

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

JEAN-DOMINIQUE TURGIS

ETUDE DE LA REACTIVITE
DE (CO)POLYMERES ACRYLIQUES
SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS

Soutenu le 22 novembre 1996 devant la commission d'examen.

Membres du jury (liste provisoire):

Ch. Decker
J.-P. Vairon
J.-F. Pierson
Ch. Vergé
A. Chapiro
A. Lablache-Combier
C. Loucheux
X. Coqueret

rapporteur
rapporteur
examinateur
examinateur
examinateur
examinateur
examinateur

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire - UA C.N.R.S. 351 - Université de Lille 1



CONFIDENTIEL

Table des matières

CONFIDENTIEL

Table des matières	5
Remerciements	11
Motivations et plan de l'étude	13

A.- Analyse Bibliographique

RAYONNEMENT IONISANT ET POLYMÈRES	22
4.1 DÉFINITIONS ET PARAMÈTRES D'IRRADIATION	22
4.1.1 Dose absorbée	22
4.1.2 Débit de dose	22
4.1.3 «valeur G»	23
4.1.4 Profondeur de pénétration	24
4.2 INTERACTION RAYONNEMENT - POLYMÈRES	26
4.2.1 Excitation et ionisation de la matière	26
4.2.2 Création de centres actifs - transferts d'énergie	27
4.2.3 Réactions chimiques induites	28
4.2.4 Dose de gel	29
4.2.5 Comportement général des polymères	29
4.2.6 Comportements possibles d'un copolymère	33
4.3 RÉACTIONS DANS LES POLYMÈRES ACRYLIQUES	34
4.3.1 Propriétés des copolymères acryliques	35
4.3.2 Irradiation des polyméthacrylates	37
4.3.3 Irradiation des polyacrylates	42
4.3.4 Exploitation de brevets	44
4.3.5 Perspectives	47
4.4 THÉORIE DE LA RÉTICULATION DES POLYMÈRES	47
4.4.1 Fonctions de distribution de masses moléculaires usuelles	49

4.4.2 Dégradation pure	50
4.4.3 Réticulation pure	55
4.4.4 Réticulation et dégradation simultanées	60
4.5 THÉORIE DE LA RÉTICULATION DES COPOLYMÈRES	65
4.5.1 Présentation	65
4.5.2 Cas particulier des copolymères acryliques fonctionnalisés	67
4.5.3 Cas des copolymères acryliques - méthacryliques	68
4.6 L'APPROXIMATION DE CHARLESBY-PINNER	75
4.6.1 Présentation	75
4.6.2 Application	75
4.6.3 Procédure expérimentale optimale	77
4.7 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES CHANGEMENTS STRUCTURELS	78
4.7.1 Détermination des valeurs G par mesure de masses moléculaires	78
4.7.2 Détermination des valeurs G par mesure de fractions de gel	84

5.1 COPOLYMÉRISATION EN SOLUTION	86
5.1.1 Equations de la copolymérisation	86
5.1.2 Traitement cinétique simplifié	87
5.2 SYNTHÈSES DE LATEX ET OBTENTION DE FILMS	89
5.2.1 Des revêtements sans solvant	89
5.2.2 Polymérisation en émulsion	91
5.2.3 Mécanismes de formation de films issus de latex	93
5.3 MODIFICATIONS CHIMIQUES PAR TRANSESTÉRIFICATION	94
5.3.1 Généralités	95
5.3.2 Catalyseurs	96
5.3.3 Utilisation de tamis moléculaire	99
5.3.4 Effets de solvant	100
5.3.5 Formation de monomères acryliques	100
5.3.6 Transestérifications sur polymères acryliques	100
5.3.7 Stratégies de synthèse envisageables	103
5.3.8 Conclusions	103

B.- Synthèse de (co)polymères acryliques 107

8.1 SYNTHÈSE DES HOMOPOLYMÈRES	110
--------------------------------	-----

8.2 SUIVI DE LA COPOLYMÉRISATION	113
8.3 CARACTÉRISATION PAR ^1H RMN	117
8.3.1 Pureté	117
8.3.2 Distribution de séquences	118
8.3.3 Calculs de composition	119
8.4 CARACTÉRISATION PAR IRTF	119
8.5 RÉSULTATS DE SYNTHÈSE	121
8.6 DISCUSSION	124

9.1 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	126
9.2 RÉCAPITULATIF DES SYNTHÈSES	127
9.3 ASPECTS CINÉTIQUES DE LA TRANSESTÉRIFICATION	128
9.3.1 Utilisation de tamis moléculaire	129
9.3.2 Cas particuliers	129
9.3.3 Les autres alcools primaires	133
9.4 ASPECTS MICROSTRUCTURAUX	135
9.4.1 Transestérification par le 2-phénoxyéthanol	135
9.4.2 Transestérification par le DCPOE	137
9.5 DISCUSSION	139
9.5.1 Aspects cinétiques	139
9.5.2 Aspects microstructuraux	142

C.- Irradiation de poly(méth)acrylates 149

12.1 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	151
12.2 DÉFINITIONS	152
12.2.1 Réactivité	152
12.2.2 Réactivité intrinsèque	152
12.2.3 Sensibilité	152
12.2.4 Sensibilité intrinsèque	153
12.3 CONDITIONS D'IRRADIATION ET D'ANALYSE	153

13.1	COMPORTEMENT DES HOMOPOLYMÈRES	155
13.1.1	Le poly(méthacrylate de méthyle - PMMA)	155
13.1.2	Le poly(acrylate de butyle) - PABu	157
13.2	ANALYSE DE LA RÉACTIVITÉ DES COPOLYMÈRES PAR LES DOSES DE GEL	159
13.2.1	Présentation des résultats	160
13.2.2	Effet de la masse moléculaire initiale sur la sensibilité	162
13.3	ANALYSE DE LA RÉACTIVITÉ DES COPOLYMÈRES PAR LES FRACTIONS DE GEL	163
13.3.1	Présentation des résultats	164
13.3.2	Discussion	166
13.4	ANALYSE DE LA RÉACTIVITÉ DES COPOLYMÈRES PAR LES MASSES MOLÉCULAIRES	172
13.4.1	Introduction	172
13.4.2	Visualisation des évolutions sur deux exemples	172
13.4.3	Interprétation quantitative des résultats ?	175

14.1	INTRODUCTION	178
14.2	ANALYSE PAR LES FRACTIONS DE GEL	179
14.2.1	Copolymères ABu - Acrylate de 2-Ethylhexyle	179
14.2.2	Copolymères ABu - DCPOEA	181
14.2.3	Copolymères ABu - Acrylate d'Allyle	183
14.2.4	Copolymère ABu - Acrylate de 2-(méthylthio)éthyle	184
14.2.5	Copolymère ABu - Acrylate de 2-Chloroéthyle	185
14.3	ANALYSE PAR LES DOSES DE GEL	186
14.4	DISCUSSION	188

15.1	LIANTS POUR PEINTURES LATEX	192
15.1.1	Sélection du monomère « dur »	193
15.1.2	Influence des additifs de synthèse	195
15.1.3	Fonctionnalisation par des groupements réactifs	200
15.1.4	Tenue au vieillissement des latex	205
15.2	POLYMÉTHACRYLATES RENFORCÉS PAR RÉTICULATION	206

Conclusion et perspectives	211
Annexes	217

17.1 SYNTHÈSES	219
17.1.1 Copolymérisation en solution	219
17.1.2 Copolymérisation en émulsion	220
17.1.3 Transestérification	222
17.2 CARACTÉRISATIONS	224
17.2.1 Chromatographie par perméation de gel	224
17.2.2 Suivi de synthèse par HPLC	226
17.2.3 Mesures de fraction de gel	227
17.2.4 Résonance magnétique nucléaire	229
17.3 BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE	230
17.3.1 Manipulation standard	230
17.3.2 Détermination de la dose de gel	231
<hr/>	
18.1 ETUDES MICROSTRUCTURALES SUR LA TRANSESTÉRIFICATION	233
18.1.1 Structure du DCPOE	233
18.1.2 Détection des associations moléculaires titanate - DCPOE en solution	236
18.1.3 Détermination des enchaînements dans un copolymère ABu : DCPOEA 57:43	238
18.2 COMPORTEMENTS COMPLEXES DE COPOLYMÈRES, RÉVÉLÉS PAR UNE ANALYSE DE CHARLESBY-PINNER	242
18.2.1 Cas A : le système obéit à la relation	243
18.2.2 Cas B : le polymère n'obéit pas à la relation	247
<hr/>	
<hr/>	

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à rendre à Xavier Coqueret, Directeur du Laboratoire, un vibrant hommage pour son aide, son intérêt et sa disponibilité. Qu'il soit assuré que la place me manque ici pour lui exprimer toute ma gratitude.

En second lieu, je tiens à renouveler ma reconnaissance à M. Lablache-Combiér, Directeur de l'Ecole de Chimie de Lille, qui, lui aussi, m'a témoigné une confiance dont j'ai essayé de me montrer digne. Qu'il soit assuré que je n'oublierai jamais son geste.

Je suis également reconnaissant au Pr. Claude Loucheux de m'avoir accueilli dans son Laboratoire, orienté vers des sujets passionnants, qui m'ont permis d'être choisi par ELF ATOCHEM pour effectuer cette thèse.

Je souhaite exprimer à cette occasion mes sentiments respectueux à J. Bednarick et J.-C. Robinet de la société ATOCHEM, qui ont été à l'origine de ce travail, à J.-F. Pierson qui l'a repris avec intérêt, de même qu'à Christophe Vergé, Ingénieur de Recherches au CERDATO, qui l'a supervisé.

Je tiens à exprimer ici une pensée affectueuse à mes plus proches victimes, qui ont supporté ma présence dans leur bureau et qui ont été mes boucs émissaires favoris pendant quatre ans : Frédéric Cazaux, Maître de Conférences (l'homme aux mille surnoms) ; le Docteur Ulrich Maschke, Chargé de Recherche au CNRS, avec qui j'ai travaillé (parfois très tard) dans une excellente ambiance et une estime partagée et le Pr. Lan Tighzert qui a eu la chance d'arriver il y a (trop) peu de temps.

Merci également à Messieurs Ch. Decker et J.-P. Vairon qui ont accepté de juger ce document.

Enfin, et parce qu'il ne faut oublier personne, je me remercie pour l'ambiance qu'avec les très nombreux étudiants qui sont passés (et repassés pour certains), nous avons eu la chance de pouvoir entretenir durant ces années de travail en commun, avec une pensée particulière pour (dans le désordre) Michel, Maryse, Karine, Pierre, Claude, Léna, Marie-Christine, Grégorio, Bernard, Colette, Hugues, Cacahuète (elle se reconnaîtra) et Brigitte.

J'aurais pour terminer une pensée affectueuse pour Anne-Marie, Nadine, Jean-Paul, Joëlle et Michelle Delporte sans qui le labo ne serait pas le Labo.

Ce manuscrit comporte trois chapitres désignés par les lettres A à C, suivis d'Annexes. Les titres sont numérotés indépendamment du chapitre auquel ils appartiennent.

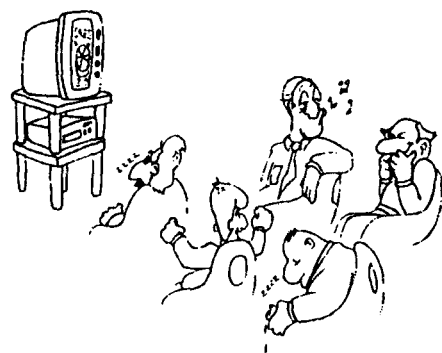
Les Annexes incluent la liste des références bibliographiques, les notations mathématiques et les abréviations de composés chimiques utilisées et le détail d'études complémentaires dont seules les conclusions sont reprises dans le corps du texte.

Les schémas, figures et tableaux sont numérotés en ordre croissant du début à la fin du document, indépendamment de leur appartenance à un chapitre particulier.

Les numéros d'équations sont indiqués entre parenthèses, les numéros de références bibliographiques en italique entre crochets.

Pour des raisons pratiques de frappe, le séparateur décimal est un point plutôt qu'une virgule.

Motivations et plan de l'étude



1 *Bombardement électronique*

Depuis près de cinquante ans maintenant, les interactions entre les rayonnements de toutes sortes et les polymères ont reçu une attention croissante, tant académique qu'industrielle. Avec l'apparition il y a trente ans d'appareillages industriels spécifiquement conçus pour délivrer un rayonnement bien contrôlé (rayons γ , ultraviolets, micro-ondes, faisceaux de particules et d'ions, faisceaux d'électrons), les applications ont connu un développement très important. L'objectif majeur guidant le développement de ces techniques radiatives est l'obtention ou l'amélioration de propriétés d'usage inaccessibles par les méthodes conventionnelles.

Les domaines d'activité qui exploitent plus particulièrement les faisceaux d'électrons accélérés (traditionnellement notés EB) sont nombreux. On distingue trois grandes classes, selon que les matériaux utilisés sont synthétisés ou préparés par des procédés radiatifs (développement très rapide) ; utilisés dans des applications radiatives (développement continu) ; ou les deux (faible tonnage, forte valeur ajoutée).

Le facteur principal conditionnant les applications du bombardement électronique est l'énergie que l'accélérateur est capable de communiquer aux électrons. Plus cette énergie est élevée, plus grande est l'épaisseur de matière pouvant être traitée. L'autre facteur primordial est la dose de radiations (l'énergie par unité de masse) absorbée par l'échantillon. Les plages usuelles de doses utilisées dans des applications industrielles sont reportées dans la figure ci-dessous.

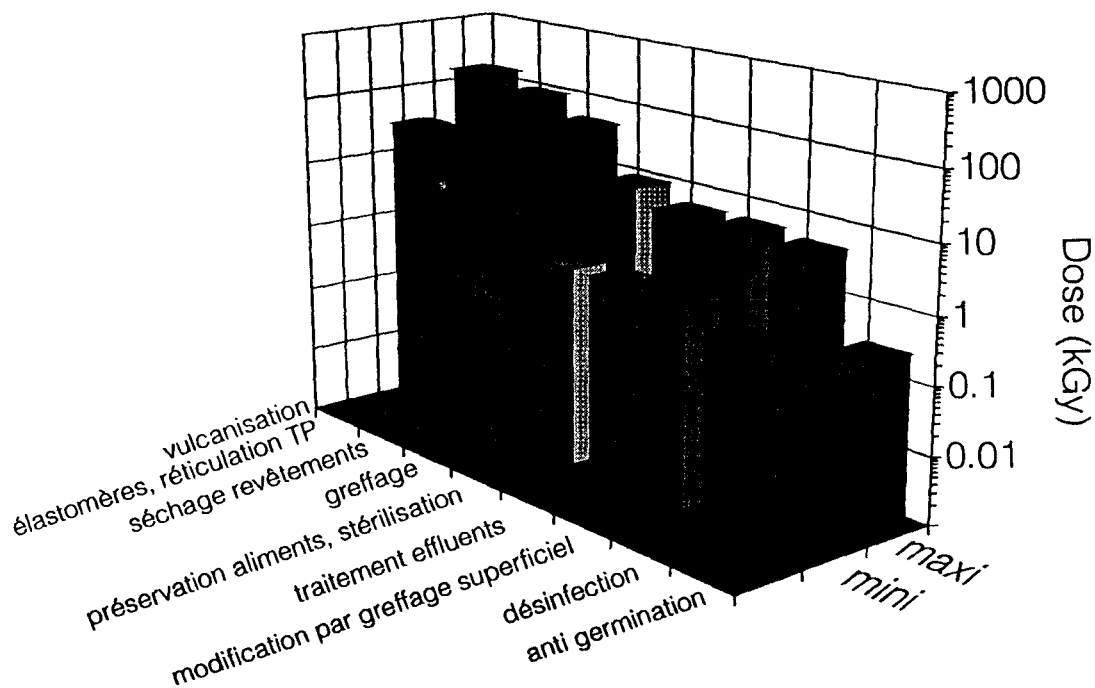


Figure 1 Plages de dose usuelles pour les applications courantes du bombardement électronique.

Le laboratoire est équipé d'un accélérateur d'électrons modèle « CB150 Electrocurtain » conçu par Energy Sciences et délivrant un rideau d'électrons accélérés à 175 kV. Il est capable de traiter de façon uniforme des épaisseurs de matériau de l'ordre de 100 µm. Le procédé d'irradiation d'un film par cet accélérateur est présenté ci-dessous.

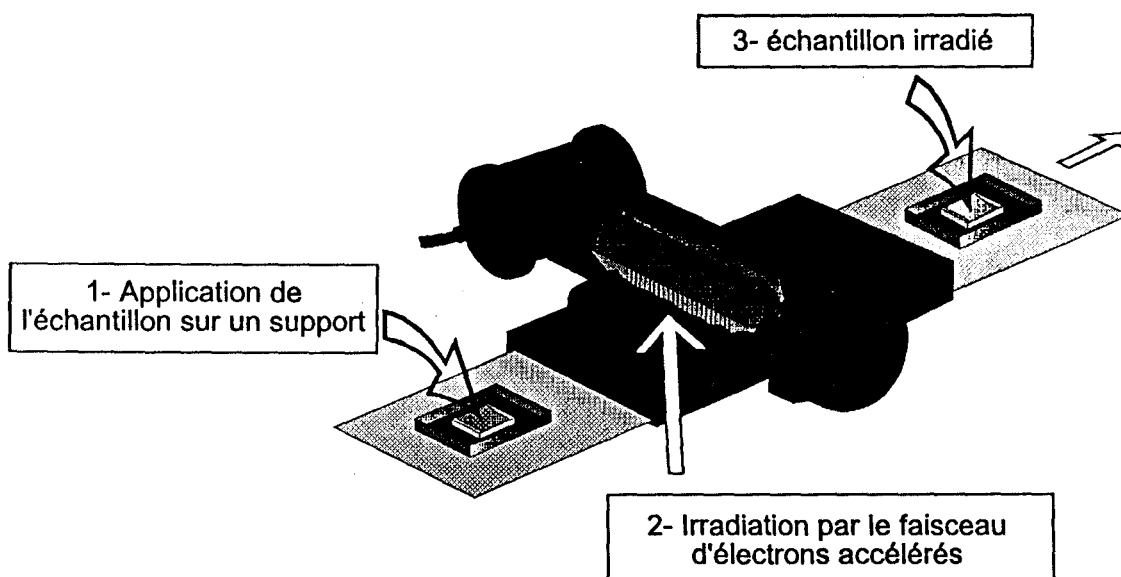


Schéma 1 Irradiation d'un film par le CB150 Electrocurtain

Les applications accessibles grâce à cet appareil concernent donc

essentiellement le secteur des films minces, de l'ordre de la centaine de microns d'épaisseur. Les doses d'usage rencontrées alors sont variables d'une application à l'autre, mais se situent généralement entre 20 et 200 kGy.

Dans cette catégorie d'applications, on trouve les membranes, les films d'emballage et tous les types de revêtements (adhésifs, encres, peintures, vernis, émaux...) sur substrat plan (panneaux de bois, carton, papier, verre, plastique, métaux...).

2 Objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail est d'explorer le comportement sous bombardement électronique de (co)polymères acryliques et méthacryliques de compositions variées. Compte tenu de la grande variété des produits de spécialité et des matériaux à base de polymères acryliques, la connaissance et la maîtrise de la réactivité sous faisceau d'électrons de ces enchaînements macromoléculaires est un objectif qui intéresse de nombreux secteurs de l'industrie chimique de pointe.

Au premier chef, la production de peintures acryliques base à l'eau possédant des propriétés améliorées est un des axes de développement prioritaire d'ATOCHEM. Le liant de ces peintures « au latex » est traditionnellement constitué par un ou des copolymères acryliques, méthacryliques et vinyliques. Une application immédiate de cette étude sera donc le développement de liants pour peintures au latex spécifiquement conçus pour posséder une grande aptitude à la réticulation par des rayonnements ionisants.

Mais les résultats de ce travail pourraient être transposés à d'autres applications industrielles des polyacrylates, comme les adhésifs, le traitement superficiel ou en masse des verres organiques, la microélectronique, les bétons organiques, etc...

3 Plan de l'étude

Pour mener à bien cet objectif, l'étude s'articulera autour de deux axes :

□ étude de copolymères acryliques et méthacryliques.

La synthèse sur mesure de polymères aux caractéristiques bien choisies permettra de définir précisément l'influence de chaque paramètre sur la sensibilité au bombardement électronique : la nature des fonctions chimiques, leur concentration et la masse moléculaire des chaînes.

□ étude de latex acryliques.

Les copolymères étudiés pourront servir de modèles pour permettre d'expliquer les comportements sous faisceau d'électrons de systèmes plus complexes comme des latex acryliques. Pour ce type d'applications, nous préciserons alors l'influence sur la réactivité du processus de génération des films (filmification par coalescence ou évaporation d'un solvant organique) et de la présence des additifs de synthèse.

Pour des raisons de clarté, la présentation des résultats de cette étude est subdivisée en deux domaines : synthèses et irradiations.

Après un premier chapitre consacré à l'exploitation de la littérature dans laquelle ce travail prend ses racines (chapitre A), l'ensemble des travaux de synthèse est exposé dans le chapitre B. Le chapitre C est consacré au comportement des systèmes étudiés sous faisceau d'électrons.

L'ensemble des modes opératoires est réuni en première partie des Annexes. Celles-ci contiennent également le développement complet de certains aspects de l'étude dont le texte principal, pour des raisons de clarté, ne donne que les conclusions.

A.- Analyse Bibliographique



Dans cette partie, nous allons préciser de quelle façon un rayonnement ionisant (§4) provoque des transformations chimiques dans les polymères en général, et dans les polyacrylates en particulier (§4.3). Nous présenterons les outils d'analyse théoriques en vigueur (§4.4) qui modélisent les comportements observés, en insistant sur les apports pratiques de ces théories. Nous présenterons ensuite la théorie de la réticulation des copolymères (§4.5) ainsi que certains développements personnels pouvant décrire le comportement de nos systèmes. Nous avons présenté le modèle simplifié de Charlesby-Pinner, que nous avons largement exploité, dans le paragraphe suivant (§4.6 page 75).

Les modifications de structure induites dans les polymères sont mesurées par un certain nombre de techniques expérimentales sur lesquelles nous ferons le point dans le paragraphe 4.7, page 78.

Notre étude nécessitant la synthèse de modèles aux propriétés bien maîtrisées, le paragraphe 5 (page 86) présente les bases bibliographiques ou théoriques des trois voies de synthèse que nous avons utilisées : copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion, et modification chimique.

Enfin, nous concluons sur les enseignements de cette analyse bibliographique, concernant les systèmes chimiques retenus et les moyens expérimentaux mis en oeuvre.

4 Rayonnement ionisant et polymères

Pour décrire l'interaction rayonnement - matière, un certain nombre de paramètres ont été définis. Ils sont présentés dans le premier paragraphe.

L'interaction d'un rayonnement ionisant avec la matière peut être subdivisée en trois phases : dépôt d'énergie dans le matériau, migration d'énergie et formation de centres actifs, évolution des centres actifs et réactions chimiques. La description de ces événements fait l'objet du reste de ce chapitre.

4.1 Définitions et paramètres d'irradiation

4.1.1 Dose absorbée

C'est la quantité d'énergie déposée dans la matière par unité de masse. L'unité S.I. de dose absorbée est le Gray (1Gy = 1 J/kg), mais pour des raisons de commodité, le kilogray (kGy) ou le mégarad (Mrad) sont utilisés. 1 kGy vaut 1 J/g (6.242 10¹⁸ eV/g); 1 Mrad vaut 10 kGy.

L'accélérateur d'électrons dont nous sommes équipés délivre des doses comprises entre 0.6 et 200 kGy (0.06 et 20 Mrad) en une seule passe. La dose peut être ajustée par modulation du courant I émis par la cathode et/ou par la vitesse V de défilement de l'échantillon sous le faisceau :

$$D = k \frac{I}{cV} \quad (1)$$

Avec des valeurs de k=618 et c=0.205, la dose D est en kGy, la vitesse de défilement V en ft.min⁻¹ et le courant émis I en mA.

4.1.2 Débit de dose

Aussi appelé parfois vitesse de dose (*dose rate*), c'est la dose absorbée par unité de temps. La vitesse à laquelle les centres actifs sont créés dans la matière peut avoir une influence déterminante sur leur évolution. Dans le cas d'une polymérisation amorcée par rayonnement électronique (haut débit de dose), une

grande quantité de centres actifs sont générés. De ce fait, un grand nombre de chaînes sont amorcées et les longueurs de chaîne cinétique sont courtes [1].

Un faisceau de rayons γ conduit typiquement à de faibles débits de dose (10 kGy par heure), les électrons accélérés par le CB150 peuvent permettre de grands débits de dose, typiquement entre 10 et 400 kGys⁻¹.

4.1.3 «valeur G»

La valeur G est définie comme le nombre d'événements donnés survenus pour 100 eV d'énergie absorbée par le matériau [1]. Cette valeur est à comparer au rendement quantique utilisé en photochimie. On parle de G(réaction), G(gaz), etc... G(x) et G(s) désignent respectivement le nombre de ponts de réticulation et le nombre de scissions produits par 100 eV absorbés.

On peut utiliser le ratio G(s)/G(x) ou la différence G(s)-G(x) pour quantifier la tendance absolue d'un matériau à réticuler (ou à dégrader).

A partir des valeurs G, on peut calculer quelques grandeurs utiles :

degré ou taux de scission : nombre de scissions par chaîne de masse moyenne en nombre \overline{M}_n à une dose D (en kGy)	$\tau = \frac{G(s) \overline{M}_n D}{9.65 \cdot 10^6}$
degré ou taux de réticulation : nombre de ponts de réticulation par chaîne de masse moyenne en nombre \overline{M}_n à une dose D (en kGy)	$\chi = \frac{G(x) \overline{M}_n D}{9.65 \cdot 10^6}$
énergie nécessaire pour provoquer une scission	$E_d = 100/G(s)$
énergie nécessaire pour créer une unité réticulée (un noeud, qui vaut 1/2 pont de réticulation)	$E_c = 50/G(x)$

Ainsi, une dose de 100 kGy appliquée dans l'air, à un PMMA (G(s) \approx 1) de masse moyenne en nombre 100000, provoque environ 1 scission par chaîne, se traduisant en moyenne par une division par deux de la masse moléculaire initiale.

On peut noter que la quantité d'espèces générées par irradiation est assez faible, puisque 1 Mrad (10 kGy) de dose absorbée par mole d'un matériau de densité unité produit environ 1 mmol d'une espèce formée avec un rendement G=1.

Un polymère est dit « réactif » quand une grande quantité d'espèces et de réactions sont engendrées par 100 eV d'énergie absorbée.

4.1.4 Profondeur de pénétration

La tension d'accélération définit l'énergie des électrons incidents. Des électrons accélérés à 175 kV ont une énergie initiale de 175 keV.

La valeur élémentaire de l'énergie (dE) déposée à une profondeur donnée z sur un trajet élémentaire dz suivant l'axe du faisceau incident dépend de la tension d'accélération. Elle peut être représentée par un polynôme de degré trois dont les coefficients dépendent des atomes constituant la matière [2]. L'énergie totale reçue par le film est l'intégrale de cette fonction sur la profondeur maximale atteinte (profondeur dite de Grün). Quelques courbes sont décrites sur la Figure 2.

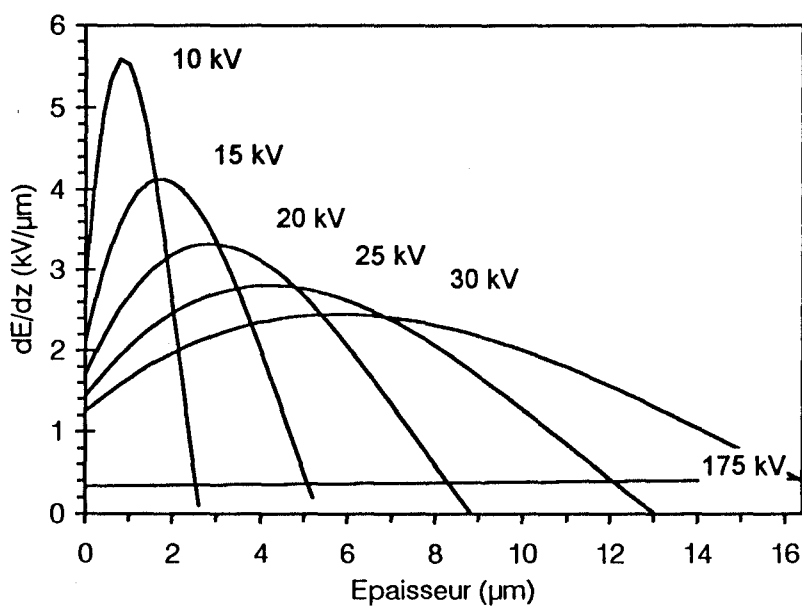


Figure 2 Efficacité de dépôt de l'énergie des électrons incidents pour un matériau organique de densité 1 en fonction de la profondeur.

L'optimum d'efficacité de dépôt $\left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)_{\max}$ est atteint à $z=0.4R_g$ où R_g est la profondeur de Grün, c'est à dire la profondeur à laquelle l'énergie déposée est nulle (ex: 9μm pour 20kV). Pour une tension d'accélération de 175 kV, caractéristique de l'accélérateur d'électrons dont nous sommes équipés, le dépôt d'énergie suit une courbe de forme similaire sur une échelle de profondeur plus

étendue, avec $R_g=300 \mu\text{m}$. Sur une épaisseur de $100 \mu\text{m}$, le dépôt énergétique total représente 30 à 40% de l'énergie du faisceau incident. Le dépôt peut y être considéré uniforme dans la profondeur. En pratique, la profondeur limite des films traités est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$.

La quantité moyenne d'énergie perdue par une particule chargée par unité de longueur de chemin réellement parcouru dans un milieu définit le pouvoir d'arrêt S de la matière. Divisé par la densité du matériau, on parle de pouvoir d'arrêt massique S_m . S_m est approximativement proportionnel à la densité électronique du milieu (au nombre d'électrons par gramme). Par extension, on admet généralement que la pénétration d'un rayonnement ionisant dans la matière est inversement proportionnelle à sa densité. Par exemple, S de l'eau pour des électrons de 10 keV est de $2.2 \text{ keV}/\mu\text{m}$ ce qui signifie qu'il faut une couche d'eau de $5 \mu\text{m}$ environ pour stopper ces électrons.

Une façon d'accroître la quantité d'énergie absorbée peut donc être d'introduire des atomes lourds (à forte densité électronique) dans le matériau (éléments à forte section efficace). Pacansky [3] a décrit une méthode pour mesurer aisément la section efficace globale d'un matériau polymère, dont la description sort du cadre de cet exposé. Notons qu'une grande section efficace peut être un indice d'une grande réactivité (si la conversion de l'énergie captée en espèces actives est favorable).

Un phénomène de réflexion des électrons rapides peut être observé, notamment sur les substrats métalliques. Les électrons retraversent alors le film, y déposant à nouveau de l'énergie. L'influence de ce phénomène de *backscattering* sur l'extension des réactions dans les polymères n'a pas été quantitativement décrit à notre connaissance. Cet effet peut également être mis à profit pour accroître la quantité totale d'énergie déposée dans un film polymère.

4.2 Interaction rayonnement - polymères

4.2.1 Excitation et ionisation de la matière

Le passage d'un électron rapide près d'un atome ou d'une molécule leur communique une impulsion électrique qui provoque leur excitation ou leur ionisation. Le traitement par la mécanique quantique du phénomène indique que les activations les plus nombreuses concernent les électrons de valence à des énergies variant de 10 à 50 eV, les potentiels d'ionisation étant en général de l'ordre de 10-20 eV. De plus, les dépôts d'énergie ne sont pas sélectifs. Quelle que soit leur nature, tous les atomes présents dans le matériau reçoivent une quantité d'énergie proportionnelle à leur fraction massique.

L'absorption d'une énergie supérieure à 20 eV provoque souvent l'excitation ou l'ionisation de plusieurs molécules successivement. Par exemple, lors d'une absorption de 40 eV, un électron est réémis (e^- Auger), qui emporte une grande partie de l'énergie initialement communiquée à l'atome ou à la molécule. Bien que n'ayant pas suffisamment d'énergie pour échapper à son contre-ion, cet électron peut à son tour exciter ou ioniser des molécules autour de lui. En définitive, on a une cascade d'ionisations le long du trajet de l'électron énergétique incident.

En phase condensée, le long du trajet de l'électron rapide, la plupart des dépôts d'énergie sont dispersés et il y a parfois production de centres excités par « grappes » d'un diamètre typique d'une centaine de nanomètres. Ces grappes sont assez éloignées les unes des autres. Elles contiennent en moyenne deux à trois espèces excitées [4]. Les dépôts deviennent de plus en plus proches quand l'énergie de l'électron incident baisse.

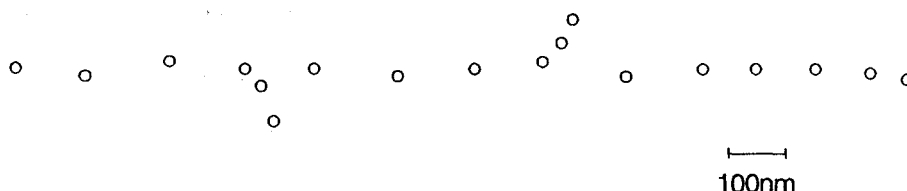


Schéma 2 Dépôts d'énergie dans la matière le long du trajet d'un électron rapide.

Les électrons dissipent donc leur énergie essentiellement par chocs inélastiques avec les atomes et liaisons du milieu. En fin de parcours, lorsque leur

énergie avoisine les 0.03 eV (énergie d'agitation thermique), ils accroissent la température du milieu. Ils peuvent être finalement piégés dans la matière, réagir avec des groupements électrophiles (par exemple un carbonyle) ou être capturés par les cations créés plus tôt.

La création d'espèces ioniques se traduit par l'apparition d'une conductivité électrique qui s'atténue lentement, parfois dans les quelques mois suivant l'irradiation.

4.2.2 Création de centres actifs - transferts d'énergie

Dans des temps de l'ordre de 10^{-14} s après le passage de la particule énergétique, les molécules super-excitées se sont relaxées ou dissociées. A 10^{-13} s, les électrons ont été thermalisés et quelques réactions intra-grappe se sont produites (recombinaisons ioniques...). Ces réactions sont terminées dans les 10^{-8} - 10^{-7} s et les espèces radicalaires produites ont commencé à diffuser dans le milieu.

Sur l'ensemble des sites excités créés sur le passage de l'électron rapide (radicaux cations, états super-excités, singulets) et de ceux créés par les électrons lents (radicaux anions), seuls certains seront la source de réactions chimiques. On constate dans certains cas que les espèces actives sont les mêmes que lors d'une activation photochimique, ce qui confère un grand rôle aux phénomènes de transfert d'énergie intra- et intermoléculaires [5]. Ainsi, dans l'exemple de la polymérisation réticulante du TPGDA (TriPropylène Glycol Diacrylate) [6] sous EB, seule la fonction acrylique est rendue responsable de l'amorçage. Les centres actifs créés le long de la chaîne tripropylène glycol jouent un rôle mineur dans l'amorçage de la polymérisation. Ils peuvent néanmoins influencer par la suite les réactions de transfert et de terminaison.

Grâce à ces migrations et transferts d'énergie, la présence de sites « pièges » dans un polymère peut permettre de concentrer l'énergie déposée en certains endroits et en désactiver d'autres.

Il est essentiel de préciser que même le rayonnement UV lointain ne produit pas les mêmes effets dans les polymères que les radiations ionisantes. Les niveaux d'énergie mis en jeu peuvent être différents, les mécanismes de création d'espèces

actives ne sont pas comparables [2]. C'est pourquoi dans le domaine d'études qui nous intéresse, les travaux concernant la réticulation photochimique d'un polymère amorcée par une espèce photosensible ne peuvent être transposées simplement aux radiations X, γ et EB.

4.2.3 Réactions chimiques induites

Les réactions découlant de la création des centres actifs dépendent donc essentiellement du milieu chimique environnant, notamment de la présence de molécules susceptibles de polymériser. C'est ainsi que l'on a accès à trois types principaux de réactions :

- polymérisation réticulante de monomères et prépolymères liquides comportant des fonctions réactives (l'EB s'apparente alors aux UV) [7].
- polymérisation / greffage lorsque des monomères sont présents dans la structure polymère irradiée [8];
- réticulation / dégradation, lors de l'irradiation de polymères préformés (l'EB s'apparente alors aux rayons X et γ) [1,9,10] ;

La réticulation est définie par la création d'un pontage entre deux chaînes différentes, se traduisant par un accroissement de la masse moléculaire. On distingue deux types de ponts de réticulation :

- en « H » quand les deux unités pontantes sont au coeur de chaque chaîne.
- en « Y » quand une des deux unités est à l'extrémité d'une chaîne.

La dégradation est définie par la scission de la chaîne principale du polymère et se traduit par une diminution de la masse moléculaire.

L'oxygène moléculaire (triplet dans son état fondamental) interagit avec les espèces radicalaires créées pour favoriser, en général, la dégradation du polymère, soit immédiatement, soit ultérieurement (en favorisant la photo-oxydation).

Le PTFE, de même que les polyacétylènes [11], se dégradent s'ils sont irradiés en présence d'oxygène alors qu'ils réticulent sous atmosphère inerte.

L'addition d'un oxygène sur un macroradical engendre en effet un radical peroxyde, qui possède une grande durée de vie. Par capture ou arrachement

d'hydrogène, un groupe hydroperoxyde est créé et une photo-oxydation ultérieure en chaîne peut être amorcée, accélérant la dégradation du matériau [12].

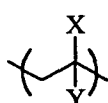
4.2.4 Dose de gel

Quand le système réticule, la masse moléculaire moyenne peut augmenter jusqu'à devenir théoriquement infinie à un certain point : le point de gel. La dose à laquelle intervient cet effet est la dose de gel.

Dans un échantillon macroscopique d'un polymère polymoléculaire traité par radiation, quand la taille de certaines molécules devient trop importante pour rester soluble dans un solvant des chaînes linéaires. Ces molécules précipitent sous forme d'un gel et ce gel ne représente qu'une petite fraction de la quantité totale de matière. La dose à laquelle apparaît cette fraction de gel est donc appelée la dose de gel. Si de l'énergie continue à être apportée au système, la fraction gélifiée augmente et sa mesure est un des moyens de quantifier les changements induits par le rayonnement, comme nous le verrons par la suite.

4.2.5 Comportement général des polymères

4.2.5.1 CLASSEMENT DES HOMOPOLYMERES



Les polymères vinyliques ($X=H$, $Y\neq H$), largement utilisés en tant que matériaux thermoplastiques, tels le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène ou les polyacrylates, montrent en général un accroissement de leurs propriétés mécaniques par irradiation, suite à la formation d'un réseau tridimensionnel. A l'inverse, les polymères de type vinylidène ($X=CH_3$, $Y\neq H$) comme le polyisobutylène, le poly(α -méthyl styrène), les polyméthacrylates et le polychlorure de vinylidène ($X=Y=Cl$) se dégradent sous irradiation de haute énergie [46].

Pour chaque polymère, les deux phénomènes sont souvent concurrents.

Quelques exemples de comportement de polymères classiques sont reportés dans le Tableau 1, classés par réactivité décroissante.

Polymère	Tend à	G(X)*	G(S)*
polybutadiène	X	3.8	
polyéthylène	X	3.0	0.9
poly(chlorure de vinyle)	X	2.15	
poly(acrylate de n-butyle)	X	0.63	0.18
polypropylène	X	0.6**	1.1**
poly(acrylate de méthyle)	X	0.55	0.18
poly(oxyde de propylène)	X	0.15	0.22
polystyrène	X	0.045	<0.018
poly(méthacrylate de méthyle)	S		1.22-3.5
poly(méthacrylate de n-butyle)	S		2.7

Tableau 1 Comportements de quelques polymères [46],

X = réticule, S = dégrade

* irradiations sous vide ou atmosphère inerte et à température ambiante

** dépend de la tacticité et de la cristallinité

On peut remarquer les très faibles valeurs de réactivité pour le polystyrène. En fait, le cycle aromatique directement relié à la chaîne principale sert de piège et inhibe les transferts d'énergie. C'est un effet dit «d'éponge» (voir §4.2.6).

Une étude énergétique précise peut être consultée [13] pour une information détaillée sur le lien entre les comportements observés (réticulation ou dégradation) et la nature de X ou Y dans les polymères vinyliques en général.

La prédominance de la réticulation ou de la dégradation est intimement liée à la structure chimique initiale des macromolécules. Les modifications chimiques induites par de faibles doses d'irradiation font en effet parfois basculer le comportement d'un polymère de dégradant à réticulant [41] et vice versa [19]. Un certain nombre d'autres paramètres physico-chimiques sont déterminants ; parmi eux, la masse moléculaire, la température et la présence de contaminants.

4.2.5.2 EFFETS DE MASSE MOLECULAIRE

4.2.5.2.1 Sur la dose de gel

Dans un polymère isomoléculaire subissant une réticulation pure, un seul pontage par chaîne, soit 2 unités pontantes (noeuds), sont nécessaires pour obtenir la formation d'un gel insoluble.

D'autre part le nombre de molécules dans une quantité de matière donnée vaut $\frac{1}{M_n}$ (où \overline{M}_n est la masse en nombre).

A une dose D, un certain taux de réticulation χ (défini par le nombre de

noeuds N^* sur le nombre total d'unités N) est atteint. Comme N^* est distribué sur $\frac{1}{M_n}$ molécules, le nombre de noeuds de réticulation par molécule croît quand $\frac{1}{M_n}$ décroît. Pour une réticulation pure, il est donc évident que la dose nécessaire pour obtenir un gel insoluble décroît quand la masse moléculaire initiale augmente.

Un raisonnement similaire peut être conduit pour la scission pure. Dans un volume donné, une unité scissionnant a plus de chances d'appartenir à une chaîne longue, car celle-ci contient plus d'unités. La probabilité de scission d'une chaîne est égale à sa fraction en poids dans la distribution, si toutes les unités ont la même réactivité intrinsèque. Dans un système où la réticulation provoque un accroissement de masse moléculaire, la scission est plus fréquente sur les chaînes longues, et encore plus sur la fraction gélifiée (masse virtuellement infinie).

Dans une première approximation, on peut dire que pour diviser la dose de gel par deux, il suffit de doubler la masse moléculaire. Néanmoins, dans le même temps, la masse interpoint augmente dans les mêmes proportions et la structure du réseau créé est plus lâche, ce qui peut nuire à ses propriétés mécaniques.

4.2.5.2.2 Sur les valeurs G de réticulation et de scission

La définition des valeurs $G(x)$ et $G(s)$ contient l'hypothèse implicite que les degrés de réticulation et de scission par unité de dose sont constants et indépendants de la dose. A une dose quelconque, le dépôt de 100 eV supplémentaires conduit toujours à G événements, quelle que soit l'évolution chimique préalable du système, qui est supposée négligeable. Puisqu'à une dose donnée, la masse moléculaire du système et sa distribution ont évolué, les G sont par conséquent théoriquement indépendants de cette masse.

Dans la réalité, des cas de variation des G avec la masse moléculaire doivent pouvoir être rencontrés selon la physico-chimie des matériaux étudiés. Un examen assez approfondi de la littérature nous fournit deux études sur ce sujet. Charlesby [14] et Alberino [15] ont étudié l'influence de la masse moléculaire initiale sur les valeurs G du polystyrène. Leurs conclusions sont contradictoires. Charlesby [14] propose une interprétation cohérente de l'effet observé, basée sur l'appartenance des unités entourant un centre actif à une chaîne différente ou à la même chaîne

macromoléculaire. Alberino [15] a effectué une étude sur une très large plage de masses moléculaires ($5 \cdot 10^4$ à $3 \cdot 10^6$). Ses données proviennent de deux méthodes d'analyse indépendante et se recourent. Il conclut à l'indépendance entre les G et la masse moléculaire initiale. Un autre exemple, fourni par un retraitement de données de la littérature, est reporté en Annexe (§18.2.1.2).

Des cas de variations de valeurs G avec la masse moléculaire ont été rapportés pour des polymères semi-cristallins, mais dans ce cas, de nombreux autres paramètres peuvent être à l'origine des effets observés. Dans tous les cas, les deux principales raisons invoquées sont des effets d'extrémités ou une importance accrue des réticulations intramoléculaires.

4.2.5.3 EFFETS DE TEMPERATURE

L'effet de la température sur les processus de réticulation et de dégradation est complexe et parfois contradictoire. A la température est également lié l'état physique du polymère : zones amorphes ou cristallines, état caoutchoutique, ou vitreux. Le taux de réticulation atteint varie en effet avec l'état physique du milieu. La réticulation, qui est un processus bimoléculaire, décroît en général avec la perte de mobilité des chaînes, soit dans l'ordre : caoutchoutique > vitreux > cristallin.

Il s'avère que les processus de dégradation monomoléculaires sont influencés par les mouvements locaux de la chaîne principale ou des groupements pendants, plutôt que par la différence $T_{\text{irrad.}} - T_g$ [16] (cf. §4.3.2.1 page 37).

4.2.5.4 PRESENCE DE CONTAMINANTS

L'introduction d'additifs peut altérer significativement les tendances observées sur les polymères purs. Malgré la faible concentration de ces espèces, et donc la faible part de l'énergie incidente qu'ils peuvent capter, leur activité chimique et leur grande mobilité vis-à-vis des chaînes macromoléculaire qui les entourent peuvent leur conférer une grande importance.

Connaître de tels effets est utile car du fait de l'ajout fréquent dans les procédés industriels de stabilisants, antioxydants, plastifiants, charges, tensio-actifs... où en présence d'une faible quantité de monomère (cas du PMMA), les polymères formulés peuvent ne pas se comporter comme leurs homologues

«purs».

4.2.6 Comportements possibles d'un copolymère

Comme nous l'avons vu, le dépôt d'énergie est initialement non sélectif dans la matière. En l'absence de migration d'énergie, un atome, une liaison donnée est activée selon sa proportion et sa densité électronique. Cependant, dans les polymères, nous avons vu l'importance des phénomènes de migration d'énergie. Dans un copolymère, l'homogénéité initiale de distribution d'énergie peut de ce fait être considérablement altérée, avant la création des centres actifs.

Parmi les quelques études de copolymères trouvées dans la littérature, tous les comportements sont en fait observables, parmi les possibilités ci-après :

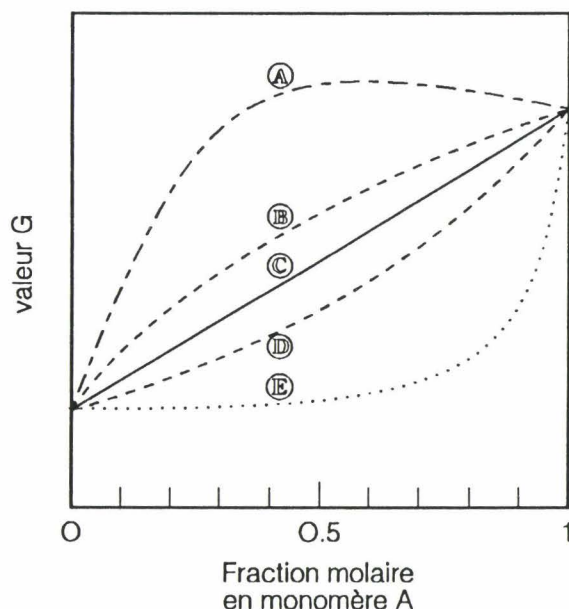


Figure 3 Visualisation d'effets coopératifs entre les unités d'un copolymère (terminologie personnelle): A : synergie, B : activation, C : aucune interaction, D : dilution, E : inhibition.

- synergie (A) [41] : le copolymère est plus réactif que l'homopolymère le plus actif ;
- activation (B). Ex : un comonomère est plus actif en présence de l'autre ;
- aucune interaction (C) : les unités monomères évoluent indépendamment l'une de l'autre ;
- dilution (D) [17] : un comonomère dissipe l'énergie déposée en proportion, retardant les réactions de l'autre ;

□ inhibition (E) [18] : une faible quantité d'un monomère suffit à inhiber les réactions de l'autre.

Le cas où un copolymère (méth)acrylique est moins réactif que le moins réactif des deux homopolymères n'a pas été décrit, à notre connaissance.

Par fonctionnalisation d'un homopolymère de faible réactivité avec une unité très réactive, il est possible d'atteindre la limite du cas B, c'est à dire un plafonnement de réactivité au delà d'un certain pourcentage d'incorporation. Il est possible de concevoir des co- ou terpolymères dans lesquels des mécanismes coopératifs conduiraient à la situation A. Une bonne connaissance des réactions chimiques propres à chaque unité monomère est indispensable pour développer de tels systèmes.

4.3 Réactions dans les polymères acryliques

Les polymères acryliques ont fait l'objet d'études sous rayonnement dès que des sources de radiations ont été assez aisément disponibles (piles atomiques).

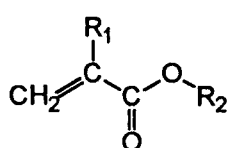
Ils se sont révélés en général moins réactifs que les polyoléfines ou le PVC et cet effet a été attribué au caractère protecteur de la fonction ester [19]. Un effort de recherche fondamentale a été entrepris vers la fin des années 50 et le début des années 60 pour dégager les grandes tendances comportementales de ces polymères. Certains travaux ont fait date, notamment ceux de Bovey et Shultz (3M), et de Graham (Rohm et Haas). Puis, à partir du milieu des années 70, les travaux ont repris, stimulés par des objectifs plus appliqués, notamment pour l'électronique et la micro-électronique. Ce sont les polyméthacrylates qui ont alors fait l'objet du plus grand nombre de travaux, notamment par substitution des deux méthyles de l'unité MAM par toute sorte de groupements (halogènes, cyano, alkyle, cycloalkyle, aryle...) avec l'objectif avoué d'augmenter la dégradabilité du PMMA dans des applications de résist positif. On peut citer notamment les travaux de Helbert, Pittman et Lai (US Army, University of Alabama et Honeywell Co. resp.). Dans le secteur des résists négatifs, de rares monomères acryliques ou méthacryliques sont copolymérisés avec des dérivés du styrène, de façon à préserver le contraste

et les images générées.

En effet, dans l'industrie de la microlithographie [20], la sensibilité n'est qu'un des critères d'évaluation d'un polymère utilisé comme résist. Un vocabulaire spécifique a été développé pour décrire ces systèmes. Les doses sont exprimées en Coulomb/cm², et désignent des doses émises par l'appareillage et non absorbées par l'échantillon. Les résultats ne sont pas souvent interprétés en termes de valeurs G et de fraction de gel, comme dans le secteur des films et matériaux massifs. Les résultats de sensibilité présentés sont difficilement comparables entre eux, car ils dépendent autant de la structure chimique que des conditions de préparation et de révélation. Il est néanmoins possible de dégager à l'intérieur d'une étude les influences des divers paramètres, comme la composition et la masse moléculaire. Les polymères utilisables comme résist sont caractérisés par une haute T_g. Pour cette raison, la plupart des systèmes comportant des acrylates sont composés d'unités, soit totalement méthacryliques, soit acryliques copolymérisés avec du styrène ou ses dérivés.

Dans les paragraphes qui suivent, nous verrons comment le caractère dégradant du PMMA et des polyméthacrylates d'alkyle peut être altéré par la présence de fonctions chimiques variées (halogènes...), incorporées notamment par copolymérisation. Par analyse des études sur les acrylates, nous compléterons la revue des fonctions réactives utilisées pour rendre un polymère réticulant sous rayonnement. Enfin, un examen approfondi de la littérature industrielle (brevets) permettra de préciser certaines conditions requises pour l'utilisation des polyacrylates dans des applications concrètes. Mais comme nous avons vu que les paramètres physico-chimiques comme la mobilité de chaîne peuvent être déterminants pour le comportement des systèmes, nous allons tout d'abord faire le point sur certaines propriétés des copolymères acryliques.

4.3.1 Propriétés des copolymères acryliques



La formule générale des monomères acryliques (R₁ = H) et méthacryliques (R₁ = CH₃) est reportée ci-contre.

La T_g des polyméthacrylates dépend d'abord de la

nature du substituant R_2 et dans une moindre mesure de la tacticité. En général, la T_g croît dans l'ordre isotactique < atactique < syndiotactique [21]. Le tableau suivant (Tableau 2) présente les T_g de différents acrylates et méthacrylates. La masse volumique des homopolymères a été reportée également puisque l'efficacité du dépôt d'énergie par les électrons en dépend (cf. §4.1.4).

Radical R_2	Acrylates		Méthacrylates	
	T_g (°C)	ρ^{25° (g/cm ³)	T_g (°C)	ρ^{25° (g/cm ³)
méthyl	6	1.22	105	1.190
éthyl	-24	1.12	65	1.119
<i>n</i> -propyl	-45		35	1.085
isopropyl	-3	1.08	81	1.033
<i>n</i> -butyl	-55	1.08	20	1.055
<i>sec</i> -butyl	-20	1.08	60	1.052
isobutyl	-43		53	1.045
<i>t</i> -butyl	43	1.00	107	1.022
<i>n</i> -hexyl	-57		-5	1.007
<i>n</i> -heptyl	-60			
2-heptyl	-38			
<i>n</i> -octyl			-20	0.971
2-éthylhexyl	-50		-10	
2-éthylbutyl	-50		11	1.040
<i>n</i> -décyl			-60	
dodécyl	-30			
lauryl			-65	0.929
hexadécyl	35			
2-éthoxyéthyl	-50			
isobornyl	94		170	1.06
cyclohexyl	16		104	1.100
phényl			110	1.21
benzyl			54	1.179

Tableau 2 Températures de transition vitreuse et masses volumiques de certains homopolymères d'esters de l'acide (méth)acrylique

Les méthodes les plus courantes de mesurer une température de transition vitreuse sont l'analyse enthalpique différentielle (D.S.C.) et les analyses mécaniques dynamiques, notamment le pendule de torsion.

On peut ajuster la T_g par copolymérisation de deux ou plusieurs monomères. La T_g des copolymères obtenus peut être approchée par la relation de Fox (équation (2)) ou de façon plus précise par la relation décrite par Couchman [22] en 1984 (équation (3)) :

$$1/T_g = \sum (W_i/T_{g_i}) \quad (2)$$

où W_i est la fraction massique de l'unité i dans le copolymère.

$$\ln T_g = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \Delta C_{p_i} \ln T_{g_i}}{\sum_{i=1}^n X_i \Delta C_{p_i}} \quad (3)$$

où X_i est la fraction molaire de l'unité i dans le copolymère et C_{p_i} la capacité calorifique de l'unité i .

Ainsi, les acrylates contribuant à donner une faible T_g dans les copolymères sont souvent utilisés comme plastifiants internes associés à des monomères plus durs, en général des méthacrylates. Cet effet est mis à profit dans les peintures acryliques au latex, par exemple.

4.3.2 Irradiation des polyméthacrylates

4.3.2.1 LE POLYMETHACRYLATE DE METHYLE (PMMA)

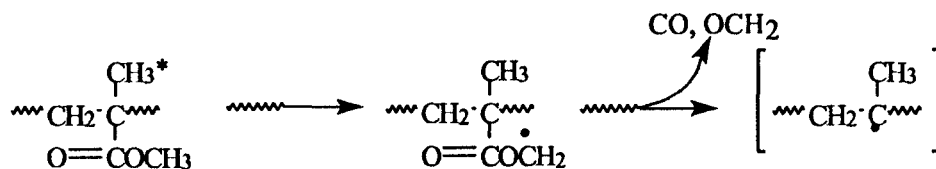
La dégradation du PMMA sous rayonnement ionisant (EB, X, γ) a été étudiée intensivement, notamment en vue de son utilisation dans les applications de microlithographie comme résist de type positif. Le mécanisme de dégradation sous rayonnement est assez complexe et de nombreux auteurs ont tenté d'en préciser les étapes élémentaires, notamment Geuskens *et al.* [23] et plus récemment Yoshida *et al.* [24, 25]. Lors de l'irradiation, un certain nombre de gaz sont émis en proportions variables. Les principaux sont le méthane ($G=0.55$), l'hydrogène ($G=0.21$), le monoxyde et le dioxyde de carbone, le formaldéhyde et de faibles quantités d'espèces de plus forte masse (esters, aldéhydes...).

La principale espèce radicalaire détectée à température ambiante dans le PMMA ionisé est le radical dit «de propagation» $-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (radical de propagation lors de la polymérisation radicalaire du MAM).

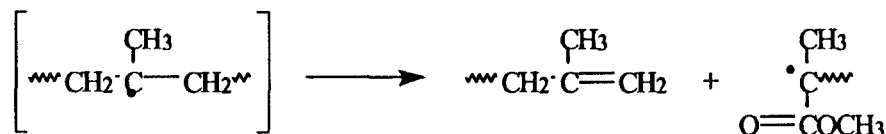
En fait, trois espèces transitoires majoritaires sont créées à basse température : $-\text{CH}-$ sur la chaîne principale, $-\text{COO}^*\text{CH}_2$ et $-\text{COOCH}_3^*$ sur la chaîne pendante. Les espèces radicalaires sont produites de diverses façons et très efficacement, par des mécanismes tant intra- que inter-moléculaires à partir du

PMMA excité par le dépôt d'énergie [25]. De plus, des scissions de liaisons C-H conduisent également par un processus direct à ces espèces radicalaires. L'espèce $\cdot\text{CH}$ est stable, même à température élevée ; le radical-anion $\text{-COOCH}_3\cdot$ évolue en générant des molécules gazeuses.

