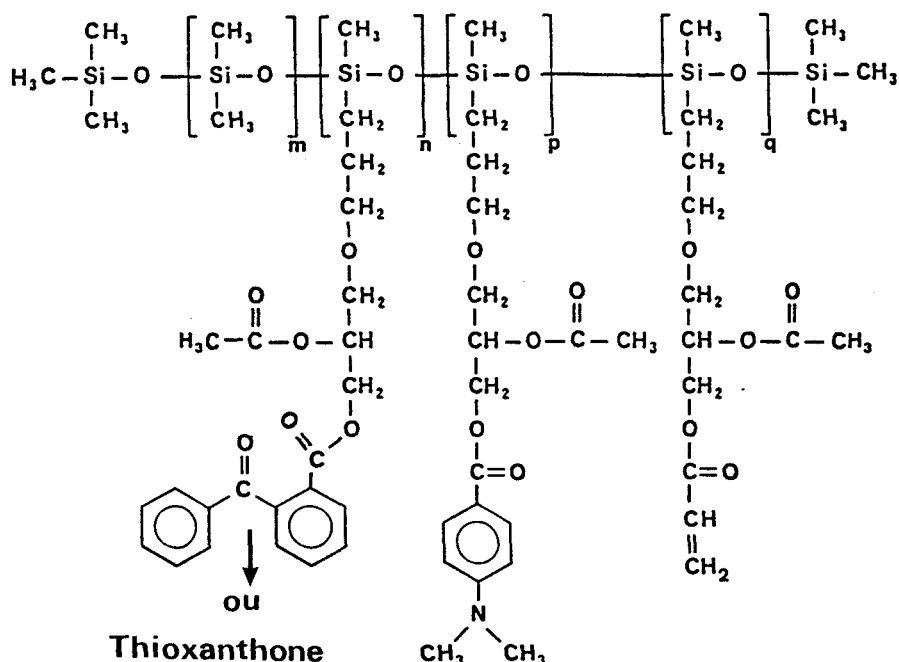
Mn	DPn	$\tau$ SiH / 100g	% mole Si-H	$\eta$ mPa/s	Co époxyde m eq/g
14000	200	0.363	25,6	0.97	2,45

### II-2 Fixation de groupes photoréactifs (réaction époxy-carboxy)

Cette réaction se fait dans le DMF en présence de TBAB. Les groupes réactifs à fixer sont la benzophénone ou la thioxanthone, associées ou non, à un coamorceur sur la même chaîne. Le ou les acides correspondants sont ajoutés en quantité globalement équimoléculaire par rapport aux fonctions époxydes présentes. De bonnes conditions cinétiques sont observées pour une concentration de  $\approx 7 \cdot 10^{-4}$  mole d'époxyde/g de mélange réactionnel [95]. Après 24 heures, la réaction d'acétylation est réalisée en ajoutant l'anhydride acétique en léger excès.

La purification des polymères obtenus est une étape très importante dans la préparation des polysiloxanes photoamorceurs. En effet, ils doivent être exempts de toute trace de résidus provenant du milieu réactionnel (solvant, catalyseur, anhydride acétique, réactifs). L'efficacité de celle-ci est contrôlée par la RMN  $^{13}\text{C}$ . Les polymères obtenus sont des résines visqueuses.

Les polysiloxanes fonctionnalisés sont du type :



## II-3 Synthèse des modèles

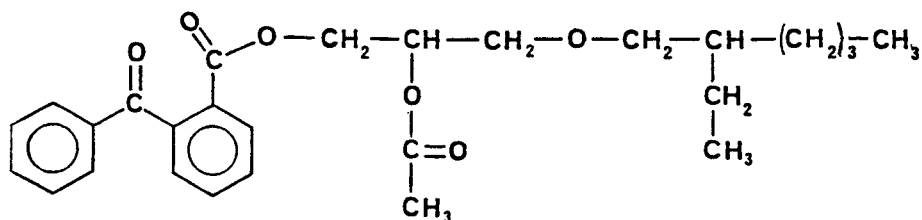
Deux raisons principales ont motivé la synthèse de molécules modèles. En effet, l'utilisation de modèles de faible masse moléculaire possédant le groupe BP ou TX comme photoamorceur est très utile pour la caractérisation des polymères synthétisés et comme élément de comparaison lors des essais photochimiques. La molécule de base choisie est l'éthyl-2-hexylglycidyléther (EHGE), car elle permet d'obtenir une chaîne carbonée similaire à celle de l'espaceur reliant le groupe fonctionnel au polysiloxane.

### II-3.1 Modèles EHGE-BBA et EHGE-ATX

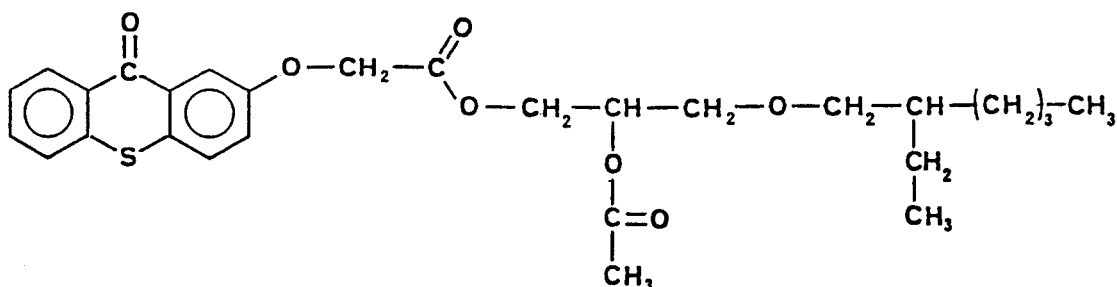
La réaction d'estérification (époxy-carboxy) se fait en présence de BBA ou de ATX, dans le toluène, en présence de la triéthylamine comme catalyseur. Après 24 heures, le toluène est évaporé et remplacé par le DMF pour la réaction d'acétylation. Les produits obtenus sont liquides.

Les modèles obtenus sont :

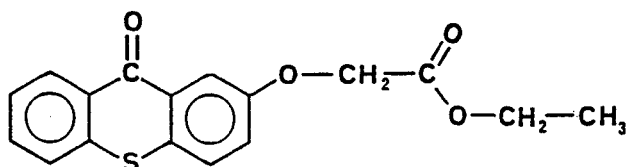
#### EHGE-BBA



#### EHGE-ATX

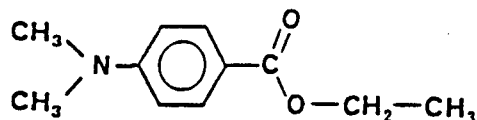


Un autre modèle (thioxanthonyl-2)-oxy acétate d'éthyle (ETX) est aussi synthétisé et est présenté en partie expérimentale.



### **II-3.2 Le coamorceur**

L'amine modèle, le diméthylamino-4-benzoate d'éthyle (DMABE) est un produit commercial (Janssen).



D'autres amines tertiaires seront aussi utilisées lors de ce travail, il s'agit :

- du diéthylamino-4-benzoate d'éthyle (DEABE)
- du diméthylamino-4-butyrate d'éthyle (DMABuE)
- du diéthylamino-4-butyrate d'éthyle (DEABuE)
- de l'acrylate (diméthylamino)-2-éthyle (DEAEA) produit commercial

La synthèse des produits non commerciaux est présentée dans la partie expérimentale qui figure en annexe.

## **III CARACTERISATION**

Les principales méthodes de caractérisation utilisées sont les spectrométries IR, UV et de RMN du  $^{13}\text{C}$ .

### **III-1 Les modèles**

#### **III-1.1 La spectroscopie IR**

Les bandes caractéristiques observées sont communes aux deux modèles EHGE-BBA et EHGE-TX.

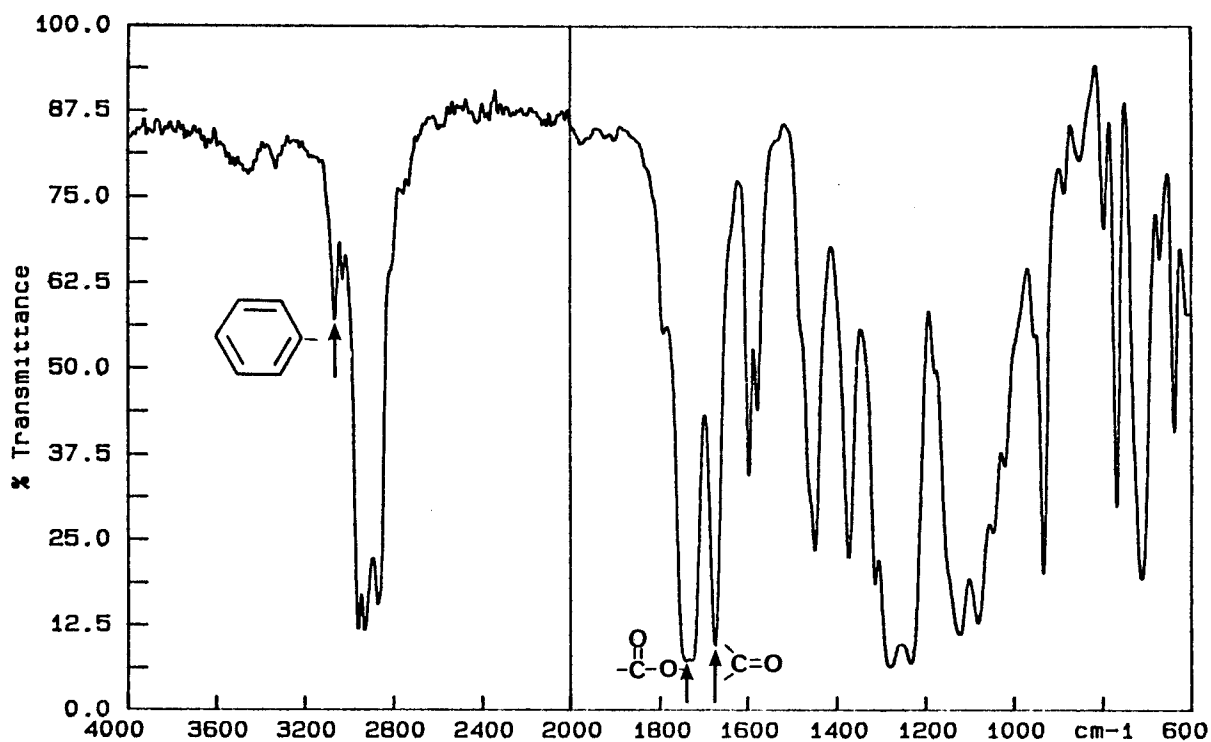
$$\delta (\text{ester}) = 1750\text{-}1780 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta (\text{cétone}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

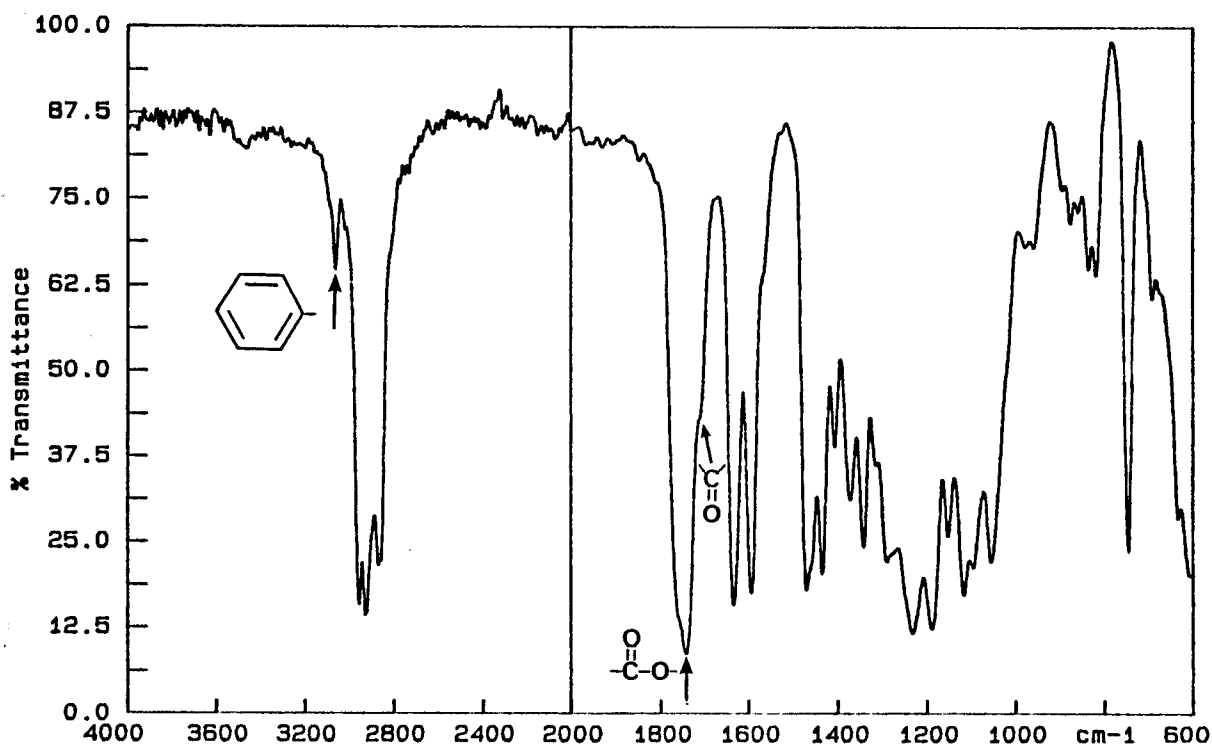
$$\delta (\text{C}=\text{C}) = 1580\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta (\text{aromatique}) = >3000\text{cm}^{-1}, \text{ et } 700\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$$

Les spectres infra-rouges des modèles EHGE-BBA et EHGE-ATX sont présentés ci-après :



Spectre IR du modèle EHGE-BBA (réalisé à partir d'un film liquide entre deux plaques de NaCl)  
(Perkin Elmer 882)

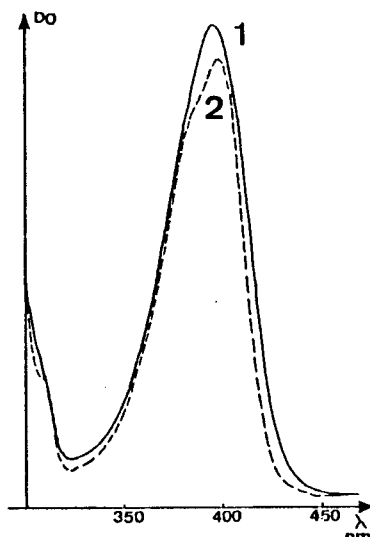


Spectre IR du modèle EHGE-ATX (réalisé à partir d'un film liquide entre deux plaques de NaCl)  
(Perkin Elmer 882)

### III-1.2 La spectroscopie UV

Les longueurs d'onde d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction des différents modèles sont présentés dans le tableau II.2.

On remarque, d'après ce tableau, un effet de solvant (Solvatochromie). En effet, les valeurs de  $\lambda$  et de  $\epsilon$  varient selon la nature du solvant. Une légère déformation des spectres UV est observée pour des mesures dans le chloroforme, comme il est montré dans l'exemple suivant :



Spectre d'absorption UV de ETX dans l'éthanol (1) et le chloroforme (2).

Modèles	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ l mole <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Masse moléculaire
<b>EHGE-BBA</b>	244	14850 (EtOH)	454,5
	245	15000 (CHCl <sub>3</sub> )	
<b>EHGE-ATX</b>	395	5687 (EtOH)	514,57
	398	7054 (CHCl <sub>3</sub> )	
<b>ETX</b>	396	6096 (ETOH)	314,16
	398	6865 (CHCl <sub>3</sub> )	
<b>DMABE</b>	309	28350 (EtOH)	193,19
	311	29413 (CHCl <sub>3</sub> )	
<b>DEABE</b>	315	30780 (EtOH)	221,19
	317	31650 (CHCl <sub>3</sub> )	

Tableau II.2: Longueurs d'onde des maximums d'absorption ( $\lambda$ ) et coefficients d'extinctions molaires ( $\epsilon$ ) des différentes molécules modèles.



Les spectres UV de ces modèles sont présentés avec ceux des polymères page 59.

### III-1.3 La RMN du $^{13}\text{C}$

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié.

Nous pouvons peut distinguer trois zones :

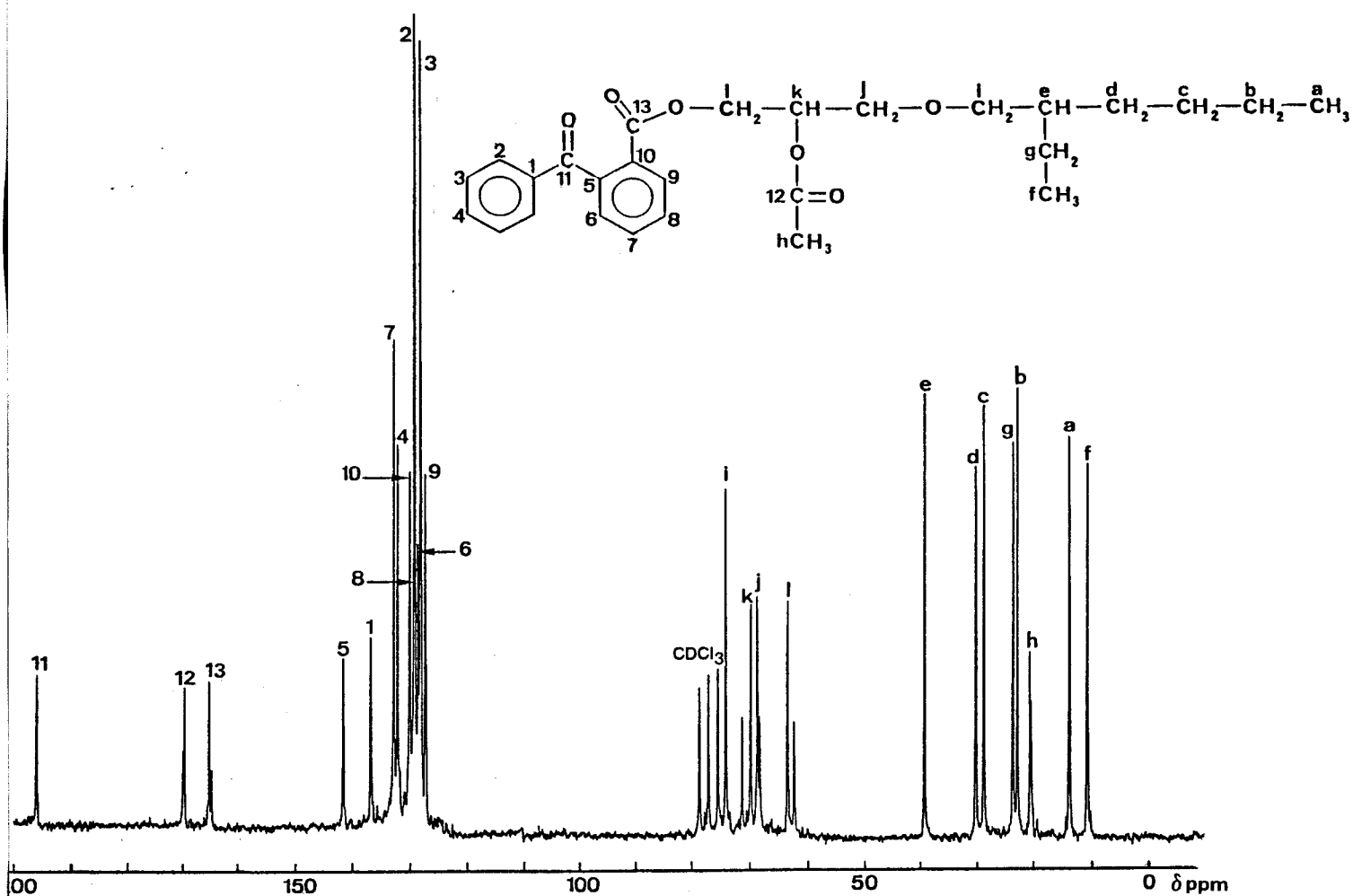
$\delta < 30$  ppm (champ fort) : les signaux correspondent aux carbones aliphatiques CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> du groupe hexyle des modèles.

$60 < \delta < 75$  ppm : on y trouve les signaux caractéristiques des carbones de "l'espaceur" obtenus par ouverture de la fonction glycidique (isomères A et B).

$\delta > 100$  ppm (champ faible) : les signaux sont attribués aux carbones aromatiques du groupe photoamorceur ou coamorceur et aux carbonyles.

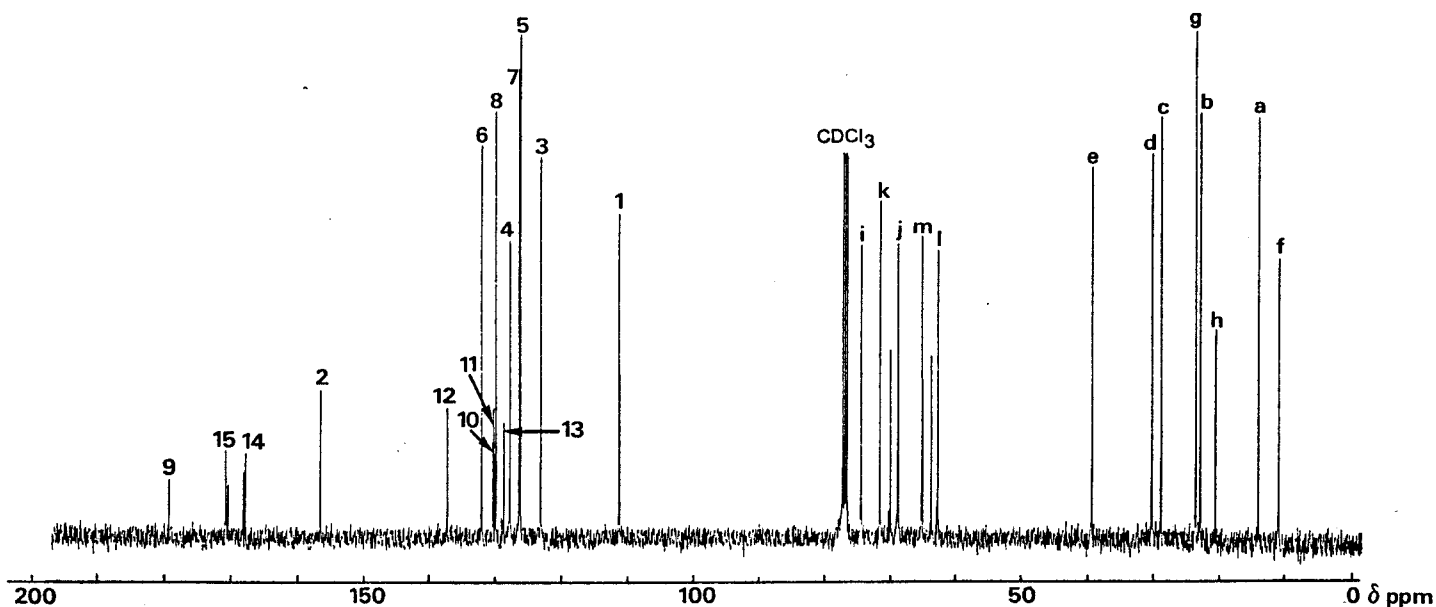
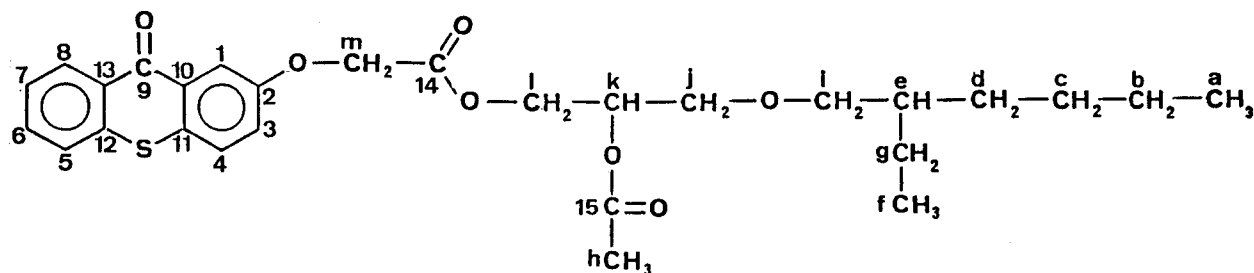
Pour chaque modèle les déplacements chimiques ainsi que les attributions sont répertoriés dans un tableau. Il n'a pas été tenu compte de l'isomère B lors de ces attributions.

Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)
1	136,77	a	13,72	g	22,5
2	129,18	b	22,69	h	20,51
3	128,65	c	28,75	i	74,07
4	132,11	d	30,21	j	68,68
5	141,59	e	39,26	k	69,77
6	128,60	f	10,72	l	63,5
7	132,76				
8	129,18	11	196,04		
9	127,36	12	169,70		
10	129,99	13	165,17		



Spectre de RMN du <sup>13</sup>C du modèle EHGE-BBA dans le chloroforme deutérié  
(Brucker WP 80)

Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)
1	111,39	6	132,08	11	130,14
2	156,46	7	126,15	12	137,31
3	122,91	8	129,81	13	128,51
4	127,55	9	179,27	14	167,77
5	125,95	10	130,23	15	170,64
a	14,02	f	10,98	k	71,6
b	23,00	g	23,70	l	62,8
c	29,00	h	20,64	m	65,24
d	30,40	i	74,53		
e	39,48	j	68,9		



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du modèle EHGE-ATX dans le chloroforme deutérié  
(Brucker AM-400)

### III-2 les polysiloxanes fonctionnalisés

Les deux principales méthodes de caractérisation des polysiloxanes fonctionnalisés sont la spectroscopie UV et la RMN  $^{13}\text{C}$ . Les modèles sont utilisés comme référence.

#### III-2.1 La spectroscopie IR

Les différents polymères synthétisés présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des groupes fonctionnels que les différents modèles décrits précédemment.

Les polysiloxanes fonctionnalisés et acétylés ne présentent plus de bande large  $\delta$  (OH) à  $3400\text{cm}^{-1}$ . On retrouve les fonctions esters aromatiques et aliphatiques  $\delta$  (-COO-). Dans le cas du Poly(BBA) et du Poly(ATX), elles se chevauchent entre  $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ , par contre, on les distingue très bien dans le cas du Poly(DMABA) à  $1709$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$ .

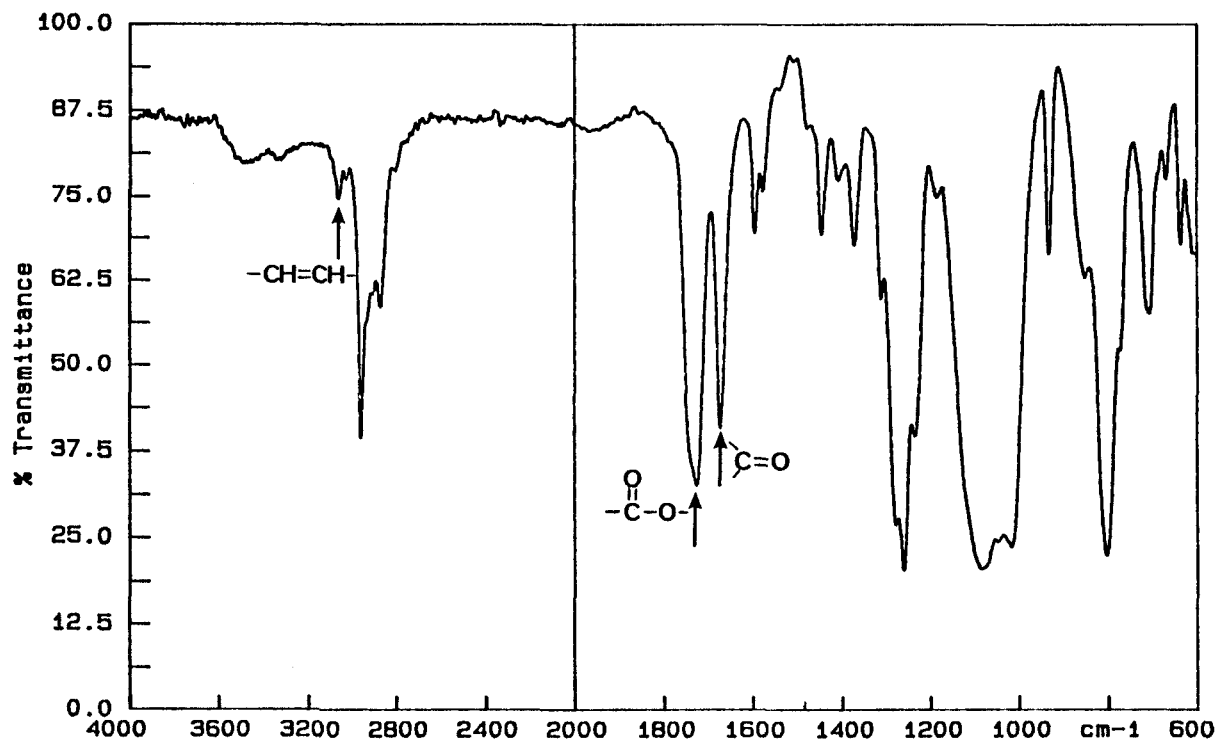
Le Poly(DMABA) présente deux bandes supplémentaires à  $\delta = 1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1190\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de l'amine tertiaire aromatique.

Ces spectres IR présentent aussi les bandes caractéristiques de la chaîne siliconée.

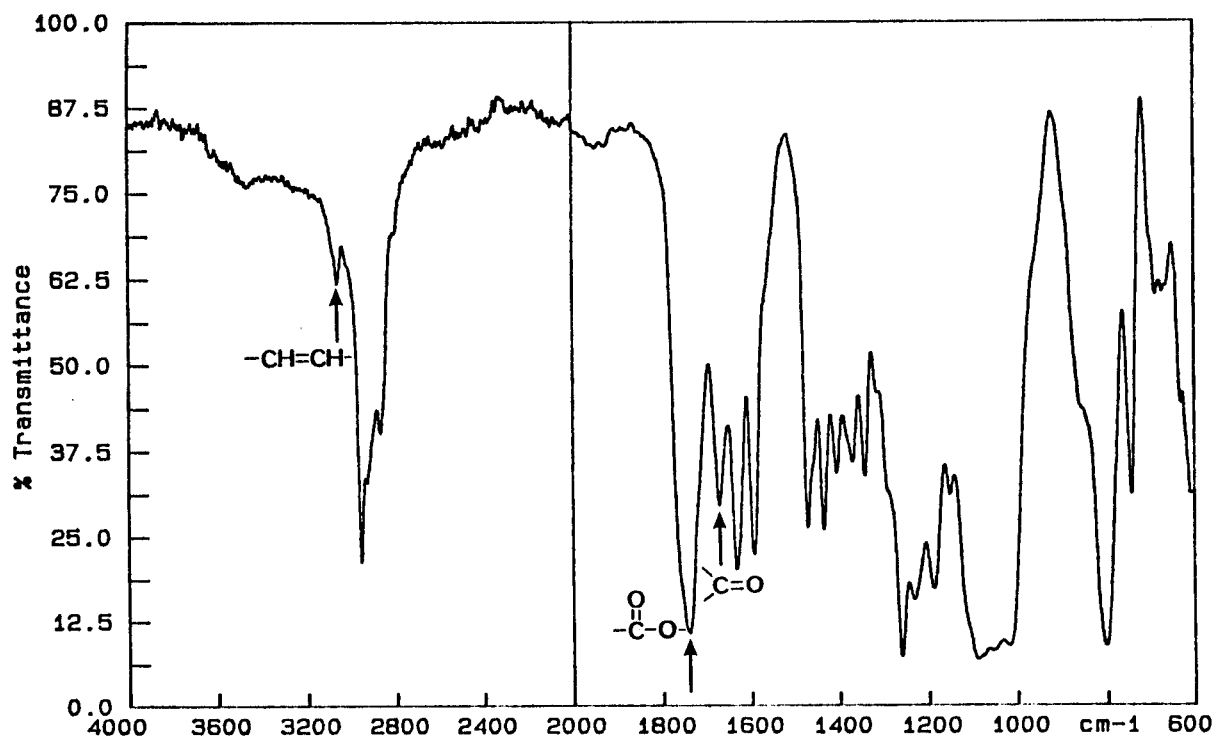
$$\delta (\text{Si}-(\text{CH}_3)_n) = 1250\text{ cm}^{-1}$$

$$\delta (\text{Si}-\text{O}) = 1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$$

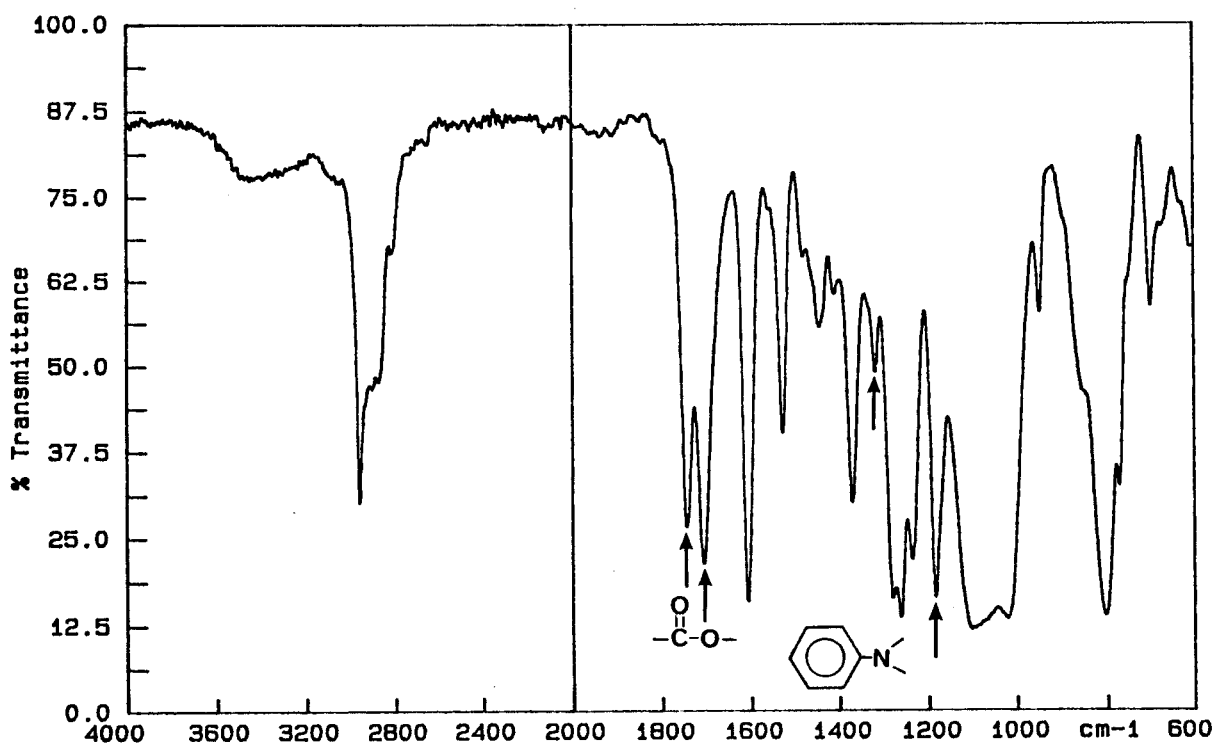
$$\delta (\text{Si}-\text{C}) \text{ et } (\text{Si}-\text{CH}_3)_n = 800\text{-}600\text{cm}^{-1}$$



Spectre IR du Poly(BBA) (réalisé à partir d'un film liquide entre deux plaques de NaCl) (Perkin-Elmer 882)



Spectre IR du Poly(ATX) (réalisés à partir d'un film liquide entre deux plaques de NaCl)  
(Perkin-Elmer 882)



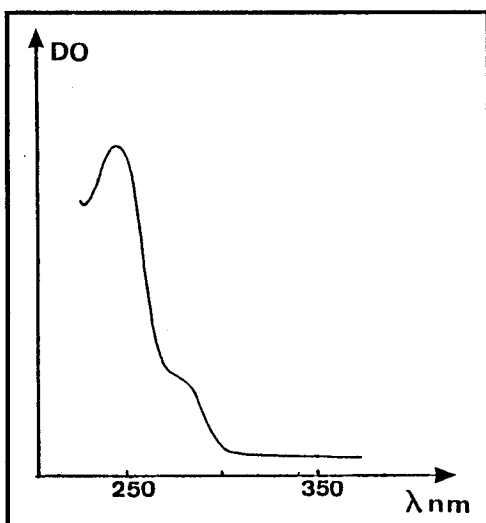
Spectre IR du Poly(DMABA) (réalisés à partir d'un film liquide entre deux plaques de NaCl)  
(Perkin-Elmer 882)

### III-2.2 La spectroscopie UV

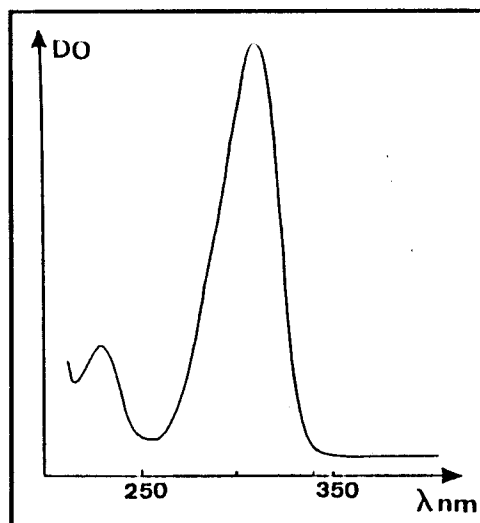
La spectroscopie UV est la méthode de dosage que nous avons utilisée pour déterminer la concentration en photoamorceur et en amorceur des différents polysiloxanes. Les modèles présentés précédemment sont utilisés comme références.

Les bandes d'absorption utilisées sont celles qui présentent un maximum à  $\lambda = 245$  nm pour la benzophénone,  $\lambda = 398$  nm pour la thioxanthone et  $\lambda = 310$  nm pour l'amine coamorceur DMABA. On peut observer sur les spectres UV présentés ci-après, que les polymères synthétisés présentent bien une ou deux bandes d'absorption selon la nature des groupes fonctionnels présents sur le polymère.