Apparemment, le radical $\text{-COOCH}_2\cdot$ est le précurseur principal du radical de propagation. Il est assez instable et, au dessus de -130°C , il évolue très rapidement pour donner le radical de propagation observé par perte du groupement ester :



Ce radical tertiaire évolue ensuite pour générer deux fragments, dont le radical de propagation :



Cette seconde réaction est très rapide à température ambiante ; à tel point que le radical tertiaire intermédiaire ne peut être détecté. En fait, l'inhibition du radical $\text{-COOCH}_2\cdot$ est le moyen le plus efficace d'empêcher la dégradation du PMMA. Geuskens *et al.* [23] ont montré que l'éthylmercaptan remplit efficacement ce rôle en fournissant un proton. A basse température, la présence d'une petite quantité de monomère [26] piège également ce radical en s'additionnant dessus, empêchant l'évolution vers la scission de chaîne principale.

Dès les premiers travaux, on s'est rendu compte que le rapport scission de chaîne latérale (perte de l'ester) sur scission de chaîne principale dans le PMMA est voisin de 0.7. Le mécanisme ci-dessus peut rendre compte de 70% des scissions de chaîne principale observées. Les 30% restant peuvent être dus à une scission directe de la chaîne principale sous l'influence du rayonnement [27].

L'influence de la température sur la scission du PMMA a été abondamment

étudiée [26,28]. Il semble que la température de transition vitreuse n'ait pas d'influence sur la valeur G de scission. Les mouvements de chaîne à grande échelle intervenant à cette température affectent peu l'effet de cage responsable de la recombinaison partielle des espèces issues de la dissociation. On observe deux transitions dans la réactivité du PMMA : à -10°C et -130°C . La première semble liée à la libération de la rotation de l'ester pendant, alors que la seconde, coïncide avec la température limite de stabilité du radical $-\text{COOCH}_2^{\bullet}$, qui évolue alors pour provoquer la scission.

Il semble que la tacticité ait également une influence déterminante sur la sensibilité du PMMA [29].

4.3.2.2 POLYMETHACRYLATES HYDROCARBONES

L'étude de la dégradation des autres polyméthacrylates est au moins aussi ancienne que celle du PMMA. Très tôt, on s'est aperçu que le changement de chaîne latérale avait une influence sur l'efficacité de la dégradation, et parfois provoquait une réticulation des chaînes, notamment quand le groupe pendant est une chaîne alkyle longue et linéaire [35]. Néanmoins, même pour des structures de chaîne latérale assez simples, comme l'isobutyle ou le tertibutyle, il est difficile de trouver des valeurs G homogènes dans la littérature, comme le montre le Tableau 3 ci-dessous, essentiellement à cause des différences de conditions d'irradiation (notamment l'absence ou la présence d' O_2).

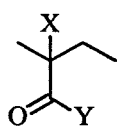
groupement	G(S)	G(S)-G(X)	Conditions	Ref.
méthyl (PMMA)	1.2-3.5	1.3	e^- (1MeV), air, 25°C γ vide, 25°C	[46]
	1.5-1.7			[31]
				[32]
éthyl	1.33		e^- (1MeV), air, 25°C	[30]
<i>n</i> -butyl (P <i>n</i> -BMA)	0.68		e^- (1MeV), air, 25°C	[30]
isobutyl (P <i>i</i> -BMA)		1.1	γ vide, 25°C	[32]
<i>t</i> -butyl (P <i>t</i> -BMA)		1.28	γ vide, 25°C e^- (1MeV), air, 25°C	[32]
	2.33			[31]
hexyl		0.38	γ vide, 25°C	[32]
cyclohexyl		0.44	γ vide, 25°C	[32]
benzyl	0.14	0.29	γ vide, 25°C	[32]
			γ vide, 40°C	[33]

Tableau 3 Comportement de certains polyméthacrylates envers les radiations ionisantes

Les rapports perte «d'ester» / «scission» sont équivalents pour le PMMA, le Psec-BMA et le Pt-BMA. Dans ces trois cas, 70% des scissions sont provoquées par la perte d'un groupe ester. Dans le cadre du mécanisme proposé pour le PMMA (création d'un radical en α de -O-CO-), cela suggère la libération dans le milieu respectivement de $H_2C=O$, $(CH_3)_2C=O$ et $CH_3-CH_2-C(CH_3)=O$. Dans le cas des Pi-BMA et Pn-BMA, des aldéhydes primaires seraient libérés dans le milieu, ce qui semble moins favorable. Le rapport «perte d'ester» / «scission» est en effet moitié moindre que celui des précédents (30% des scissions par perte d'ester). Pour ces chaînes pendantes plus longues, ce sont principalement des formates d'alkyle qui sont libérés dans le milieu [34].

D'autre part, Graham [35] a montré que le polyméthacrylate de n-heptyle réticule sous rayons γ , de même que les polyméthacrylates de dodécyle et d'octadécyle [30]. Au contraire, le polyméthacrylate de sec-nonyle ne forme pas de gel [35]. Ceci démontre l'importance de la ramification du carbone en α de l'ester pendant sur l'aptitude à la dégradation des polyméthacrylates. Pour les chaînes latérales de structure $-CH_2-CR_1R_2$, où les R_i sont des alkyles linéaires, le polymère peut passer de dégradable à réticulable.

4.3.2.3 POLYMETHACRYLATES FONCTIONNELS



Dans le but d'augmenter la dégradabilité des polyméthacrylates, toutes sortes de substitutions ont été envisagées sur les positions X et Y dans des homopolymères et des copolymères avec le MAM. Par exemple, le MAM a été copolymérisé avec de la méthylisopropène cétone ($X=Y=CH_3$), de l'isobutylène, de l'acrylonitrile, de l'acide méthacrylique, de l' α -chloroacrylate de méthyle [36] et divers comonomères fluorés [36].

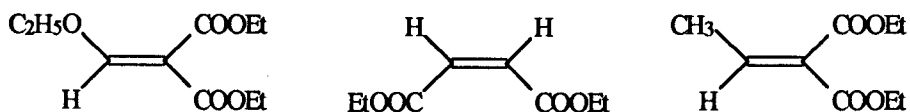
La création de radicaux libres [37] est plus efficace quand $X=CH_3$ est remplacé par Cl ($G(s)=6.0$ [18]) ou $C\equiv N$ ce qui est dû, soit au pouvoir électro-attracteur du substituant, soit à sa labilité. Le radical créé par arrachement du groupe X est en effet le précurseur direct de la scission (cf. mécanisme de dégradation du PMMA).

Dans le cas du poly(α -chloroacrylate de méthyle) toutefois, une certaine tendance à la réticulation est observée ($G(x) \approx 0.8$), à cause de la capture dissociative d'un électron par la liaison C-Cl [38]. L'introduction d'un atome de chlore sur chaîne latérale (groupe $-\text{CH}_2\text{-Cl}$) est d'ailleurs exploitée pour rehausser la sensibilité du polystyrène au niveau de celle des polyacrylates d'alkyle dans des applications de résists négatifs [39,40].

L'introduction d'un atome de fluor ou d'un CF_3 en position X transforme le caractère dégradant du PMMA en caractère réticulant, probablement, dans le premier cas, par création de doubles-liaisons sur les chaînes principales par élimination de HF au cours de l'irradiation [41, 42]. Cette réaction est peut-être également responsable du comportement surprenant observé par Shultz et Bovey [19] sur le poly(acrylate de 1,1-dihydroperfluorobutyle).

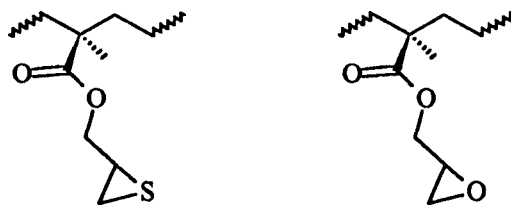
On peut noter que, de façon surprenante, la présence d'un atome de brome dans la chaîne latérale [37] ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$) ne semble pas conduire à un accroissement de la production de radicaux libres par irradiation γ dans le vide. Il est possible qu'un important effet de cage empêche l'atome de brome d'être efficacement éloigné de son site d'origine.

Certains résultats ont montré que la copolymérisation de 20 à 30% des diesters insaturés ci-dessous avec le MAM suffisent à convertir le copolymère de dégradable à réticulable [37] (groupes pendants ester et éther).



La copolymérisation du MAM et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle avec le méthacrylate d'allyle [43] permet d'obtenir un système réticulant avec une bonne sensibilité, alors que l'incorporation d'unités méthacrylate de 2-hydroxyéthyle dans des copolymères avec le MAM [44] se traduit par un accroissement de la dégradabilité.

Le poly(méthacrylate d'épithio-2,-3 propyle-co-méthacrylate de méthyle) ainsi que son correspondant époxy [45] (structures ci-dessous) possèdent une très forte sensibilité de réticulation.



4.3.2.4 CONCLUSIONS SUR LES POLYMETHACRYLATES

Une partie des études portant sur les polyméthacrylates visent à en accroître la dégradabilité. Par copolymérisation avec d'autres monomères, une grande sensibilité à la réticulation peut également être introduite. Cette analyse de la littérature sur les polyméthacrylates permet d'envisager plusieurs solutions pour contrebalancer les effets dégradants dans un copolymère contenant des unités MAM. Elles sont envisageables séparément ou ensemble :

- réticulation concurrente par d'autres agents incorporés dans les chaînes.*
- incorporation d'un comonomère inhibiteur du radical $-COO\cdot CH_2$, par exemple un thiol ou un thioéther. Ce comonomère pourrait également servir d'agent réticulant.*

Les agents réticulants les plus utilisés comportent des groupements halogénés, (thio)éther linéaire ou cyclique et insaturés (vinylique, acrylique, cinnamique...).

4.3.3 Irradiation des polyacrylates

La littérature académique sur le traitement par rayonnement ionisant des polyacrylates est nettement moins fournie que pour les polyméthacrylates, qui bénéficient des très nombreuses études conduites sur le PMMA et les résists positifs. Ici, aucun mécanisme général fouillé n'a été proposé et l'ensemble des travaux récents repose sur les quelques conjectures dégagées des premiers résultats.

4.3.3.1 POLYACRYLATES HYDROCARBONES

Les données présentées dans ce paragraphe sont assez anciennes mais ont été fournies par des travaux de grande qualité. Le Tableau 4 présente le comportement dominant de certains polymères acryliques à chaîne pendante alkyle et leurs valeurs G [46, 30].

Polyacrylates d'alkyle	G(X)	G(S)
méthyle	0.53	0.17
<i>n</i> -butyle	0.63	0.19
isobutyle	0.63	0.16
<i>sec</i> -butyle	0.47	0.19
<i>tert</i> -butyle	0.16	0.21
néopentyle	0.57	0.25

Tableau 4 Comportement de certains polyacrylates soumis à des radiations ionisantes [46, 30] (irradiation par un faisceau d'électrons d'1MeV dans l'air).

Les polyacrylates ont une aptitude naturelle à la réticulation. Le Tableau 4 permet de dégager certaines tendances. La présence d'un hydrogène en α de la fonction ester semble indispensable pour obtenir une réticulation efficace, suggérant que les pontages impliquent les carbones en α , comme dans le cas des polyméthacrylates d'alkyle. Néanmoins, l'encombrement stérique de ce carbone ne semble pas jouer un rôle important. En effet, le poly(acrylate de néopentyle) possède la même réactivité globale que le poly(acrylate de méthyle).

On constate néanmoins que la ramification de la chaîne latérale est à l'origine d'un léger accroissement du taux de scission.

4.3.3.2 FONCTIONNALISATION DES POLYACRYLATES

La copolymérisation d'acrylates d'alkyle avec l'éthylène illustre leur effet globalement inhibiteur. En effet, les données de Potts *et al.* [47] montrent que l'incorporation de 5% d'acrylate d'éthyle dans un copolymère avec l'éthylène abaisse la réactivité absolue - $G(x)/G(s)$ - de 3 pour le PE (cf. Tableau 1) à ~ 1 . D'autre part, ces auteurs ont constaté, dans des copolymères avec l'éthylène, une tendance à la réticulation décroissante dans l'ordre : acrylate d'éthyle \gg acrylate d'isobutyle $>$ acrylate de 2-éthylhexyle. Or, l'allongement de la chaîne latérale dans les polyacrylates est normalement à l'origine d'un accroissement du taux de réticulation. Dans ce cas précis, l'effet observé peut révéler l'importance de la morphologie du polymère sur son comportement sous rayonnement.

Ekman *et al.* [48] ont introduit des fonctions insaturées (quelques pour-cent d'isopropène ou de (méth)acryloyle) dans des copolymères éthylène - alcool vinylique par modification chimique des hydroxyles pendants. Traités par un

faisceau d'électrons (CB150 Electrocurtain), ces copolymères se sont avérés très réactifs, avec des fractions de gel atteintes de l'ordre de 80% à des doses inférieures à la dizaine de kGy pour les fonctions (méth)acrylate pendantes. Aucun paramètre de réactivité (valeur G) ne peut malheureusement être dégagé de cette étude.

Dans les applications de résist négatif, l'utilisation de copolymères acryliques n'est pas envisagée, notamment à cause de la Tg relativement basse de ces systèmes (cf. §18). Quelques tentatives ont été menées pour accroître la sensibilité du styrène par copolymérisation avec l'acrylate d'allyle [40]. On obtient effectivement des systèmes très réactifs, mais pour des taux d'incorporation de fonctions vinyliques pendantes supérieurs à 30% (voir à ce sujet le §18.2.1 page 243).

La réticulation des polyacrylates par des fonctions porteuses de triples liaisons n'a pas été envisagée à notre connaissance, bien que certains auteurs aient reporté une grande sensibilité pour des systèmes de ce type [49]. Les auteurs ont observé que pour répondre à une irradiation UV avec une grande efficacité, la triple liaison terminale doit être assez proche d'un groupement carbonyle.

4.3.4 Exploitation de brevets

En vue de l'application comme liant pour peintures au latex des copolymères acryliques étudiées, nous avons cherché dans la littérature industrielle quelles fonctions chimiques sont mises à profit pour obtenir une réticulation par rayonnement ionisant, et quelles sont les aspects pratiques liés à l'utilisation de ces copolymères fonctionnels. La recherche a été conçue pour ne pas tenir compte des applications exclusivement UV. Néanmoins, à deux exceptions près, tous les brevets recensés couvrent la synthèse plus ou moins élaborée ou l'application de latex sensibilisés pour une réticulation par les UV. Leur utilisation est étendue à la réticulation par rayonnement ionisant mais leur structure n'a pas été spécifiquement optimisée pour ce type de source d'énergie.

Les fonctions chimiques recommandées pour conférer au système une grande aptitude à la réticulation sont essentiellement des insaturations vinyliques

variées (chalcones, cinnamates, acrylates et méthacrylates...) quand le mécanisme de réticulation est radicalaire ou concerté, et des oxiranes quand le mécanisme est cationique (voir par exemple EP 0,267,554).

Ces fonctions sont introduites de deux façons :

- Directement par copolymérisation d'un monomère polyfonctionnel, dont une fonction au moins est beaucoup moins réactive que l'autre, et de ce fait ne participe pas à la copolymérisation (cas de l'acrylate d'allyle par exemple)
- Indirectement par incorporation d'une unité précurseur par copolymérisation, puis réaction de cette unité avec une espèce insaturée. Les réactions mises à profit pour introduire l'insaturation souhaitée (essentiellement acrylique ou méthacrylique) sont les suivantes :

Réaction*	nature du lien**
P-COOH + époxyde	ester
P-COOH + imine + époxyde	urée
P-COOH + imine + isocyanate	uréthane
P-COOH + carbodiimide	
P-COOH + aziridine	
P-OH + isocyanate	uréthane
P-N=C=O + alcool	uréthane
P-oxirane + acide	ester

Tableau 5 *Fonctionnalisation de copolymères acryliques par modification chimique. Réactions utilisées industriellement.*

* : P-(fonction) symbolise une fonction portée par un polymère

** : la fonction chimique reliant le groupe pendant à la chaîne principale

La réaction entre un groupe époxyde et un acide carboxylique est très utilisée, malgré quelques inconvénients. Quand l'acide est porté par le polymère (exemple d'un copolymère comportant de l'acide acrylique), une réaction parasite d'hydrolyse de l'époxyde se produit. Le glycol formé confère au film une sensibilité aux acides, aux bases et à l'eau, ce qui n'est pas souhaitable dans de nombreuses applications (US 5,306,744). L'addition de l'époxyde sur l'acide est d'ordinaire catalysée par un sel d'ammonium quaternaire. La réaction est favorisée si le même sel joue le rôle d'agent de transfert de phase. L'utilisation d'époxydes cycloaliphatiques permet l'obtention de films moins sensibles à l'eau, une bonne stabilité à l'hydrolyse et une meilleure tenue au stockage.

Les variantes essentielles entre les différents brevets examinés résident dans la plus ou moins grande complexité dans la structure des particules. Ainsi, il est en général recommandé de localiser les fonctions insaturées à la périphérie des particules. Par ailleurs, le coeur de chaque particule peut être prégélifié par copolymérisation d'un monomère multifonctionnel en début de synthèse. La coquille étant formée de polymère linéaire fonctionnalisé, l'interpénétration des chaînes lors de la filmification n'est pas empêchée et la réticulation par rayonnement conduit à des films ayant des propriétés supérieures.

Souvent, des monomères multifonctionnels sont ajoutés au polymère (fonctionnalisé ou non) dans des proportions variant de 2 à 60% en poids. Dans ce dernier cas, le film n'est pas obtenu par réticulation mais plutôt par polymérisation réticulante, le copolymère servant de liant ou de prépolymère. L'ajout de monomères entraîne certains inconvénients (US 5,306,744) : ils posent des problèmes de sécurité, de santé et d'environnement ; leur incorporation dans les émulsions nécessite leur pré-émulsification, et parfois, ils s'avèrent incompatibles avec les polymères composant l'émulsion.

Des brevets où le traitement par EB a été spécifiquement étudié, on peut tirer les enseignements suivants :

L'utilisation de monomères chlorés, copolymérisés avec les monomères acryliques, confère au film une réactivité suffisante pour éviter l'ajout de monomères multifonctionnels (qui serait obligatoire sous UV) (EP 0,232,016).

La préréticulation (le terme employé par les auteurs est « ramification » mais le contexte suggère plutôt « prégélification ») du polymère rend inefficace le traitement par EB de copolymères à fort taux d'acrylate de 2-éthylhexyle utilisés comme adhésifs (US 5,011,867). Les auteurs précisent que lorsque les polymères (non fonctionnels) sont initialement hautement linéaires, l'ajout d'agents réticulants est superflu et la réactivité est suffisante pour obtenir l'amélioration souhaitée des propriétés de l'adhésif. De tels polymères (forte masse, chaînes linéaires) sont obtenus avec succès par copolymérisation en émulsion à 25°C. Dans EP 0,486,278, qui traite également de liants non fonctionnalisés, l'ajout de diluants réactifs multifonctionnels est dit obligatoire quand le traitement est effectué par UV.

Pour l'obtention de films possédant de bonnes propriétés après traitement UV sans diluant réactif, il est conseillé dans GB 2,219,591 d'introduire dans les copolymères de 1,5 à 3,5 fonctions réactives pendantes pour chaque 1000 grammes de masse moyenne en nombre.

4.3.5 Perspectives

Nous avons vu que peu de travaux concernent l'établissement des paramètres de réactivité (valeurs G) de copolymères acryliques. D'autre part, l'étude de systèmes à la fois réticulant et dégradant est peu recherchée, à cause d'une certaine complexité d'analyse et de l'absence d'intérêt pratique immédiat. Un aspect novateur de notre travail résidera donc dans l'étude de la réactivité de copolymères acryliques / méthacryliques en fonction de la composition et de la masse moléculaire.

L'incorporation de fonctions très réactives peut être un excellent moyen d'obtenir des systèmes très sensibles à la réticulation. Dans la littérature industrielle, les fonctions retenues sont finalement assez limitées. C'est pourquoi nous nous intéresserons à la réactivité de diverses fonctions chimiques greffées sur un poly(acrylate de butyle) : alkyles ramifiées, doubles et triples liaisons, oxirane, mais aussi des fournisseurs potentiels de radicaux libres, comme les thioéthers et halogénures d'alkyle.

Dans les deux chapitres qui vont suivre, nous allons présenter les théories simplifiées qui sont à la base de toutes les interprétations de nos données expérimentales. Ce travail étant le premier du genre au laboratoire, nous avons éprouvé la nécessité de rassembler d'abord les fondements théoriques de ces relations simplifiées, de façon à en comprendre en profondeur toutes les implications. Les relations pratiques utilisées pour ce travail sont commentées au paragraphe 4.6 page 75.

4.4 Théorie de la réticulation des polymères

Pour décrire le comportement des homopolymères et faciliter l'interprétation des résultats, un certain nombre de théories ont été élaborées.

Dans les années 50, sur les acquis des travaux de Flory [50], Charlesby et Stockmayer ont jeté les bases de la théorie statistique de la réticulation. Comportant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, cette théorie a le mérite de décrire simplement le comportement d'un grand nombre de polymères. A la base, il est supposé que les produits d'irradiation n'interfèrent pas avec la chimie amorcée par le rayonnement. Néanmoins, dans de nombreux cas (polymères fonctionnalisés, distributions de masse larges, systèmes à la chimie complexe, copolymères au comportement «non-linéaire» [51],...) comme certains décrits précédemment, la théorie simplifiée doit être étendue pour tenir compte de la chimie effective des systèmes. Ziff et McGrady [52] ont par exemple développé des relations plus élaborées pour lesquelles la scission ne doit plus nécessairement être aléatoire. Des précisions sur les évolutions des diverses formes de la théorie statistique de la réticulation ont été revues par Gloor [53] en 1994 et par Tobita [54] en 1995. Leur présentation sort du cadre de cet exposé.

Dans ce chapitre, nous présenterons les bases de la théorie statistique de la réticulation des polymères suivant la notation d'Osamu Saito [55]. Notons que les modèles de Suwanda [56] et de Lew [57] sont équivalents car ils sont fondés sur les mêmes réactions chimiques et les mêmes dérivations. Seule leur formulation mathématique est différente.

La théorie s'applique aux systèmes subissant à la fois une réticulation et une dégradation, possédant une distribution initiale quelconque de masse moléculaire, même discrète (simulée ou expérimentale). Elle peut être étendue pour tenir compte de différences de réactivité des unités en fonction de leur position dans les chaînes ou de l'influence des impuretés présentes dans le système. De plus, elle est à la base de la théorie de la réticulation pure des copolymères. En lui appliquant certaines hypothèses simplificatrices, on retrouve la théorie de Charlesby-Pinner. Enfin, il est possible d'adapter les relations à un traitement informatique, ce qui autorise la description précise de résultats déviant de la théorie simplifiée.

Après avoir brièvement présenté le formalisme mathématique utilisé et les fonctions de distribution de masses moléculaires accessibles expérimentalement

(§4.4.1), nous verrons les effets d'une dégradation pure (applicable par exemple au PMMA) (§4.4.2). Ensuite, nous aborderons la description de la réticulation pure (§4.4.3) puis des deux phénomènes concomitants (§4.4.4). La théorie des copolymères sera également abordée et adaptée aux copolymères acryliques (§4.5). Nous insisterons particulièrement sur les relations ayant un usage pratique, ces relations étant trop souvent utilisées hors du cadre dans lequel elles ont été définies. Enfin, nous décrirons précisément la théorie de Charlesby-Pinner (§4.6 page 75), en insistant sur les conditions que les systèmes doivent satisfaire pour y être inscrits et sur ses implications pratiques. Les notations utilisées sont rassemblées en Annexe.

4.4.1 Fonctions de distribution de masses moléculaires usuelles

Les hauts polymères sont habituellement constitués de molécules possédant différentes tailles réparties en une distribution qui dépend des conditions de synthèse (mécanisme de polymérisation, présence d'agents de transfert...) [58].

Dans la suite de ce chapitre, nous désignerons par p la longueur d'une chaîne (nombre d'unités de répétition), $w(p,D)$ étant la fraction en poids des chaînes de longueur p dans la distribution après application d'une dose D . On a par définition $\int_0^{\infty} w(p,0) dp = 1$. Le degré moyen de polymérisation en nombre initial est noté u . On définit également le degré de polymérisation relatif $x=p/u$.

La distribution la plus simple est la *distribution uniforme* pour laquelle toutes les molécules ont la même taille. Cette distribution est pratiquement inaccessible expérimentalement. Sa formulation mathématique est la suivante :

$$w(p) = \delta(p-u) \quad (4)$$

où $\delta(y)$ est la fonction de Dirac définie par $\delta(y)=0$ pour $y \neq 0$ et $\delta(0)=1$.

Dans une polymérisation radicalaire où la terminaison se fait exclusivement par dismutation, ainsi que dans une polycondensation et dans certaines polymérisations cationiques, on obtient la distribution de tailles que nous nommerons la *distribution la plus probable* (ou *aléatoire* ou *exponentielle*). Dans

cette distribution, l'indice de polymolécularité $I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ vaut 2.

$$w(p) = \left(\frac{p}{u^2}\right) \exp(-p/u) \quad (5)$$

Dans la polymérisation radicalaire où les réactions de terminaison se font par dismutation et par recombinaison, la distribution obtenue a été établie par Schulz et Zimm. σ est le paramètre caractérisant la largeur de la distribution et $\Gamma(\sigma)$ est la fonction gamma. Pour des σ entiers, on a la relation $\Gamma(\sigma+1)=\sigma!$.

$$w(p) = \left[\frac{\sigma^{\sigma+1}}{u\Gamma(\sigma+1)} \right] (p/u)^\sigma \exp(-\sigma p/u) \quad (6)$$

où $\sigma = 1/(I_p - 1)$, avec $I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ est la largeur de la distribution.

Quand σ vaut 1 ($I_p=2$), on retrouve l'équation de la distribution la plus probable.

D'autres fonctions sont utilisées pour décrire des distributions expérimentales, notamment celles de Tung [59] (utile pour des distributions plus étroites que la plus probable) et Wesslau (ou *distribution log-normale*) [60], qui décrit bien les distributions de masse du polyéthylène par exemple.

4.4.2 Dégradation pure

A la base de la théorie statistique de la dégradation pure des polymères, plusieurs hypothèses sont introduites :

- les chaînes sont initialement linéaires ;
- la scission est équiprobable pour toutes les unités de répétition ;
- le nombre de scissions créées est très inférieur au nombre total d'unités de répétition (le taux de scission est faible) ;
- le nombre de scissions est proportionnel à la dose de radiation (voir plus bas).

On définit le taux de scission τ par N^*/N (nombre d'unités ayant scissionné / nombre total d'unités). Ainsi, le produit $u\tau$ représente le nombre de scissions par

chaîne en moyenne.

En toute rigueur, le taux (ou la densité) de scission est défini par $\tau = \int_0^D \dot{\tau}(r) dr$, où D est la dose reçue par l'échantillon et r l'incrément de dose. On admet comme hypothèse que $\dot{\tau}(r)$ est indépendant de la dose, c'est à dire que les produits de scission n'influencent pas le taux de scission par unité de dose ($\dot{\tau}$) et que, même après scission, les chaînes demeurent suffisamment longues pour que la probabilité de scission reste indépendante de la position de l'unité de répétition dans la chaîne. Dans ce cas, l'équation de définition se simplifie en $\tau = \dot{\tau}D$.

4.4.2.1 RELATION DE BASE

Compte tenu des hypothèses énoncées ci-dessus, l'équation de base décrivant le changement de la distribution en taille des molécules est [61] :

$$\frac{1}{p} \frac{\partial w(p, \tau)}{\partial \tau} = -w(p, \tau) + 2 \int_p^{\infty} \frac{w(l, \tau)}{l} dl \quad (7)$$

A un taux de scission τ déjà atteint, si on applique un incrément de scission $\partial \tau$ à une molécule comportant p unités structurales, la variation de sa fraction en poids $\partial w(p, \tau)$ dans le mélange est due à deux contributions :

- premier terme : perte de la quantité $w(p, \tau)$ des chaînes de longueur p , ayant subi un taux de scission τ .
- second terme : apport provenant de toutes les molécules de taille supérieure ou égale à p ayant subi le même taux de scission

Si les chaînes sont suffisamment grandes (u grand), on peut considérer le degré de polymérisation p continu et utiliser des intégrales au lieu de sommes discrètes.

La solution générale de l'équation (7) est [61] :

$$w(p, \tau) = \left[w(p, 0) + p\tau \int_p^{\infty} \frac{2 + l\tau - p\tau}{l} w(l, 0) dl \right] \exp(-p\tau) \quad (8)$$

4.4.2.2 DISTRIBUTIONS DE MASSES MOLECULAIRES LORS D'UNE SCISSION PURE

La relation (8) permet de calculer la distribution résultant de la scission

aléatoire à un degré τ pour n'importe quelle distribution initiale de chaînes linéaires $w(p,0)$. Quand la fonction de distribution initiale est connue, il est possible de l'injecter dans la relation (8) et d'intégrer.

Le tableau suivant, dans lequel $x = p/u$, regroupe les fonctions de distribution théoriques obtenues après irradiation selon la distribution initiale.

Distribution initiale $w(p,0)$	Distribution finale $w(p,\tau)=$
Uniforme (4)	$\frac{p\tau}{u} [2 + (u - p)\tau] \exp(-p\tau) \text{ pour } p < u$ $\exp(-u\tau) \text{ pour } p = u$ $0 \text{ pour } p > u$
Aléatoire (5)	$\left(\frac{1}{u} + \tau\right)^2 p \exp\left[-\left(\frac{1}{u} + \tau\right)p\right]$
Schulz-Zimm (6)	<p>pour σ entier :</p> $\left(\frac{x}{u}\right) \left(\frac{\sigma^{\sigma+1}}{\sigma!}\right) \left[x^{\sigma-1} + 2u\tau \sum_k \left(\frac{\sigma! x^{\sigma-k-1}}{\sigma^{k+2} (\sigma-k-1)!} \right) + \right.$ $\left. u^2 \tau^2 \sum_k \sum_{k'} \left(\frac{\sigma! x^{\sigma-k-k'-1}}{\sigma^{k+k'+3} (\sigma-k-k'-1)!} \right) \right] \exp[-x(\sigma + u\tau)] \quad [62]$ <hr/> <p>pour σ quelconque :</p> $\frac{1}{u} \left(2p\tau + \left(1 - \frac{p}{u}\right) u p \tau^2 + \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \left(\sigma \frac{p}{u}\right)^{\sigma+k} C_k \right) \exp(-p\tau)$ <p>avec $C_k = \frac{(\sigma+k)(\sigma+k+1) - 2(\sigma+k+1)p\tau + (p\tau)^2}{(\sigma+k)(\sigma+k+1)}$</p> <p>où Γ est la fonction Gamma</p>

Tableau 6 Solutions analytiques de l'équation (8) pour les fonctions de distribution courantes, subissant une dégradation aléatoire.

Pour une distribution initiale aléatoire, on constate que la forme de la fonction de distribution finale possède le même caractère aléatoire. La dégradation d'une distribution aléatoire ne conduit en fait qu'à une réduction du degré de polymérisation moyen sans changement de forme de distribution.

De même, la dégradation aléatoire d'une distribution initiale quelconque conduit, à partir d'un taux de scission suffisant, à une distribution de forme aléatoire. Un exemple est reproduit sur la Figure 4.

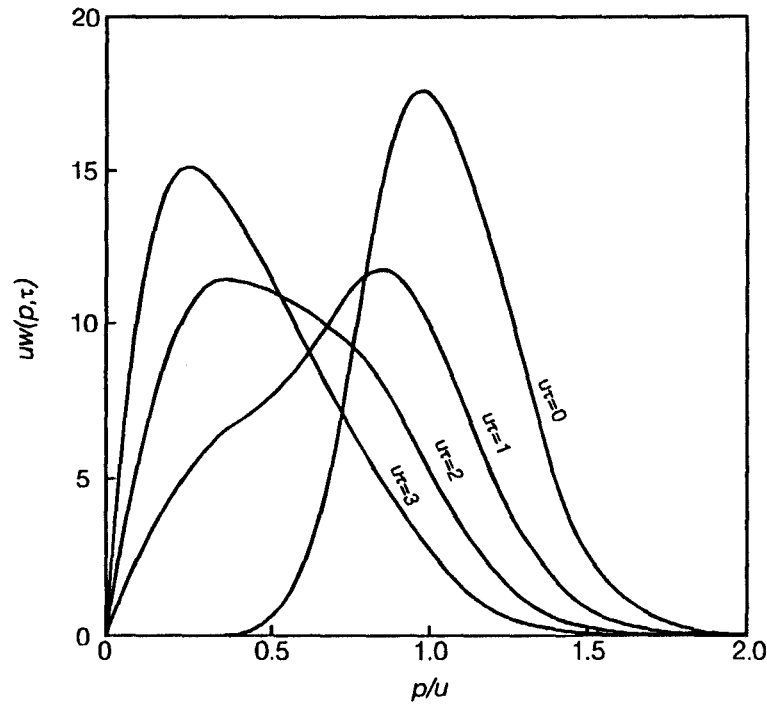


Figure 4 Exemple de dégradation d'une distribution initiale avec $\sigma=20$. $u\tau$ est le nombre de scissions par chaîne de longueur moyenne.

4.4.2.3 EVOLUTION DES DEGRES DE POLYMERISATION MOYENS LORS D'UNE SCISSION PURE

Les degrés de polymérisation moyens sont définis à partir des moments de la distribution f_i par :

$$\overline{DP}_j(0) = u = \frac{f_j(0)}{f_{j+1}(0)} \text{ où } f_j(0) = \int_0^{\infty} p^{j-1} w(p,0) dp \quad (9)$$

$j = 0, 1, 2$ correspondent à u , \overline{DP}_w et \overline{DP}_z respectivement.

Après un taux de scission τ , les moments sont définis de la même manière par $f_i(\tau)$. Plus simplement, $\overline{DP}_n(\tau)$ peut être calculé, pour toute distribution initiale, à partir de $\overline{DP}_n(0)$, usuellement noté u , par :

$$\frac{1}{\overline{DP}_n(\tau)} = \frac{1}{u} + \tau \quad (10)$$

En multipliant de part et d'autre par uM_1 (M_1 est la masse de l'unité monomère), on obtient :

$$u\tau = \frac{\overline{Mn}(0)}{\overline{Mn}(\tau)} - 1 \tag{11}$$

Les autres degrés de polymérisation peuvent également être donnés par des relations directes. Il est alors nécessaire de connaître la fonction de distribution initiale. Les relations les plus courantes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Distribution initiale	Degré moyen de polymérisation en poids final : $DP_w(\tau)=$
Uniforme (4)	$2\overline{DP_w}(0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+2)!} (u\tau)^k$
Aléatoire (5)	$\frac{\overline{DP_w}(0)}{1+u\tau}$
Schulz-Zimm (6)	$\overline{DP_w}(0) \sum_{k=0}^{\infty} (\sigma+2)_k \left(\frac{-u\tau}{\sigma}\right)^k / (3)_k$ où $(z)_k = z(z+1)\dots(z+k-1)$ et $(z)_0 = 1$

Tableau 7 Degrés moyens de polymérisation en poids après un degré de scission τ pour les distributions initiales les plus courantes.

4.4.2.4 EXPLOITATION INFORMATIQUE DES RELATIONS PRECEDENTES

L'équation intégral-différentielle de base (7) peut être mise en forme pour une exploitation par un programme informatique. On a alors [63] :

$$w(x, \tau + \Delta\tau) = w(x, \tau) + \left[2ux \sum_{z=x}^{\infty} \left(w(z, \tau) \frac{\Delta x}{z} \right) - uxw(x, \tau) \right] \Delta\tau \tag{12}$$

où $x = p/u$

L'application du taux de scission τ est effectuée par petits incréments $\Delta\tau$. Cette équation ne reflète la relation (7) que pour des incréments $\Delta\tau$ et Δx suffisamment petits.

La solution analytique (8) de l'équation (7) peut également être adaptée :

$$w(x, \tau) = \left[w(x, 0) + ux\tau \sum_{z=x}^{\infty} \left\{ (2+uz\tau - ux\tau) \frac{w(z, 0)}{z} \Delta z \right\} \right] \exp(-ux\tau) \tag{13}$$

L'utilisation de cette relation est plus précise que la précédente car elle n'implique pas que la dose soit appliquée par petits incréments, ce qui réduit

également le temps de calcul.

L'avantage des deux relations précédentes est qu'elles peuvent être utilisées avec des distributions initiales $w(x,0)$ quelconques, calculées ou expérimentales, par exemple issues de mesures de GPC ou par fractionnement.

Quand la fonction de distribution initiale est connue, on peut utiliser les solutions analytiques de l'équation (8) quand elles existent (voir Tableau 7). S'il faut calculer, à partir de ces distributions $w(x,\tau)$, les degrés de polymérisation moyens en nombre et poids par les relations (9), il est nécessaire de s'assurer que le pas de calcul en x choisi (Δx) est assez petit pour maintenir une précision acceptable. De plus, les intégrales ou sommes discrètes devant être calculées jusqu'à l'infini, il faut dans la pratique choisir un x maximum suffisamment grand. Dans des simulations de dégradation, ce problème n'est pas crucial car le degré moyen de polymérisation ne fait que décroître, ce qui n'est pas le cas quand il faut reproduire une réticulation.

4.4.3 Réticulation pure

4.4.3.1 HYPOTHESES

A la base de la théorie statistique de la réticulation pure d'une distribution initiale quelconque, des hypothèses similaires sont introduites :

- les chaînes sont initialement linéaires ;*
- la réticulation est équiprobable pour toutes les unités de répétition ;*
- le nombre de noeuds de réticulation créés est très inférieur au nombre d'unités de répétition ;*
- le nombre de noeuds de réticulation est proportionnel à la dose de radiation ;*
- la cyclisation intramoléculaire pour des chaînes de longueur finie est négligeable.*

On considère que la création aléatoire de noeuds de réticulation est une hypothèse fondée si on s'intéresse aux variations des masses moléculaires ou au changement de solubilité qui sont moyennés sur toute la matière polymère, et ce même si les réactions se produisent dans les nodules d'énergie déposés par le

rayonnement.

Il est probable qu'une unité de répétition située vers les extrémités de chaîne soit plus sensible que celles situées en milieu de chaîne (liberté de mouvement), mais si le degré de polymérisation est suffisamment grand, leur contribution peut être considérée comme négligeable. Par ailleurs, des développements de cette théorie, prennent en considération les branchements dits « en Y », qui mettent en jeu une espèce active en bout de chaîne, par exemple des doubles liaisons issues d'une précédente réaction de scission de la chaîne principale. D'autres modèles plus complets ont été développés, mais les différences observées entre les modèles sont assez faibles et concernent essentiellement les environs du point de gel [53]. Dans la plupart des cas courants, l'incertitude expérimentale sur les masses moléculaires ou les fractions de gel est bien supérieure à la différence entre les résultats théoriques obtenus.

La proportionnalité entre la dose et le nombre de ponts de réticulation est valable tant que le nombre de noeuds reste suffisamment petit pour que la probabilité d'attaque de ceux-ci soit négligeable.

4.4.3.2 RELATION DE BASE

On note χ le nombre de ponts de réticulation par unité de répétition (densité de pontages). $\chi/2$ est alors la densité de noeuds de réticulation car il faut 2 noeuds pour faire un pont. Si par ailleurs la même notation est utilisée ici que pour la dégradation, nous avons :

$$\frac{1}{p} \frac{\partial w(p, \chi)}{\partial \chi} = -2w(p, \chi) \int_0^\infty w(l, \chi) dl + \int_0^p w(l, \chi) w(p-l, \chi) dl \quad (14)$$

A un taux de réticulation χ , la variation élémentaire $1/p \delta w(p, \chi)$ de la fraction en nombre des chaînes de longueur p dans la distribution provient :

- de la perte des molécules comportant p unités structurales qui réticulent avec les toutes les autres (premier terme)
- de l'apport des molécules de longueur l pontant sur des molécules de longueur $p-l$ (deuxième terme)

4.4.3.3 DISTRIBUTIONS DE MASSES MOLECULAIRES LORS D'UNE RETICULATION PURE

Aucune solution analytique donnant la distribution générale $w(p, \chi)$ issue de la réticulation de $w(p, 0)$ ne semble avoir été trouvée à ce jour pour la relation (14).

Néanmoins, en utilisant les transformées de Laplace, il est possible d'obtenir les expressions des distributions de masse moléculaire dans quelques cas usuels, sous forme de développements en série. Ces expressions analytiques sont rassemblées dans le Tableau 8.

Distribution initiale $w(p, 0)$	Distribution finale $w(p, \chi) =$	Ref.
Uniforme (4)	$\frac{(2p\chi)^{p-1}}{p!} \exp(-2p\chi)$	[64]
Aléatoire (5)	$\frac{p}{u^2} \exp\left(-\left(2\chi + 1\right)\frac{p}{u}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)!(2k+1)!} \left(\frac{p}{u}\right)^{3k} (u\chi)^k$	[65]*
Schulz-Zimm (6)	$\frac{1}{u} \left(\frac{p}{u}\right)^{\sigma} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^{(\sigma+1)(k+1)} (\chi u)^k}{(k+1)! \Gamma[(k+1)(\sigma+1)]} \left(\frac{p}{u}\right)^{k(\sigma+2)} \right\} \exp\left[-\frac{p}{u}(\sigma + u\chi)\right]$	[54]

Tableau 8 Solutions analytiques connues de l'équation (14) pour les fonctions de distribution initiales classiques subissant une réticulation aléatoire.
* la publication d'origine contient une erreur qui a été reportée directement dans la référence [55]. La formule ci-dessus est correcte. Elle a servi pour construire la Figure 10.

Ce développement en série n'est pas qu'une facilité mathématique. Dans notre cas, le paramètre k a une signification physique. Ainsi, en développant l'exponentielle dans la somme, on a une somme de distributions élémentaires. Pour $k=0$, on a la distribution des chaînes n'ayant pas été branchées (restées linéaires). Pour $k=1$, la distribution élémentaire est celle des chaînes ayant ponté une fois, et ainsi de suite. k peut donc représenter le nombre de branchements par chaîne.

Tobita [54] s'est plus particulièrement intéressé aux implications de cette interprétation de k . Pour des distributions initiales étroites, chaque distribution élémentaire est visible (voir Figure 12 page 83) et accessible expérimentalement [66]. Quand la distribution initiale est plus large, les fractions se recouvrent.

4.4.3.4 EVOLUTION DES DEGRES DE POLYMERISATION MOYENS LORS D'UNE RETICULATION PURE

En introduisant dans l'équation de base (14) les moments de la distribution f_j (définis par la relation (15), équivalente à (9)), il est possible de calculer les évolutions des degrés de polymérisation moyens en nombre et poids jusqu'à un certain point critique :

$$\overline{DP}_j(\chi) = \frac{f_j(\chi)}{f_{j+1}(\chi)} \text{ où } f_j(\chi) = \int_0^\infty p^{j-1} w(p, \chi) dp \quad (15)$$

$j = 0, 1, 2$ correspondent à u , DP_w et DP_z respectivement.

L'équation (14) devient :

$$\frac{df_n}{d\chi} = -2f_1 f_{n+1} + \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n}{k} f_{k+1} f_{n-k+1} \quad (16)$$

Pour $n=1$, on a $df_1/d\chi = 0$, c'est à dire f_1 est constant ($f_1(\chi) = f_1(0) = 1$).

De même, on tire les relations suivantes :

$$f_0(\chi) = f_0(0) - \chi \text{ et } f_2(\chi) = \frac{f_2(0)}{[1 - 2\chi f_2(0)]} \quad (17)$$

On voit que $f_2(\chi)$ croît avec χ jusqu'à $\chi = 1/2 f_2(0)$, valeur à partir de laquelle il perd son sens en devenant infini, puis négatif. Les relations (15) et (17) permettent de calculer \overline{DP}_n et \overline{DP}_w avant ce point critique.

On déduit notamment la relation suivante, qui est valable quelle que soit la distribution initiale.

$$\frac{1}{\overline{DP}_n(\chi)} = \frac{1}{u} - \chi \quad (18)$$

L'expression du degré moyen de polymérisation en poids dépend de la distribution initiale. Les relations obtenues sont rassemblées dans le Tableau 9 page 62.

4.4.3.5 GELIFICATION

Les relations (16) et (17) étant valables pour n'importe quelle distribution initiale, on voit qu'il existe un point où la masse moyenne en poids devient infinie. A

ce point, il y a formation d'un gel insoluble dans tous les solvants, une molécule unique de taille théoriquement infinie. Ce phénomène est appelé gélification et ce point le point de gel.

Ce point de gel est donc défini par $\chi_g = 1/2 f_2(0) = 1/2 DP_w(0)$. En d'autres termes, le nombre total de ponts de réticulation $X (= \chi N$ si N est le nombre total d'unités de répétition) est égal à la moitié du nombre total d'unités de répétition sur le degré moyen initial de polymérisation en poids. On note que si une dégradation et une réticulation se produisent simultanément, cette valeur de X sera la limite inférieure du X réel.

Si on redéfinit $w(p,0)$ comme la fraction massique des chaînes solubles de longueur p , la relation (14) devient :

$$\frac{1}{p} \frac{\partial w(p, \chi)}{\partial \chi} = -2w(p, \chi) + \int_0^p w(l, \chi)w(p-l, \chi)dl \quad (19)$$

Ici encore, nous avons par définition $\int_0^\infty w(p, \chi)dp = 1$ avant le point de gel, car ensuite, la quantité de chaînes solubles diminue alors que des pontages sont effectués sur le gel insoluble. $\int_0^\infty w(p, \chi)dp$ est alors la fraction massique du sol, notée s . La fraction de gel est $g = 1-s$.

La résolution de l'équation (19) pour la réticulation pure d'une distribution initiale aléatoire conduit à la relation de Charlesby-Pinner :

$$s + \sqrt{s} = 1/\chi \overline{DP_w}(0) \quad (20)$$

Comme χ est supposé varier linéairement avec la dose D , la relation $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ est une droite si la distribution initiale est aléatoire. Cette relation, d'un grand intérêt pratique, sera développée dans le cas d'une scission et d'une réticulation simultanées dans le paragraphe 4.6 (page 75).

4.4.3.6 EXPLOITATION INFORMATIQUE DES RELATIONS PRECEDENTES

La relation de base (14) peut être facilement adaptée pour être utilisée par un programme informatique. On obtient alors :

$$w(x, \chi + \Delta\chi) = w(x, \chi) + \Delta\chi \left[-2uxw(x, \chi) + \frac{u^2}{x} \sum_{k=0}^{x/\Delta x} \{i\Delta x(x - i\Delta x)w(i\Delta x, \chi)w(x - i\Delta x, \chi)\Delta x\} \right] \quad (21)$$

où $x = p/u$

Ici encore, on doit appliquer la dose voulue (le χ voulu) par petits incréments $\Delta\chi$. Les remarques énoncées pour l'utilisation des relations similaires pour la dégradation pure restent valables ici.

4.4.4 Réticulation et dégradation simultanées

Dans la plupart des polymères de type vinylique, nous avons vu que l'absorption de rayonnements ionisants donne lieu simultanément à des réactions de pontages interchaînes et à des réactions de scission de chaîne principale. Ces deux réactions provoquent une variation de la distribution des masses moléculaires et donc des degrés moyens de polymérisation.

Des scissions de fonctions latérales se produisent également, qui ne modifient pas les degrés de polymérisation moyens.

Les hypothèses sur lesquelles sont basées les deux approches théoriques de la réticulation et de la dégradation pures permettent de considérer dans un premier temps ces phénomènes comme indépendants l'un de l'autre. Par conséquent, il est possible de traiter le problème en deux étapes : réticulation totale de la distribution issue de la scission totale de la distribution initiale. De nombreux auteurs ont utilisé cette méthode, qui reste valable pour de petites modifications induites dans la distribution, c'est à dire pour des dose inférieures à 0,4 fois la dose de gel.

O'Donnell *et al.* ont montré que cette approche en deux étapes (« two step ») peut être avantageusement remplacée par une technique « pas à pas » [67] consistant à appliquer à la distribution de petits incréments successifs de scission et de réticulation jusqu'à atteindre les degrés τ et χ désirés. Bien que nécessitant l'emploi d'un ordinateur, cette approche est très puissante car elle ne nécessite pas la connaissance de la fonction de distribution initiale.

Dans une simulation informatique, on appliquerait à chaque pas les relations suivantes :

$$w(x, \chi, \tau + \Delta\tau) = w(x, \chi, \tau) + \left[2ux \sum_{z=x}^{\infty} \left(w(x, \chi, \tau) \frac{\Delta x}{z} \right) - uxw(x, \chi, \tau) \right] \Delta\tau \quad (12)$$

pour la scission ($x = p/u$)

puis

$$w(x, \chi + \Delta\chi, \tau) = w(x, \chi, \tau) + \Delta\chi \left[-2uxw(x, \tau, \chi) + \frac{u^2}{x} \sum_{k=0}^{x/\Delta x} \{ i\Delta x (x - i\Delta x) w(i\Delta x, \chi, \tau) w(x - i\Delta x, \chi, \tau) \Delta x \} \right] \quad (21)$$

pour la réticulation ($x = p/u$)

4.4.4.1 DISTRIBUTIONS DE MASSES MOLECULAIRES

L'intégration d'une équation de base combinée entre scission pure et réticulation pure n'a pas encore été possible. Bien qu'aucune solution générale $w(p, \chi, \tau) = F[w(p, 0, 0)]$ ne soit donc disponible, il est possible, en injectant les fonctions de distribution usuelles dans les relations de base, d'obtenir une solution analytique pour chaque type de distribution.

La relation dans le cas d'une distribution initiale de Schulz-Zimm n'est pas très facile à utiliser à cause de la complexité des termes. Elle est reportée dans la référence [68].

4.4.4.2 DEGRES DE POLYMERISATION MOYENS

L'expression générale du degré moyen de polymérisation en nombre dans le cas d'une réticulation et d'une dégradation simultanées est donnée par :

$$\frac{1}{\overline{DP}_n(\chi, \tau)} = \frac{1}{u} + \tau - \chi \quad (22)$$

Cette relation est indépendante de la distribution de départ. Exprimée en fonction des valeurs G de réticulation et de scission, et de la dose, cette relation devient, pour la masse en nombre :

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \frac{1}{\overline{M}_n^0} + kD(G(s) - G(x)) \quad (23)$$

où k dépend de l'unité utilisée pour la dose
 D en eV/g : $k = 1/(100.N_a) = 1.66 \cdot 10^{-26}$ mol/eV;
 D en kGy : $k = 1.036 \cdot 10^{-7}$ mol/g/kGy;
 D en Mrad : $k = 1.036 \cdot 10^{-6}$ mol/g/Mrad

L'expression du degré de polymérisation moyen en poids dépend de la distribution initiale. Les relations obtenues sont rassemblées dans le Tableau 9.

Distribution initiale	Degré moyen de polymérisation en poids final $1 / DP_w(\tau, \chi) =$
Uniforme (4)	$\frac{u\tau^2}{2(u\tau - 1 + e^{-u\tau})} - 2\chi$
Aléatoire (5)	$\frac{1}{2u} + \frac{\tau}{2} - 2\chi$
Schulz-Zimm (6)	$\frac{1}{u} \left[\frac{(u\tau)^2}{2\{u\tau - 1 + (1 + u\tau/\sigma)^{-\sigma}\}} - 2u\chi \right]$

Tableau 9 Degrés moyens de polymérisation en poids après un taux de scission τ et un taux de réticulation χ pour les distributions initiales les plus courantes.

Ces relations sont pratiques pour calculer les degrés de réticulation et de scission. Dans le cas d'une distribution aléatoire, l'équation (24) peut être réécrite comme suit :

$$\frac{1}{\overline{M}_w} = \frac{1}{\overline{M}_w^0} + \frac{kD}{2}(G(s) - 4G(x)) \quad (26)$$

où k prend les mêmes valeurs que pour l'équation (23)

Des relations (23) et (26), on tire $G_s = \frac{4}{3}P_n - \frac{2}{3}P_w$ et $G_x = \frac{1}{3}P_n - \frac{2}{3}P_w$ où les P_i sont les pentes des droites $1/M_i$ en fonction de D. Ces relations permettent de calculer les valeurs G de réticulation et de scission.

La dose de gel est obtenue à partir de cette relation en extrapolant la droite à $1/\overline{M}_w = 0$ (masse en poids infinie).

Quand la distribution initiale n'est pas aléatoire, et si les degrés de scission et de réticulation sont suffisamment faibles (doses faibles), on peut transformer la

relation (25) en (27) et (28). Ces relations permettent de calculer directement $G(s)$ et $G(x)$ à chaque dose puisque $u\tau = kG(s)D\overline{M}_n$ et $u\chi = kG(x)D\overline{M}_n$ avec k dépendant de l'unité de dose utilisée (cf. Equation (23)).

$$\chi = [(\sigma+2)A-3(\sigma+1)B] / (5\sigma+4) \quad (27)$$

$$\tau = 3(\sigma+1)(2A-B) / (5\sigma+4) \quad (28)$$

$$\text{où } A = [u - DP_n(\chi, \tau)] / u DP_n(\chi, \tau)$$

$$\text{et } B = [DP_w(0,0) - DP_w(\chi, \tau)] / DP_w(0,0) DP_w(\chi, \tau)$$

Dans les relations précédentes, A et B peuvent être calculés à partir de mesures de pression osmotique et de diffusion de lumière. Pour des distributions initiales aléatoires et uniformes, il suffit de remplacer, dans (27) et (28), σ par 1 et $\rightarrow\infty$ respectivement.

4.4.4.3 GELIFICATION

Dans le cas d'une réticulation et d'une dégradation simultanées, la relation de base permet, en considérant les degrés de scission τ et χ proportionnels à la dose, d'obtenir une expression générale de la fraction de gel g en fonction de τ et χ , soit [69] :

$$(1-g)\chi(2g+\lambda)^3 = \chi\lambda^2(2g+\lambda) + \frac{4\lambda g}{u} - 4\lambda g \int_{(2g+\lambda)\chi}^{\infty} F(z)dz + 4\lambda^2 \chi g^2 (2g+\lambda) F[(2g+\lambda)\chi] \quad (29)$$

$$\text{où } F(z) = \int_0^{\infty} w(p,0) \exp(-pz) dp \text{ et } \lambda = \tau / \chi = G(s)/G(x) = \text{cste}$$

Dans le cas d'une distribution initiale aléatoire, cette équation se simplifie en la relation de Charlesby-Pinner [73] .

$$s + \sqrt{s} = \tau/2\chi + 1/\chi \overline{DP}_w(0) \quad (30)$$

Dans le cas contraire, une solution numérique doit être envisagée, en appliquant la relation (29) à la distribution de masse moléculaire souhaitée. Saito et Dole [70] ont reporté l'application de cette méthode à des résultats d'analyse de la réticulation du polyéthylène décrit par la distribution de Wesslau. Cette relation permet également de préciser certaines tendances.

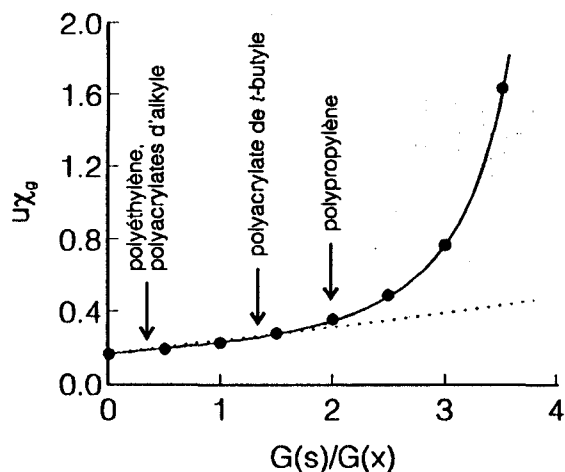


Figure 5 Evolution du nombre moyen de ponts de réticulation par chaîne de longueur moyenne au point de gel ($u\chi_g$) pour une distribution initiale de Schulz-Zimm d'indice de polymolécularité 3 avec le rapport scission/réticulation.

Par exemple, comme le montre la Figure 5, un système possédant un indice de polymolécularité initial de 3 nécessite une dose presque double pour gélifier quand le taux de scission passe de 0 à $2G(x)$. Jusqu'à cette valeur, l'augmentation du rapport scission/réticulation n'a pas un effet dramatique sur l'aptitude à réticuler. La variation de la dose de gel (proportionnelle à χ_g) est pratiquement linéaire avec $G(s)/G(x)$. Quand $G(s)/G(x)$ tend vers 4, la dose de gel tend vers l'infini.

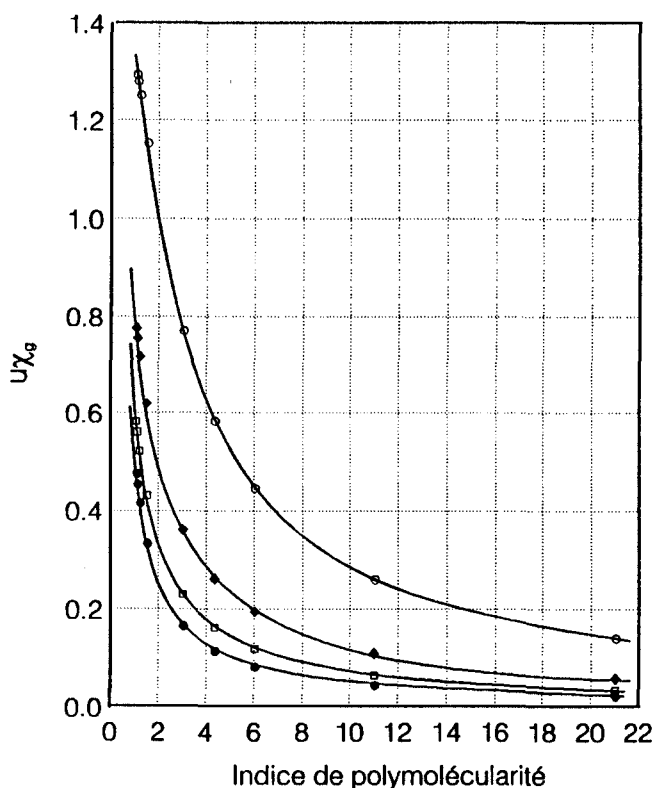


Figure 6 Evolution du nombre de ponts de réticulation par chaîne de longueur moyenne au point de gel ($u\chi_g$), en fonction de la largeur de la distribution initiale pour différentes valeurs de $G(s)/G(x)$. Distribution initiale de Schulz-Zimm. $G(s)/G(x)$ vaut : ● : 0 (réticulation pure) ; □ : 1 ; ◆ : 2 ; ○ : 3.

Quand la dispersité initiale du système est plus étroite, les effets de l'accroissement du taux de scission sont plus marqués. En effet, la Figure 5 est un extrait de la Figure 6 à l'abscisse $I_p=3$.

Cette dernière figure montre l'évolution du nombre de ponts de réticulation, par chaîne de longueur moyenne, nécessaires pour atteindre la gélification, en fonction de la largeur de la distribution initiale. Plus la distribution est large, plus le nombre de ponts nécessaires pour atteindre le point de gel diminue. Quand le taux de scission augmente (● vers ○) il faut plus de

ponts par chaîne initiale. On voit également que les variations les plus fortes sont observables pour les distributions les plus étroites. La détermination des taux de réticulation et de scission (valeurs G) par fraction de gel seront donc plus précises sur des polymères présentant des distributions initiales étroites.

4.5 Théorie de la réticulation des copolymères

4.5.1 Présentation

La théorie de la réticulation des copolymères est beaucoup moins développée que pour les homopolymères. La principale difficulté réside dans la dégradation non aléatoire de certains copolymères [71]. Il faut alors tenir compte de la distribution des unités dans les chaînes. Quand le système ne scissionne pas, il est possible de définir l'évolution des distributions de taille et de calculer l'évolution du taux de gel et des degrés de polymérisation moyens en fonction de la fraction molaire en chaque comonomère.

Considérons un copolymère composé d'unités structurales 1 et 2. Une chaîne de longueur donnée contient p_1 unités 1 et p_2 unités 2. Sa fraction molaire dans la distribution après application d'une dose D est notée $m(p_1, p_2, D)$. Les hypothèses de base sont identiques à celles énoncées dans le cas des homopolymères. Chaque unité structurale 1 a la même réactivité, quelle que soit sa position dans les chaînes. De même pour les unités 2. Les réactivités de 1 et 2 sont différentes. Les liens unissant deux chaînes peuvent être de trois sortes : 1-1, 2-2, 1-2. Notons donc le lien $i-j$, avec i et j valant 1 ou 2. La relation de base reliant la fraction molaire des chaînes de longueur p_1+p_2 dans la distribution $m(p_1, p_2, D)$ après application d'une dose D est [72] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial m(p_1, p_2, D)}{\partial D} = & -\{2c_{11}f_1p_1 + 2c_{22}f_2p_2 + 2c_{12}(f_2p_1 + f_1p_2)\}m(p_1, p_2, D) \\ & + \int_0^{p_1} dq_1 \int_0^{p_2} dq_2 [c_{11}q_1(p_1 - q_1) + c_{22}q_2(p_2 - q_2) + 2c_{12}q_1(p_2 - q_2)] \times \\ & m(q_1, q_2, D)m(p_1 - q_1, p_2 - q_2, D) \end{aligned} \quad (31)$$

où f_1 et f_2 sont les fractions en unités 1 et 2 dans le copolymère, c_{ij} les probabilités d'occurrence d'un lien $i-j$ par unité de dose et par unité monomère participant au lien.

En utilisant les moments de la distribution, on peut tirer de l'équation (31) l'évolution des degrés de polymérisation avec la dose [72] et l'évolution de la dose de gel avec la composition.

Le degré moyen de polymérisation en nombre est donné par la relation suivante, quelle que soit la distribution de départ :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{u} - (c_{11}f_1^2 + c_{12}f_1f_2 + c_{22}f_2^2)D \quad (32)$$

Les probabilités de pontage entre les diverses unités (c_{ij}) sont des grandeurs accessibles expérimentalement par la relation précédente. En effet, si on trace $1/DP_n$ en fonction de la dose, la pente de la droite vaut :

$$K = c_{11}f_1^2 + c_{12}f_1f_2 + c_{22}f_2^2.$$

La détermination expérimentale de K pour trois compositions au moins permet de calculer les c_{ij} .

Dans ce cas encore le degré de polymérisation en poids dépend de la forme de la distribution de départ.

Pour une distribution initiale aléatoire de degré moyen en nombre u , on a :

$$m(p_1, p_2, 0) = \frac{1}{u^2} \exp[-(p_1 + p_2)/u]$$

où $m(p_1, p_2, D)$ est la fraction molaire des chaînes de longueur $p_1 + p_2$ dans la distribution initiale.

L'évolution de la dose de gel D_g avec la composition est alors donnée par :

$$\frac{1}{uD_g} = 2(c_{11}f_1^2 + 2c_{12}f_1f_2 + c_{22}f_2^2) + \sqrt{(c_{11}f_1^2 + 4c_{12}f_1f_2 + c_{22}f_2^2)^2 + 3(c_{11}f_1^2 - c_{22}f_2^2)^2} \quad (33)$$

Si on trace $1/D_g$ en fonction de la composition f_1 pour des copolymères de même masse moléculaire, les ordonnées à $f_1=0$ et 1 sont $4c_{11}u$ et $4c_{22}u$ respectivement. La connaissance de la dose de gel des deux homopolymères suffit donc à calculer c_{11} et c_{22} .

Les pentes du tracé à $f_1=0$ et 1 valent $2u(3c_{12}-4c_{22})$ et $2u(4c_{11}-3c_{12})$ respectivement. On en déduit la troisième probabilité de lien c_{12} . Notons que ces

pentés peuvent être négatives (pour $c_{12} < 4/3c_{22}$ et $c_{12} > 4/3c_{11}$ respectivement), c'est à dire que la dose de gel du copolymère peut d'abord augmenter malgré l'introduction d'un comonomère plus réactif, si ce comonomère ne pontage que très peu sur l'autre (c_{12} faible). Une discussion comparable à celle portant sur la relation de Lewis-Mayo relative aux copolymérisation peut être conduite pour cette relation, en considérant les rapports c_i/c_j .

4.5.2 Cas particulier des copolymères acryliques fonctionnalisés

Examinons le cas d'un copolymère acrylique possédant les caractéristiques suivantes :

- distribution initiale la plus probable ;
- réticulation pure ;
- l'unité 1 est beaucoup plus réactive que l'unité 2 (cas de la fonctionnalisation d'un homopolymère peu réactif).

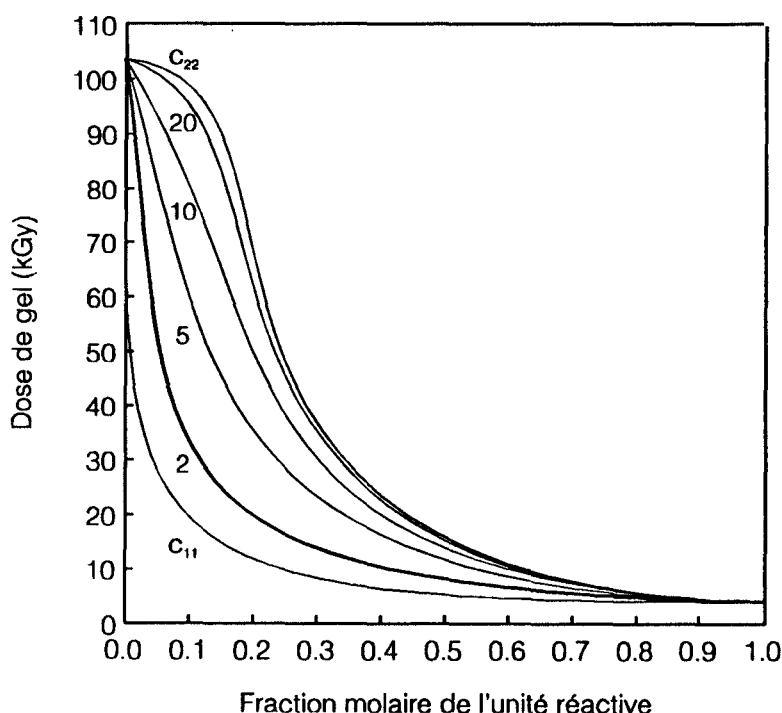


Figure 7 Réticulation pure d'un copolymère, décrite par la relation (33). Evolution de la dose de gel en fonction de la composition en unité réactive et de la probabilité de pontage croisé $c_{12} = c_{11}$ ou c_{22} ou $(c_{11}+c_{22})/n$; $n=2, 5, 10$ et 20 .

En fixant c_{11} et c_{22} tels que la dose de gel de l'homopolymère 1 soit de 5 kGy et celle de l'homopolymère 2 soit 105 kGy, on peut tracer les abaques de la Figure 7 en faisant varier c_{12} , *a priori* inconnu, entre c_{11} et c_{22} .

On voit que l'ajout d'une petite quantité d'unité monomère réactive fait chuter la dose de gel très rapidement. Si la probabilité de pontage croisé (une unité 1 joint une unité 2) c_{12} vaut $(c_{11}+c_{22})/2$ (Figure 7, courbe pour $n=2$), c'est à dire si les radicaux portés par l'unité 1 ont la même réactivité que ceux portés par l'unité 2, la

variation de l'inverse de la dose de gel avec la composition du copolymère (relation (33)) est très proche de la linéarité.

Dans l'absolu, les abaques de la Figure 7 sont valables pour une réticulation pure. Mais les polyacrylates à chaîne alkyle pendante commençant par $-O-CH_2-$ ont tous un taux de scission voisin de 0.2 (cf. Tableau 4 page 43). Du point de vue de la scission, les copolymères ne comportant que des unités acryliques sont tous équivalents et le taux de scission est indépendant de la composition. Si la distribution de départ est la plus probable, il n'y a pas de changement de forme de distribution par scission. Dans ce cas, la scission ne fait que retarder la formation du gel, ceci se traduisant simplement par un décalage en ordonnée des courbes de la Figure 7.

4.5.3 Cas des copolymères acryliques - méthacryliques

Le cas des copolymères méthacrylate de méthyle - acrylate d'alkyle est un cas assez particulier de polymères. Dans une analyse au premier degré, il est raisonnable de faire au sujet de leur comportement sous rayonnement les hypothèses suivantes :

- l'unité acrylique est seule responsable de la réticulation ;
- l'unité MAM est seule responsable de la dégradation.

Nous allons essayer d'appliquer les principes de la théorie statistique de la réticulation des homopolymères à ces systèmes et de dégager des relations entre leur comportement et les fractions molaires en leurs constituants.

Pour développer notre analyse mathématique, nous avons besoin de poser les hypothèses complémentaires suivantes :

- la distribution initiale des masses est la plus probable ;
- la répartition des unités dans les chaînes est aléatoire ;
- l'évolution chimique d'une unité monomère est indépendante de l'autre (l'ABu ne peut donc pas ponter avec le MAM).

4.5.3.1 NOTATIONS ET DEFINITIONS

Le monomère réticulant est désigné par le chiffre 1 et le monomère dégradant par 2. Les fractions molaires des deux monomères sont f_1 et f_2 et leurs masses M_1 et

M_2 . Soit τ le nombre de scissions et χ le nombre de ponts de réticulation par unité monomère respectivement 2 et 1.

Le principe du calcul repose sur l'application de la dose en deux étapes : scission totale de la distribution initiale puis réticulation totale de la distribution résultante.

Comme seule une unité de constitution est responsable d'un type de réaction, on peut définir dans une même macromolécule réelle deux formes canoniques liées à la réactivité.

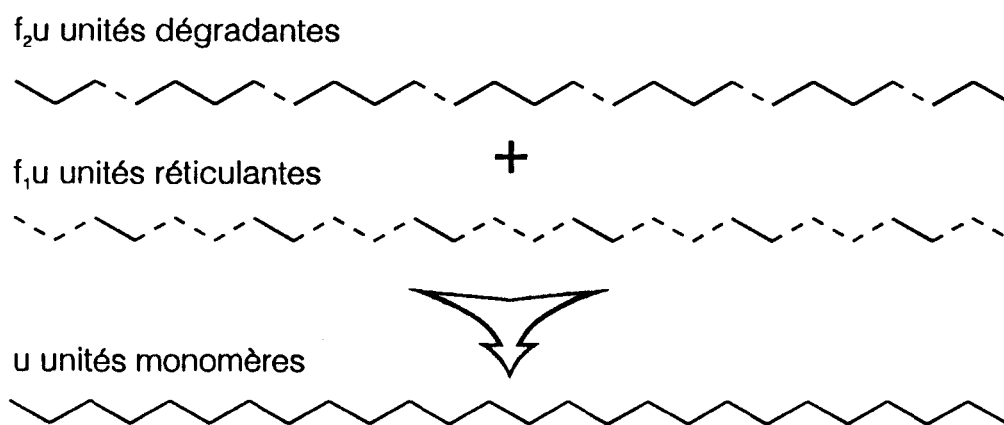


Schéma 3 Définition de formes canoniques liées à la réactivité à partir d'une chaîne réelle comportant u unités de répétition. Les unités en pointillés sont inertes vis-à-vis de la réaction considérée mais participent à la masse de la forme canonique.

Dans une chaîne réelle de degré de polymérisation u , la forme canonique de dégradation possède u_d unités de répétition ($=f_2u$) et la forme canonique de réticulation u_r unités ($=f_1u$). Si M_{moy} est la masse moyenne pondérée de l'unité de répétition réelle définie par $M_{\text{moy}}=f_1M_1+f_2M_2$, on a, avec \overline{M}_n^0 la masse moyenne en nombre initiale du copolymère :

$$u = \overline{M}_n^0 / M_{\text{moy}}$$

Et donc pour u_d et u_r :

$$u_r = f_1 \overline{M_n^0} / M_{\text{moy}} \quad (34)$$

$$u_d = f_2 \overline{M_n^0} / M_{\text{moy}} \quad (35)$$

On peut donc également définir des masses attribuables aux deux unités de répétition des formes canoniques par :

$$M_d = M_{\text{moy}} / f_2 \quad (36)$$

$$M_r = M_{\text{moy}} / f_1 \quad (37)$$

Dans ce contexte, on comprend que les relations que nous allons établir ne seront *a priori* pas valables pour les fractions molaires f_1 ou f_2 trop faibles, le degré de polymérisation correspondant u_r ou u_d devenant irréaliste.

4.5.3.2 LIEN AVEC LES REACTIVITES INTRINSEQUES DES HOMOPOLYMERES

Pour un copolymère de composition donnée, les taux de scission et de réticulation sont liés aux valeurs G correspondantes par les relations de définition usuelles :

$$\chi = G(x)D' / 100N_a \text{ et } \tau = G(s)D' / 100N_a \quad (38)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro
la dose D' est exprimée en eV/mol

La dose D exprimée en eV par gramme est reliée à D' par $D = D' / M$ où M est la masse de l'unité de répétition. Dans notre cas, les unités de répétition sont différentes pour la réticulation et pour la scission. On a donc

$$\chi = G(x)DM_r / 100N_a$$

et

$$\tau = G(s)DM_d / 100N_a$$

Si on remplace M_d et M_r par leur définition, on obtient :

$$x = \frac{G(x) D (f_1 M_1 + f_2 M_2)}{100 f_1 N_a} \text{ et } y = \frac{G(s) D (f_1 M_1 + f_2 M_2)}{100 f_2 N_a} \quad (39)$$

Quand f_1 est nul, on a affaire à l'homopolymère dégradant. χ est infini et $\tau = G^{2.0}(s)DM_2 / 100N_a$ où $G^{2.0}(s)$ est la valeur G de scission de l'homopolymère de

type dégradant (PMMA). De ces deux dernières relations, on peut tirer la variation du $G(s)$ du copolymère en fonction de $G^{2,0}(s)$ et de la fraction molaire en unité réticulante. On trouve :

$$G(s) = f_2^m G^{2,0}(s) \quad (40)$$

où $f_2^m = \frac{f_2 M_2}{f_2 M_2 + f_1 M_1}$ est la fraction massique en unités dégradantes.

On peut tenir un raisonnement similaire pour le taux de réticulation. En définissant $G^{1,0}(x)$ comme la valeur G de réticulation de l'homopolymère réticulant (PABu), on a la relation :

$$G(x) = f_1^m G^{1,0}(x) \quad (41)$$

où f_1^m est la fraction massique en unités réticulantes.

Ces relations sont définies dans un intervalle borné par $f_1=1$ d'un côté et f_1 tel que $G(s)/G(x)=4$ de l'autre. Cette dernière condition permet d'établir une fraction molaire limite inférieure en unité réticulante f_1^{lim} en dessous de laquelle le système ne gélifiera jamais.

$$f_1^{lim} = \frac{1}{1 + 4 \frac{G^{1,0}(x)M_1}{G^{2,0}(s)M_2}} \quad (42)$$

où $G^{1,0}(x)$ et $G^{2,0}(s)$ sont les valeurs G des deux homopolymères.

Dans l'exemple d'un copolymère MAM-ABu, nous avons $M_1=128.17$, $M_2=100.12$, $G^{1,0}(x)=1.2$ et $G^{2,0}(s)=2.1$ (valeurs obtenues expérimentalement et reportées au chapitre C). La fraction molaire inférieure limite en ABu sera de 25.4%.

On peut attendre la variation suivante des valeurs G des copolymères avec la fraction molaire en ABu (la valeur de f_1^{lim} est représentée par la ligne verticale en pointillés) :

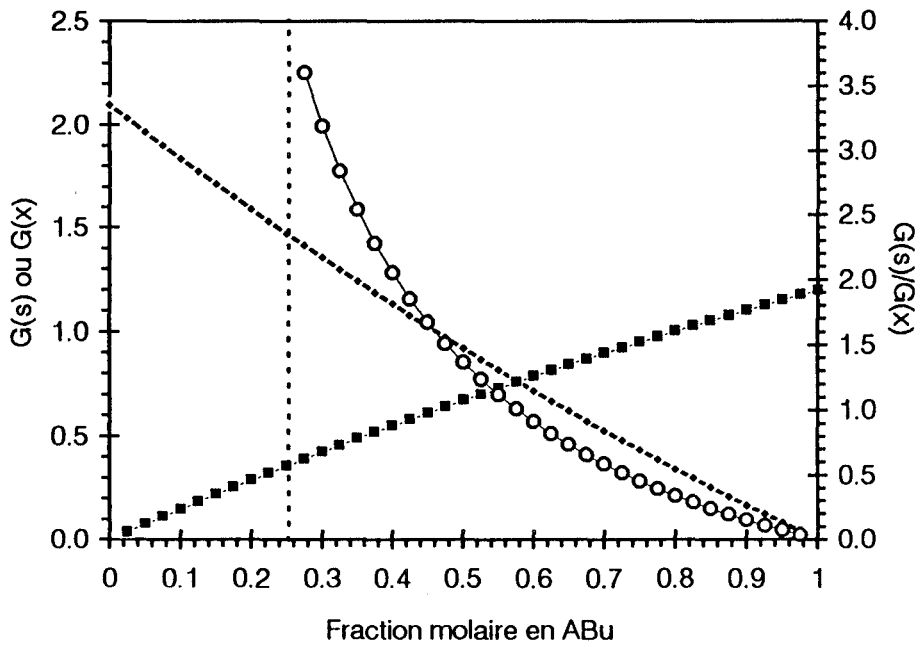


Figure 8 Variations théoriques des valeurs G de copolymères MAM-ABu en fonction de la fraction molaire en ABu.
 o : G(s)/G(x) ; ■ : G(x) ; ◆ : G(s)

4.5.3.3 EVOLUTION DES MASSES MOLECULAIRES EN NOMBRE ET EN POIDS

Au polymère virtuel de degré moyen u_d , on applique un taux de scission τ . On a donc, quelle que soit la distribution initiale du copolymère :

$$1/u'_d = 1/u_d + \tau \tag{43}$$

Du point de vue de la réticulation, le polymère de degré u'_d correspond à un polymère de degré u'_r , possédant des unités de répétition de masse M_r . On a la correspondance suivante :

$$M'_n = u'_r M_r, M_r = u'_d M_d \tag{44}$$

d'où

$$u'_r = u'_d M_d / M_r = u'_d f_1 / f_2 \tag{45}$$

A ce polymère virtuel, on applique un taux de réticulation χ . On a :

$$1/u''_r = 1/u'_r - \chi \tag{46}$$

En substituant (45) dans (46), puis (43) puis (35), il vient :

$$\frac{1}{u''_r} = \frac{M_{\text{moy}}}{f_1 M_n^0} + \frac{f_2}{f_1} \tau - \chi \quad (47)$$

Comme on a $u''_r = M_n/M_r$, (47) devient :

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_n^0} + \frac{1}{M_{\text{moy}}} [f_2 \tau - f_1 \chi] \quad (48)$$

On peut tenir un raisonnement équivalent pour le degré moyen en poids. Pour la distribution initiale la plus probable, on a les relations suivantes :

$$v'_d = \frac{v_d}{1 + u_d \tau} ; v'_r = \frac{f_1}{f_2} v'_d ; \frac{1}{v''_r} = \frac{1}{2v'_r} - 2\chi \quad (49)$$

En substituant dans la dernière équation (49) la valeur de u'_r , donnée par les relations (44), (43) et (34), on obtient :

$$\frac{1}{v''_r} = \frac{M_{\text{moy}}}{2f_1 M_n^0} + \frac{f_2}{2f_1} \tau - 2\chi \quad (50)$$

On en tire :

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_w^0} + \frac{1}{2M_{\text{moy}}} [f_2 \tau - 4f_1 \chi] \quad (51)$$

En remplaçant les valeurs χ et τ dans (48) et (51), on retrouve les relations (23) et (26), dans lesquelles $G(s)$ et $G(x)$ sont alors les paramètres de réactivité du copolymère. Si on substitue $G(s)$ et $G(x)$ par (40) et (41), on obtient les relations :

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_n^0} + kD(f_2^m G^{2,0}(s) - f_1^m G^{1,0}(x)) \quad (52)$$

et

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_w^0} + \frac{kD}{2}(f_2^m G^{2,0}(s) - 4f_1^m G^{1,0}(x)) \quad (53)$$

4.5.3.4 DOSE DE GEL

Si x_g est le nombre de ponts de réticulation par unité de répétition de la forme canonique réticulante (masse M_r) nécessaire pour atteindre le point de gel, on a par définition :

$$x_g = \frac{1}{2\nu'_r} \quad (54)$$

En substituant les trois premières équations de (49) dans (54), on a :

$$x_g = \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{2f_1 M_w^0} + \frac{f_2}{4f_1} \tau \quad (\forall f_1 \neq 0) \quad (55)$$

Soit :

$$x_g = \frac{M_1}{2M_w^0} + \frac{f_2}{f_1} \left[\frac{M_2}{2M_w^0} + \frac{\tau_g}{4} \right] \quad (\forall f_1 \neq 0) \quad (56)$$

Dans la relation (56), si on remplace x_g et y_g par leurs définitions (équation (39)), on retrouve la relation classique :

$$D_g = \frac{k'''}{M_w^0 (4f_1^m G^{1,0}(x) - f_2^m G^{2,0}(s))} \quad (57)$$

où f_1^m et f_2^m sont les fractions massiques en unités 1 et 2, $G^{2,0}(s)$ et $G^{1,0}(x)$ les paramètres de réactivité des deux homopolymères.

et k''' dépend de l'unité utilisée pour la dose :

$$D \text{ en eV/g : } k''' = 200N_a = 1.205 \cdot 10^{26}$$

$$D \text{ en kGy : } k''' = 1.93 \cdot 10^7$$

$$D \text{ en Mrad : } k''' = 1.93 \cdot 10^6$$

Cette dernière relation peut être mise sous une autre forme, en fonction de l'inverse de la dose (sensibilité).

$$\frac{1}{D_g} = S = -\frac{M_w^0}{k'''} G^{2,0}(s) + \frac{M_w^0}{k'''} f_1^m (4G^{1,0}(x) + G^{2,0}(s)) \quad (58)$$

voir relation (57) pour la définition des paramètres

Nous allons tenter de modéliser, par ces relations, le comportement de copolymères MAM-ABu de masse voisine, synthétisés par copolymérisation radicalaire contrôlée.

4.6 L'approximation de Charlesby-Pinner

4.6.1 Présentation

Les équations fournies par la théorie statistique s'appliquent à un grand nombre de cas accessibles expérimentalement, mais il faut avouer que leur formalisme est un peu rebutant. C'est pourquoi, malgré un certain nombre d'hypothèses contraignantes, la théorie simplifiée développée par Charlesby et Pinner en 1959 (équation (30)) a été abondamment utilisée et commentée. C'est cette théorie et les utilisations qui en sont faites qui sont présentées maintenant.

La relation (30), qui relie la fraction soluble s avec les degrés de réticulation et de scission, peut, en effet, être réécrite en incluant la définition des valeurs G de scission et de réticulation (relations (38)). On obtient alors l'équation suivante [73]:

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(s)}{2G(x)} + \frac{1}{D} \frac{k''}{G(x)\overline{M}_w} \quad (59)$$

où \overline{M}_w en g/mol est la masse en poids du polymère
 k'' prend les valeurs suivantes selon l'unité de la dose D :
 D en eV/g : $k'' = 100 \cdot N_A = 6.023 \cdot 10^{25} \text{ mol}^{-1}$;
 D en kGy : $k'' = 9.65 \cdot 10^6 \text{ kGy g/mol}$;
 D en Mrad : $k'' = 9.65 \cdot 10^5 \text{ MRad g/mol}$

Pour comparer des systèmes entre eux, il peut être judicieux d'exprimer $s + \sqrt{s}$ en fonction de la dose relative à la dose de gel D_g propre à chaque système. On a ainsi toutes les courbes à la même échelle. La dose de gel s'obtient par extrapolation de la droite de Charlesby-Pinner à $s + \sqrt{s} = 2$.

4.6.2 Application

4.6.2.1 CONDITIONS D'APPLICATION

Les conditions d'application de cette loi sont les suivantes :

- le polymère subit une réticulation et/ou une scission de chaînes
- les chaînes sont initialement linéaires,
- la réticulation et la dégradation sont équiprobables pour toutes les unités de répétition

- *le nombre de noeuds de réticulation et de scissions créés sont très inférieurs au nombre d'unités de répétition,*
- *le nombre de noeuds de réticulation et le nombre de scissions sont proportionnels à la dose de radiation,*
- *la cyclisation intramoléculaire par réticulation pour des chaînes de longueur finie est négligeable,*
- *la distribution initiale des masses moléculaire est aléatoire.*

Si toutes ces conditions sont remplies, le tracé de $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ ou D_g/D donne une droite. En général, quand le tracé n'est pas linéaire, deux raisons principales peuvent être invoquées : la distribution initiale n'est pas aléatoire et ne le devient pas ou les taux de scission et/ou de réticulation ne sont pas proportionnels à la dose (les produits de réaction influencent la scission et la dégradation ultérieures).

4.6.2.2 DISTRIBUTIONS INITIALES NON ALEATOIRES

La dégradation d'une distribution initiale quelconque le transforme rapidement toute distribution en la rendant aléatoire ($\overline{M_w}/\overline{M_n} = 2$). Par exemple, pour une distribution initiale étroite, cet effet est obtenu après 3 scissions par chaîne de longueur moyenne ($G(s) \approx 3$ pour un polymère de masse 100 000 à 100 kGy) - cf. Figure 5 page 64.

Dans un système comme le poly(acrylate de butyle), qui présente, d'après la littérature, un taux de scission non nul, la distribution des molécules du sol (fraction soluble) évolue vers la distribution la plus probable. Par ailleurs, des scissions ont lieu dans la partie gel du système. La résultante de cet effet est qu'à partir d'une certaine dose, le système a une structure (distribution des masses) et une composition (fractions de gel et de sol) qui ne dépend plus de la forme initiale de la distribution. Un polymère présentant par exemple une fraction de gel non nulle au départ (et dont la distribution de masses est alors sans objet) peut ainsi se comporter comme un polymère initialement linéaire de masse donnée et de distribution aléatoire, pour peu qu'il présente un taux de scission suffisant [73].

De plus, les hypothèses du modèle de Charlesby-Pinner impliquent qu'il soit possible de considérer que les effets de la dose appliquée puissent être scindés

en deux phases : scission totale des chaînes puis réticulation de la distribution résultante (modèle «two-step»). La distribution finale est alors identique à celle issue d'une dégradation et d'une réticulation simultanées. On comprend alors que la prégélification du système puisse être détruite par la partie « scission », en quelque sorte « avant » que la partie « réticulation » soit prise en compte. La loi de Charlesby-Pinner peut donc éventuellement s'appliquer à des systèmes possédant une distribution expérimentale large pour les plus fortes doses.

4.6.2.3 G(s) ET G(x) DEPENDANT DE LA DOSE

L'autre raison qui peut conduire à un comportement déviant de la loi de Charlesby-Pinner est la non linéarité du comportement avec la dose. Des exemples en ont été donnés dans le paragraphe 4.3.2.3 (Polyméthacrylates fonctionnels, page 40) et suivant. On observe ce type de comportement quand les produits de réaction interviennent dans le déroulement des réactions ultérieures sur le polymère.

Deux illustrations des comportements pouvant être observés dans des systèmes comportant au moins une unité acrylique sont reportées en Annexes. Ces deux exemples proviennent d'une réinterprétation de données de la littérature (tests de résists). Les interprétations qui en ont été faites sont personnelles.

Ces exemples ont pour but de démontrer qu'il semble indispensable, avant de s'autoriser à appliquer la relation de Charlesby-Pinner à un système polymère, de se placer dès la mesure expérimentale des fractions de gel dans les conditions optimales pour son exploitation.

4.6.3 Procédure expérimentale optimale

Les diverses manières de mesurer des fractions de gel sont décrites plus loin. L'analyse par le modèle de Charlesby-Pinner implique une variation attendue linéaire dans un plan d'abscisse $1/D$. Il est donc souhaitable, pour obtenir la meilleure corrélation possible, de choisir des doses d'irradiation régulièrement réparties en $1/D$.

La dose la plus faible doit être choisie juste inférieure à la dose de gel. En effet, il est très aisé de déterminer visuellement si la solution du polymère irradié

comporte une fraction gélifiée (même en très faible quantité). Le degré de confiance attribué au point obtenu par filtration juste en dessous de la dose de gel D_g (fraction de gel nulle, $s + \sqrt{s} = 2$ pour $D = D_g$) est renforcé par cette appréciation visuelle. De plus, si la position des points obtenus à des doses plus fortes conduit à une droite qui donne une dose de gel plus faible que D_g , il faut conclure à une erreur expérimentale et revoir la manipulation.

La plage de doses couverte par l'étude doit être la plus large possible, de façon à éviter de conclure à la linéarité quand le système n'obéit pas à la relation. Il est trop souvent tenu pour acquis que les écarts à la linéarité sont assez faibles pour des systèmes possédant une distribution éloignée de la plus probable. Ceci est vrai pour des doses pas trop éloignées de D_g . Néanmoins, la pente de la « droite » et surtout l'extrapolation à dose infinie (ordonnée à l'origine) sont erronés et les valeurs G calculées sont fausses. Quand le système a une distribution plus étroite que la plus probable, une ordonnée à l'origine négative peut révéler une erreur de ce type.

4.7 Méthodes de caractérisation des changements structurels

4.7.1 Détermination des valeurs G par mesure de masses moléculaires

4.7.1.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons vu précédemment, le calcul des valeurs G peut être déduit de mesures des masses moléculaires moyennes (\overline{M}_n , \overline{M}_w ou \overline{M}_z). Les techniques de mesure de ces masses sont variées. Le tableau synthétique ci-dessous regroupe l'ensemble des techniques, leur limitations et leur disponibilité au laboratoire (colonne « disp. »).

Méthode	Prop.	Masses	Disp.	Remarques
Analyse de groupe (IRTF...)	\overline{M}_n	<25000	x	Difficilement applicable dans notre cas.
Propriétés colligatives <i>Osmométrie (phase gaz)</i> <i>Osmométrie (membrane)</i> <i>Ebulliométrie</i> <i>Cryoscopie</i>	\overline{M}_n	<40000 variable <30000 <30000	x x	Rapide, adapté aux petites masses Donne souvent des masses > autres techniques (perméabilité des chaînes) Formation de mousse : limitations Technique simple
Diffusion de lumière	\overline{M}_w	10^4 - 10^7	x	Préparation soignée de l'échantillon
Ultracentrifugation	\overline{M}_w , \overline{M}_z			1-2 semaines par manipulation. Interprétations difficiles
Viscosités (capillaire, rotative)	\overline{M}_v	10^3 - 10^7	x	Relations empiriques $\eta = f(M)$. Méthode simple et efficace
GPC	\overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z	10^3 - 10^7	x	Précautions pour systèmes branchés

Tableau 10 Méthodes de mesure des masses moléculaires moyennes

Nous utiliserons la GPC pour analyser les fractions solubles des polymères traités sous EB. Avec le matériel dont nous disposons au laboratoire, en intégrant 5 fois chaque chromatogramme obtenu, il a été possible d'obtenir la masse en nombre avec une erreur de 3%, et la masse en poids à 1% près [74].

4.7.1.2 VARIATIONS DE MASSE

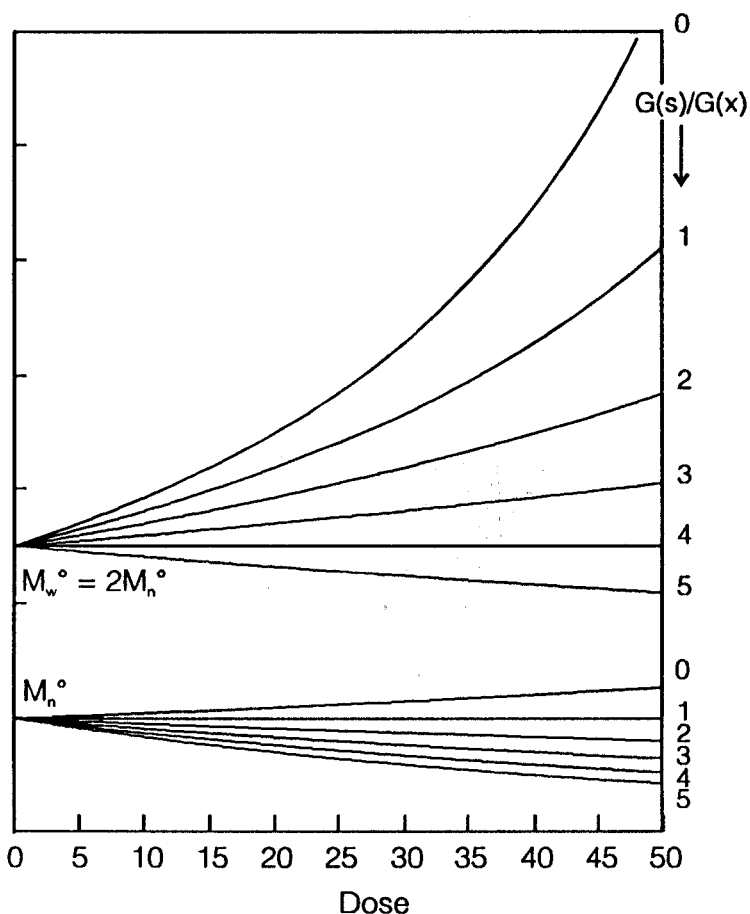


Figure 9 Evolution des masses moléculaires d'une distribution initialement aléatoire en fonction du rapport scission / réticulation.

La Figure 9 montre l'évolution des masses en nombre et en poids d'une distribution initiale aléatoire de masse 50 000, calculée à partir des relations (23) et (26).

De la scission pure à la dégradation pure, deux seuils de réactivité sont définissables. Le premier intervient à $G(s)/G(x)=4$; La masse en poids ne varie pas avec la dose, la masse en nombre diminue. En deçà de cette valeur, la réticulation ne pourra jamais conduire à la formation d'un gel insoluble.

Le second seuil intervient pour $G(s)=G(x)$. Pour des taux de scission plus élevés, la masse en nombre diminue quand la dose augmente. Ceci indique que l'appauvrissement en faibles masses dû à la réticulation est plus efficace que la formation de petites masses par dégradation. La dégradation est en effet plus favorable sur les fortes masses.

Comment ces variations de masse se traduisent-elles sur la distribution complète (observable expérimentalement) ? La Figure 10 représente les évolutions d'une distribution complète d'indice de polymolécularité initial $I_p=2$ par réticulation pure, scission pure et scission/réticulation=1. Dans les trois cas, le nombre d'événements par chaîne de longueur moyenne vaut 1.

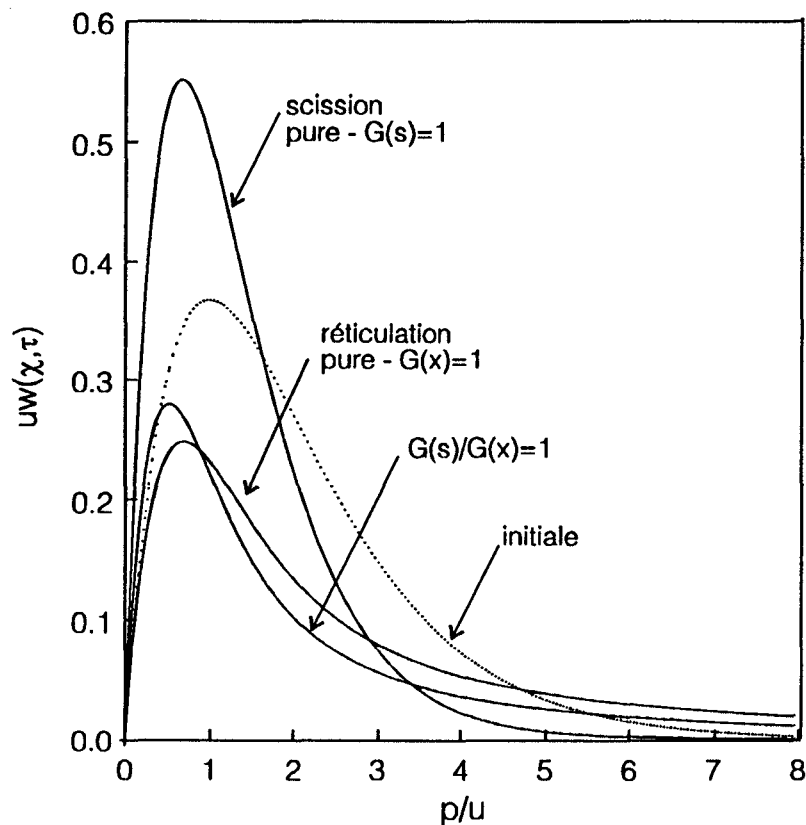


Figure 10 Evolution d'une distribution initialement aléatoire par scission pure, réticulation pure et scission - réticulation de même amplitude. (chaque fois 1 événement par chaîne de longueur moyenne).

On remarque que ce qui différencie la distribution initiale de celle qui a subi une réticulation tient dans une longue « queue » visible vers les fortes masses. Le graphique a été établi jusqu'à 8 fois le \overline{DP}_n initial (soit un ΔM de 10^6) et tronque une partie des fortes masses créées par la réticulation ($M > 800\,000$).

En cas de réticulation pure de 0.2 pont par chaîne seulement, le calcul des masses moléculaires moyennes à partir de la distribution tronquée de cette manière (comme la donnerait une mesure expérimentale) conduit à une erreur de 18% sur \overline{M}_n et 76% sur \overline{M}_w . En cas de scission simultanée de même amplitude, les erreurs sont respectivement de 13 et 58%. L'erreur sur la distribution subissant une scission pure est nulle.

Le tracé de $1/\overline{M}_n$ en fonction de la dose à partir de ces valeurs est reporté sur la figure suivante, comparée à l'évolution réelle des masses.

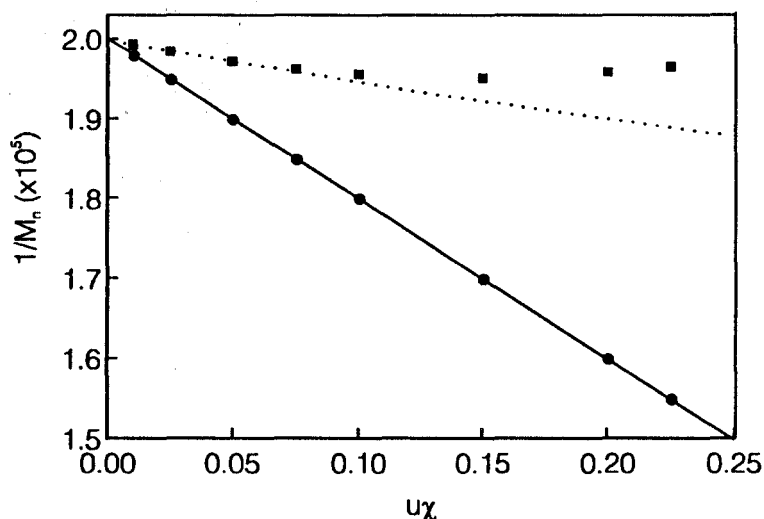


Figure 11 Tracé de $1/\overline{M}_n$ en fonction du taux de réticulation à partir de données expérimentales sous-estimant les très fortes masses. ● : Variation vraie, ■ : variation « observée ». La droite en pointillés peut être tracée en prenant les valeurs les plus « fiables ».

On voit que la prise en compte des points aux doses les plus faibles (dont la justification expérimentale est la plus aisée [63]) conduit à une variation plus faible de $1/\overline{M}_n$ avec la dose que la variation réelle, donc à des réactivités erronées.

Dans le cas d'une analyse des masses par GPC, les mesures concernant des polymères ramifiés, un paramètre supplémentaire peut venir perturber les mesures : le changement du volume hydrodynamique d'une molécule ramifiée par rapport à une molécule linéaire de même masse. La GPC équipée d'un détecteur par réfractométrie différentielle mesure en effet le volume hydrodynamique des molécules en solution et indirectement la masse moléculaire.

Or, les processus de réticulation et de dégradation aléatoires ramifient de plus en plus (par pontages et scissions successives) les chaînes au départ linéaires, même si parfois leur masse moléculaire varie globalement peu. Une molécule ramifiée occupant un volume hydrodynamique plus faible que son homologue linéaire de même masse (topologie plus compacte), la GPC va en donner une masse apparente plus faible et donc une distribution de masses plus étroite.

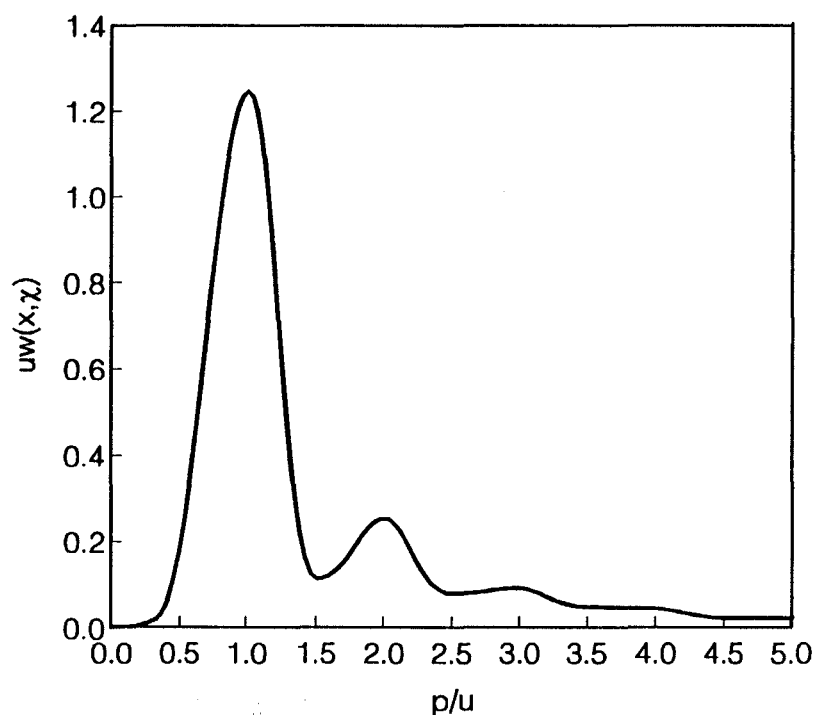


Figure 12 Evolution d'une distribution étroite ($\sigma=33$, $I_p=1.03$) de masses moléculaires par réticulation pure. Les lobes à $p/u=2,3$ et 4 correspondent aux chaînes pontées 1,2 et 3 fois respectivement.

Quand la distribution initiale est étroite ($I_p < 1.2$), les mesures de distribution de masse peuvent être beaucoup plus efficaces pour déterminer les valeurs G , comme le montre la Figure 12 ci-contre.

On visualise sur cette figure l'apparition des masses doubles, triples et quadruples issues des pontages sur les chaînes initiales. Il est possible de visualiser de telles variations par ultracentrifugation [66].

La conclusion de cet exemple est que l'étude de la réticulation de distributions larges par les masses moléculaires ne peut être conduite qu'à de très faibles taux de réticulation. L'erreur sur les masses reste inférieure à 10% pour des taux de réticulation inférieurs à 3 pour 100 chaînes de longueur moyenne ($u\chi = 0.03$). La variation absolue de masse en poids à observer est alors de 15% par rapport à la masse initiale.

Finalement, c'est quand la réticulation est très faible que la détermination de valeurs G peut être déterminée assez précisément par suivi de masses moléculaires.

Une corrélation entre mesures de masses moléculaires et détermination des

fractions de gel peut être effectuée par comparaison des doses de gel fournies par les deux méthodes [15].

4.7.2 Détermination des valeurs G par mesure de fractions de gel

Deux techniques sont couramment utilisées pour la mesure de la fraction de gel: l'extraction au soxhlet et la filtration.

Quand le polymère étudié est difficilement soluble ou possède une tenue mécanique acceptable, même gonflé de solvant, le soxhlet est la seule méthode accessible. L'obtention des résultats nécessite plus de temps que par l'autre voie. Pour des mesures sur 0,1 gramme de polymère, la précision expérimentale est de l'ordre de 1%, et le temps nécessaire pour obtenir un point de 48 - 72 heures.

En pratique, la filtration nécessite, pour obtenir une précision expérimentale acceptable (1%), des quantités de polymère de l'ordre de 0.3 gramme. La quantité de solvant utilisée par échantillon de l'ordre de 100 ml et le temps d'obtention d'un point varie entre 30 minutes et 5 heures selon la structure du gel filtré (essentiellement sa tenue mécanique). Le mode opératoire que nous avons retenu est reporté intégralement en Annexe.

On note qu'une méthode dérivée, plus rapide que la filtration complète peut être envisagée : la récupération, lors de la filtration, d'une quantité précise de sol et le calcul de la fraction de gel par évaporation à sec de ce prélèvement. Malheureusement, cette méthode ne permet pas une précision inférieure à 5% dans le meilleur des cas.

L'incertitude sur le résultat varie en général avec la structure du gel, donc avec la dose de radiations, comme indiqué schématiquement sur la Figure 13. La durée relative de la filtration est assez bien corrélée à l'amplitude de la barre d'erreur. Le temps et la difficulté de filtration augmentent par ailleurs avec le rapport $G(s)/G(x)$ des macromolécules.

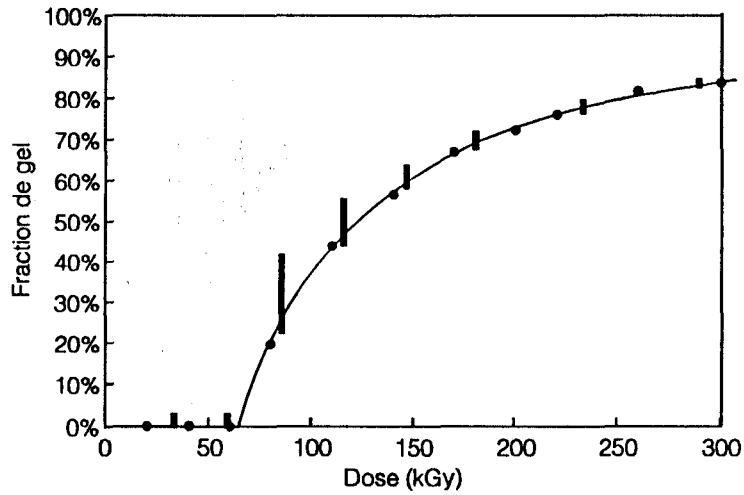


Figure 13 Incertitudes sur une courbe de fraction de gel expérimentale (polyacrylate de butyle). ● : valeurs expérimentales

L'analyse des résultats se fait couramment par le modèle de Charlesby-Pinner, dont nous avons exposé les conditions d'utilisation précédemment (cf. §4.6 page 75). Quand ce formalisme n'est pas applicable, les relations fournies dans les chapitres précédents permettent de calculer les paramètres de réactivité, moyennant une charge de calcul bien plus lourde.

5 Synthèse de copolymères acryliques

Après avoir décrit les évolutions possibles des polymères soumis à un rayonnement ionisant et les méthodes permettant de caractériser les changements structurels et chimiques, nous allons décrire les trois voies de synthèse que nous avons abordées pour produire des copolymères de type acrylique possédant une composition et une taille bien contrôlées.

5.1 Copolymérisation en solution

La synthèse de copolymères MAM (méthacrylate de méthyle) - ABu (acrylate de butyle) par copolymérisation radicalaire en solution permet de contrôler l'architecture et la microstructure des macromolécules formées. Nous avons utilisé cette technique pour élaborer des copolymères de composition variable, tout en maintenant la masse moléculaire. Celle-ci a été maîtrisée en faisant varier le taux d'amorceur plutôt que par l'adjonction d'agent(s) de transfert, de façon à maintenir autant que possible la « pureté chimique » du polymère final.

5.1.1 Equations de la copolymérisation

La copolymérisation de monomères acryliques en solution [75] peut être décrite par la relation de Lewis-Mayo (60) reliant les fractions molaires en solution des deux comonomères f_a et f_b et leur fraction dans le copolymère F_a :

$$\frac{F_a}{F_b} = \frac{f_a f_a r_a + f_b}{f_b f_b r_b + f_a} \quad (60)$$

Dans la littérature [76], les rapports de réactivité r_a et r_b données pour le couple MAM (a) - ABu (b) sont (pour une réaction à 60°C):

$$r_a = 1.74 \qquad r_b = 0.2$$

La composition en unités MAM (F_a) en fonction de la concentration du monomère en solution (f_a) est alors décrite par la courbe de la Figure 14 :

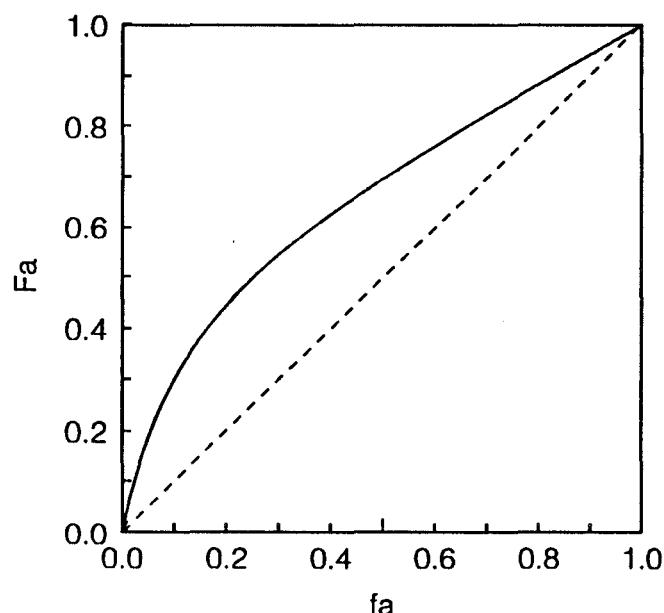


Figure 14 Courbe d'évolution de la fraction en MAM lors de la copolymérisation du MAM et de l'ABu.

Cette courbe permet le calcul de la composition du mélange réactionnel initial requis pour obtenir un polymère de composition donnée. On note que, au cours du temps de synthèse, un des monomères possède une réactivité plus élevée que l'autre : le MAM. Globalement, on peut s'attendre à un accroissement de la composition du copolymère en ABu au cours du temps de synthèse, et avec celle-ci, un

accroissement de la masse moléculaire. De plus, la concentration en amorceur diminue au cours du temps ; ces deux facteurs influencent les masses moléculaires des chaînes formées au temps t , provoquant finalement un accroissement de la polymolécularité.

Ces dérives de composition et de microstructure étant inévitables dans une synthèse en milieu chimiquement fermé («batch»), nous avons choisi de limiter le temps de synthèse pour maintenir cette dérive inférieure ou égale à 10%. Les durées obtenues sont compatibles avec la demi-vie de l'amorceur à la température de travail.

L'amorceur choisi, l'azoisobutyronitrile (AIBN), a une constante de dissociation à 65°C de $1.68 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Sa demi-vie est dans ces conditions de 10h30 environ. Le temps de synthèse devra être faible devant ce temps pour que ce facteur ne contribue pas lui aussi à la variation de la longueur de la chaîne cinétique.

5.1.2 Traitement cinétique simplifié

La vitesse d'homopolymérisation d'un monomère vinylique peut s'exprimer par la relation suivante :

$$V_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][AIBN]^{1/2} \quad (61)$$

où k_p , k_t et k_d sont les constantes cinétiques de polymérisation, transfert et dissociation (de l'amorceur), f le rendement de dissociation (voisin de 0.6 pour l'AIBN à 65°C), $[M]$ la concentration molaire de monomère et $[AIBN]$ la concentration molaire en amorceur.

La longueur de chaîne cinétique λ est donnée par le rapport entre les réactions qui allongent la chaîne et celles qui la terminent, soit :

$$\lambda = \frac{V_p}{fk_d[AIBN]} \quad (62)$$

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n s'exprime à partir de la longueur de chaîne cinétique λ par :

$$\overline{M}_n = M_1 \overline{DP}_n = M_1 (\alpha\lambda + 2(1 - \alpha)\lambda) \quad (63)$$

où M_1 est la masse molaire du monomère et \overline{DP}_n le degré moyen de polymérisation en nombre. α est le rapport des probabilités de terminaison par dismutation et par recombinaison pour le système.

On voit que pour une homopolymérisation, la masse moléculaire des chaînes produites au temps t dépend de la concentration en amorceur et de la concentration en monomère. En faisant varier ce taux d'une synthèse à l'autre, toutes conditions étant maintenues égales par ailleurs, on peut moduler la masse moléculaire de l'homopolymère obtenu.

Pour des copolymères, la situation est plus complexe. Compte tenu des modes de terminaison privilégiés des deux centres actifs, la concentration en chacun des monomères à un instant donné ne sera pas identique d'une synthèse à une autre si le rapport initial de concentration monomère 1 / monomère 2 change. De plus, le mode de terminaison peut changer selon la nature des unités terminales. La terminaison de deux unités MAM favorise plutôt une dismutation alors que deux radicaux ABu en croissance terminent de préférence par recombinaison.

En limitant le taux de conversion, on limite les dérives de composition et de masses moléculaires. Il est alors possible d'utiliser la formule suivante pour

déterminer les taux d'amorceur convenables pour reproduire la même masse moléculaire d'une synthèse à l'autre :

$$\frac{\overline{M}_{n_1}}{\overline{M}_{n_2}} \approx \sqrt{\frac{[AIBN]_2}{[AIBN]_1}} \quad (64)$$

La voie adoptée pour maîtriser la masse moléculaire des copolymères a été d'effectuer une première série de synthèses en ne faisant varier que les concentrations initiales en monomères (f_a et f_b) et en maintenant constante la concentration initiale en amorceur. Ceci permet de déterminer comment \overline{M}_n varie avec la composition. Ensuite, la concentration correcte en amorceur a été calculée grâce à la relation (64)

De cette façon, il a été possible de produire des copolymères de masse bien définie, et constantes à 5% près, à des taux d'acrylate de butyle variés.

5.2 Synthèses de latex et obtention de films

5.2.1 Des revêtements sans solvant

L'industrie des peintures est en pleine mutation. Poussés par un durcissement de la réglementation en matière de protection de l'environnement et de sécurité des personnels, les professionnels des revêtements cherchent des solutions pour réduire, voire éviter, le rejet de composés organiques volatiles (VOC) dans l'atmosphère. Une autre source de motivation est la recherche de revêtements plus performants, obtenus avec une meilleure productivité. Plusieurs solutions, qui remplissent ces trois impératifs, ont fleuri ces trente dernières années, aidées par un développement considérable des possibilités offertes par la chimie des polymères et de leurs précurseurs. Parmi ces axes de développement, citons les formulations durcissables par rayonnement (UV, radiations ionisantes) et les suspensions ou émulsions aqueuses de polymères ou prépolymères.

Les revêtements durcissables par rayonnement connaissent un développement sans cesse croissant depuis un quart de siècle [77], dans le sillage des progrès de la chimie des acrylates [78]. L'éventail des propriétés physiques

des revêtements devient considérable. Le plus souvent, un prépolymère visqueux est formulé avec un diluant réactif. Ce mélange subit une polymérisation réticulante, amorcée par un rayonnement actinique ou ionisant, formant un revêtement solide. Cette réaction s'accompagne souvent d'un fort retrait (diminution de volume), ce qui nuit à l'adhérence, notamment sur les métaux et les polyoléfines. Le passage à ce type de chimie apporte les avantages suivants :

- économies d'énergie ;
- libération de composés organiques volatils réduite ou nulle ;
- stabilité chimique des films accrue (exsudation réduite).