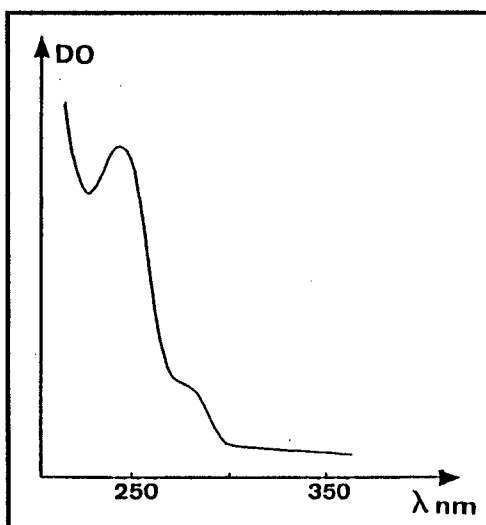
#### ***Les dérivés de la benzophénone***



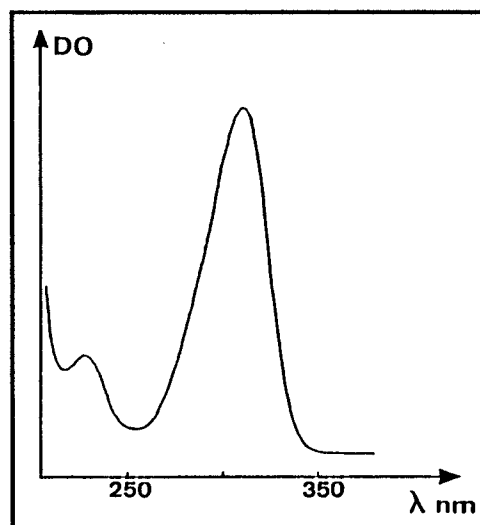
Spectre UV du modèle EHGE-BBA



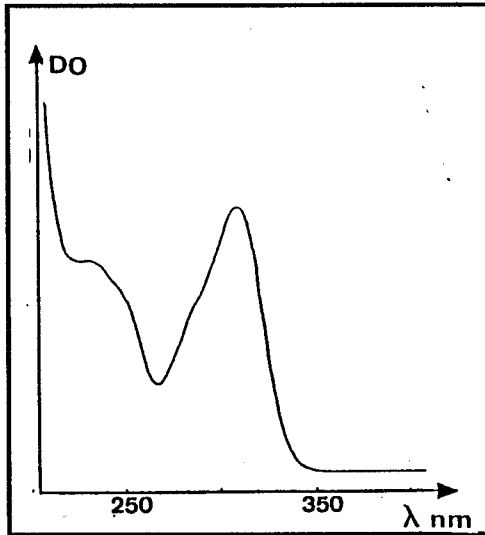
Spectre UV du modèle DMABE



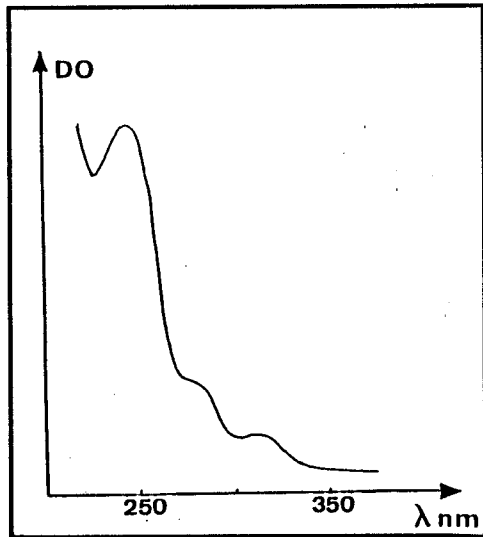
Spectre UV du Poly(BBA)



Spectre UV du Poly(DMABA)

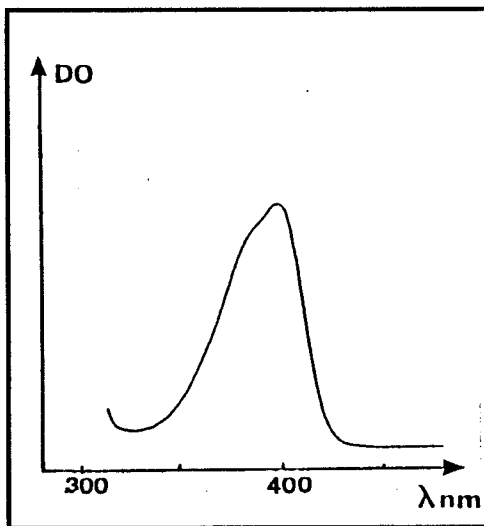


Spectre UV du Poly(BBA/DMABA)51/47

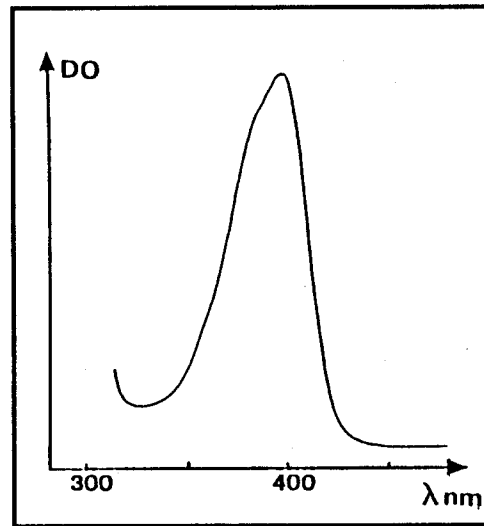


Spectre UV du Poly(BBA/DMABA) 95/5

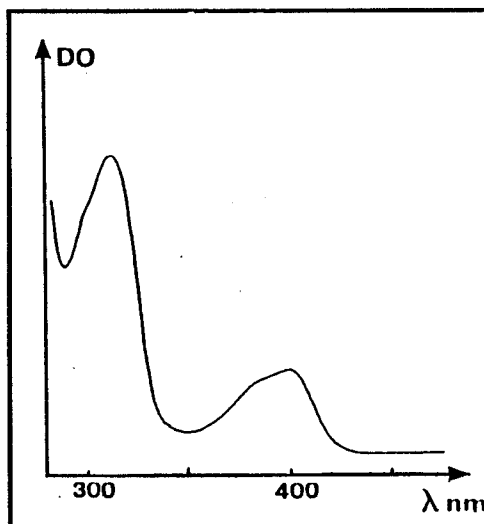
### Les dérivés de la thioxanthone



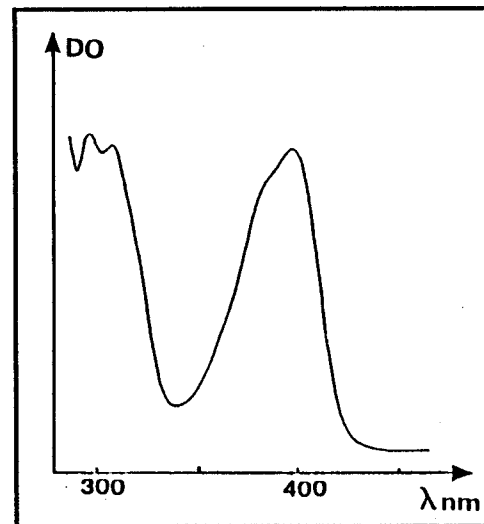
Spectre UV du modèle EHGE-ATX



Spectre UV du Poly(ATX)



Spectre UV du Poly(ATX/DMABA)56/44



Spectre UV du Poly(ATX/DMABA)85/15

Les concentrations en photoamorceur et/ou en coamorceur de chaque polysiloxane fonctionnalisé sont déterminées à partir des spectres UV obtenus et sont présentées dans les tableaux suivants :

**Polysiloxanes modifiés par la benzophénone**

Polymères	C <sub>0</sub> BBA 10 <sup>-3</sup> eq/g	C <sub>0</sub> DMABA 10 <sup>-3</sup> eq/g	C <sub>0</sub> AA 10 <sup>-3</sup> eq/g	τ % de fonctionnalisation
Poly(BBA)	1,439	—	—	97
Poly(DMABA)	—	1,52	—	94
Poly(BBA/DMABA) 51/47	0,785	0,735	—	98
Poly(BBA/DMABA) 75/25	1,062	0,369	—	94
Poly(BBA/DMABA) 37/62	0,549	0,901	—	92
Poly(BBA/AA) 52/48	0,863	—	0,796	100
Poly(BBA/DMABA) 95/5	1,228	0,0726	—	88
Poly(BBA/DMABA) 121	0,395	0,813	0,444	100
Poly(BBA/DMABA) 111	0,545	0,512	0,599	100

**Polysiloxanes modifiés par la thioxanthone**

Polymères	C <sub>0</sub> ATX 10 <sup>-3</sup> eq/g	C <sub>0</sub> DMABA 10 <sup>-3</sup> eq/g	τ % de fonctionnalisation
Poly(ATX)	1,23	—	90
Poly(ATX/DMABA) 56/44	0,657	0,518	80
Poly(ATX/DMABA) 85/15	0,937	0,162	80



### III-2.3 La RMN du $^{13}\text{C}$

De même que pour les modèles, nous pouvons distinguer trois zones principales de répartition des signaux :

$\delta < 30$  ppm : les signaux correspondent aux carbones en  $\alpha$  et en  $\beta$  du silicium ainsi qu'au  $\text{CH}_3$  provenant de la réaction d'acétylation.

$60 < \delta < 75$  ppm : les signaux sont dus aux carbones de "l'espaceur" obtenus par l'ouverture de la fonction glycidique.

$\delta > 100$  ppm : les nombreux signaux présents dans cette région proviennent des carbones aromatiques des groupes photoamorceurs et/ou coamorceurs et des carbonyles.

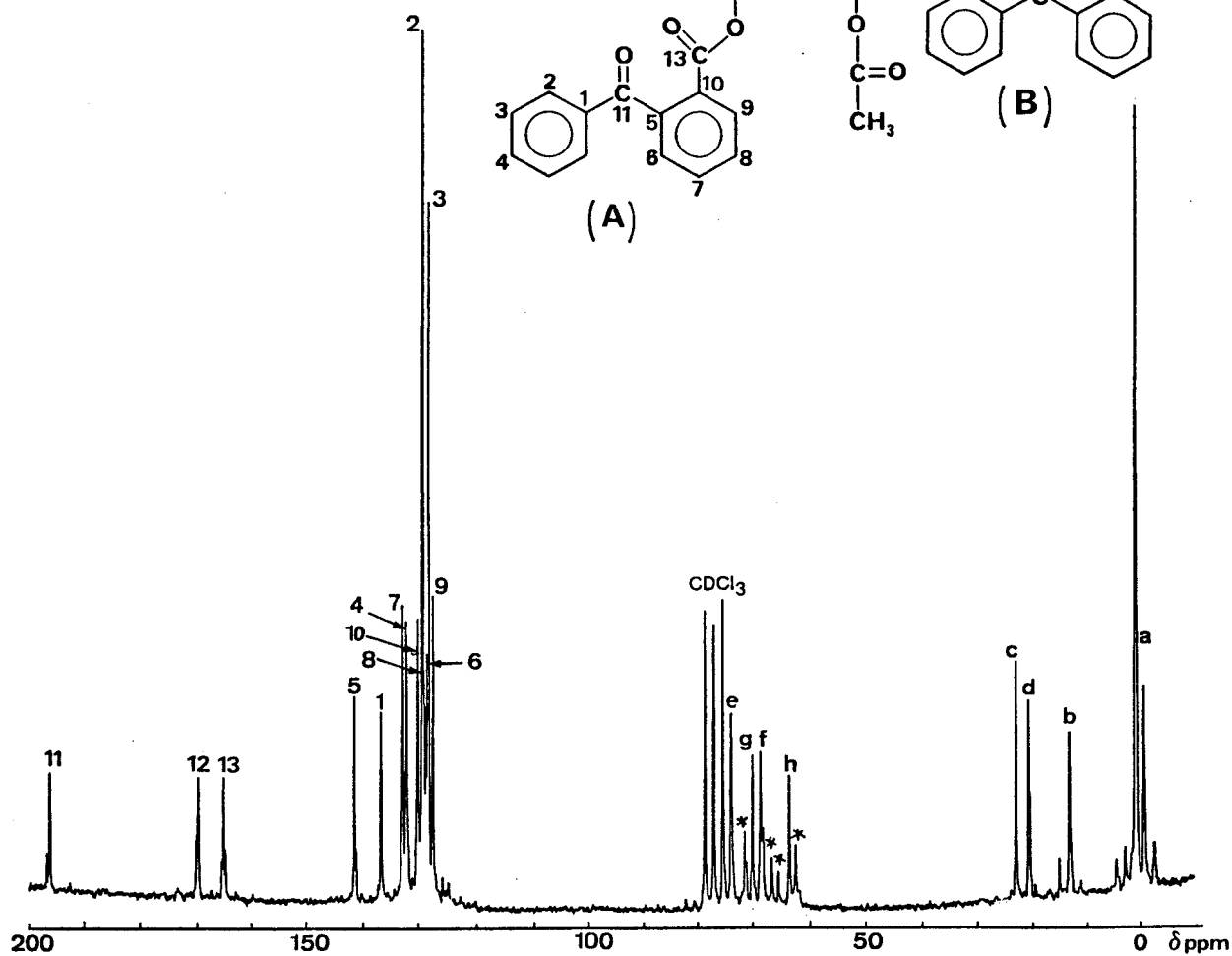
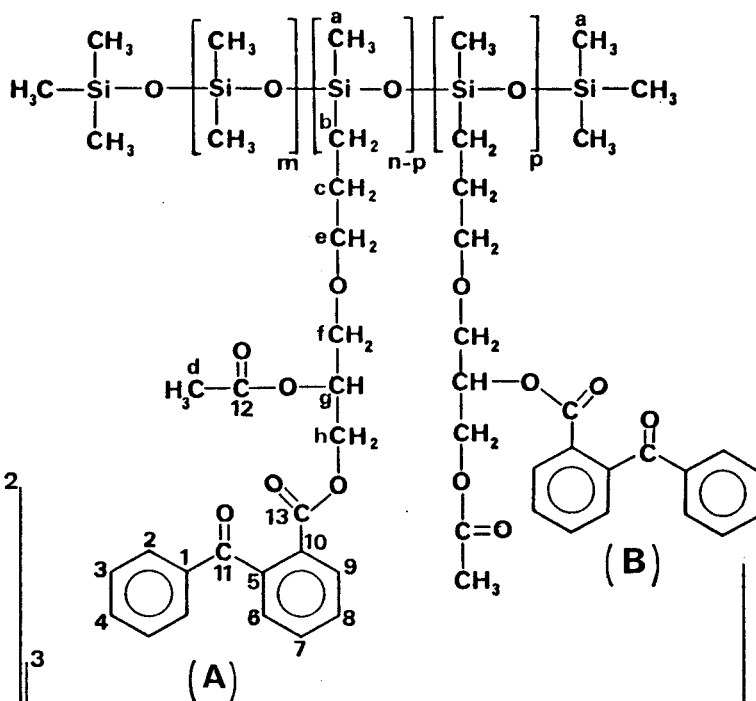
Dans le cas de polysiloxanes associant sur une même chaîne un motif amorceur et un motif coamorceur, la nature du groupe fonctionnel greffé n'influe pas sur les déplacements chimiques ( $\delta$ ) de l'espaceur. On observe une seule série de pics pour chacune des 2 formes isomères de l'espaceur.

Une série de spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  de polysiloxanes fonctionnalisés représentative de l'ensemble des polymères synthétisés est présentée ici. Aucun signal particulier n'est observé, qui pourrait indiquer l'existence de réactions secondaires se produisant au cours de la réactions d'hydrosilylation et d'acétylation.

Les indexations des carbones aromatiques étant les mêmes que celles données pour les modèles, nous ne représentons sous forme de tableau que les signaux relatifs aux carbones de l'espaceur, ainsi que ceux des carbones en  $\alpha$  et en  $\beta$  de la chaîne du polymère.

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(BBA) : le polysiloxane fonctionnalisé à 100% par BBA et présenté avec les deux isomères A et B (\*).

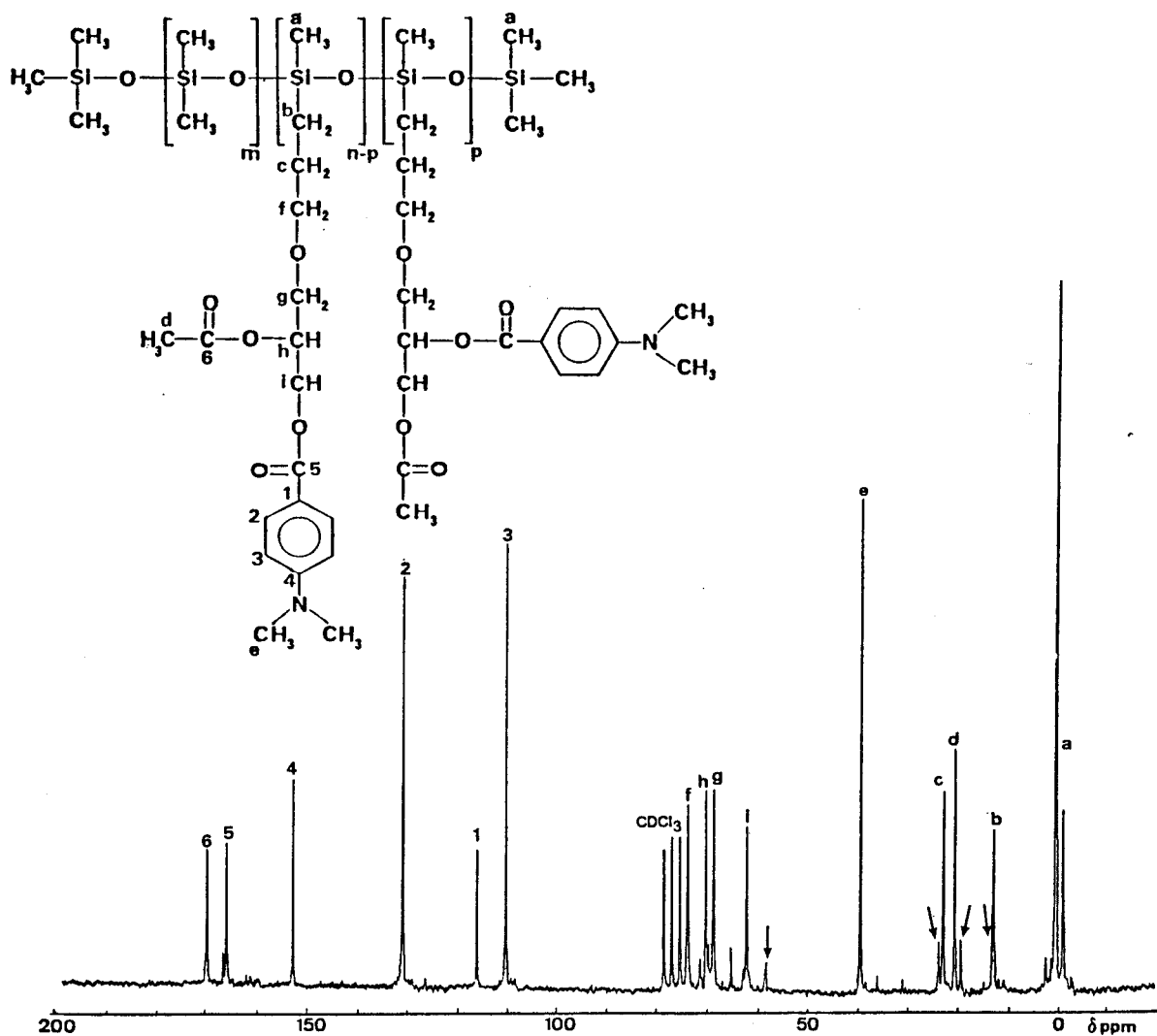
Attribution	a	b	c	d	e	f	g	h
Déplacement $\delta$ (ppm)	0	13,20	22,90	20,72	73,97	68,58	69,90	63,67



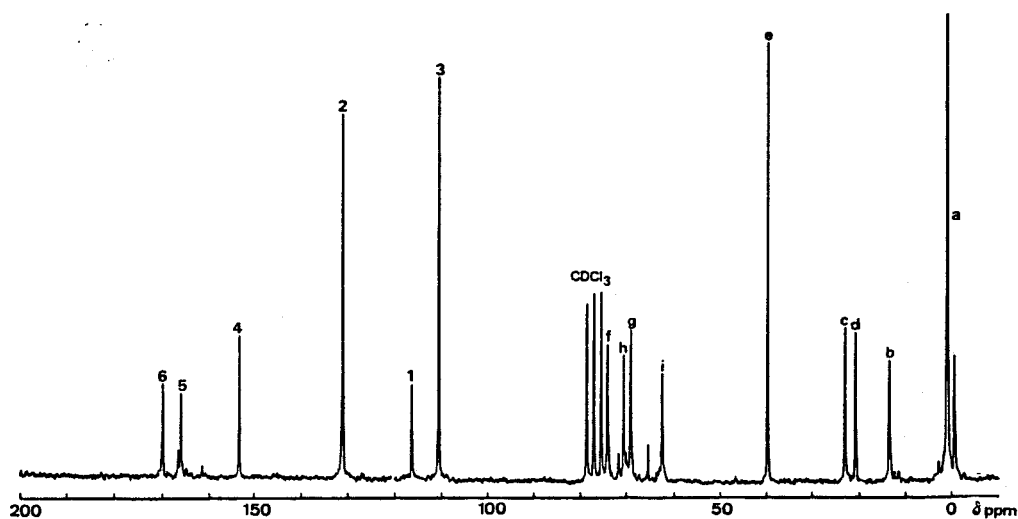
Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(BBA) dans le chloroforme deutérié (Brucker WP-80).

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(DMABA) : on représente ici les spectres du polysiloxane fonctionnalisé à 100% par DMABA avant et après lavage. On constate bien la disparition des signaux relatifs au catalyseur de la réaction (TBAB), à 59,1 ppm ; 24,3 ppm ; 19,8 ppm et 13,8 ppm, ainsi que ceux du solvant (DMF) à 36, 32 et 16,3 ppm.

Attribution	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Déplacement $\delta$ (ppm)	0	13,06	22,8	20,65	39,55	73,86	68,8	70,35	62,32
Attribution	1	2	3	4	5	6			
Déplacement $\delta$ (ppm)	116,2	131	110	153,1	166	168,8			



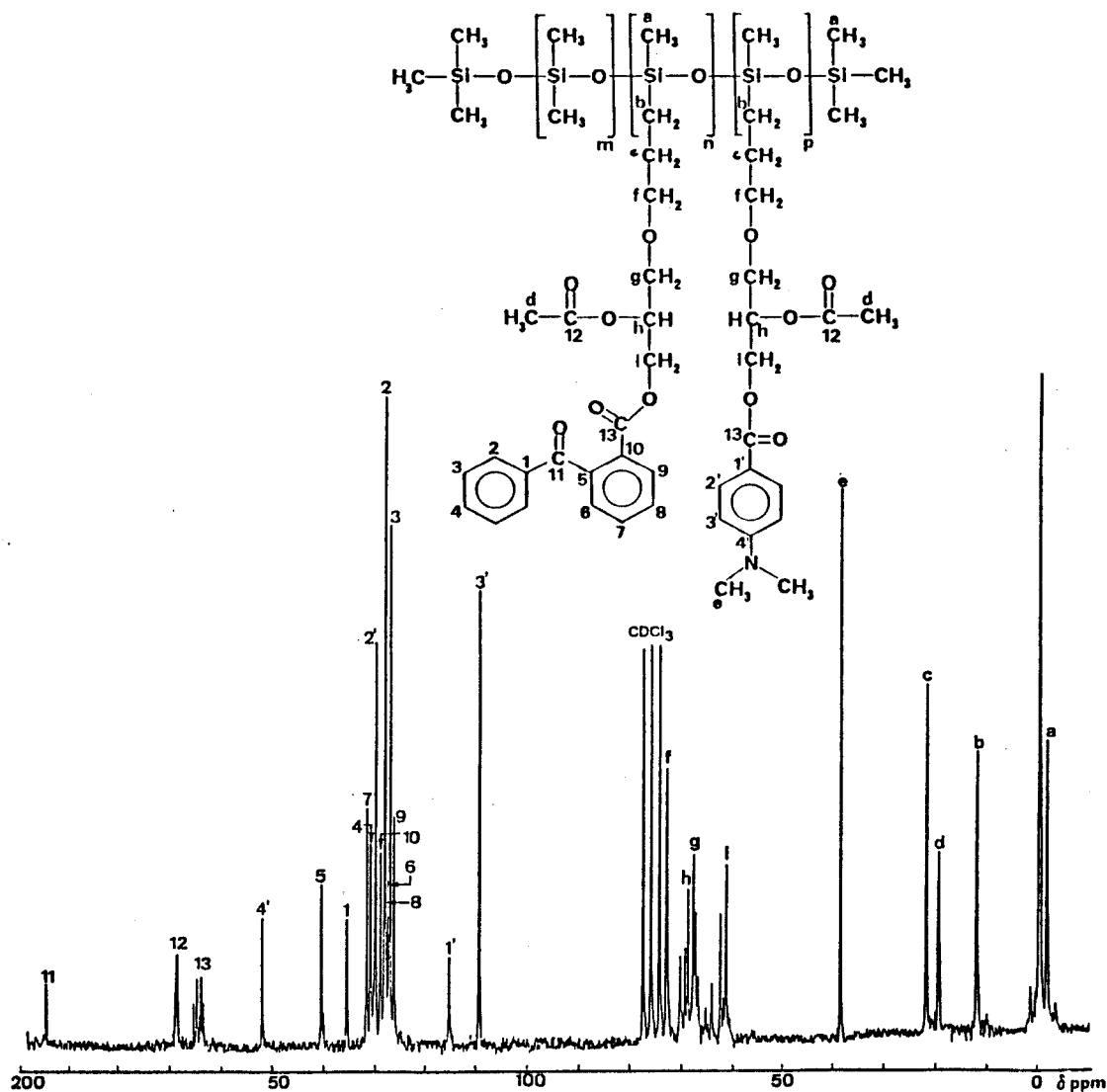
Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(DMABA) avant lavage (Brucker WP-80)



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(DMABA) après lavage (Brucker WP-80)

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du copolymère Poly(BBA/DMABA) 51/47

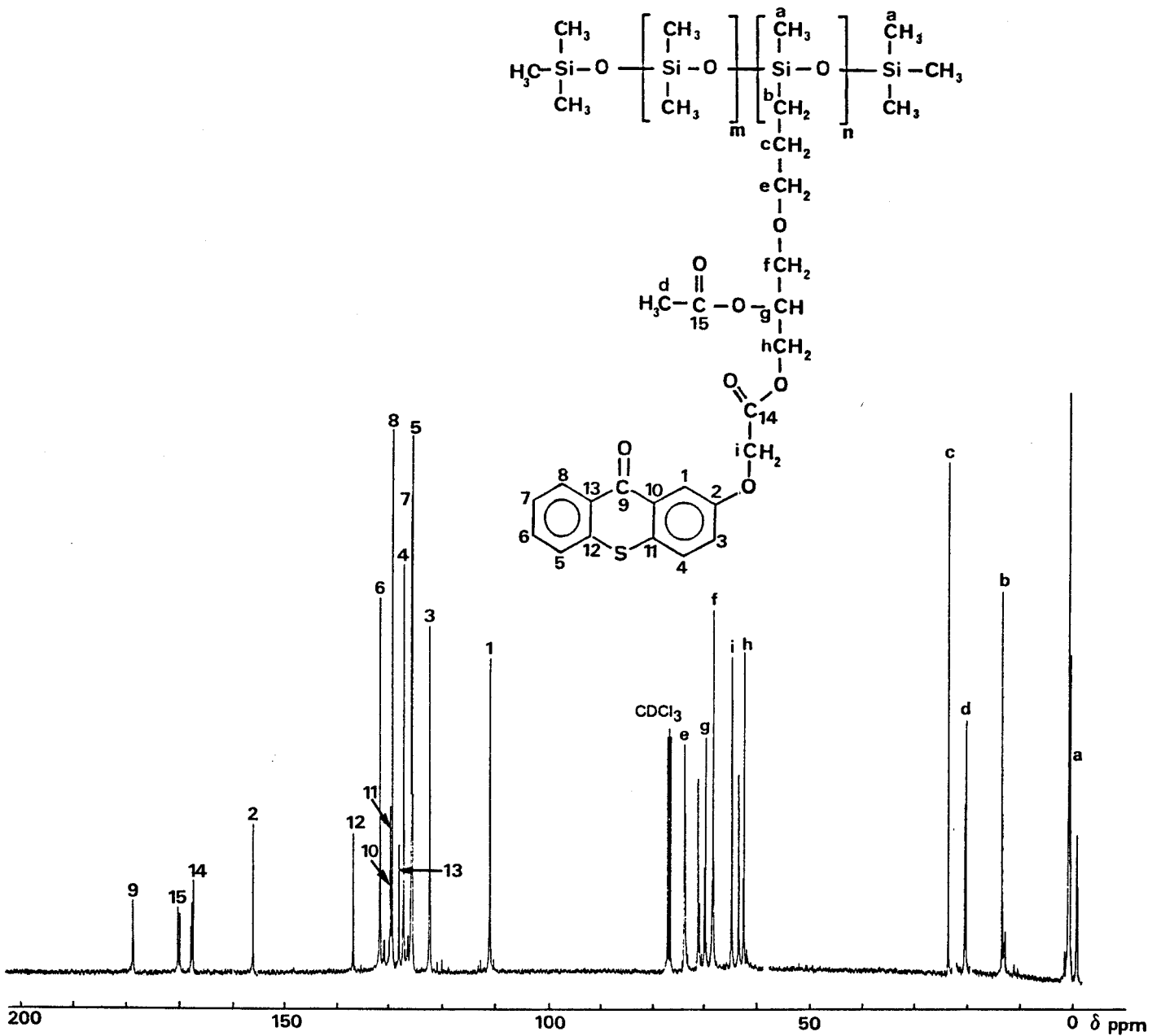
Le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du copolymère Poly(BBA/DMABA) 51/47 est représenté ci-dessous. On y trouve les mêmes signaux déjà observés pour les homopolymères Poly(BBA) et Poly(DMABA).



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(BBA/DMABA)51/47 dans le chloroforme deutérié.  
(Brucker WP 80)

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(ATX)

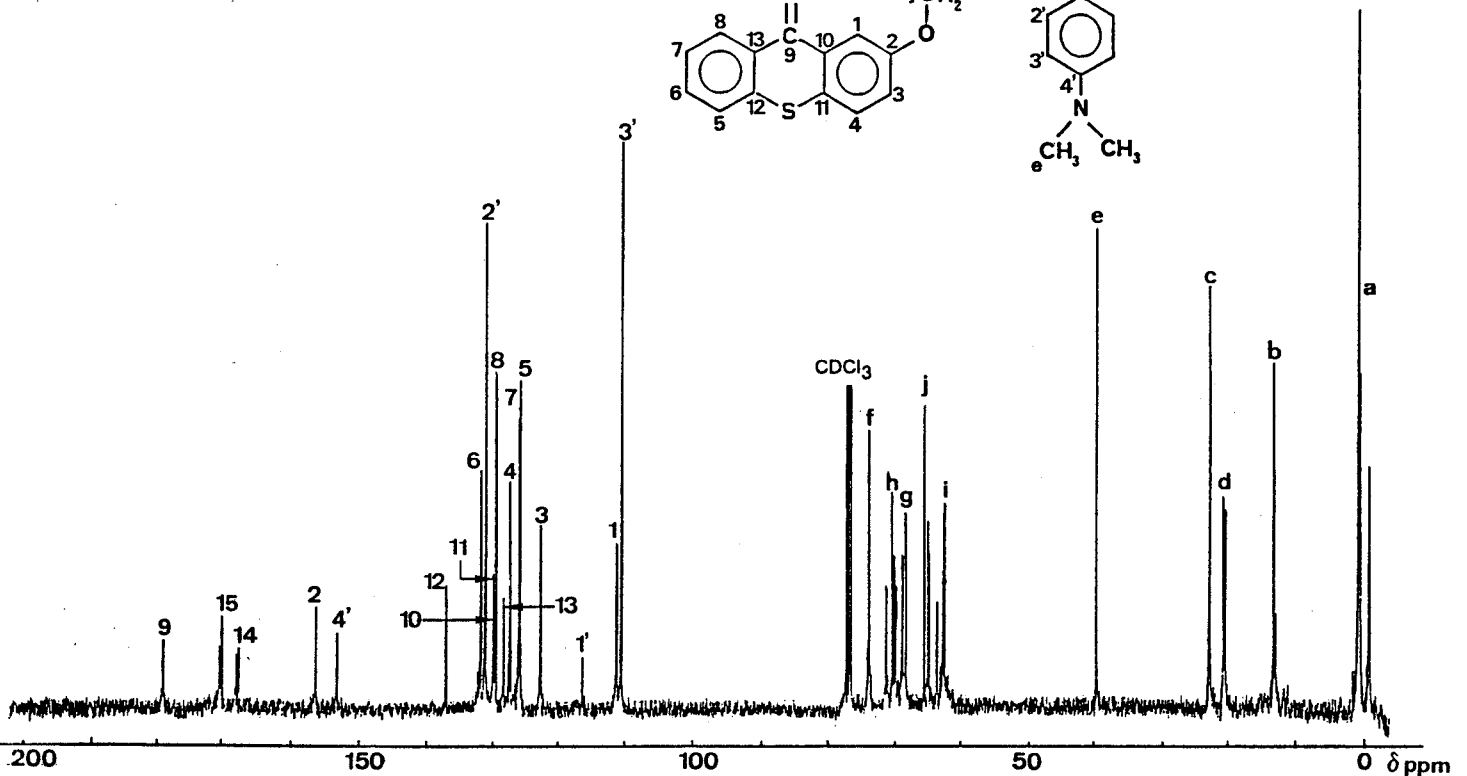
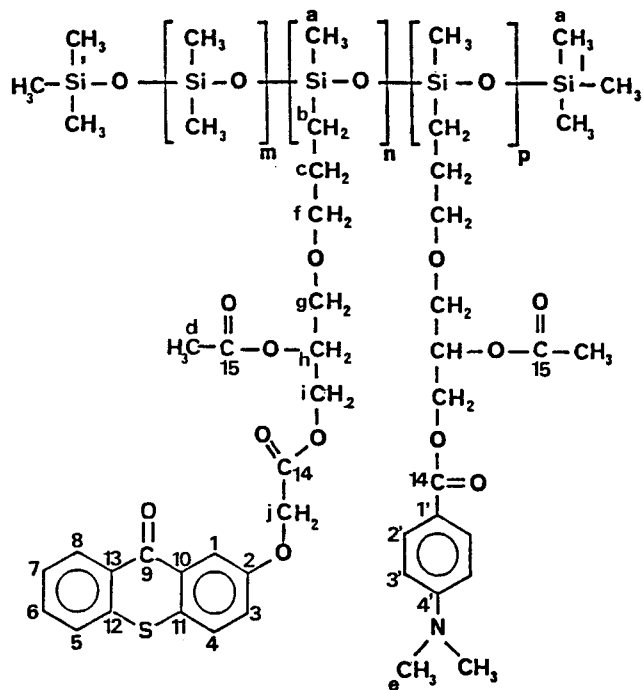
Attribution	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Déplacement $\delta$ (ppm)	0	13,31	23,05	20,67	74,30	68,66	70,08	62,81	65,15

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(ATX) dans le chloroforme deutérié (Brucker AM-400)

Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(ATX/ DMABA) 56/44

Le copolymère Poly(ATX/DMABA) présente l'ensemble des signaux déjà observé pour chacun des homopolymères correspondants.

Attribution	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Déplacement $\delta$ (ppm)	0	13,14	22,84	20,35	39,62	73,91	68,45	71,42	62,52	65,00



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du Poly(ATX/DMABA)56/44 dans le chloroforme deutérié.  
(Brucker AM-400)

#### **IV CONCLUSION**

Nous avons réalisé la synthèse de différents modèles et de polymères qui possèdent comme groupe photoamorceur le chromophore benzophénone ou le chromophore thioxanthone. La réaction époxy-carboxy permet une certaine souplesse en ce qui concerne la fonctionnalisation de nos polysiloxanes par différents groupes réactifs.

Une étape importante de la préparation de ces composés est leur purification. Il est très essentiel qu'ils soit exempts de toute trace de résidus provenant du milieu réactionnel afin que ceux-ci n'interviennent pas sur l'étude photochimique des photoamorceurs.

**CHAPITRE III :**  
**Essais Photochimiques**



Ce chapitre concerne l'étude de la photoréactivité des polymères porteurs de chromophores benzophénones ou thioxanthonnes que nous avons présentés dans le chapitre précédent. Nous les avons testés comme photoamorceurs macromoléculaires avec des formulations modèles à base d'esters acryliques.

Nous commencerons par analyser les différents facteurs qui peuvent influencer les polymérisations photoamorcées (oxygène dissous dans le milieu, épaisseur des films, concentration en amorceur, spectre et puissance de la source lumineuse,...). Les conditions expérimentales ainsi que la préparation des échantillons sont ensuite décrites. Les principaux résultats obtenus sont comparés et commentés.

## **A-CONDITIONS EXPERIMENTALES**

### **I QUELQUES FACTEURS INFLUENCANT LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES PHOTOAMORCEES**

#### **I-1 Les effets de l'oxygène**

Nous avons évoqué précédemment les effets de l'oxygène (chapitre I) par son action sur les radicaux présents dans le milieu réactionnel, qui inhibe de façon partielle la photopolymérisation [96]. Cet effet est plus gênant que la désactivation par l'oxygène des espèces excitées ( $^3D^* + ^3O_2 \rightarrow ^1Do + ^1O^*_2$ ). L'utilisation de "capteurs d'oxygène" peut permettre de limiter les effets de l'oxygène dissous [97]. Un autre moyen est la combinaison de photoamorceur du type PI<sub>1</sub> avec une amine qui permet d'obtenir un effet de synergie et de limiter considérablement ce phénomène. On peut aussi effectuer la photopolymérisation sous atmosphère inerte afin d'éviter le renouvellement de l'oxygène dissous dans le film par diffusion.

En ce qui nous concerne, nous pouvons considérer que l'action inhibitrice de l'oxygène de l'air est limitée puisque le suivi des réactions de

polymérisation se fait à partir de films minces réalisés entre deux plaques de NaCl. Il nous faudra tenir compte de l'oxygène dissous lors des interprétations; on peut considérer que cet oxygène n'est pas renouvelé par diffusion dans notre cas.

## **I-2 Absorption de l'énergie lumineuse**

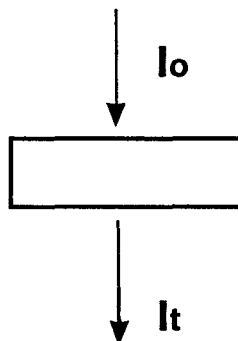
L'absorption de la lumière est décrite par la loi de Beer Lambert et peut être appliquée aux formulations photosensibles exposées à un rayonnement UV.

$$A = \varepsilon \cdot e \cdot c \quad (1)$$

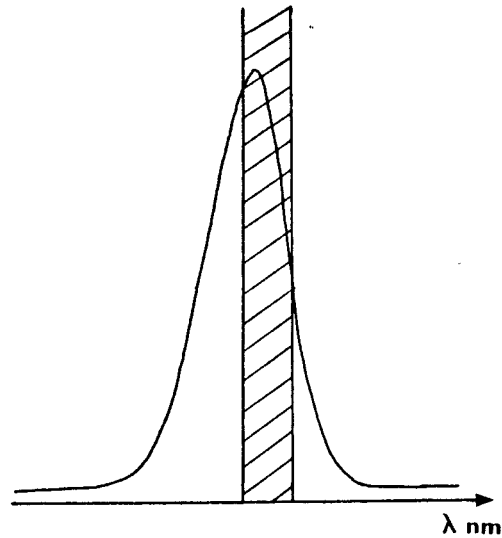
Elle est fonction de l'épaisseur ( $e$ ), de la concentration en chromophore ( $c$ ) et de son coefficient d'extinction molaire ( $\varepsilon$ ).

Pour une formulation de composition donnée, l'épaisseur des films à irradier ne doit pas être trop élevée [98]. Au niveau des applications, une polymérisation homogène des films est souhaitée et elle ne peut être obtenue que dans le cas où le rayonnement UV atteint l'ensemble de l'échantillon. L'étude de l'évolution d'une telle polymérisation ne peut donc se faire qu'à partir de films minces, pour lesquels on obtient une disparition des fonctions insaturées, aussi bien en surface que dans les couches profondes du film.

Le schéma ci-dessous représente un film mince soumis à une intensité lumineuse incidente  $I_0$ , l'intensité  $I_t$  correspondant à l'intensité transmise par l'échantillon.



Le rayonnement absorbé dépend qualitativement et quantitativement des caractéristiques spectroscopiques du chromophore et du spectre d'émission de la source lumineuse. L'absorption d'un chromophore à une longueur d'onde (ou pour  $\Delta\lambda$ ) donnée peut être schématisée de la façon suivante :



En appliquant la loi de Beer Lambert, l'absorption de l'échantillon est décrite par l'équation suivante :

$$A = - \log I_t/I_0 = \varepsilon \cdot e \cdot c = D_0 \quad (2)$$

avec l'intensité absorbée  $I_{abs} = I_0 - I_t$

Nous avons donc :

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-2,3D_0}) \quad (3)$$

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-2,3\varepsilon l c})$$

Pour de faibles valeurs de  $D_0$  ( $D_0 < 0,1$ ) l'équation (3) devient :

$$I_{abs} = I_0 \cdot 2,3 \cdot D_0$$

L'intensité absorbée est alors proportionnelle à la concentration en chromophore [99].

Pour des valeurs de  $D_0$  plus importantes ce n'est pas le cas. Ainsi, un calcul élémentaire nous montre que l'énergie absorbée atteint très vite un palier et n'est donc plus proportionnelle à la concentration en chromophore.

$D_0 = 1$	$I_t = 0,1$	$I_a = 0,9 \cdot I_0$
$D_0 = 2$	$I_t = 0,01$	$I_a = 0,99 \cdot I_0$
$D_0 = 3$	$I_t = 0,001$	$I_a = 0,999 \cdot I_0$

Pour des densités optiques importantes l'énergie absorbée correspond à celle émise par la lampe :  $I_a \approx I_0$ .

Une forte absorption des chromophores est souvent à l'origine d'un "effet d'écran" [100,101]. En effet, dans ce cas, l'essentiel de l'énergie émise par la lampe est absorbé par les toutes premières couches de l'échantillon où la polymérisation est alors très rapide en surface car la forte production de radicaux conduit à un nombre important de chaînes en croissance (longueur cinétique des chaînes plus courte). Les couches inférieures de l'échantillon reçoivent, quant à elles, très peu d'énergie, le nombre de radicaux formés est alors plus faible et la polymérisation est beaucoup plus lente.

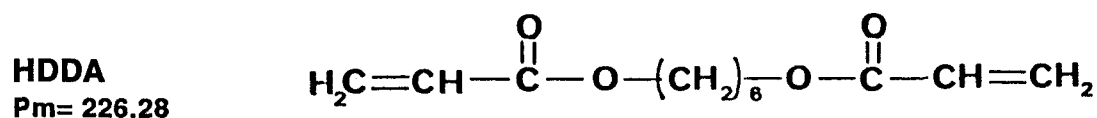
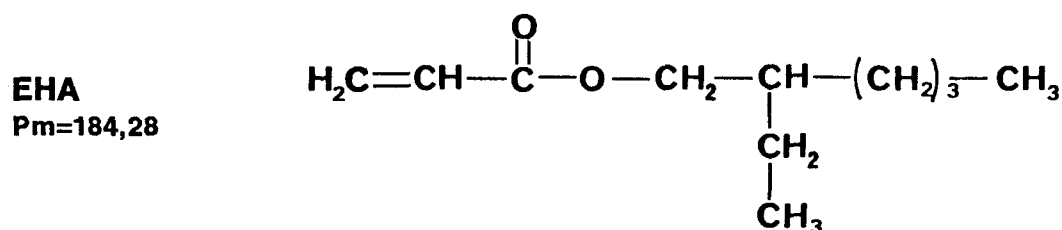
L'intérêt d'une faible absorption est de permettre à l'énergie émise par la lampe d'être absorbée d'une façon plus uniforme par tout l'échantillon, ce qui favorise une polymérisation homogène, aussi bien en surface qu'en profondeur. Il faut donc bien connaître les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur, concentration en chromophore, coefficient d'extinction molaire) afin de pouvoir donner une bonne interprétation des phénomènes observés.

## II LES FORMULATIONS PHOTOPOLYMERISABLES ET LES SYSTEMES D'IRRADIATION

### II-1 les formulations

#### II-1.1 Les monomères

Les différents essais de photopolymérisation ont été réalisés avec un mélange d'acrylates qui peut être considéré comme un modèle simplifié des formulations industrielles polymérisables sous U.V [13,73]. Nous avons utilisé un mélange d'acrylates monofonctionnel (l'acrylate d'éthyle-2 hexyle EHA) et difonctionnel (le diacrylate hexanediol-1,6 HDDA).



## **II-1.2 Les photoamorceurs et coamorceurs**

La majorité des polymérisations est réalisée en présence des différents modèles et polymères photoamorceurs présentés dans le chapitre II. Des comparaisons sont faites avec des amorceurs de faible poids moléculaire tels que BP et ETX.

Le coamorceur que nous avons employé le plus souvent est le DMABE dérivé de l'acide diméthylamino-4 benzoïque. Des comparaisons seront faites avec les coamorceurs linéaires présentés dans le chapitre II.

## **II-1.3 Les mélanges**

La formulation équimoléculaire d'EHA et d'HDDA correspond à une concentration en fonctions acrylates de 7 moles/l de mélange. L'amorceur introduit dans le mélange (modèle ou polymère) correspond à une concentration en chromophore de  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l de mélange. Cela correspond à un 1% en poids de benzophénone dans la formulation [73]. Le coamorceur est ajouté selon les cas en proportion équimoléculaire ou non équimoléculaire. L'ensemble est mélangé soigneusement. Les polymères photoamorceurs ainsi que les copolymères amorceurs/coamorceurs synthétisés ne posent aucun problème de solubilisation et donnent des formulations très homogènes. C'est un des avantages dont nous voulions tirer profit en utilisant des polysiloxanes.

## **II-1.4 Réalisation des échantillons**

Les mélanges ainsi obtenus sont déposés entre deux plaques de NaCl et constituent des films d'une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est alors exposé au rayonnement UV.

## **II-2 Les systèmes d'irradiations**

Nous avons utilisé trois types de lampes pour cette étude.

**Une Lampe Xénon, HANOVIA L5430000** - 900 Watt dont le spectre d'émission se caractérise par un fond continu intense (voir figure III.3). La puissance du faisceau lumineux émis par la lampe peut être ajustée à une valeur choisie au départ et qui est maintenue constante au cours de l'irradiation de l'échantillon.

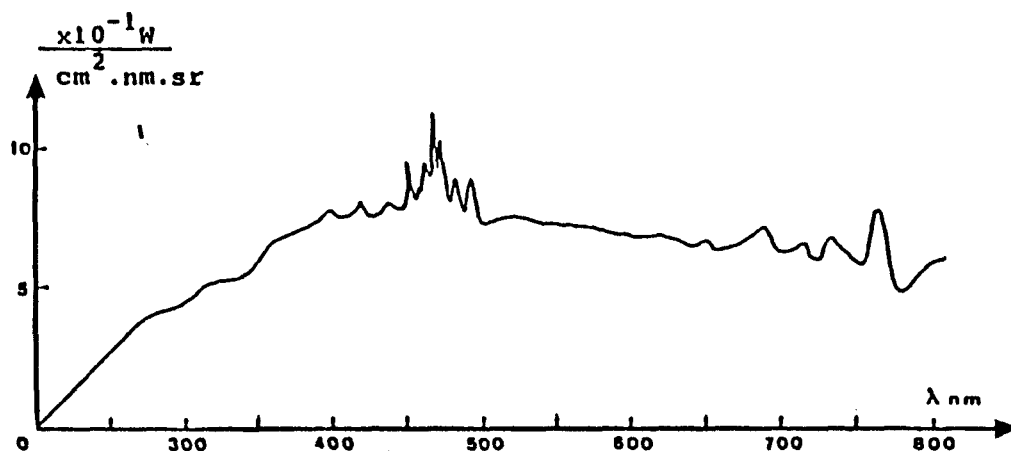
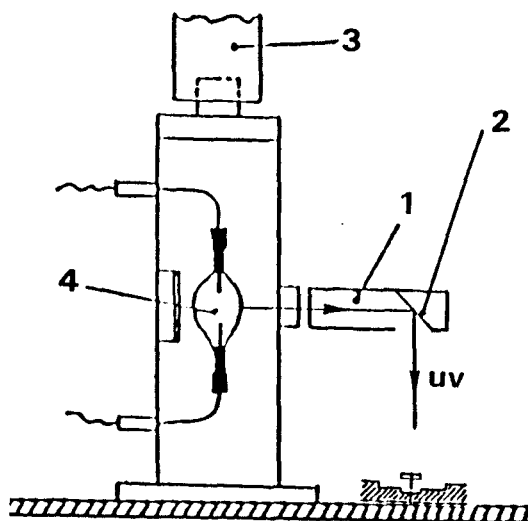


Figure III.1 : Spectre d'émission de la lampe Hanovia (Xénon) 900W

Le montage utilisé est présenté ci dessous. Le faisceau émis par la lampe se réfléchit sur un miroir incliné à  $45^\circ$  et est dirigé verticalement sur l'échantillon situé à 10 cm.

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



Des faisceaux plus monochromatiques et "froids" peuvent être obtenus d'une lampe fluorescente UV.C qui émet à  $\lambda = 254$  nm ou d'une lampe fluorescente UV.B qui émet à  $\lambda = 312$  nm associées à un radiomètre 3W qui permet de contrôler les intensités énergétiques reçues par l'échantillon et de programmer les doses d'irradiation souhaitées.

Les intensités énergétiques  $I_0$  émises par les différentes lampes sont déterminées à partir de leur puissance mesurée par l'équation suivante :

$$E = \frac{\text{Puissance(mW)} \cdot \lambda(\text{cm})}{h \cdot c \cdot N}$$

$h$  : Constante de Planck,  $6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \text{ Photon}^{-1}$

$c$  : vitesse de la lumière,  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$

$\lambda$  : longueur d'onde d'émission de la lampe

$N$  : nombre d'Avogadro  $6,02 \cdot 10^{23}$

Dans le cas de la lampe Hanovia les intensités énergétiques émises à 254 et 312 nm ont été déterminées par un capteur monochromatique pour  $\lambda = 254 \text{ nm}$  et un capteur possédant une largeur de bande 280-320 nm pour  $\lambda = 312 \text{ nm}$  (Tableau III.1).

Lampes	Intensité énergétique $10^{+8} \text{ E s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	
	254 nm	312 nm
Hanovia	1,27	12,5
UV.C	1,59	—
UV.B	—	1,17

Tableau III.1 : Intensité énergétique  $I_0$  émise par la lampe Hanovia et les sources fluorescentes UV.C ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) et UV.B ( $\lambda = 312 \text{ nm}$ ).

### III DETERMINATION DU TAUX DE CONVERSION PAR LA SPECTROSCOPIE IR

L'avancement de la réaction de polymérisation est suivi par spectroscopie IR [47,102]. Les doubles liaisons acryliques présentent en IR différentes bandes d'absorptions caractéristiques :

- à  $810\text{ cm}^{-1}$  (vibration de torsion hors du plan de  $\text{CH}_2=\text{CH}$ )
- à  $1408\text{ cm}^{-1}$  (vibration de déformation de  $\text{CH}_2=$ )
- à  $1635\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation de  $\text{C}=\text{C}$ )

Lors de la réaction de polymérisation, la concentration en fonctions acryliques diminue et nous allons observer une décroissance des bandes d'absorptions caractéristiques de ces fonctions comme nous pouvons le voir sur la figure III.2.

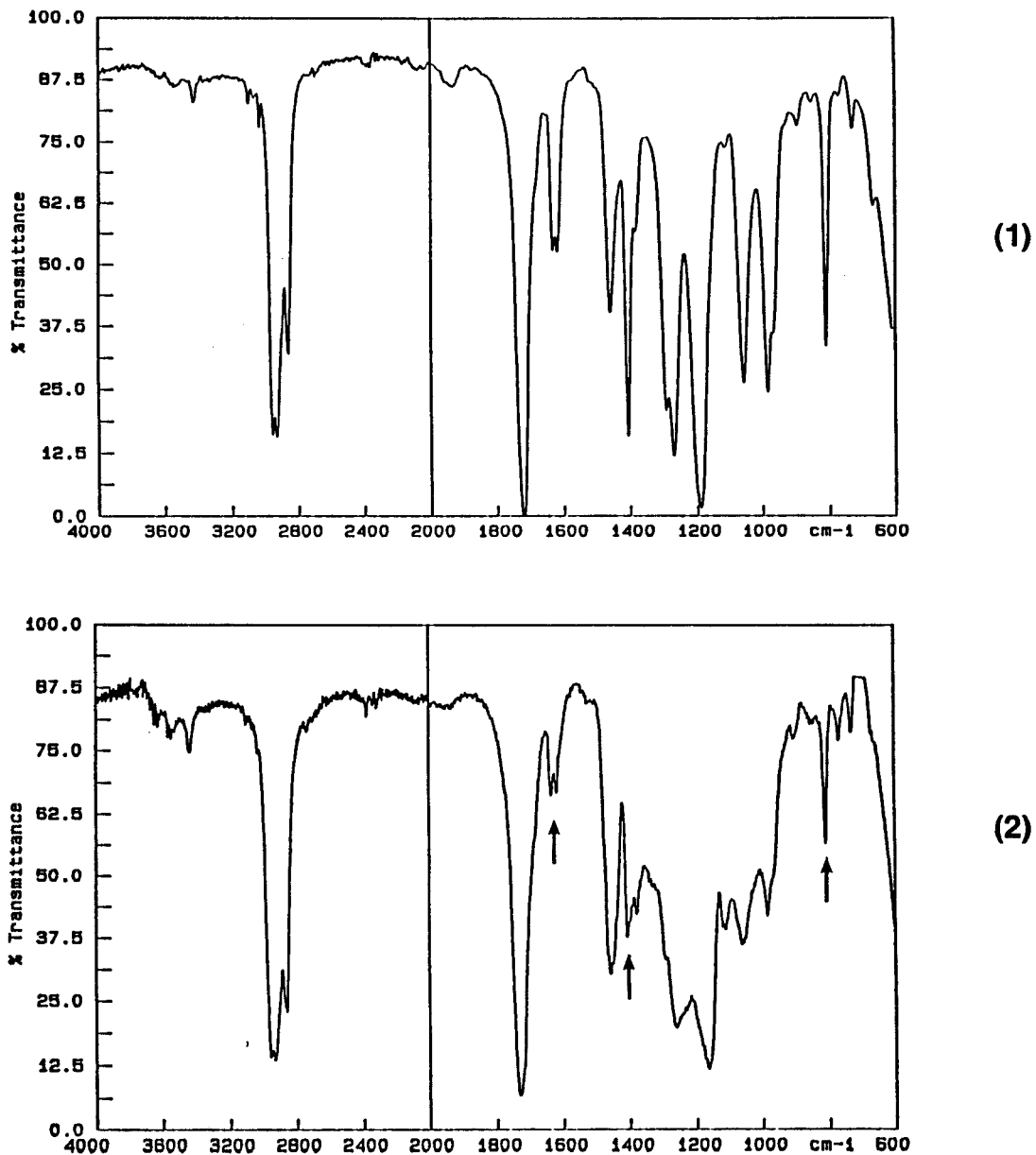


Figure III.2 : Spectre d'absorption en IR d'une formulation d'acrylate EHA/HDAA avant (1) et après (2) un temps  $t$  d'irradiation en présence d'amorceur.



En ce qui nous concerne c'est la bande très fine à  $810\text{ cm}^{-1}$  qui est utilisée pour suivre la polymérisation car elle correspond à une bande pure pour nos mélanges. Nous suivons donc l'évolution de cette bande au cours de l'irradiation comme représenté sur la figure III.3.

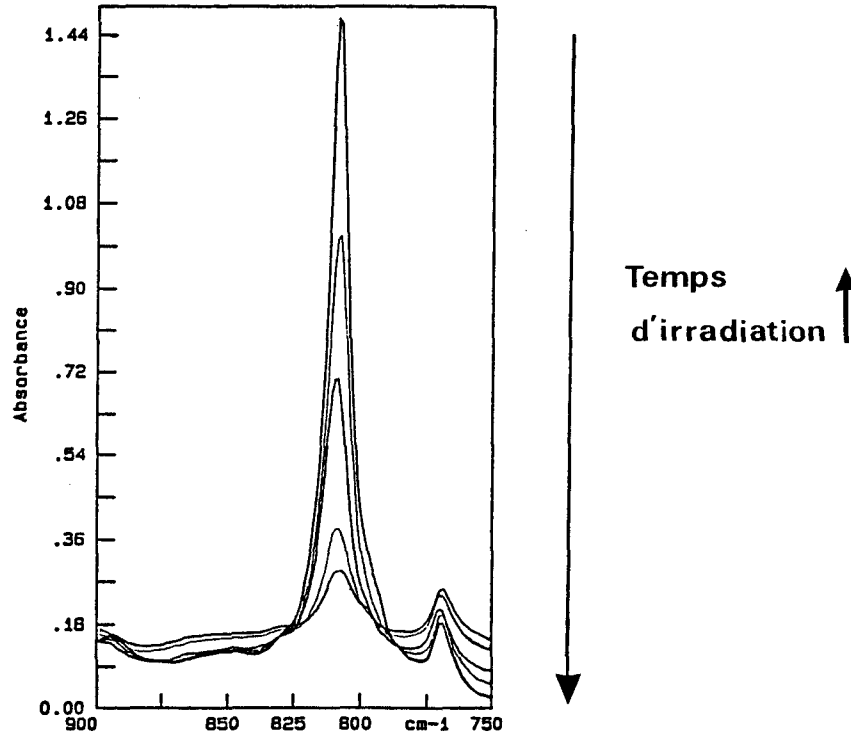


Figure III.3 : Observation de la disparition de la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des fonctions insaturées.

Pour chaque essai réalisé nous déterminons la valeur  $\alpha$  qui correspond au rapport des absorbances avant et après irradiation de la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$ .

$$\alpha = \frac{(DO)^t_{810}}{(DO)^{to}_{810}}$$

Cette technique de suivi de la réaction de polymérisation par spectroscopie IR nécessite de nombreuses mesures ponctuelles afin d'obtenir la cinétique complète du système. Cette dernière ne correspond pas à une cinétique en temps réel de la réaction de polymérisation qui se prolonge légèrement après l'arrêt de l'exposition au UV [103]. Un dispositif qui permet de suivre en continu et en temps réel des photopolymérisations qui se déroulent en quelques fractions de seconde a été mis au point par l'équipe de Decker [104]. Dans notre cas les durées d'irradiations varient de 0 à 120 sec, l'effet de post-

polymérisation, c'est à dire de la poursuite de la polymérisation après l'arrêt de l'irradiation n'est pas observé et le taux de conversion déterminé par IR est donc le taux réellement obtenu pour un temps d'irradiation donné.

A partir des cinétiques obtenues, nous pouvons déterminer graphiquement la vitesse de polymérisation  $R_p$  qui représente la vitesse maximale de disparition des fonctions acryliques en fonction du temps d'irradiation. Dans ce qui suit elle a été déterminée pour des taux de conversion compris généralement entre 0 et 45 % de conversion.

$$R_p = A_0 \frac{\alpha^{t_1} - \alpha^{t_2}}{t_2 - t_1} \quad A_0 : \text{concentration initiale en fonctions acryliques}$$

Elle est naturellement fonction de la quantité de photoamorceur, de l'intensité lumineuse fournie par les sources UV, de l'épaisseur des films ainsi que de la viscosité de l'échantillon.

## **B-ETUDE DE LA REACTIVITE DES POLYMERES PHOTOAMORCEURS**

Les premiers essais photochimiques ont été réalisés avec des mélanges possédant l'amorceur et le coamorceur en proportion équimoléculaire ( $r = \text{coamorceur/amorceur} = 1$ ) ( $C_0$  en amorceur =  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l). Les irradiations sont réalisées à l'aide de la lampe polychromatique Hanovia.

Nous décrivons tout d'abord les résultats obtenus en présence de différents photoamorceurs portant le chromophore benzophénone (BP), tels que le modèle EHGE-BBA et le Poly(BBA). Ils sont associés à l'amine aromatique modèle le DMABE.

## **I RESULTATS**

### **I-1 Comparaison du Poly(BBA) et des modèles**

Un point important à noter en premier lieu est que, pour l'échelle de temps avec laquelle nous travaillons, ainsi que la lampe utilisée, les effets inhibiteurs de l'oxygène sur les radicaux présents sur les polymères ne sont pas observés. Il faudrait des temps d'irradiation très faibles de l'ordre de 0,1 seconde ou moins pour que inhibition puisse être mise en évidence dans notre cas.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la polymérisation de la formulation en présence du modèle EHGE-BBA (mélange 2) (voir tableau III.2). Cet ester photoamorceur comportant le chromophore benzophénone possède une réactivité comparable à celle de la benzophénone non substituée. Il conduit à la polymérisation complète du système comme nous pouvons le voir sur la figure III.4. La composition du mélange de monomères utilisé, ainsi que les conditions opératoires choisies vont donc nous permettre d'étudier l'influence de la nature du photoamorceur sur la cinétique de polymérisation de la formulation.

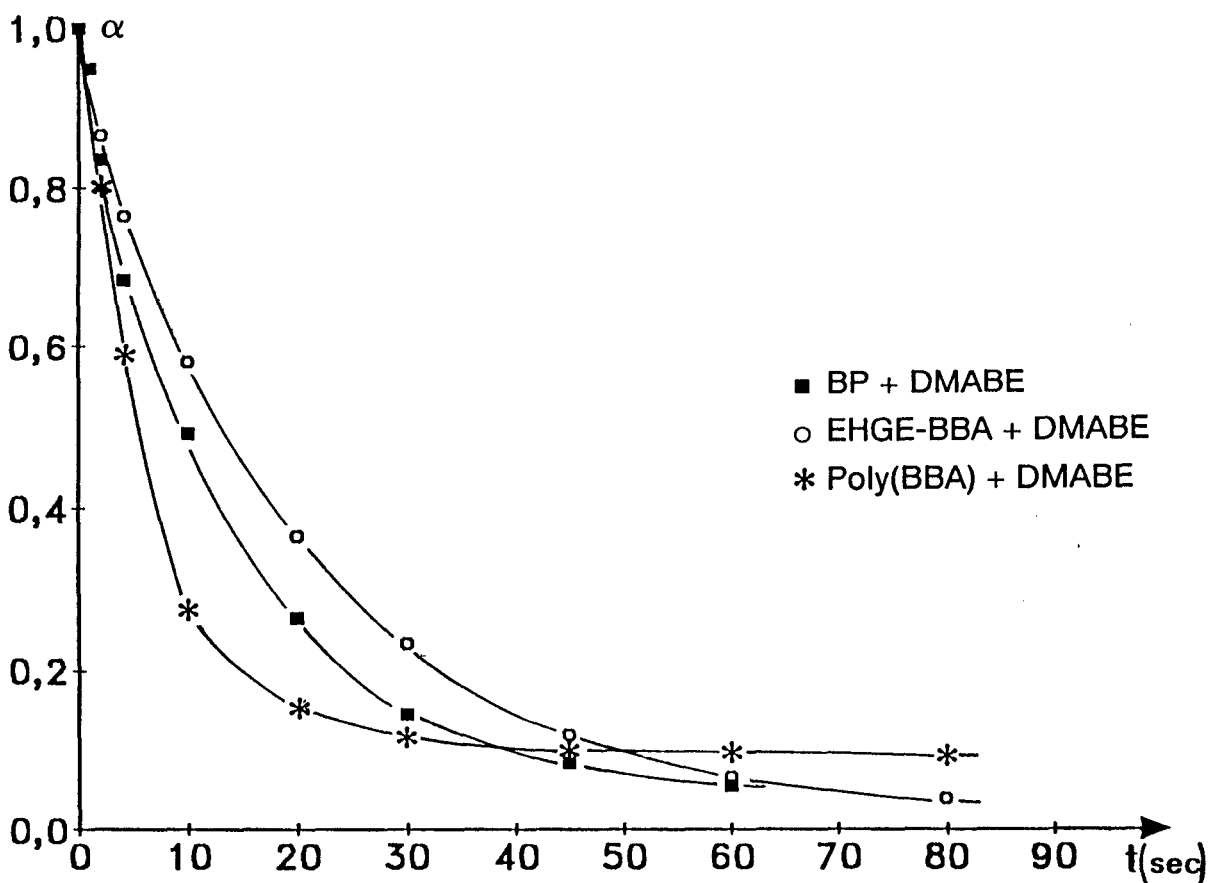


Figure III.4 : Evolution de la polymérisation du mélange d'HDDA/EHA en présence de l'EHGE-BBA, de BP, du Poly(BBA) et de DMABE ( $r = 1$ ) sous la lampe Hanovia.

Le mélange 3 utilisant le poly BBA comme amorceur présente un profil tout à fait différent. Nous observons une décroissance plus rapide des fonctions acryliques au début de la polymérisation par comparaison avec les formulations contenant un amorceur de faible poids moléculaire tel que BP ou le modèle EHGE-BBA. Quand le taux de conversion atteint les 70% la vitesse de polymérisation décroît considérablement pour finalement atteindre un palier qui

correspond à un taux résiduel en fonctions acryliques de 9%.

Mélanges	Photoamorceurs	Rp mole l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	τ%
1	BP + DMABE	0,52	—>100
2	modèle EHGE-BBA + DMABE	0,4	—>100
3	Poly(BBA) + DMABE	0,86	91
4	Poly(BBA/DMABA) 51/47	0,465	80
5	Poly(BBA) + Poly(DMABA)	0,6	90
6	modèle EHGE-BBA + Poly(DMABA)	0,71	82
7	Poly(BBA/AA) 52/48 + DMABE	0,88	75

Tableau III.2 : Vitesse de polymérisation maximale (Rp) et taux de conversion final (τ) des différents mélanges sous la lampe Hanovia.

### I-2 Influence du mode d'introduction de l'amine

L'amine est introduite sous forme de petite molécule (DMABE) ou sous forme greffée sur des polymères.

Le mélange 6 dans lequel le coamorceur est fixé sur une chaîne de polymère présente une vitesse de polymérisation plus élevée par comparaison avec le mélange 2, mais nous atteignons plus rapidement un palier qui correspond à 18% de fonctions acryliques résiduelles.

Le mélange 5 (Poly(BBA) + Poly(DMABA)) dans lequel l'amorceur et le coamorceur sont fixés sur deux chaînes polymères distinctes a une vitesse de polymérisation initiale assez faible. Il conduit cependant à une évolution

favorable de la polymérisation en atteignant un taux de conversion similaire à celui du mélange 3.

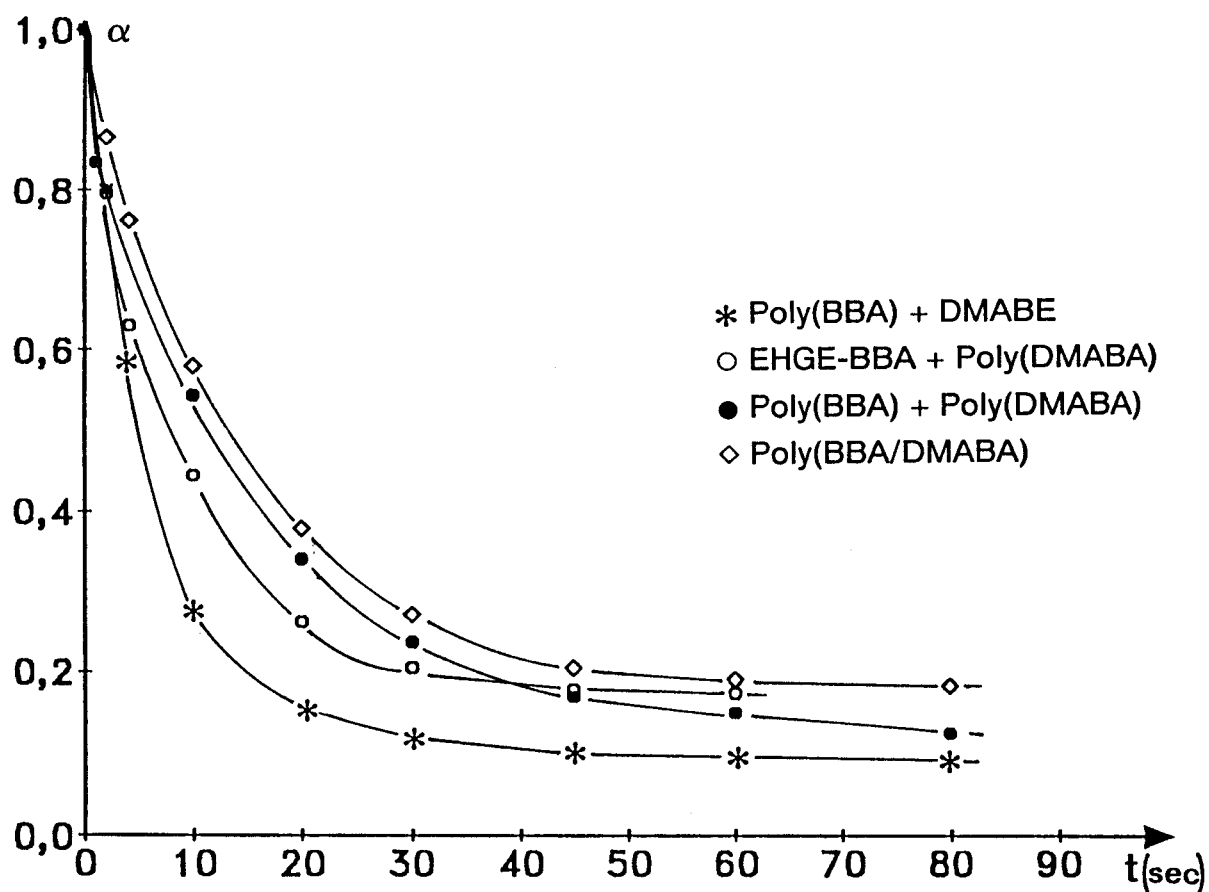


Figure III.5 : Evolution de la polymérisation du mélange d'HDDA/EHA selon le mode d'introduction de l'amine aromatique (DMABE) ( $r = 1$ ) ( $C = 6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) sous la lampe Hanovia.

La formulation qui donne les résultats les moins bons est le mélange 4 dans lequel l'amorceur et le coamorceur sont fixés sur une même chaîne polymère. Il présente une cinétique de polymérisation lente semblable à celle obtenue avec le modèle EHGE-BBA. Le taux de conversion final ne dépasse cependant pas les 80%. L'association sur une même chaîne polymère ne semble donc pas favorable à de bonnes conditions de polymérisation.

## **II INTERPRETATION DES RESULTATS**

La comparaison de la réactivité des différents systèmes synthétisés a été basée sur les deux critères suivants :

- vitesse initiale de disparition des doubles liaisons
- taux de conversion final dans les films photo-durcis

### **II-1 L'effet polymère**

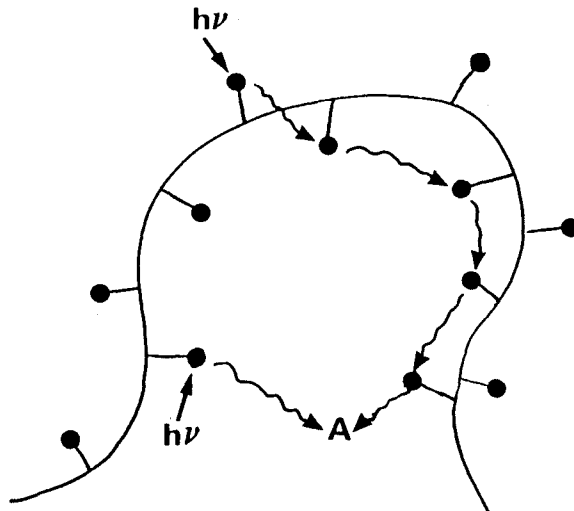
La comparaison des résultats obtenus avec les mélanges 2 et 3 montre une augmentation de la vitesse de polymérisation attribuable à un "Effet polymère" [73] en présence du Poly(BBA).

Différents auteurs [79,105] ont observé cet effet polymère, et des explications diverses ont été données. Dans la majorité des cas, des durées de vie plus courtes des états triplets sont observées, par comparaison aux modèles de faible masse moléculaire. Une annihilation T-T intramoléculaire, entre les chromophores présents sur la chaîne polymère est alors mise en cause [106,107].

Cette constatation est encore expliquée par l'arrachement intramoléculaire d'hydrogène [105]. Kamachi privilégie plutôt une concentration importante de "Quencher" au voisinage du polymère, ou alors l'existence d'une migration d'énergie le long de la chaîne de polymère qui contribuerait à augmenter la probabilité de rencontres (les associations) amorceur/coamorceur [69,107,108]. La formation d'exciplexes et donc de radicaux dans le milieu serait favorisée, ce qui permettrait d'augmenter l'efficacité de la polymérisation.

La concentration en chromophores a alors une grande importance. En effet Catalina n'observe aucune différence significative (durée de vie de l'état triplet identique) entre un polymère possédant très peu de groupes photoamorceurs (thioxanthone 1,5% mole) et le photoamorceur libre [76].

Cette migration d'énergie hypothétique peut être schématisée comme ci-après [67,109] :



Nous verrons plus tard que même pour des solutions diluées les propriétés caractéristiques de ces polymères sont conservées.

## **II-2 Le coamorceur**

Nous avons vu que le mode d'introduction du coamorceur dans le milieu réactionnel influence considérablement l'efficacité de la polymérisation ainsi que le taux de conversion final.

### **Influence sur la réactivité :**

En ce qui concerne le système amorceur composé du modèle EHGE-BBA + Poly(DMABA) la vitesse de polymérisation initiale est augmentée par rapport au système EHGE-BBA + DMABE. La formation d'exciplexe que l'on peut raisonnablement supposer ne semble pas affectée par l'encombrement stérique dû à la fixation de l'amine sur un polymère. Il nous faut aussi tenir compte du fait que nous travaillons avec une amine aromatique qui absorbe les UV.B avec un maximum à  $\lambda = 310$  nm et que celle-ci peut avoir sa propre efficacité photo-induite dans l'amorçage comme nous le verrons plus tard. La possibilité d'une migration d'énergie le long de la chaîne polymère Poly(DMABA) peut être prise en considération. Elle augmenterait la probabilité de rencontre entre un chromophore excité et le coamorceur. Nous pouvons donc nous trouver dans des conditions similaires à celle du système Poly(BBA) + DMABE où la rencontre entre amorceur et coamorceur semble être favorisée.

L'efficacité plus faible du système dans lequel l'amorceur et le

coamorcer sont fixés sur deux chaînes de polymères distinctes (mélange 5) peut s'expliquer par :

- une perte importante de mobilité des deux espèces réactives, ce qui n'est pas le cas des mélanges 3, 6 et 7.
- une augmentation considérable de l'encombrement stérique qui ne favorise pas la rencontre de l'amorceur et du coamorcer. On peut considérer que les chromophores sont "protégés" par l'enroulement des chaînes polymères.

L'association sur une même chaîne de l'amorceur et du coamorcer ne permet pas d'obtenir une bonne efficacité d'amorçage. Différents aspects peuvent être considérés.

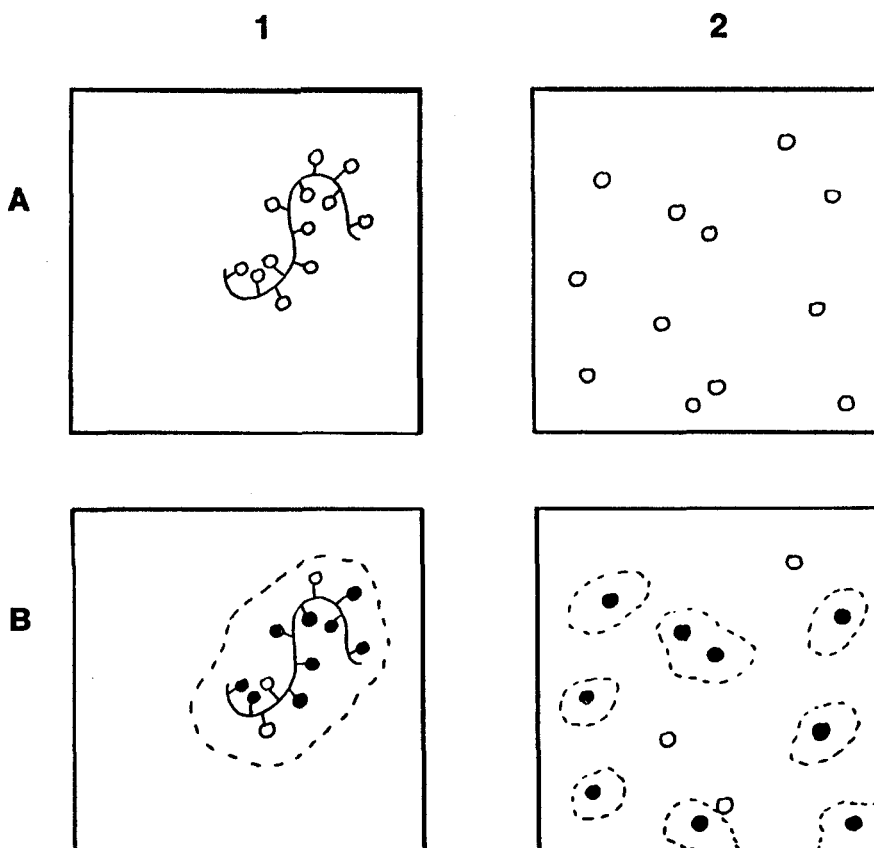
L'encombrement stérique est très important sur la chaîne polymère et l'orientation du coamorcer vis à vis de l'amorceur ne doit pas toujours être favorable à la formation d'exciplexe nécessaire à la production de radicaux [111], malgré le bras espaceur dérivé de l'AGE [112]. De plus, la proximité des groupes réactifs peut aussi entraîner des recombinaisons entre les radicaux issus du processus de photolyse [72,113].

#### *Influence sur le taux de conversion :*

Contrairement à ce que nous avons observé avec les modèles de faible masse moléculaire, l'ensemble des polymères ou copolymères photoamorcers ne conduisent pas à une conversion totale des fonctions acryliques.

Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que les photoamorcers macromoléculaires ont une mobilité réduite par rapport à celle des amorcers de faible poids moléculaire et que lorsque la polymérisation réticulante progresse cette mobilité est encore considérablement diminuée. La rencontre des radicaux formés avec les fonctions acryliques est alors très limitée.