Par ailleurs, il y a maintenant un grand nombre d'années que les revêtements base aqueuse connaissent un développement commercial [79]. Par rapport aux « peintures solvant » ou aux systèmes liquides durcissables par radiation, le passage à une dilution par l'eau apporte en effet un certain nombre d'avantages supplémentaires :

- application non dangereuse ;
- toxicologie améliorée du fait de la réduction ou de l'absence de monomères acryliques ;
- nettoyage des équipements facile ;
- inflammabilité réduite ;

La combinaison de revêtements dilués par l'eau avec un durcissement par rayonnement a été envisagée assez récemment, suivant deux voies distinctes, comme l'illustre le Schéma 4.

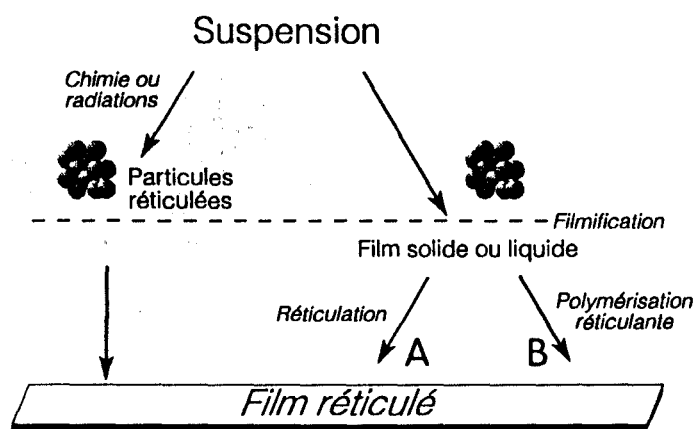


Schéma 4 Obtention de films réticulés à partir de suspensions de polymères dans l'eau.

Quasiment toutes les catégories de prépolymères existant dans le domaine des revêtements 100% solides durcissables par rayonnement ont été adaptées à une dilution ou une dispersion par l'eau [80] (Schéma 4, voie B). Après obtention d'un film liquide, l'application d'un rayonnement provoque la polymérisation réticulante du système. Par rapport aux revêtements classiques durcissables par rayonnement, ils apportent les avantages suivants :

- possibilités d'ajustement de la viscosité sans changement des propriétés du film ;
- retrait inexistant ou très faible.

La combinaison des vastes possibilités de la chimie des émulsions de polymères (latex) avec les avantages du traitement par radiations a assez peu été envisagée à notre connaissance (Schéma 4, voie A). Cette voie a pourtant l'avantage supplémentaire de fournir des revêtements secs au toucher avant irradiation UV ou EB, permettant une manipulation plus facile des systèmes prérevêtus. Le traitement par rayonnement induit alors une réticulation du film sec.

5.2.2 Polymérisation en émulsion

Par polymérisation en émulsion, il a été possible de produire des copolymères (au sens large, certains comportant jusqu'à quatre types d'unités monomères) de composition variable, de structure particulière homogène ou core-shell (particule possédant un cœur et une coquille de compositions différentes), mais sans contrôle particulier de la masse moléculaire.

Le mode opératoire de copolymérisation de monomères acryliques en émulsion est très bien maîtrisé par Elf-Atochem. C'est un protocole semi-continu dans lequel une pré-émulsion des monomères est introduite progressivement dans le réacteur en même temps que le catalyseur. Les débits respectifs d'introduction permettent de se placer en excès ou en défaut d'amorceur et de moduler ainsi la masse moléculaire dans une certaine mesure.

La polymérisation démarre en phase aqueuse à partir des fragments du catalyseur hydrosoluble : c'est la phase de nucléation, pendant laquelle des micelles de polymère se forment. Ces micelles se développent par incorporation

des monomères dissous dans la phase aqueuse, déplaçant l'équilibre de concentration entre la phase aqueuse et les gouttelettes de monomère. En définitive, les monomères sont transférés des gouttelettes de la pré-émulsion vers les micelles de polymère. Tout au long de la réaction, le suivi de la croissance de la taille des particules de polymère par diffusion de lumière (Malvern) permet de s'assurer que la polymérisation se déroule normalement.

Le développement de la polymérisation se déroule indépendamment dans chaque micelle, qui ne contient en théorie qu'une chaîne en croissance. La longueur de la chaîne cinétique est globalement plus élevée que pour les modes de synthèse radicalaire en phase homogène. Les masses moléculaires atteintes sont en général plus élevées. L'avancement de la réaction dans chaque micelle approche les 100%, conférant aux réactions de terminaison et de transfert une importance particulière. Ainsi, l'utilisation de monomères acryliques s'accompagne d'un taux accru de transferts sur le polymère, et donc d'une ramification des chaînes. Si le taux d'amorceur est faible et la température élevée, il est possible d'atteindre la gélification au sein d'une micelle.

L'introduction d'un comonomère particulier peut être envisagée de deux façons. Soit il est présent au début de la réaction, soit on l'incorpore à la pré-émulsion après un temps de réaction donné. Dans le premier cas, la proportion du comonomère est supposée homogène dans le volume de chaque micelle de polymère. Dans le second cas, on peut s'attendre à une structure core-shell. Le comonomère est supposé rassemblé dans la coquille de chaque micelle. Au moment de l'introduction de la pré-émulsion enrichie en comonomère, on peut s'assurer en contrôlant la distribution de tailles de particules que de nouvelles particules ne se forment pas et que les particules existantes continuent à grossir.

Certains comonomères comme le méthacrylate d'allyle ou de glycidyle nécessitent d'être introduits le plus tard possible, de façon à éviter la réticulation des micelles voire, la prise en masse du système. Dans ce cas, une distribution homogène des fonctions introduites dans chaque particule est inaccessible.

La taille moyenne des particules obtenues est de l'ordre de la centaine de nanomètres et la fraction solide des latex avoisine 50%.

La synthèse en émulsion produit donc des échantillons dont les paramètres physico-chimiques sont multiples et plus délicats à maîtriser. Dans notre cas, la réussite d'une synthèse est dictée au premier chef par l'absence de prégélification des macromolécules, et par la conservation de l'intégralité des fonctions réactives introduites.

5.2.3 Mécanismes de formation de films issus de latex

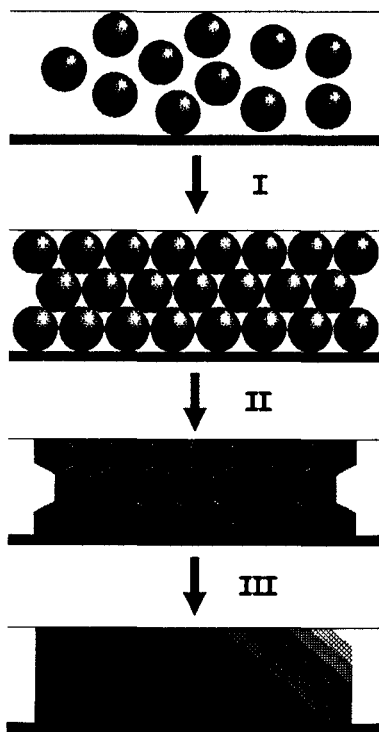


Figure 15 Représentation schématique du processus de filmification d'un latex montrant les trois étapes.

I : concentration du latex
II : déformation des particules
III : interdiffusion des chaînes.

Par évaporation de l'eau d'un latex, il est possible de former des films de polymère. Le mécanisme par lequel une dispersion colloïdale de polymère non chargée se transforme en un film continu est schématisé sur la Figure 15. La subdivision du processus en trois étapes est la plus généralement acceptée [81].

(I) dans la première étape, l'évaporation de l'eau provoque le rapprochement des particules de latex, initialement quasiment sphériques jusqu'à ce qu'elles entrent en contact. La fraction volumique solide pour un latex monodisperse est alors proche de 0.74 (empilement compact de sphères rigides). Si la stabilité colloïdale des particules est

insuffisante, des structures moins ordonnées sont obtenues et la frontière entre l'étape I et l'étape II est moins nette.

(II) Au début de la seconde étape, les particules apparaissent à la surface du latex et la vitesse d'évaporation de l'eau décroît. Des forces entrent en jeu, qui déforment les particules de telle sorte qu'elles finissent par occuper tout l'espace disponible. Ces forces doivent vaincre la résistance naturelle des particules à se déformer. A ce stade, les frontières interparticulaires existent

toujours.

(III) La troisième étape de la formation du film de latex correspond à l'évolution des frontières entre les particules, se terminant éventuellement par leur disparition et la formation d'un film continu. Cette étape est parfois appelée *maturation*. Ce processus se traduit par une modification profonde des propriétés mécaniques du film (perméabilité, résistance mécanique).

Les différentes théories en vigueur décrivent de façon similaire les étapes I et III mais sont en désaccord essentiellement sur les forces responsables de la déformation des particules dans l'étape II. Le point clé concerne la présence ou non d'eau autour des particules au début de ce stade. Globalement, les paramètres influençant le mécanisme de la coalescence sont le caractère hydrophile ou hydrophobe du polymère, sa T_g , la température (par rapport à la température minimum de filmification TMF) et le taux d'humidité ambiant.

Les latex que nous avons synthétisés doivent filmifier à température ambiante, et la phase de maturation doit y être aussi avancée que possible. C'est pourquoi la T_g des systèmes doit être autour de -20°C . Des copolymères MAM:ABu ou Styrène:ABu doivent avoir une composition massique autour de 3:7 pour satisfaire ce critère.

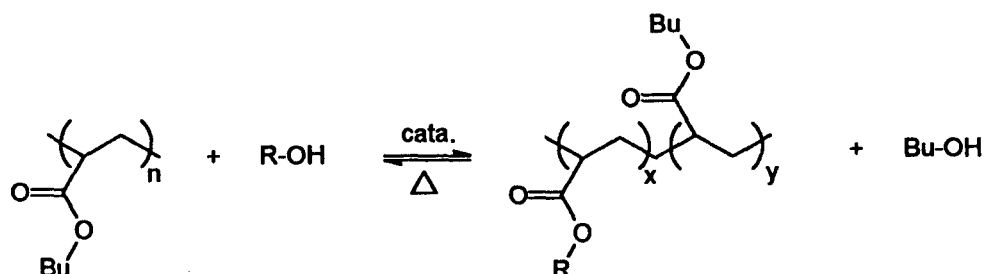
5.3 Modifications chimiques par transestérification

Si nous souhaitons nous affranchir de tout effet de masse moléculaire et de distribution de taille de chaînes lors de l'étude de copolymères sous irradiation, une voie de synthèse de choix est la modification chimique d'un homopolymère par le réactif approprié.

Pour des taux de substitution modérés, la température de transition vitreuse du copolymère varie peu. Il sera ainsi possible de négliger les écarts $T_{\text{irrad.}} - T_g$ lors de l'irradiation.

La réaction chimique qui a été retenue pour les polyacrylates est la transestérification. Elle consiste à échanger une partie des groupements butoxy d'un poly(acrylate de butyle) par un alkoxy fonctionnalisé (RO). Nous avons choisi

d'effectuer la réaction en solution. La réaction se déroulant sur le polymère peut se schématiser comme suit :



La réaction ne se produit qu'en présence de catalyseur. De plus, elle est équilibrée.

5.3.1 Généralités

Dans la plupart des applications de la transestérification relevées dans la littérature, une conversion complète est souhaitée puisqu'il s'agit de transformer un produit A en un produit B avec le meilleur rendement.

Les applications de cette réaction sont nombreuses sur de petites molécules. Deux revues ont été publiées il y a de nombreuses années [82], [83], permettant une vue d'ensemble des réactions étudiées par la compilation de plus de 200 références. Le tableau suivant [83] montre la réactivité en fonction des groupes alkyle d'alcools primaires dans des réactions de transestérification sur des acétates.

Alkyle	Réactivité relative
méthyle	1.00
éthyle	0.81
<i>n</i> -propyle	0.79
<i>n</i> -butyle	0.80
<i>n</i> -heptyle	0.90
<i>n</i> -dodécyle	0.80

Tableau 11 Réactivité induite par les groupes alkyle d'alcools primaires dans des réactions de transestérification sur des acétates

On voit que la longueur de la chaîne alkyle influe assez peu sur la réactivité de l'alcool si on écarte le cas particulier du méthyle. Néanmoins, il est reporté que la présence dans le voisinage immédiat de l'alcool de groupements insaturés (alcool allylique par exemple) abaisse la réactivité. Dans les réactions catalysées par les

acides et les bases, des groupements électro-attracteurs abaissent la vitesse de réaction, et des électrodonneurs l'augmentent. Ces effets n'ont pas été étudiés dans le cas d'une catalyse par des complexes organométalliques.

Le traitement théorique de la cinétique de transestérification sur polymère est complexe. Il peut être développé sur les bases de la théorie des réactions sur polymères (*polymer analogous reactions*) [84] étendue car nous avons affaire à une réaction équilibrée. Quand la conversion reste faible, il est possible, dans certains cas, de négliger l'influence des unités déjà modifiées sur la vitesse de réaction. Le traitement se réduit alors à celui d'une réaction équilibrée, comme pour les petites molécules.

5.3.2 Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés peuvent être classés en trois catégories : acides, basiques et enzymatiques.

Bien que les catalyseurs enzymatiques aient suscité un intérêt « explosif » ces dernières années, ils ne sont pas souvent adaptés à une production à grande échelle. On peut les utiliser en phase solvant organique et ils se caractérisent par une grande sélectivité, notamment stéréochimique. Ils sont notamment employés pour catalyser des réactions de polycondensation stéréospécifique [82].

Les acides forts et les bases fortes ont une activité voisine en transestérification. L'emploi d'espèces (alcools ou esters) sensibles aux acides ou aux bases est impossible. De plus, ces catalyseurs présentent souvent une mauvaise sélectivité. En effet, une catalyse acide de transestérification sur composés insaturés provoque souvent une polymérisation dont il n'est possible que de réduire l'extension par ajout d'un inhibiteur. Le catalyseur acide le plus fréquemment employé est l'acide *p*-toluène sulfonique. Sa fixation sur une résine permet son élimination plus facile du milieu réactionnel. Nous avons tenté d'utiliser une résine acide pour catalyser la transestérification sur le poly(acrylate de butyle) ; en vain.

Les acides de Lewis et les complexes de métaux de transition catalysent également cette réaction. On les utilise quand les réactifs portent des groupes

sensibles aux acides et aux bases de Brønsted. Ils se montrent d'une grande sélectivité et d'une réactivité inférieure ou égale aux acides et bases forts. Les alcoolates de métaux sont les plus utilisés (Al, Ti, Sn, Cu, Pd...). Ils permettent des réactions de transestérification sur le méthacrylate de méthyle avec des alcools oléfiniques (allylique, cinnamique et furfuryliques par exemple) [85] sans induire de réaction secondaire ni de polymérisation. Ont également été transestérifiées des espèces contenant les fonctions thioéther [86], [87], [88], cyanate [89], imine [90], allyle [94] et alcyne [94], [91c], nitro, silyle, bromure, alcool secondaire [91] notamment. Les catalyseurs à base d'étain et de titane ont permis ces dernières synthèses.

Les tétra-alcoolates de titane sont utilisés dans l'industrie depuis longtemps pour réaliser des transestérifications. Seebach [91] fut le premier à attirer l'attention des chercheurs sur ces catalyseurs. Ses recherches montrent que les conditions de réaction sont extrêmement douces. La plupart des groupes chimiques sont conservés et la sélectivité est excellente.

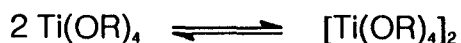
Ces catalyseurs sont sensibles à l'humidité. Leur hydrolyse débute par une étape réversible [92] :



Puis c'est l'association de cette espèce monohydroxylée avec un Ti(OR)_4 ou un $\text{Ti(OR)}_3\text{OH}$ qui provoque la formation d'un colloïde de TiO_2 aq:



Les alcoolates de titane en solution se présentent sous forme majoritairement dimère [93]. Ils obéissent à l'équilibre suivant :



L'espèce dimère est majoritaire et inactive. A des concentrations faibles en titane, l'ordre de la réaction par rapport au catalyseur est 1. Cet ordre devient rapidement fractionnaire quand la concentration augmente.

Les associations sont une caractéristique des alcoolates de titane. Elles sont responsables de la très faible solubilité du Ti(OMe)_4 dans tous les solvants. La

transestérification par le méthanol est donc plus délicate à effectuer par cette voie. Il existe trois possibilités pour contourner cet obstacle : transestérifier avec un ester méthylique [94] (une espèce intermédiaire $Ti(OMe)_x(OR)_{4-x}$ est active) créer un dimère $(MeO)_3-Ti-O-CH_2-CH_2-O-Ti(OMe)_3$ par réaction du $Ti(OEt)_4$ sur de l'éthylène glycol puis traitement au méthanol [95], ou bien immobiliser le catalyseur sur silice ou alumine, de sorte que la distance moyenne entre deux sites soit assez grande [96].

La réaction de transestérification catalysée par un métal de transition est habituellement décrite par un cycle impliquant la coordination du carbonyle de l'ester sur le métal [82], [97], [98] (Figure 16):

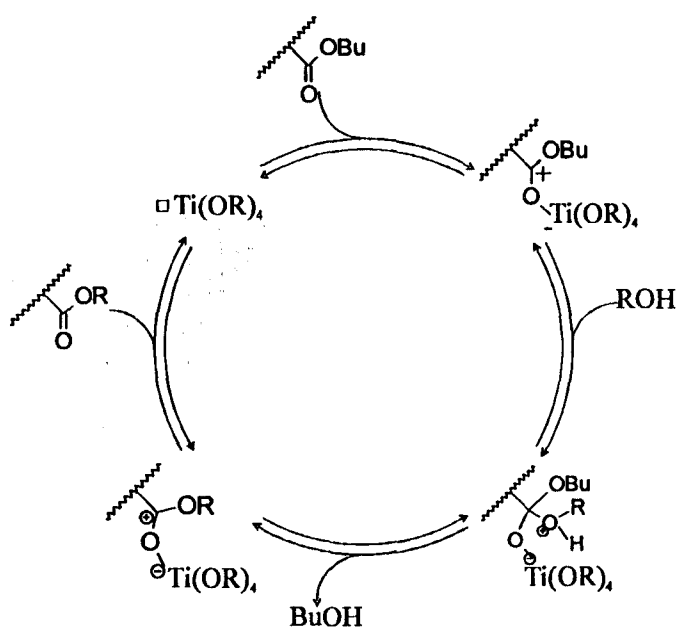


Figure 16 Cycle catalytique suggéré pour les transestérifications catalysées par les alcoolates de titane.

Il est généralement admis que la transestérification par des alcoolates de titane passe par une étape préliminaire d'échange des alcools sur le titane [99], [98] selon la réaction :



Selon les auteurs, cet échange est obligatoire (les alcools qui n'échangent pas ne transestérifient pas) ou simplement favorise la réaction. D'autres ont montré, sur des systèmes catalytiques supportés [96]) que la réaction de transestérification

peut être catalysée par les titanates sans que la réaction d'échange n'ait lieu. L'encombrement des sites libres du titane conditionne alors directement la vitesse de la réaction d'alcoolyse.

Globalement, les réactions d'échange perturbent l'environnement autour du titane, ceci pouvant modifier notablement la vitesse de réaction [97]. Dans le cas de catalyseurs supportés et avec un alcool lourd (1-dodécanol), l'échange complet des isopropyles du titane s'effectue en 100 heures à 50°C. En phase homogène, cependant, et pour des alcools primaires pas trop encombrés, les échanges autour du titane sont décrits comme extrêmement rapides. Par exemple, la discrimination par RMN des associations moléculaires ne peut se faire qu'à basse température.

Dans le milieu de nos réactions, il est donc très probable que le titane soit très rapidement entouré d'une quantité indéterminée de molécules des alcools présents, en échange rapide, dont la composition dépend de la composition du milieu réactionnel. Deux critères supplémentaires influent sur la composition de la sphère de coordination : la constante de dissociation des divers groupements hydroxyle et l'encombrement stérique des molécules.

Notons que ce type de catalyseur ne devrait pas permettre la transestérification avec du glycidol. En effet, les alcoolates métalliques, notamment d'aluminium sont des catalyseurs de la polymérisation des oxiranes et autres hétérocycles oxygénés [100].

5.3.3 Utilisation de tamis moléculaire

L'utilisation de tamis moléculaire dans les réactions de transestérification a été recommandée de longue date [101]. Dans certains cas, il sert à absorber sélectivement l'alcool que l'on souhaite déplacer [102] (essentiellement MeOH et EtOH) et donc contribue à déplacer l'équilibre dans le sens souhaité. Il est alors possible d'obtenir par catalyse basique (alcoolates) des esters d'alcools primaires, secondaires et tertiaires avec des conversions de 100%.

Ailleurs [96], [103], les tamis moléculaires sont recommandés pour rendre le milieu aussi anhydre que possible dans un double but : maximiser la vitesse de réaction (catalyse par les organométalliques) et éviter les réactions secondaires.

5.3.4 Effets de solvant

L'importance de la nature du solvant de réaction a été soulignée depuis longtemps [83]. Ces effets sont marqués dans le cas de l'utilisation de catalyseurs en phase hétérogène [83], [96]. La présence de solvants polaires peut affecter grandement les vitesses de réaction dans le cas d'une catalyse acide ou basique. En catalyse par des organométalliques, Pellegatta [96] rapporte une accélération d'un facteur 5 quand on remplace le cyclohexane par le toluène comme solvant de réaction.

5.3.5 Formation de monomères acryliques

Les réactions de transestérification sont abondamment utilisées dans l'industrie des monomères acryliques. Elles permettent d'obtenir des monomères plus lourds à partir du méthacrylate de méthyle ou de l'acrylate de méthyle.

Nous avons choisi de nous intéresser à la littérature concernant ce sujet dans un double but :

- étoffer un volume de publications assez restreint sur les transestérifications sur polymères acryliques (pouvant avoir été traitées comme sujet connexe),
- cerner les meilleures conditions de réaction en présence d'une espèce « fragile », en l'occurrence la double liaison acrylique de l'ester.

D'assez nombreuses publications académiques portent sur le sujet. Elles ont été revues (trop) brièvement par Sridharan [83]. Haken [104], en 1967, a publié un ouvrage sur la synthèse de monomères acryliques par transestérification. On peut également citer une revue également ancienne compilée par Rekasheva [105].

Les catalyseurs utilisés sont alors très souvent des acides sulfoniques, en solution ou sur résine, ou des bases fortes. Notons l'emploi par Pereyre *et al.* dès 1969 de catalyseurs à base d'étain [106]. Rehberg *et al.* [107], en 1944, dans un travail pionnier de synthèse de monomères acryliques utilisèrent des alcoolates d'aluminium.

5.3.6 Transestérifications sur polymères acryliques

La réaction de transestérification est très utilisée pour transformer ou produire

des polyesters, mais le nombre de publications sur des polymères issus de polyadditions est assez restreint.

5.3.6.1 OBJECTIFS ANALYTIQUES

Les réactions de modification de polymères à des fins analytiques ont été revues en 1968 par Harwood [108]. Notamment, Harwood et al. ont étudié la transestérification de poly(méthacrylates d'aryle) en PMMA par NaOMe à température ambiante dans le DMSO [109]. Les temps de réaction reportés varient entre 25 et 60 heures.

Yamagushi et al. ont modifié un poly(acrylate de méthyle) avec des alcools optiquement actifs dans le toluène à 100°C en utilisant l'acide *p*-toluène sulfonique comme catalyseur.

Plus récemment, des fonctions anthracène ont été introduites en petit nombre sur un poly(méthacrylate de méthyle) monodisperse [110], en vue d'une étude de conformation des chaînes du PMMA en solution. Mg(OAc)₂ · 4H₂O a été utilisé comme catalyseur basique.

5.3.6.2 REACTIONS ENTRE DEUX POLYMERES

Une des utilisations possibles de la transestérification sur polyacrylate est la synthèse contrôlée de copolymères greffés en peigne par greffage de poly(éthylène oxyde) catalysée par le méthanolate de potassium [111] ou de sodium [112]. Dans ce cas, la distribution des unités greffées le long des chaînes est aléatoire [111]. Les polymères obtenus par cette méthode ont été utilisés récemment comme tensio-actifs ou stabilisants pour les émulsions de polymères [113].

Un copolymère greffé poly(éthylène-co-acrylate de méthyle)-g-polystyrène a été synthétisé à l'état fondu à partir d'un mélange biphasique des deux polymères [114]. Deux catalyseurs à base d'étain ont servi pour obtenir ces copolymères : le dilaurate de dibutyl-étain et l'oxyde de dibutyl-étain. Des conversions de 80% sont obtenues en une vingtaine de minutes à 220°C.

D'autres auteurs ont mis à profit cette réaction pour réticuler un copolymère

éthylène - acétate de vinyle par un éthylène - acrylate de méthyle à l'état fondu [115]. L'échange des deux esters est catalysé par l'oxyde de dibutyl-étain. Un modèle cinétique a été établi.

5.3.6.3 FONCTIONNALISATION DE POLYMERES

En 1979, dans le cadre d'une étude sur le comportement sous bombardement électronique de polymères fonctionnels destinés à la microlithographie, Shimokawa et al. ont décrit [116] la transestérification de poly(acrylate de méthyle) et de copolymères acrylate de méthyle - styrène par l'alcool allylique. La sensibilité aux EB de leurs systèmes est proportionnelle à la masse moléculaire en poids du polymère initial et au carré de la concentration en groupes allyle. Ces auteurs ne semblent pas avoir publié d'autre article depuis... Un brevet récent [117] décrit l'introduction de fonctions (thio)éther de vinyle sur des copolymères acryliques par catalyse basique (NaOMe). Une utilisation est recommandée dans les encres, peintures et vernis, suggérant une relation avec un traitement aux UV.

Lambla et al. se sont intéressés à la modification de divers copolymères éthylène - acrylate d'alkyle ou éthylène - acétate de vinyle par transestérification avec un alcool lourd.

Divers catalyseurs ont été étudiés (acides, bases, organométalliques), en solution et à l'état fondu [118]. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les catalyseurs à l'étain précités. Les auteurs ont observé une réticulation avec un catalyseur au titane. Aucune explication satisfaisante n'a été donnée pour cet effet. Par ailleurs, les auteurs ont constaté une décroissance de la réactivité avec l'accroissement de la chaîne alkyle pendante du copolymère acrylique. Les temps de réaction sont en gros dix fois supérieurs en solution.

Pour les copolymères éthylène - acétate de vinyle [119], les catalyseurs à l'étain se sont encore une fois montrés supérieurs. Dans ce cas, une réticulation prévisible a été observée avec les catalyseurs au titane, puisqu'une réaction d'échange sur l'unité acétate provoque l'apparition d'un alcool polymère. Si cet alcool est échangé à son tour sur une autre chaîne, un pont de réticulation est formé.

5.3.7 Stratégies de synthèse envisageables

Pour effectuer la synthèse de copolymères de composition déterminée, essentiellement deux stratégies sont possibles, comme le montre le Schéma 5. Le taux de substitution souhaité est dans un cas fixé par la composition initiale et dans l'autre par la durée de la synthèse.

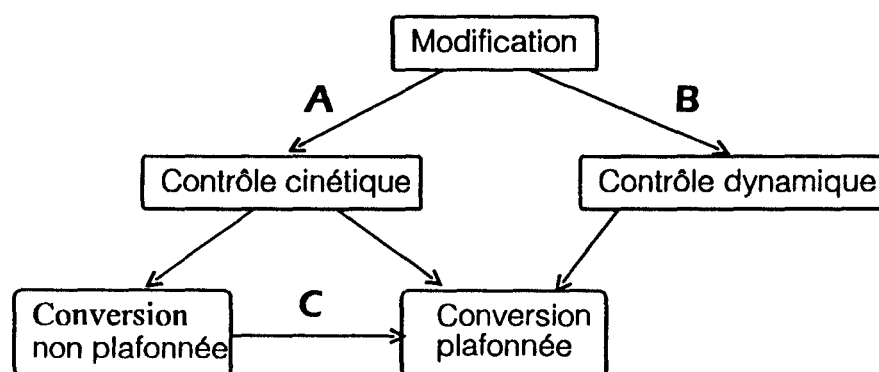


Schéma 5 Stratégies de transestérification.

Cas A : Si on n'introduit pas de butanol dans le milieu initial, c'est essentiellement la durée de la réaction qui fixera le taux de substitution. C'est ce que nous appellerons « contrôle cinétique ». Selon le rapport initial alcool fonctionnel (ROH) / polymère (P), on peut décider d'une conversion plafonnée à la valeur souhaitée (par exemple $[ROH / P]_0 = 10\%$) ou non (par exemple $[ROH / P]_0 \geq 1$)

Cas B : A l'inverse, la présence de butanol en début de réaction permet de laisser la réaction se dérouler jusqu'à l'équilibre. A chaque instant, des sites butoxy sont échangés par des alkoxy et inversement. Le taux de conversion souhaité est obtenu par un « contrôle dynamique ».

Cas C : On démarre en contrôle cinétique (pas de butanol) puis au temps voulu, on ajoute du butanol pour atteindre le rapport ROH / P souhaité. On laisse alors l'équilibre dynamique s'installer.

5.3.8 Conclusions

De ces diverses études ressort que les catalyseurs les plus polyvalents restent les organométalliques. Parmi eux, les catalyseurs au titane restent les mieux décrits. D'autre part, ils sont utilisés par Elf-Atochem depuis longtemps pour la

synthèse de monomères acryliques de spécialité. Nous avons donc choisi d'effectuer les transestérifications avec ces catalyseurs, à reflux du toluène anhydre, en présence de tamis moléculaire 4Å. Nous avons choisi de modifier un poly(acrylate de butyle) plutôt que de méthyle, malgré une réactivité inférieure. En effet, pour obtenir des copolymères ABu - acrylate d'alkyle, il ne sera nécessaire de transestérifier qu'un seul alcool.

6 *Conclusions de l'analyse bibliographique*

Notre objectif ultime est de mieux comprendre le comportement de copolymères acryliques sous rayonnement ionisant.

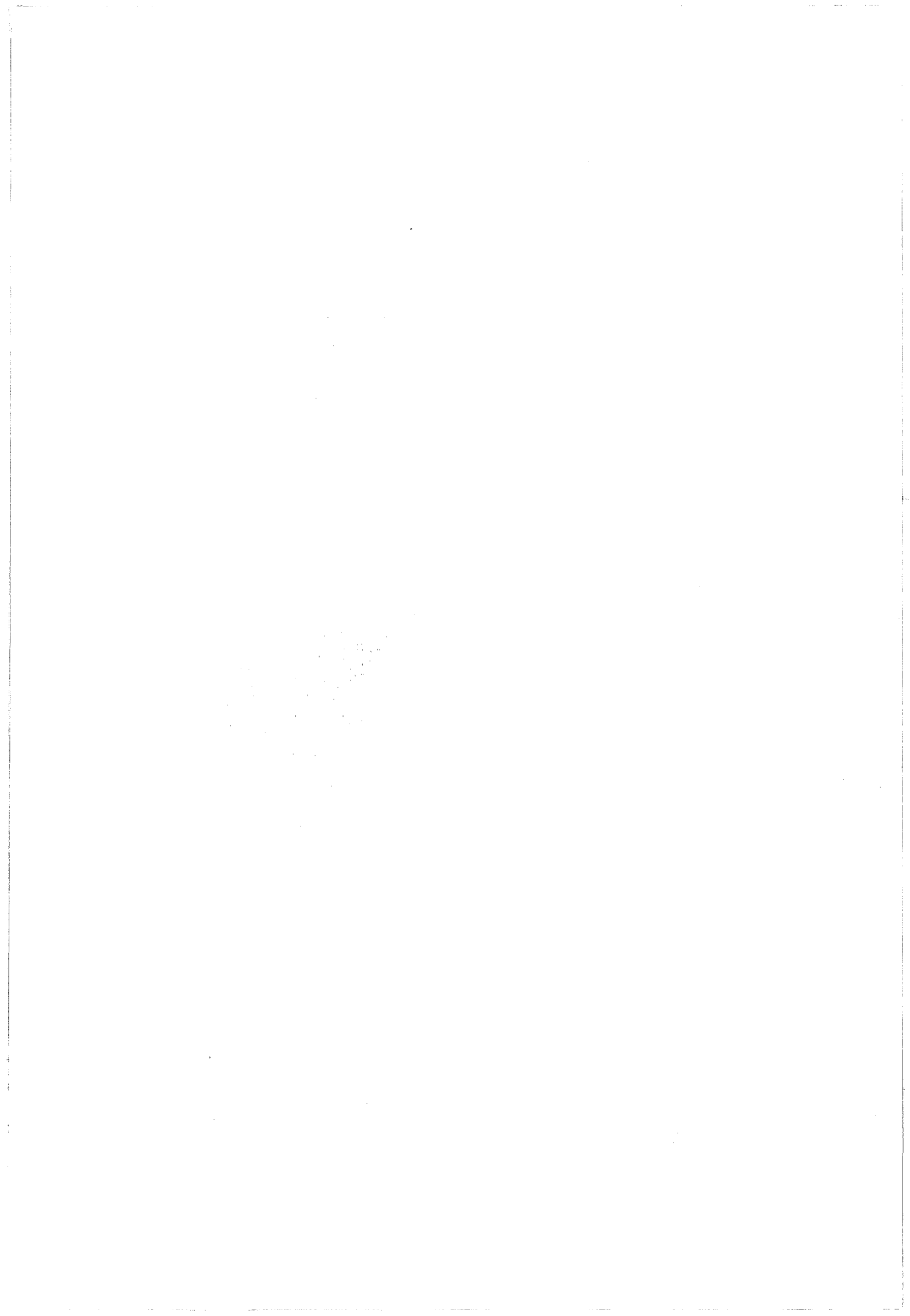
D'après la littérature, le polyméthacrylate de méthyle et plus généralement les polyméthacrylates dégradent sous rayonnement. Les polyacrylates ont un comportement plutôt réticulant. Dans les applications industrielles des polyacrylates, les systèmes comportent souvent à la fois des unités acryliques et méthacryliques. Ils peuvent de plus être fonctionnalisés par copolymérisation ou par modification chimique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à quatre familles de copolymères acryliques dans cette analyse bibliographique :

- des copolymères acrylate - méthacrylate dont la balance réticulation - dégradation peut être ajustée par la composition, puis qu'une unité est principalement responsable de la dégradation (méthacrylate) et une de la réticulation (acrylate) ;
- des copolymères méthacryliques fonctionnalisés par des groupements réticulants très réactifs ;
- des copolymères acryliques fonctionnalisés par transestérification par des groupements réticulants destinés à en accroître la sensibilité ;
- des terpolymères industriels acryliques - méthacryliques synthétisés en émulsion.

Les fonctions réactives pouvant être incorporées dans les systèmes par copolymérisation ou par modification chimique sont des liaisons multiples, des oxiranes, des halogènes, et divers groupements saturés comportant de l'oxygène ou du soufre. La modification chimique pourra se faire par transestérification catalysée par un alcoolate de titane, qui permet des conditions réactionnelles douces et donc la préservation des fonctions réactives introduites et la limitation des réactions secondaires.

Une modélisation théorique sera envisagée aussi souvent que possible grâce aux développements tirés de la littérature, mais aussi avec des relations que nous avons spécialement développées pour les copolymères acryliques.

Le chapitre suivant traite des résultats expérimentaux de synthèse des différents types de copolymères acryliques. Ensuite, le comportement des systèmes sous rayonnement sera examiné au chapitre C.



B.- Synthèse de (co)polymères acryliques



7 Objectifs - Moyens

Rappelons brièvement que notre objectif est d'obtenir des familles de copolymères incorporant des unités acryliques et méthacryliques.

- Par polymérisation en solution, nous avons obtenu des copolymères MAM-ABu de composition variable, à masse moléculaire contrôlée.
- Par modification chimique, il a été possible de synthétiser toute une série de copolymères acryliques fonctionnels possédant le même degré de polymérisation moyen en nombre.
- Par copolymérisation en émulsion, nous avons incorporé des fonctions similaires dans des latex.

Ces trois modes de production de polymères sont présentés dans l'ordre dans le présent chapitre.

La réactivité sous EB de ces trois familles de copolymères (au sens large) fait l'objet du chapitre suivant.

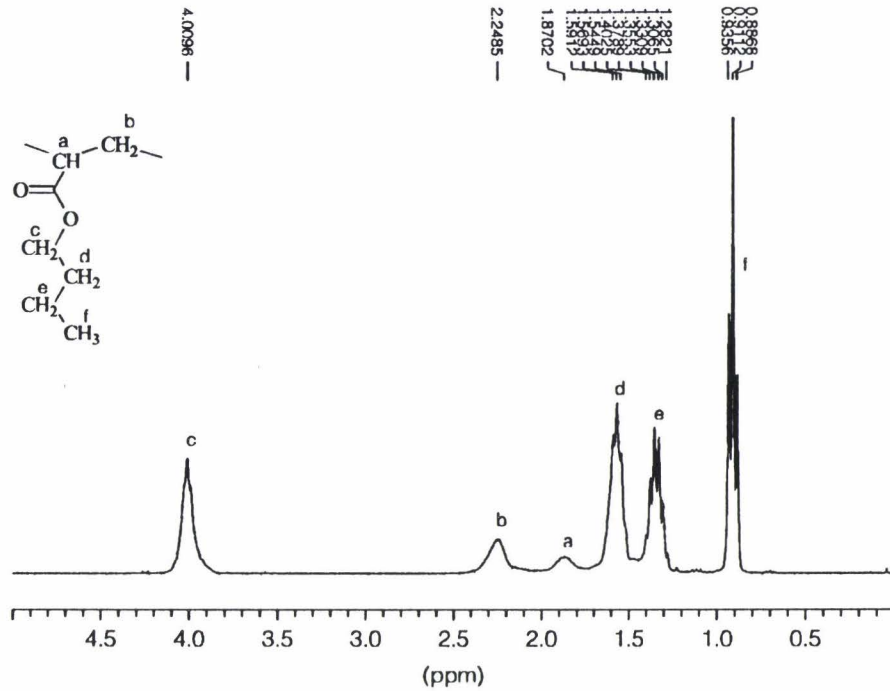


Figure 17 Spectre RMN ¹H du poly(acrylate de butyle) dans CDCl₃

Le poly(acrylate de butyle) a également été caractérisé par RMN ¹³C, pour en examiner la tacticité. Le spectre RMN ¹³C du poly(acrylate de butyle) est reporté dans la Figure 18.

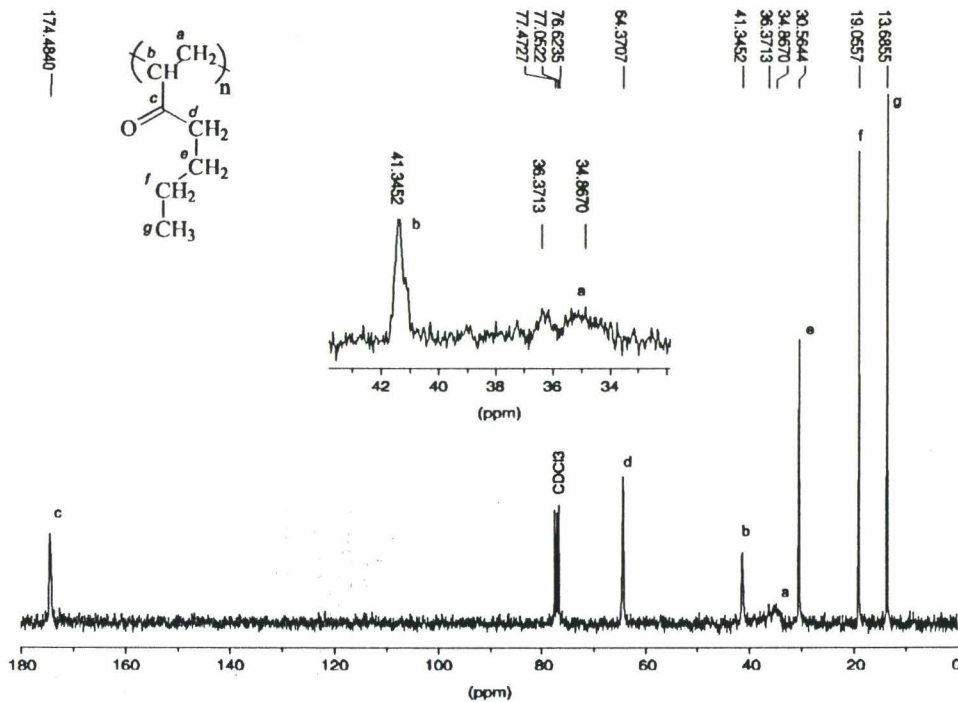


Figure 18 Spectre ¹³C RMN (75MHz) du poly(acrylate de butyle). En médaillon : zone des carbones du squelette.

Le spectre est en tous points semblable à ceux décrits dans la littérature pour

un poly(acrylate de butyle) synthétisé par voie radicalaire en solution. Sur la partie en encart est reproduit un agrandissement de la zone des carbones du squelette. La scission en deux pics du massif vers 36 ppm (CH₂ squelette) souligne des effets de tacticité.

Le PMMA a été caractérisé par RMN ¹H. Le spectre est présenté sur la Figure 19 :

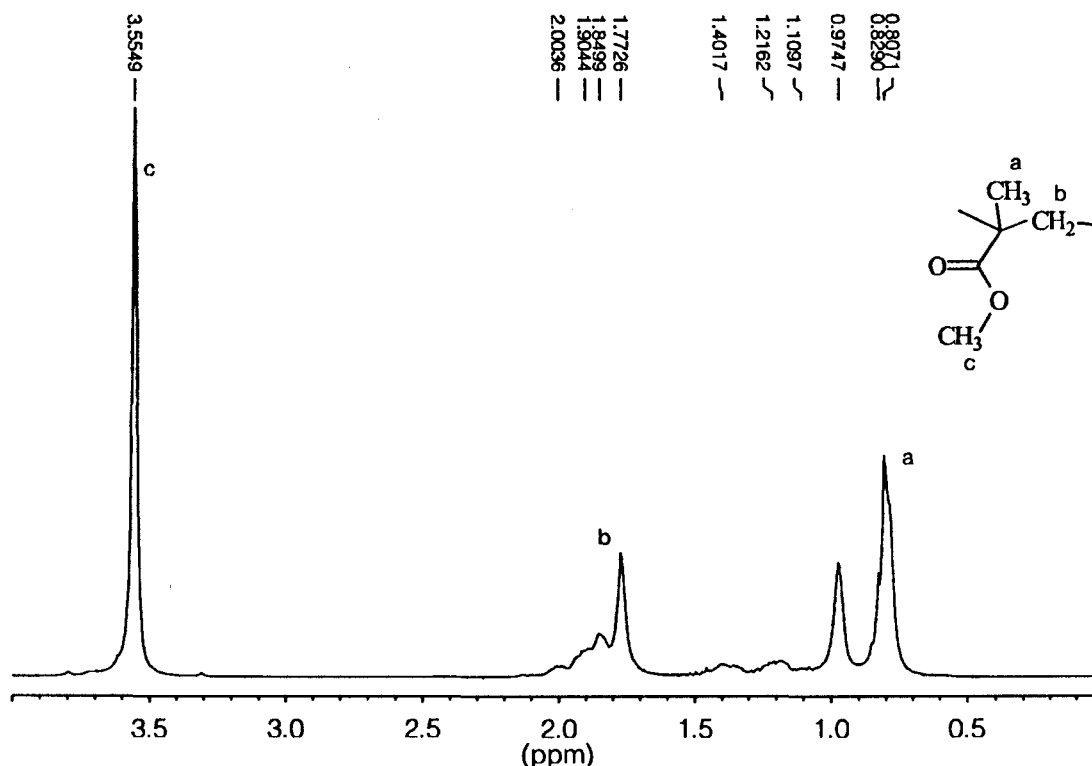


Figure 19 Spectre RMN ¹H du poly(méthacrylate de méthyle) dans CDCl₃

Les indices de réfraction des ces polymères étant très proches de celui du toluène à température ambiante, nous avons effectué toutes nos mesures de masses moléculaires dans le THF.

Les caractéristiques des homopolymères analysés ainsi sont les suivantes :

Nom*	\overline{M}_n	\overline{M}_w	I_p
CP0-22	22000	53000	2.4
CP100-52	52000	89000	1.7
CP100-72	72000	130000	1.8

Tableau 12 Caractérisation des masses moléculaires des homopolymères par GPC dans le THF

* nomenclature : voir introduction de ce paragraphe.

Des copolymères MAM-ABu de composition variable ont été produits dans les mêmes conditions expérimentales que les homopolymères (cf. §8.1). Seul le rapport Amorceur / Monomères peut changer suivant la masse moléculaire que l'on désire obtenir.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les moyens que nous avons mis en œuvre pour suivre la copolymérisation, pour caractériser les copolymères synthétisés et enfin les caractéristiques physico-chimiques des copolymères qui ont été soumis à un bombardement électronique.

8.2 Suivi de la copolymérisation

Au cours d'une copolymérisation radicalaire en milieu fermé, la vitesse différente d'addition de chaque monomère sur les chaînes en croissance se traduit par une dérive des rapports molaires en monomères du milieu et du polymère formé.

Par l'analyse de prélèvements réguliers effectuée lors de la synthèse d'un copolymère à 80% d'ABu, la dérive de la composition du milieu réactionnel et du copolymère a été suivie par HPLC. Nous avons mis au point un protocole expérimental sur une colonne « phase inverse (C18) » en utilisant un gradient de mélange Méthanol/Eau. Une bonne séparation des monomères résiduels permet de suivre l'évolution de la synthèse au cours du temps. La détection est assurée par un spectromètre UV travaillant à 210 nm.

Le méthacrylate de méthyle, plus hydrophile, est détecté après 7 minutes environ. Il faut ensuite enrichir le mélange éluant en méthanol pour activer l'éluion de l'acrylate de butyle. Il sort à partir de 15 minutes (voir Figure 20).

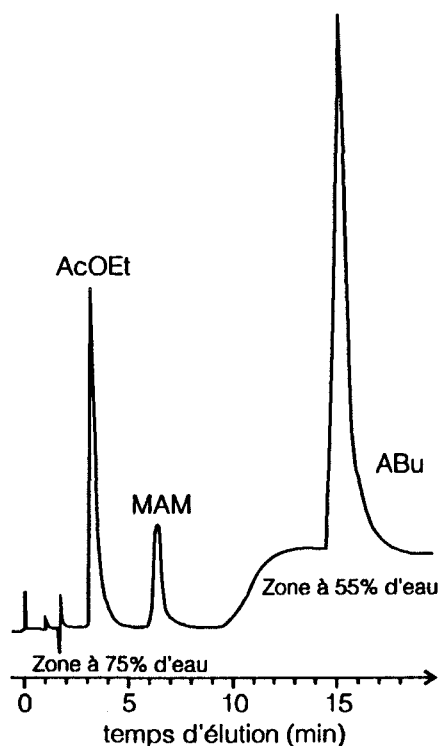


Figure 20 Exemple de chromatogramme HPLC obtenu (à 30mn de réaction) en injectant le milieu réactionnel dilué d'une copolymérisation

L'acétate d'éthyle, qui est le solvant de la réaction (présent en quantité dix fois supérieure aux monomères) sort le premier

vers 2 minutes et joue le rôle d'étalon interne. Son coefficient d'absorption molaire à 210 nm étant plus faible que ceux des deux monomères, le pic est du même ordre de grandeur.

Pour chaque prélèvement, il est possible de calculer la concentration en chacun des monomères en rapportant l'aire des pics correspondants à celle de l'acétate d'éthyle. On peut tracer l'évolution de la concentration en monomères avec le temps de synthèse. On obtient la Figure 21.

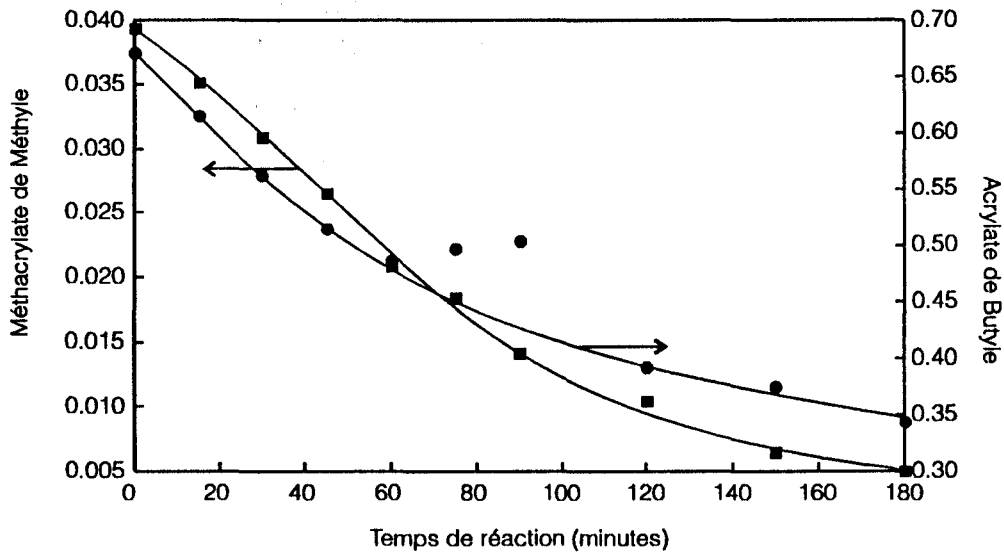


Figure 21 Evolution de la concentration en monomères lors de la synthèse d'un copolymère à 80% d'ABu.

D'autre part, à tout instant t , la fraction F_a intégrée du monomère A incorporé au polymère peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\overline{F_A} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{([A]_0 - [A]_t) + ([B]_0 - [B]_t)} \quad (65)$$

où $[A]_i$ et $[B]_i$ sont les concentrations en monomères au temps 0 ou au temps t de réaction.

On trace ainsi la Figure 22.

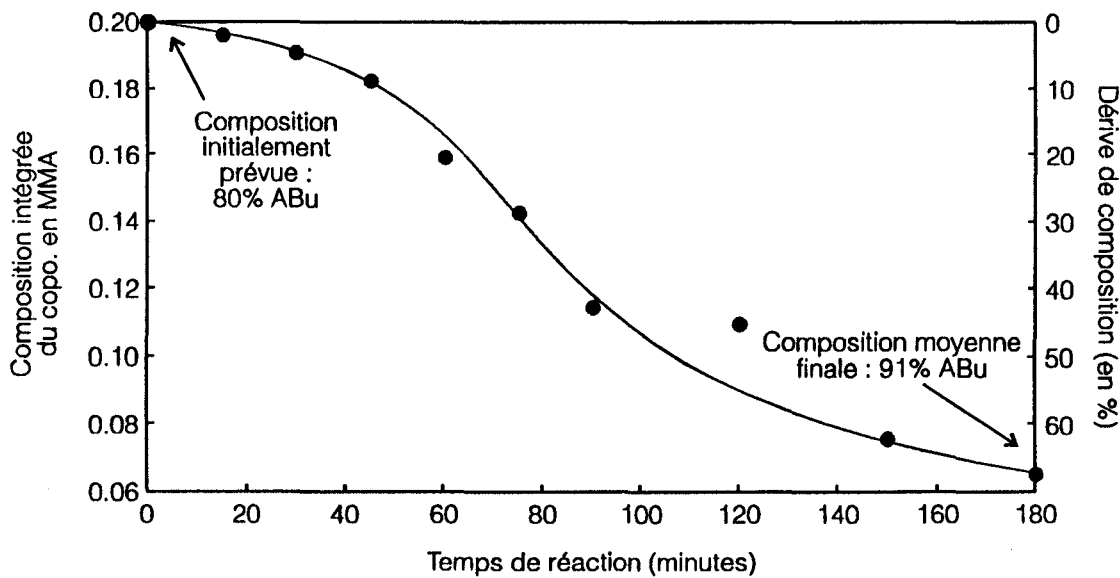


Figure 22 Dérive de composition du copolymère MAM-ABu lors d'une polymérisation devant donner un polymère à 80% d'ABu.

On constate que la composition moyenne finale des chaînes est de 91% en

ABu. Une analyse RMN du polymère obtenu a conclu à un taux d'ABu de 92%.

Un suivi analogue peut d'ailleurs être effectué par RMN du proton en suivant les rapports MAM/Acétate d'éthyle et ABu/Acétate d'éthyle. La réalisation en est un peu plus lourde mais la précision des mesures est très correcte, malgré le fait que le solvant pris comme étalon conduise dans ce cas à des pics nettement plus intenses que ceux des monomères.

Un suivi par ce moyen de la copolymérisation d'un système à 20% d'ABu montre que les dérives de composition sont beaucoup moins prononcées que pour les forts taux d'ABu (Figure 23).

Dans ce cas, la conversion après 5 heures de réaction n'est que de 11.5%.

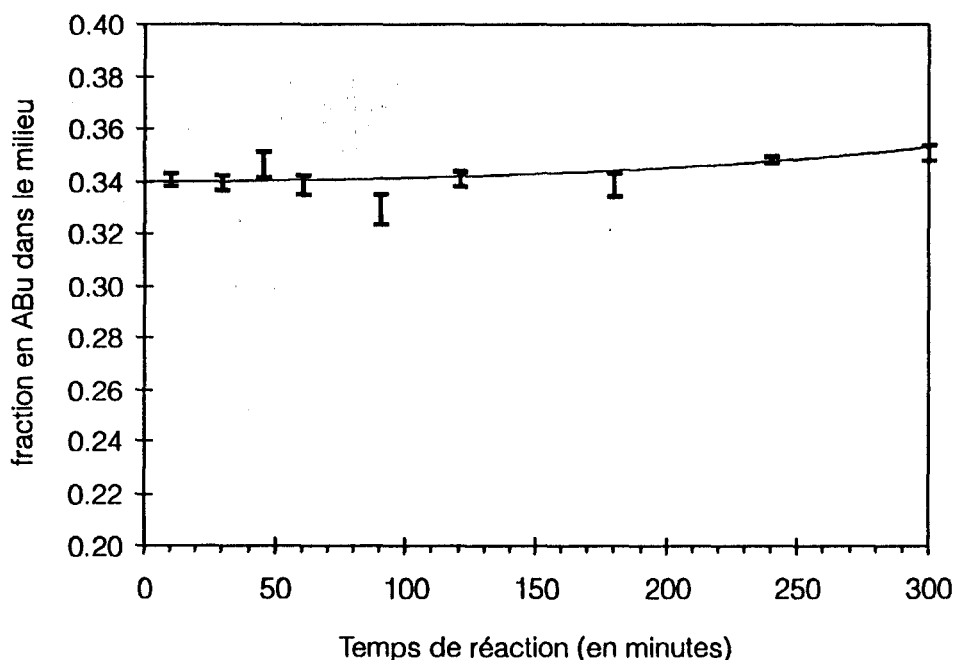


Figure 23 Variation de la composition du milieu réactionnel en ABu lors de la synthèse d'un polymère à 20% d'ABu.

Pour conclure, à la température de travail (66°C), le temps maximal de réaction que nous pouvons accepter (conduisant à une dérive de composition du copolymère inférieure à 10%) s'échelonne entre 6h pour un copolymère à 20% en ABu à 45mn pour un taux d'ABu de 80%. A cette durée correspond un avancement de 40% comme le montre la Figure 24.

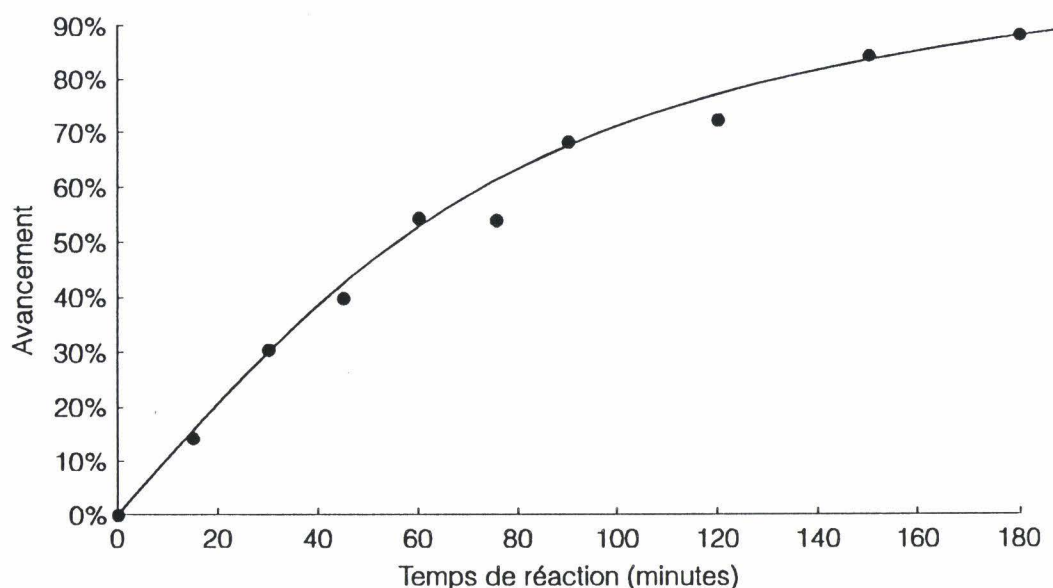


Figure 24 Avancement de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de butyle suivi par HPLC dans la synthèse d'un copolymère à 80% d'ABu.

8.3 Caractérisation par ^1H RMN

Tous les polymères synthétisés ont été caractérisés par RMN, qui donne accès à leur composition moyenne et permet d'apprécier leur degré de pureté.