Représentation simplifiée d'un mélange d'acrylates avant (A) et après (B) polymérisation en présence de polymère (1) ou de photoamorceur classique (2) : (○ Chromophore intact, ● Chromophore après photo-initiation)

Les radicaux primaires amorceurs de la polymérisation sont générés à proximité du polymère, que ce soit dans le cas où la benzophénone est greffée sur le polymère, ou que ce soit l'amine et a fortiori quand les 2 sont greffés. Il existe donc une forte concentration de chromophore dans l'entourage du polymère à partir duquel le réseau va se former.

A un certain moment les endroits où sont générés ou bien où pourraient être générés les radicaux ne sont plus accessibles.

Dans le cas où le coamorceur est fixé sur le polymère, les taux de conversion limites sont plus faibles car les radicaux  $\alpha$  aminés formés qui sont à l'origine de l'amorçage des réactions de polymérisation se retrouvent fixés sur le polymère et leur mobilité est très réduite.

### III COMPORTEMENT GENERAL

Les observations faites dans le cas des polymères porteurs de la benzophénone sont transposables aux polymères photoamorceurs porteur de la thioxanthone.

#### III-1 Les polymères photoamorceurs dérivés des thioxanthones

Comme nous le montre la figure III.3, les deux modèles ETX et EHGE-ATX présentent le même profil de polymérisation que les modèles BP et EHGE-BBA et conduisent à des taux de polymérisation limites proche de 100%.

Le Poly(ATX) présente une efficacité d'amorçage de la polymérisation plus importante par comparaison avec les modèles correspondants mais le taux de conversion final reste de l'ordre de 90%. Le Poly(ATX/DMABA) 56/44 pour lequel le taux de conversion n'est que de 80%, possède dans cette série un comportement analogue à celui du mélange Poly(BBA/DMABA) 51/47.

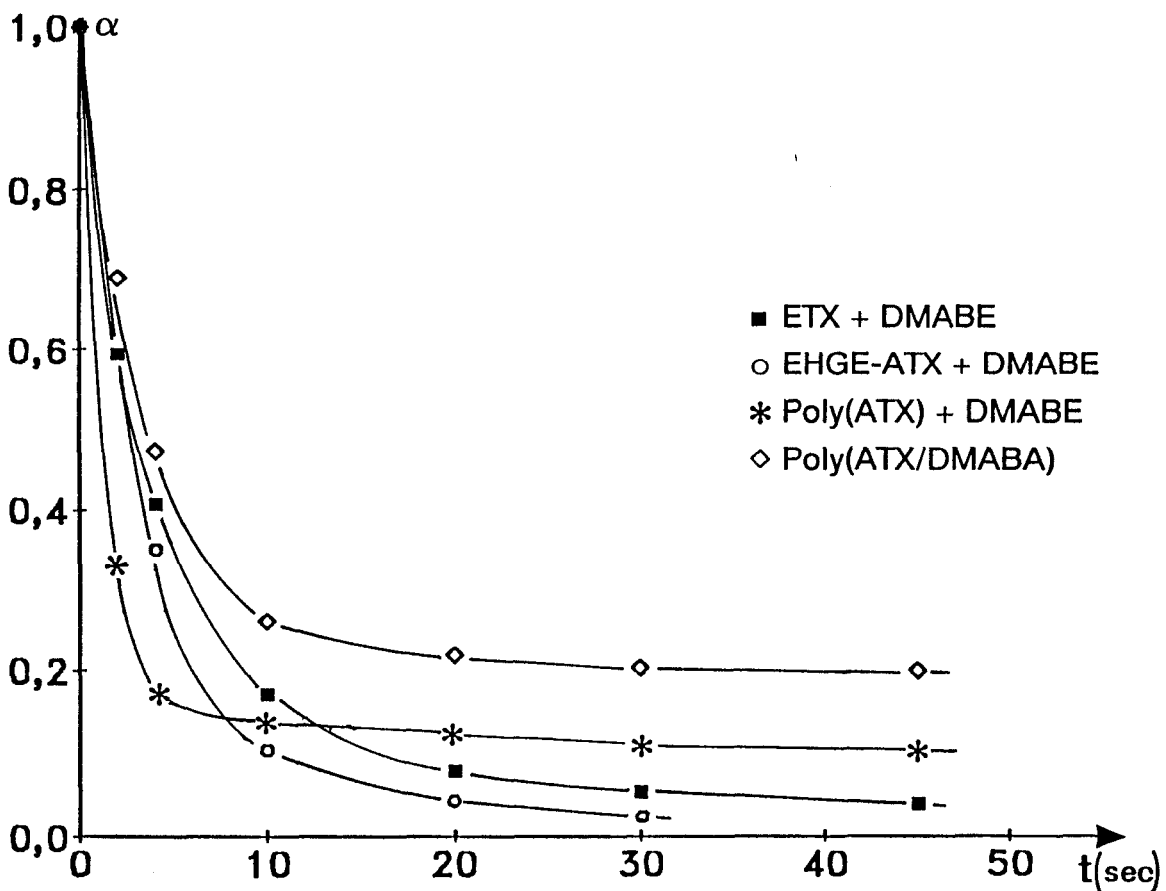


Figure III.3 : Evolution de la polymérisation du mélange d'HDDA/EHA en présence des modèles EHGE-ATX, ETX, des polymères Poly(ATX) et Poly(ATX/DMABA) 56/44, ( $r = 1$ ), sous la lampe Hanovia.

Mélanges	Photoamorceurs	Rp mole l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	τ%
8	modèles ATX + DMABE	1,408	91—>100
9	modèle ETX + DMABE	1,408	96—>100
10	Poly(ATX) + DMABE	2,314	90
11	Poly(ATX/DMABA) 56/44	0,91	80

Tableau III.3 : vitesse de polymérisation maximale (Rp) et taux de conversion final (τ%) des polysiloxanes photoamorceurs dérivés de la thioxanthone (Co = 6,175 10<sup>-2</sup> eq/l) sous la lampe Hanovia.

La seule différence notable avec ces polymères à base de thioxanthone est leur vitesse de polymérisation beaucoup plus élevée que pour les dérivés de la benzophénone. Ceci proviendrait essentiellement de leur meilleure réactivité globale dépendant probablement beaucoup de conditions d'activation plus favorables.

### III-2 Influence de la présence de fonctions acryliques sur le polymère photoamorceur

Nous avons interprété les faibles taux de polymérisation limites obtenus en utilisant des polymères photoamorceurs par une perte de mobilité des amorceurs et éventuellement des coamorceurs. Les résultats obtenus en effectuant la polymérisation du mélange 7 pour lequel des fonctions acryliques sont associées au photoamorceur sur une même chaîne polymère tendent à confirmer cette interprétation. Nous remarquons que la vitesse maximale de polymérisation est similaire à celle du Poly(BBA) malgré une "dilution" plus grande des groupes photoamorceurs sur la chaîne polymère (tableau III.2). Cependant ces fonctions acryliques jouent un rôle dans la limitation du taux de conversion final obtenus qui n'est que de 75%. La propagation de la polymérisation étant très rapide, le polymère photoamorceur est très vite "figé" et la rencontre avec le coamorceur ainsi que la mobilité de ce dernier sont rendues plus difficiles. Chaque fonction acrylique se comporte comme un point d'ancrage additionnel dans le réseau et réduit très rapidement la mobilité et

l'accessibilité des chromophores excités. L'amorçage s'en trouve affecté plus rapidement qu'avec le Poly(BBA).

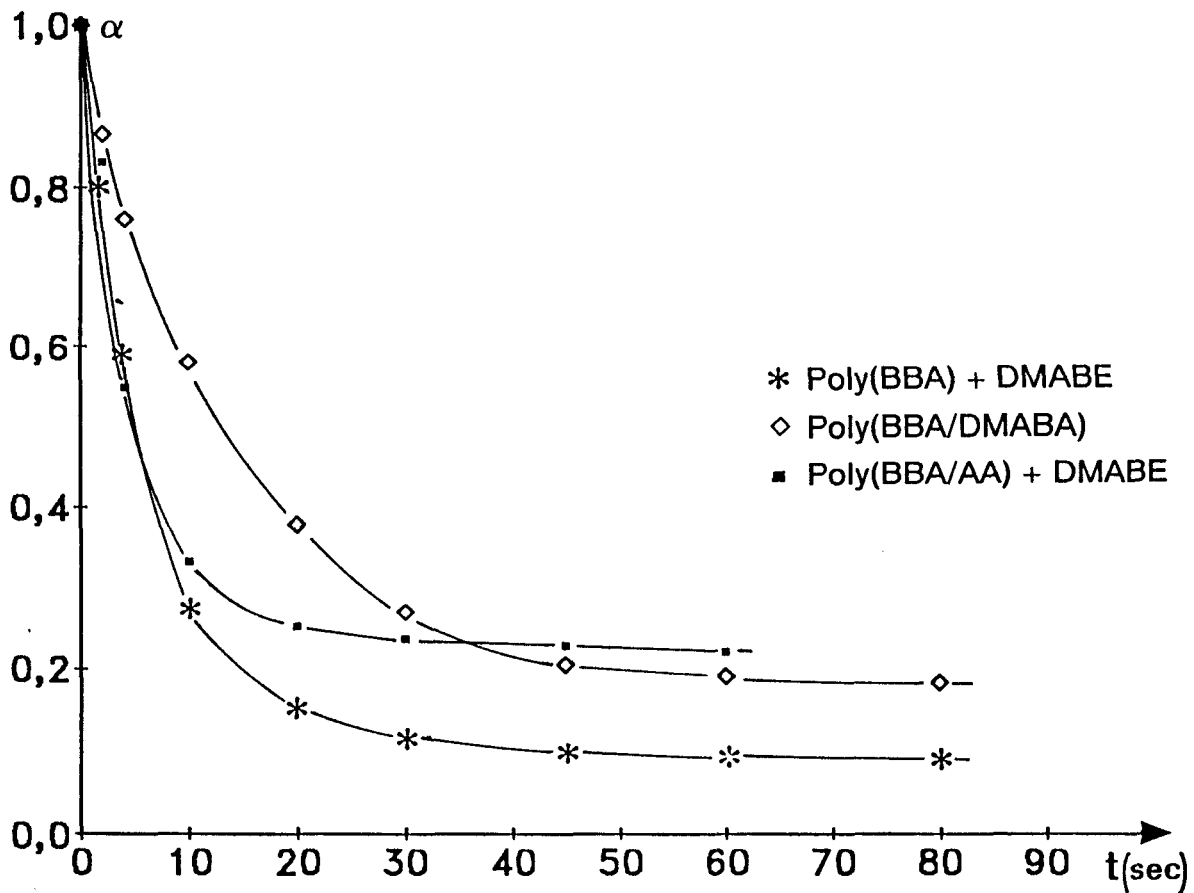


Figure III.4 : Influence de la présence de fonctions acryliques sur le polymère photoamorçeur, Poly(BBA/AA), pour  $r=1$ , (lampe Hanovia).

La perte de mobilité joue donc un rôle très important pour la valeur limite du taux de conversion final.

#### IV CONCLUSION

Nous disposons donc de polysiloxanes modifiés par des groupes photoréactifs capables d'amorcer des réactions de polymérisation radicalaire de formulation modèle. Une amélioration de l'efficacité de l'amorçage par un "Effet Polymère" est observé dans le cas du Poly(BBA) et du Poly(ATX) par comparaison avec les modèles correspondants. Les conditions les plus

favorables sont celles pour lesquelles l'amine DMABE utilisée comme coamorceur est introduite sous forme de petite molécule.

La perte de mobilité et d'accessibilité des différentes fonctions constituant le système photoamorceur (chromophore, donneur d'hydrogène, monomère) au cours de la polymérisation réticulante paraît être un facteur déterminant très influencé par la nature macromoléculaire ou non des différentes espèces.

Deux phénomènes nécessitent une interprétation plus développée, il s'agit de l'effet polymère observé dans le cas du Poly(BBA) et du Poly(ATX), ainsi que de la perte de cet effet polymère lors de l'utilisation de copolymères associant sur une même chaîne l'amorceur et le coamorceur dans le cas du Poly(BBA/DMABA) et du Poly(ATX/DMABA).

**CHAPITRE IV :**  
**Facteurs Influençant**  
**la Polymérisation**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le polysiloxane photoamorceur conduisant au meilleur résultat tant au niveau de la réactivité que pour le taux de conversion final est le Poly(BBA) associé à l'amine libre le DMABE. Nous allons étudier plus en détail la réactivité de ce système. Les principaux points que nous allons développer sont l'influence de la concentration en amorceur et en coamorceur. Nous verrons aussi que l'amine aromatique joue un rôle important lors de la polymérisation photoamorcée.

Ce travail sera complété par une étude thermogravimétrique des films réticulés ainsi que par des mesures de cinétique rapide effectuées avec les polymères possédant la thioxanthone comme groupe photoamorceur.

## **A-ETUDE PLUS APPROFONDIE DE LA REACTIVITE DU SYSEME POLY(BBA) +DMABE**

### **I Influence de la concentration en amorceur**

Nous avons voulu examiner l'influence d'une augmentation de la concentration en polymère photoamorceur sur l'évolution de la polymérisation du mélange d'acrylates HDDA/EHA .

La figure IV.1 représente l'évolution de la polymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur, le rapport  $r = \text{coamorceur/amorceur}$  étant fixé à 1.

**Note** : Les principales formules des produits mentionnés dans ce chapitre et le chapitre IV sont regroupés page 145.

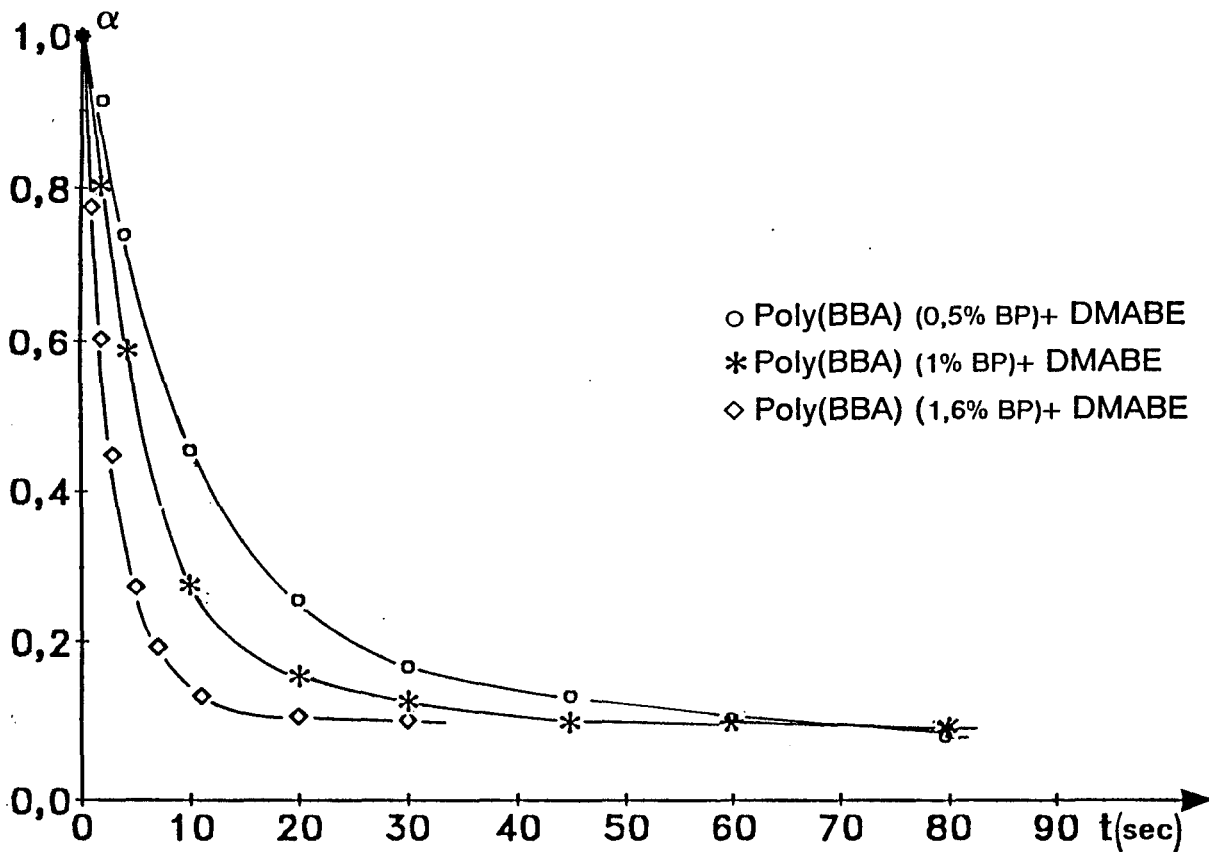


Figure IV.1 : Influence de la concentration en Poly(BBA) sous la lampe Hanovia,  $r = 1$ .

Mélanges	$3,08 \cdot 10^{-2} \text{ eq/l}$ (0,5% en poids de BP)		$6,175 \cdot 10^{-2} \text{ eq/l}$ (1% en poids de BP)		$8,8 \cdot 10^{-2} \text{ eq/l}$ (1,6% en poids de BP)	
	Rp	$\tau^{\circ}\%$	Rp	$\tau^{\circ}\%$	Rp	$\tau^{\circ}\%$
Poly(BBA)+DMABE	0,607	91	0,86	90	1,37	91
Poly(BBA/DMABA)			0,465	80	0,655	80
Poly(BBA/AA) + DMABE			0,88	75	1,24	75

Tableau IV.1 : Vitesse de polymérisation maximale ( $R_p$ , mole  $l^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et taux de conversion  $\tau(\%)$  en fonction de la concentration initiale en photoamorceur,  $r=1$ .

Une augmentation de la concentration du système photoamorceur/coamorceur favorise une augmentation de la vitesse de polymérisation (tableau IV.1) ce qui est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus avec le modèle EHGE-BBA (figure IV.2). Cependant le taux de fonctions acryliques résiduelles n'est pas diminué en ce qui concerne le Poly(BBA). Ce



même comportement est observé pour les copolymères Poly(BBA/DMABA) et Poly(BBA/AA).

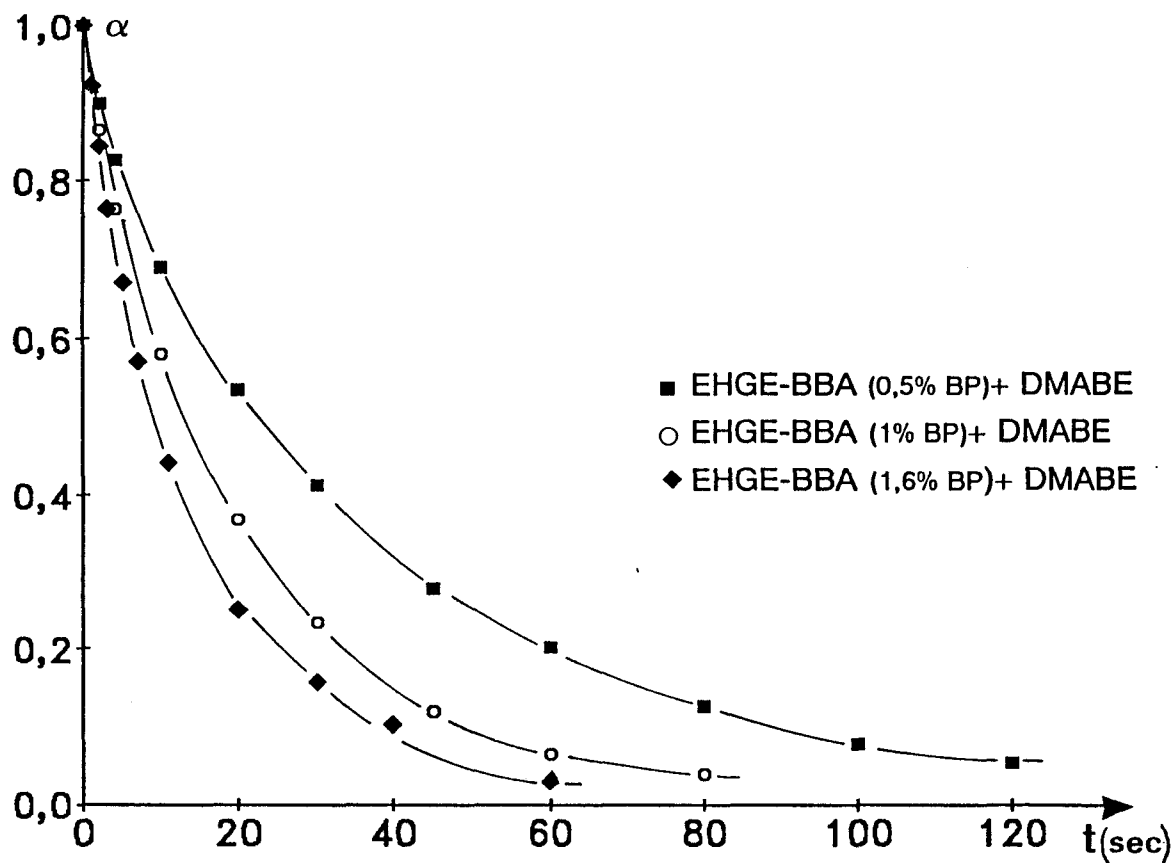


Figure IV.2 : Influence de la concentration en modèle EHGE-BBA sur la vitesse de polymérisation sous la lampe Hanovia.

### 1.1 Influence sur la réactivité

Afin de pouvoir mieux expliquer les résultats obtenus, nous avons représenté dans les tableaux IV.2 et IV.3 les énergies absorbées par le chromophore benzophénone et le DMABE, à 254 et 312 nm, sous la lampe Hanovia, pour des films de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Nous remarquons que les densités optiques à 254 nm pour le Poly(BBA) sont très importantes. Il en est de même pour le DMABE à 312 nm, région où le Poly(BBA) présente une absorption plus faible.

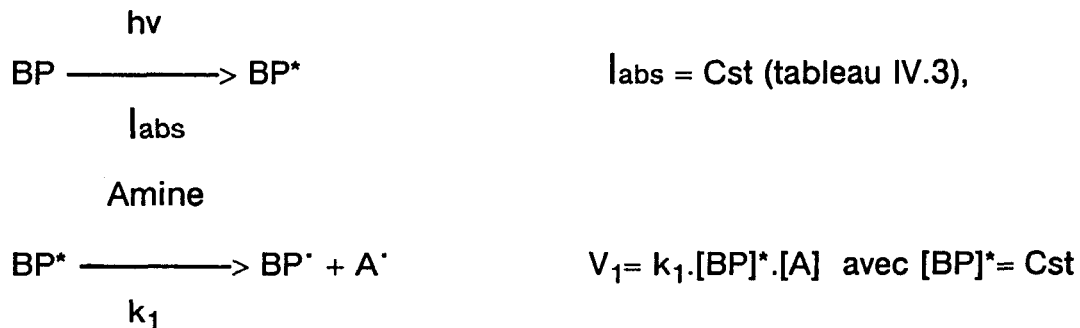
Concentration en chromophore		Absorption à 254 nm $\pi \longrightarrow \pi^*$		
		3,08 $10^{-2}$ eq/l	6,175 $10^{-2}$ eq/l	8,8 $10^{-2}$ eq/l
Poly(BBA)	DOo	1,2	2,4	3,43
	labs ( $E \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	1,098 $10^{-8}$	1,15 $10^{-8}$	1,152 $10^{-8}$
	labs/lo %	90,5	90,5	90,5
DMABE	DOo	0,125	0,25	0,36
	labs ( $E \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	1,14 $10^{-9}$	1,2 $10^{-9}$	1,21 $10^{-9}$
	labs/lo %	9,4	9,4	9,4

Tableau IV.2: Estimation de l'énergie absorbée par le Poly(BBA) et le DMABE à 254 nm sous la lampe Hanovia pour des films de 30  $\mu m$  d'épaisseur.

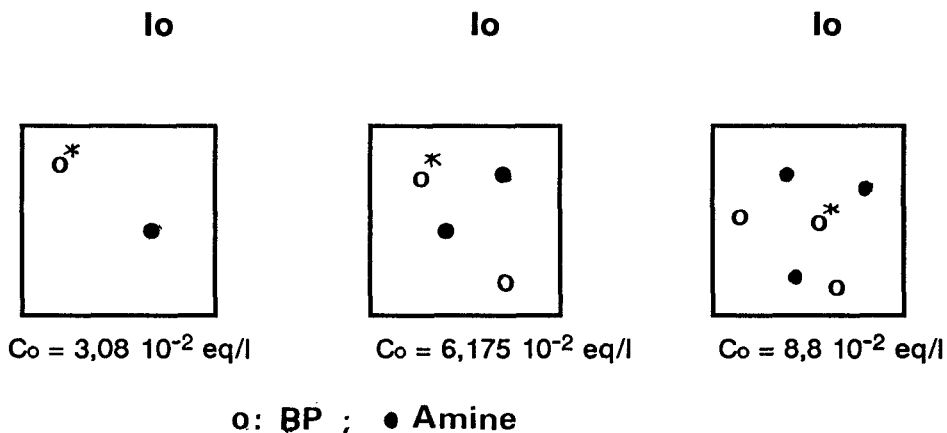
Concentration en chromophore		Absorption à 312 nm $n \longrightarrow \pi^*$		
		3,08 $10^{-2}$ eq/l	6,175 $10^{-2}$ eq/l	8,8 $10^{-2}$ eq/l
Poly(BBA)	DOo	0,924 $10^{-2}$	1,85 $10^{-2}$	2,64 $10^{-2}$
	labs ( $E \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	4,39 $10^{-10}$	4,396 $10^{-10}$	4,4 $10^{-10}$
	labs/lo %	0,35	0,35	0,35
DMABE	DOo	2,62	5,25	7,48
	labs ( $E \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	1,24 $10^{-7}$	1,25 $10^{-7}$	1,25 $10^{-7}$
	labs/lo %	99,6	99,6	99,6

Tableau IV.3: Estimation de l'énergie absorbée par le Poly(BBA) et le DMABE à 312 nm sous la lampe Hanovia pour des films de 30  $\mu m$  d'épaisseur.

Nous sommes donc en présence d'un milieu qui absorbe fortement l'énergie lumineuse,  $I_{abs} \neq I_0$  ou en présence d'un phénomène de saturation en chromophore et la vitesse initiale de polymérisation ne devrait pas être fortement influencée par une augmentation de la concentration en photoamorceur [114,115]. L'amélioration observée de la cinétique de polymérisation peut être expliquée par une concentration importante en amine DMABE. Cette interprétation s'appuie sur le schéma cinétique suivant :



D'après le tableau IV.2, quelle que soit la concentration en photoamorceur, le nombre de chromophores à l'état excité est donc toujours le même. Cependant, le milieu étant plus riche en amine, la probabilité de rencontre entre un groupe benzophénone à l'état excité et une amine est plus élevée. La formation d'exciplexes et donc de radicaux  $\alpha$  aminés est plus importante comme représenté sur le schéma suivant :



## I-2 Influence sur le taux de conversion final

Le taux en fonctions acryliques résiduelles n'est pas négligeable. Les fortes intensités absorbées par le Poly(BBA) et le DMABE conduisent à un effet d'écran important, ce qui ne favorise pas la polymérisation des couches inférieures des films. L'effet d'écran associé à une perte rapide de la mobilité des radicaux  $\alpha$  aminés [116] (chapitre III) ainsi que celle des monomères [117]

n'est pas favorable à une amélioration du taux de conversion final [118].

En ce qui concerne le modèle EHGE-BBA la mobilité des groupes réactifs ainsi que leur répartition homogène dans le milieu contribue à une vitesse de polymérisation élevée même si l'effet d'écran est important.

Un point intéressant à observer est que pour une faible concentration en photoamorceur, le taux de conversion semble s'améliorer légèrement. Nous soumettons comme hypothèse que la vitesse d'amorçage étant plus faible, les fonctions amines précurseurs des radicaux  $\alpha$  aminés conservent une meilleure mobilité et une meilleure accessibilité pour des taux de conversion comparables, ce qui permet d'augmenter la probabilité de rencontre avec les fonctions acryliques. L'amorçage plus lent de la polymérisation doit conduire à des chaînes cinétiques plus longues.

## **II REACTIVITE PROPRE DE L'AMINE DMABE**

Nous avons interprété les résultats précédents comme étant dus à une concentration en DMABE plus importante. Cette amine absorbe fortement l'énergie lumineuse et est susceptible d'intervenir directement lors de la polymérisation des acrylates. Nous avons donc étudié l'influence de la présence de cette amine dans le milieu réactionnel.

### **II-1 Polymérisation avec Poly(BBA) seul à $\lambda = 254$ et $\lambda = 312$ nm**

La figure IV.3 représente l'évolution de la polymérisation du mélange HDDA/EHA pour  $\lambda = 254$  nm ou  $\lambda = 312$  nm. Nous observons une période d'induction de la réaction de polymérisation effectuée sans amine à  $\lambda = 312$  nm. Ceci montre l'importance d'une amine dans le milieu réactionnel par son rôle d'antagoniste à l'effet inhibiteur de l'oxygène. Le tableau IV.4 nous montre qu'à cette longueur d'onde, le Poly(BBA) absorbe très peu d'énergie (4% de l'énergie émise) mais celle-ci permet cependant d'obtenir une polymérisation du mélange HDDA/EHA [119].

**NOTE :** Nous avons jusqu'à présent présenté la cinétique de disparition des fonctions acryliques  $\alpha = (\text{DO})^t_{810}/(\text{DO})^{t_0}_{810}$  en fonction du temps d'irradiation sous la lampe Hanovia. Avec les tubes fluorescents  $\lambda = 254 \text{ nm}$  et  $\lambda = 312 \text{ nm}$ , ces variations sont représentées en fonction de l'énergie reçue.

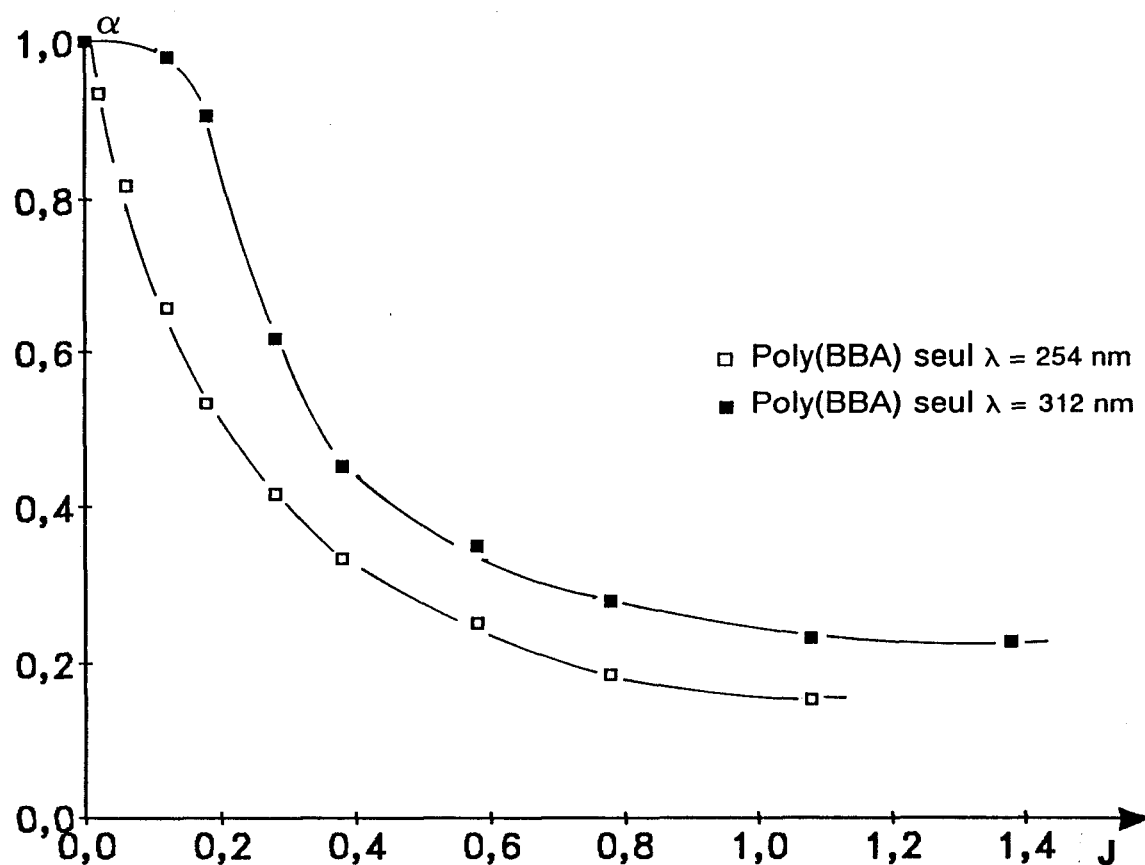


Figure IV.3 : Comportement du poly(BBA) (1% en poids de BP) utilisé seul dans le mélange HDDA/EHA sous les lampes fluorescentes à  $\lambda = 254 \text{ nm}$  et à  $\lambda = 312 \text{ nm}$ .

	Poly(BBA)		DMABE	
	254 nm	312 nm	254 nm	312 nm
<b>Do</b>	2,4	0,0185	0,25	5,25
<b>Iabs</b> (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	1,58 10 <sup>-8</sup>	4,87 10 <sup>-10</sup>	6,95 10 <sup>-9</sup>	1,16 10 <sup>-8</sup>
<b>Iabs/Io</b>	99	4	43	100
<b>τ %</b>	84	77	88	78

Tableau IV.4: Energie absorbée par le Poly(BBA) et le DMABE sous les lampes fluorescentes monochromatiques à  $\lambda = 254 \text{ nm}$  et  $\lambda = 312 \text{ nm}$  pour des films de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

A  $\lambda = 254\text{nm}$ , le profil de la cinétique de polymérisation est différent. Nous n'observons pas de période d'induction due à la présence d'oxygène dissous et le taux de conversion final atteint est légèrement plus important. Ceci peut s'expliquer par une forte absorption du chromophore benzophénone ( $I_{\text{abs}} = I_0$ ) qui en l'absence de coamorceur dispose dans son voisinage d'un nombre important de protons (essentiellement sur l'espaceur). Des réactions d'arrachement d'hydrogène [105,120] peuvent alors avoir lieu et permettre l'amorçage de la réaction de polymérisation et de réticulation.

## II-2 Polymérisation en présence de l'amine DMABA seule à $\lambda = 254\text{ nm}$ et $\lambda = 312\text{ nm}$

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la polymérisation du mélange d'HDDA/EHA en présence de l'amine DMABA mais sans le chromophore benzophénone.

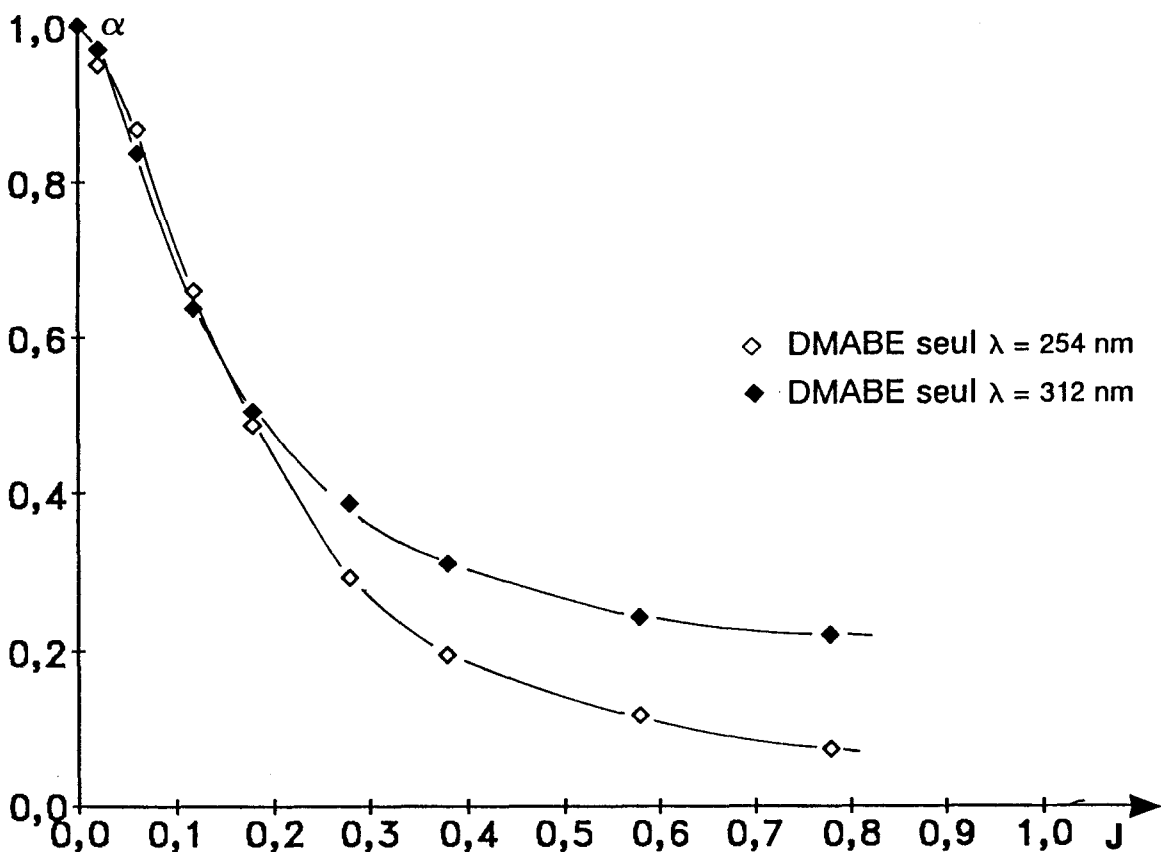


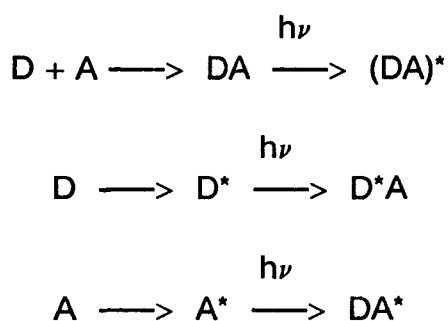
Figure IV.4 : Evolution de la polymérisation du mélange HDDA/EHA en présence de l'amine aromatique DMABA seule ( $C_0 = 6,175 \cdot 10^{-2}\text{ eq/l}$ ) sous les lampes fluorescentes monochromatiques à  $\lambda = 254\text{ nm}$  et  $\lambda = 312\text{ nm}$ .

D'après la figure IV.4 qui représente l'évolution de la polymérisation des acrylates en présence de l'amine aromatique ( $C_0 = 6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) nous constatons que celle-ci permet la polymérisation de la formulation que ce soit pour  $\lambda = 254$  nm ou  $\lambda = 312$  nm. Comme représenté dans le tableau IV.4 l'amine absorbe l'énergie lumineuse aussi bien à 254 qu'à 312 nm. C'est donc cette énergie absorbée qui lui permet d'amorcer la réaction de polymérisation.

Nous devons mentionner le fait qu'à 254 nm d'autres espèces sont susceptibles d'être excitées (esters acryliques, impuretés,...) cependant elles restent très minoritaires [121].

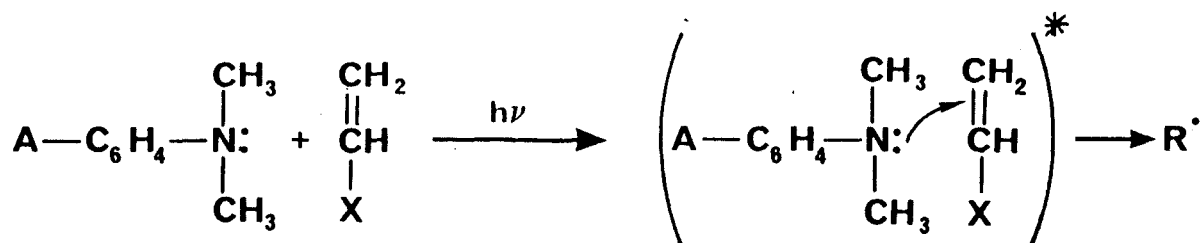
Une explication possible de l'efficacité du DMABE lors de la réaction de polymérisation est la formation de complexes à transfert de charge.

La polymérisation par transfert de charge se caractérise par une interaction entre un donneur d'électron D et un accepteur d'électron A. Toutes les polymérisations photo-induites de ce type impliquent la formation d'un complexe à transfert de charge à l'état excité comme intermédiaire qui peut être formé selon 3 voies différentes [122]:

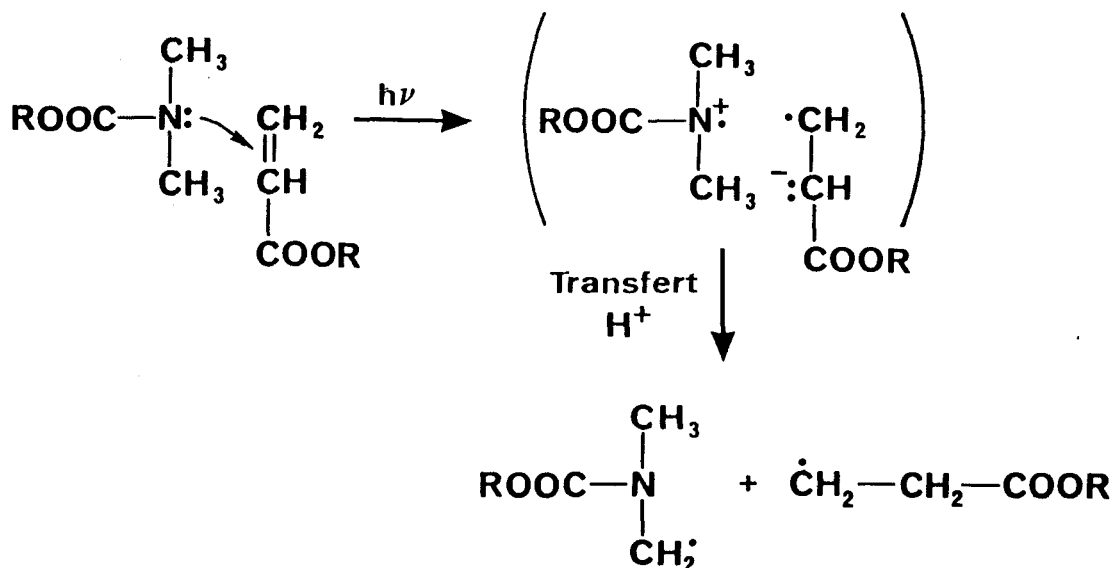


$D^*A$  et  $DA^*$  (qui sont appelés des exciplexes) sont dissociés à l'état fondamental alors que le complexe  $(DA)^*$  ne l'est pas. Le système BP/Amine utilisé jusqu'ici appartient à ce premier type de complexe à transfert de charge.

Un certain nombre de donneurs d'électrons et particulièrement les amines aromatiques sont considérées comme de bons amorceurs de la polymérisation des monomères accepteurs d'électron [123] tels que l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, l'acrylamide. Un complexe à transfert de charge entre une amine et un monomère peut donc se former pour ensuite se décomposer et former des radicaux libres pour l'amorçage de la polymérisation comme représenté ci-après :



Dans notre cas, la spectroscopie UV du mélange d'acrylates en présence de l'amine aromatique DMABE dans l'éthanol ne montre aucune nouvelle bande d'absorption autre que celles des composants du mélange. Il semble donc qu'aucun transfert de charge ne se produise entre les monomères et l'amine à l'état fondamental. Lors de l'exposition aux rayonnements ultraviolets, la formation des complexes à transfert peut se faire selon le mécanisme suivant :



Nous privilégions la formation d'un complexe à transfert de charge à partir de l'amine à l'état excité. On obtiendrait donc deux radicaux efficaces pour la réaction de polymérisation ce qui explique les bons résultats obtenus lors de l'irradiation à 254 et 312 nm.

Les meilleurs résultats obtenus à 254 nm en ce qui concerne le taux de conversion s'explique par une plus faible absorption de l'énergie lumineuse  $I_{\text{abs}} = 43\% I_0$  à comparer à  $I_{\text{abs}} = 100\% I_0$  à 312 nm (le milieu n'est donc pas saturé en chromophore), ce qui permet une polymérisation plus homogène du film aussi bien en surface qu'en profondeur, et donc de conduire à un meilleur taux de conversion.



### II-3 Polymérisation avec Poly(BBA) en présence d'amine à 254 et 312 nm

Nous avons vu que l'amine aromatique peut conduire seule à la polymérisation du système même à 254 nm.

Nous avons suivi l'évolution de la polymérisation photoamorcée à  $\lambda = 254$  nm et 312 nm de mélanges possédant, soit le Poly(BBA), le Poly(BBA/AA) ou le modèle EHGE-BBA associé à l'amine aromatique DMABE (figure IV.5). Pour ces deux longueurs d'onde, un effet de synergie important est observé lorsque l'on associe le photoamorceur et le coamorceur. Les polymérisations sont plus rapides par comparaison aux résultats obtenus précédemment. Les profils de polymérisation sont semblables et il est difficile d'estimer avec précision la contribution propre à l'amine.

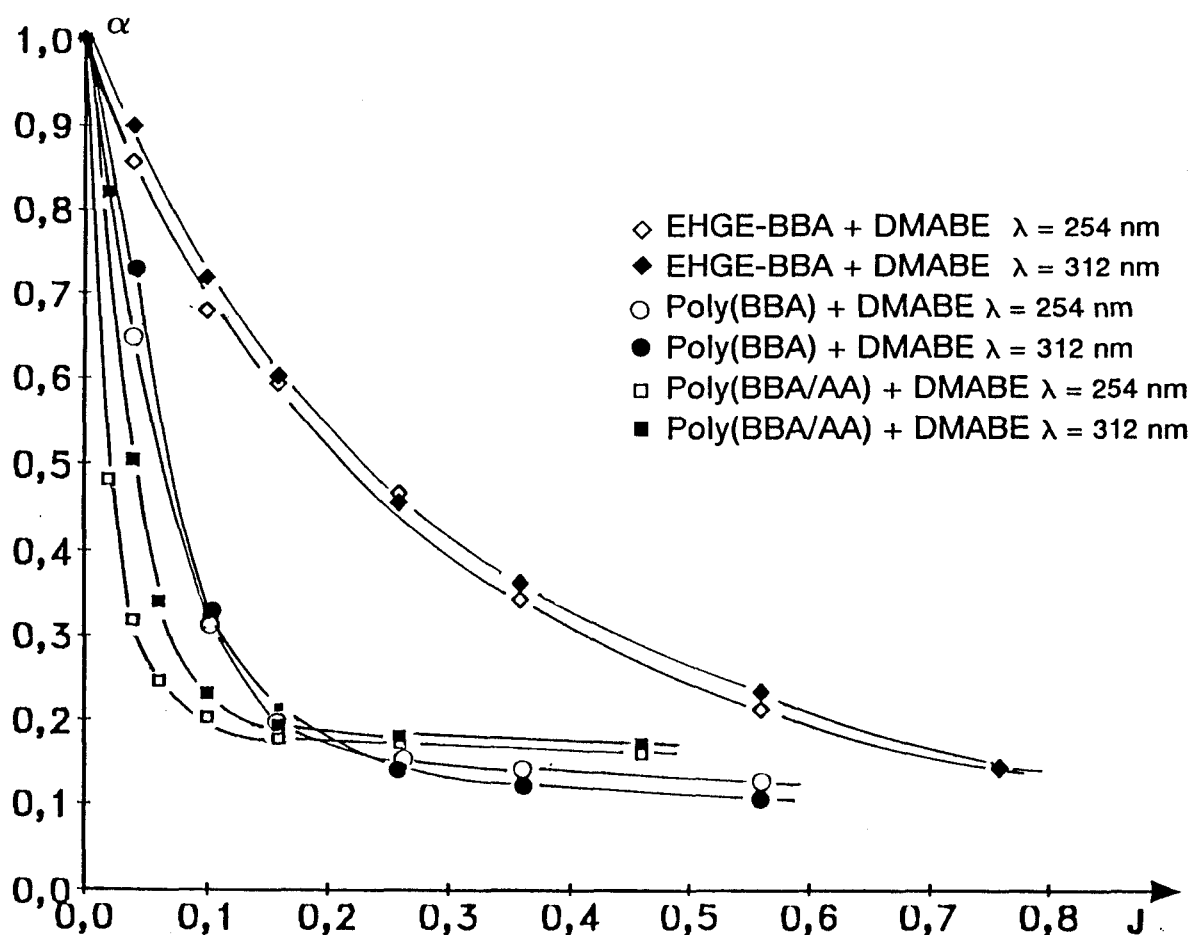


Figure IV.5 : Evolution de la polymérisation du mélange HDDA/EHA en présence du Poly(BBA), du Poly(BBA/AA), ou de l'EHGE-BBA en présence d'amine aromatique DMABE ( $C_0$  en amorceur =  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) ( $r=1$ ) sous les lampes fluorescentes monochromatiques à  $\lambda = 254$  nm et  $\lambda = 312$  nm.

A  $\lambda = 254$  nm, la formation d'exciplexe entre l'amorceur et le coamorceur doit cependant être privilégiée du fait de l'absorption importante des chromophores benzophénones. A  $\lambda = 312$  nm où c'est surtout l'amine qui absorbe l'énergie (tableau IV.5), c'est la formation de complexe à transfert de charge entre le monomère et l'amine qui doit dominer.

	254 nm $I_0=1,59 \cdot 10^{-8}$ (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )			312 nm $I_0=1,17 \cdot 10^{-8}$ (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )		
	Do	Ia (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Ia/Io	Do	Ia (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Ia/Io
<b>Poly(BBA)</b>	2,4	$1,43 \cdot 10^{-8}$	90,5	0,0185	$4,108 \cdot 10^{-11}$	0,35
<b>DMABE</b>	0,25	$1,49 \cdot 10^{-9}$	9,4	5,25	$1,165 \cdot 10^{-8}$	99,6

Tableau IV.5 : Energie absorbée par les deux chromophores BP et Amine sous les lampes fluorescentes monochromatique à  $\lambda = 254$  nm et  $\lambda = 312$  nm.

#### II-4 CONCLUSION

Nous devons tout d'abord noter que les polymérisations ont été réalisées dans des milieux qui présentent une absorption importante que ce soit de la part du groupe photoamorceur ou du coamorceur. L'amine aromatique choisie comme coamorceur semble contribuer d'une façon efficace à la réaction de polymérisation par la formation d'un complexe à transfert de charge avec les monomères. L'association du chromophore benzophénone et d'une amine aromatique est donc propice à une bonne efficacité de la polymérisation du mélange HDDA/EHA.

### III INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMINE ET DE SA NATURE

#### III-1 Influence de la concentration en amine aromatique DMABE

##### III-1.1 Résultats

Nous avons vu que l'amine aromatique possède sa propre réactivité et qu'elle peut seule conduire à des vitesses de polymérisation importantes (figure IV.4). Il nous a semblé intéressant d'observer l'évolution de la disparition des fonctions acryliques en fonction de la concentration de cette amine pour  $r$  variant de 0,5 à 2. Nous comparons les résultats obtenus selon que l'on irradie avec la lampe Hanovia ou la lampe monochromatique à  $\lambda = 254$  nm. Le choix s'est porté sur la lampe à  $\lambda = 254$  nm car c'est la région où le chromophore benzophénone absorbe le plus d'énergie et que l'on se trouve dans une zone de faible absorption de l'amine aromatique.

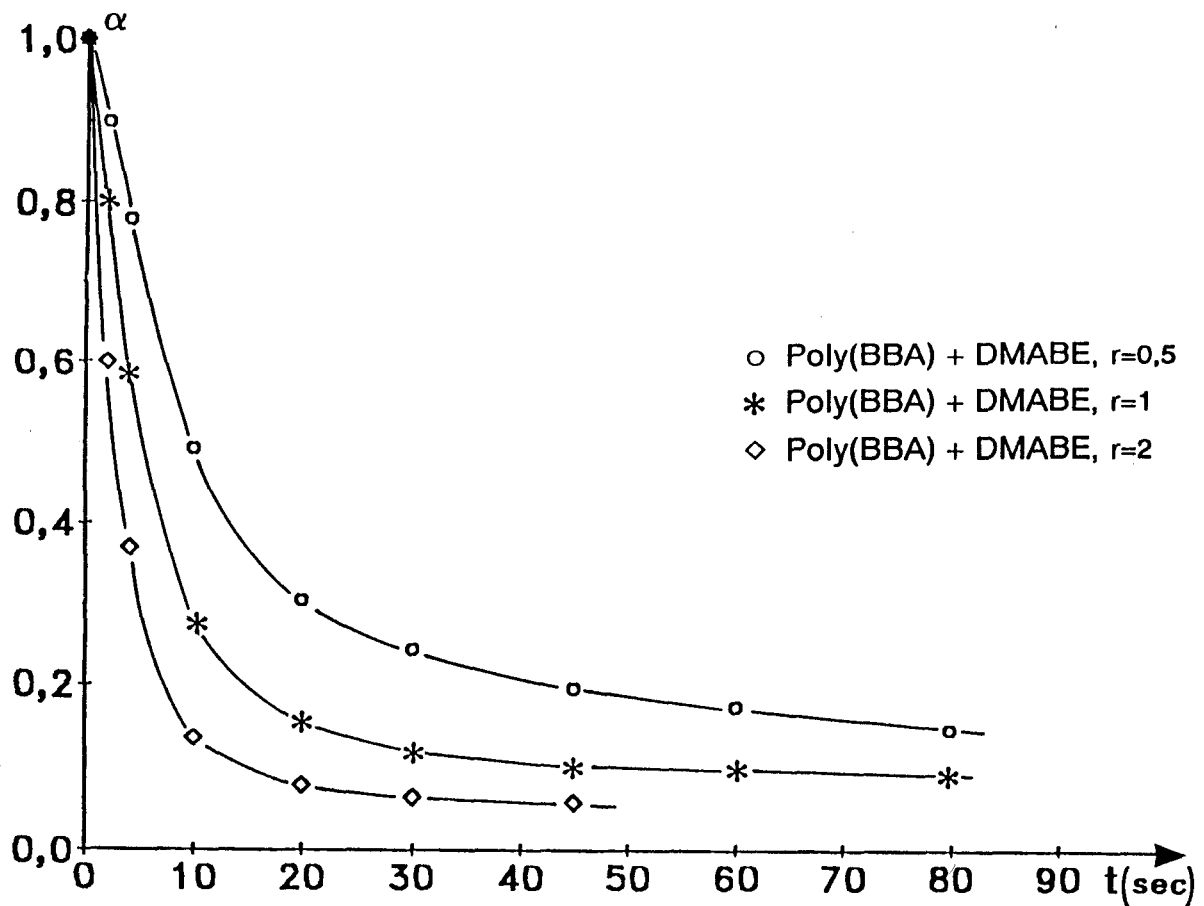


Figure IV.6 : Influence de la concentration en DMABE en présence du Poly(BBA) ( $C_0 = 6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) pour  $r = 0,5; 1; 2$ , sous la lampe Hanovia.

Le fait d'irradier les films avec la lampe polychromatique (Hanovia) met à contribution les différentes bandes à  $\lambda = 245$  nm et  $\lambda = 310$  nm des différents chromophores (benzophénone et amine) ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation de la lampe monochromatique  $\lambda = 254$  nm. Pour la lampe Hanovia une concentration plus élevée en amine favorise la réaction de polymérisation du mélange HDDA/EHA (figure IV.6). La vitesse de polymérisation ainsi que le taux de conversion final sont augmentés (Tableau IV.6). Une diminution de la concentration en amine influence considérablement l'évolution de la polymérisation en réduisant sa vitesse initiale.

concentration en DMABE	Rp moles l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\tau\%$
3,08 10 <sup>-2</sup> eq/l	0,39	84
6,175 10 <sup>-2</sup> eq/l	0,86	91
12 10 <sup>-2</sup> eq/l	1,38	96

Tableau IV.6: Influence de la vitesse de polymérisation limite maximale et du taux de conversion final en fonction de la concentration en DMABE sous la lampe Hanovia ( $C_0$  en Poly(BBA) = 6,175 10<sup>-2</sup> eq/l).

Pour la lampe monochromatique à  $\lambda = 254$  nm une modification de la concentration en amine influence l'évolution de la polymérisation d'une façon moins importante qu'avec la lampe Hanovia (figure IV.7). Malgré des vitesses de polymérisation croissantes, le taux en fonctions acryliques résiduelles reste de l'ordre de 10% (Tableau IV.7).

DMABE	3,08 10 <sup>-2</sup> eq/l	6,175 10 <sup>-2</sup> eq/l	1,2 10 <sup>-1</sup> eq/l
$\tau\%$ à 0,04J	53	60	70
$\tau\%$ à 0,11J	74	79	84
$\tau\%$ à 0,80J	90	90	92

Tableau IV 7 :Variation du taux de conversion ( $\tau\%$ ) des fonctions acryliques du mélange HDDA/EHA équimoléculaire en fonction de l'énergie reçue et de la concentration en amine (lampe fluorescente monochromatique à 254 nm; 7,5 mW/cm<sup>-2</sup>).

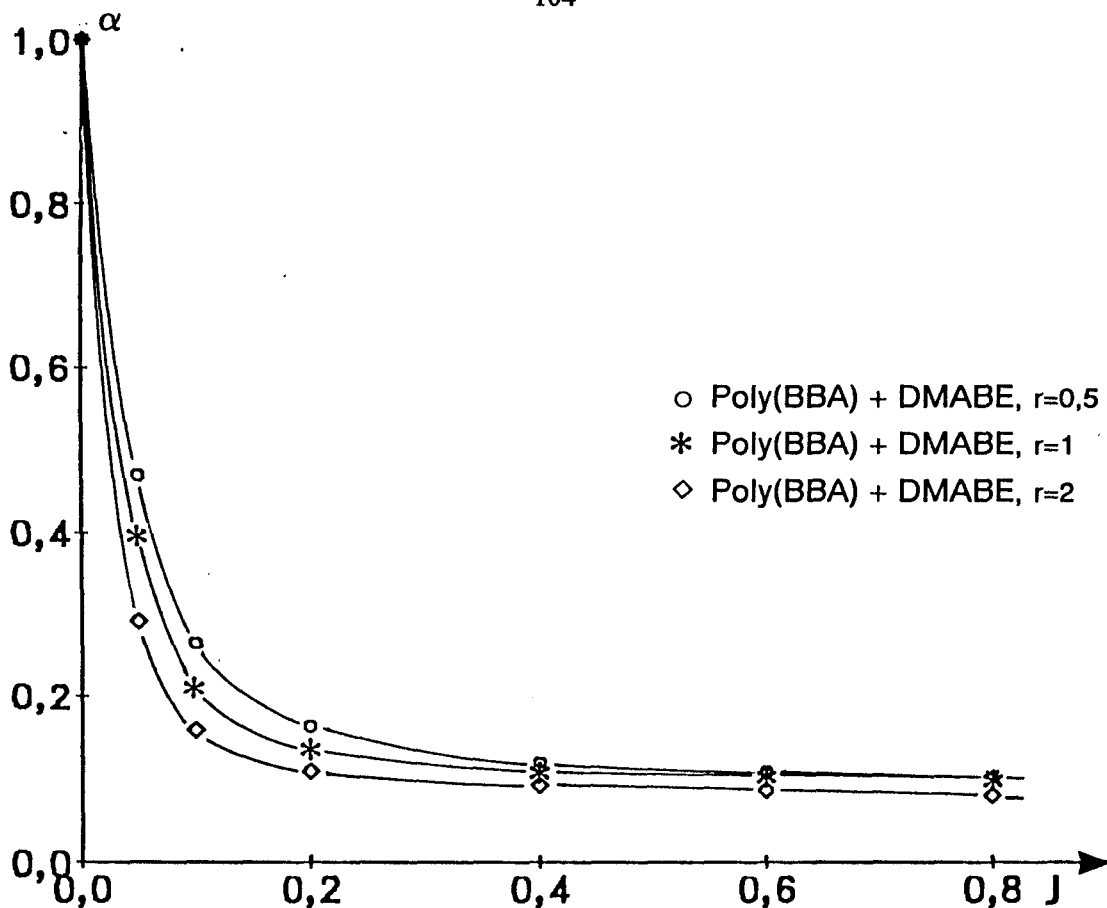


Figure IV.7 : Influence de la concentration en DMABE en présence du Poly(BBA) ( $C_0 = 6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) pour  $r = 0,5; 1; 2$  sous la lampe fluorescente monochromatique à  $\lambda = 254$  nm.

254 nm Poly(BBA)	Concentration en chromophore		
	$6,175 \cdot 10^{-2}$ eq/l $r = 0,5$	$6,175 \cdot 10^{-2}$ eq/l $r = 1$	$6,175 \cdot 10^{-2}$ eq/l $r = 2$
DO <sub>0</sub>	2,4	2,4	2,4
I <sub>a</sub> (E s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$1,506 \cdot 10^{-8}$	$1,436 \cdot 10^{-8}$	$1,305 \cdot 10^{-8}$
I <sub>abs</sub> /I <sub>0</sub> %	95	90,5	83

Tableau IV.8 (a) : Energie absorbée par le chromophore benzophénone sous la lampe fluorescente monochromatique à  $\lambda = 254$  nm ( $C_0$  en amorceur =  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) en fonction de la concentration en amine DMABE.

	Concentration en chromophore		
<b>254 nm DMABE</b>	<b>3,08 10<sup>-2</sup> eq/l</b>	<b>6,175 10<sup>-2</sup>eq/l</b>	<b>8,8 10<sup>-2</sup>eq/l</b>
<b>DO<sub>o</sub></b>	<b>0,125</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>
<b>I<sub>a</sub> (E s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>7,84 10<sup>-10</sup></b>	<b>1,496 10<sup>-9</sup></b>	<b>2,73 10<sup>-9</sup></b>
<b>I<sub>abs</sub>/I<sub>o</sub> %</b>	<b>5</b>	<b>9,5</b>	<b>17</b>
<b>τ %</b>	<b>90</b>	<b>89</b>	<b>92</b>

Tableau IV 8 (b) : Influence de la concentration en amine sur l'énergie absorbée sous la lampe fluorescente monochromatique à  $\lambda = 254$  nm.

### III-1.2 Discussion

Pour interpréter l'augmentation globale de la réactivité sous la lumière polychromatique de la lampe Hanovia lorsque la concentration en amine augmente, on peut évoquer la formation de complexes à transfert de charge Amine/Monomère qui donnent lieu à deux radicaux efficaces ce qui permet d'atteindre des taux de conversion limites plus importants. Ce phénomène se superpose au processus d'amorçage classique (cétone + amine -----> radicaux primaire) ce qui permet d'atteindre des taux de conversion limites plus importants. Quand la concentration en amine diminue, nous nous rapprochons des travaux concernant des systèmes Amine/Benzophénone. En effet d'après Tong-Li [119] à des concentrations  $< 10^{-2}$  mole/l l'amorçage résulte essentiellement des radicaux primaires issus de l'exciplexe.

En irradiant à  $\lambda = 254$  nm, l'augmentation de la concentration en amine conduit comme avec la lampe Hanovia à une augmentation de la vitesse initiale. Le tableau IV.8 nous montre que le groupe amine absorbe peu d'énergie. La réactivité supplémentaire due à la présence de l'amorçage direct n'a donc pas d'effet significatif dans ce cas.

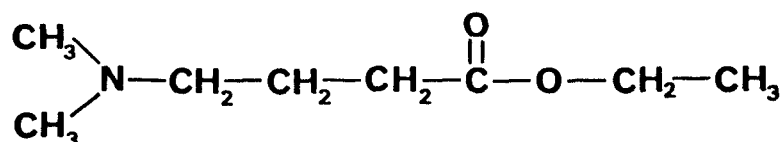
L'énergie absorbée par les différents chromophores semble jouer un rôle très important dans l'évolution de la polymérisation. Une augmentation de la concentration en amine par rapport au photoamorceur est favorable à une meilleure réactivité ainsi qu'à des taux de conversion plus élevés. Le système d'irradiation joue aussi un rôle non négligeable et doit être bien adapté au système photoamorceur.

### III-2 Influence de la nature de l'amine

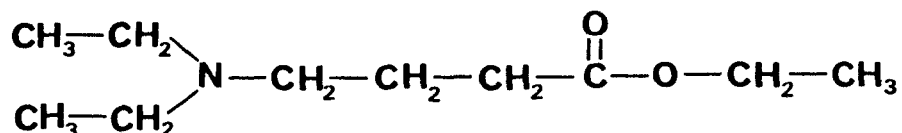
Les amines utilisées le plus souvent sont des amines tertiaires linéaires [46,124]. Les amines aromatiques dérivées de l'aniline sont aussi de bons coamorceurs de polymérisation photoamorcée [125]. Nous avons choisi au départ de travailler avec une amine aromatique en raison de ses bonnes propriétés de coamorceur de réaction de polymérisation radicalaire et surtout en raison de la possibilité de la fixer sur une chaîne polymère, ce qui ne s'est pas avéré possible avec les amines linéaires.

Nous avons vu que l'amine aromatique DMABE intervient par sa propre réactivité et influence la cinétique de la polymérisation et est mentionnée dans différents brevets et revues techniques [126]. Il nous a semblé intéressant de comparer l'évolution de la polymérisation du mélange HDDA et EHA selon que l'on utilise une amine linéaire ou aromatique. Nous avons synthétisé deux amines linéaires qui sont :

- Le diméthylamino-4 butyrate d'éthyle (DMABuE) :

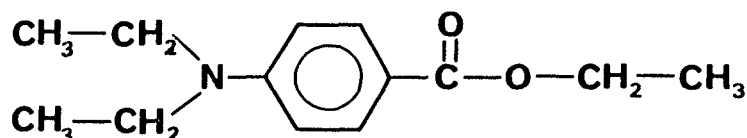


- Le diéthylamino-4 butyrate d'éthyle (DEABuE) :



et une seconde amine aromatique qui est :

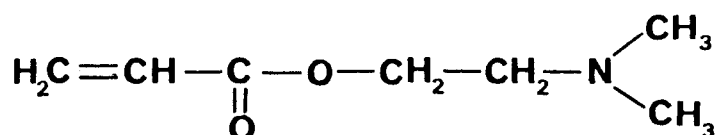
- Le diéthylamino-4 benzoate d'éthyle (DEABE) :



En plus de leur caractère linéaire ou aromatique nous allons comparer l'efficacité de ces différentes amines selon qu'elles possèdent des substituants méthyles ou éthyles.

Un cinquième dérivé aminé a été également utilisé, il s'agit de :

- l'acrylate de (diméthylamino)-2 éthyle (DEAEA) :



Cette amine possède une fonction acrylique qui lui permet d'être intégrée dans le réseau formé tout en conservant ses propriétés de coamorceur [127]. Ce type de composé est généralement utilisé quand le processus d'arrachement d'hydrogène est important et qu'il influence la cinétique de croissance des chaînes. D'après HoyLe [127] la présence d'une fonction acrylique sur l'amine tertiaire compense dans une certaine mesure la diminution de la vitesse de polymérisation résultants des transferts aux groupes amines tertiaires.

Nous avons représenté sur les figures IV.8 et IV.9 l'évolution de la polymérisation d'un mélange équimoléculaire HDDA/EHA en présence du modèle EHGE-BBA et du Poly(BBA) respectivement, associés à l'amine aromatique DMABE ou à l'amine linéaire DMABuE.



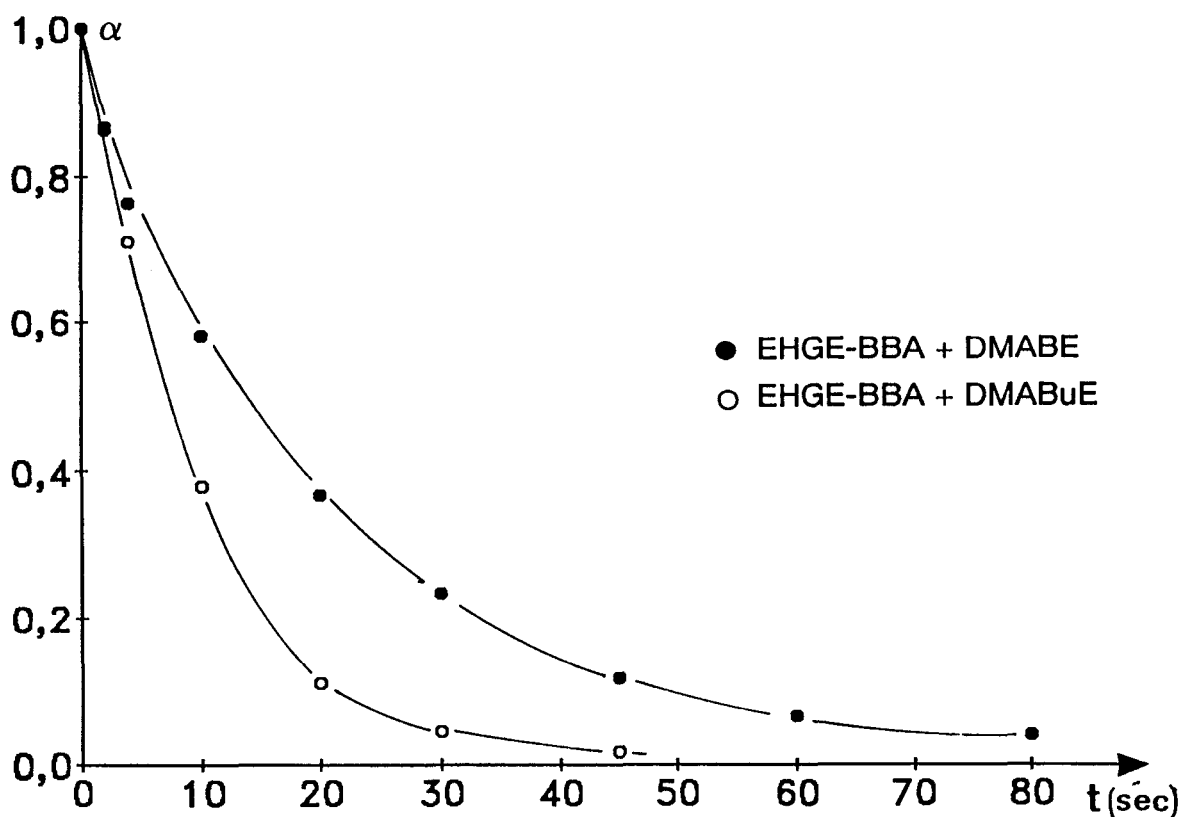


Figure IV.8: Cinétique de polymérisation du mélange HDDA/EHA en présence du modèle EHGE-BBA et d'une amine linéaire (DMABuE) ou aromatique (DMABE) (1% en poids de BP),  $r=1$ , sous la lampe Hanovia.

L'amine linéaire semble influencer beaucoup plus nettement les polymérisations réalisées en présence de photoamorceurs de faible poids moléculaire comme c'est le cas avec le modèle EHGE-BBA (figure IV.8). En ce qui concerne le Poly(BBA), la vitesse de polymérisation est légèrement supérieure en présence du DMABuE (figure IV.9), mais un meilleur taux de conversion final est obtenu en présence de l'amine aromatique. Celui-ci est attribué à la réactivité, propre de l'amine aromatique. Au niveau de la réactivité l'amine aliphatique serait meilleure du fait qu'elle ne contient pas de groupes chromophores. En effet l'amine aromatique excitée est susceptible d'inhiber l'état excité du photoamorceur et donc de conduire à une réactivité initiale plus faible par comparaison à l'amine aliphatique.

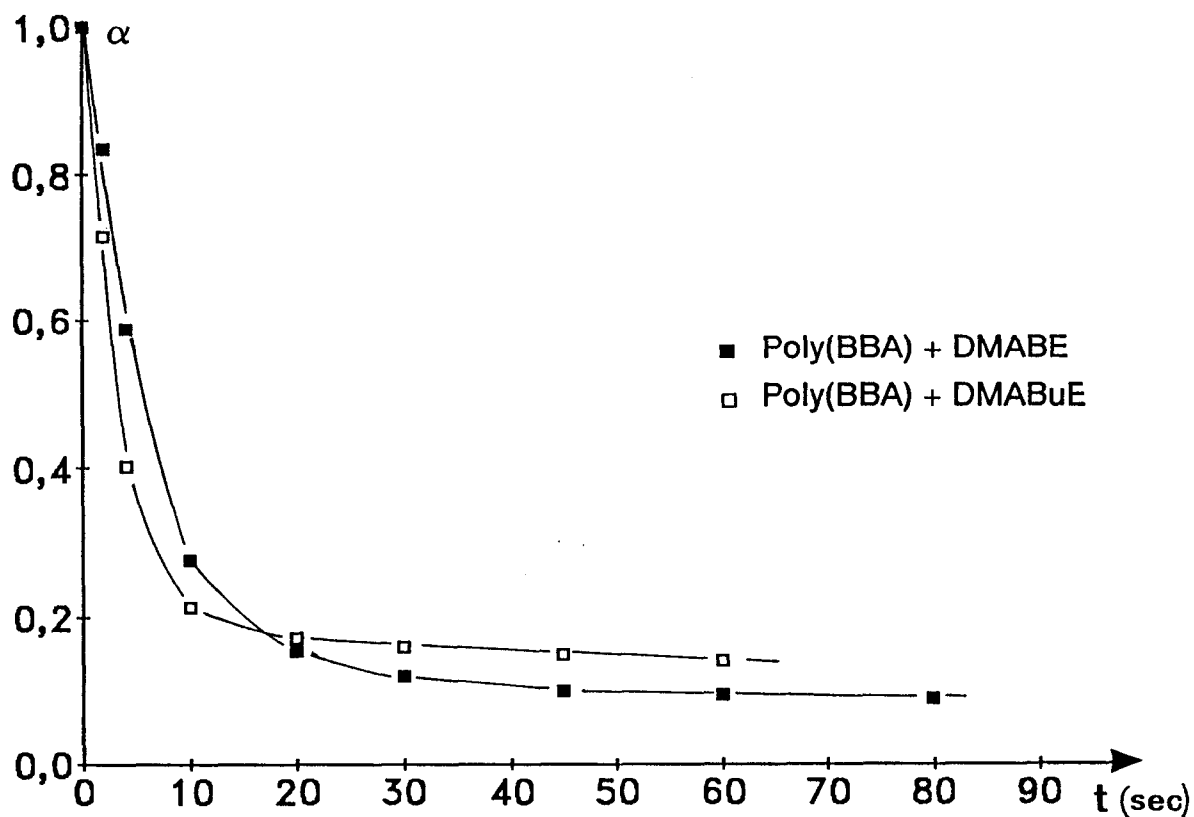


Figure IV.9: Cinétique de polymérisation du mélange HDDA/EHA en présence du Poly(BBA) et d'une amine linéaire (DMABuE) ou aromatique (DMABE) (1% en poids de BP),  $r=1$ , sous la lampe Hanovia.

Comme le montre la figure IV.10, à  $\lambda = 254$  nm nous constatons que ce sont les amines linéaires qui sont plus efficaces que les amines aromatiques lorsque l'on évite d'exciter le chromophore DMABA. L'amine DEAEA du fait de sa double fonctionnalité se retrouve très vite faisant partie du réseau polymère. La fonction amine perd alors de sa mobilité, comme dans le cas de notre polymère coamorceur le Poly(DMABA) par exemple, ce qui expliquerait le taux de conversion plus faible obtenu.

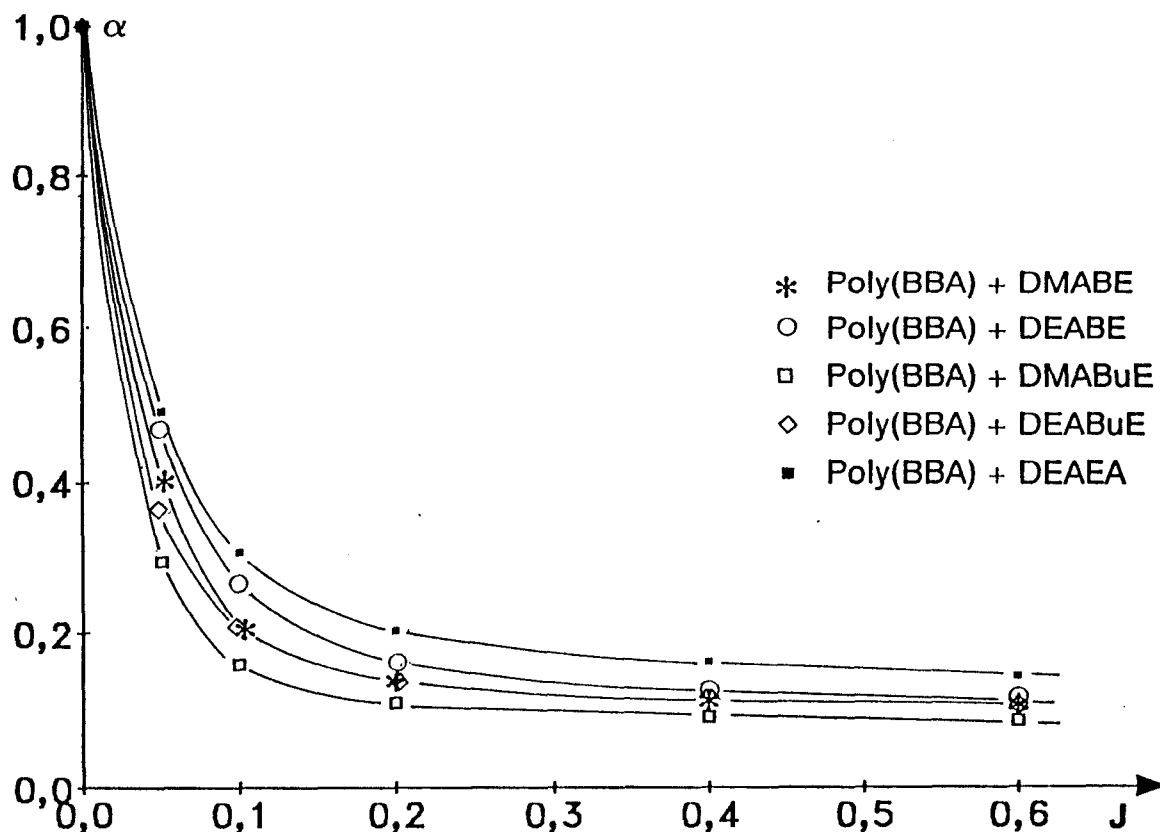


Figure IV.10 : Etude de l'influence de différentes amines (DMABE, DEABE, DMABuE, DEABuE, et DEAEA) lors de l'irradiation d'un mélange HDDA/EHA contenant le Poly(BBA) (1% BP,  $r=1$ ) sous la lampe fluorescente monochromatique à  $\lambda = 254$  nm.