8.3.1 Pureté

Les spectres RMN ^1H de tous les polymères synthétisés ont été enregistrés. Les divers contaminants possibles des polymères ont été identifiés dans les spectres. Ils sont reportés dans le tableau ci-dessous. La position des pics de certaines espèces contaminantes peut gêner la détermination de la composition (colonne de droite du Tableau 13).

Une seconde réprécipitation dans le méthanol à froid permet d'éliminer les monomères résiduels (qui pouvaient influencer fortement sur le comportement à l'irradiation). L'acétate d'éthyle étant un bon solvant d'étalement (volatilité intermédiaire), sa présence n'est gênante que parce qu'elle empêche une bonne détermination de la composition du polymère. On doit donc sécher intensivement celui-ci pour éliminer tous les volatils. Dans de telles conditions, le méthanol est presque toujours absent des spectres RMN.

Molécule	Déplacement (ppm)	Multiplicité	Gène*
Acétate d'éthyle	4.1	quadruplet	2
	1.8	singulet	2
	1.2	triplet	5
MAM	6.0	singulet	0
	5.5	singulet	0
	3.7	singulet	1
ABu	2.0	singulet	1
	6.1	2-4-2	0
	4.15	triplet	2
	1.55	quintuplets	2
	1.3	quintuplets	2
	0.85	triplet	4

Tableau 13 Contaminants des copolymères synthétisés et leurs déplacements chimiques en RMN ^1H . * la gêne représente l'erreur sur la composition introduite par la présence du pic : 0 = peu gênant, 5 = indésirable.

8.3.2 Distribution de séquences

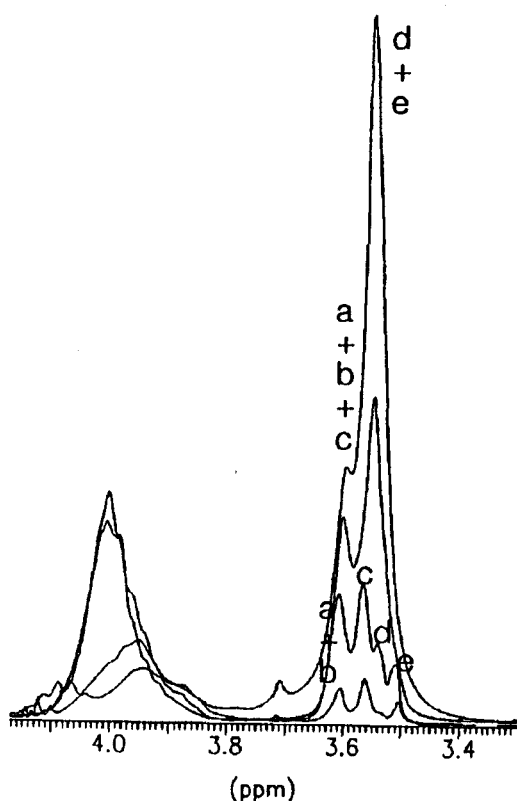


Figure 25 Allure des massifs des unités MAM et ABu dans des copolymères à divers taux d'ABu : de haut en bas, pic à 3.6 ppm : 21%, 49%, 74%, 92%

L'analyse des séquences dans des copolymères MAM-ABu n'a été conduite que très récemment [120], par RMN ^1H à 400 MHz. Les spectres présentés ressemblent en tous points à ceux que nous avons obtenus. L'attribution des divers pics du massif à 3.6 ppm, dû aux méthyles des fonctions ester, est la suivante :

a = BMB : $\delta = 3.61$ ppm

b = MMB : $\delta = 3.49$ ppm (indiscernable de a)

c = BMB : $\delta = 3.56$ ppm

d = MMB : $\delta = 3.53$ ppm

e = BMB + MMM : $\delta = 3.50$ ppm

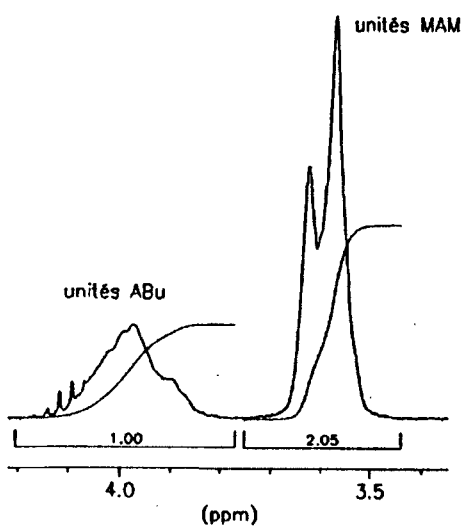
Les copolymères formés semblent posséder une microstructure en tout point conforme à ce qui est reporté dans la littérature. D'après les rapports de réactivité,

les unités MAM ont tendance à former des séquences plus longues que les unités

ABu, et la distribution des unités n'est pas aléatoire dans les chaînes. Ceci pourrait avoir des conséquences fâcheuses sur la description des effets de l'irradiation par la théorie statistique décrite au chapitre A, qui est fondée sur une répartition aléatoire des réactions de réticulation et de scission le long des chaînes. Nous reviendrons sur ce point au moment de l'analyse des résultats d'irradiation (chapitre C).

8.3.3 Calculs de composition

La détermination de la composition se fait globalement grâce aux deux massifs à 4.0 ppm (unités ABu : 2 protons) et 3.6 ppm (unités MAM : 3 protons).



La formule permettant le calcul de la fraction en ABu (F_{ABu}) est donnée ci-dessous. A et M représentent les aires des massifs à 4.0 (MAM) et 3.6 ppm (ABu).

Figure 26 Zones des CH-O des unités MAM et ABu dans un copolymère à 42% d'ABu. Le quadruplet à 4.1 ppm appartient à l'acétate d'éthyle.

Pour l'exemple de la Figure 26, on a donc $F = 0.5 / (0.5 + 2/3) = 0.42$ soit 42% en ABu.

$$F_{ABu} = \frac{A/2}{(A/2 + M/3)} \quad (66)$$

8.4 Caractérisation par IRTF

Nous avons effectué des essais d'analyse des copolymères par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans l'espoir d'y trouver une

méthode simple à mettre en oeuvre pour analyser la composition des copolymères.

Nous avons donc obtenus les spectres de copolymères à 20, 42, 74 et 92% d'ABu (CP20 à CP92) ainsi que ceux des deux homopolymères PMMA et PABu.

Certains spectres montrent la bande à 810 cm^{-1} , caractéristique de la double liaison acrylique, confirmant les analyses RMN qui avaient montré la présence de monomère dans des échantillons insuffisamment purifiés. Deux extraits les plus significatifs des spectres obtenus sont présentés ci-après.

Dans la zone des vibrations de valence CH (Figure 27) comme dans celle des déformations CH_2 (Figure 28) des chaînes pendantes et du squelette, des différences notables pourraient permettre le tracé d'une courbe d'étalonnage.

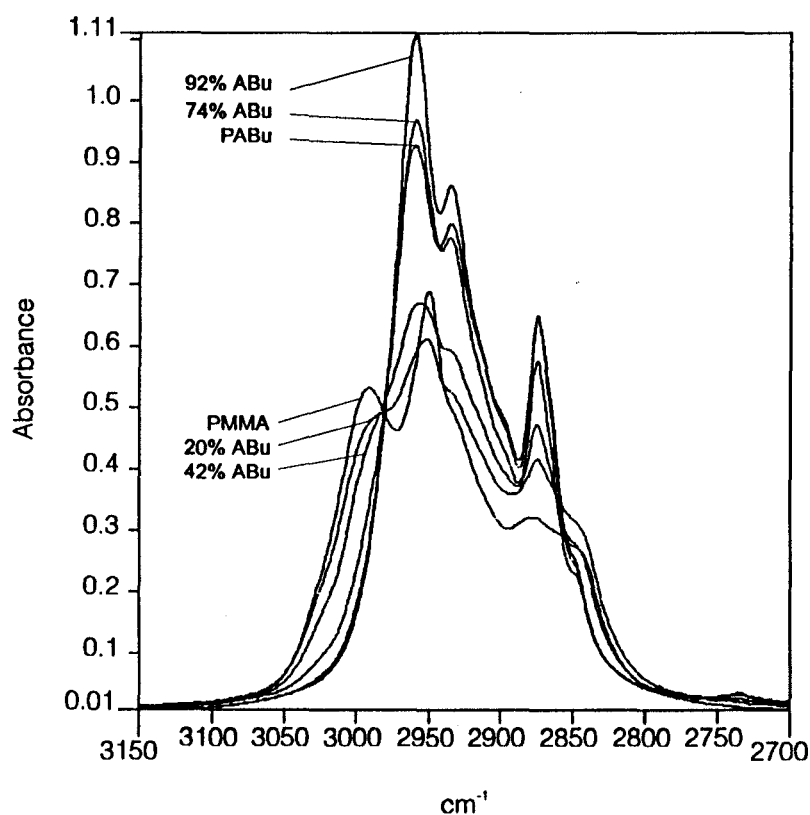


Figure 27 Zone des vibrations de valence CH des copolymères MAM-ABu

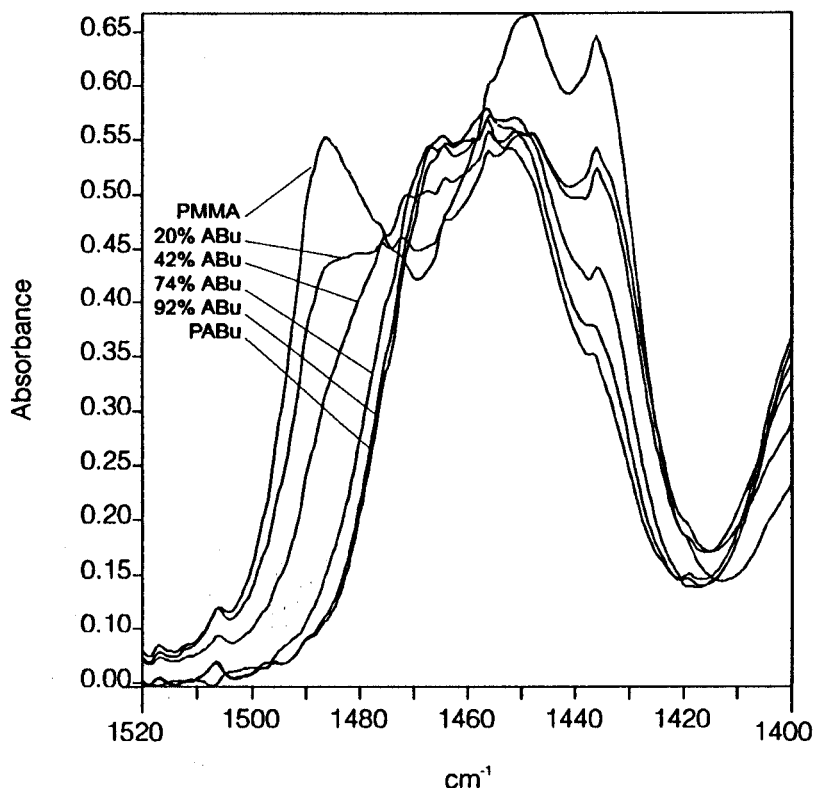


Figure 28 Zone des vibrations de déformation CH_2 des copolymères MAM-ABu

Certaines zones du spectre présentent des bandes de vibration sensibles à des faibles taux d'ABu, d'autres à des faibles taux de MAM. L'analyse IR d'un copolymère inconnu conduirait par un choix des bandes étudiées à une détermination de la composition. Malheureusement, celle-ci reste indirecte et s'est révélée peu précise (à environ 10% près) lors de l'application à un des copolymères ayant servi à la courbe d'étalonnage.

La RMN du proton est donc la méthode d'analyse la plus fiable pour déterminer une composition moyenne. Sur les deux exemples que nous avons développés, l'analyse HPLC de la polymérisation conduit au même résultat que la RMN.

8.5 Résultats de synthèse

Dans un premier temps, nous avons produit une série de copolymères avec le même rapport $[\text{Amorceur}]/[\text{Monomères}]$ puis nous avons déterminé par une relation simplifiée (cf. §5.1.2 page 87) la proportion correcte d'amorceur nécessaire pour obtenir une masse moléculaire donnée. Rappelons que nous avons choisi de

contrôler la masse moléculaire par le biais de la quantité d'amorceur introduit au départ plutôt que par l'adjonction d'un agent de transfert, afin d'éviter toute pollution du polymère final par des espèces pouvant avoir une activité importante sous faisceau d'électrons.

La composition des copolymères (indiquée dans le Tableau 14) a été déterminée par RMN du proton, comme décrit précédemment.

Essai	masse d'AIBN****	masse de MAM	masse d'ABu	f(ABu)*	F(ABu)**	\overline{M}_n ***
1	0.015	0.092	4.908	0.98	0.90	110000
2	0.015	1.042	3.953	0.79	0.50	44000
3	0.015	3.031	1.979	0.40	0.20	35000
4	0.015	3.952	1.051	0.21	0.10	28000

Tableau 14 Composition du milieu réactionnel (solvant : 50 g d'acétate d'éthyle) pour les synthèses de détermination de masse moléculaire.

* : fraction molaire en ABu dans le milieu

** : fraction molaire en ABu dans le copolymère

*** : déterminée par GPC. En équivalent Polystyrène dans le THF

**** : masses en grammes.

La courbe d'évolution de la masse en nombre avec la fraction molaire d'ABu est reproduite sur la Figure 29.

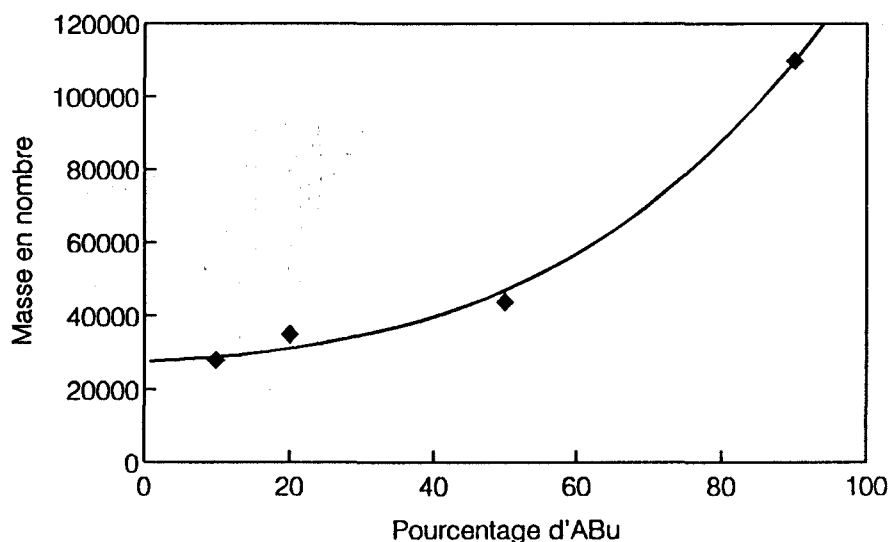


Figure 29 Evolution de la masse en nombre des copolymères MAM - ABu avec la fraction molaire en ABu

On constate que la masse moléculaire augmente très fortement avec le taux d'ABu quand le rapport [Monomères]/[Amorceur] est identique pour chaque synthèse.

Les divers essais que nous avons réalisés sont reportés dans le Tableau 15.

Essai	masse* d'AIBN	masse d'ABu	masse de MAM	F(ABu) attendue	F(ABu) obtenue	temps de réac.	\overline{M}_n obtenue
1	0.167	19.775	30.237	0.20	0.20	3h	63000
2	0.894	45.362	6.985	0.60	0.74	3h	37000
3	1.395	47.812	2.202	0.80	0.92	3h	34000
4	0.330	37.880	15.646	0.42	0.49	4h30	40000
5	0.210	19.768	30.239	0.20	0.21	4h30	42000
6	0.096	37.954	15.647	0.42	0.49	4h30	47000
7	0.269	43.337	6.680	0.60	0.70	2h	52000
8	0.385	47.820	2.195	0.80	0.88	1h	40000

Tableau 15 Composition du milieu réactionnel pour la synthèse de copolymères MAM-ABu de masse moléculaire contrôlée. Solvant : 500 g d'acétate d'éthyle.

* mêmes remarques que pour le Tableau 14.

On peut dégager de ces différentes synthèses une série homogène de masse autour de 40000. De plus, pour trois compositions, nous avons un copolymère de faible masse et un de forte masse.

Finalement, les copolymères dont le comportement sous faisceau d'électrons sera examiné sont regroupés dans le Tableau 16.

Nom	fraction en ABu*	\overline{M}_n	\overline{M}_w	I_p	Remarques
CP20-63	0.20	63000	100000	1.6	
CP21-42	0.21	42000	77000	1.8	
CP49-40	0.49	40000	100000	2.5	
CP49-47	0.49	47000	100000	2.1	
CP70-52	0.70	52000	93000	1.8	
CP74-37	0.74	37000	77000	2.2	
CP88-40	0.88	40000	70000	1.7	

Tableau 16 Caractéristiques des copolymères MAM-ABu produits par copolymérisation en solution.

* molaire. Déterminé par RMN 1H .

** par GPC ; en équivalent polystyrène dans le THF

8.6 Discussion

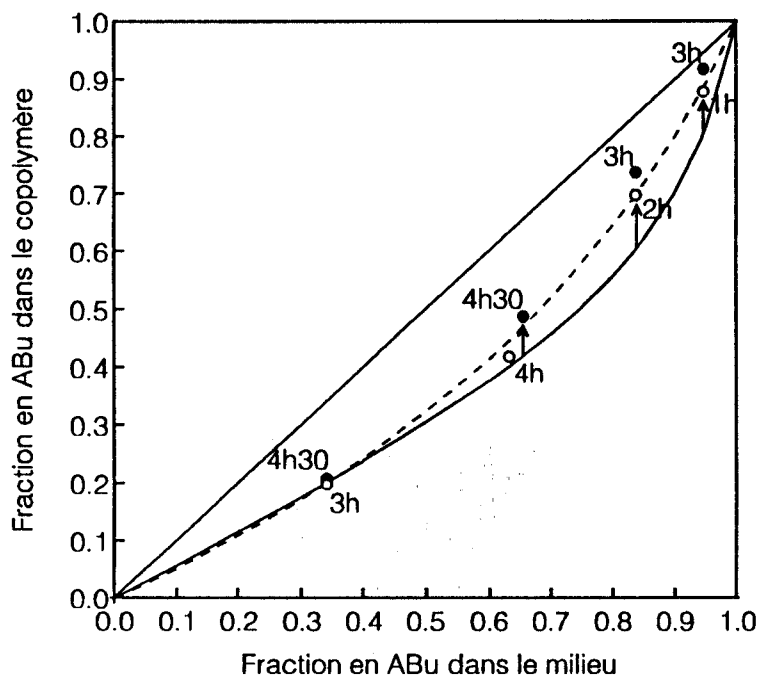


Figure 30 Evolution des compositions en ABu dans des copolymères avec le MAM en fonction de la composition initiale du milieu.

Trait continu : $r_{MAM}=1.74$ et $r_{ABu}=0.20$

Trait pointillé : $r_{MAM}=2.00$ et $r_{ABu}=0.34$

Etiquettes de données : durée de synthèse

Lors de la synthèse des copolymères MAM-ABu, on observe que les compositions s'éloignent de celles désirées, surtout quand le taux d'ABu devant être incorporé dans le copolymère augmente. La Figure 30 montre l'évolution de la composition en ABu des copolymères obtenus en fonction de la fraction molaire initiale dans le milieu réactionnel.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec la courbe obtenue avec les rapports de réactivité de la

littérature montre quelques différences. Ainsi, les résultats suggèrent plutôt des rapports $r_{MAM}=2.00$ et $r_{ABu}=0.34$. Ces valeurs sont dans la fourchette des valeurs qu'il est possible d'extraire de la littérature, qui dépendent de la température, du solvant, du mode de synthèse... Pour produire des copolymères dans nos conditions de synthèse, avec un rapport homogénéité de composition / quantité de matière acceptable, l'utilisation de $r_{MAM}=2.00$ et $r_{ABu}=0.34$ est préférable.

Pour contrôler la microstructure des chaînes de polymère produites, il est possible de suivre les réactions par RMN, et de façon plus directe et plus rapide par HPLC. Cette technique de suivi peut de plus facilement être adaptée à d'autres monomères. Elle permet d'avoir également accès à la composition moyenne du polymère final (si les rapports de réactivité r_a et r_b sont connus) telle que nous la donnerait la RMN du proton.

La caractérisation des copolymères a été effectuée par RMN, IRTF et GPC. Nous avons ainsi vérifié la tendance de l'unité MAM à former des séquences au sein des chaînes.

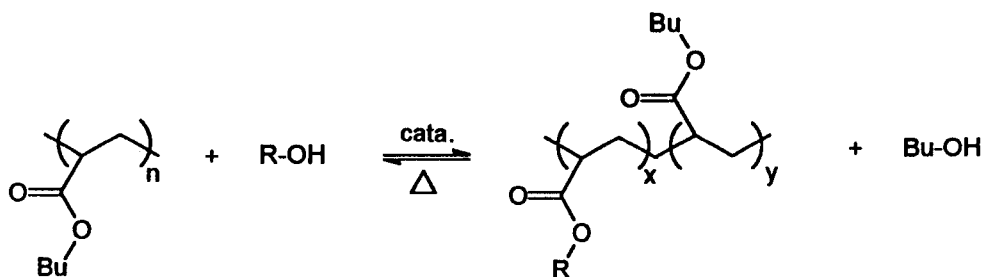
Finalement, nous avons pu synthétiser un jeu de copolymères de masses voisines, exempts d'impuretés susceptibles d'en altérer le comportement sous rayonnement, et possédant des distributions assez proches de la plus probable (I_p voisin de 2), ce qui est un bon départ pour une exploitation des résultats d'irradiation par le modèle de Charlesby-Pinner.

Dans la suite de nos travaux, nous désirons produire plusieurs séries de copolymères entièrement acryliques de composition variable à masse moléculaire constante. Dans la synthèse des copolymères méthacrylate - acrylate, qui vient d'être présentée, nous avons rencontré une certaine difficulté pour contrôler précisément à la fois la composition et la masse moléculaire.

Ceci nous a conduits à envisager un autre mode de synthèse pour la suite des travaux : la modification chimique.

9 *Modification chimique du poly(acrylate de butyle)*

Par transestérification d'un poly(acrylate de butyle), nous allons synthétiser un certain nombre de copolymères possédant tous le même degré moyen de polymérisation en nombre et la même distribution de masses moléculaires. Rappelons que cette réaction est catalysée par un alcoolate de titane et est équilibrée, comme le montre le schéma ci-dessous.



Nous avons effectué une première série de synthèses pour mettre au point les conditions opératoires (concentrations, températures). Puis tous les alcools souhaités ont été transestérifiés sur le poly(acrylate de butyle) dans des synthèses à petite échelle (1 g). Chaque fois, nous avons suivi la conversion en fonction du temps par RMN. Ces synthèses ont un double objectif :

- déterminer la réactivité des alcools choisis dans la réaction de transestérification ;
- prévoir le temps de réaction nécessaire pour obtenir un taux de substitution donné.

Dans un troisième temps, certains copolymères ont été produits en grande quantité (10 à 40 g) pour être soumis à un bombardement électronique.

9.1 Dispositifs expérimentaux

Les réactions sont effectuées à l'air libre dans un ballon équipé d'une colonne à reflux et d'une garde dessicante. Au polymère dissous dans du toluène anhydre (distillé sur le complexe sodium / benzophénone), on ajoute l'alcool fonctionnel. Après 1 heure à reflux (120°C), le catalyseur est injecté rapidement à la seringue.

Les points d'ébullition des alcools utilisés sont dans une gamme allant de 90 à 200°C. La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans un montage en verre autorisant des prélèvements réguliers.

Pour les alcools ayant un point d'ébullition inférieur à 150°C (cf Tableau 18 page 135), nous avons équipé le montage d'un siphon à mercure dans le but de ralentir le départ des vapeurs et la dérive de composition du milieu réactionnel. Dans tous les cas, une très faible quantité de liquide s'est condensée à la sortie du siphon (~0,1 ml). Une analyse de ce condensat a montré la présence de fractions variables de butanol, d'isopropanol, de toluène et d'alcool fonctionnel. Une évaporation partielle des alcools les plus volatils, notamment l'isopropanol issu du catalyseur, n'est donc pas exclue.

Pour les alcools plus lourds, le ballon de réaction est équipé d'un simple condenseur et d'une garde dessicante.

Une étude plus particulière a été menée pour l'alcool propargylique qui possède à la fois une faible réactivité et un bas point d'ébullition.

9.2 Récapitulatif des synthèses

Le tableau ci-dessous regroupe les alcools qui ont pu être transestérifiés sur polyacrylate de butyle, avec les concentrations utilisées lors des synthèses préliminaires.

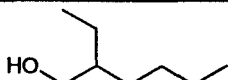
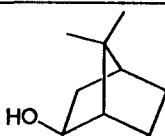
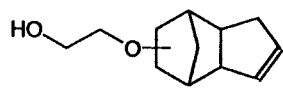




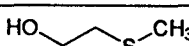

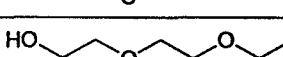
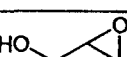

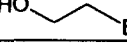
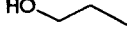
Structure chimique	Nom	[ester] mol/l	[ROH] mol/l	[Cata] mol/l	[ROH] /[ester]	[Cata] /[ester]
	2-éthylhexanol	0,634	0,635	0,032	1,00	0,05
	isobornéol	0,635	0,635	0,032	1,00	0,05
	DCPOE	0,628	0,623	0,032	0,99	0,05
	alcool allylique	0,669	0,667	0,034	1,00	0,05
	alcool propargylique 1	0,581	0,581	0,029	1,00	0,05
	alcool propargylique 2	0,677	0,682	0,034	1,01	0,05
	alcool propargylique 3	0,677	0,684	0,033	1,01	0,05
	2-(méthylthio) éthanol	0,664	0,663	0,032	1,00	0,05
	2-(méthoxy) éthanol	0,668	0,653	0,033	1,00	0,05
	2-éthoxyéthoxyéthanol	0,642	0,648	0,033	1,01	0,05
	glycidol	3 essais infructueux				
	2-chloroéthanol	0,671	0,671	0,036	1,00	0,05
	2-bromoéthanol	0,672	0,675	0,033	1,00	0,05
	2-iodoéthanol	2 essais infructueux				
Concentrations moyennes		0,652	0,651	0,033	1	0,05

Tableau 17 Concentration des alcools utilisés pour les synthèses préliminaires

Les résultats obtenus avec cette réaction conduisent à aborder certains aspects mécanistiques de la transestérification, notamment en termes cinétiques (vitesses initiales et conversion) et microstructurales (topologie des substitutions sur le polymère).

9.3 Aspects cinétiques de la transestérification

Les prélèvements sont effectués par soutirage à la seringue d'une petite quantité de milieu réactionnel (0.15 g environ). Celui-ci est versé dans un tube à hémolyse froid et immédiatement évaporé sous vide poussé (0.1 mmHg). Sauf indication contraire, tous les avancements réactionnels présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par intégration de spectres RMN du proton.

9.3.1 Utilisation de tamis moléculaire

Lors de la recherche des conditions optimales de synthèse, nous avons constaté que la présence de tamis moléculaire dans le milieu réactionnel accélère assez fortement les réactions, comme le montre la Figure 31.

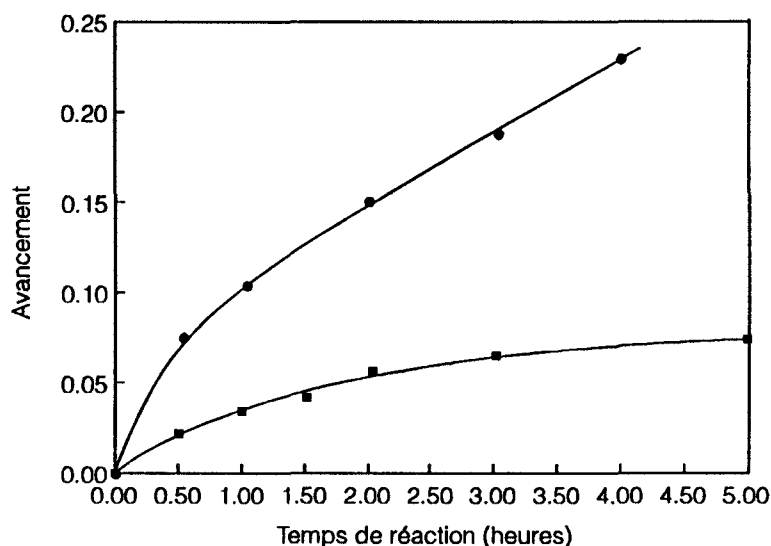
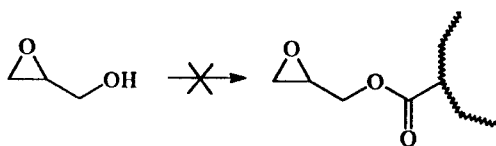


Figure 31 Utilisation de tamis moléculaire lors de la transestérification du poly(acrylate de butyle) par le 2-phénoxyéthanol.
● : avec tamis ; ■ : sans tamis.

Malgré la déshydratation poussée du solvant, les alcools utilisés contiennent de petites quantités d'eau. Le tamis moléculaire déshydrate le milieu réactionnel, rétablissant l'activité maximale du catalyseur. On constate que sans tamis moléculaire, la conversion plafonne à 6% après 5 heures de réaction. Avec le tamis, après une période d'induction d'une demi-heure, la réaction progresse continûment pendant les 5 premières heures.

9.3.2 Cas particuliers

9.3.2.1 GLYCIDOL



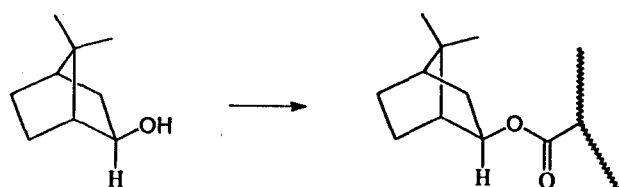
La réussite de la transestérification par le glycidol conditionne la production de copolymères à groupements oxirane pendants, d'intérêt industriel, mais aussi ouvrant la voie d'une synthèse de modèles pour des systèmes de copolymères sensibles à une polymérisation (notamment cationique) sous rayonnement.

En effet, le titanate de tétraisopropyle utilisé catalyse la polyaddition du glycidol sur lui-même [100]. Cette réaction se produit à la température ambiante en l'absence de solvant. Dans une première étape, un précipité blanc se forme entre les deux composés, qui se redissout sous un chauffage léger pour donner un liquide transparent. Contrairement au glycidol et au titanate de tétraisopropyle, ce liquide est non miscible aux solvants apolaires comme le tétrachlorure de carbone et le toluène (solvant de la réaction de transestérification) mais soluble en toutes proportions dans des solvants tels que chlorobenzène, acétone, méthyléthyl cétone. Dans un deuxième temps, si on applique un chauffage prolongé au couple glycidol / titanate, une réaction violente et très exothermique se produit (même en phase solvant) conduisant à la production d'une résine infusible et insoluble.

L'ajout du catalyseur au milieu réactionnel (mode opératoire usuel) est impossible car le précipité formé entre glycidol et titanate ne se redissout pas. Il faut préparer à part le mélange glycidol / titanate et ajouter ce mélange au milieu réactionnel. La polyaddition ne semble pas se produire dans des solvants polaires.

En conclusion, il semble que la transestérification avec du glycidol dans une catalyse organométallique soit délicate, voire impossible à mettre en oeuvre.

9.3.2.2 ISOBORNEOL



La transestérification par l'isobornéol nécessite des temps de réaction très longs dans les conditions actuelles de synthèse,

mais on obtient finalement le produit désiré apparemment sans réaction secondaire ou dégradation du polymère, comme le montre l'extrait du spectre RMN proton du copolymère aux diverses étapes de la réaction (Figure 32).

Le traitement des échantillons par simple maintien sous vide ne permet pas d'éliminer l'isobornéol qui possède une température d'ébullition très élevée. Le spectre RMN n'est de ce fait exploitable pour la détermination du taux de greffage que dans la zone de l'absorption des CH indiqués sur la figure ci-dessus.

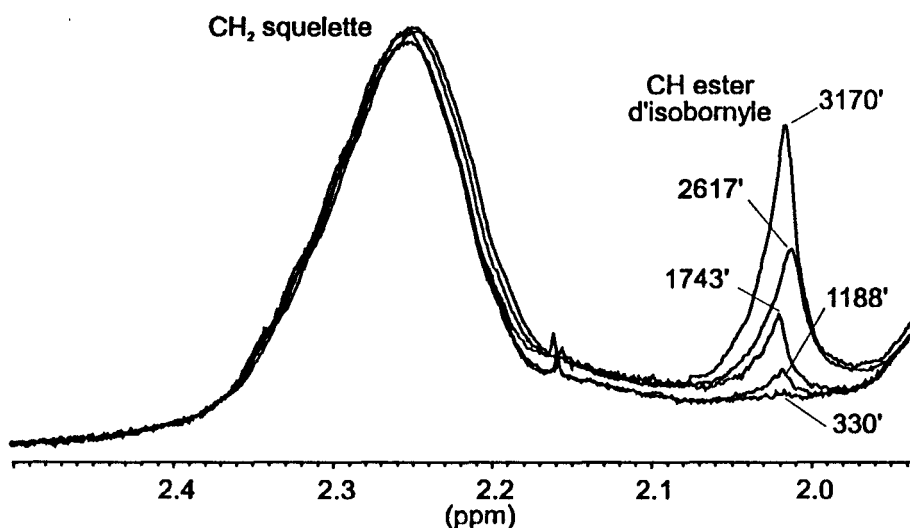


Figure 32 Transestérification du PABu par l'isobornéol. Spectre ^1H RMN de la zone des protons CH_2 de la chaîne principale et des protons ester $-\text{O}-\text{CH}$ de l'unité isobornyle greffée.

De ces spectres RMN, on tire la courbe de conversion de la Figure 33.

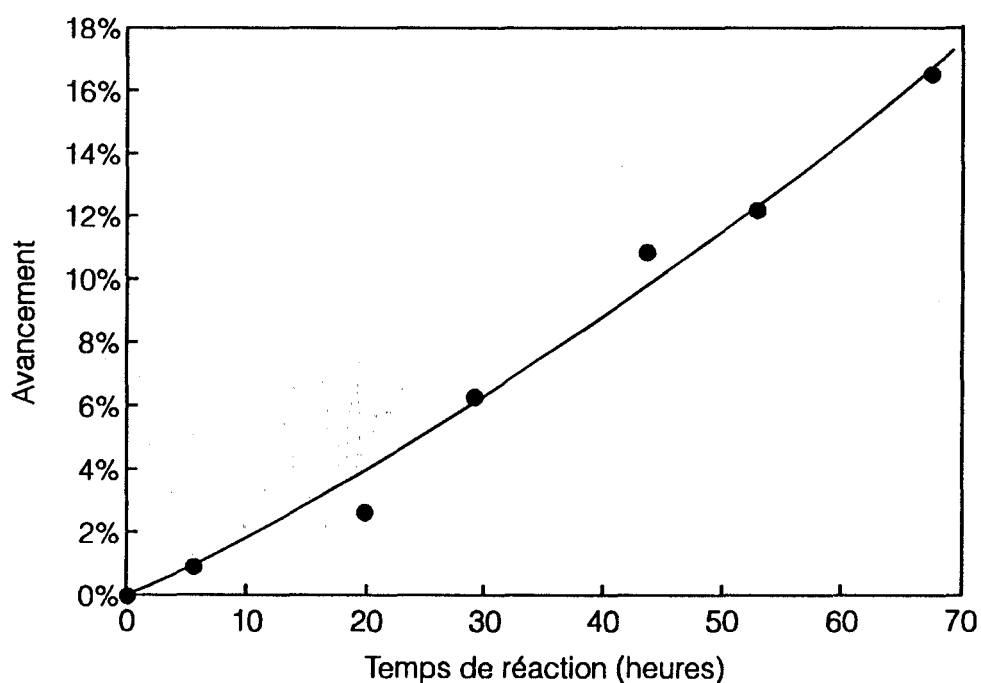


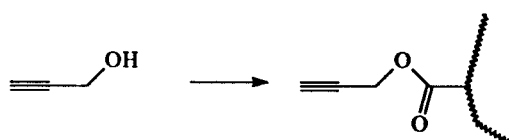
Figure 33 Conversion de la réaction de transestérification avec l'isobornéol.

L'évolution de la conversion est pratiquement linéaire avec le temps. La légère accélération observée pourrait être due à la concentration du milieu réactionnel par une lente évaporation du toluène. La cinétique de la réaction semble différente de celle des alcools primaires.

Un autre alcool secondaire présent dans le milieu réactionnel est l'isopropanol issu des échanges sur le catalyseur. Si cet alcool était transestérifié sur le

polymère, la vitesse de la réaction serait probablement voisine de celle de l'isobornéol. Cependant, nous avons constaté, même dans le cas présent, que l'isopropanol n'est jamais greffé sur le polymère. Cette observation peut être une indication de l'évaporation de celui-ci dans les premières minutes de synthèse.

9.3.2.3 ALCOOL PROPARGYLIQUE :



Parmi les alcools primaires, l'alcool propargylique possède la plus faible réactivité vis-à-vis de la transestérification, mais un comportement cinétique analogue.

D'autre part, il possède un point d'ébullition assez bas (cf. Tableau 18), proche de celui du toluène (113°C). Nous avons effectué pour cet alcool une réaction en milieu ouvert, semi-ouvert (siphon à mercure) et fermé (ampoule scellée).

Les conversions atteintes sont représentées dans la Figure 34.

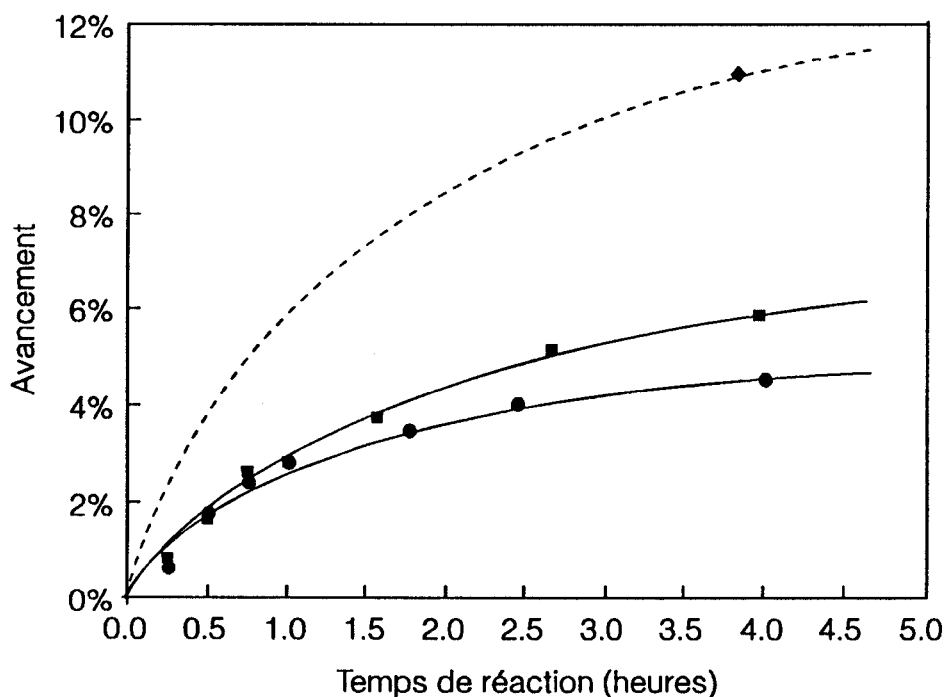


Figure 34 Transestérification du PABu par l'alcool propargylique. Conversion en fonction de la méthode de synthèse.

■ : siphon à mercure ; ● : système ouvert ; ◆ : ampoule scellée

On note que dans la première heure de réaction, la présence du siphon à mercure n'a pratiquement aucune influence sur la conversion, ce qui assure la reproductibilité des synthèses pour la production de quantités plus importantes de

copolymères destinés à être irradiés.

On note d'autre part que même en système fermé, le système atteint une conversion limitée à 11% au bout de 4 heures, ce qui est comparable à certains autres alcools primaires. La courbe représentée en pointillés (Figure 34) est homothétique des deux autres.

9.3.3 Les autres alcools primaires

Pour chaque réaction, la conversion a été suivie par RMN ^1H . La Figure 35 montre l'évolution des spectres RMN lors de l'avancement de la transestérification du PABu avec le 2-chloroéthanol. Les spectres n'ont pas été présentés pour chaque alcool afin de ne pas alourdir ce document.

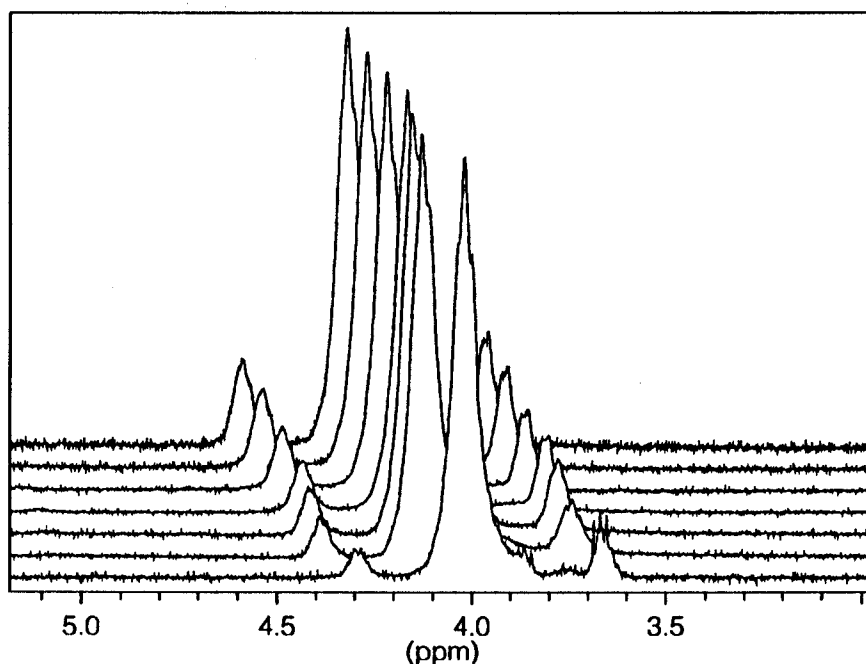


Figure 35 Visualisation de la conversion dans la transestérification du pABu avec le 2-Chloroéthanol. Le pic à 4.3 ppm est attribué aux protons CH_2O et le pic à 3.65 ppm aux protons CH_2Cl . Le pic central appartient aux CH_2O des unités ABu.

Toutes les courbes de conversion dans les quatre premières heures de réaction pour la série d'alcools primaires ont une allure similaire, indiquant des différences de réactivité nettes mais un processus de réaction apparemment comparable (Figure 36).

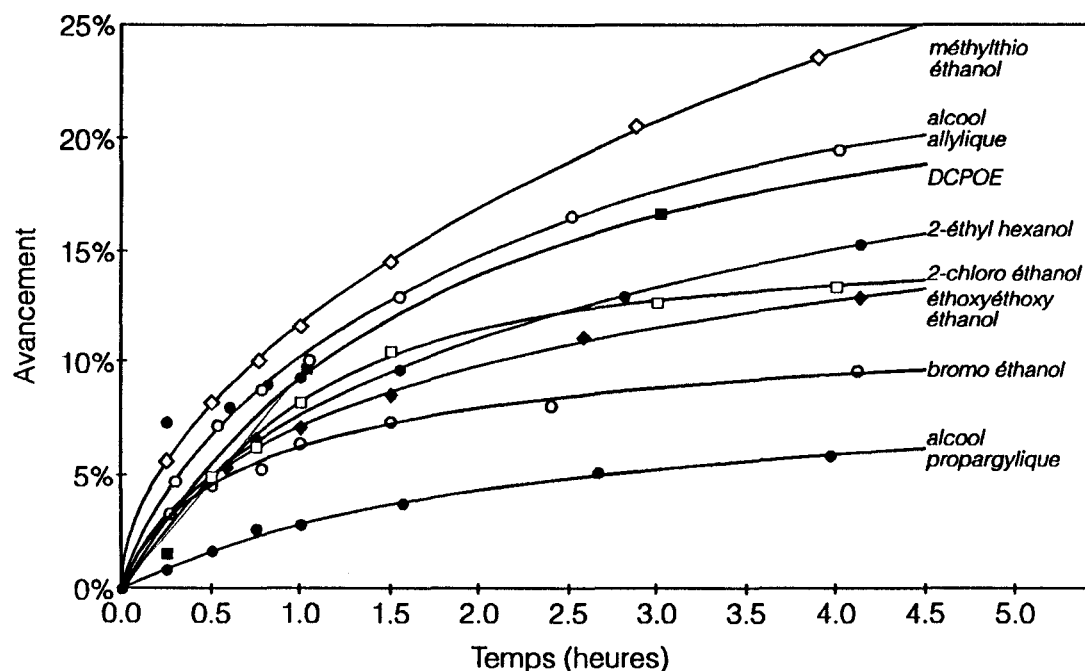


Figure 36 *Transestérifications préliminaires. Conversion en fonction du temps de réaction pour divers alcools primaires.*
 Note : les points grisés sont incertains.

Dans presque tous les cas, la conversion à approximativement 20 heures de réaction a été enregistrée, de façon à détecter une éventuelle anomalie dans le déroulement de la réaction.

Des résultats précédents, on peut tirer les pentes à l'origine, qui donnent accès à la constante de vitesse initiale apparente de la réaction k^0 , puisque les concentrations sont très voisines pour tous les systèmes (cf. Tableau 17). Les valeurs à faible conversion pour le 2-méthoxy éthanol ne permettent pas de déterminer une pente initiale réaliste. En effet, celle-ci est très abrupte, indiquant une vitesse initiale très élevée mais la conversion à 20 heures n'est que de 5%. Nous avons observé que le mélange toluène / 2-méthoxyéthanol est biphasique à température ambiante. Par chauffage à reflux, la solution redevient limpide, mais quelques minutes après l'ajout du catalyseur, on observe la formation d'une suspension blanche. La conversion restant faible, il est possible que le catalyseur soit désactivé et précipité par cet alcool.

Le Tableau 18 reprend les pentes initiales déduites des courbes précédentes. La dernière colonne de ce tableau indique si les prélèvements sont gélifiés ou non.

Trans.	k° (%/min)	Teb (°C)	Gel*
Glycidol	-	160	-
Isobornéol	0.03	>200	non
Alcool propargylique 2	0.64	114	oui
Alcool propargylique 1	0.67	114	oui
Alcool propargylique 3	1.17	114	oui
2-Ethylhexanol	2.15	185	non
2-Chloroéthanol	2.21	128	oui
DCPOE	3.07		oui
2-Bromoéthanol	3.95	150	oui
2-Ethoxyéthoxyéthanol	4.47	202	non
Alcool allylique	5.12	97	oui
2-(méthylthio) éthanol	8.27	170	non
2-méthoxyéthanol	-	125	non

Tableau 18 Vitesses initiales (par ordre croissant) des réactions de transestérification selon les alcools utilisés.

* : les prélèvements (faible conversion) non purifiés sont gélifiés après évaporation des volatiles (toluène, alcools)

La gélification des prélèvements est révélée par la redissolution dans un solvant d'un prélèvement dont on a évaporé la totalité des alcools présents et dans lequel le catalyseur n'a pas été hydrolysé. Il convient d'insister sur le fait que dans aucune des synthèses que nous avons menées, le milieu réactionnel n'a pris en masse ou n'a gélifié. On note d'après ce tableau que les fonctions conduisant à des prélèvements gélifiés sont toutes riches en électrons.

9.4 Aspects microstructuraux

Les aspects microstructuraux de la réaction de transestérification ont été étudiés sur deux alcools : le 2-phénoxyéthanol qui a permis de mettre au point les mesures chromatographiques avec double-détection, grâce à la présence d'un chromophore à 271 nm. Cet alcool ne présentant *a priori* aucune association avec le catalyseur en dehors de la fonction alcool, il sert de témoin pour étudier le comportement d'un autre alcool : le DCPOE qui possède une double-liaison.

9.4.1 Transestérification par le 2-phénoxyéthanol

Dans le cas d'un alcool absorbant dans l'UV, la transestérification peut être avantageusement suivie, même aux très faibles taux de conversion, par une GPC équipée d'un détecteur UV et d'un détecteur réfractométrique. En faisant

l'hypothèse que pour des taux de substitution modérés, l'indice de réfraction du polymère change peu, la quantité injectée est représentée par le chromatogramme « réfractométrique », noté n_D . La fraction molaire f d'unités substitués est proportionnelle au rapport des aires des deux types de chromatogrammes :

$$f = K \frac{A_{UV}}{A_{n_D}} \quad (67)$$

K : constante de proportionnalité
 A_{UV} : aire du chromatogramme UV
 A_{n_D} : aire du chromatogramme n_D

La constante de proportionnalité est calculée en analysant le polymère par RMN.

Les prélèvements destinés à un suivi GPC sont effectués à la seringue. 100 μ l de milieu réactionnel sont dilués dans 1 ml de THF. Les échantillons sont stockés à l'air à l'abri de la lumière avant d'être analysés. Les prélèvements analysés en RMN 1H sont purifiés par évaporation des volatils sous vide.

Un extrait d'un spectre RMN 1H type montre la méthode utilisée pour le calcul de la conversion grâce à la zone des hydrogènes portés par un carbone en α de l'oxygène.

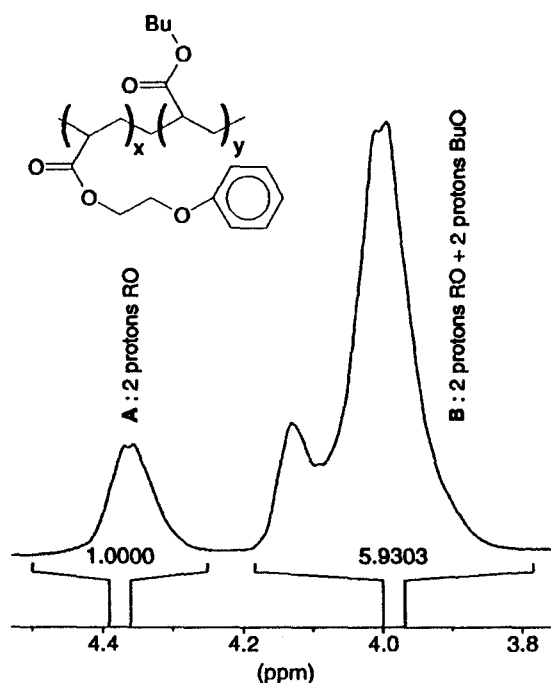


Figure 37 Détermination de la composition d'un copolymère ABu - acrylate de 2-phénoxyéthyle par RMN 1H . Le taux de substitution vaut $2A/(A+B)$

Les chromatogrammes « réfractométriques » ne changent pratiquement pas tout au long de la synthèse, indiquant que la masse moyenne et que la distribution des masses ne sont pas altérés. Aucune scission ou réticulation ne semble se produire.

On remarque que les chromatogrammes UV et réfractométriques sont décalés de quelques secondes. Ce temps correspond exactement à celui nécessaire au remplissage du volume mort entre les deux détecteurs. La parfaite coïncidence des distributions observées par les deux détecteurs montre que la substitution s'effectue de façon homogène sur toutes les chaînes, quelle que soit leur longueur.

9.4.2 Transestérification par le DCPOE

9.4.2.1 RESULTATS D'ANALYSE

Deux synthèses ont été réalisées avec le DCPOE et suivies attentivement par GPC UV (250 nm)/ n_D et par RMN ^1H . Avec cet alcool, on s'approche de l'équilibre après 50 heures de réaction, autour de 45% de conversion. Sur la figure suivante, on voit l'évolution du pic RMN ^1H attribué aux protons $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{P})$ des unités butoxy (4,02 ppm) et DCPOE (4.13 ppm) en fonction du temps.

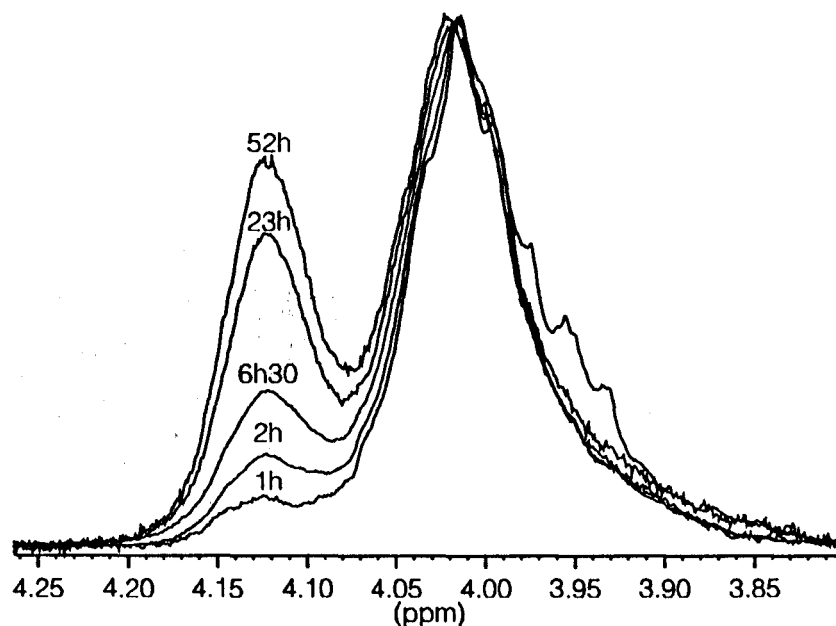


Figure 38 Suivi RMN de la transestérification du poly(acrylate de butyle) par le DCPOE.

Seule l'unité BuO possède un groupement CH_3 , dont le déplacement chimique

est 0.90 ppm. On peut donc calculer la fraction molaire des unités BuO et DCPOE dans le polymère. Sur la courbe suivante, on a représenté le suivi cinétique effectué par GPC et celui par RMN (les prélèvements proviennent de la même synthèse).

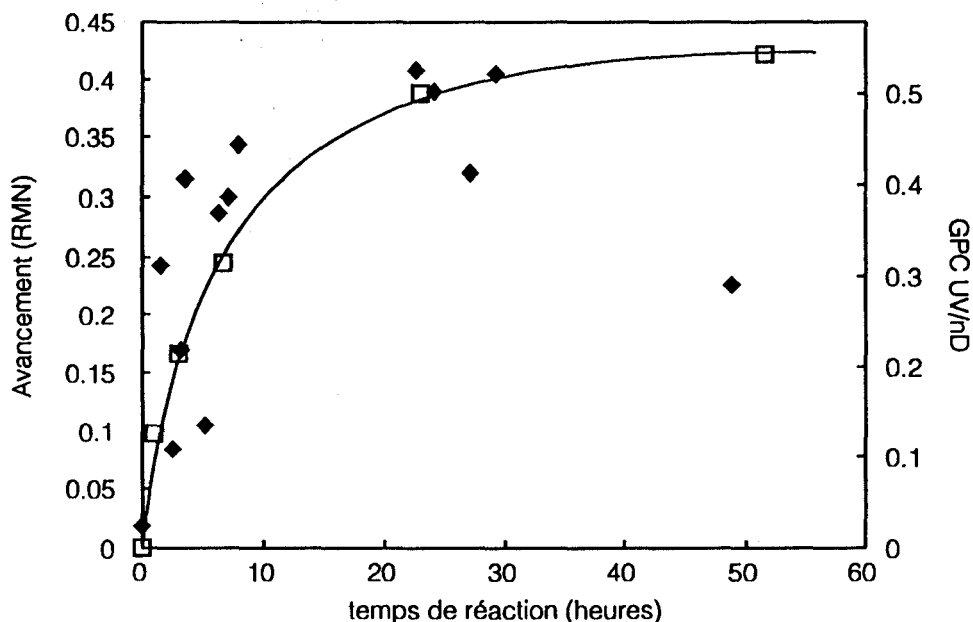


Figure 39 Suivi par GPC et RMN de la réaction de transestérification du poly(acrylate de butyle) par le DCPOE
□ : suivi RMN ^1H ; ◆ : suivi GPC UV/ n_D

La dispersion inhabituelle des points expérimentaux provient de l'occurrence d'un phénomène qui vient perturber la structure du chromatogramme UV. La distribution donnée par le détecteur réfractométrique reste par ailleurs constante, indiquant que les altérations de squelette des chaînes sont minimales.

Cette déformation du chromatogramme UV ne se produit pas dans chaque prélèvement et ne semble pas dépendre de l'avancement de la réaction ni des concentrations des différentes espèces dans les échantillons. Son observation semble directement liée à la présence du catalyseur partiellement hydrolysé dans l'échantillon injecté. Une purification des échantillons avant l'injection permet d'éliminer ce problème.

Ce phénomène, qui n'était pas observé avec le 2-phénoxyéthanol, suggérant que des associations pourraient se produire entre le DCPOE et le catalyseur lors de la réaction, nous a incité à examiner plus précisément ce point. En premier lieu, nous avons cherché à mettre en évidence des associations DCPOE - catalyseur impliquant la double-liaison. Ensuite, nous avons vérifié que des enchaînements

préférentiels n'étaient pas créés sur le polymère, par une étude microstructurale d'un copolymère ABu-DCPOE. Le détail de cette étude est reporté dans les Annexes. Les conclusions qui en ont été tirées sont exposées plus loin.