Ce sont les dérivés méthyles qui semblent l'emporter par rapport aux dérivés éthyles. Hoyle et Al [125] ont montré que la N,N-diméthylaniline est plus efficace que la N,N-diéthylaniline surtout dans son rôle d'inhibiteur de l'oxygène, ce qui favorise la photopolymérisation. Il en est de même pour les amines aliphatiques, Goodin et Al [46] ont montré que les groupes  $NCH_3$  sont plus efficaces que les groupes  $NCH_2CH_3$  lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.

Dans le cas où nous utilisons la lampe Hanovia (figure IV.11) ce sont les dérivés éthyles des amines aromatiques et linéaires qui l'emportent sur les dérivés méthyles (tableau IV.9) [128]. Nous devons prendre en considération un effet de lampe afin d'interpréter les résultats différents obtenus selon que l'on irradie avec une source polychromatique ou monochromatique. Sous la lampe Hanovia une énergie lumineuse plus intense peut favoriser la consommation de l'oxygène dissous et favoriser ainsi les dérivés éthyles.

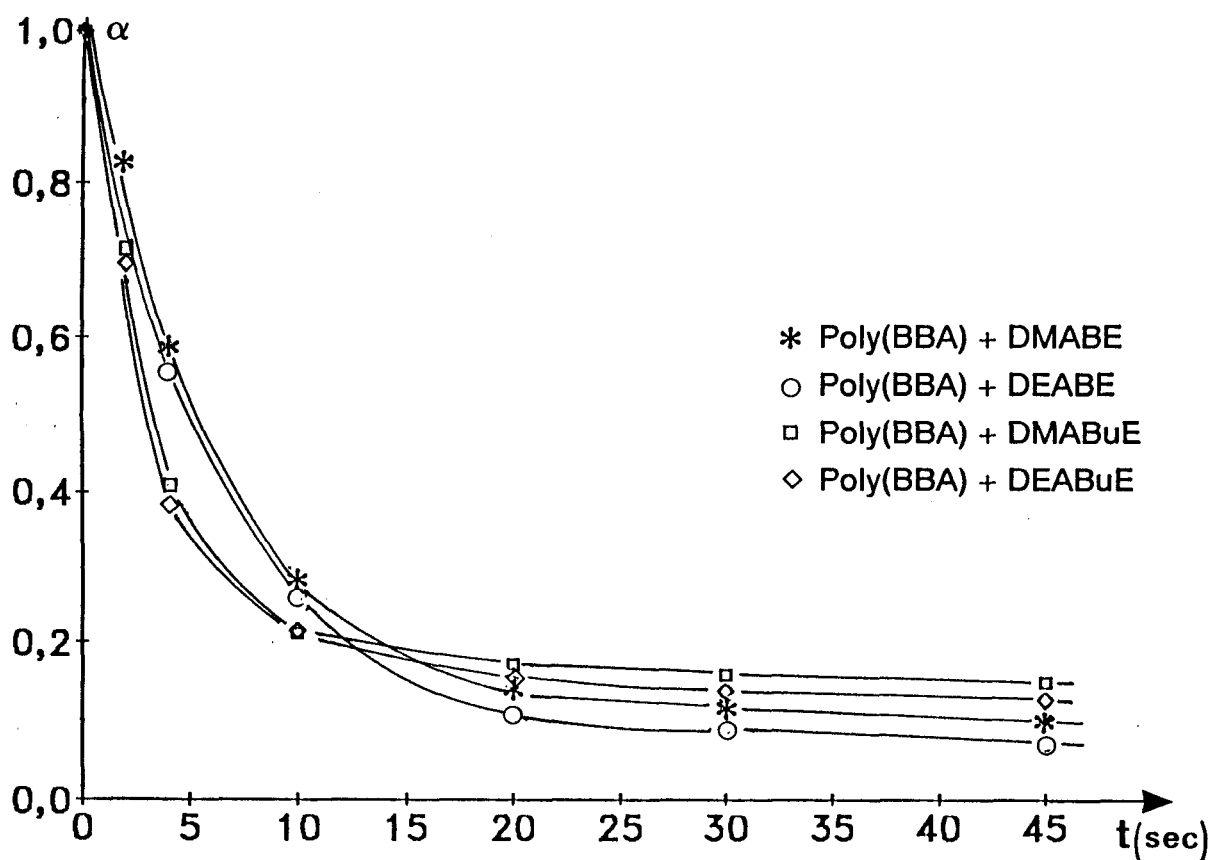


Figure IV.11 : Etude de l'influence de différentes amines (DMABE, DEABE, DMABuE, DEABuE, et DEAEA) lors de l'irradiation d'un mélange HDDA/EHA contenant le Poly(BBA) (1% BP,  $r=1$ ) sous la lampe Hanovia.

Mélanges	photoamorceurs	$R_p$ moles $l^{-1} s^{-1}$	$\tau^0\%$
3	Poly(BBA) + DMABE	0,86	91
12	Poly(BBA) + DEABE	0,91	93
13	Poly(BBA)+ DMABuE	0,98	85
14	Poly(BBA) + DEABuE	1,03	88

Tableau IV.9 : Vitesse de polymérisation ( $R_p$ ) et taux de conversion final ( $\tau^0\%$ ) du mélange HDDA/EHA en présence du Poly(BBA) (1% BP) selon la nature de l'amine,  $r=1$ .

### **III-3 CONCLUSION**

Une augmentation de la concentration en amine aromatique favorise une vitesse de polymérisation plus élevée ainsi qu'un meilleur taux de conversion final, ce dernier étant aussi influencé par la nature du système d'irradiation. Le fait d'utiliser une amine aromatique ou linéaire possédant des substituants méthyles ou éthyles ne modifie pas d'une façon considérable l'évolution de la réaction de polymérisation. De plus, il faut rester prudent dans l'interprétation des résultats avec les séries méthyle d'une part et éthyle d'autre part car la nature de la source lumineuse semble jouer un rôle non négligeable sur les résultats obtenus.

## **B-ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DES FILMS RETICULES**

Une des motivations de ce travail sur les photo-amorceurs macromoléculaires réside dans la possibilité de réduire la quantité de sous-produits volatils présents dans les films réticulés. Une étude thermogravimétrique a donc été réalisée afin de déterminer le taux de produits volatils contenus dans les films minces polymérisés.

### **I CONDITIONS EXPERIMENTALES**

#### **I-1 Montage expérimental**

La perte en poids des films minces est suivie par une microbalance Sétaram MTB 10-8. L'acquisition et le traitement des données ont été informatisés en utilisant comme unité centrale un microprocesseur Apple II plus.

**Mode opératoire** : Le film polymérisé (de 10 à 15 mg) est placé dans la nacelle de la balance et l'on fait un balayage d'air comprimé. La température est portée à 100°C puis à 200°C pour une durée totale de 10 heures.

#### **I-2 Les amorceurs commerciaux**

Le DMPA (Irgacure 651) et le Darocur 1173 ont été utilisés pour obtenir des échantillons de référence pour l'étude thermogravimétrique des films réticulés.

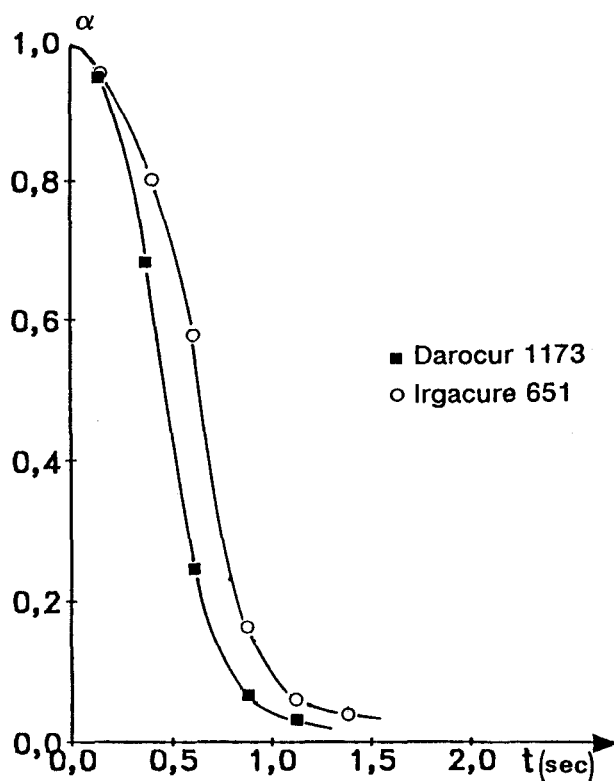


Figure IV.12 : Polymérisation du mélange HDDA/EHA équimoléculaire en présence du Darocur 1173 et du DMPA ( $C_0$  en amorceur =  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l) sous la lampe Hanovia.

Le DMPA et le Darocur 1173 sont des amorceurs très efficaces pour la polymérisation de notre mélange d'ester acryliques. Les taux de conversion tendent vers 100% (figure IV.12).

## II RESULTATS DE THERMOGRAVIMETRIE

Nous avons représenté dans le tableau suivant les pertes en poids observées selon que l'on utilise les modèles, les polymères photoamorceurs ou les amorceurs commerciaux lors des réactions de polymérisation.

Trois types d'échantillons ont été réalisés :

- Série 1 : des films minces réalisés entre deux plaques de NaCl à partir d'un mélange équimoléculaire HDDA/EHA et polymérisés sous la lampe Hanovia pendant 150 sec.
- Série 2 : des dépôts ont été réalisés sur des plaques de NaCl et irradiés à l'air sous la Hanovia pendant 6 minutes (on considère qu'elles ont subi un recuit).

- Série 3 : des films minces ont aussi été réalisés dans les mêmes conditions que la première série mais à partir d'un mélange d'HDDA et EHA dans un rapport molaire 1:2.

Pour chaque série, les mélanges sont testés trois fois. Les pertes en masse répertoriées dans le tableau IV. correspondent à la moyenne des différents résultats obtenus.

## II-1 Résultats

Mélanges	Conversion finale $\tau\%$	perte en masse %		
		série 1	série 2	série 3
		Films minces %	dépôt sur plaque (recult) %	mélange HDDA/EHA non équimoléculaire %
DMPA	→100%	9,5	12	16
Darocur	→100%	12	10	16
BP	→100%	11,7	3	8
Poly(BBA)	91%	7	4	12
Poly(BBA/DMABA) 51/47	80%	2,3	4	6
Poly(BBA/AA) 52/48	78%	6	3,6	8
EHGE-BBA	→100%	8	3	6

Tableau IV.10: Pertes en masse observées par thermogravimétrie pour les trois séries d'essais.

## II-2 Commentaires

Pour les trois séries (tableau IV.10) nous constatons que le DMPA et le Darocur 1173 qui conduisent à des vitesses de polymérisation et des taux de conversion élevés, présentent en analyse thermogravimétrique des pertes de poids importantes. Nous estimons qu'elles sont essentiellement dues aux sous-produits de photolyse et éventuellement à la présence de monomères n'ayant pas participé à la réaction de polymérisation. Dans l'ensemble, de meilleurs



résultats sont obtenus (série 1) quand les photoamorceurs utilisés se présentent sous forme polymère, malgré des taux de conversion variant de 78 à 91%. Différentes interprétations sont possibles.

On peut estimer que la majorité des pertes de poids observées proviennent des monomères n'ayant pas participé à la réaction de polymérisation (surtout le monofonctionnel). Dans le cas de la formulation contenant le Poly BBA, le Poly(BBA/AA) ou l'EHGE-BBA associés à l'amine libre le DMABE, c'est ce dernier qui est susceptible d'augmenter le taux de sous produits volatils.

Le copolymère Poly(BBA/DMABA) conduit à des résultats intéressants. Nous avons vu que celui ci présentait un taux de polymérisation final faible par rapport aux autres polymères photoamorceurs. Dans le cas où la thermogravimétrie est réalisée sur des films minces nous constatons une perte en poids de seulement 2,3%. Deux explications peuvent être données :

- Les fonctions réactives utiles pour l'amorçage ne sont pas "libres" dans le milieu réactionnel dont la viscosité augmente avec la formation du réseau et les sous produits de photolyse éventuellement présents ne peuvent que se retrouver fixés sur la chaîne polymère ce qui limite leur diffusion et leur volatilité [78].

- Il reste dans le milieu réactionnel beaucoup de fonctions acryliques ainsi qu'un certain nombre de macroradicaux en croissance bloqués qui sont restés piégés dans le milieu, celui-ci étant devenu très rigide. Le fait d'exposer le film à 200 °C, doit permettre de réactiver les radicaux piégés et donc de favoriser une poursuite de la polymérisation ce qui serait en accord avec les travaux de Kloosterboer [129] et de Decker [130,131].

Cette dernière hypothèse qui n'exclut pas totalement l'autre a pu être confirmée en suivant l'évolution de la polymérisation lorsque le film polymérisé (obtenus à partir du Poly(BBA/DMABA)) soumis pendant 4 heures à une température de 125 °C. Nous observons la disparition de 50% des fonctions acryliques résiduelles. Le taux de conversion passe de 80% à 90% (Figure IV.13).

Une réactivation des radicaux piégés permet donc une reprise de la polymérisation. Ceci est en accord avec les résultats obtenus avec la série 2 pour laquelle les échantillons ont subi un recuit. Ils présentent dans l'ensemble

une perte en masse moins importante. Une réactivation de la polymérisation est donc à prendre en considération. Elle est bien sûr plus importante dans le cas d'échantillons présentant des taux de conversion faibles pour les fonctions acryliques [51].

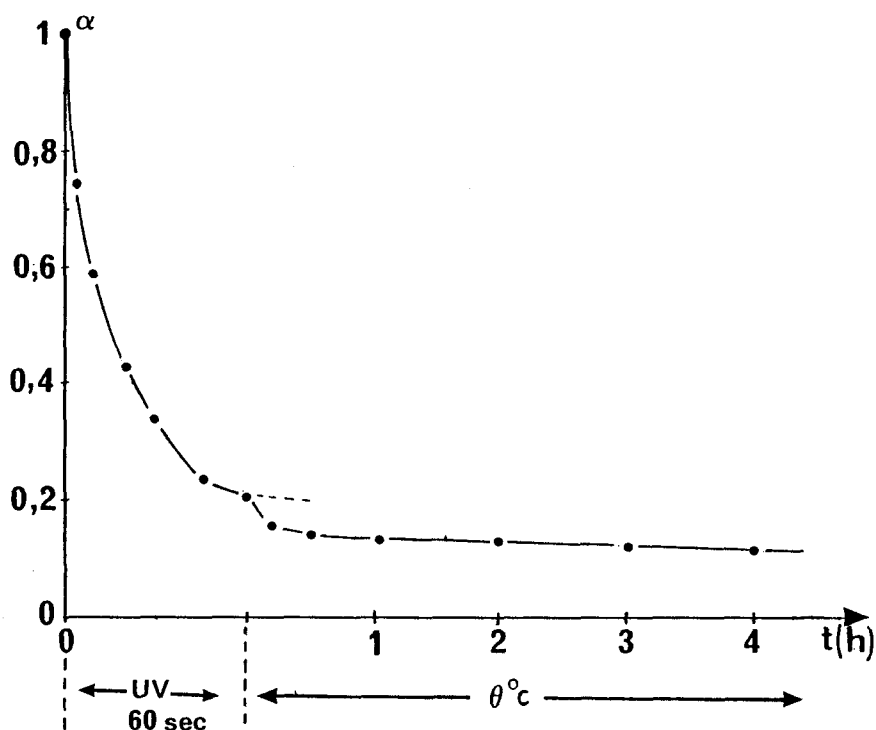


Figure IV.13 : Evolution de la reprise de la polymérisation pour un film mince obtenu en utilisant le système amorceur Poly(BBA/DMABA) 51/47.

### III CONCLUSION

D'après les résultats thermogravimétriques obtenus, les photoamorceurs macromoléculaires favorisent une diminution de la perte en produits volatils, les sous-produits de photolyse se retrouvant essentiellement fixés sur les chaînes polymères. Le copolymère Poly(BBA/DMABA) montre bien que la fixation sur les polymères des groupes amines coamorceurs (introduit sous forme de petites molécules dans les autres cas) contribue d'une façon efficace à la diminution des sous produits volatils.

Un point important à noter est la possibilité d'évolution des produits finis sous l'effet de la chaleur, probablement due à la présence de fonctions acryliques résiduelles.

## **C-ETUDE DE CINETIQUE RAPIDE**

Un des résultats intéressants de ce travail est l'observation d'un "effet polymère" lors de la polymérisation de notre mélange d'acrylates en présence du Poly(BBA) ou du Poly(ATX) associé à du diméthylamino-4 benzoate d'éthyle. L'interprétation de ce phénomène n'est pas aisée et nous avons tout d'abord pensé à l'existence d'une migration d'énergie le long de la chaîne du polymère. Plusieurs interprétations peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. Parmi celles-ci, nous avons tout d'abord considéré l'existence d'une migration d'énergie le long de la chaîne du polymère.

La principale question que nous devons nous poser est celle de savoir si les systèmes photoamorceurs macromoléculaires étudiés ici conduisent à une efficacité plus grande de la formation d'exciplexe (amorceur - donneur de protons). Une étude photophysique a donc été entreprise à l'aide de la technique d'analyse de cinétique rapide qui permet de déterminer les constantes de désactivation des états excités en présence d'amine.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe du Professeur Fouassier, au laboratoire de photochimie générale de l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse.

L'étude a porté principalement sur les modèles et les polymères possédant le chromophore thioxanthone. En effet le recouvrement partiel des bandes d'absorption du chromophore benzophénone et de l'amine aromatique (DMABE) ne permet pas une excitation sélective du chromophore benzophénone dans la région d'émission du laser.

## **I RAPPEL**

### **I-1 Rappels des propriétés des états excités**

Lorsqu'un chromophore est exposé à un rayonnement U.V et qu'il absorbe un photon, la molécule passe d'un état fondamental à un état excité. L'énergie acquise par cette molécule se trouvant dans un état excité peut-être dissipée par différents processus, non radiatif, radiatif ou chimique [132].

Le diagramme de Jablonsky figure IV.14 représente les différents

niveaux d'énergie d'une cétone et rassemble d'une façon schématique les différents processus d'excitation et de désactivation. L'absorption d'un photon permet le passage d'un électron à l'état fondamental singulet  $S_0$  à un état excité  $S_1$  (multiplicité de spin  $M=1$ ). Un changement de spin de la molécule à l'état excité par l'intermédiaire d'une conversion intersystème lui permet de prendre la configuration de l'état excité triplet  $T_1$  (multiplicité de spin  $M = 3$ ). L'énergie acquise par une molécule se trouvant dans un état excité peut être dissipée selon différents processus que nous allons rappeler brièvement.

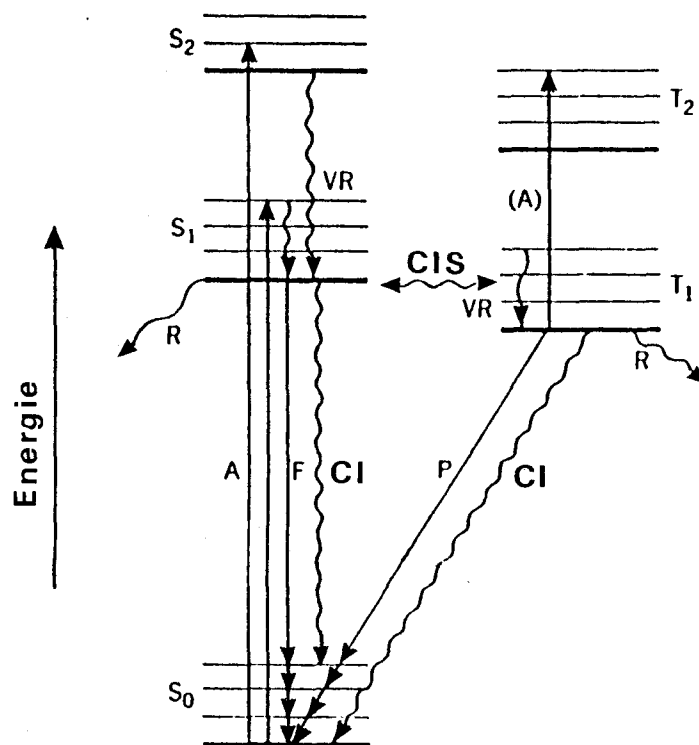


Figure IV.14 : Diagramme de Jablonsky

### I-1.1 Les désactivations non radiatives

La molécule peut perdre de l'énergie par collision avec d'autres molécules ce qui conduit à la configuration d'équilibre de l'état excité  $S_1$ . Ce processus de relaxation vibrationnel est très rapide de  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  s. La plupart des réactions a lieu à partir de cet état. Si la molécule est excitée à un niveau d'énergie  $S_2$  un mécanisme de conversion interne (CI) peut intervenir entre  $S_2$  et  $S_1$  ( $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  s). Tout ce passe comme si la molécule avait été excitée à l'état  $S_1$ .

Une transition non radiative appelée conversion intersystème (CIS) peut intervenir entre des états de multiplicités différentes. Ce phénomène est plus

lent que le précédent ( $10^{-11}$  à  $10^{-6}$  s pour  $S_1 \rightarrow T_1$ ) mais il rentre en compétition avec les autres processus de désactivation de l'état singulet  $S_1$ .

C'est à partir des états excités les plus bas qu'on lie pratiquement toutes les réactions bimoléculaires.

### I-1.2 Les désactivation radiatives

La molécule peut se désactiver et se retrouver à l'état fondamental par l'émission d'une radiation. Si cette émission se produit entre les états  $S_1$  et  $S_0$ , elle est appelée fluorescence ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ). Quand la désactivation se produit entre les états  $T_1$  et  $S_0$  il s'agit de phosphorescence ( $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ). L'énergie des photons émis est alors respectivement :

$$E_F = \frac{hc}{\lambda_F}$$

$\lambda_F$  longueur d'onde  
de fluorescence

$$E_P = \frac{hc}{\lambda_P}$$

$\lambda_P$  longueur d'onde  
de phosphorescence

L'énergie émise est toujours inférieure à l'énergie absorbée et les spectres d'émissions sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption.

### I-1.3 Le transfert d'énergie

Le transfert d'énergie non radiatif est un processus bimoléculaire. Il intervient entre un donneur à l'état excité  $D^*$  et un accepteur A. On distingue 3 types de transfert.



Le transfert Triplet-Triplet est le plus courant et le plus important. En effet pour une molécule donnée, l'état triplet le plus bas a une durée de vie plus

longue que celle correspondant à l'état singulet le plus bas. L'état triplet d'une molécule est donc plus favorable à un transfert d'énergie.

### **I-1.4 Les réactions photochimiques**

Les réactions photochimiques constituent un processus fondamental de désactivation des états excités. Pour qu'une réaction photochimique puisse se produire, il faut qu'elle soit compétitive avec d'autres processus de désactivation de l'état excité. C'est à l'état triplet  $T_1$  que sont généralement produites les espèces radicalaires très réactives qui attaquent la double liaison du monomère pour amorcer la réaction de polymérisation (quelques réactions peuvent aussi se produire à l'état singulet  $S_1$ ).

## **I-2 Paramètres photochimiques**

### **I-2.1 le rendement quantique**

Une réaction photo-chimique ne peut avoir lieu que si un photon est absorbé. Expérimentalement le rendement quantique d'une réaction photochimique est exprimé par :

$$\phi = \frac{\text{nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé}}{\text{nombre de moles de photons absorbés}}$$

- $\phi = 1$  si chaque photon absorbé produit une transformation.
- $\phi < 1$  si d'autres processus de désactivation ou d'autres réaction entre en compétition avec la transformation photo chimique étudiée.
- $\phi > 1$  si il se produit une réaction en chaîne à partir d'un produit primaire.

### **I-2.2 Equation de Stern-Volmer (durée de vie des états excités)**

Deux types de désactivation des états excités peuvent avoir lieu [132]:



Une désactivation bimoléculaire :  $A^* + Q \xrightarrow{k_q}$  désactivation de A

La durée de vie d'un état excité en l'absence d'inhibiteur est :

$$1/\tau_0 = k_0 \quad (1)$$

En présence d'inhibiteur cette durée de vie devient :

Equation de Stern-Volmer :  $1/\tau = 1/\tau_0 + k_q \cdot [Q]$

$$k = k_0 + k_q \cdot [Q] \quad (2)$$

où  $k_0$  et  $k_q$  sont les constantes de vitesse des processus de désactivation intra (unimoléculaire) et intermoléculaire (bimoléculaire) respectivement et  $[Q]$  la concentration des espèces capables d'inhiber l'état excité.

L'équation de Stern Volmer permet donc de déterminer la durée de vie des espèces excitées en fonction de la concentration en inhibiteur (Quencher). Elle peut aussi s'exprimer en fonction des rendement quantiques :

$$\phi_0/\phi = \tau_0/\tau = 1 + k_q \cdot \tau_0 [Q]$$

où  $\phi_0$  est le rendement quantique en l'absence de "quencher".

## II CONDITIONS EXPERIMENTALES

La durée de vie des états excités peut être mesurée par la fluorescence et par la phosphorescence [133,134] si les états excités émettent de la lumière. Une autre méthode de détermination de  $\tau$  est la spectroscopie d'absorption transitoire après une brève excitation du système par un rayonnement laser.

Depuis une dizaine d'année les sources lasers sont devenues un outil très pratique en photochimie et en photophysique. Elles sont très utilisées pour l'étude de molécules photoamorceurs [26,32,135-137]. La courte impulsion de la lumière laser comme source d'excitation permet d'observer des états transitoires d'absorption en temps réel. Les différentes constantes de vitesse des processus à l'état excité peuvent être déterminées en enregistrant la disparition de l'absorption de l'état triplet  $T_1$  en fonction du temps.

Depuis quelques années les sources lasers sont aussi utilisées pour des essais de photopolymérisation [138,139].

## **II-1 Matériel utilisé**

La source laser utilisée pour l'étude des photoamorceurs macromoléculaires à groupes pendants thioxanthone est un laser Yag/Nd ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) [140], la durée de l'impulsion est de 3 ns. La mesure de l'absorption des états excités est réalisée par une lampe Xénon haute pression XBO 450 W [138] (schéma du montage en partie expérimentale).

## **II-2 Conditions opératoires**

L'étude des différents modèles et polymères a été réalisée en utilisant le toluène comme solvant. La concentration en photoamorceur est déterminée par la spectroscopie U.V de façon à obtenir une densité optique  $DO_0$  comprise entre 0,5 et 0,6 à  $\lambda = 355 \text{ nm}$ , ceci correspond à une concentration en chromophore thioxanthone de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ eq/l}$ .

Les amines utilisées comme "quencher" sont le DMABE, le DEABE, le DEABuE ainsi que le Poly(DMABA). Des solutions décimolaires sont préparées pour les ajouts dans le milieu.

La solution contenant le photoamorceur sous forme de modèle ou comme polymère est placée dans une cellule rectangulaire et dégazée par de l'azote pendant 15 min. La durée de vie des états excités est mesurée en fonction de la quantité d'amine ajoutée dans le milieu.

## **III RESULTATS**

### **III-1 Spectre d'absorption de l'état triplet de l'EHGE-ATX**

Le spectre d'absorption de l'état triplet et du radical cétyle du modèle EHGE-ATX dans le toluène a été déterminé en présence de l'amine aromatique DMABE (figure IV.15).



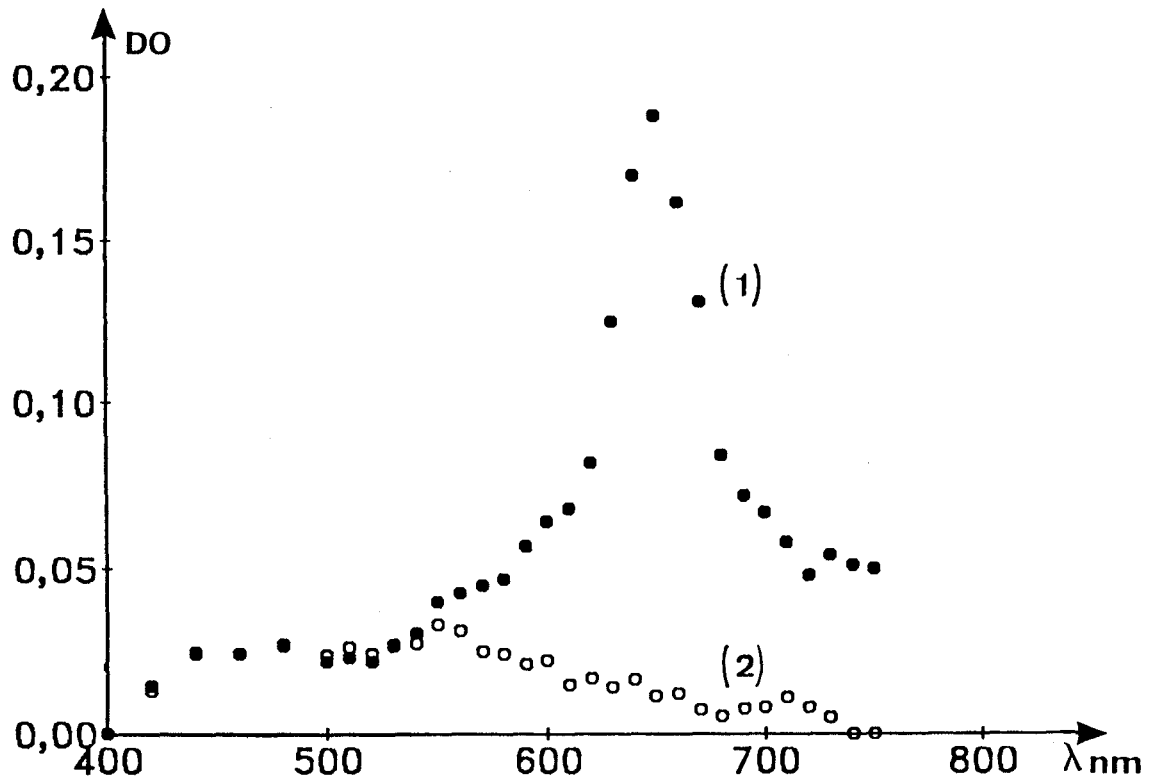


Figure IV.15: Spectre d'absorption du modèle EHGE-ATX dans le toluène, (1) état triplet ( $0\mu\text{s}$ ), (2) radical cétyle ( $4\mu\text{s}$ ) en présence de l'amine aromatique DMABE ( $600\mu\text{l}$  d'une solution  $0,1\text{ N}$ ).

Un maximum est observé à  $\lambda = 650\text{ nm}$  pour l'état triplet. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Schnabel dans le cas de la méthyl-2 thioxanthone [139].

### III-2 Constantes de désactivation

Les constantes de désactivation bimoléculaire de l'état triplet des différents modèles et du Poly(ATX) ont été déduites de mesures de décroissance de l'absorption T-T à  $650\text{ nm}$  en présence des différentes amines. La mesure des durées de vie pour différentes concentrations en amine permet d'obtenir la valeur de la constante de désactivation à partir de l'équation de Stern-Volmer.

La figure IV.16 représente les courbes de Stern-Volmer dans le cas du modèle EHGE-ATX et du Poly(ATX) dans le toluène en présence de l'amine

aromatique DMABE. La cinétique de disparition de l'état excité suit une loi du premier ordre,  $d(\tau)/dt = k[\tau].[Q]$ .

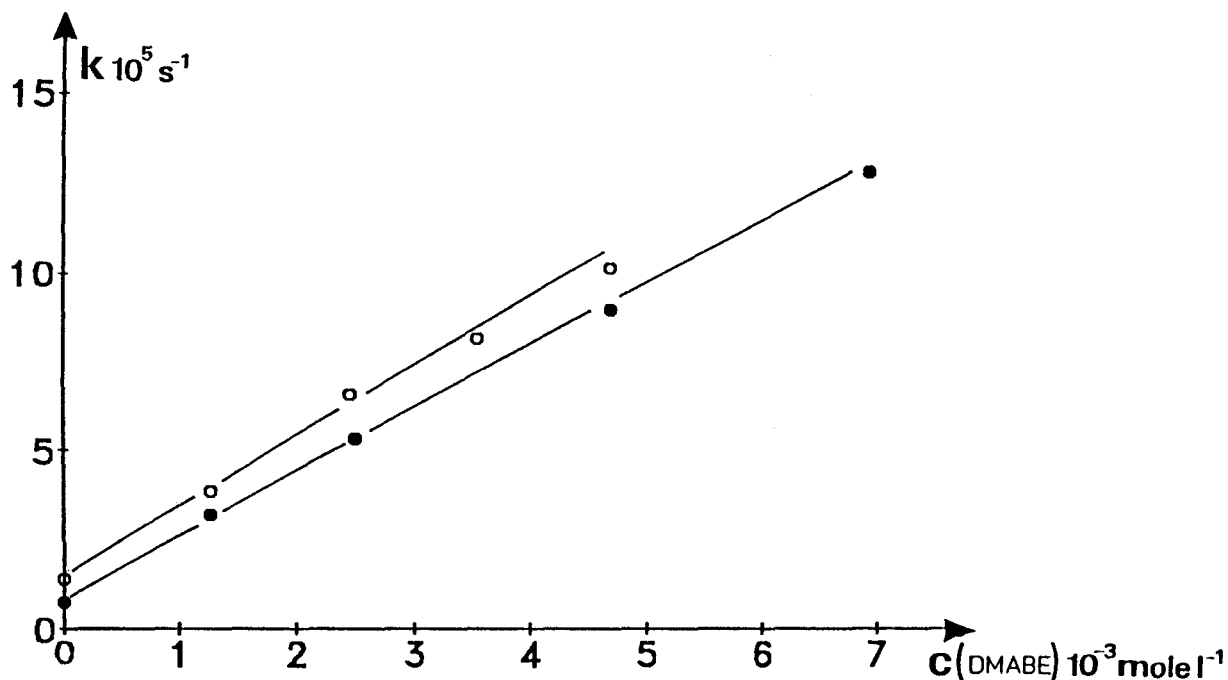


Figure IV.16 : Courbe de Stern-Volmer,  $k = f([Q])$  dans le cas du modèle EHGE-ATX (o) et du Poly(ATX) (●) en présence de l'amine aromatique DMABE.

Photoamorceurs	$\tau_0$ $10^{+6} \text{ s}$ toluène	Amines $Kq \cdot 10^{-8} (\text{l M}^{-1} \text{s}^{-1})$			
		DMABE	DEABE	DEABuE	Poly(DMABA)
ETX	8	1,3	0,15	0,7	-----
EHGE-ATX	7	1,9	-----	0,55	-----
Poly(ATX)	12,5	1,75	-----	0,6	1,6

Tableau IV. 11 : Constante de désactivation des photoamorceurs macromoléculaires (modèles et polymère) en présence des différentes amines.

D'après le tableau IV.11 en présence de l'amine aromatique DMABE, très peu de différences sont observées pour les constantes de désactivation, que le chromophore thioxanthone soit fixé ou non sur une chaîne polymère. Il en est de même avec l'amine linéaire DEABuE pour laquelle ou les valeurs sont légèrement plus faibles. Nous constatons que les résultats obtenus conduisent dans le cas de l'amine aromatique à des constantes de désactivations plus

faibles que celles obtenues par Schnabel [43] dans le benzène pour différents dérivés de la thioxanthone (de l'ordre de  $4 \text{ à } 7 \cdot 10^9 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Nous ne devons pas négliger le fait que le solvant peut influencer les mesures obtenues selon sa capacité à céder des protons. Il faut aussi prendre en compte la nature des substituants.

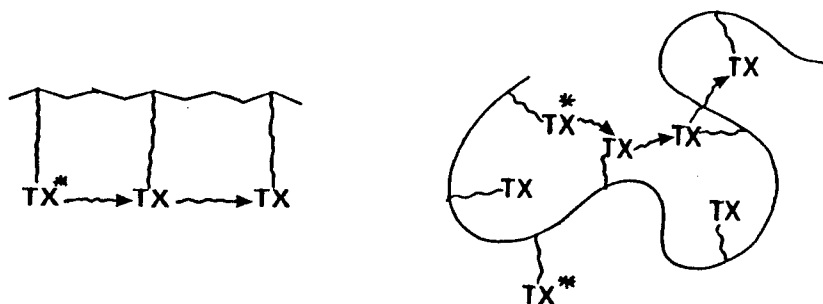
Le fait de fixer l'amine sur la chaîne de polymère (Poly(DMABA)) ne diminue en rien sa réactivité vis à vis du chromophore thioxanthone. La constante de désactivation obtenue est du même ordre de grandeur que dans le cas où l'amine aromatique est libre.

#### IV INTERPRETATION

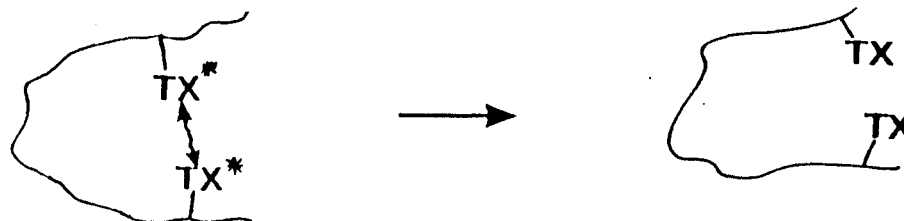
Par ces premiers résultats, nous pouvons estimer que la différence d'efficacité globale du photoamorçage ne résulte pas d'une différence de réactivité photochimique initiale, que le chromophore soit sous forme de molécule isolée ou comme groupe pendant d'un polymère [77].

##### IV-1 Durée de vie des états excités

En ce qui concerne la durée de vie  $\tau_0$  nous pouvons, dans un premier temps, considérer les résultats comme étant du même ordre de grandeur. Cependant le Poly (ATX) présente une durée de vie légèrement plus importante. Nous pouvons supposer qu'il se produit un transfert d'énergie le long de la chaîne du polymère [141]. L'espaceur présente une longueur de chaîne non négligeable qui doit permettre une mobilité suffisante des chromophores les uns vis à vis des autres. Des interactions peuvent s'effectuer comme représenté sur le schéma suivant.



Etant donné la flexibilité de la chaîne polysiloxanes les interactions qui sont supposées dominer sont celles se faisant entre chromophores de segment relativement éloignés. Si cette migration d'énergie a lieu nous ne devons pas non plus négliger une désactivation possible entre chromophores à l'état excité.



Cette durée de vie n'explique cependant pas le fait que la constante de désactivation soit du même ordre de grandeur que pour les modèles correspondants. Il faut tenir compte de l'encombrement stérique du chromophore. Une durée de vie plus élevée favorise la désactivation par l'amine malgré l'encombrement stérique mais ne permet pas une meilleure efficacité. La durée de vie légèrement plus importante peut compenser en quelque sorte l'encombrement stérique dont le chromophore fait l'objet.

#### IV-2 Concentration locale - concentration macroscopique

L'explication de cet effet polymère n'est donc pas aisée. Il faut cependant penser à la nature macromoléculaire du photoamorceur. Un polymère se présente généralement sous forme de "pelote". Nous disposons ici d'un polymère qui possède plusieurs chromophores, la concentration locale en groupes réactifs est donc importante. Nous allons essayer d'évaluer cette concentration. Le calcul effectué ici n'est valable que dans le cas de solution diluée.

La conformation des polymères est caractérisée par différentes valeurs moyennes. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'écart quadratique moyen entre les deux extrémités de la chaîne noté  $\langle h^2 \rangle$  et au rayon de giration quadratique moyen noté  $\langle \rho^2 \rangle$ .

$$\langle h^2 \rangle = N \cdot l^2 \cdot c \quad l = \text{longueur de la liaison Si-O} = 1,64 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$c, \text{ rapport caractéristique} = 6,7 \text{ [142]}$$

$\langle \rho^2 \rangle$  caractérise l'extension de la chaîne du polymère dans l'espace et est lié à  $\langle h^2 \rangle$ .

$$\langle \rho^2 \rangle = N \cdot \langle h^2 \rangle / 6$$

N = nombre de motifs de la chaîne polymère  
en général on prend  $N = N_0$ , nombre total  
de liaisons dans la chaîne principale.

Ces relations sont applicables dans le cas de chaîne gaussienne. Nous considérons que c'est le cas de nos chaînes de polymères.

Nous pouvons donc évaluer le rayon de giration quadratique moyen pour une molécule dans le cas de notre polysiloxane :

$$\begin{aligned} \langle \rho^2 \rangle &= 2 \cdot 200 \cdot 6,7 \cdot (1,64 \cdot 10^{-8})^2 / 6 \\ &= 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Le volume occupé par la chaîne de polymère peut être évalué à partir de l'équation  $4/3 \cdot \pi \cdot r^3$  qui devient donc  $4/3 \pi \cdot \langle \rho^2 \rangle^{3/2}$  et correspond dans notre cas à  $1,74 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$ .

Nous disposons d'une chaîne de polymère constituée de 25% de motifs thioxanthes. La concentration macromoléculaire en chromophore thioxanthone est donc de 0,47 eq/l.

La formulation utilisée lors des essais photochimiques a une concentration de  $6,175 \cdot 10^{-2}$  eq/l en chromophores thioxanthes. Nous constatons que la concentration au niveau de la chaîne macromoléculaire est pratiquement 8 fois supérieure à celle du milieu réactif. Cette concentration en chromophore au niveau de la chaîne polymère peut donc expliquer la réactivité plus élevée dans le cas du Poly(ATX). "L'effet polymère" peut donc être attribué à un "effet de concentration" locale plus élevée, que la concentration macroscopique.

#### **IV-3 Les copolymères Poly(ATX/DMABA)**

Dans le tableau IV-12 nous avons représenté les durées de vie de l'état excité du chromophore thioxanthone dans le cas de copolymères Poly(ATX/DMABA) ainsi que celle du Poly(ATX) en présence de DMABE dans les mêmes proportions que pour le copolymère.

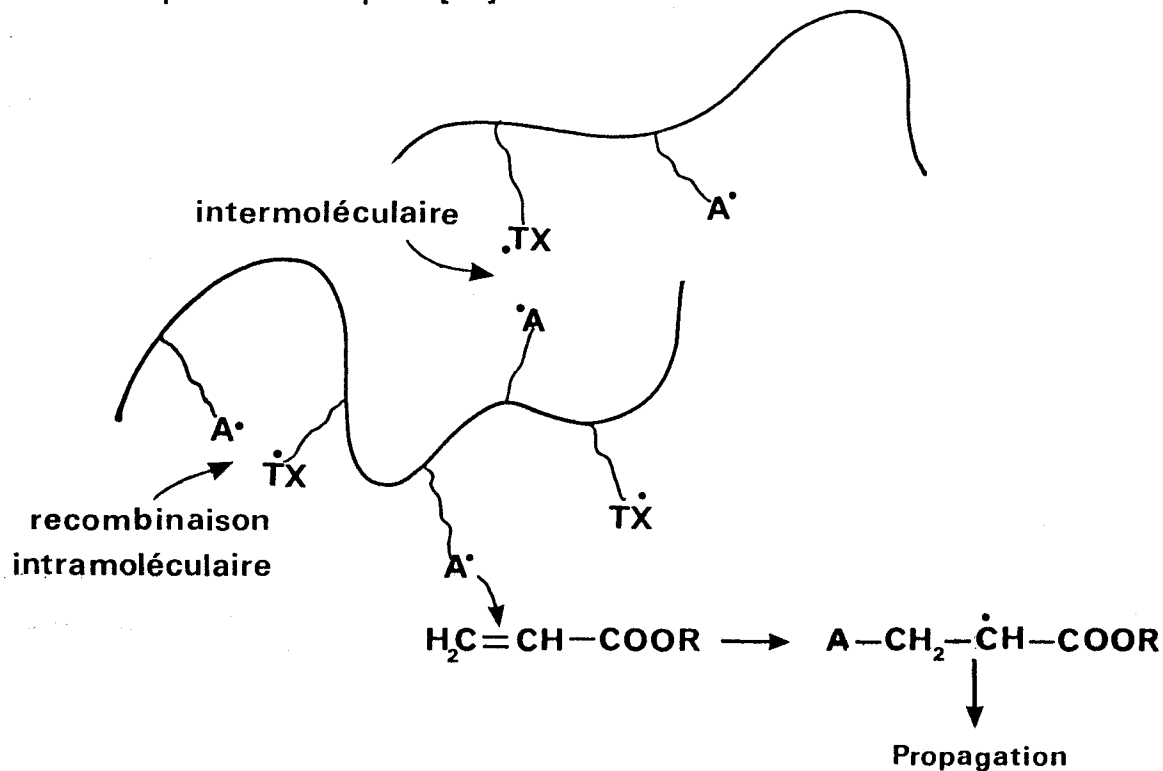
Nous constatons que dans le cas du copolymère Poly(ATX/DMABA) 56/44 la durée de vie est nettement diminuée par rapport au Poly(ATX). Lorsque le copolymère présente très peu de motifs DMABE nous nous rapprochons des valeurs obtenues dans le cas où l'amine est libre.

rapport ATX/DMABE	Poly(ATX/DMABA)	Poly(ATX) + DMABE
$\tau \mu\text{S}$ (56/44)	4	8
$\tau \mu\text{S}$ (85/15)	9	11

Tableau IV.12 : Durée de vie de l'état excité Triplet selon que l'amine est fixée ou non sur la chaîne du polymère.

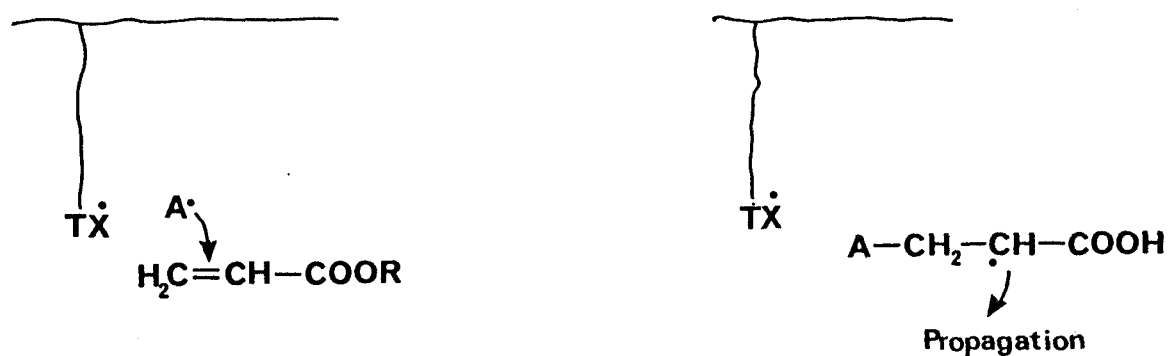
La présence de l'amine sur le polymère favorise donc la désactivation des états excités triplets du chromophore thioxanthone. La formation d'exciplexe est donc favorisée et lors de la polymérisation de systèmes acryliques l'amorçage de la polymérisation devrait être favorisé, ce qui n'est apparemment pas observé (chapitre III).

Une interprétation peut être donnée à cette contradiction. Si nous considérons la formation d'exciplexe comme étant plus efficace, un nombre plus important de radicaux doit être formé. Les radicaux  $\alpha$  aminés formés sont fixés sur la chaîne polymère. La majorité d'entre eux permet l'amorçage de la réaction de polymérisation, mais un certain nombre peut donner lieu à des recombinaisons sur la chaîne même du polymère ou sur des chaînes voisines comme représenté ci-après [72].



Ceci pourrait expliquer la vitesse d'amorçage plus faible observée en comparaison avec le système Poly(ATX) + amine libre.

Le fait de fixer sur une même chaîne de polymère l'amorceur et le coamorceur doit être favorable à la formation d'exciplexe mais la trop grande proximité des radicaux formés doit aussi favoriser la recombinaison de ceux-ci, phénomène qui ne se produit pas ou très peu lorsque l'amine est libre dans le milieu réactionnel.



## V CONCLUSION

Il ressort de cette première approche photophysique que l'efficacité des chromophores thioxanthonnes n'est pas modifiée par le fait que celui-ci soit greffé sur une chaîne polymère. L'augmentation de la réactivité observée en présence du Poly(ATX) doit être interprétée d'après nos résultats comme étant due à un effet de concentration locale. Le nombre important de radicaux formés au niveau de la chaîne polymère favorise une polymérisation locale plus importante.

Dans le cas des copolymères Poly(ATX/DMABA) une proximité trop importante des radicaux formés, et dont la mobilité est réduite (car fixés sur le polymère), doit être la principale cause de la perte de l'effet polymère.

Ces résultats peuvent, dans un premier temps, et sous toute réserve, être extrapolés aux polymères possédant le chromophore benzophénone. En effet, le processus de formation des radicaux est le même pour ces deux chromophores.

# CONCLUSION GENERALE



## CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis d'étudier des photoamorceurs macromoléculaires de polymérisation radicalaire qui sont originaux par la nature polysiloxane de leur chaîne principale.

Nous avons réalisé la synthèse de polysiloxanes fonctionnels liquides possédant comme groupes réactifs des chromophores benzophénones ou thioxanones. Des copolymères ont été également préparés associant sur une même chaîne ces chromophores avec un coamorceur (donneur de protons) qui dans notre cas est une amine aromatique. Des modèles correspondants de faible poids moléculaire ont aussi été synthétisés et utilisés comme références.

Les différents polymères synthétisés permettent d'amorcer efficacement la polymérisation de mélanges modèles à base d'esters acryliques mono et difonctionnels. Un effet polymère est observé par comparaison aux modèles correspondants. Des mesures de cinétique rapide nous ont conduits à éliminer la possibilité d'une augmentation de la réactivité du fait de la nature macromoléculaire des photoamorceurs. Nous attribuons cet effet polymère à une concentration locale en chromophore plus importante dans le cas des polymères.

La perte de cet effet polymère lors de l'utilisation du copolymère Poly(BBA/DMABA) ou Poly(ATX/DMABA) comme photoamorceur et coamorceur est attribuée à une recombinaison des radicaux  $\alpha$  aminés et cétyles liés à la chaîne du polymère et qui possèdent une mobilité très réduite.

Les taux de conversion limites obtenus sont expliqués par une polymérisation rapide au voisinage de la chaîne du polysiloxane qui rend plus difficile les rencontres amorceurs/coamorceurs. La mobilité des radicaux  $\alpha$  aminés est un facteur important dans la bonne évolution de la polymérisation.

Différents facteurs influencent la vitesse de polymérisation de la formulation modèle utilisée. L'amine aromatique joue un rôle non négligeable par sa capacité à former des complexes à transfert de charge avec les monomères. Une concentration plus élevée de cette amine permet une amélioration du taux de conversion final de la réaction de polymérisation.

Des différences de réactivité selon la nature aliphatique ou aromatique de l'amine ainsi que selon la nature des substituants du groupe dialkylamino ont

pu être mises en évidence. Elles ne sont toutefois pas faciles à interpréter car elles dépendent du système d'irradiation utilisé.

L'étude thermogravimétrique des films minces obtenus nous a permis de constater que nos systèmes photoamorceurs présentent un bon comportement au niveau de la faible production de sous-produits volatils par comparaison à des systèmes amorceurs classiques. La fixation des photoamorceurs sur les chaînes polysiloxanes répond bien aux objectifs que nous nous étions fixés.

Cette première approche de ce sujet devrait être poursuivie par une étude complémentaire de cinétique rapide sur les polysiloxanes possédant le chromophore benzophénone.

Quelques améliorations sont envisagées surtout au niveau des propriétés chimiques des substituants, par exemple en utilisant l'acide benzoyl-4 benzoïque. Les effets de masse moléculaire sur l'efficacité de l'amorçage ainsi que sur les taux de conversions finals sont aussi à étudier.

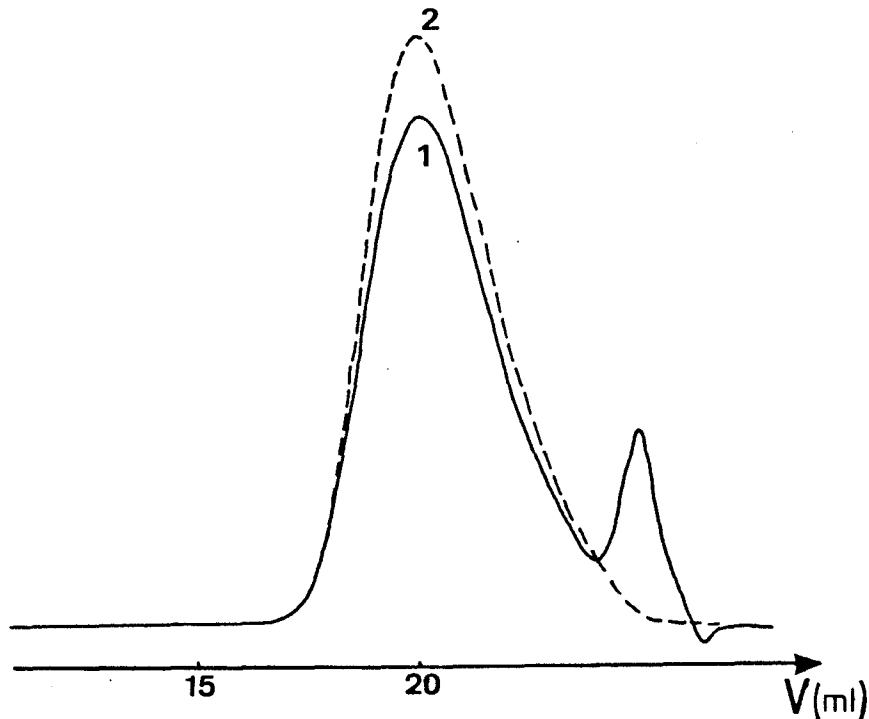
**CHAPITRE V :**  
**Partie Expérimentale**

## I Synthèse des polymères

### I-1 Synthèse du polysiloxane de base

#### I-1.1 Synthèse du polysiloxane de départ

Un mélange constitué de D<sub>4</sub> (272,3 g; 3,67 eq de -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), de D' (77,6 g; 1,29 eq de O-Si(CH<sub>3</sub>)H-) et de catalyseur (7 g) est introduit dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique (ceci constitue une masse finale de polysiloxane de 350 g). Les proportions sont telles qu'il n'est pas nécessaire d'introduire le régulateur de chaîne M<sub>2</sub>. La réaction se fait à 60°C. L'évolution de la réaction est contrôlée par la mesure de la variation de l'indice de réfraction du mélange ( $n_D = 1,4005$  à 18 °C). Quand celui-ci devient constant, on prolonge la réaction pendant deux heures. On laisse ensuite le catalyseur décanter à la température ambiante. Le catalyseur est alors séparé par filtration sous pression sur membrane de téflon. Les oligomères volatils sont éliminés par une distillation sous pression réduite à 10<sup>-1</sup> Torr, la température étant portée progressivement à 180°C afin d'éliminer les oligomères volatils. Le dosage des fonctions Si-H se fait avec une solution de potasse alcoolique par la mesure du dégagement d'H<sub>2</sub>.



Chromatogramme (GPC) du Polysiloxane avant (1) et après (2) élimination des volatils.

### I-1.2 Polysiloxane fonctionnalisé

Un mélange constitué de polysiloxane (140 g; 0.508 eq SiH), de toluène (230 ml) et d'AGE (63,8 g; 0,559 mole) est porté à 60 C, et l'on y ajoute le catalyseur de Speier (4,5 ml   1,12 10<sup>-2</sup> mole/l) en petites fractions. La réaction d'hydrosilylation est contrôlée par spectroscopie I.R. qui permet de suivre la disparition progressive de la bande d'absorption relative au motif SiH à 2140 cm<sup>-1</sup>. La solution est ensuite concentrée et l'excès d'AGE est distillé sous pression réduite.

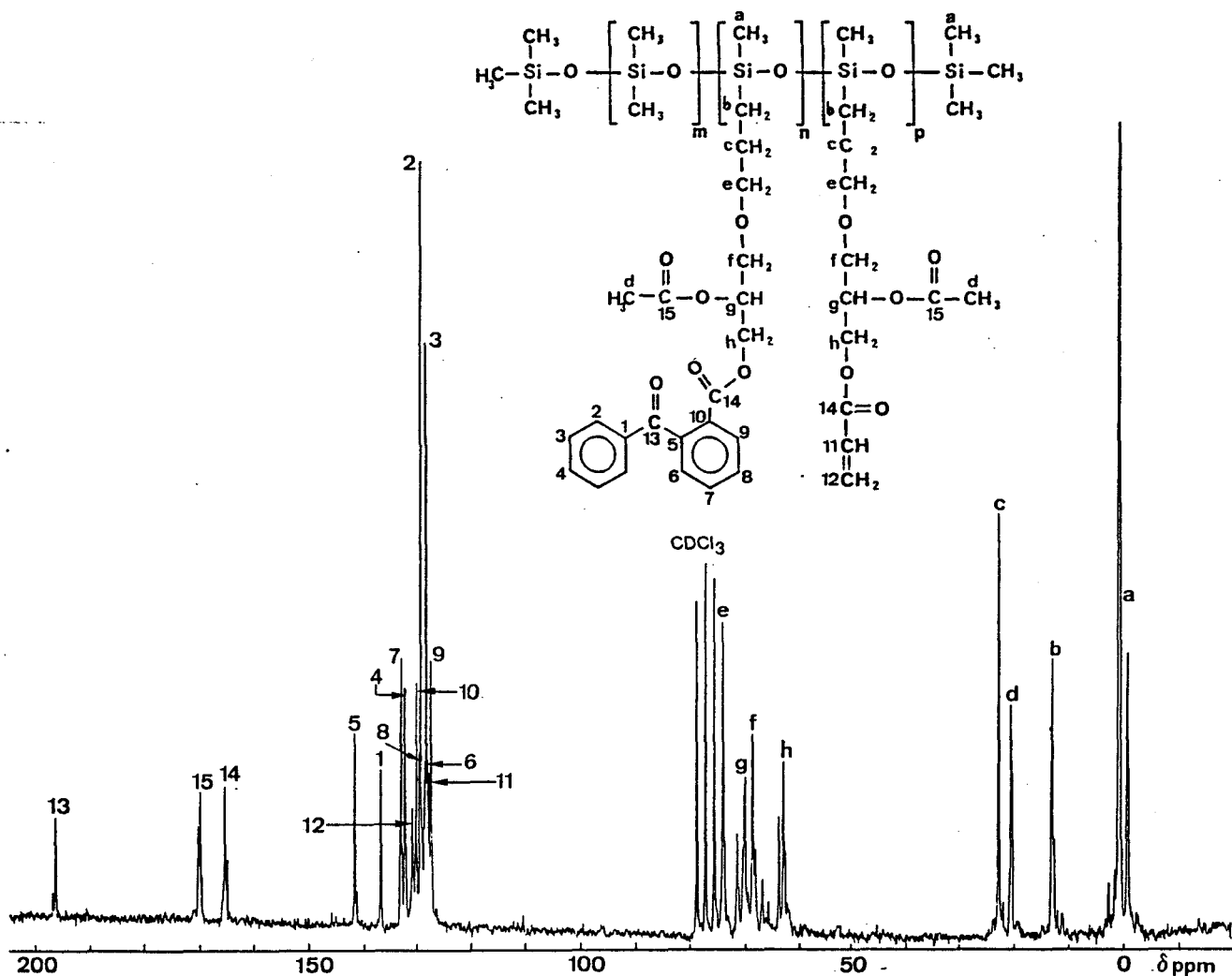
Le dosage des fonctions époxydes présentes sur le polysiloxane se fait en utilisant une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial [143]. Les groupes époxy 1-2 réagissent stoechiométriquement avec HBr libéré par la réaction de l'acide perchlorique HClO<sub>4</sub> avec le bromure de tétraéthylammonium NEt<sub>4</sub>Br. Quand les époxydes sont détruits, l'acide bromhydrique libre amène un changement de coloration de l'indicateur (cristal violet)

### II-2 Synthèse des polysiloxanes à groupes réactifs

Le mode opératoire est le même pour la synthèse des polymères portant le motif BP ou le motif TX, ainsi que pour la synthèse des copolymères portant à la fois l'amorceur et le coamorceur comme groupes réactifs.

Nous allons décrire ici la synthèse du Poly(BBA).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant on introduit le polysiloxane (8 g; 0,0198 eq de fonction époxy), l'acide benzoyl-2-benzo ique (4,48 g; 0,0198 mole), le TBAB (0,256 g; 7,92 10<sup>-4</sup> mole) et le DMF (15 ml). Le mélange est porté à 90 C pendant 24 heures. On rajoute alors l'anhydride acétique (2,12 g; 0,0208 mole) et on laisse à nouveau le mélange sous agitation à 90 C pendant 24 heures. Le solvant et l'excès d'anhydride acétique sont éliminés par évaporation sous pression réduite. Le polymère est alors repris à l'éther, lavé avec une solution basique (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) puis avec de l'eau distillée. La phase éthérée est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée.



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  du copolymère Poly(BBA/AA) dans le chloroforme deutérié, (Brucker WP-80).

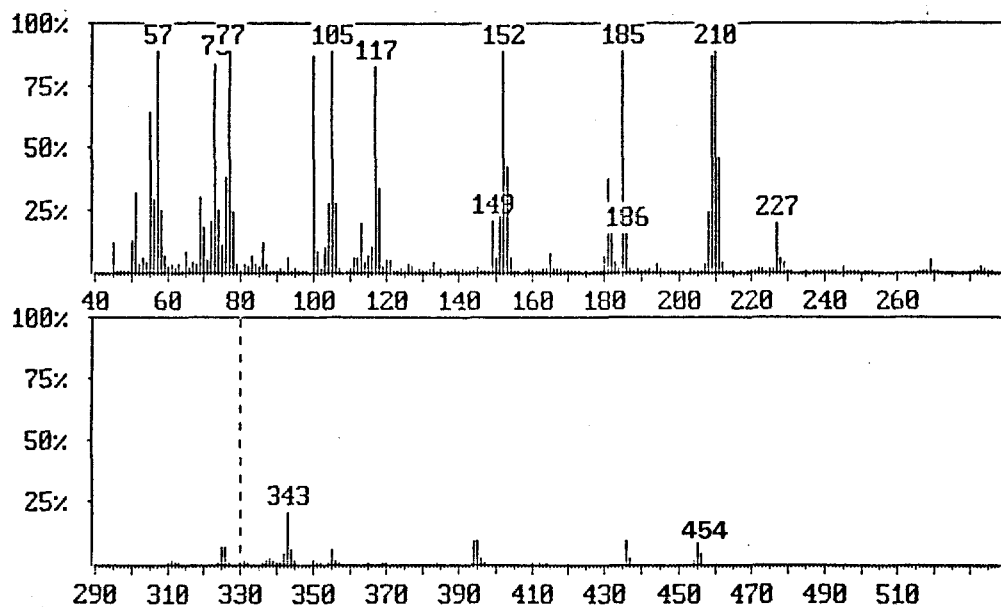
Les attributions sont les mêmes que dans le cas du Poly(BBA). Les carbones relatifs à la fonction acrylique sont respectivement les pics 11 (159,6 ppm) et 12 (130,3 ppm).

## II Synthèse des modèles

### II-1 Synthèse de EHGE-BBA

Un mélange constitué d'éthyl-2 hexylglycidyléther (15,3 g; 0,082 mole), d'acide benzoyle-2-benzoïque (20 g; 0,088 mole), de triéthylamine (0,814 g;  $8,04 \cdot 10^{-3}$  mole) et de toluène (85 ml) est maintenu à  $85^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique. L'évolution de la réaction, est suivie par chromatographie couche mince (gel de silice 60 F<sub>254</sub>, épaisseur 2 mm, l'éluant étant un mélange éther/éther de pétrole 50/50). Après 24 heures le toluène est éliminé par évaporation sous pression réduite. La réaction d'acétylation se fait dans le DMF

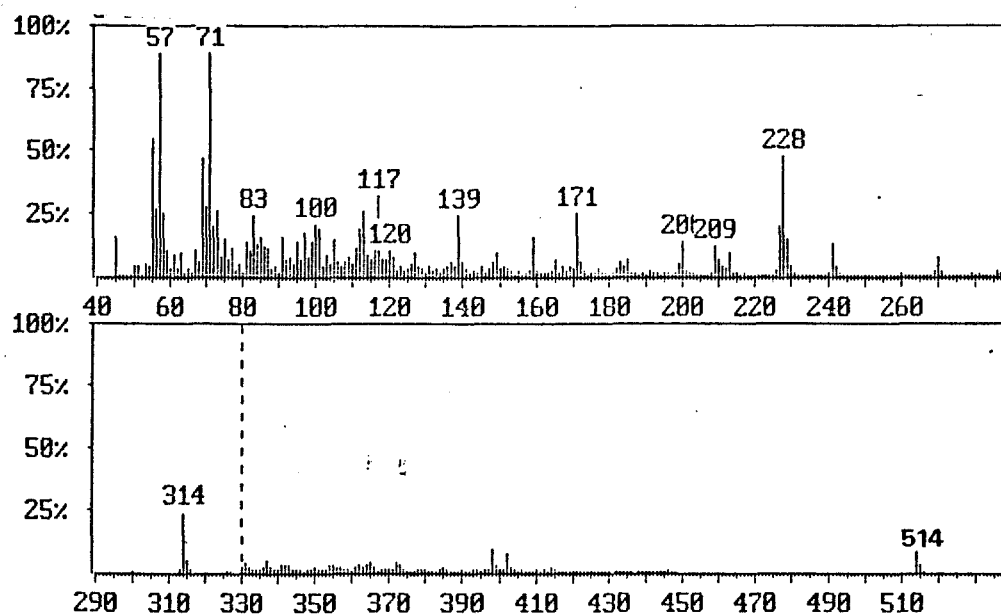
(40 ml) en présence d'anhydride acétique (9,2 g; 0,09 mole) à 100°C. Après 24 heures le DMF est évaporé. Le produit est repris à l'éther et lavé avec une solution basique ( $\text{HNaCO}_3$ ) et de l'eau salée. La phase étherée est lavée une dernière fois par de l'eau distillée puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. Le produit obtenu est liquide.



Spectre de masse du modèle EHGE-BBA

## II-2 Synthèse de l'EHGE-ATX

La synthèse du modèle EHGE-ATX se passe dans les mêmes conditions que pour le modèle EHGE-BBA. Cependant, une purification supplémentaire par chromatographie est nécessaire. On utilise pour cela de la silice 70-280 mesh, l'éluant étant un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (20/80).



Spectre de masse du modèle EHGE-ATX

### **III Synthèse de ATX**

#### **III-1 Synthèse de l'hydroxy-2-thioxanthone**

Cette synthèse se fait dans les conditions décrites par J.R. CURTIS et P.E. HEATON [144].

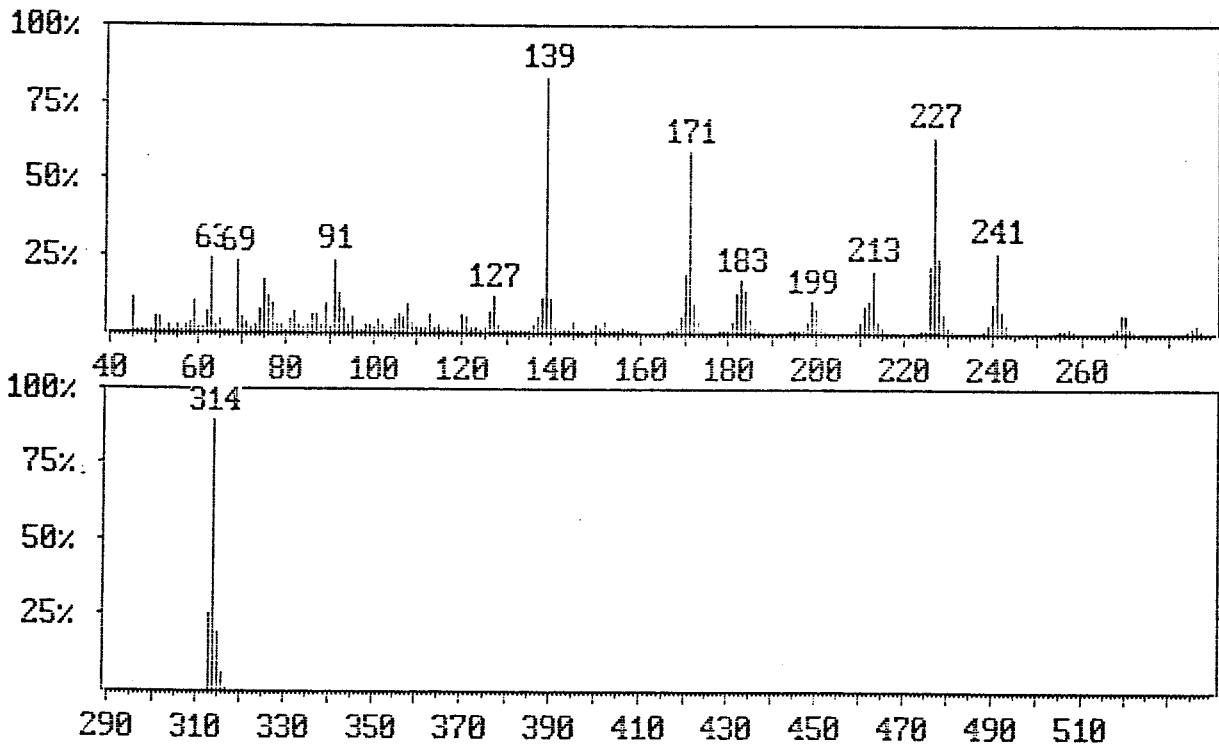
Un mélange d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) (150 ml) et d'acide thiosalicylique (16 g; 0,103 mole) est réalisé très lentement. Ensuite on rajoute du phénol (60 g; 0,637 mole) sur une période de 30 minutes (réaction très exothermique). Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure, puis est porté à  $80^\circ C$  pendant deux heures. Il est ensuite laissé au repos pendant une nuit. L'hydroxy-2-thioxanthone obtenues est alors précipitée dans de l'eau bouillante (10 fois le volume de départ). Après retour à la température ambiante, le produit est filtré et recristallisé dans un mélange eau/dioxane (20/80). Le produit obtenu est de couleur ocre.

#### **II-2 Synthèse de l'ester thioxanthone ETX**

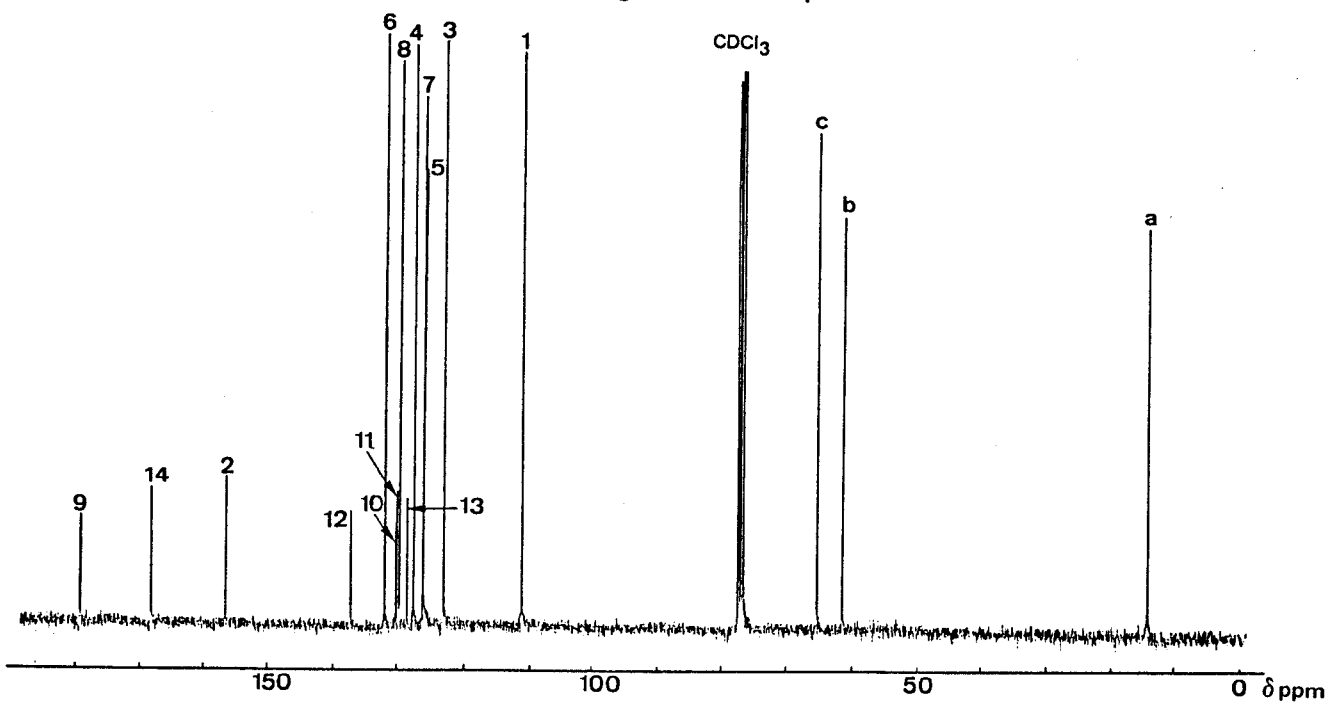
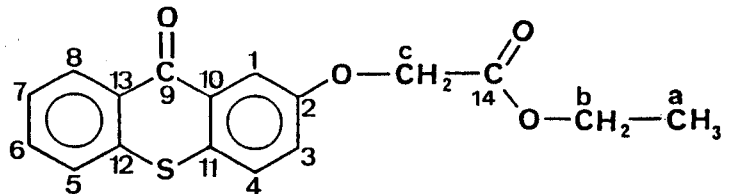
La réaction d'éthérisation est réalisée selon la méthode de WILLIAMSON pour la modification de l'alcool aromatique en ester.

Un mélange d'hydroxy-2-thioxanthone (7g; 0,0306 mole), de bromoacétate d'éthyle (5,63 g; 0,0337 mole) de carbonate de potassium  $K_2CO_3$  (4,66 g; 0,337 mole) et de DMF sec (50 ml) est chauffé à  $60^\circ C$  pendant 24 heures. La réaction est suivie par chromatographie couche mince. En fin de réaction le mélange est dilué dans du DMF (20ml) puis filtré pour éliminer  $K_2CO_3$ . Le DMF est alors évaporé. Le produit est repris à l'éther et lavé avec de l'eau. La phase organique est récupérée, séchée sur  $MgSO_4$  puis évaporée. L'ester obtenu est recristallisé dans l'éthanol et est de couleur jaune,  $Pf = 85-86,5^\circ C$





Spectre de masse de l'ester thioxanthone ETX



Spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'ester thioxanthone ETX dans le chloroforme deutérié (Brucker AM-400)

Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)	Attribution	Déplacement $\delta$ (ppm)
1	111,27	6	132,08	11	130,14
2	156,38	7	126,15	12	137,36
3	123,04	8	129,82	13	128,53
4	127,56	9	179,38	14	168,31
5	125,96	10	130,21		
a	14,15	b	61,50	c	65,39

Tableau d'attribution des carbones du spectre de  $^{13}\text{C}$  de l'ester thioxanthone ETX

### II-3 Synthèse de l'acide ATX

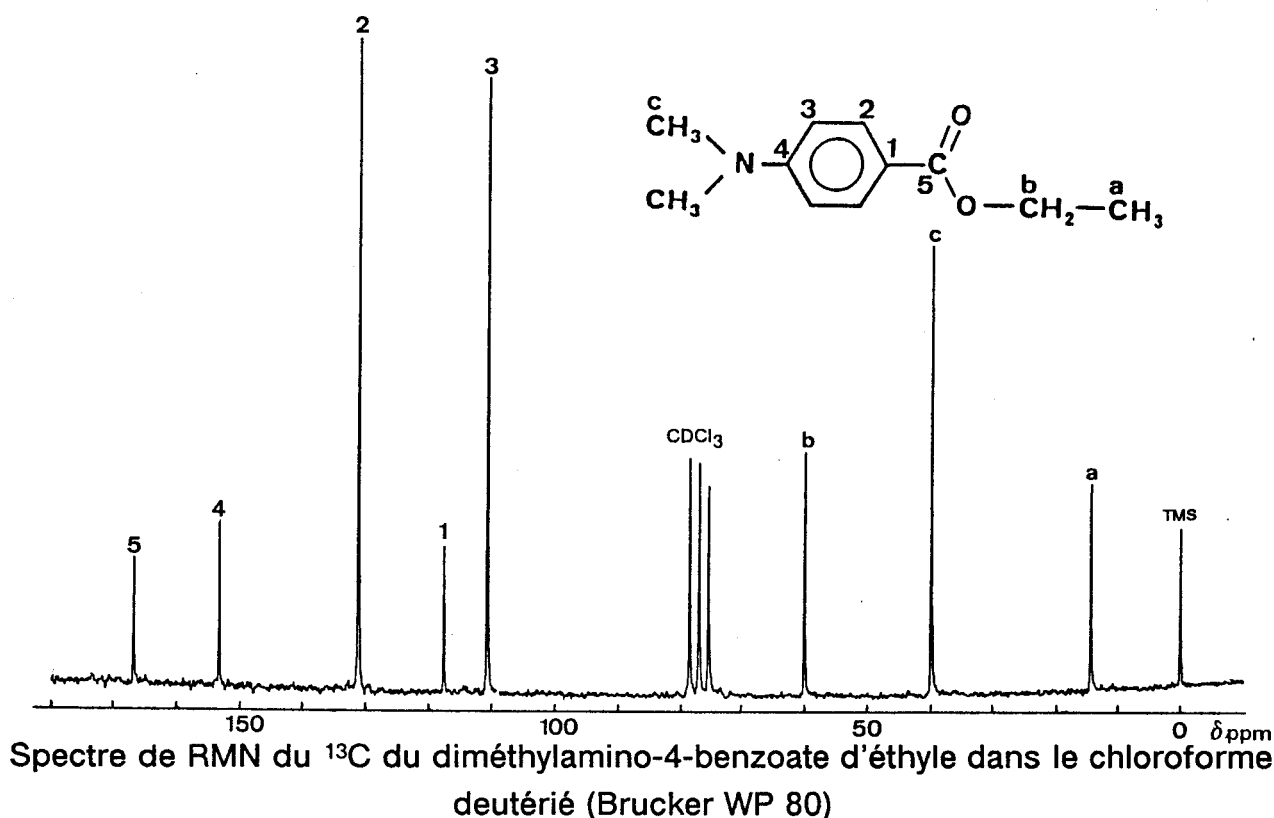
L'ester ETX est dissous dans une solution de soude 1N (4g NaOH dans 40 ml MeOH et 60 ml d' $\text{H}_2\text{O}$ ). Le mélange est porté à 40°C et laissé pendant 24 heure sous agitation magnétique. Le milieu est ensuite neutralisé par une solution d'HCl 10% jusqu'à l'obtention d'un PH acide. Le mélange eau-alcool est éliminé par évaporation sous vide. L'acide formé est repris au chloroforme et lavé avec de l'eau distillé. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée. Le produit obtenu est de couleur jaune pâle.