9.5 Discussion

9.5.1 Aspects cinétiques

Il est généralement admis que la transestérification par des alcoolates de titane passe par une étape préliminaire d'échange des alcools sur le titane. Selon les auteurs, cet échange est obligatoire (les alcools qui n'échangent pas ne transestérifient pas) ou simplement favorise la réaction. D'autres auteurs ont montré, (sur des systèmes catalytiques supportés) que la réaction peut être catalysée par les titanates sans que les échanges n'aient lieu. L'encombrement des sites libres du titane conditionne alors directement la vitesse de la réaction d'alcoolyse.

En phase homogène, cependant, et pour des alcools primaires pas trop encombrés, les échanges autour du titane sont décrits comme extrêmement rapides. Pour preuve, la discrimination par RMN des associations moléculaires ne peut se faire qu'à très basse température.

Dans le milieu de nos réactions, nous admettrons donc que le titane est très rapidement entouré d'une quantité indéterminée de molécules des alcools présents, en échange rapide, dont la composition dépend de la composition du milieu réactionnel. Deux critères supplémentaires influent sur la composition de la sphère de coordination : la constante de dissociation des divers groupements hydroxyle et l'encombrement stérique des molécules.

Nous supposons également que pour tous les alcools primaires testés, la coordination éventuelle de sites catalytiques du titane par des espèces parasites ne modifie pas le mécanisme réactionnel global mais se traduit simplement par une diminution apparente de l'activité du catalyseur.

La vitesse de la réaction dépend entre autres de la facilité d'échange des

alcools sur le catalyseur (liée à la polarité de l'hydroxyle) et de la facilité d'approche du carbonyle fixé au polymère (liée à l'encombrement autour du titane).

Nous n'avons pas réussi à rassembler les pKa des divers alcools utilisés, ce qui nous aurait renseigné directement sur la basicité de l'hydroxyle. Dans la Figure 40, nous avons reporté à titre indicatif les déplacements chimiques RMN ¹H des protons portés par le carbone en α de l'hydroxyle. De la polarité de leur environnement dépend en effet le déblindage observé.

Un examen des valeurs du Tableau 18, reportées dans le graphique de la Figure 40, permet de visualiser des tendances pouvant être interprétées en ces termes.

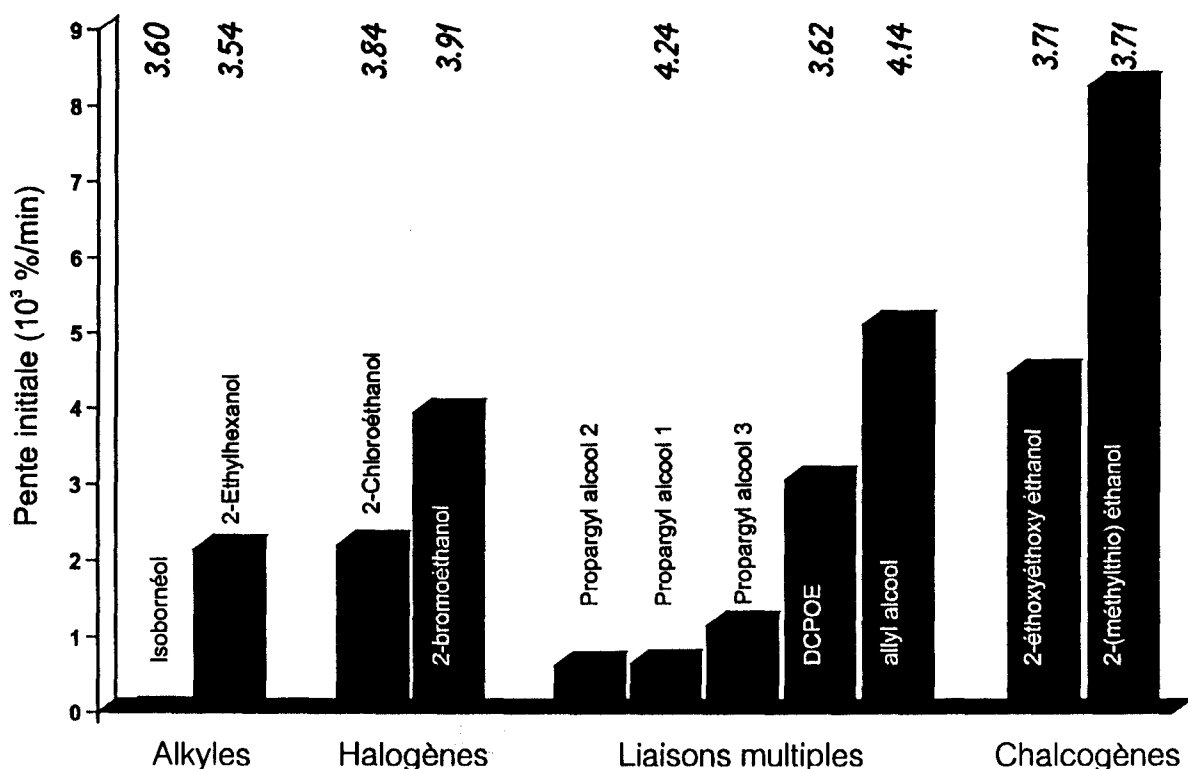


Figure 40 Réactivité des divers alcools dans la transestérification sur poly(acrylate de butyle). En haut : déplacements chimiques des protons en α de l'hydroxyle dans l'alcool libre.

On peut remarquer que plus la fonction OH est polaire (protons déblindés), plus rapide est la réaction, à encombrement stérique semblable (exemple des alcools halogénés). A polarité semblable, il est possible de visualiser l'influence de l'encombrement stérique (voir par exemple les chalcogènes). Parmi les alcools à liaisons multiples, le plus réactif est le plus polaire et le moins encombré : l'alcool

allylique. Une exception : l'alcool propargylique, pour qui les possibilités de coordination des sites libres par la triple liaison est à craindre (cf. colonne « Gel » du Tableau 18).

Seule une étude systématique permettrait néanmoins de préciser définitivement l'influence de ces divers paramètres.

Les courbes de conversion ne pouvant être décrites par des modèles cinétiques simples, nous pensons qu'il existe au moins trois régimes réactionnels.

Le premier régime ne dure que quelques secondes. C'est le temps nécessaire à 120°C pour que les échanges aient lieu sur le catalyseur. Lors de l'introduction de ce dernier, la température augmente d'ailleurs brusquement puis la chaleur se dissipe et le régime de reflux reprend normalement.

La seconde phase est caractérisée par une catalyse « évolutive » pendant laquelle la sphère de coordination du catalyseur contient de l'isopropanol. Celui-ci n'est pas transestérifié sur le polymère, comme nous le montrent toutes les analyses RMN, probablement à cause de la nature secondaire de l'alcool. Son point d'ébullition étant significativement plus bas que la température du milieu réactionnel, il peut s'évaporer rapidement. Pendant toute cette phase, il se peut que le catalyseur soit plus actif [96], ce qui expliquerait par exemple les différences de conversion entre les essais avec l'alcool propargylique. En système fermé, l'isopropanol est maintenu dans le milieu et la réaction est plus rapide.

La troisième phase commence quand la totalité de l'isopropanol est évaporé. L'environnement autour du catalyseur change sans arrêt au rythme de l'évolution des concentrations en alcool fonctionnel et en butanol mais il n'est plus entouré que d'alcools primaires.

Ces trois phases concernent les 20-30 premiers pour-cent de conversion. Les considérations d'encombrement du polymère dû aux unités déjà transestérifiées n'ont pas encore une importance cruciale.

Pour conclure cette analyse cinétique, on peut admettre que le mécanisme de transestérification est complexe car l'activité du catalyseur est susceptible d'évoluer tout au long de la réaction. Les expériences effectuées ne peuvent nous permettre

que d'avancer des hypothèses raisonnables. Pour les étayer, il est envisageable de mener des études dans des conditions réactionnelles différentes. En effectuant les transestérifications sur un poly(méth)acrylate de méthyle, il serait possible d'évaporer le méthanol formé en cours de réaction. D'autre part, les groupements isopropoxy pourraient être remplacés autour du titane par l'alcool souhaité avant l'introduction dans le milieu réactionnel. Ainsi, l'activité du catalyseur resterait constante au cours du temps de synthèse.

Notre objectif ayant été avant tout d'utiliser cette réaction comme d'un outil de production de copolymères, nous n'avons pas poussé plus loin dans cette voie.

9.5.2 Aspects microstructuraux

La différence essentielle entre la transestérification modèle avec du 2-phénoxyéthanol et celle avec le DCPOE est la présence sur ce dernier alcool d'une double liaison qui peut servir de ligand L et coordiner le titane.

La comparaison des cinétiques de réaction semblent indiquer que la double liaison ne réduit pas l'activité du titane dans le milieu réactionnel en encombrant les sites catalytiques. L'analyse RMN de mélanges DCPOE - titanates montre que les associations possibles entre la double-liaison du DCPOE et les sites électropositifs du titane ne semblent pas se produire. Nous avons envisagé qu'une conséquence de ces associations puisse être la formation de séries d'unités DCPOE sur les chaînes polymère, et non une répartition statistique de ces unités. En effet, si le catalyseur reste faiblement lié à une double liaison qui vient d'être greffée sur le polymère, il pourra orienter une substitution sur l'unité voisine, et ainsi de suite. Les éléments dont nous disposons actuellement semblent indiquer l'absence d'un tel effet. En effet, le remplacement de près de 50% des unités butoxy par du DCPOE ne s'accompagne pas de changement notable de structure des massifs RMN, suggérant que les enchaînements sont aléatoires. Une analyse de séquences par RMN sur un PMMA transestérifié par du DCPOE pourrait apporter des réponses plus précises à ce sujet.

D'autre part, l'étude conduite par GPC UV et par analyse réfractométrique différentielle semble suggérer que la distribution des masses moléculaires ne

change pas lors de la synthèse, les chromatogrammes « n_D » restant semblables.

Nous pensons que tant que des alcools sont présents autour du titane, des coordinations éventuelles par les fonctions greffées sur le polymère sont défavorisées : le milieu réactionnel ne gélifie pas, les prélèvements sont homogènes. Quand les alcools sont éliminés, le titane peut être coordonné par les fonctions transestérifiées (par l'intermédiaire d'un groupement riche en électrons). L'ajout d'un solvant (THF, $CDCl_3$) révèle la nature gélifiée du système. Cette gélification disparaît quand on purifie l'échantillon par reprecipitation dans le méthanol. L'aspect du colloïde de titanate obtenu et sa facilité d'élimination dépendent étroitement de la nature de l'alcool transestérifié. Par exemple, avec le DCPOE (possédant une double-liaison), le colloïde de titanate précipite avec au moins 50% du polymère. La gélification des prélèvements peut donc renseigner sur l'aptitude des alcools fonctionnels à coordonner le titane par leur groupe fonctionnel.

Le titanate semble donc responsable d'associations faibles entre les divers constituants du milieu, lorsqu'il est partiellement hydrolysé seulement. Un suivi éventuel par GPC UV/ n_D de transestérifications avec des alcools comportant une fonction pouvant servir de ligand au titane (riche en électrons) devra donc se faire après avoir éliminé des prélèvements la plus grande quantité de titane possible.

10 Copolymérisation en émulsion

Par copolymérisation en émulsion, nous avons souhaité produire des latex acryliques comportant des fonctions provoquant une réticulation sous faisceau d'électrons. La synthèse s'effectue par la méthode classique semi-continue que nous avons décrite au chapitre A (§10 page 144).

La composition de tous ces latex est basée sur le même modèle. Les monomères de base MAM et Monomère 1 sont toujours dans un rapport 40:60 molaire. Le taux global du mélange (MAM, Monomère 1) varie en fonction de la présence du monomère 2.

La désignation des latex produits est basée sur le modèle suivant :

Terpolymère Latex-<% monomère spécial><nature de la spécialité[i]>[core shell] :

avec <nature de la spécialité> désignée par :

Ri : chaînes ramifiées

Oi : chaînes oxygénées

Vi : groupements oléfine (vinyle)

Si : soufre

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des latex obtenus.

Nom	Monom. 1		Monom. 2			
	Nom	Structure	Nom	Structure	global*	Shell**
TL-R0	ABu				-	-
TL-R1	2-EHA				-	-
TL-R2	ISOBORA				-	-
TL-O1-5V ₁	MEA		DCPOEMA		5%	-
TL-5V ₁ cs	ABu		DCPOEMA		5%	20%
TL-5V ₁	ABu		DCPOEMA		5%	-
TL-5V ₂ cs	ABu		MALLYL		5%	20%
TL-2V ₂ cs	ABu		MALLYL		2%	8%
TL-2V ₂ 'cs	ABu		MALLYL		2%	8%
TL-5O ₂ cs	ABu		MAGLY		5%	20%
TL-1O ₂ cs	ABu		MAGLY		1%	4%
TL-5S ₁	ABu		MAETE		5%	-

Tableau 19 Composition des latex acryliques synthésés

* pourcentages molaires de la pré-émulsion

** pourcentage molaire de la coquille (le troisième monomère est introduit après 3/4 du temps total de coulée)

Les synthèses effectuées devraient permettre, outre l'étude de la réactivité de chaque fonction prise individuellement, de préciser les évolutions et interactions suivantes :

- influence de la fraction molaire en fonction réactive (DCPOEMA, MALLYL) ;
- influence de la structure (homogène ou core-shell) pour le DCPOEMA 5% ;
- effet du DCPOEMA comme amplificateur de la réactivité de l'acrylate de méthoxyéthyle ;
- influence de la ramification et de la longueur d'une chaîne latérale alkyle.

Dans le cas de la synthèse du TL-5V₂cs, un suivi de la croissance des particules et de la conversion a été effectué. La conversion est mesurée par l'extrait sec du milieu réactionnel. L'extrait sec au temps zéro dépend de la quantité de matière non volatile introduite. La conversion maximale est obtenue quand l'ensemble des monomères introduits a été converti en polymère.

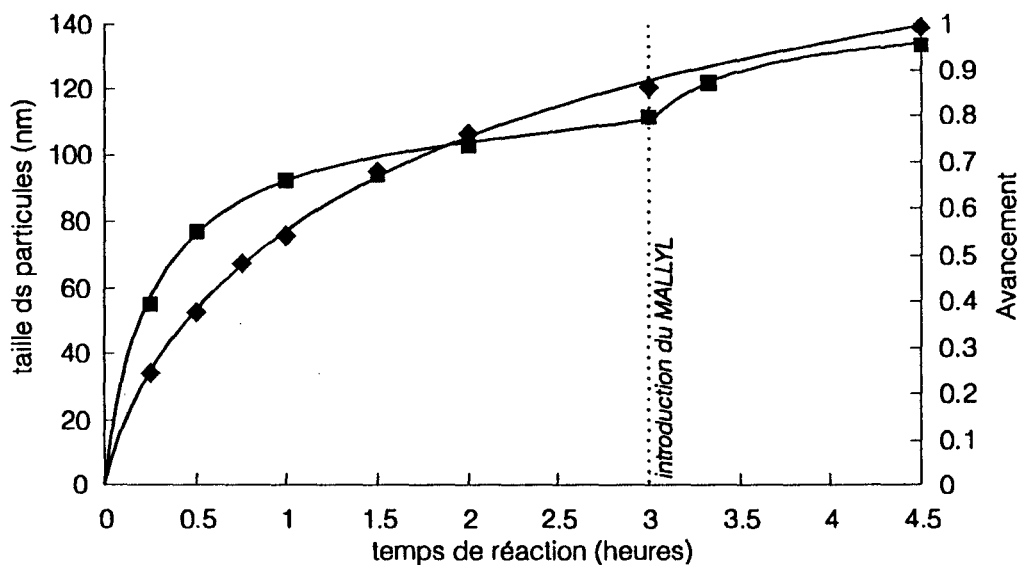


Figure 41 Synthèse d'un copolymère acrylique fonctionnel. Avancement calculé par l'extrait sec et accroissement de la taille de particule en fonction du temps. ■ : taille des particules (nm) ; ◆ : avancement.

La progression de la conversion est continue. La croissance des particules a repris quand on a introduit le mélange riche en méthacrylate d'allyle (à 3 heures de réaction). Aucune nouvelle particule ne semble avoir été créée.

11 Conclusion

Pour produire les copolymères acryliques dont nous souhaitons étudier la réactivité sous faisceau d'électrons, nous avons utilisé ou développé différentes méthodes de synthèse.

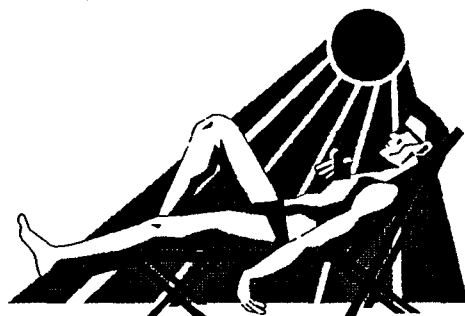
Par copolymérisation en solution, nous avons obtenu des copolymères MAM-ABu de composition variable, dont une série homogène en masse moléculaire. Les homopolymères du MAM et de l'ABu, ainsi que les copolymères ont été caractérisés par RMN, par spectroscopie infrarouge et GPC. Ils possèdent une microstructure conforme à ce qui est décrit dans la littérature.

Pour des raisons pratiques, nous avons été conduits à rechercher un mode de synthèse différent pour produire des familles de copolymères entre l'acrylate de butyle et des unités acryliques fonctionnelles. A cet effet, nous avons développé une nouvelle méthode de modification des polyacrylates en utilisant une réaction de transestérification catalysée par un composé organométallique. Par cette méthode, il a été possible de modifier un poly(acrylate de butyle) avec un grand nombre de fonctions chimiques différentes. Les polymères formés conservent leurs caractéristiques de départ, tant au niveau des distributions de masses moléculaires que de la microstructure. De plus, la distribution des unités transestérifiées est homogène sur les chaînes macromoléculaires.

En utilisant un mode opératoire de copolymérisation en émulsion classique, nous avons produit un certain nombre de terpolymères fonctionnels pouvant servir de base à des peintures latex utilisées industriellement.

Nous avons désormais à disposition plusieurs familles de copolymères acryliques dont la réactivité sous EB va pouvoir être déterminée.

C.- Irradiation de poly(méth)acrylates



12 Introduction

12.1 Objectifs de l'étude

Après quelques précisions sur le vocabulaire spécifique que nous utilisons pour décrire les comportements observés (§12.2) et une présentation des conditions générales d'irradiation (§12.3), les résultats expérimentaux seront subdivisés en trois catégories :

- Etude de copolymères MAM-ABu (§13 page 155) de compositions variées comportant une unité réticulante et une unité dégradante de réactivités voisines ;
- Etude de copolymères acryliques comportant une unité de grande réactivité incorporée dans une matrice réticulante peu réactive (§14 page 178) ;
- Etude de copolymères de même type utilisés dans des applications industrielles (§15 page 192).

Dans les deux premiers cas, nous allons déterminer la réactivité par une ou deux des trois méthodes suivantes :

- Par mesure de l'évolution de la dose de gel avec la composition pour des systèmes de masses moléculaires voisines, selon les développements théoriques que nous avons présenté au chapitre A ;
- Par analyse de la fraction de gel par le modèle théorique de Charlesby-Pinner, pour des copolymères de masses moléculaires proches ;
- Par analyse de l'évolution des masses moléculaires déterminées par GPC.

Les comportements dégagés seront utilisés pour étudier des systèmes complexes de copolymères acryliques et méthacryliques fonctionnalisés utilisés dans des applications industrielles.

12.2 Définitions

Adoptons dès à présent une convention de langage qui sera utile pour décrire le comportement des copolymères et des latex dans la suite de ce mémoire.

12.2.1 Réactivité

Nous désignons par le terme « réactivité » une propriété intrinsèque d'un polymère, ne dépendant *a priori* que de sa structure chimique.

Elle se mesure directement par les valeurs G . La réactivité globale est la somme des G de tous les événements survenus, c'est à dire le bilan net du nombre événements engendrés par 100 eV absorbés.

12.2.2 Réactivité intrinsèque

La réactivité intrinsèque est définie pour une unité monomère donnée dans un copolymère. On lui affecte la lettre Γ . On pose :

$$\Gamma_A(i) = \left(\frac{dG(i)}{dC_A} \right)_{C_A = 0} \quad (68)$$

où $G_A(i)$ est soit $G(x)$, soit $G(s)$ selon que l'on considère la réticulation ou la scission, C est la fraction massique en unité A dans un copolymère $A-B$.

$\Gamma_A(i)$ est la tangente de la courbe de variation de $G(i)$ ($i=x$ ou s) des copolymères avec la fraction massique en unité A , notée ici c_A . $\Gamma_A(i)$ est en $G(i)$ par pour-cent massique.

On peut définir la réactivité intrinsèque absolue pour une unité monomère donnée A par :

$$\Gamma_A = \Gamma_A(x) - \Gamma_A(s)$$

12.2.3 Sensibilité

La sensibilité quantifie le comportement réticulant du copolymère. C'est une propriété globale, qui intègre les effets de structure, de masse moléculaire, de T_g et des autres propriétés physico-chimiques et viscoélastiques, de température, des

conditions d'irradiation...

Par convention, nous considérons qu'une grande sensibilité reflète une grande aptitude à la réticulation, par référence aux photorésists négatifs. Notons ici la différence entre l'U.V. et l'EB ; en général, en UV, réticulation et dégradation ne sont pas en compétition et donc un système réactif est forcément sensible.

Pour des raisons théoriques et pratiques, nous mesurerons par convention la sensibilité d'un copolymère par l'inverse de sa dose de gel, exprimé en MGy^{-1} , ce qui donne des valeurs comprises entre 0 ($D_g \rightarrow \infty$, sensibilité nulle) et 100 environ ($D_g = 10 \text{ kGy}$) ou plus pour des systèmes très réactifs.

12.2.4 Sensibilité intrinsèque

La sensibilité intrinsèque est définie, comme pour la réactivité intrinsèque, par l'accroissement de sensibilité qu'apporte l'incorporation d'un pour-cent d'unité monomère dans un copolymère.

Cette valeur quantifie directement l'aptitude d'une fonction chimique donnée à provoquer la réticulation d'un polymère.

Sensibilités et réactivité intrinsèques ont bien sûr un sens à de faibles fractions massiques en unité considérée, sauf si une variation linéaire des G ou de S avec la composition est démontrée sur une plus large plage de compositions. Dans ce cas $100 \times \Gamma(i)$ représente le G(i) de l'homopolymère.

12.3 Conditions d'irradiation et d'analyse

Tous les systèmes décrits dans ce chapitre ont été exposés au rayonnement sous forme de films minces (5 à 20 microns) étalés sur des plaques de verre. Ces films sont obtenus par évaporation (4 heures minimum dans l'air à température ambiante) d'une solution du (co)polymère à 10% dans l'acétate d'éthyle.

L'irradiation de ces films est effectuée à température ambiante, sous une atmosphère d'azote contenant entre 120 et 160 ppm d'oxygène. Le débit de dose a été maintenu constant pour tous les échantillons.

Les films sont laissés au repos (dans l'air à température ambiante) au minimum 24 heures avant analyse pour laisser le temps aux réactions de se produire (cf. Figure 42).

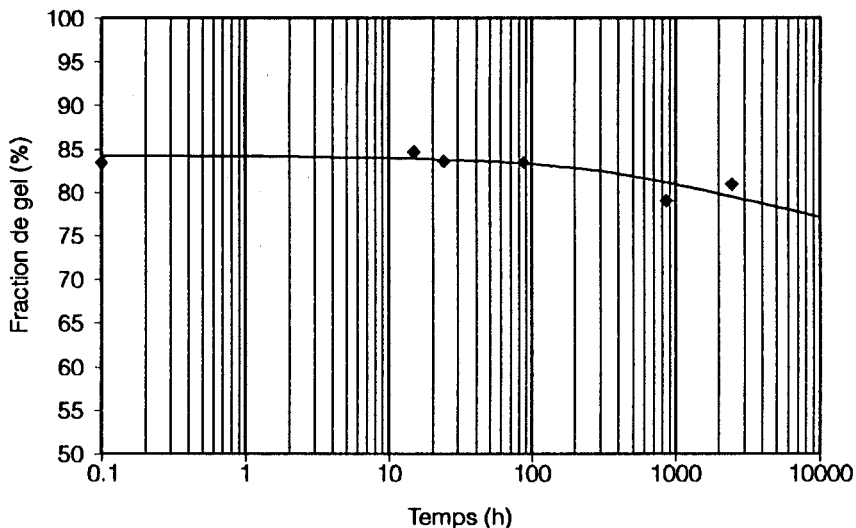


Figure 42 Evolution de la fraction de gel d'un poly(acrylate de butyle) étalé du latex avec le temps de repos après irradiation.

Des mesures de fraction de gel effectuées sur un latex de poly(acrylate de butyle) après des temps d'attente de 6 minutes à 2 mois (Figure 42) montrent que ce repos de 24 heures est suffisant pour des systèmes maintenus en permanence au dessus de leur Tg, ce qui est le cas de pratiquement tous nos polymères.

La légère décroissance de la fraction de gel à long terme pourrait s'expliquer par une lente photo-oxydation du polymère qui est laissé à l'air et à la lumière. Une étude spécifique du comportement en vieillissement accéléré des systèmes est reportée plus loin (§15.1.4 page 205).

L'analyse par la fraction de gel est effectuée dans l'idéal selon le mode opératoire reporté en Annexe. Néanmoins, comme ces travaux sont les premiers de ce genre effectués au laboratoire, ce mode opératoire a été constamment amélioré depuis les premières analyses. Les améliorations successives ont surtout aidé à réduire considérablement l'erreur commise sur les points obtenus dans les 40 premiers pour-cent de gel, qui sont toujours les plus délicats à filtrer. C'est pourquoi, sur certaines courbes, les points en lesquels nous avons le moins confiance ont été cerclés et ne sont pas pris en compte dans les calculs.

13 Etude de copolymères MAM-ABu

L'étude de copolymères MAM-ABu permet de préciser le comportement de systèmes dont une unité (le MAM) présente un caractère dégradant marqué et l'autre une nette tendance à la réticulation. Dans ces systèmes, la réactivité et la sensibilité peuvent être modifiées par un changement de composition.

La méthode de synthèse et les caractéristiques de ces copolymères ont été présentées dans le chapitre B.

13.1 Comportement des homopolymères

13.1.1 Le poly(méthacrylate de méthyle - PMMA

Le PMMA étant un polymère de type dégradant, la seule méthode pour déterminer sa réactivité est le suivi de la décroissance des masses moléculaires avec la dose de radiations. La variation des masses étant indépendante de la masse de départ, il n'est pas nécessaire de mesurer ces masses de façon absolue pour déterminer la réactivité du polymère. D'autre part, la dégradation conserve la linéarité des chaînes. Pour ces deux raisons, la GPC est un excellent candidat pour ce type de mesure.

La série de chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'un PMMA irradié à doses croissantes est reproduite sur la Figure 43.

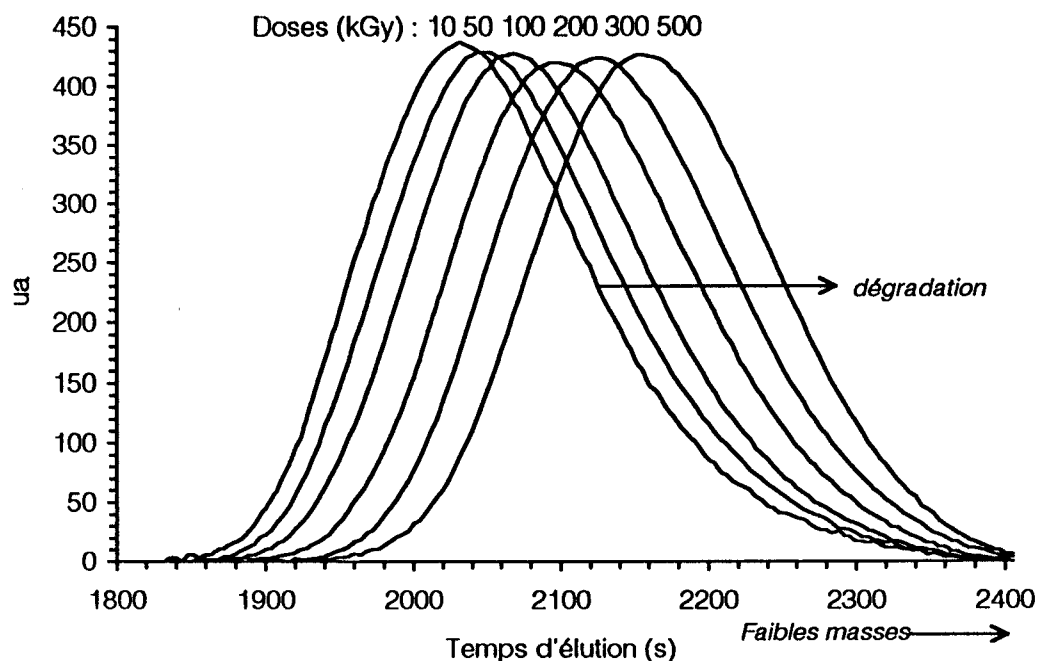


Figure 43 Dégradation du polyméthacrylate de méthyle. Visualisation de l'évolution des masses moléculaires.

Le PMMA montre une dégradation assez marquée sur cette plage de doses puisque sa masse est globalement divisée par 3.5, comme le montre le Tableau 20 ci-après.

\overline{M}_n (g/mol)	21300	17300	16200	11000	10200	6400
Dose (kGy)	10	50	100	200	300	500

Tableau 20 Changement de la masse moléculaire en nombre du PMMA irradié à température ambiante.

La distribution des masses ne varie pas avec la dose, ce qui confirme deux hypothèses : la distribution initiale est proche de la plus probable ($I_p=2$) et le processus de dégradation est bien aléatoire.

La théorie statistique de la dégradation prévoit une évolution linéaire de l'inverse de la masse en nombre avec la dose, ceci quelle que soit la forme de la distribution initiale des masses. De plus, on a une évolution linéaire de l'inverse des masses en poids dans le cas d'une distribution initiale la plus probable. Le Tableau 20 et la Figure 44 montrent le changement de la masse moléculaire en nombre du

PMMA lors de l'irradiation.

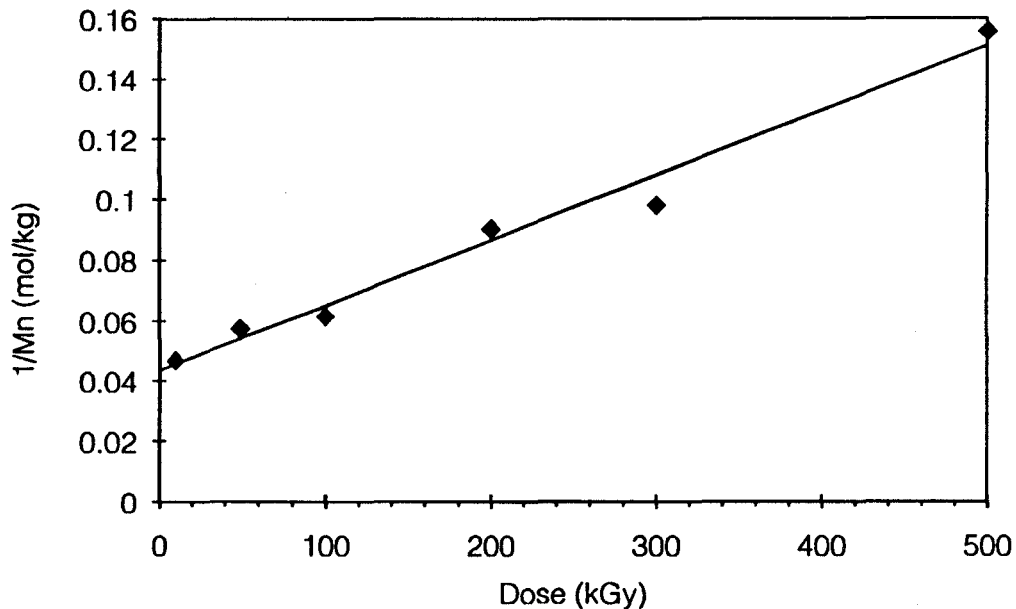


Figure 44 Changement de la masse moléculaire en nombre du PMMA irradié à température ambiante.

On observe bien une croissance linéaire qui permet de calculer grâce à la relation (23) la valeur G de scission du PMMA, en considérant $G(x)$ nul.

$$G(s) = 2.1 \pm 0.2$$

Cette valeur est conforme à celles trouvées dans la littérature pour un PMMA irradié dans des conditions semblables [27].

13.1.2 Le poly(acrylate de butyle) - PABu

Le PABu présente une nette tendance à la réticulation. La détermination de l'évolution de la fraction de gel en fonction de la dose absorbée permet de suivre l'avancement des réactions induites dans le polymère. Le traitement des résultats par le modèle de Charlesby-Pinner permet de calculer les valeurs G de réticulation et de scission. Le rapport $G(s)/G(x)$ est mesuré directement par l'ordonnée à l'origine de la droite et la dose de gel par l'abscisse à $s+s^{1/2}=2$.

La Figure 45 permet de comparer des poly(acrylates de butyle) de diverses masses moléculaires. Le CL100P-D est un poly(acrylate de butyle) synthétisé en émulsion. Ce système a été épuré des additifs de synthèse de faible masse par

dialyse. Sa structure prégélifiée interdit la mesure d'une dose de gel et la détermination d'une masse moléculaire initiale. Néanmoins, il est possible dans notre cas d'estimer cette masse à 150000, et donc de calculer des valeurs G et une dose de gel fictive (cf. §15.1.2.3 page 198).

Les points cerclés dans la Figure 45 ne sont pas pris en compte pour la détermination des valeurs G, conformément aux remarques effectuées dans l'introduction de ce chapitre (page 154).

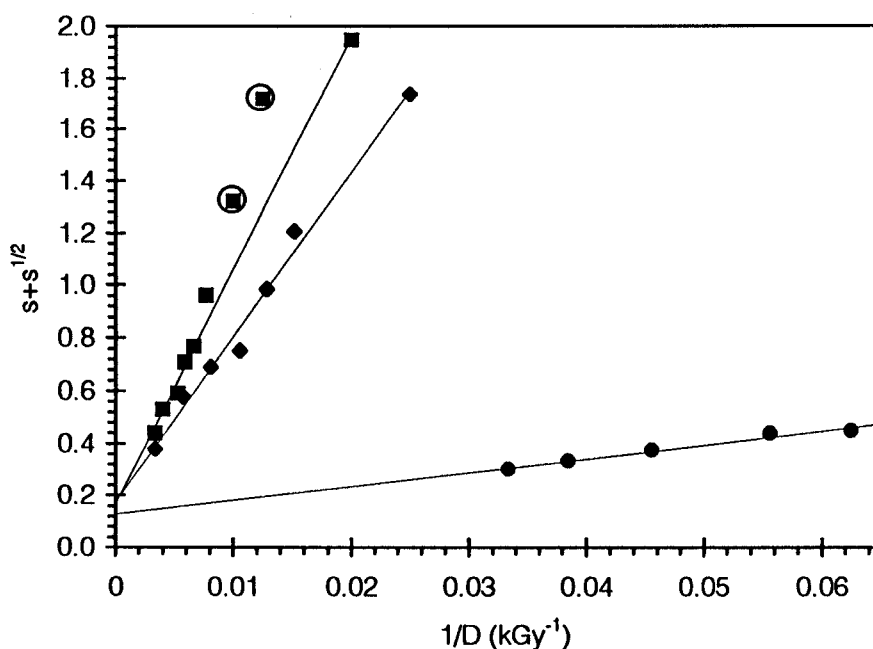


Figure 45 Comparaison des droites de Charlesby-Pinner pour les CP100 (polyacrylates de butyle) selon la masse moléculaire initiale.
 ■ : CP100-52 ; ◆ : CP100-72 ; ● : CL100P-D (poly(acrylate de butyle) synthétisé en émulsion et de masse en poids 150 000 (cf. §15.1.2.3 page 198))
 Points cerclés : voir dans le texte.

On calcule les valeurs G qui sont reproduites dans le tableau suivant. Les valeurs G(s) et G(x) concernant le CL100P-D sont indiquées entre parenthèses puisqu'elles résultent d'un raisonnement et n'ont pas été mesurés directement (cf. §15.1.2.3 page 198).

Nom	CP100-52	CP100-72	CL100P-D*
G(s)	0.41 ± 0.04	0.42 ± 0.05	(0.32)
G(x)	1.20 ± 0.05	1.18 ± 0.05	(1.21)
G(s)/G(x)	0.34	0.36	(0.26)
Dose de gel (kGy)	49	35	3.5

Tableau 21 Comparaison des valeurs de réactivité de divers poly(acrylates de butyle).

* CL 100P-D (poly(acrylate de butyle) synthétisé en émulsion et de masse en poids 150 000 (cf. §15.1.2.3 page 198))

Les valeurs G que nous avons relevées dans la littérature [30] sont $G(x)=0.63$ et $G(s)=0.18$ pour un poly(acrylate de butyle) irradié dans l'air. Nos valeurs sont doubles de celles-ci et dans le même rapport. Il est probable que l'oxygène de l'air, par inhibition des radicaux libres, contribue à abaisser sensiblement les réactivités. Le maintien du rapport $G(s)/G(x)$ pourrait indiquer que l'oxygène ne provoque pas de réactions de scission ou de réticulation préférentielles dans le PABu.

On constate d'autre part que les valeurs G du poly(acrylate de butyle) ne semblent pas affectées par une variation importante de masse moléculaire.

13.2 Analyse de la réactivité des copolymères par les doses de gel

L'étude de la réactivité par les doses de gel est préférable sur des copolymères de masse aussi proches que possible les uns des autres. C'est pourquoi nous avons sélectionné les copolymères présentés dans le tableau suivant pour cette étude.

Nom	%ABu*	\overline{M}_n^{**}	\overline{M}_w^{**}	I_p^{**}
CP21-42	0.21	42000	77000	1.8
CP49-40	0.49	40000	100000	2.5
CP74-37	0.74	37000	77000	2.2
CP88-40	0.88	40000	70000	1.7
CP100-52	1.00	52000	89000	1.7

Tableau 22 (Co)polymères utilisés pour la détermination de la réactivité par analyse des doses de gel.

13.2.1 Présentation des résultats

Dans le tableau suivant, on a reporté les doses de gel de ces systèmes ainsi que leur sensibilité, déterminée par extrapolation des droites de Charlesby-Pinner.

Nom	CP100-52	CP88-40	CP74-37	CP49-40	CP21-42
Fraction en ABu (masse)	1.00	0.90	0.78	0.55	0.25
Dose de Gel (kGy)	49	69	96	244	∞
Sensibilité (MGy ⁻¹)	20.6 ± 0.3	14.6 ± 0.1	10.4 ± 0.1	4.1 ± 0.1	0

Tableau 23 Doses de gel et sensibilité des copolymères MAM-ABu de masse en nombre voisine de 40000.

Note : les doses de gel sont obtenues par extrapolation des droites de Charlesby-Pinner.

Le développement théorique que nous avons effectué au chapitre A nous a permis d'établir la relation (69) :

$$\frac{1}{D_g} = S = -\frac{\overline{M_w^0}}{k'''} G^{2,0}(s) + \frac{\overline{M_w^0}}{k'''} f_1^m (4G^{1,0}(x) + G^{2,0}(s)) \quad (69)$$

où S est la sensibilité et D_g la dose de gel, $\overline{M_w^0}$ la masse en poids initiale des copolymères, f_1^m la fraction massique en unité ABu dans le copolymère, $G^{1,0}(x)$ et $G^{2,0}(s)$ les valeurs G de réticulation (resp. de scission) des deux homopolymères (1=PABu, 2=PMMA).
La valeur de k''' dépend de l'unité de dose utilisée.

Si les copolymères satisfont les hypothèses, la variation de la sensibilité avec la fraction massique en ABu devrait être linéaire (Figure 46).

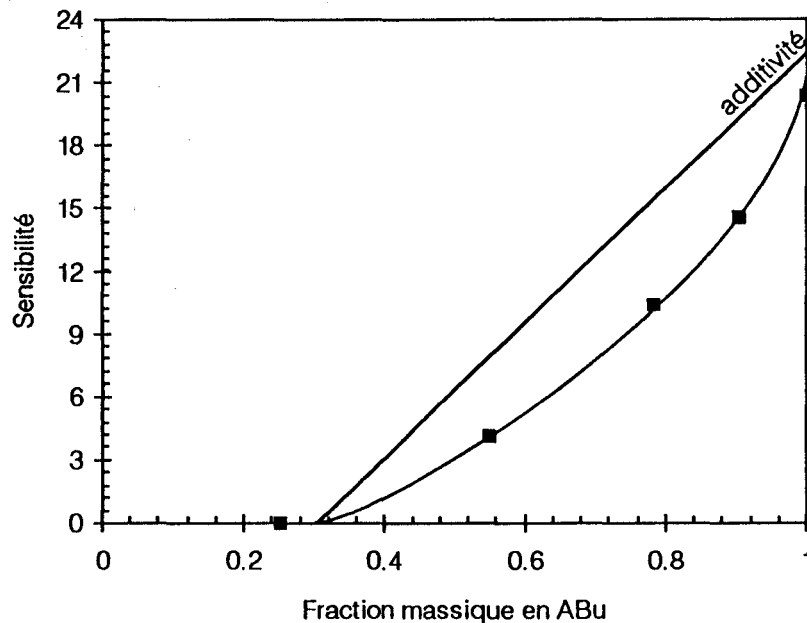


Figure 46 Variation de la sensibilité avec la fraction massique en ABu pour des copolymères de masse moléculaire initiale voisine de 40000. La droite représente le comportement calculé par la relation (69) avec $\overline{M}_w^0 = 90000$, $G^{1.0}(x) = 1.2$ et $G^{2.0}(s) = 2.1$.

La variation de sensibilité observée n'est pas linéaire. La sensibilité des copolymères est systématiquement inférieure à celle qui pourrait résulter de l'additivité des réactivités des unités monomères (droite de la Figure 46). Cette droite a été déterminée par la relation (69) en prenant $\overline{M}_w^0 = 90000$, $G^{1.0}(x) = 1.2$ et $G^{2.0}(s) = 2.1$, (valeurs expérimentales présentées précédemment).

Les copolymères MAM-ABu ne vérifient donc pas toutes les hypothèses de base qui ont servi à l'établissement de la relation (69). Ces hypothèses étaient :

- une unité est seule responsable de la dégradation ;
- une unité est seule responsable de la réticulation ;
- il n'y a pas d'interaction chimique entre les deux unités ;
- tous les copolymères étudiés ont la même masse moléculaire.

Or, le taux de scission de l'unité ABu n'est pas nul dans le poly(acrylate de butyle) (cf. Tableau 21). Les unités ABu peuvent donc participer aux scissions de chaîne. D'autre part, les radicaux libres créés sur les unités ABu peuvent interagir avec les radicaux créés sur le MAM ou bien avec les doubles liaisons issues des

scissions de chaîne principale pour accroître la réticulation. Ces deux dernières réactions ont pour conséquence une diminution de la réactivité de scission, alors que la première favorise la scission. Comme la sensibilité des copolymères est systématiquement inférieure à celle donnée par la relation (69), il est possible de dire que les réactions favorisant la scission l'emportent. La dérive la plus forte est observée pour des compositions autour de 70% massiques d'ABu.

La mesure de sensibilité incluant les effets de réticulation et de scission, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer l'existence d'interactions chimiques entre les espèces actives portées par les unités MAM et ABu pour les deux types de réactions. Seule une mesure indépendante des réactivités peut permettre de découpler ces effets.

En conclusion, on peut dire que cette méthode d'analyse des données peut permettre de préciser les grandes tendances du mécanisme de la réticulation de copolymères. Son intérêt réside principalement dans l'extrême facilité d'obtenir les doses de gel avec une très bonne précision sans avoir à analyser les fractions de gel. Dans notre cas, nous avons exploité des données extrapolées à partir de mesures de fraction de gel car celles-ci avaient été déterminées pour d'autres objectifs.

Dans le cas de systèmes obéissant aux hypothèses, cette seule méthode suffit à caractériser la réactivité.

13.2.2 Effet de la masse moléculaire initiale sur la sensibilité

L'obtention de copolymères de masses très voisines pour une étude par les doses de gel est une condition indispensable *a priori*. Pour quantifier la variation de sensibilité avec la masse moléculaire initiale, nous avons étudié des copolymères MAM-ABu de différentes masses moléculaires pour une même composition.

Le Tableau 24 montre l'évolution des sensibilités avec la masse moléculaire initiale pour diverses compositions en ABu.

Fraction moyenne en ABu (mol.)	Faibles masses			Fortes masses		
	\overline{M}_n	S (MGy ⁻¹)	$10^3 S/\overline{M}_n$	\overline{M}_n	S (MGy ⁻¹)	$10^3 S/\overline{M}_n$
1.0	52000	20.4 ± 0.3	0.39	72000	28.9 ± 0.6	0.40
0.7	37000	10.4 ± 0.1	0.27	52000	12.0 ± 0.4	0.23
0.5	40000	4.1 ± 0.1	0.10	47000	7 ± 3	-
0.2	42000	0	-	65000	8	-

Tableau 24 *Accroissement de la sensibilité de copolymères MAM-ABu du à une augmentation de la masse moléculaire initiale.
δ : voir texte*

On voit tout d'abord que l'accroissement de la masse moléculaire se traduit systématiquement par une plus forte sensibilité. Le rapport S/M est constant pour le même système d'une masse à l'autre, ce qui montre indirectement que la réactivité ne semble pas dépendre de la masse moléculaire, dans la plage de masses étudiée.

13.3 Analyse de la réactivité des copolymères par les fractions de gel

La masse moléculaire étant supposée avoir une incidence peu marquée sur les paramètres de réactivité, comme le suggère les résultats présentés précédemment, nous avons choisi pour cette étude les copolymères de masse voisine rassemblés dans le Tableau ci-dessous pour étudier l'influence de la composition sur la réactivité.

Nom	%ABu*	\overline{M}_n **	\overline{M}_w **	I_p **
CP21-42	0.21	42000	77000	1.8
CP49-40	0.49	40000	100000	2.5
CP70-52	0.70	52000	93000	1.8
CP88-40	0.88	40000	70000	1.7
CP100-52	1.00	52000	89000	1.7

Tableau 25 *Copolymères utilisés pour la détermination de la réactivité par analyse des doses de gel.*

On peut rappeler que les indices de polymolécularité des copolymères retenus sont voisins de 2, ce qui est une condition nécessaire à leur description par le modèle de Charlesby-Pinner.

13.3.1 Présentation des résultats

La série de copolymères rassemblée dans le Tableau 25 a été soumise à des doses croissantes de rayonnement. Les échantillons ont été analysés par filtration suivant la méthode décrite au paragraphe 17.2.3 (page 227). Les variations du taux de gel avec la dose sont reportées dans la Figure 47.

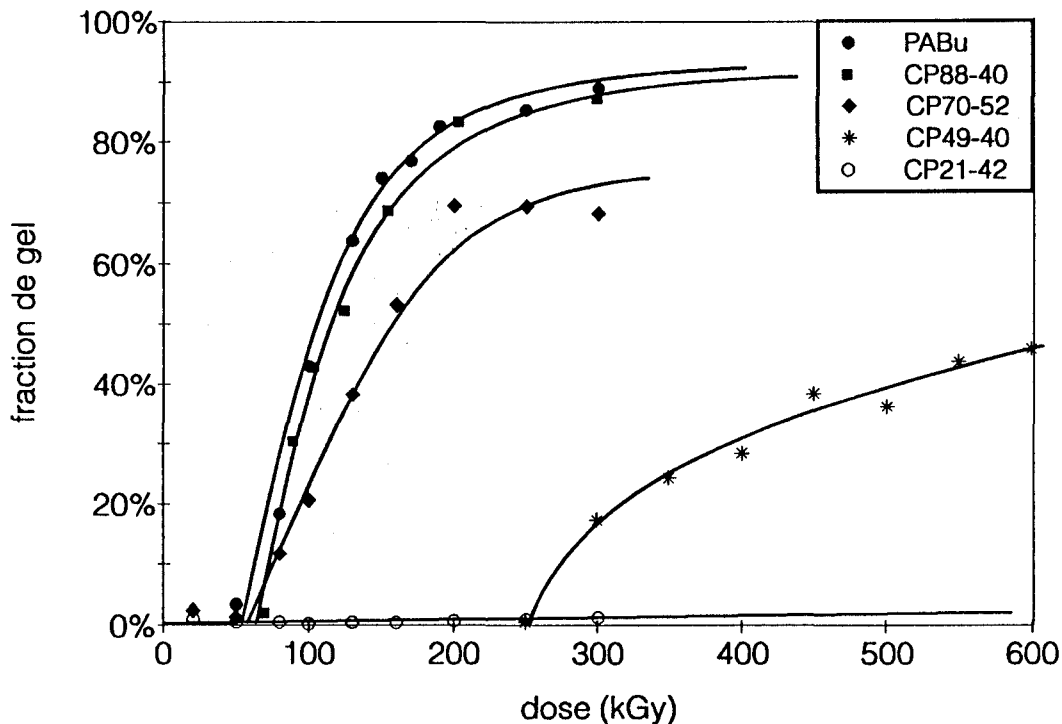


Figure 47 Evolution des fractions de gel en fonction de la dose pour la série de copolymères MAM-ABu de composition variable.

On remarque que l'incorporation de taux croissants de MAM provoque une perte de sensibilité très importante, se traduisant par un accroissement considérable des doses de gel et une diminution de la fraction de gel maximale atteinte. Le système CP21-42 ne gélifie pas dans la plage de doses appliquée.

Le traitement des mesures de fraction de gel par la relation de Charlesby-Pinner permet de tracer la Figure 48 et de calculer les valeurs G des différents copolymères (Tableau 26).

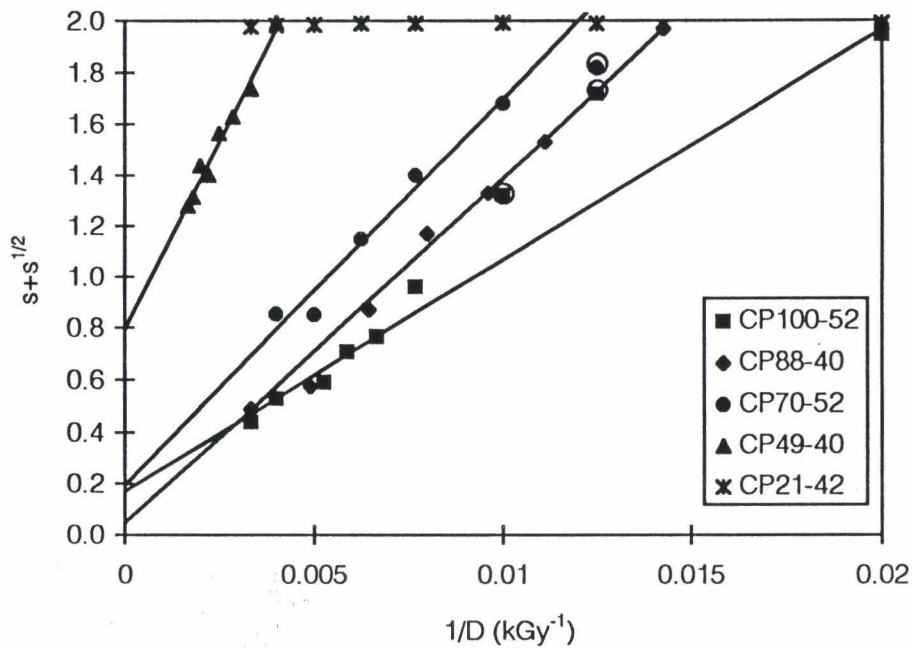


Figure 48 Interprétation des mesures de fraction de gel par la relation de Charlesby-Pinner pour des copolymères MAM-ABu de composition variable.

Nom	CP100-52	CP88-40	CP70-52	CP49-40	CP21-42
Fraction en ABu (mol)	1	0.88	0.70	0.49	0.21
G(s)	0.41 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.27 ± 0.04	0.52 ± 0.01	-
G(x)	1.20 ± 0.05	0.72 ± 0.02	0.69 ± 0.04	0.33 ± 0.01	-
G(s)/G(x)	0.34	0.08	0.39	1.58	>4

Tableau 26 Valeurs G de réticulation et de scission des copolymères MAM-ABu de masse en nombre voisine de 40000.

L'incertitude sur les valeurs G a été calculée à partir des écarts sur la pente et l'ordonnée à l'origine des droites calculés par la méthode des moindres carrés. L'incertitude relative sur la masse en poids a été fixée à 3%.

Il est possible de tracer l'évolution de ces valeurs G en fonction de la fraction massique en ABu (Figure 49).

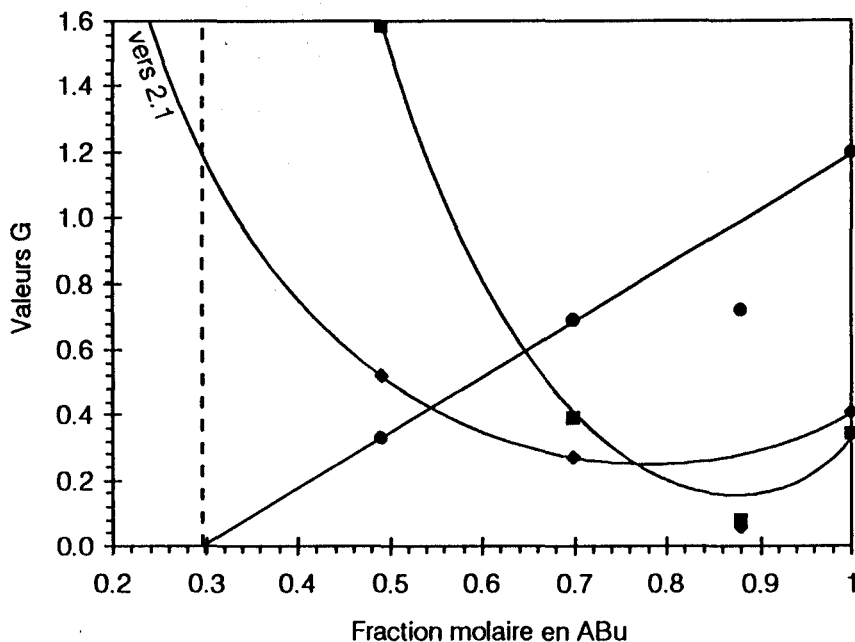


Figure 49 Variations des valeurs G et de leur rapport avec la fraction molaire en ABu. \blacklozenge : $G(s)$; \bullet : $G(x)$; \blacksquare : $G(s)/G(x)$

On constate que les comportements liés à la scission ne sont pas monotones avec la fraction en ABu. Le $G(x)$ décroît linéairement avec l'augmentation du taux de MAM, alors qu'il existe apparemment un minimum d'efficacité de la scission pour une composition autour de 80% d'ABu.

La valeur de 30% autour de laquelle $G(x)$ semble devenir nulle correspond assez bien avec la composition limite définie par la méthode d'analyse de la dose de gel (Figure 46) en dessous de laquelle la sensibilité des copolymères est nulle.

13.3.2 Discussion

La première constatation importante que nous pouvons faire est que tous les copolymères obéissent à la relation de Charlesby-Pinner. Ceci n'était pas évident au départ puisque, compte tenu des activités de chaque unité, il n'était pas acquis que la réticulation ou la scission se produise au hasard.

Il a donc été possible de calculer des valeurs G de réticulation et de scission que nous allons examiner maintenant.

13.3.2.1 RETICULATION

Le comportement réticulant de chaque unité semble proche du modèle additif, bien que, dans ce modèle, la valeur $G(x)$ doit prendre une valeur non nulle dès les premiers pour-cent d'incorporation d'ABu. La linéarité de variation implique que les unités ABu ne réticulent qu'entre elles, sans que la présence de MAM ne vienne en perturber le mécanisme.

La nullité du $G(x)$ avant 30% d'incorporation d'ABu pourrait révéler une forte dépendance de ce paramètre avec la mobilité de chaîne. Les polymères ont en effet été irradiés à une température de 19°C (salle d'expériences climatisée). La composition d'un copolymère MAM-ABu possédant une T_g à 19°C est de 35% en ABu (calcul par la relation de Fox). Ainsi, les copolymères irradiés sous leur T_g , donc possédant une composition en ABu inférieure à 35% auraient une réactivité de scission nulle. Il est prévisible que la valeur de la pente de la droite de variation du $G(x)$ avec la fraction molaire d'ABu inclue la réactivité intrinsèque de réticulation l'unité ABu ($\Gamma_{ABu}(x)$) mais aussi un effet dû à la mobilité des chaînes. Si la variation de ce dernier paramètre est linéaire avec le taux d'ABu, on peut calculer les deux contributions. La pente de la droite passant (dans la Figure 49) par (0,0) et (1,1.20) donne $\Gamma_{ABu}(x)=0.012 G(x)$ par % molaire. La pente de la droite réelle est de 0.017 $G(x)$ par % molaire. La contribution de la mobilité des chaînes à la réactivité de réticulation est donnée par la différence entre ces deux valeurs.

Une étude réalisée en maintenant constant l'écart $T_g - T_{\text{irradiation}}$ pour ces différents copolymères permettrait de confirmer cette hypothèse.

13.3.2.2 SCISSION

Pour tenter d'expliquer, au moins qualitativement l'observation d'un minimum de réactivité de scission, il est nécessaire de considérer que la réactivité intrinsèque de scission des unités MAM et ABu varie en fonction de la nature de leurs plus proches voisins.

On peut dans un premier temps tenter de quantifier cette variation par une analyse des triades dans les copolymères, en considérant la répartition des unités de façon aléatoire. Posons par exemple $g^{2,A}$, $g^{1,A}$ et $g^{0,A}$ les réactivités intrinsèques

de scission d'une unité ABu (A) dans les triades respectives A-A-A, A-A-M et M-A-M (g^{ij} où i donne le nombre de voisins de même type dans la triade et j le type de l'unité considérée). Pour une unité de type A, les proportions respectives de ces triades sont f_A^2 , $2f_A f_M$ et f_M^2 (avec f_j les fractions molaires en unité j ; $f_A + f_M = 1$). La contribution d'une unité ABu à la scission du copolymère est donnée par :

$$G^A(s) = g^{2,A} \times f_A^2 + g^{1,A} \times 2f_A f_M + g^{0,A} \times f_M^2 \quad (70)$$

On peut de même calculer la contribution des unités MAM (M) à la scission du copolymère. On trouve :

$$G^M(s) = g^{2,M} \times f_M^2 + g^{1,M} \times 2f_M f_A + g^{0,M} \times f_A^2 \quad (71)$$

Le G de scission observé pour le copolymère est la somme pondérée des deux contributions :

$$G(s) = f_M \times G^M(s) + f_A \times G^A(s) \quad (72)$$

Pour visualiser les différents comportements envisageables, nous avons utilisé deux séries d'exemples. Dans les deux séries, nous avons toujours estimé que l'activité de scission d'une unité MAM est plus élevée lorsqu'elle est entourée d'autres unités MAM. Le Tableau 27 présente alors le cas où l'unité ABu scissionne plus aisément en présence de MAM, le Tableau 28 le cas contraire. L'activité d'une unité Y au sein d'une triade YYY est posée égale au G(s) de l'homopolymère correspondant, soit 2.10 pour les triades MMM et 0.40 pour les triades AAA.

	triade	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
$g^{0,M}$	AMA	2.10*	0.93	0.08
$g^{1,M}$	MMA	2.10	1.40	0.42
$g^{2,M}$	MMM	2.10	2.10	2.10
$g^{0,A}$	MAM	0.40**	0.82	1.60
$g^{1,A}$	AAM	0.40	0.57	0.80
$g^{2,A}$	AAA	0.40	0.40	0.40

Tableau 27 Première série d'exemples de variation de l'activité de scission des unités monomères MAM et ABu dans des copolymères : l'activité de l'unité MAM augmente quand ses voisins sont de type MAM ; l'activité de l'unité ABu augmente quand ses voisins sont de type MAM.

* : G(s) du PMMA

** : G(s) du PABu

Dans le Tableau 27, l'exemple 1 correspond à une activité des unités qui est indépendante de leur environnement. De l'exemple 2 à l'exemple 3, les différences d'activité sont de plus en plus marquées. Ceci est également vrai pour les exemples 4 à 6 présentés dans le Tableau 28 :

	triade	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
$g^{0,M}$	AMA	0.53	0.13	0.03
$g^{1,M}$	MMA	1.05	0.53	0.26
$g^{2,M}$	MMM	2.10	2.10	2.10
$g^{0,A}$	MAM	0.40	0.18	0.02
$g^{1,A}$	AAM	0.40	0.27	0.08
$g^{2,A}$	AAA	0.40	0.40	0.40

Tableau 28 Seconde série d'exemples de variation de l'activité de scission des unités monomères MAM et ABu dans des copolymères : l'activité de l'unité MAM augmente quand ses voisins sont de type MAM ; l'activité de l'unité ABu diminue quand ses voisins sont de type MAM.

Les valeurs G de scission de copolymères calculées par ces séries de valeurs sont rassemblées dans la Figure 50. Les valeurs en symboles pleins concernent les exemples 1 à 3, les symboles vides les exemples 4 à 6.

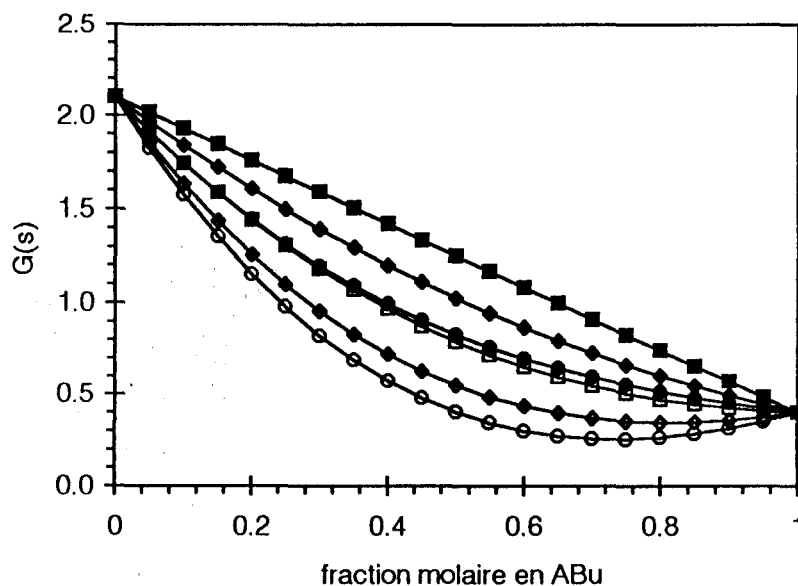


Figure 50 Variation du G de scission d'un copolymère MAM-ABu en fonction de la composition pour les six exemples des Tableau 27 et Tableau 28.

On constate que les exemples 5 et 6 font apparaître des minima dans la réactivité de scission des copolymères quand chaque unité scissionne moins

facilement quand elle est entourée de motifs de l'autre type. Par ailleurs, cette allure de courbe ne peut être obtenue avec les hypothèses des exemples 1 à 3, quelles que soient les valeurs des g^{ij} . La courbe de l'exemple 6 ressemble assez fortement à la variation réelle observée (cf. Figure 49).

La constatation expérimentale de cet effet permet de mettre en évidence un lien entre les réactivités des unités du point de vue de la scission. Il semble donc que le comportement de scission ne soit pas additif. Ceci peut s'expliquer, au moins qualitativement par une réactivité intrinsèque de chaque unité qui dépend de son environnement.

Une analyse plus fine pourrait être conduite en considérant des enchaînements plus longs d'unités monomères (pentades), dans l'hypothèse où, par des réactions cycliques, le second voisin d'une unité Y (noté X dans la pentade X-□-Y-□-X, où □ est indifféremment X ou Y) est susceptible d'interférer sa réactivité. Il est également possible de prendre en compte la distribution réelle de séquences au lieu de la distribution aléatoire. Notre propos n'étant que de proposer une interprétation qualitative, ces développements n'ont pas été nécessaires.

13.3.2.3 CONCLUSION

L'étude de la réactivité de copolymères MAM-ABu par le modèle de Charlesby-Pinner, couplée à une analyse de sensibilité a permis de dégager un certain nombre de pistes pour élucider les mécanismes de réticulation et de scission survenant sous rayonnement ionisant.

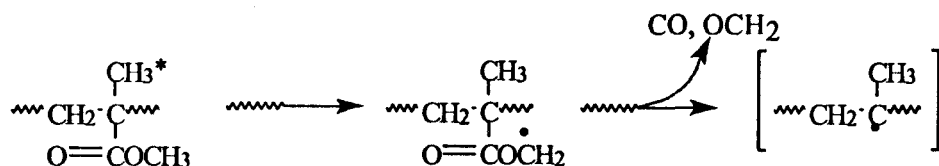
Il semble que la réticulation se produise entre les unités ABu exclusivement. L'activité de réticulation d'une unité ABu ne semble pas liée à la nature chimique des unités environnantes mais semble plutôt très dépendante de la mobilité des chaînes. Ainsi, des copolymères irradiés sous leur T_g ne réticulent pas.

La variation de la réactivité de scission avec la composition est plus complexe. La présence d'un minimum de réactivité à une composition voisine de 10% en MAM peut être expliquée par une dépendance de la réactivité de scission intrinsèque des unités avec leur environnement immédiat. Il faut alors envisager qu'une unité d'un type donné scissionne plus efficacement quand elle est entourée

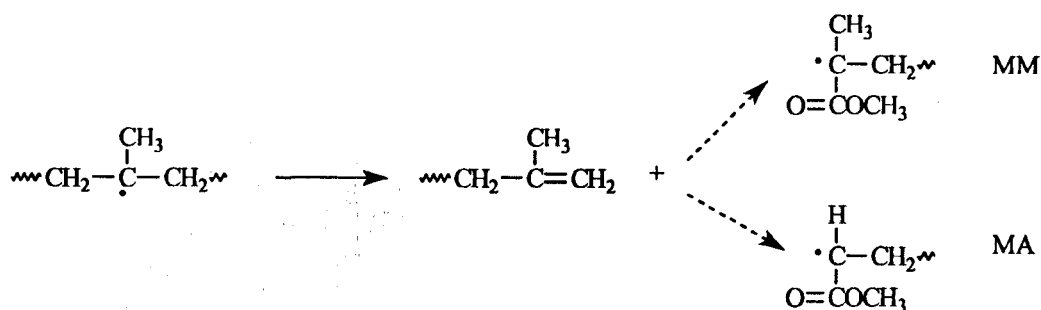
d'unités du même type.

Les différences de comportement observées entre réticulation et scission intrinsèques peuvent suggérer que les espèces chimiques mises en jeu dans les deux processus sont indépendantes les unes des autres.

Les unités MAM se dégradent principalement par le mécanisme suivant :

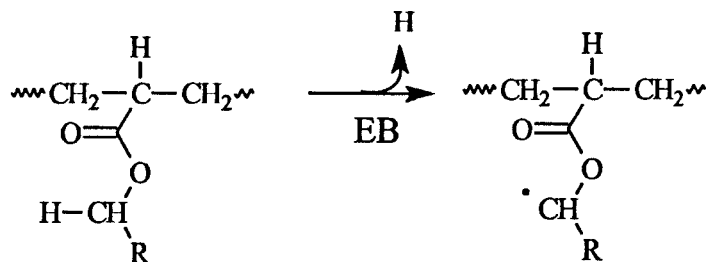


Ce radical tertiaire provoque une scission de chaîne selon le mécanisme suivant :



Si le radical créé est porté par une unité acrylate (cas de l'enchaînement MA), la recombinaison est favorisée et la scission est moins efficace. Il est donc concevable que la réactivité intrinsèque de scission des unités MAM baisse en moyenne quand le taux d'ABu augmente. Malheureusement, aucune donnée complémentaire ne nous permet de proposer un mécanisme de scission des unités ABu.

La réticulation des acrylates d'alkyle implique un radical sur le carbone en α de l'oxygène sur la chaîne pendante (cf. §4.3.3.1 page 42) :



Les conclusions que nous avons énoncées plus haut semblent indiquer que

ce radical ne réagit pas avec ceux portés par des unités MAM.

13.4 Analyse de la réactivité des copolymères par les masses moléculaires

13.4.1 Introduction

La mesure de l'évolution des masses moléculaires par chromatographie est la seconde façon d'obtenir les paramètres de réactivité des polymères et est abondamment utilisée à cet effet. Elle s'effectue sur la fraction soluble obtenue après filtration, avant comme après le point de gel. La technique de filtration est la même que celle utilisée pour la détermination des fractions de gel (cf. Chapitre D). Le calcul des paramètres de réactivité s'effectue à l'aide des échantillons irradiés sous la dose de gel uniquement.

Nous avons vu que cette méthode s'applique avec succès à la détermination de la réactivité dans le cas d'un polymère subissant une scission pure, comme le PMMA (cf. §13.1.1).

Dans le chapitre A, nous avons vu que les méthodes d'analyse de masse moléculaire peuvent conduire à des paramètres de réactivité erronés, et la GPC encore plus si la méthode de détection ne permet pas de s'affranchir des variations de volume hydrodynamique dues à la ramification des chaînes.

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement montrer sur deux exemples que l'analyse de l'évolution des masses moléculaires au cours de l'irradiation par GPC équipée d'un détecteur réfractométrique ne peut être que qualitative quand le système réticule.

13.4.2 Visualisation des évolutions sur deux exemples

Dans toute cette partie, les chromatogrammes ont été normés de sorte que l'aire totale sous le pic est identique pour toutes les courbes d'une même figure. L'analyse des fractions solubles par GPC montre bien l'évolution des distributions de masse des copolymères. En général, lors de l'irradiation d'un copolymère à des

doses inférieures à une certaine dose critique, on observe l'apparition de très fortes masses moléculaires ainsi que le déplacement du sommet du pic vers les faibles masses. Aux doses plus élevées, les fortes masses disparaissent progressivement.

Pour le CP74-37, nous avons scindé la figure en deux parties : apparition des fortes masses (Figure 51) puis disparition de celles-ci (Figure 52).

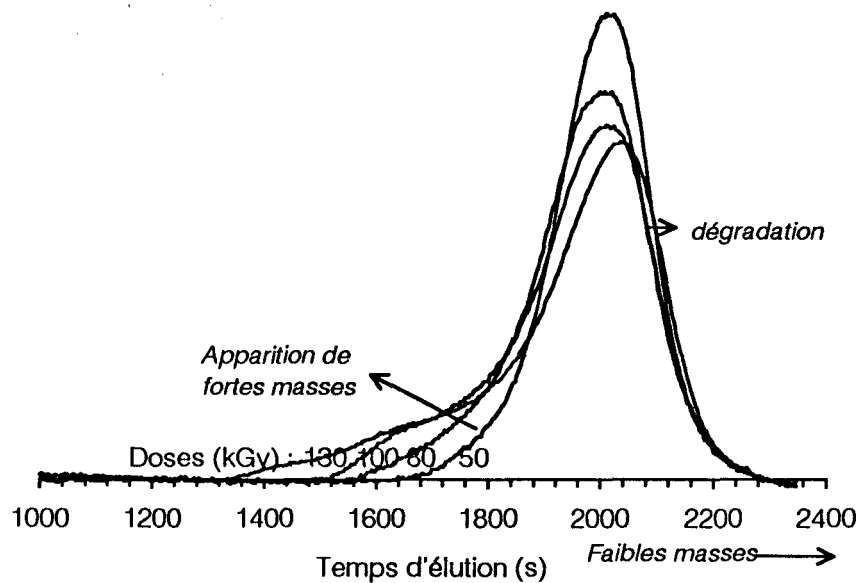


Figure 51 Apparition de fortes masses dans le CP74-37 avant la dose critique.

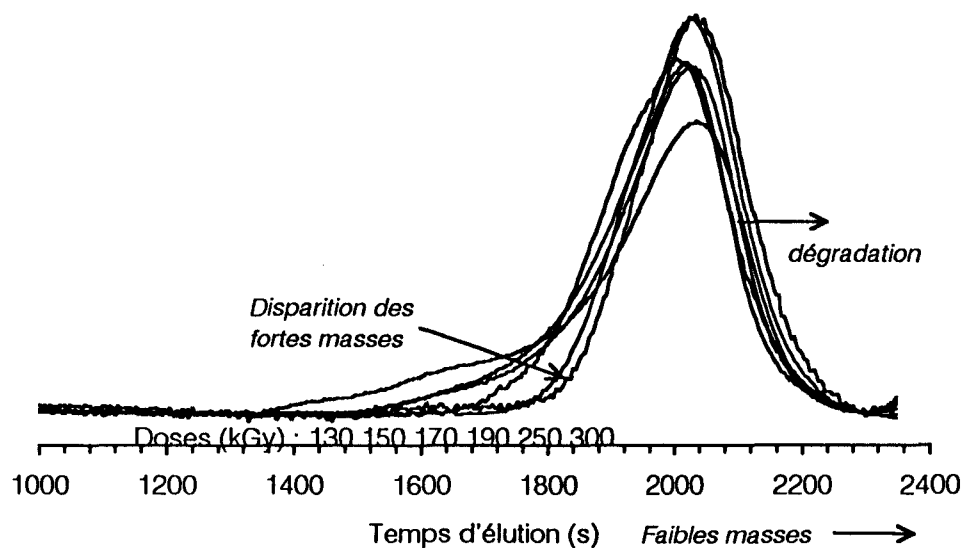


Figure 52 Disparition des fortes masses après la dose critique dans le CP74-37 et resserrement de la distribution du sol.

Le CP100-52 (PABu) montre un effet similaire, avec une transition à 240 kGy.

Le cas du CP20-63 est intéressant car il permet de visualiser simultanément et très clairement la réticulation et la dégradation des chaînes (Figure 53).

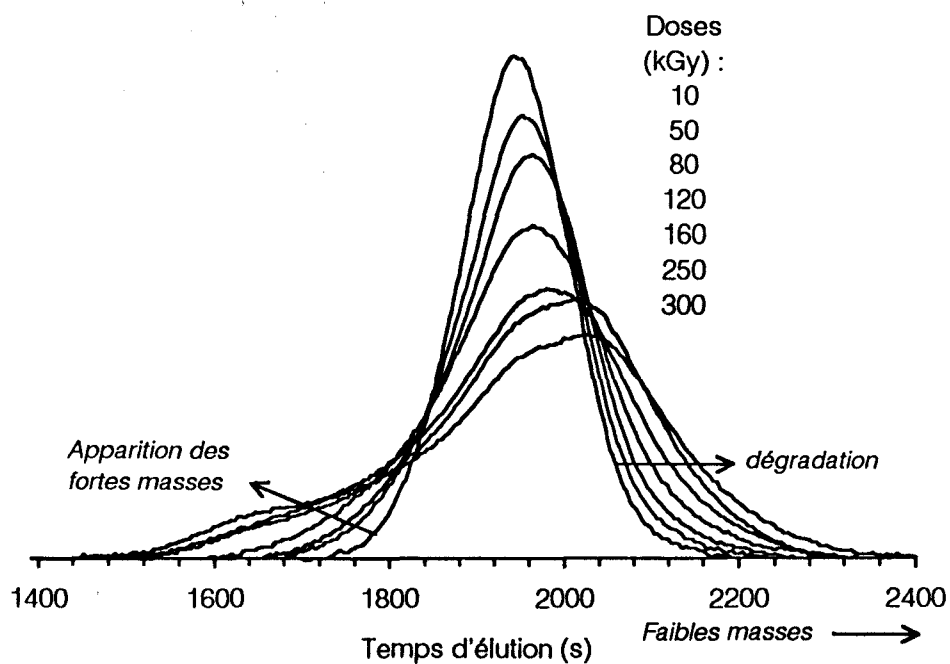


Figure 53 Réticulation et dégradation simultanées du CP20-63

Dans le CP20-63, la masse moléculaire initiale est suffisante pour que la gélification se produise, contrairement à ce qui est observé pour le CP21-42 (cf. Figure 47). On constate sur les chromatogrammes de la Figure 53 que la part de réticulation est importante dans ce système.

13.4.3 Interprétation quantitative des résultats ?

Visualisons donc tout d'abord l'évolution des masses moléculaires en nombre et en poids en fonction de la dose pour les deux (co)polymères les plus sensibles : le CP100-52 (PABu) et le CP74-37.

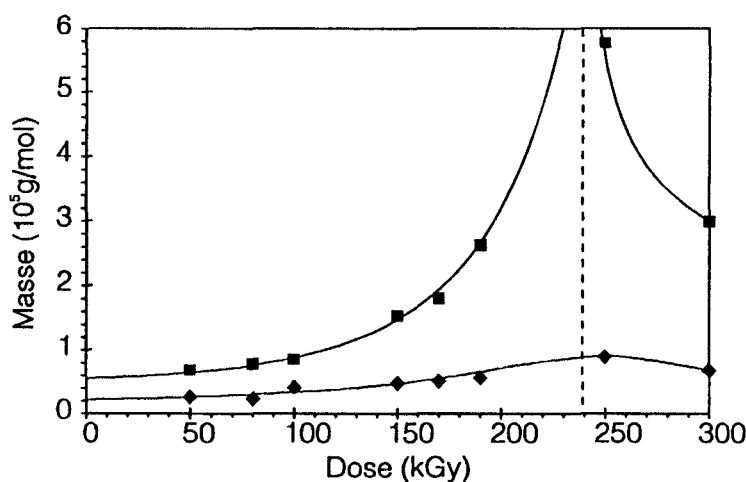


Figure 54 Evolution des masses moléculaires du poly(acrylate de butyle) modèle en fonction de la dose. ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

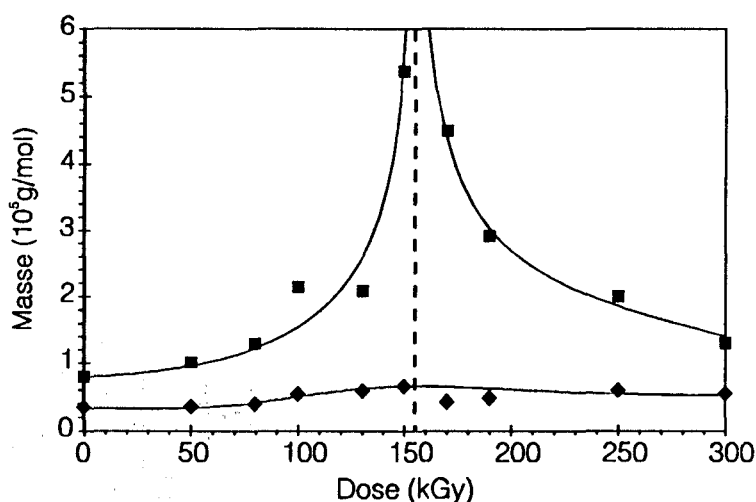


Figure 55 Evolution des masses moléculaires du copolymère modèle CP74-37 en fonction de la dose. ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

On remarque tout d'abord que ces évolutions semblent au moins

qualitativement conformes aux variations attendues et décrites par la théorie. Les lignes verticales symboliseraient alors les doses de gel, qui seraient d'environ **150** et **240 kGy** pour le CP74-37 et le CP100-52 respectivement. Or, ces doses ne correspondent pas aux doses déduites des courbes de fraction de gel (**96** et **49 kGy** resp., cf. Tableau 23 page 160) et sont dans un ordre contraire à la logique. On constate donc que la dose de gel n'est pas le phénomène à l'origine de l'appauvrissement en fortes masses du sol et que des fortes masses solubles continuent d'être produites et analysées après la dose de gel.

Si on trace l'inverse de ces masses moléculaires en fonction de la dose, on obtient les courbes suivantes pour le CP74-37 et le CP100-52 :

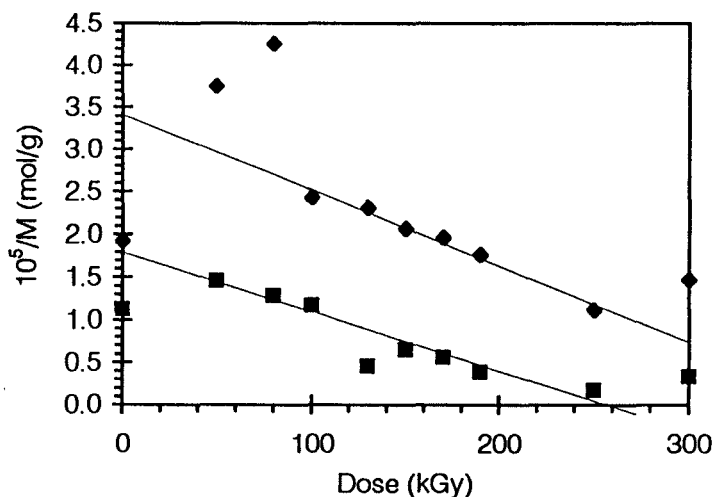


Figure 56 *Inverse des masses moléculaires en fonction de la dose pour le polymère modèle CP100-52 (PABu)*
 ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

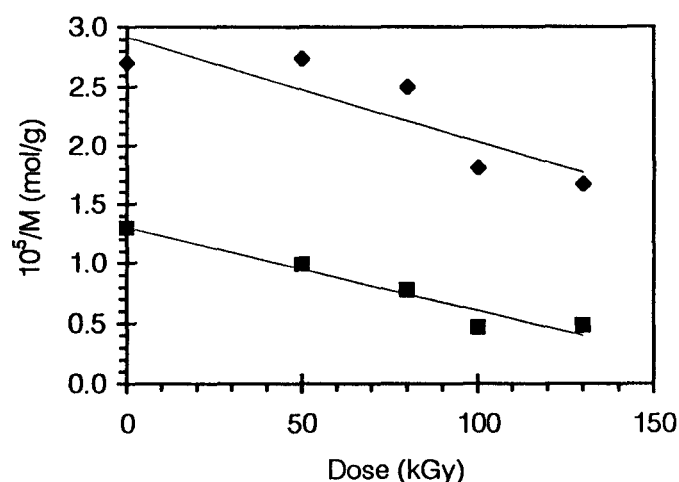


Figure 57 Inverse des masses moléculaires en fonction de la dose pour le copolymère modèle CP74-37
 ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

Ces courbes permettent de calculer (par les relations (23) et (26)) les valeurs de réactivité suivantes :

Copolymère	G(s)	G(x)
CP100-52 (PABu)	-0.70	0.16
CP74-37	-0.69	0.16

Tableau 29 Valeurs G calculées à partir des mesures de masses moléculaires par GPC

On constate que le G(s) est négatif pour les deux copolymères, ce qui n'a pas de sens. Les valeurs de G(x) sont très différentes de celles obtenues par fraction de gel (cf. Tableau 26 page 165).

Ceci permet de conclure sur l'incapacité de la GPC à fournir des paramètres de réactivité dans le cas de systèmes subissant une réticulation.

14 Etude de copolymères acryliques

Le CP100-72 a été synthétisé en grandes quantités pour effectuer des réactions de transestérification. Dans un premier temps, nous présenterons les copolymères qui ont été étudiés. Nous décrirons ensuite les variations de sensibilité observées puis les variations de réactivité. Nous tenterons de dégager de cette étude des réactivités intrinsèques pour chaque unité introduite.

14.1 Introduction

L'analyse de la bibliographie que nous avons menée nous a permis de choisir un certain nombre de fonctions chimiques qui étaient susceptibles d'apporter aux polyacrylates une forte sensibilité. De l'ensemble des fonctions que nous avons pu transestérifier sur un polyacrylate de butyle (cf. Tableau 17 page 128), nous avons étudié finalement le comportement sous rayonnement des copolymères entre l'ABu et les unités monomères suivantes :

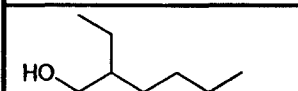
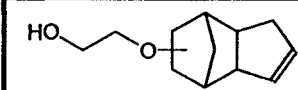
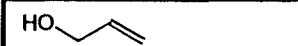

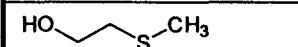
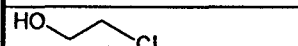
Structure chimique de l'alcool initial	Nom de l'unité monomère	Abr.
	acrylate de 2-éthylhexyle	AEH
	acrylate de dicyclopentadiényloxyéthyle	DCPOEA
	acrylate d'allyle	AA
	acrylate de propargyle	AP
	acrylate de méthylthioéthyle	AMTE
	acrylate de chloroéthyle	ACE

Tableau 30 Noms et structure des fonctions chimiques introduites dans un polyacrylate de butyle à des fins d'irradiation.

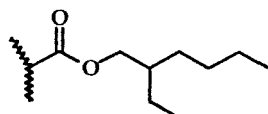
L'influence de la ramification des chaînes sur la réactivité sous EB sera appréhendée par une comparaison acrylate de 2-éthylhexyle - ABu. Deux doubles-

liaisons ont pu être incorporé avec succès, ainsi qu'une triple liaison. La fonctionnalisation par le 2-(méthylthio)éthanol et par une fonction halogénée mettra en évidence l'intérêt d'utiliser des atomes assez lourds à bas potentiel d'ionisation.

14.2 Analyse par les fractions de gel

Toutes les compositions de copolymères dans ce paragraphe sont données en pourcentage ou en fraction massiques. Dans un premier temps, nous allons présenter l'ensemble des résultats expérimentaux, que nous discuterons ensuite.

14.2.1 Copolymères ABu - Acrylate de 2-Ethylhexyle



unité acrylate de 2-éthylhexyle

Les variations de réactivité de copolymères ABu - acrylate de 2-éthylhexyle (AEH) ont été étudiées pour des fractions molaires en AEH de 0 à 20%. L'évolution des

fractions de gel en fonction de la dose a été suivie et les données recueillies exploitées par le modèle de Charlesby-Pinner. La page suivante rassemble les courbes de Charlesby-Pinner (Figure 58), les valeurs G que l'on calcule grâce à ces courbes (Tableau 31) et la variation de ces valeurs G avec la composition (Figure 59).

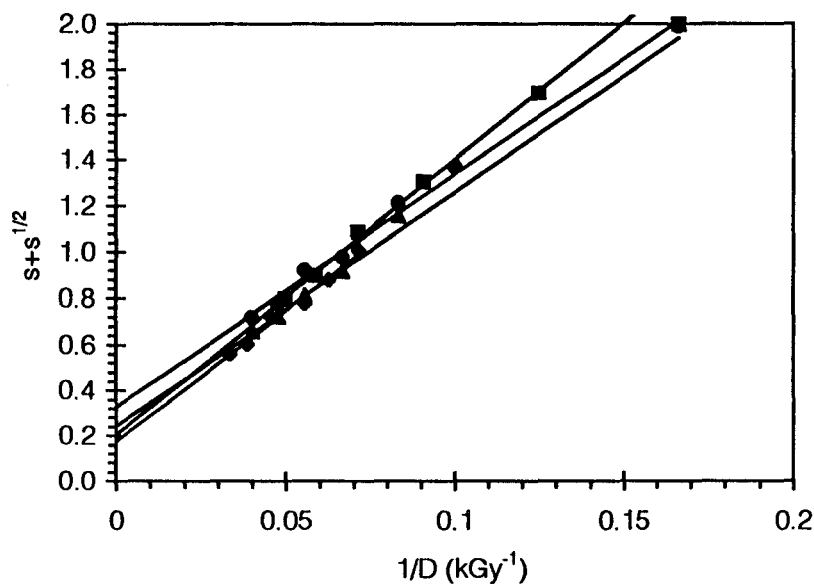


Figure 58 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymères ABu-AEH de composition : ● : 6% ; ■ : 9% ; ◆ : 12% ; * : 20%

Fraction massique en AEH	0%	6%	9%	12%	20%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.26 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.36 ± 0.01
G(x)	1.18 ± 0.05	0.62 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.73 ± 0.02	0.73 ± 0.02
G(s)/G(x)	0.36	0.41	0.35	0.66	0.49

Tableau 31 Copolymères ABu-AEH. Variation des valeurs G avec la composition.

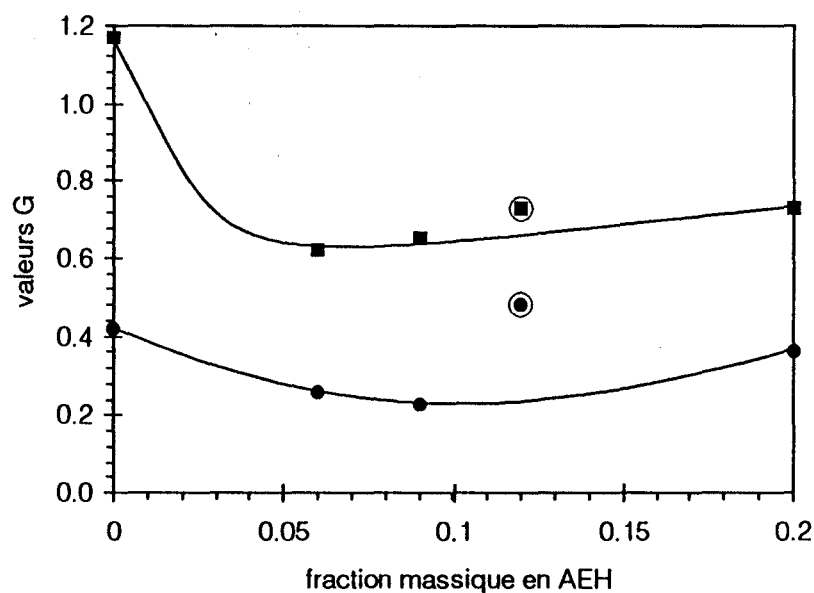
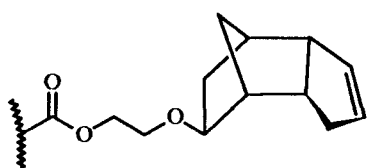


Figure 59 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu-AEH avec la fraction massique en AEH. ■ : G(X) ; ● : G(s)

L'évolution du $G(x)$ est pour le moins inattendue puisque celui-ci semble chuter de moitié avant de croître lentement. A partir de 5% de substitution, la variation quasi-linéaire du $G(x)$ permet de calculer une réactivité intrinsèque $\Gamma(x) = 0.006 G(x)$ par pour-cent pour l'unité AEH.

Le G de scission passe par un minimum vers 10% d'AEH, comme pour les copolymères MAM-ABu (cf. Figure 49 page 166).

14.2.2 Copolymères ABu - DCPOEA



unité acrylate de DCPOE

La double-liaison du DCPOEA laisse entrevoir une grande réactivité intrinsèque de cette unité vis-à-vis de la réticulation. C'est pourquoi nous avons étudié des copolymères ABu-DCPOEA à plusieurs compositions.

Malheureusement, des aléas expérimentaux (liés à la difficulté de purification du polymère) ne nous ont laissé que deux compositions. L'interprétation des données de fractions de gel par le modèle de Charlesby-Pinner est reportée dans la Figure 60.

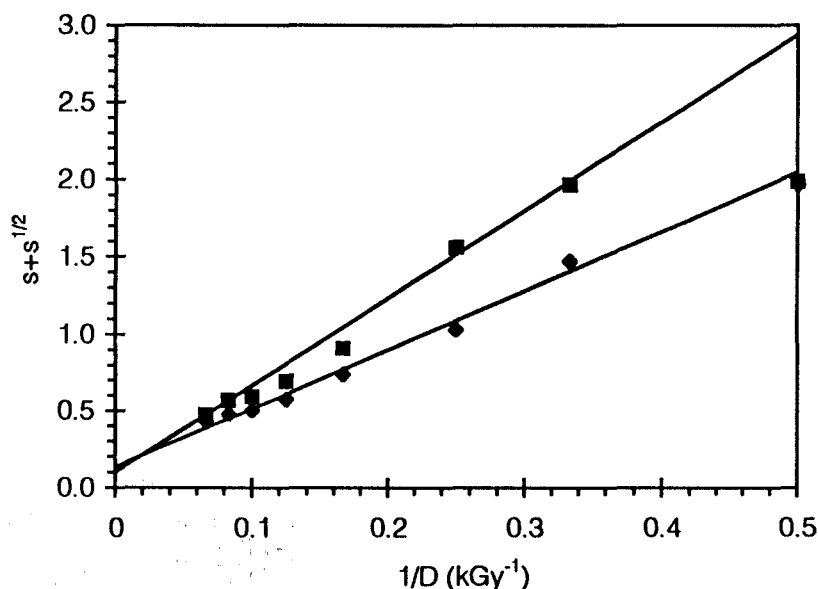


Figure 60 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymère ABu-DCPOE fractions massiques en DCPOE : ■ : 10.7% ; ◆ : 39.8%

L'évolution des valeurs G avec la composition, visible dans le tableau suivant, est reprise dans la Figure 61.

Fraction massique en DCPOEA	0%	10.7%	39.8%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.26 ± 0.02	0.51 ± 0.04
G(x)	1.18 ± 0.05	1.31 ± 0.04	1.94 ± 0.06
G(s)/G(x)	0.36	0.20	0.27

Tableau 32 Copolymères ABu-DCPOEA. Variation des valeurs G avec la composition.

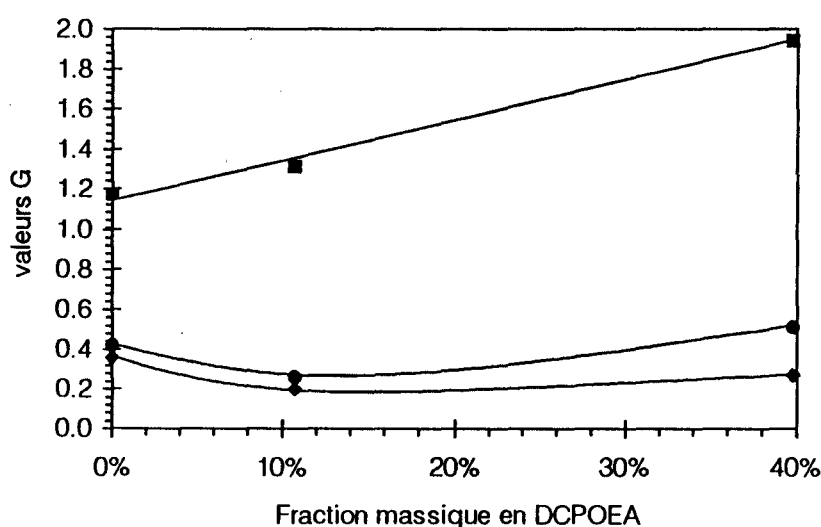
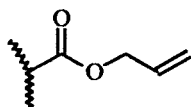


Figure 61 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu-DCPOEA avec la fraction molaire en DCPOEA.
 ■ : G(x) ; ● : G(s) ; ◆ : G(s)/G(x)

Une variation linéaire de G(x) semble suivie par ce système, ce qui permet de proposer pour la réactivité intrinsèque de l'unité DCPOEA une valeur $\Gamma(x) = 0.020$ G(x) par pour-cent, soit 3 fois plus que pour l'unité AEH.

Le G(s) commence par décroître lors de l'accroissement de la concentration en unités DCPOEA puis augmente lentement aux plus forts taux.

14.2.3 Copolymères ABu - Acrylate d'Allyle



unité acrylate d'allyle

La double-liaison de l'acrylate d'allyle est plus mobile et moins encombrée que celle du DCPOEA. Etant plus proche de la chaîne principale, elle est plus susceptible de profiter de l'énergie qui peut être piégée dans le carbonyle. La page suivante rassemble les courbes de Charlesby-Pinner (Figure 62), les valeurs G que l'on calcule grâce à ces courbes (Tableau 33) et la variation de ces valeurs G avec la composition (Figure 63).

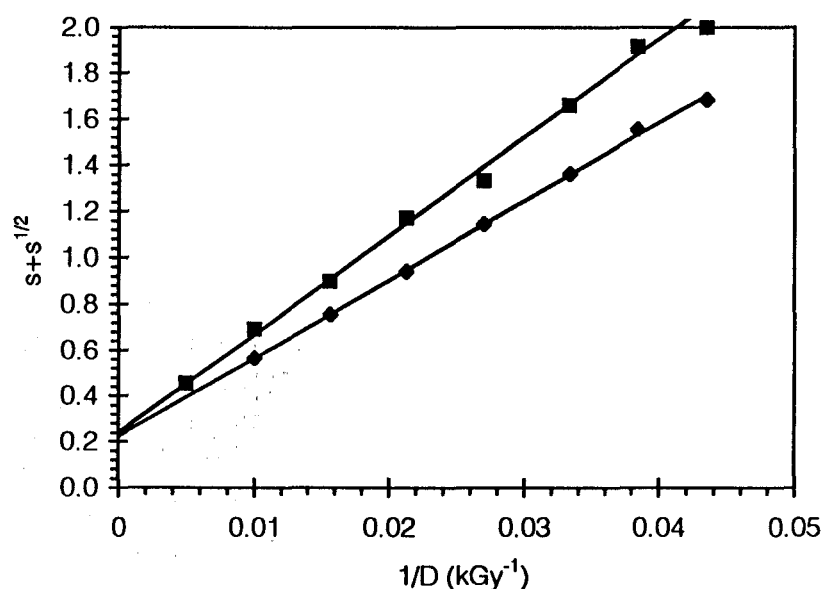


Figure 62 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymère ABu-AA fractions massiques en AA : ■ : 7.0% ; ◆ : 10.4%

Fraction massique en AA	0%	7.0%	10.4%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.84 ± 0.06	0.98 ± 0.08
G(x)	1.18 ± 0.05	1.74 ± 0.05	2.18 ± 0.07
G(s)/G(x)	0.36	0.48	0.45

Tableau 33 Copolymères ABu-AA. Variation des valeurs G avec la composition

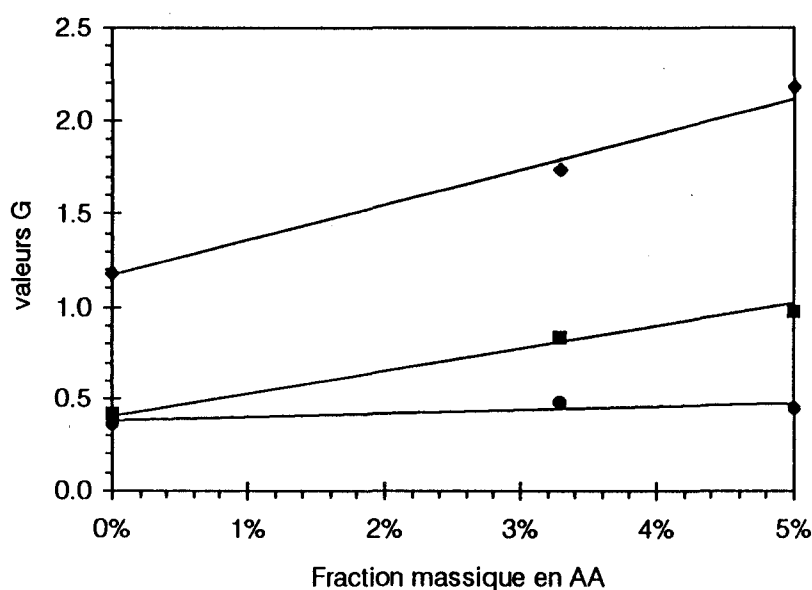
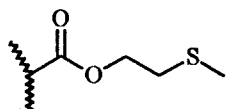


Figure 63 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu - acrylate d'allyle (AA) avec la fraction massique en AA.
 ◆ : G(x) ; ■ : G(s) ; ● : G(s)/G(x)

La pente de la droite de variation de G(x) avec la composition donne une réactivité intrinsèque $\Gamma(x) = 0.094 G(x)$ par pour-cent.

14.2.4 Copolymère ABu - Acrylate de 2-(méthylthio)éthyle



unité acrylate de 2-(méthylthio)éthyle

Pour ce copolymère, étant donné d'une part les variations linéaires du G(x) observées dans les systèmes précédents, et d'autre part le temps limité de cette étude, nous avons

déterminé les valeurs G à une seule composition. Cette unité peut apporter une grande sensibilité par le bas potentiel d'ionisation du soufre d'une part, et par la facilité de former des espèces actives ioniques ou radicalaires d'autre part.

Sur la Figure 64, on a reporté les variations de la dose de gel du copolymère, tracées dans l'échelle de Charlesby-Pinner.

Dans le Tableau 27, l'exemple 1 correspond à une activité des unités qui est indépendante de leur environnement. De l'exemple 2 à l'exemple 3, les différences d'activité sont de plus en plus marquées. Ceci est également vrai pour les exemples 4 à 6 présentés dans le Tableau 28 :

	triade	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
$g^{0,M}$	AMA	0.53	0.13	0.03
$g^{1,M}$	MMA	1.05	0.53	0.26
$g^{2,M}$	MMM	2.10	2.10	2.10
$g^{0,A}$	MAM	0.40	0.18	0.02
$g^{1,A}$	AAM	0.40	0.27	0.08
$g^{2,A}$	AAA	0.40	0.40	0.40

Tableau 28 *Seconde série d'exemples de variation de l'activité de scission des unités monomères MAM et ABu dans des copolymères : l'activité de l'unité MAM augmente quand ses voisins sont de type MAM ; l'activité de l'unité ABu diminue quand ses voisins sont de type MAM.*

Les valeurs G de scission de copolymères calculées par ces séries de valeurs sont rassemblées dans la Figure 50. Les valeurs en symboles pleins concernent les exemples 1 à 3, les symboles vides les exemples 4 à 6.

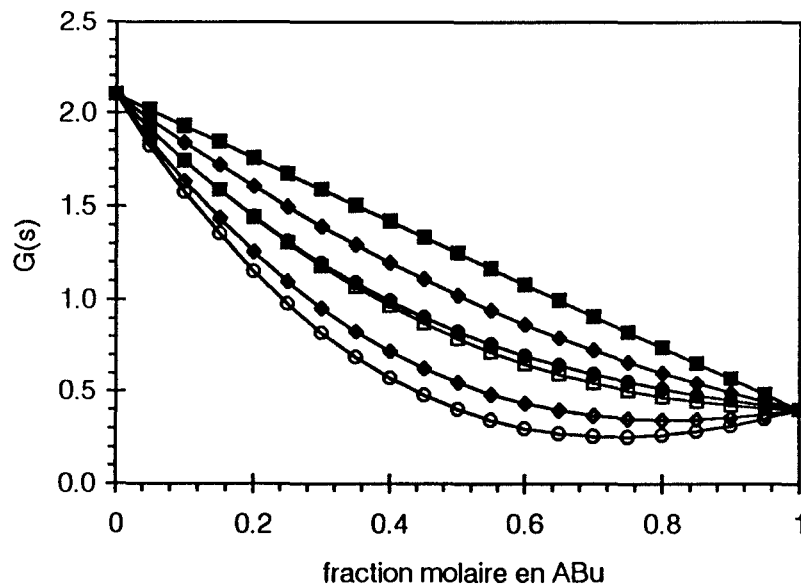


Figure 50 *Variation du G de scission d'un copolymère MAM-ABu en fonction de la composition pour les six exemples des Tableau 27 et Tableau 28.*

On constate que les exemples 5 et 6 font apparaître des minima dans la réactivité de scission des copolymères quand chaque unité scissionne moins

facilement quand elle est entourée de motifs de l'autre type. Par ailleurs, cette allure de courbe ne peut être obtenue avec les hypothèses des exemples 1 à 3, quelles que soient les valeurs des g^{ij} . La courbe de l'exemple 6 ressemble assez fortement à la variation réelle observée (cf. Figure 49).

La constatation expérimentale de cet effet permet de mettre en évidence un lien entre les réactivités des unités du point de vue de la scission. Il semble donc que le comportement de scission ne soit pas additif. Ceci peut s'expliquer, au moins qualitativement par une réactivité intrinsèque de chaque unité qui dépend de son environnement.

Une analyse plus fine pourrait être conduite en considérant des enchaînements plus longs d'unités monomères (pentades), dans l'hypothèse où, par des réactions cycliques, le second voisin d'une unité Y (noté X dans la pentade X-□-Y-□-X, où □ est indifféremment X ou Y) est susceptible d'interférer sa réactivité. Il est également possible de prendre en compte la distribution réelle de séquences au lieu de la distribution aléatoire. Notre propos n'étant que de proposer une interprétation qualitative, ces développements n'ont pas été nécessaires.

13.3.2.3 CONCLUSION

L'étude de la réactivité de copolymères MAM-ABu par le modèle de Charlesby-Pinner, couplée à une analyse de sensibilité a permis de dégager un certain nombre de pistes pour élucider les mécanismes de réticulation et de scission survenant sous rayonnement ionisant.

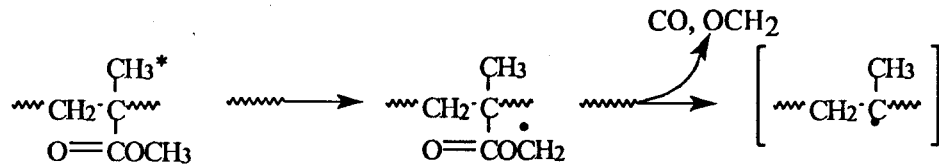
Il semble que la réticulation se produise entre les unités ABu exclusivement. L'activité de réticulation d'une unité ABu ne semble pas liée à la nature chimique des unités environnantes mais semble plutôt très dépendante de la mobilité des chaînes. Ainsi, des copolymères irradiés sous leur T_g ne réticulent pas.

La variation de la réactivité de scission avec la composition est plus complexe. La présence d'un minimum de réactivité à une composition voisine de 10% en MAM peut être expliquée par une dépendance de la réactivité de scission intrinsèque des unités avec leur environnement immédiat. Il faut alors envisager qu'une unité d'un type donné scissionne plus efficacement quand elle est entourée

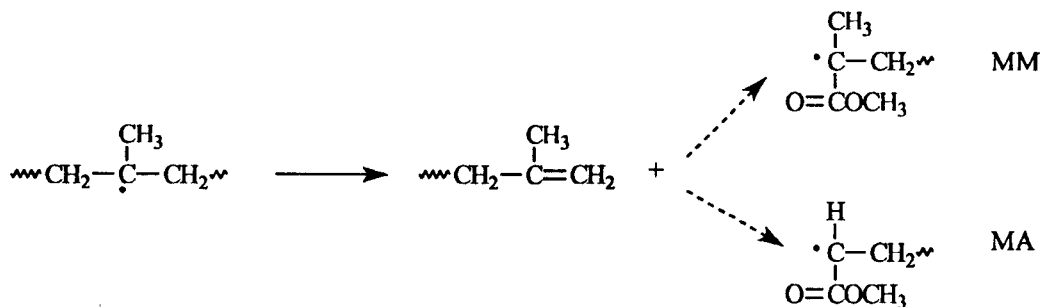
d'unités du même type.

Les différences de comportement observées entre réticulation et scission intrinsèques peuvent suggérer que les espèces chimiques mises en jeu dans les deux processus sont indépendantes les unes des autres.

Les unités MAM se dégradent principalement par le mécanisme suivant :

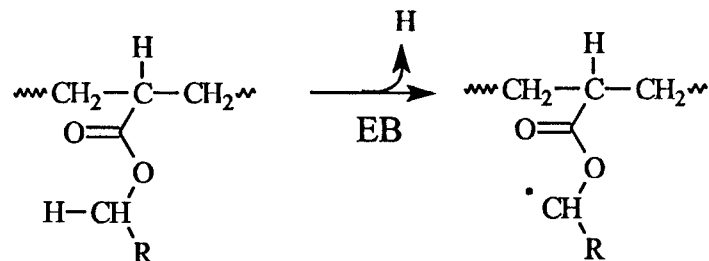


Ce radical tertiaire provoque une scission de chaîne selon le mécanisme suivant :



Si le radical créé est porté par une unité acrylate (cas de l'enchaînement MA), la recombinaison est favorisée et la scission est moins efficace. Il est donc concevable que la réactivité intrinsèque de scission des unités MAM baisse en moyenne quand le taux d'ABu augmente. Malheureusement, aucune donnée complémentaire ne nous permet de proposer un mécanisme de scission des unités ABu.

La réticulation des acrylates d'alkyle implique un radical sur le carbone en α de l'oxygène sur la chaîne pendante (cf. §4.3.3.1 page 42) :



Les conclusions que nous avons énoncées plus haut semblent indiquer que

ce radical ne réagit pas avec ceux portés par des unités MAM.

13.4 Analyse de la réactivité des copolymères par les masses moléculaires

13.4.1 Introduction

La mesure de l'évolution des masses moléculaires par chromatographie est la seconde façon d'obtenir les paramètres de réactivité des polymères et est abondamment utilisée à cet effet. Elle s'effectue sur la fraction soluble obtenue après filtration, avant comme après le point de gel. La technique de filtration est la même que celle utilisée pour la détermination des fractions de gel (cf. Chapitre D). Le calcul des paramètres de réactivité s'effectue à l'aide des échantillons irradiés sous la dose de gel uniquement.

Nous avons vu que cette méthode s'applique avec succès à la détermination de la réactivité dans le cas d'un polymère subissant une scission pure, comme le PMMA (cf. §13.1.1).

Dans le chapitre A, nous avons vu que les méthodes d'analyse de masse moléculaire peuvent conduire à des paramètres de réactivité erronés, et la GPC encore plus si la méthode de détection ne permet pas de s'affranchir des variations de volume hydrodynamique dues à la ramification des chaînes.

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement montrer sur deux exemples que l'analyse de l'évolution des masses moléculaires au cours de l'irradiation par GPC équipée d'un détecteur réfractométrique ne peut être que qualitative quand le système réticule.

13.4.2 Visualisation des évolutions sur deux exemples

Dans toute cette partie, les chromatogrammes ont été normés de sorte que l'aire totale sous le pic est identique pour toutes les courbes d'une même figure. L'analyse des fractions solubles par GPC montre bien l'évolution des distributions de masse des copolymères. En général, lors de l'irradiation d'un copolymère à des

doses inférieures à une certaine dose critique, on observe l'apparition de très fortes masses moléculaires ainsi que le déplacement du sommet du pic vers les faibles masses. Aux doses plus élevées, les fortes masses disparaissent progressivement.

Pour le CP74-37, nous avons scindé la figure en deux parties : apparition des fortes masses (Figure 51) puis disparition de celles-ci (Figure 52).

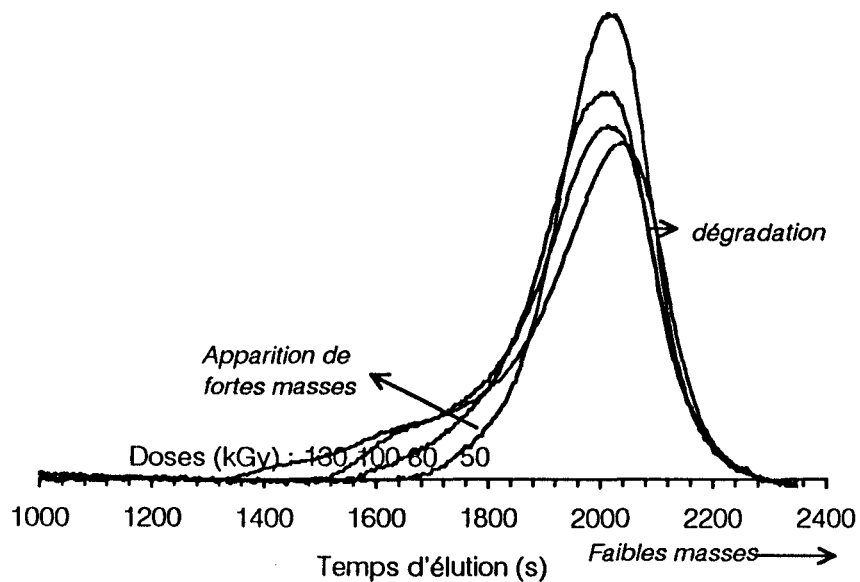


Figure 51 Apparition de fortes masses dans le CP74-37 avant la dose critique.

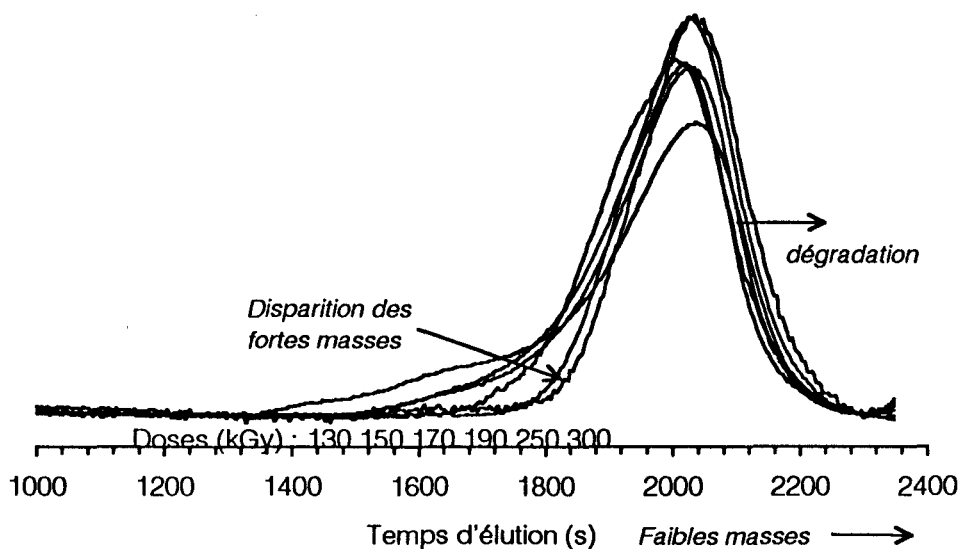


Figure 52 Disparition des fortes masses après la dose critique dans le CP74-37 et resserrement de la distribution du sol.

Le CP100-52 (PABu) montre un effet similaire, avec une transition à 240 kGy.

Le cas du CP20-63 est intéressant car il permet de visualiser simultanément et très clairement la réticulation et la dégradation des chaînes (Figure 53).

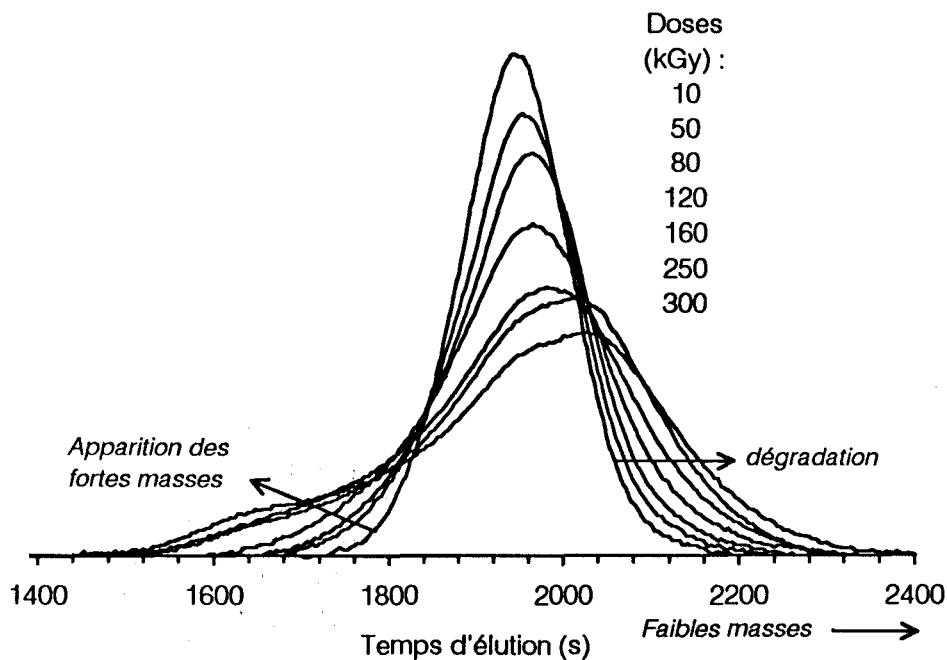


Figure 53 Réticulation et dégradation simultanées du CP20-63

Dans le CP20-63, la masse moléculaire initiale est suffisante pour que la gélification se produise, contrairement à ce qui est observé pour le CP21-42 (cf. Figure 47). On constate sur les chromatogrammes de la Figure 53 que la part de réticulation est importante dans ce système.