### IV Synthèse des amines

#### IV-1 Spectre de RMN du $^{13}\text{C}$ du diméthylamino-4-benzoate d'éthyle

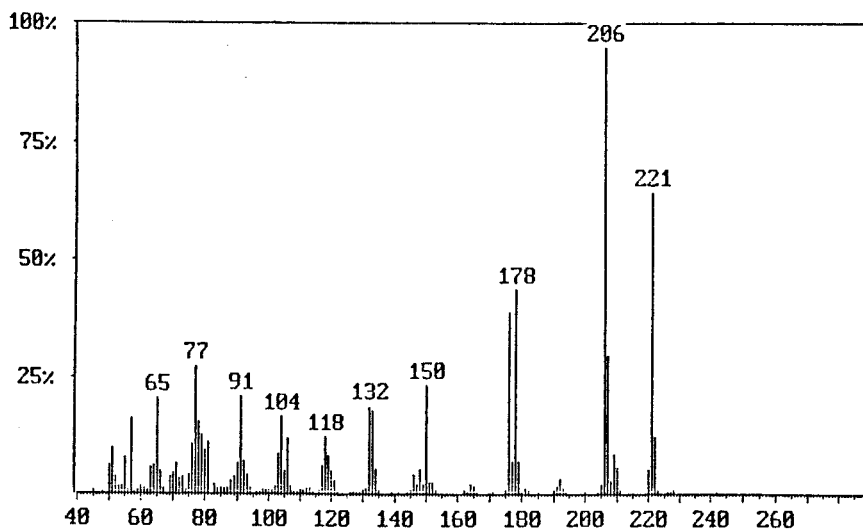
Attribution	Déplacement t (ppm)	Attribution	Déplacement t (ppm)	Attribution	Déplacement t (ppm)
1	117,5	4	153,3	a	14,4
2	131,7	5	166,8	b	59,9
3	110,6			c	39,94
4	153,3				

Tableau d'attribution des carbones du spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$   
du diméthylamino-4-benzoate d'éthyle



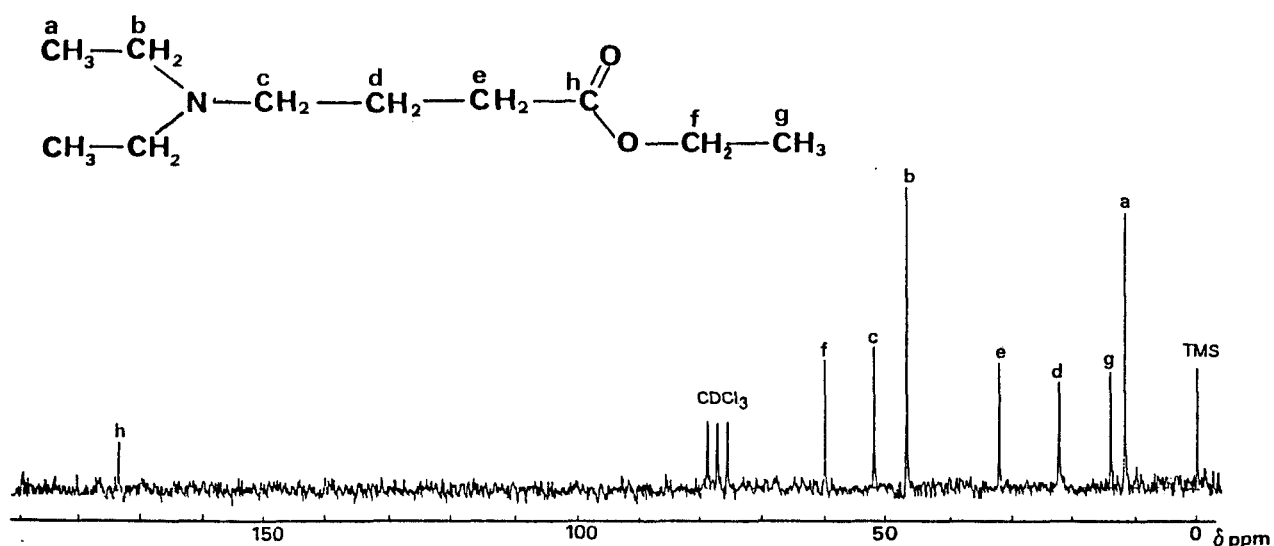
#### IV-2 Synthèse du diéthylamino-4-benzoate d'éthyle

Un mélange constitué de l'acide diéthylamino-4 benzoïque (3 g; 0,0155 mole), d'éthanol sec (large excès 250 ml) et de quelques gouttes d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  est porté à  $90^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. L'azéotrope eau/éthanol étant éliminé régulièrement et remplacé par de l'éthanol sec. En fin de réaction le solvant est éliminé, le produit est récupéré à l'éther et lavé avec une solution basique ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) puis avec de l'eau distillée. La phase organique est alors séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis évaporée. L'ester est recristallisé dans de l'éthanol. On obtient un produit blanc de  $\text{Pf}=40-40,5^\circ\text{C}$ .



### IV-3 Synthèse de l'ester diéthylamino-4-butyrate d'éthyle

Un mélange constitué de diéthylamine (15 g; 0,205 mole) de bromobutyrate d'éthyle (10 g; 0,051 mole) et d'éthanol sec (28 ml) est chauffé à reflux (60°C) pendant 48 heures. Le solvant est ensuite évaporé. Le produit est repris à l'éther et lavé avec de l'eau distillée. La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$ , puis évaporée. L'amine obtenue est purifiée par distillation (125°C / 25 mmHg).



Spectre de RMN du  $^{13}C$  de l'ester diéthylamino-4-benzoate d'éthyle dans le chloroforme deutérié (Brucker WP 80)

### IV-4 Synthèse du diméthylamino-4-butyrate d'éthyle

Un mélange constitué d'acide diméthylamino-4-butyrrique (10 g; 0,0636 mole), d'éthanol sec (250 ml), et de quelques gouttes d' $H_2SO_4$  est porté à reflux. L'azéotrope (eau/alcool) est éliminé régulièrement et remplacé par de l'éthanol sec. Après 48 heures le mélange est concentré, repris par de l'éther et lavé avec une solution basique  $K_2CO_3$ , puis avec de l'eau distillée. La phase organique est ensuite séchée sur  $MgSO_4$ , filtrée puis évaporée; L'ester obtenu est purifié par distillation.

## **MATERIELS UTILISES**

### **Spectroscopie IR :**

Les spectres infra-rouges ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 882. Les solides sont analysés sous forme de pastille de KBr. En ce qui concerne les liquides ou les produits visqueux, Les spectres ont été enregistrés entre deux plaques de NaCl.

### **Spectroscopie UV :**

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 219. Les solvants utilisés sont l'éthanol et le chloroforme fraîchement distillés.

### **Résonance magnétique nucléaire :**

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés sur des spectromètres BRUCKER WP-80 et BRUCKER AM-400.

Le solvant utilisé pour ces enregistrements est le chloroforme deutérié  $\text{CDCl}_3$ .

### **Le Laser à néodyme YAG/ND :**

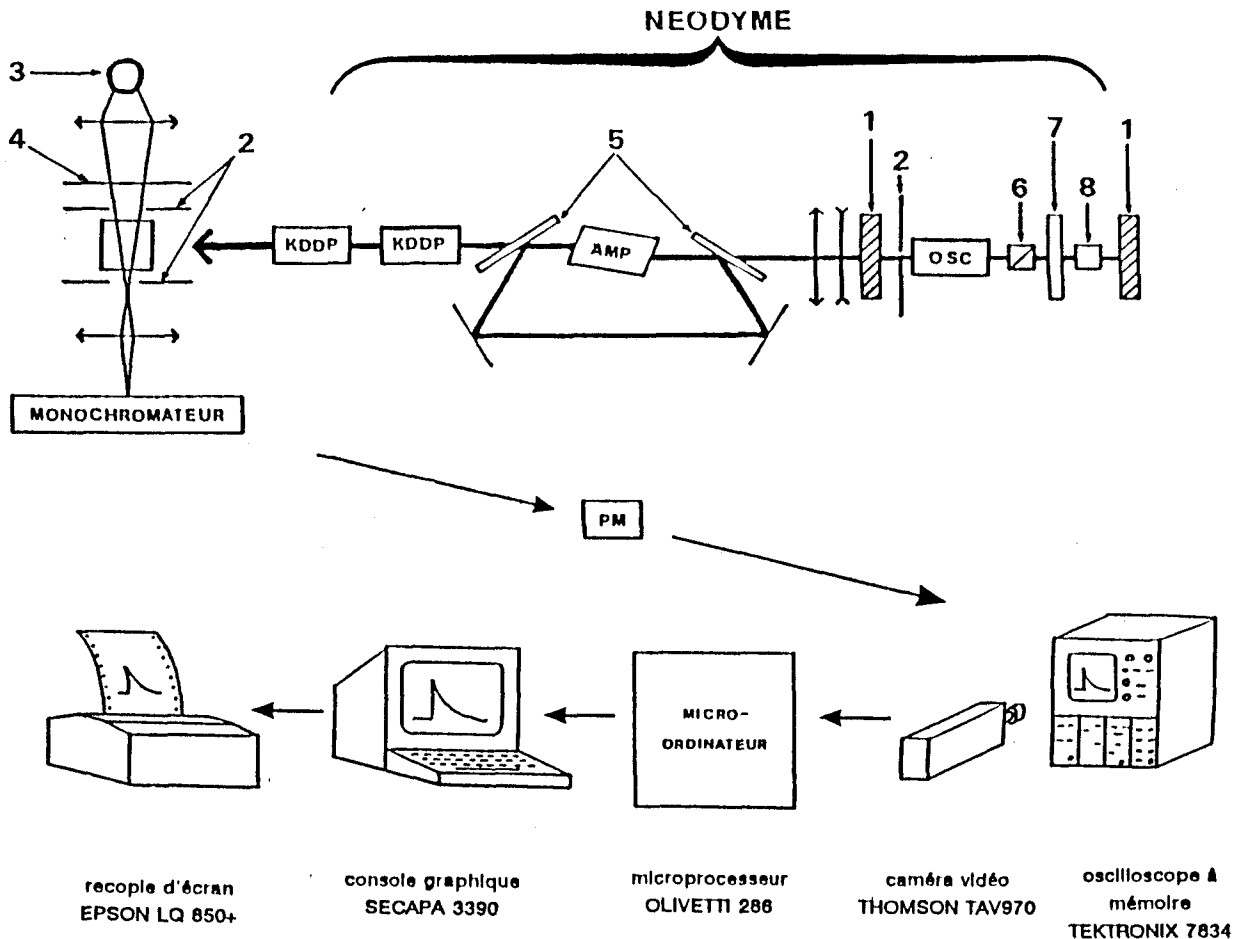
L'oscillateur laser est constitué d'un cristal de YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) dopé en ions néodyme (1%), de forme cylindrique ( $l = 65 \text{ mm}$ ,  $\phi = 3 \text{ mm}$ ). La cavité nécessaire à l'accumulation de l'énergie est constituée de deux miroirs, d'une cellule de Pockels, d'une lame quart d'onde et d'un polariseur. L'émission laser produite par un tel dispositif a la forme d'une impulsion géante qui possède une largeur de 3 à 4 ns à mi-hauteur.

La mesure de l'absorption des espèces transitoires à courte durée de vie produites par l'excitation laser se fait par une lampe à arc au xénon (XBO 450 W, Osram). Elle permet d'obtenir une grande quantité d'énergie dans un laps de temps très court avec une répartition spectrale homogène dans le domaine spectral couvert par le système de détection.

Le faisceau d'analyse traverse la solution perpendiculairement au rayonnement laser. Un monochromateur à réseau (HUET M 25) placé devant un

photomultiplicateur permet de sélectionner les longueurs d'onde d'analyse. Ce dernier suit en temps réel les variations de transmission de la solution étudiée et est relié à un oscilloscope à mémoire.

Le schéma général du dispositif laser et informatique est représenté ci-dessous.



### Schéma des dispositifs Lasers et informatique

OSC : oscillateur - AMP : amplificateur - PM : photomultiplicateur.

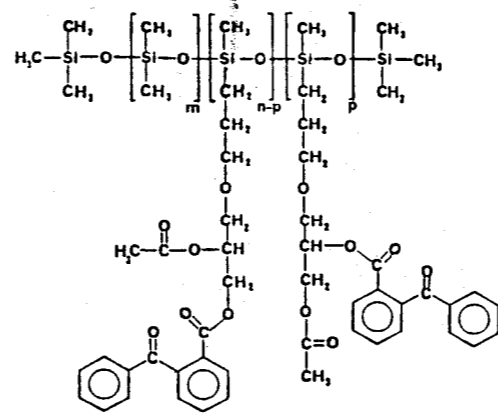
1 : miroir de cavité - 2 : diaphragme - 3 : lampe à arc au Xénon - 4 : filtre - 5 : polariseur diélectrique - 6 : Glan Taylor - 7 : lame quart d'onde - 8 : cellule de Pockels.

### La thermobalance :

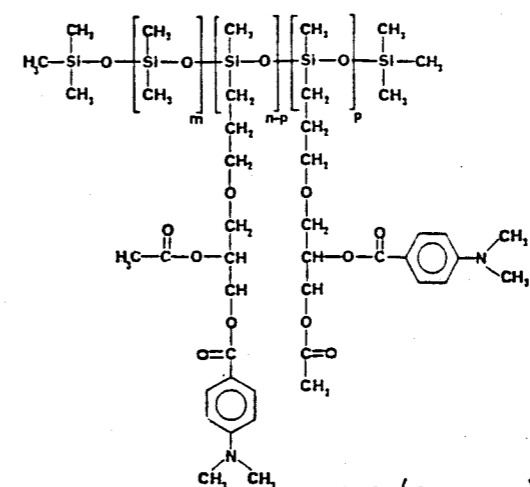
La microthermobalance est une balance électronique asservie conçue pour résoudre les problèmes de faible variation de masse (jusqu'à  $10^{-8}$  g). Son mécanisme de pesage est entièrement symétrique et son asservissement est

très précis. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant d'asservissement de la balance à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses perdues ou des écarts de masse à une mesure de courant.

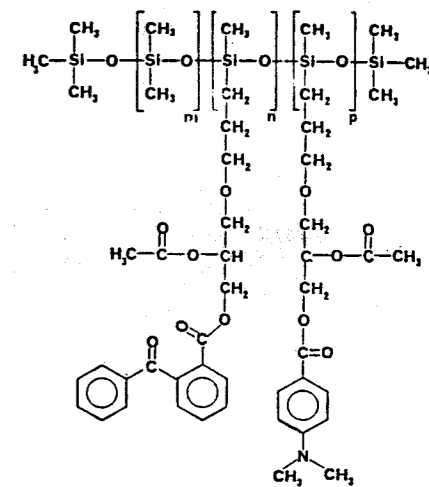
Le micro-ordinateur nous sert de terminal de mesure. Le programme conçu nous donne directement la perte en masse de l'échantillon en pourcentage.



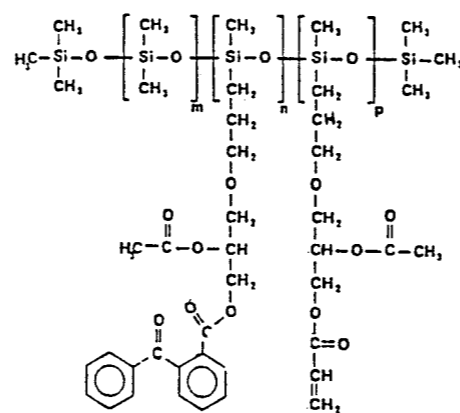
Poly(BBA)



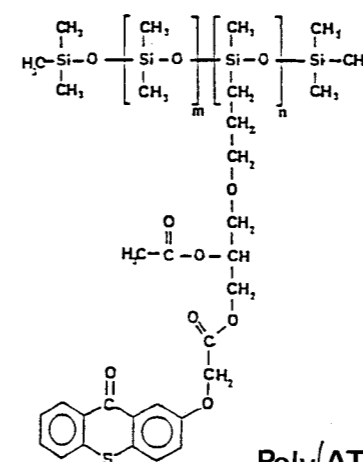
Poly(DMABA)



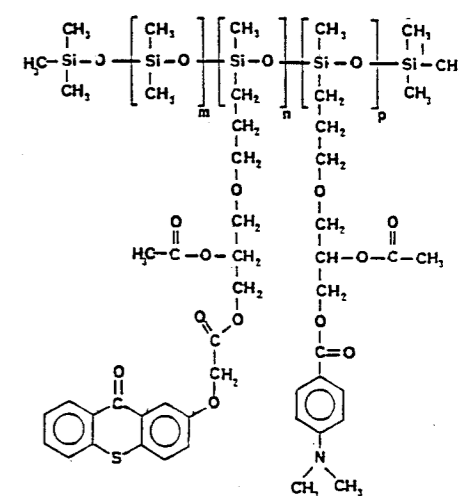
Poly(BBA/DMABA)



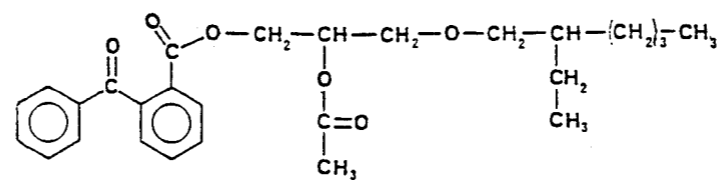
Poly(BBA/AA)



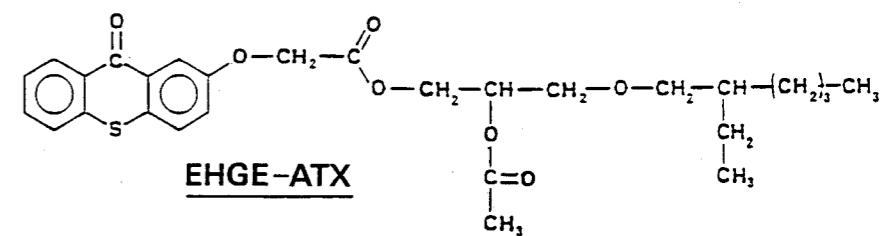
Poly(ATX)



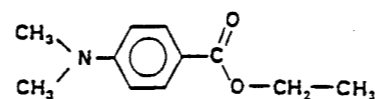
Poly(ATX/DMABA)



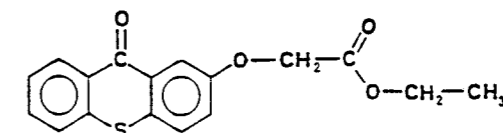
EHGE-BBA



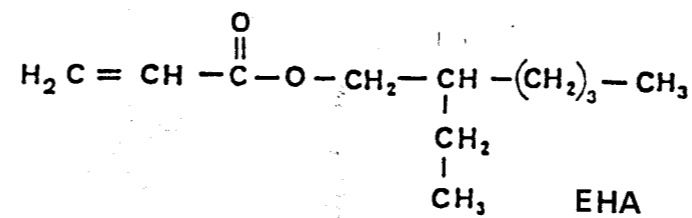
EHGE-ATX



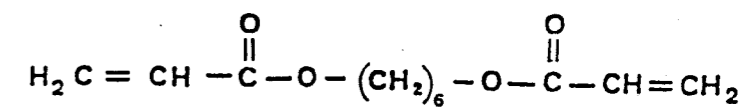
DMABE



ETX



EHA



HDDA



## Références Bibliographiques

- 1) **C.G. ROFFEY**  
"Photopolymerization of Surface Coatings". Willey-Interscience Publi,  
Chichester, (1982)
- 2) **S.P. PAPPAS**  
"UV Curing; Science and Technology, I et II Technology, Marketing  
Corporation Stamford Connecticut, (1978 et 1985)
- 3) **C. DECKER**  
J. Appl. Polym. Sci., **28**, 97 (1983)
- 4) **G.A. SENICH, R.E. FLORIN**  
J. Macromol. Sci., Chem. Phys., **C 24**, 277 (1984)
- 5) **W.Y. CHIANG, S.C. CHAN**  
Angew. Makromol. Chem., **179**, 57 (1990)
- 6) **P.J. MADEC, E. MARECHAL**  
Adv. Polym. Sci., **71**, 153 (1985)
- 7) **G.A. SENICH, R.E. FLORIN**  
J. Macromol. Sci., Chem. Phys., **C 24**, 239, (1984)
- 8) **C. DECKER**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **21**, 2451 (1983)
- 9) **J. RAVOT**  
Double liaison - Chimie des peintures., **356/357**, 42 (1985)
- 10) **J. BERTAUX, B. MONDY**  
Double liaison - Chimie des peintures., **413/414**, 61 (1990)
- 11) **B. MARTIN, S.P. PAPPAS**  
UV. Curing. Science and Technology., 2<sup>nd</sup> printing., **2**, 107 (1985)
- 12) **R.S. TU, S.P. PAPPAS**  
UV. Curing. Science and Technology., 2<sup>nd</sup> printing., **2**, 143 (1985)
- 13) **J.R. JOUNGER**  
J. Oil. Col. Chem. Assoc., **52**, 197 (1976)
- 14) **J. PELGRIMS**  
J. Oil. Col. Chem. Assoc., **61**, 114 (1978)
- 15) **R. ZWANENBURG**  
Eur. Coating. Journal., **3/91**, 90 (1991)

- 16) **J.P. FOUASSIER**  
Double liaison - Chimie des Peintures., 356/357, 173 (1985)
- 17) **H.G. HAGEMAN**  
Prog. Org. Coating., 13, 123 (1985)
- 18) **S.P. PAPPAS**  
Radiat. Phys. Chem., 25, 633 (1985)
- 19) **A. MERLIN, J.P. FOUASSIER**  
J. Chimie. Physique., 3, 78 (1981)
- 20) **Dr. LESLIE, R. GATECHAIR, D. WOSTRAZKY**  
J. Radiat. Curing., 4 (1983)
- 21) **S.P. PAPPAS**  
J. Radiat. Curing., 6 (1987)
- 22) **V.D. McGINNIS**  
Developpement in Polymer Photochemistry-3.  
Ed. N.S. ALLEN., 1 (1982)
- 23) **S.P. PAPPAS, R.A. ASMUS**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 2643 (1982)
- 24) **N.S. ALLEN, F. CATALINA, P.N. GREEN, W.A. GREEN**  
Eur. Polym. J., 22, 49 (1986)
- 25) **S.P. PAPPAS, A.K. CHATTOPADHYAY**  
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 13, 483 (1975)
- 26) **J.P. FOUASSIER, A. MERLIN**  
J. Photochem., 12, 17 (1980)
- 27) **N.S. ALLEN, J.F. RABEK, S.P. PAPPAS**  
New Trends in the Photochemistry of Polymers.,  
Ed by N.S. ALLEN, J.F. RABEK., 99 (1985)
- 28) **D.J. LOUGNOT, J.P. FOUASSIER**  
Makromol. Chem., Rapid. Comm., 4, 11 (1983)
- 29) **J. EICHLER, C.P. HERZ, I. NAITO, W. SCHNABEL**  
J. Photochem., 12, 225 (1990)
- 30) **H.J. TIMPE, K.P. KRONFELD**  
J. Photochem. and Photobiol. A., Chem., 46, 253 (1989)

- 31) **N.S. ALLEN, E. LAM, E.H. HOWELLS, P.N. GREEN, A. GREEN, F. CATALINA, C. PEINADO**  
Eur. Polym. J., **26**, 1345 (1990)
- 32) **R. KUHLMANN, W. SCHNABEL**  
Polymer., **17**, 419 (1976)
- 33) **H. BLOCK, A. LEDWITH, A.R. TAYLOR**  
Polymer., **12**, 271 (1971)
- 34) **V.D. McGINNIS, T. PROVDER, C. KUO, A. GALLOPO**  
American. Chem. Soc., **11**, 393 (1978)
- 35) **N.S. ALLEN, F. CATALINA, P.N. GREEN, W.A. GREEN**  
Eur. Polym. J., **21**, 841 (1985)
- 36) **M.V. ENCINAS, E. LISSI, L. GARGALLO, D. RADIC, R. SIGDMAN**  
J. Poly. Sci., Poly. Chem. Ed., **22**, 2469 (1984)
- 37) **P.K. SENGUPTA, S.K. MODAK**  
Makromol. Chem., **186**, 1593 (1985)
- 38) **M.V. ENCINAS, C. MAJMUND, E.A. LISSI**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **28**, 2465 (1990)
- 39) **P. GHOSH, R. GHOSH**  
Eur. Polym. J., **17**, 545 (1981)
- 40) **P. GHOSH, R. GHOSH**  
Eur. Polym. J., **17**, 817 (1981)
- 41) **P. GHOSH, S. BISWAS, U. NIYOGI**  
Eur. Polym. J., **25**, 1285 (1989)
- 42) **V.D. McGINNIS, T. PROVDER, C. KUO, A. GALLOPO**  
American. Chem. Soc., **11**, 405 (1978)
- 43) **G. AMIRZADEH, W. SCHNABEL**  
Makromol. Chem., **182**, 2821 (1981)
- 44) **K. MEIER, H. ZWEIFEL**  
J. Photochem., **35**, 353 (1986)
- 45) **S.G. COHEN, A. PAROLA. G.H. PARSONS, JR**  
Chem. Reviews., **73**, 141 (1973)
- 46) **R.S. DAVIDSON, J.W. GOODIN**  
Eur. Polym. J., **18**, 597 (1982)

- 47) **D. COUVRET**  
Thèse de Doctorat., Le Mans (1989)
- 48) **J.G. KLOOSTERBOER**  
Adv. Polym. Sci., **84**, 1 (1988)
- 49) **I. YILGOR, J.E. McGRATH**  
Adv. Polym. Sci., **86**, 1 (1988)
- 50) **P. CHHIM**  
Double liaison - Chimie des peintures., **413/414**, 34(1990)
- 51) **K. MOUSSA**  
Thèse de Doctorat., Mulhouse (1989)
- 52) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
Eur. Polym. J., **27**, 403 (1991)
- 53) **J.P. FOUASSIER**  
Polym. Comm., **31**, 418 (1990)
- 54) **J.P. FOUASSIER**  
Macromolecules., **23**, 3615 (1990)
- 55) **W. SCHNABEL, T. SUMIYOSHI**  
New Trends in the Photochemistry of Polymers.,  
Ed by N.S. ALLEN, J.F. RABEK, 69 (1985)
- 56) **J.E. BAXTER, R.S. DAVIDSON, H.J. HAGEMAN**  
Polymer., **29**, 1569 (1988)
- 57) **J.E. BAXTER, R.S. DAVIDSON, H.J. HAGEMAN**  
Eur. Polym. J., **24**, 419 (1988)
- 58) **D.P. SPRECHT, P.A. MARTIC, S. FARID**  
Tetrahedron., **38**, 1203 (1982)
- 59) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
J. Polym. Sci., Polym. Lett., **27**, 347 (1989)
- 60) **C.E. HOYLE, M. CRANFORD, M. TRAPP, Y.G. NO, K.J. KIM**  
Polymer., **29**, 2033 (1988)
- 61) **G.W. GRUBER,**  
Brevet. U.S.4,017,652 (1974)  
Chem. Abst., **87**: 7578z

- 62) **G.W. GRUBER**  
Brevet. U.S. 4,024,296 (1974)  
Chem. Abs., 87: 69924t
- 63) **H.C. NG, J.E. GUILLET**  
Macromolecules., 18, 2299 (1985)  
11, 937 (1978)
- 64) **J.P. FOUASSIER, D.J. LOUGNOT**  
A.C.S. Polymeric. Materials., Science and Engineering., 60, 6 (1989)
- 65) **M.R. SANDNER, C.L. OSBORN**  
Tetrahedron. letters., 5, 415 (1974)
- 66) **W. BAEUMER, M. KOHLER, J. OHNGEMACH**  
S.M.E. Technical Paper., Radiation. Curing, Baltimore., 43 (1986)
- 67) **S.E. WEBBER**  
New Trends in the Photochemistry of Polymers.,  
Ed by N.S. ALLEN, J.F. RABEK., 1 (1985)
- 68) **C. DAVID, M. LEMPEREUR, C. GEUSKENS**  
Eur. Polym. J., 8, 417 (1972)
- 69) **J.C. SCAIANO, J.C. SELWYN**  
Macromolecules., 14, 1729 (1981)
- 70) **J.F. KINSTLE, S.L. WATSON, JR**  
J. Radiat. Curing., 7 (1975)
- 71) **H.W. GIBSON, F.C. BAILEY, J.C.C. CHU**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 777 (1979)
- 72) **G. SANCHEZ, G. WEILL, R. KNOESEL**  
Makromol. Chem., 179, 131 (1978)
- 73) **C. CARLINI, F. CIARDELLI, D. DONATI, F. GURZONI**  
Polymer., 24, 599 (1983)
- 74) **C. CARLINI**  
British. Polym. J., 18, 236 (1986)
- 75) **F. CATALINA, C. PEINADO, E.L. MADRUGA, R. SASTRE,  
J.L. MATEO, N.S. ALLEN**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 28, 967 (1990)
- 76) **F. CATALINA, C. PEINADO, R. SASTRE, J.L. MATEO**  
J. Photochem. and. Photobiol A., Chem., 47, 365 (1989)

- 77) **J.P. FOUASSIER, D.J. LOUGNOT, G. LI BASSI, C. NICORA**  
Polym. Commun., **30**, 245 (1989)
- 78) **G. LI BASSI, G. BROGGI, L. CARDONA**  
In "Proceedings in Radcure Europe"., Munich, 3 (1987)
- 79) **K.D. AHN, K.J. IHN, I.C. KWON**  
J. Macromol. Sci., Chem., **A 24**, 355 (1986)
- 80) **L. ANGIOLINI, C. CARLINI, M. TRAMONTINI, A. ALTOMARE**  
Polymer., **31**, 212 (1990)
- 81) **L.F. FABRIZIO, S.Q.S. LIN, A.F. JACOBINE**  
Brevet. U.S, US. 4.536. 265 (1985)  
Chem. Abs., 104 : 6677p
- 82) **S.Q.S. LIN**  
Brevet. U.S. US 4.477.326 (1985)  
Chem. Abs., 102 : 25221k
- 83) **W.Y. CHIANG, S.C. CHAN**  
J. Appl. Polym. Sci., **37**, 1669 (1989)
- 84) **W.Y. CHIANG, S.C. CHAN**  
J. Appl. Polym. Sci., **41**, 2971 (1990)
- 85) **A. HAJAIEJ**  
Thèse de Doctorat., Lille (1987)
- 86) **C. EABORN, R.W. BOTT**  
Organometallic Compounds of the Group IV Elements  
A.G.M. Diarmiol., 11105 (1968)
- 87) **V. PERCEC, D. TOMAZOS**  
Macromolecules., **22**, 2062 (1989)
- 88) **G.W. GRAY, D. LACEY, G. NESTOR, M.S. WHITE**  
Makromol. Chem., Rapid. Commun., **7**, 71 (1986)
- 89) **T. INAGAKI, H.S. LEE, P.D. HALE, T.A. SKOTHEIM**  
Macromolecules., **22**, 4641 (1989)
- 90) **A. BACHRACH, A. ZILKHA**  
Eur. Polym. J., **20**, 493 (1984)
- 91) **A. HAJAIEJ, X. COQUERET, A. LABLACHE-COMBIER,  
C. LOUCHEUX**  
Makromol. Chem., **190**, 327 (1989)

- 92) **E. LEMAÎTRE, X. COQUERET, R. MERCIER,  
A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX**  
J. Appl. Polym. Sci., **33**, 2189 (1987)
- 93) **J. LAHAYE, R. LAGARDE**  
Bull. Soc. Chim. Fr., 2999 (1974)
- 94) **X. COQUERET, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX**  
Eur. Polym. J., **24**, 713 (1988)
- 95) **X. COQUERET, A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX**  
Eur. Polym. J., **24**, 1137 (1988)
- 96) **C. DECKER, A.D. JENKINS**  
Macromolecules., **18**, 1241 (1985)
- 97) **C. DECKER**  
Makromol. Chem., **180**, 2027, (1979)
- 98) **S.C. CLARKE, R.A. SHANKS**  
Polym. Photochem., **1**, 103 (1985)
- 99) **J.L. MATEO, P. BOSCH, E. VAZQUEZ, R. SASTRE**  
Makromol. Chem., **189**, 1219 (1988)
- 100) **E.A. LISSI, A. ZANOCCO**  
J. Polym., Polym. Chem. Ed., **21**, 2197 (1983)
- 101) **S.R. CLARKE, R.A. SHANKS**  
J. Macromol. Sci., Chem., **A 17**, 77 (1982)
- 102) **T. BENDAIKHA**  
Thèse de Doctorat., Mulhouse (1986)
- 103) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
Polymer Preprint, **29**, (1) (1988)
- 104) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
Makromol. Chem., **189**, 2381 (1988)
- 105) **L. FLAMIGNI, F. BARIGELETTI, P. BORTOLUS, C. CARLINI**  
Eur. Polym. J., **20**, 171, (1984)
- 106) **W. SCHNABEL**  
Makromol. Chem., **180**, 1487 (1979)
- 107) **M. KAMACHI, Y. KIKUTA, S.I. NOZAKURA**  
Polym. J., **11**, 273 (1979)



- 108) **F. WILKINSON, C.J. WILLISHER, J.L. BOURDELANDE, J. FONT, J. GREUGES**  
J. Photochem., **38**, 381 (1987)
- 109) **D.A. HOLDEN, J.E. GUILLET**  
Developments in Polymer Photochemistry-1.,  
Ed by N.S. Allen., p 27 (1980)
- 110) **S. TAZUKE, R.K. KUO, R. HAYASHI**  
Macromolecules., **21**, 1046 (1988)
- 111) **R. HAYASHI, S. TAZUKE, C.W. FRANK**  
Macromolecules., **20**, 983 (1987)
- 112) **S. TAZUKE, R.K. GUO, T. IKEDA, T. IKEDA**  
Macromolecules., **23**, 1208 (1990)
- 113) **M.R. SANDNER, C.L. OSBORN, D.J. TRECKER**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 3173 (1972)
- 114) **M.V. ENCINAS, J. GARRIDO, E.A. LISSI**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Sci., **27**, 139 (1989)
- 115) **J.L. MATEO, P. BOSCH, R. SASTRE**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Sci., **28**, 1445 (1990)
- 116) **J.G. KLOOSTERBOER, G.M.M. VAN de HEI, H.M.J. BOOTS**  
Polym. Commun., **25**, 354 (1984)
- 117) **V.V. KRONGAUZ, R.M. YOHANNAN**  
Polymer., **31**, 1130 (1990)
- 118) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
Eur. Polym. J., **26**, 393, (1990)
- 119) **T. Li**  
Polym. Bull., **24**, 397 (1990)
- 120) **U. MAHARAJ, M.A. WINNIK, B. DORS, H.J. SCHÄFER**  
Macromolecules., **12**, 905 (1979)
- 121) **I. NAITO, T. UEKI, S. TABARA, M. TOMIKI, A. KINOSCHITA**  
J. Polym. Sci., **24**, 875 (1986)
- 122) **T. LI, W.X. CAO, X.D. FENG**  
J. Macromol. Sci., **C 29**, 153 (1989)

- 123) **K. YOKOTA, H. TOMIOKA, T. ONO, F. KUNO**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **10**, 1335 (1972)
- 124) **X.T. PHAN, M.B. GRUBB**  
J. Macromol. Sci., Chem., **A 25**, 143 (1988)
- 125) **C.E. HOYLE, K.J. KIM**  
J. Appl. Polym. Sci., **33**, 2985 (1987)
- 126) **J.E. CHRISTENSEN, W.L. WOOTEN, P.J. WHITMANN**  
J. Radiation. Curing., **35** (1987)
- 127) **C.E. HOYLE, M. KEEL, K.J. KIM**  
Polymer., **29**, 18 (1988)
- 128) **G.J. JIANG, J.Y. SHIROTA, H. MIKAWA**  
Polymer. Photochem., **7**, 311 (1986)
- 129) **J.G. KLOOSTERBOER, G.M.M VAN DE HEI, R.G. GOSSINK,  
G.C.M. DORTANT**  
Polym. Commun., **25**, 322, (1984)
- 130) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **25**, 739 (1987)
- 131) **C. DECKER, K. MOUSSA**  
Eur. Polym. J., **26**, 393 (1990)
- 132) **N.J. TURRO**  
Modern Molecular Photochemistry., 1978
- 133) **F. CATALINA, F.M TERCERO, R. SASTRE, J.L. MATEO,  
N.S. ALLEN**  
J. Polym. and. Photobiol. A., Chem., **50** , 249 (1989)
- 134) **N.S. ALLEN, F. CATALINA, P.N. GREEN, W.A. GREEN**  
Eur. Polym. J., **10**, 841 (1985)
- 135) **D.J. LOUGNOT, C. TURCK, J.P. FOUASSIER**  
Macromolecules., **22**, 108 (1989)
- 136) **N.S. ALLEN, E. LAM, J.L. KOTECHA, W.A. GREEN, A. TIMMS,  
S. NAVARATNAM, B.J. PARSONS**  
J. Photochem. and. Photobiol. A., Chem., **54**, 367 (1990)
- 137) **H. TOMIOKA, Y. TAKIMOTO, M. KAWABATA, M. HARADA,  
J.P. FOUASSIER, D. RUHLMANN**  
J. Photochem. and. Photobiol. A., Chem., **53**, 359 (1990)

- 138) **J.P. FOUASSIER, P. JACQUES, D.J. LOUGNOT, T. PILOT**  
Polym. Photochem., 5, 57 (1984)
- 139) **C.E. HOYLE, M.A. TRAPP, C.H. CHANG, D.D. LATHAM,  
K.W. McLAUGLIN**  
Macromolecules., 22, 3866 (1989)
- 140) **J.P. FOUASSIER, D.J. LOUGNOT, A. PAYERUE, F. WIEDER**  
Chem. Phys. Lett., 135, 30 (1987)
- 141) **W. SCHNABEL**  
Makromol. Chem., 180, 1487 (1979)
- 142) **J.A. SEMLYEN**  
Adv. Polym. Sci., 21, 43 (1976)
- 143) **A.J. DURBETAKIS**  
Anal. Chem., 28, 2000 (1956)
- 144) **J.R. CURTIS, P.E. HEATON**  
Brevet Européen., 0 079 119 (1983)
- 145) **A.L. TERNAY, J.S. HARWOOD**  
J. Heterocyclic. Chem., 23, 1879 (1986)