13.4.3 Interprétation quantitative des résultats ?

Visualisons donc tout d'abord l'évolution des masses moléculaires en nombre et en poids en fonction de la dose pour les deux (co)polymères les plus sensibles : le CP100-52 (PABu) et le CP74-37.

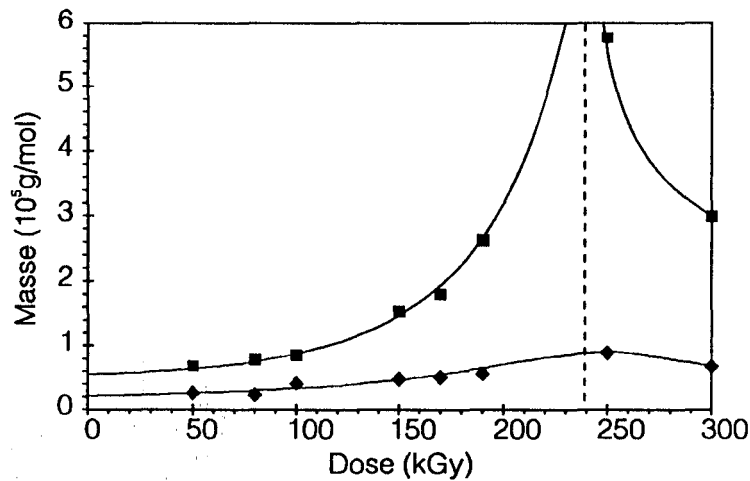


Figure 54 Evolution des masses moléculaires du poly(acrylate de butyle) modèle en fonction de la dose. ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

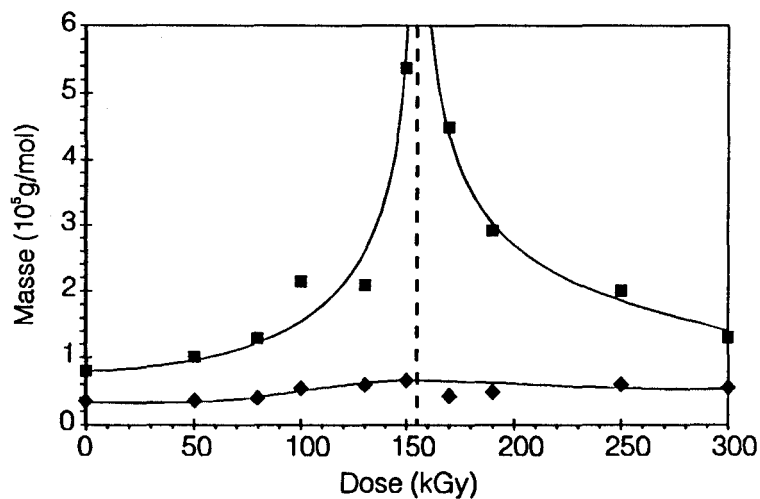


Figure 55 Evolution des masses moléculaires du copolymère modèle CP74-37 en fonction de la dose. ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

On remarque tout d'abord que ces évolutions semblent au moins

qualitativement conformes aux variations attendues et décrites par la théorie. Les lignes verticales symboliseraient alors les doses de gel, qui seraient d'environ **150** et **240 kGy** pour le CP74-37 et le CP100-52 respectivement. Or, ces doses ne correspondent pas aux doses déduites des courbes de fraction de gel (**96** et **49 kGy** resp., cf. Tableau 23 page 160) et sont dans un ordre contraire à la logique. On constate donc que la dose de gel n'est pas le phénomène à l'origine de l'appauvrissement en fortes masses du sol et que des fortes masses solubles continuent d'être produites et analysées après la dose de gel.

Si on trace l'inverse de ces masses moléculaires en fonction de la dose, on obtient les courbes suivantes pour le CP74-37 et le CP100-52 :

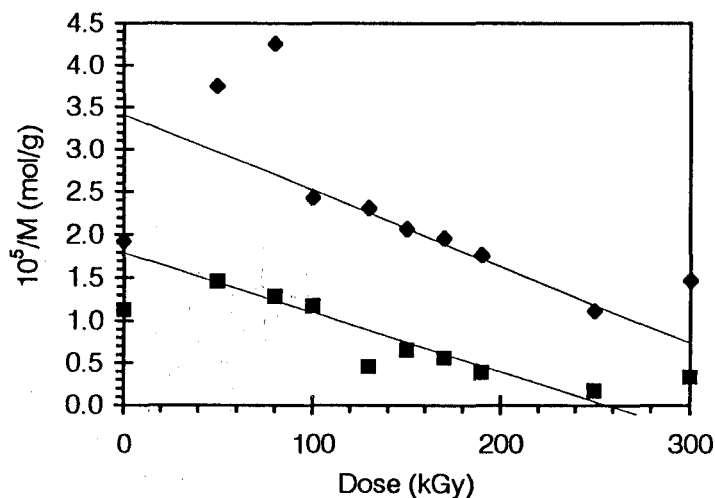


Figure 56 Inverse des masses moléculaires en fonction de la dose pour le polymère modèle CP100-52 (PABu)
 ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

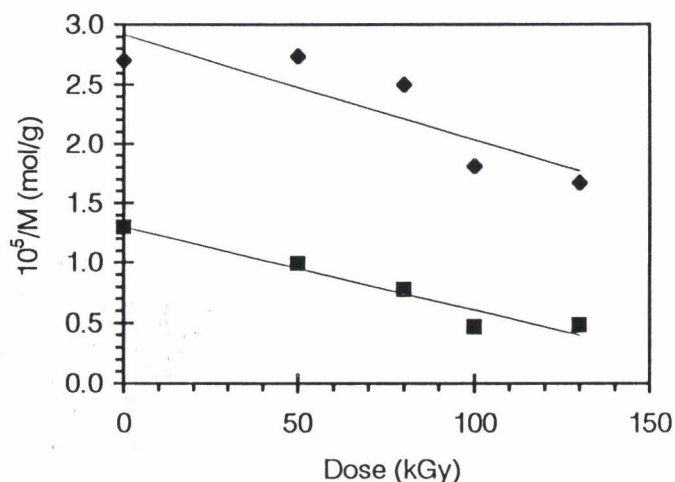


Figure 57 Inverse des masses moléculaires en fonction de la dose pour le copolymère modèle CP74-37
 ■ : masse en poids ; ◆ : masse en nombre.

Ces courbes permettent de calculer (par les relations (23) et (26)) les valeurs de réactivité suivantes :

Copolymère	G(s)	G(x)
CP100-52 (PABu)	-0.70	0.16
CP74-37	-0.69	0.16

Tableau 29 Valeurs G calculées à partir des mesures de masses moléculaires par GPC

On constate que le G(s) est négatif pour les deux copolymères, ce qui n'a pas de sens. Les valeurs de G(x) sont très différentes de celles obtenues par fraction de gel (cf. Tableau 26 page 165).

Ceci permet de conclure sur l'incapacité de la GPC à fournir des paramètres de réactivité dans le cas de systèmes subissant une réticulation.

14 Etude de copolymères acryliques

Le CP100-72 a été synthétisé en grandes quantités pour effectuer des réactions de transestérification. Dans un premier temps, nous présenterons les copolymères qui ont été étudiés. Nous décrirons ensuite les variations de sensibilité observées puis les variations de réactivité. Nous tenterons de dégager de cette étude des réactivités intrinsèques pour chaque unité introduite.

14.1 Introduction

L'analyse de la bibliographie que nous avons menée nous a permis de choisir un certain nombre de fonctions chimiques qui étaient susceptibles d'apporter aux polyacrylates une forte sensibilité. De l'ensemble des fonctions que nous avons pu transestérifier sur un polyacrylate de butyle (cf. Tableau 17 page 128), nous avons étudié finalement le comportement sous rayonnement des copolymères entre l'ABu et les unités monomères suivantes :

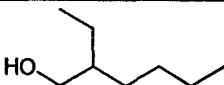
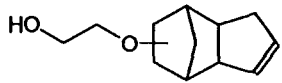
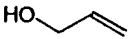
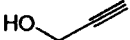


Structure chimique de l'alcool initial	Nom de l'unité monomère	Abr.
	acrylate de 2-éthylhexyle	AEH
	acrylate de dicyclopentadiényloxyéthyle	DCPOEA
	acrylate d'allyle	AA
	acrylate de propargyle	AP
	acrylate de méthylthioéthyle	AMTE
	acrylate de chloroéthyle	ACE

Tableau 30 Noms et structure des fonctions chimiques introduites dans un polyacrylate de butyle à des fins d'irradiation.

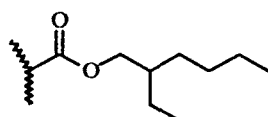
L'influence de la ramification des chaînes sur la réactivité sous EB sera appréhendée par une comparaison acrylate de 2-éthylhexyle - ABu. Deux doubles-

liaisons ont pu être incorporé avec succès, ainsi qu'une triple liaison. La fonctionnalisation par le 2-(méthylthio)éthanol et par une fonction halogénée mettra en évidence l'intérêt d'utiliser des atomes assez lourds à bas potentiel d'ionisation.

14.2 Analyse par les fractions de gel

Toutes les compositions de copolymères dans ce paragraphe sont données en pourcentage ou en fraction massiques. Dans un premier temps, nous allons présenter l'ensemble des résultats expérimentaux, que nous discuterons ensuite.

14.2.1 Copolymères ABu - Acrylate de 2-Ethylhexyle



unité acrylate de 2-éthylhexyle

Les variations de réactivité de copolymères ABu - acrylate de 2-éthylhexyle (AEH) ont été étudiées pour des fractions molaires en AEH de 0 à 20%. L'évolution des fractions de gel en fonction de la dose a été suivie et les données recueillies exploitées par le modèle de Charlesby-Pinner. La page suivante rassemble les courbes de Charlesby-Pinner (Figure 58), les valeurs G que l'on calcule grâce à ces courbes (Tableau 31) et la variation de ces valeurs G avec la composition (Figure 59).

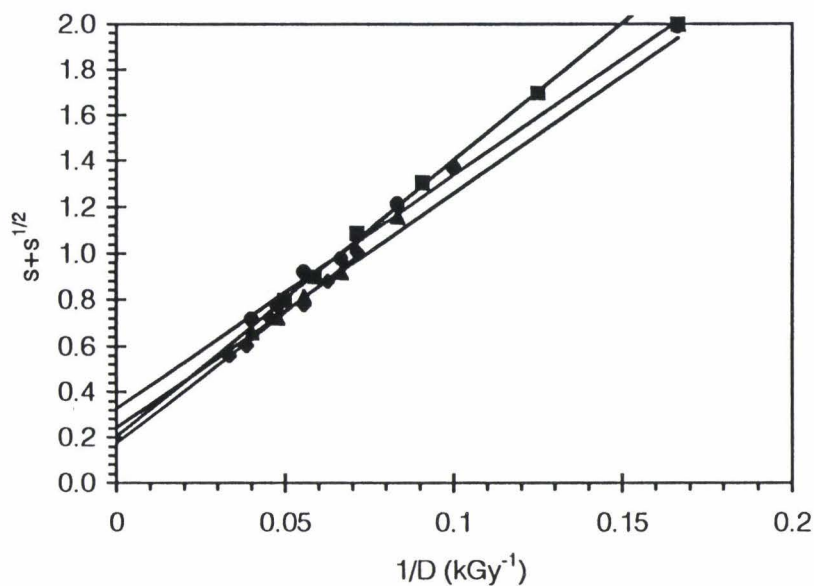


Figure 58 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymères ABu-AEH de composition : ● : 6% ; ■ : 9% ; ◆ : 12% ; * : 20%

Fraction massique en AEH	0%	6%	9%	12%	20%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.26 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.36 ± 0.01
G(x)	1.18 ± 0.05	0.62 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.73 ± 0.02	0.73 ± 0.02
G(s)/G(x)	0.36	0.41	0.35	0.66	0.49

Tableau 31 Copolymères ABu-AEH. Variation des valeurs G avec la composition.

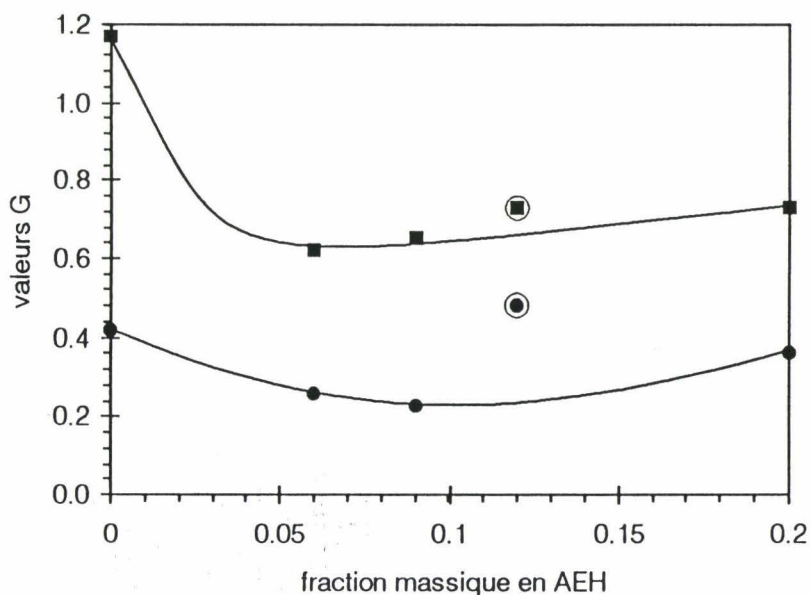
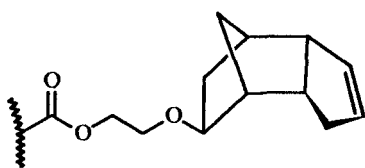


Figure 59 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu-AEH avec la fraction massique en AEH. ■ : G(X) ; ● : G(s)

L'évolution du $G(x)$ est pour le moins inattendue puisque celui-ci semble chuter de moitié avant de croître lentement. A partir de 5% de substitution, la variation quasi-linéaire du $G(x)$ permet de calculer une réactivité intrinsèque $\Gamma(x) = 0.006 G(x)$ par pour-cent pour l'unité AEH.

Le G de scission passe par un minimum vers 10% d'AEH, comme pour les copolymères MAM-ABu (cf. Figure 49 page 166).

14.2.2 Copolymères ABu - DCPOEA



unité acrylate de DCPOE

La double-liaison du DCPOEA laisse entrevoir une grande réactivité intrinsèque de cette unité vis-à-vis de la réticulation. C'est pourquoi nous avons étudié des copolymères ABu-DCPOEA à plusieurs compositions.

Malheureusement, des aléas expérimentaux (liés à la difficulté de purification du polymère) ne nous ont laissé que deux compositions. L'interprétation des données de fractions de gel par le modèle de Charlesby-Pinner est reportée dans la Figure 60.

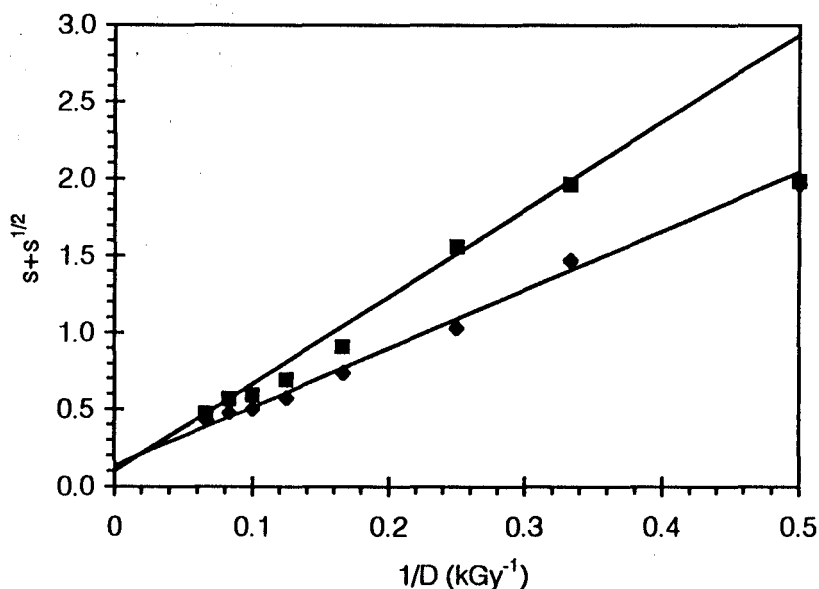


Figure 60 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymère ABu-DCPOE fractions massiques en DCPOE : ■ : 10.7% ; ◆ : 39.8%

L'évolution des valeurs G avec la composition, visible dans le tableau suivant, est reprise dans la Figure 61.

Fraction massique en DCPOEA	0%	10.7%	39.8%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.26 ± 0.02	0.51 ± 0.04
G(x)	1.18 ± 0.05	1.31 ± 0.04	1.94 ± 0.06
G(s)/G(x)	0.36	0.20	0.27

Tableau 32 Copolymères ABu-DCPOEA. Variation des valeurs G avec la composition.

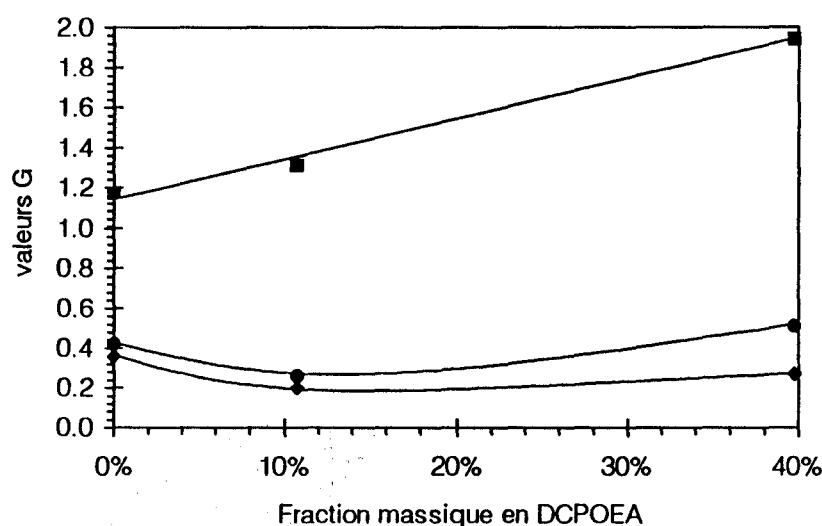
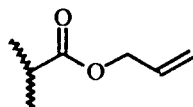


Figure 61 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu-DCPOEA avec la fraction molaire en DCPOEA.
 ■ : G(x) ; ● : G(s) ; ◆ : G(s)/G(x)

Une variation linéaire de G(x) semble suivie par ce système, ce qui permet de proposer pour la réactivité intrinsèque de l'unité DCPOEA une valeur $\Gamma(x) = 0.020$ G(x) par pour-cent, soit 3 fois plus que pour l'unité AEH.

Le G(s) commence par décroître lors de l'accroissement de la concentration en unités DCPOEA puis augmente lentement aux plus forts taux.

14.2.3 Copolymères ABu - Acrylate d'Allyle



unité acrylate d'allyle

La double-liaison de l'acrylate d'allyle est plus mobile et moins encombrée que celle du DCPOEA. Etant plus proche de la chaîne principale, elle est plus susceptible de profiter de l'énergie qui peut être piégée dans le carbonyle. La page suivante rassemble les courbes de Charlesby-Pinner (Figure 62), les valeurs G que l'on calcule grâce à ces courbes (Tableau 33) et la variation de ces valeurs G avec la composition (Figure 63).

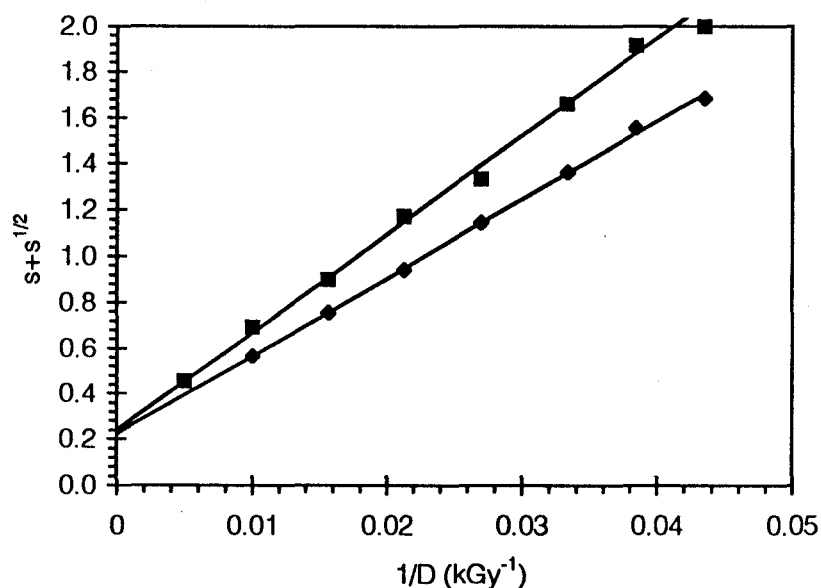


Figure 62 Tracé de Charlesby-Pinner pour des copolymère ABu-AA fractions massiques en AA : ■ : 7.0% ; ◆ : 10.4%

Fraction massique en AA	0%	7.0%	10.4%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.84 ± 0.06	0.98 ± 0.08
G(x)	1.18 ± 0.05	1.74 ± 0.05	2.18 ± 0.07
G(s)/G(x)	0.36	0.48	0.45

Tableau 33 Copolymères ABu-AA. Variation des valeurs G avec la composition

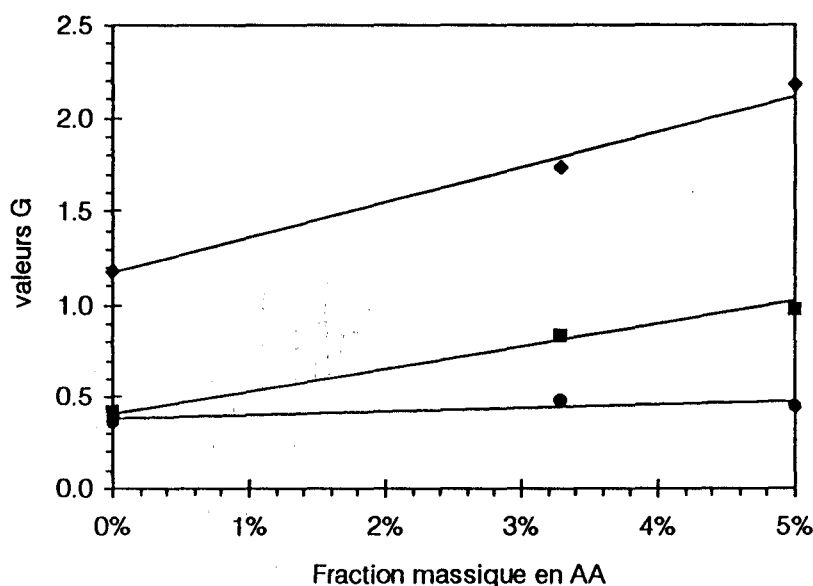
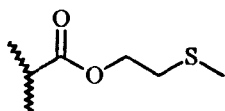


Figure 63 Evolution des valeurs G de réticulation et de scission de copolymères ABu - acrylate d'allyle (AA) avec la fraction massique en AA.
 ◆ : G(x) ; ■ : G(s) ; ● : G(s)/G(x)

La pente de la droite de variation de G(x) avec la composition donne une réactivité intrinsèque $\Gamma(x)=0.094$ G(x) par pour-cent .

14.2.4 Copolymère ABu - Acrylate de 2-(méthylthio)éthyle



unité acrylate de 2-(méthylthio)éthyle

Pour ce copolymère, étant donné d'une part les variations linéaires du G(x) observées dans les systèmes précédents, et d'autre part le temps limité de cette étude, nous avons déterminé les valeurs G à une seule composition. Cette unité peut apporter une grande sensibilité par le bas potentiel d'ionisation du soufre d'une part, et par la facilité de former des espèces actives ioniques ou radicalaires d'autre part.

Sur la Figure 64, on a reporté les variations de la dose de gel du copolymère, tracées dans l'échelle de Charlesby-Pinner.

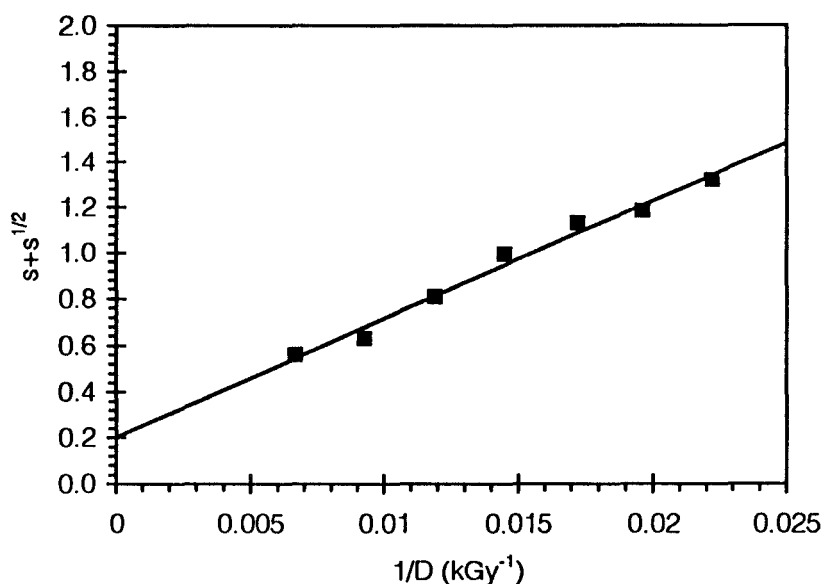


Figure 64 Tracé de Charlesby-Pinner pour un copolymère ABu-AMTE à 2.2% massiques

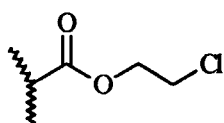
Les valeurs G qu'il est possible de calculer pour ce copolymère sont :

Fraction massique en AMTE	0%	2.2%
G(s)	0.42 ± 0.05	0.59 ± 0.03
G(x)	1.18 ± 0.05	1.45 ± 0.04
G(s)/G(x)	0.36	0.41

Tableau 34 Variation des valeurs G avec la composition pour un copolymère ABu-AMTE de masse en nombre 72000

En supposant une variation linéaire de G(x), on calcule une réactivité intrinsèque $\Gamma(x) = 0.123 G(x)$ par pour-cent incorporé pour cette unité.

14.2.5 Copolymère ABu - Acrylate de 2-Chloroéthyle



unité acrylate de 2-chloroéthyle

Des copolymères à taux croissant d'acrylate de 2-chloroéthyle ont été synthétisés par prélèvements successifs dans une même synthèse. Quatre compositions ont été utilisées pour la détermination des doses de gel (un gramme par composition) et les dix grammes restants ont été irradiés à doses croissantes et analysées par le modèle de Charlesby-Pinner (Figure 65).

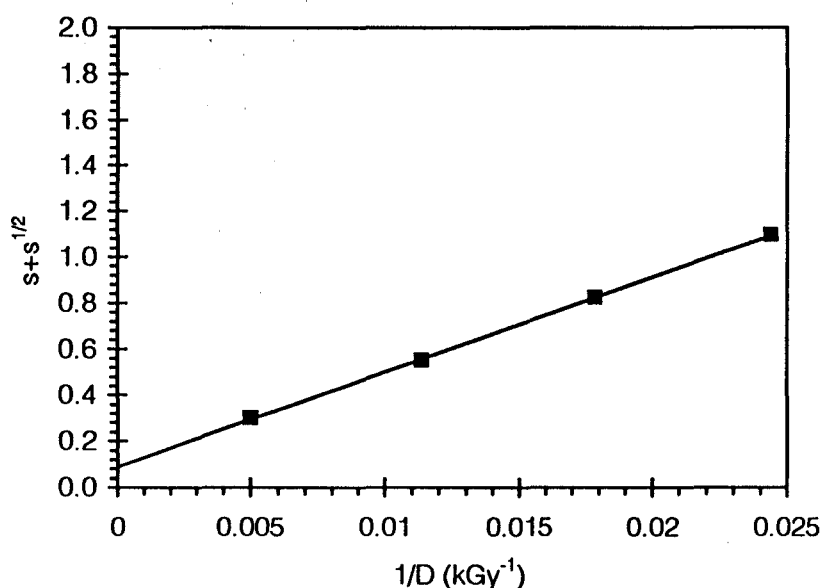


Figure 65 Tracé de Charlesby-Pinner pour un copolymère ABu-ACE à 7% massiques

Les valeurs G calculées pour ce système sont reportées dans le Tableau 35.

Fraction massique en ACE	0%	%7
G(s)	0.42 ± 0.05	0.33 ± 0.02
G(x)	1.18 ± 0.05	1.80 ± 0.05
G(s)/G(x)	0.36	0.11

Tableau 35 Variation des valeurs G avec la composition pour un copolymère ABu-ACE de masse en nombre 72000

En considérant l'évolution du G(x) linéaire dans cette plage de composition, on trouve pour l'unité chloroéthyle une réactivité intrinsèque $\Gamma(x)=0.088$ G(x) par pour-cent.

14.3 Analyse par les doses de gel

Dans le cas où le degré moyen de polymérisation en nombre peut être rigoureusement contrôlé pour des familles de copolymères de composition variable, il est possible de déduire des informations sur la réactivité directement de la dose de gel.

Dans le cas de copolymères pour lesquels l'activité de scission varie peu avec la composition, les équations de la réticulation pure des copolymères présentées au chapitre A permettent d'obtenir des renseignements sur la fréquence des pontages parallèles ou croisés entre les unités monomères. Pour cela, il aurait été nécessaire d'obtenir des copolymères sur toute la gamme de composition.

Par contre, des mesures de sensibilité ont pu être effectuées pour des polyacrylates faiblement substitués.

Dans le Tableau 36, on a reporté les sensibilités calculées à partir des doses de gel données par l'extrapolation des droites de Charlesby-Pinner présentées précédemment pour les différents copolymères.

Unité fonctionnelle	Composition (fraction massique)				
	Sensibilité				
AA	0%	7.0%	10.4%		
	28.9 ± 0.6	41.2	52.2		
ACE	0%	7.0%			
	28.9 ± 0.6	46.4			
DCPOEA	0%	10.7%	39.8%		
	28.9 ± 0.6	34 ± 3	49 ± 5		
AMTE	0%	2.2%			
	28.9 ± 0.6	35			
AEH	0%	3%	6%	12%	20%
	28.9 ± 0.6	15.0 ± 0.1	16.0 ± 0.6	16.5 ± 0.6	17 ± 2

Tableau 36 Sensibilité de copolymères acryliques fonctionnels

Sur la figure suivante, on a reporté les sensibilités relatives calculées à partir des valeurs du Tableau 36, en soustrayant à chaque valeur la sensibilité du poly(acrylate de butyle) :

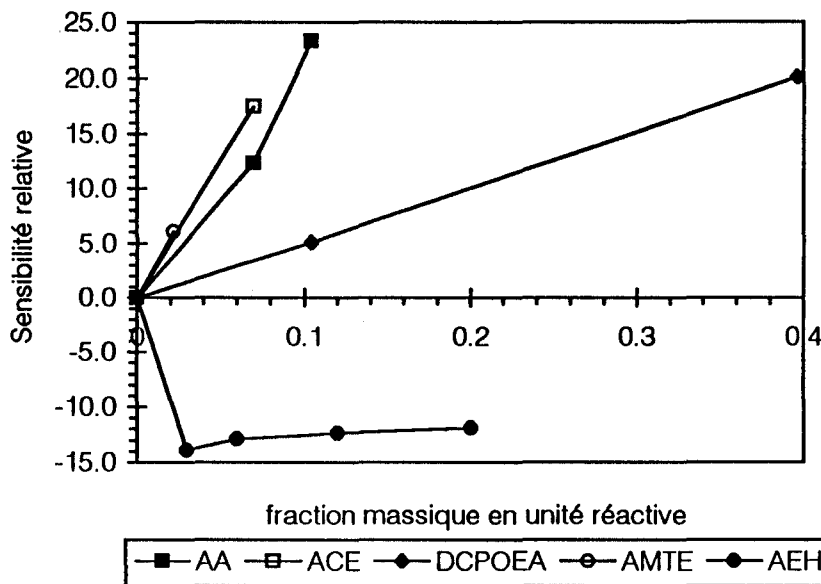


Figure 66 Sensibilité de copolymères acryliques fonctionnels

Le classement que l'on peut effectuer sur la base de ces valeurs est le suivant :

$$\text{AMTE} \cong \text{ACE} > \text{AA} \gg \text{DCPOEA} \gg \text{AEH}$$

14.4 Discussion

L'analyse de la réactivité de copolymères acryliques comportant diverses fonctions réactives pendantes a montré quelques grandes tendances importantes :

- La variation du $G(x)$ avec la composition en poids est très proche de la linéarité pour toutes les unités étudiées ;
- Quand la variation du $G(s)$ avec la composition en poids est faible, elle présente un minimum vers 10%. C'est le cas pour les unités 2-éthylhexyle et DCPOE ;
- $G(s)$ varie fortement dans le cas de la fonction allyle, qui est également la plus réactive du point de vue de la réticulation.

Examinons tout d'abord les résultats de scission.

Nous avons vu qu'une modélisation simple basée sur une différence de réactivité en fonction de la nature des voisins permettait d'expliquer les minima de

variation du $G(s)$ pour les copolymères MAM-ABu (voir §13.3.2 page 166). La conclusion de ce traitement est que, dans les copolymères MAM-ABu, une unité donnée provoque plus facilement la scission de la chaîne principale quand elle est entourée d'unités de même type.

Dans le cas présent, l'ensemble de la chaîne principale est composée d'unités acryliques et les différences de réactivité des radicaux générés par scission ne sont plus aussi marquées. La persistance de différences de réactivité entre les unités pourrait indiquer que la chaîne latérale, par sa structure, est impliquée d'une façon ou d'une autre dans le processus de scission de la chaîne principale dans les polyacrylates.

Si un tel effet se produit dans les copolymères ABu - acrylate d'allyle, il est assurément masqué par la très forte activité de scission apportée par cette unité. La double-liaison est assez proche de la chaîne principale et nul doute que la proximité du carbonyle de l'ester contribue à activer la double-liaison par transfert d'énergie. Rappelons que la littérature suggère que la plus faible activité des polyacrylates par rapport aux polyoléfines est attribuée à la faculté du carbonyle à « piéger » l'énergie. Il est possible de prévoir qu'une unité de type allylique où la double-liaison est éloignée de la chaîne principale par un bras espaceur possédera un $\Gamma(s)$ plus faible (et peut-être également un $\Gamma(x)$ plus faible).

Dans le Tableau 37, nous avons rassemblé les valeurs des réactivités intrinsèques Γ déterminées précédemment. De plus, nous avons calculé la réactivité intrinsèque de scission de chaque système en prenant la tangente des courbes à fraction en unité fonctionnelle nulle. Ceci permet de définir une réactivité intrinsèque absolue $\Gamma(x)-\Gamma(s)$ pour chaque fonction chimique.


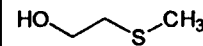
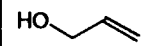
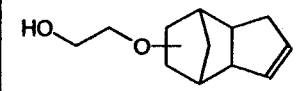
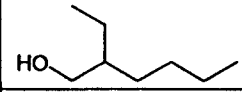
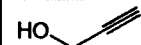
Structure chimique de l'alcool initial	Abr.	$\Gamma(x)$ -	$\Gamma(s)^*$	$\Gamma(x)-\Gamma(s)$
	ACE	0.088	-0.013	0.101
	AMTE	0.123	0.077	0.046
	AA	0.094	0.053	0.041
	DCPOEA	0.020	-0.015	0.035
	AEH	0.006	-	-
	AP			

Tableau 37 Synthèse des réactivités intrinsèques de diverses fonctions chimiques vis-à-vis de la réticulation, notées $G_i(x)$.
* tangente à $c=0$ de la courbe $G(s)$ en fonction de c

Le classement de réactivité absolue déduit de ce tableau est le même que celui proposé à partir des mesures de sensibilité, bien que les fonctions 2-chloroéthyle (ACE) et 2-méthylthio éthyle (AMTE) soient plus éloignées dans ce dernier classement. Notons que ce classement est moins fiable que celui établi par les sensibilités car ce dernier n'a nécessité aucune hypothèse pour être établi. Les valeurs de $\Gamma(s)$ négatives notamment révèlent que la décroissance de la réactivité de dégradation avec la composition ne peut être linéaire sur toute la gamme de compositions (sinon, le $G(s)$ de l'homopolymère fonctionnel serait négatif).

On constate à l'examen de ces résultats que des fonctions qui sont peu couramment utilisées dans les applications industrielles mettant en jeu un traitement de polymères acryliques par rayonnement présentent en fait une très grande réactivité, supérieure à celle des doubles liaisons étudiées. Dans la pratique cela se traduit par une grande sensibilité, donc une grande aptitude à induire une réticulation dans des polyacrylates.

Il faut noter que ces deux fonctions présentent plusieurs points communs :

- le centre actif (S ou Cl) est à la même distance de la chaîne principale et possède un bas potentiel d'ionisation.
- une scission de chaîne latérale pourrait avoir lieu, qui libérerait une espèce active de petite masse dans le milieu ($\text{CH}_3\text{S}^\bullet$ ou Cl^\bullet).

Ces espèces mobiles pourraient induire efficacement la création de centres

actifs sur les chaînes macromoléculaires voisines et « propager » l'activation du polymère. A l'inverse, les doubles-liaisons sont tributaires des mouvements de chaîne macromoléculaire pour se rencontrer et se lier, ce qui diminue leur efficacité globale et les rend plus sensibles à la mobilité de chaînes.

15 Utilisation de copolymères acryliques dans des applications industrielles

Dans cette section, nous allons essayer d'appliquer les enseignements de l'étude de copolymères acryliques et méthacryliques à des systèmes utilisés par l'industrie pour des applications comme liants dans des peintures acryliques au latex, ou bien pour la mise au point de polyméthacrylates renforcés par réticulation.

15.1 Liants pour peintures latex

Les latex utilisés comme liant pour revêtements se caractérisant par de nombreux paramètres de constitution, il convient d'en découpler les effets sur la réactivité sous rayonnement ionisant. Le Schéma 6 rassemble ces paramètres de constitution. Les paramètres indiqués entre parenthèses n'ont pas été spécifiquement étudiés.

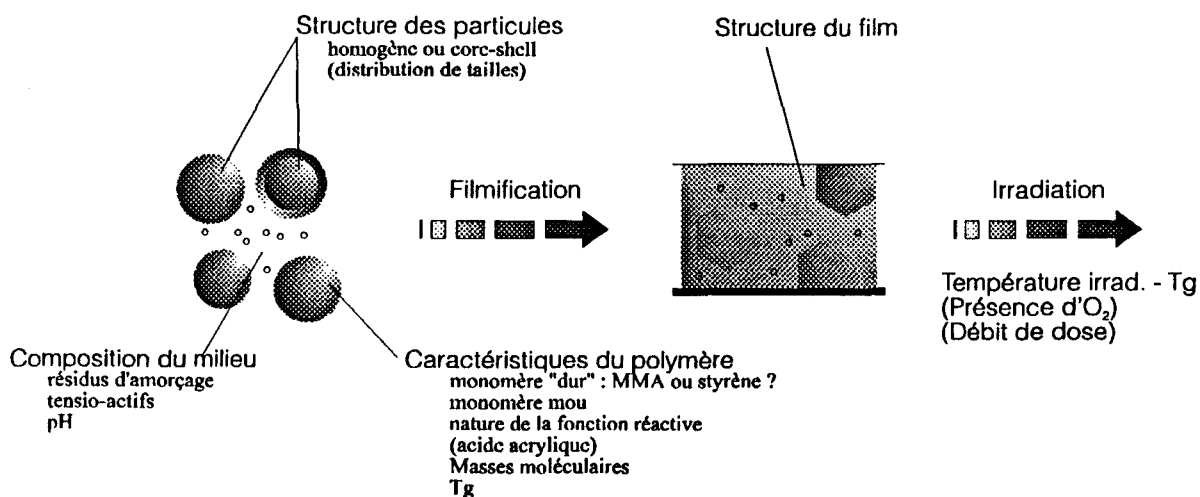


Schéma 6 Paramètres de constitution et de structure d'un latex pouvant avoir une influence sur la réactivité sous rayonnement. Les paramètres entre parenthèses n'ont pas été examinés)

Les paramètres de composition des copolymères ont été déterminés par l'analyse des copolymères synthétisés en solution qui serviront ici de modèles pour les films à base de latex.

Parmi les paramètres d'irradiation, la dose n'a pas été précisée car, comme pour les modèles, tous les systèmes ont été étudiés sur une large plage de doses.

15.1.1 Sélection du monomère «dur »

Les polymères de base des latex devant comprendre un comonomère « dur » et un comonomère « mou » pour ajuster la Tg, il est possible d'envisager deux monomères « durs » : le MAM et le styrène. L'inconvénient du MAM, nous l'avons vu, est son caractère dégradant. Le styrène possède un caractère dominant réticulant, mais, d'après la littérature, les polymères aromatiques, et les styréniques en particulier, sont naturellement peu sensibles aux radiations ionisantes, du fait de leur capacité à dissiper l'énergie déposée par le rayonnement par délocalisation sur les noyaux aromatiques.

Nous avons voulu vérifier l'amplitude de cet effet en étudiant un copolymère Styrène - ABu comparable en masse et composition à un copolymère MAM-ABu, obtenu par copolymérisation radicalaire en solution dans le toluène.

Le copolymère synthétisé comporte **23%** d'ABu (pourcentage molaire déterminé par RMN du proton) et sa masse en nombre est de **38000**. Cette composition a été retenue car proche du point azéotropique du système Styrène - ABu, ce qui a permis la synthèse rapide d'un copolymère homogène en composition et possédant une distribution de masses d'indice de polymolécularité proche de 2.

La Figure 67 montre l'évolution de la distribution des masses moléculaires mise en évidence par GPC lors de l'irradiation du copolymère à des doses comprises entre 20 et 1000 kGy. Les chromatogrammes sont ramenés à aire constante (même quantité initiale injectée).

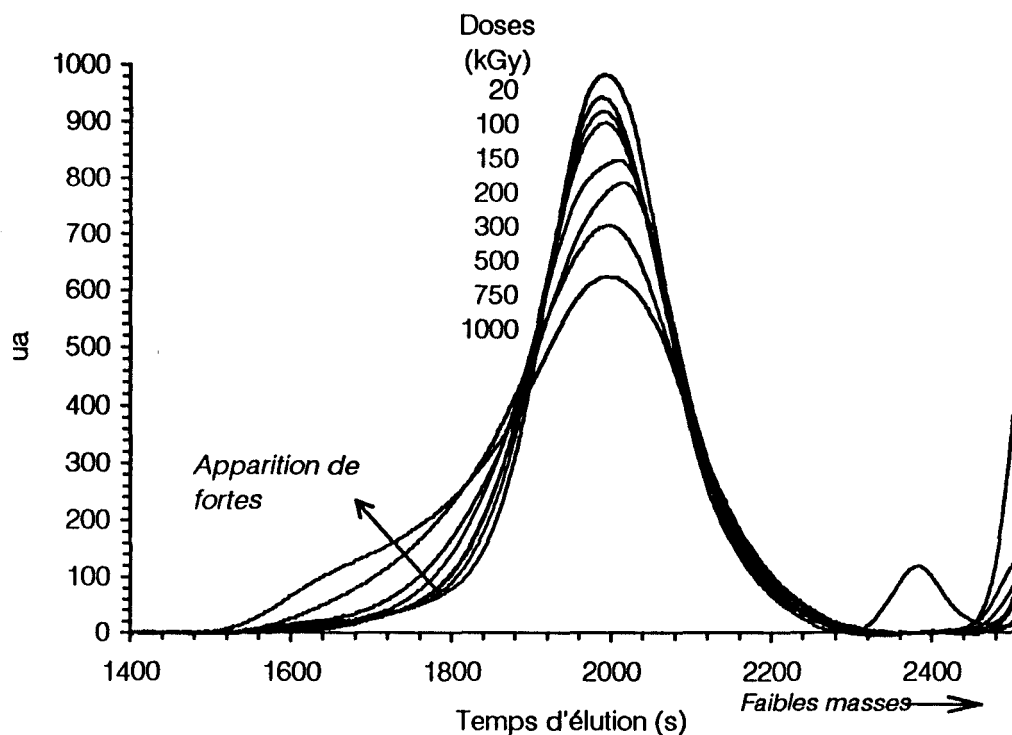


Figure 67 Evolution de la distribution des masses moléculaires d'un copolymère Styrene - ABu avec la dose de rayonnement ionisant.

On observe l'apparition de fortes masses dès les premières doses, par dépeuplement de la zone centrale des pics. Du côté des faibles masses, on n'observe pas d'évolution. Comme prévu, il semble donc que ce copolymère subisse peu de dégradation sous l'influence du rayonnement. Par contre, les doses nécessaires pour provoquer un changement notable sont extrêmement élevées : de l'ordre de 1000 kGy.

Aux mêmes doses, il est possible de mesurer l'évolution des fractions de gel de ce copolymère. La Figure 68 montre cette évolution.

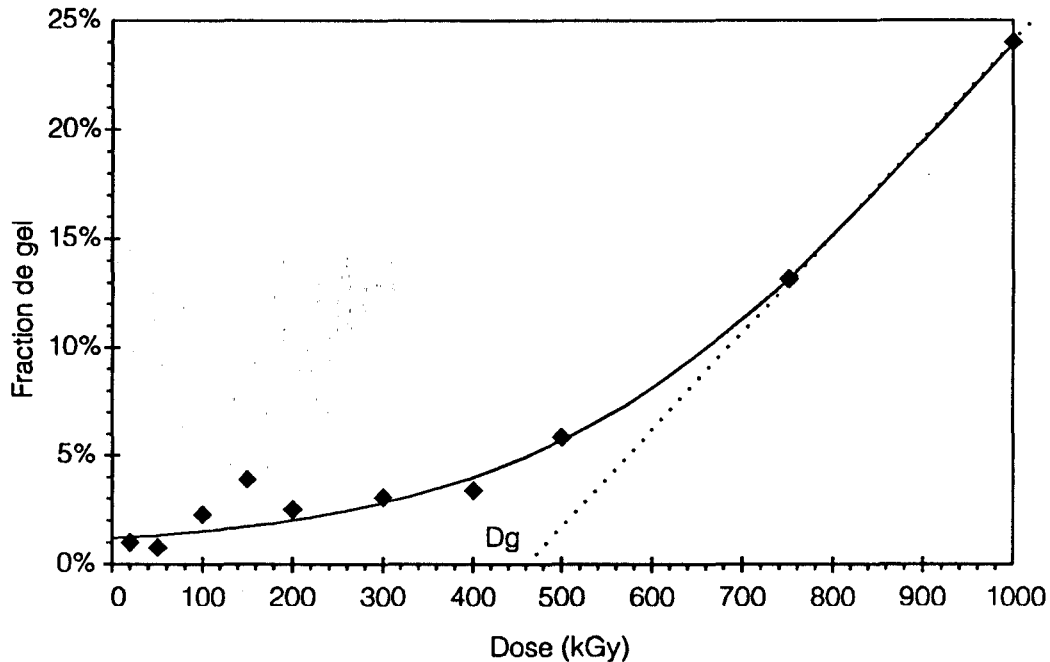


Figure 68 Evolution des fractions de gel d'un copolymère Styène - Acrylate de butyle (23%) avec la dose de rayonnement ionisant.

On constate de nouveau la très faible réactivité du système (seulement 24% de gel à 1000 kGy). La dose de gel peut être définie par extrapolation de la partie montante de la courbe. Elle est ici de **460 kGy** environ. La sensibilité calculée à partir de la dose de gel est de **2.2 MGy⁻¹**.

La comparaison des résultats de GPC et de fractions de gel permet de remarquer que de fortes masses solubles continuent d'apparaître après la dose de gel. Ce phénomène a été observé pour tous les copolymères étudiés en GPC, comme nous allons le voir plus loin.

15.1.2 Influence des additifs de synthèse

15.1.2.1 TECHNIQUES D'ÉLIMINATION DES CONTAMINANTS

Nous avons exploré plusieurs techniques pour l'évacuation des tensio-actifs et des autres contaminants de faible masse présentes dans le latex (résidus d'amorceur, co-amorceur, monomères éventuels). Notre principal souci était d'éviter de modifier la distribution de masse moléculaire du polymère.

La floculation d'un latex par une solution méthanolique de CaCl_2 à 10% est la technique la plus rapide *a priori* pour récupérer le polymère. On doit néanmoins

repandre celui-ci plusieurs fois dans le THF pour le reprécipiter dans l'eau si on veut se débarrasser de toutes les petites molécules, dont le CaCl_2 ajouté. Un inconvénient majeur de cette méthode est l'élimination des petites masses moléculaires dans la solution mère, comme nous l'avons constaté par GPC. La solubilité des copolymères est habituellement nulle dans l'eau mais nos systèmes contiennent 1% d'acide acrylique, du méthanol et des tensio-actifs, ce qui peut faciliter la mise en solution des chaînes de petite masse.

Une seconde possibilité est offerte par la dialyse d'une solution organique du polymère issu du latex étalé sur plaques de verre et séché. On choisit des membranes cellulosiques de porosité 6-8000 g/mol et on effectue tout d'abord 5 renouvellements de solvant (THF + 10% d'eau pour assurer la souplesse de la membrane) puis 3 permutations supplémentaires avec du THF pur. Le rapport des volumes entre l'intérieur du boudin de dialyse et le solvant de lavage est d'environ 0.7. L'analyse des fractions par spectrométrie UV-visible montre qu'au bout de 6 renouvellements, il n'y a plus de variations du spectre de la solution de polymère (maximum du massif à 278 nm). De même, le temps d'établissement de l'équilibre a été fixé à deux heures par fraction, comme le suggère la courbe de la Figure 69.

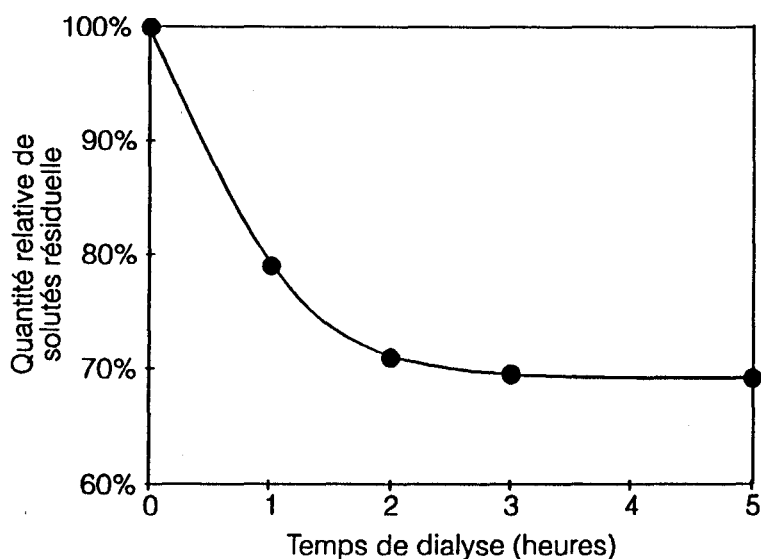


Figure 69 *Dialyse d'un poly(acrylate de butyle) extrait d'un latex - évolution suivie par spectroscopie UV de la concentration en solutés de chaque côté de la membrane de dialyse en fonction du temps.*

Les fractions externes sont collectées, évaporées sous vide et le résidu (produit huileux moussant dans l'eau) est analysé par GPC dans le THF. Aucun extrait de masse moléculaire élevée n'est détecté. De même, une analyse RMN du produit ne permet pas de détecter les signaux caractéristiques du polymère.

La dialyse a donc été retenue pour extraire les petites molécules d'un latex de poly(acrylate de butyle) contenant 1% d'acide acrylique.

15.1.2.2 PRESENTATION DES RESULTATS D'IRRADIATION

Les films étalés sur des plaques de verre ont une épaisseur maximale de 80 μm dans le cas des latex et de 50 μm pour les solutions organiques. Le solvant d'étalement est alors du THF.

La Figure 70 montre l'évolution de la fraction de gel des différents systèmes.

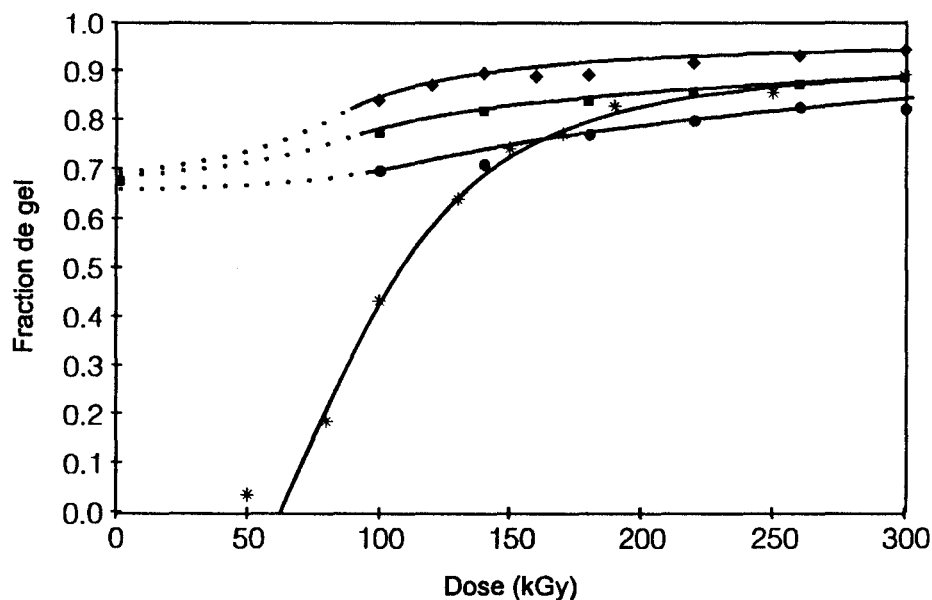


Figure 70 Fraction de gel du poly(acrylate de butyle) en fonction de son historique de synthèse et de filmification.

● : CL100P ; ◆ : CL100P-D ; ■ : CL100L ; * : CP100-52

On constate que le latex est prégélifié, ce qui interdit la détermination d'une dose de gel et donc d'une sensibilité telle que nous l'avons définie préalablement. Le copolymère modèle a un comportement sensiblement différent dans l'intervalle de dose appliqué. Il présente une fraction de gel nulle au départ. Il faut cependant noter que les fractions de gel atteintes par ces systèmes sont toutes du même ordre aux fortes doses.

La prégélification est probablement due à des réactions de transfert sur le polymère en cours de polymérisation, puisque la polymérisation en émulsion se caractérise par une forte concentration en polymère et une faible concentration en monomère dans chaque particule en croissance [121].

15.1.2.3 INTERPRETATIONS PAR LA LOI DE CHARLESBY-PINNER

Dans notre cas, le polymère issu de latex se présente avant et après dialyse comme un colloïde insoluble. La fraction de gel initiale est en effet de 68%. Dans ces conditions, peut-on se servir du modèle de Charlesby-Pinner pour exploiter nos données, et les comparer à celles du poly(acrylate de butyle) modèle ?

Rappelons que la dégradation d'une distribution initiale quelconque transforme rapidement cette distribution en la rendant aléatoire ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$). Cet effet est par exemple obtenu après 2-3 scissions par chaîne de longueur moyenne pour un système de polymolécularité initiale très faible. Dans un système comme le poly(acrylate de butyle), qui présente un $G(s)$ de 0.4, la distribution des molécules du sol (fraction soluble) évolue vers la distribution la plus probable, de même que des scissions ont lieu dans la partie gel du système. La résultante de cet effet est qu'à partir d'une certaine dose, le système a une structure (distribution des masses) et une composition (fractions de gel et de sol) qui ne dépend plus de la forme initiale de la distribution. Un polymère présentant une fraction de gel non nulle au départ (et dont la distribution de masses est sans objet) peut ainsi se comporter comme un polymère initialement linéaire de masse donnée et de distribution aléatoire à partir d'une certaine dose, pour peu qu'il présente un taux de scission suffisant.

De plus, les hypothèses du modèle de Charlesby-Pinner impliquent qu'il est possible de considérer que les effets de la dose appliquée puissent être scindés en deux phases : scission totale des chaînes puis réticulation de la distribution résultante. La distribution finale est alors identique à celle issue d'une dégradation et d'une réticulation simultanées. On comprend alors que la prégélification du système puisse être détruite par la partie « scission », en quelque sorte « avant » que la partie « réticulation » soit prise en compte. La loi de Charlesby-Pinner peut

donc éventuellement s'appliquer à nos systèmes pour les plus fortes doses.

La courbe suivante (Figure 71) reprend les résultats de l'irradiation des différents polymères dans l'échelle de Charlesby-Pinner. Les droites ont été tracées en tenant compte des points obtenus aux plus fortes doses.

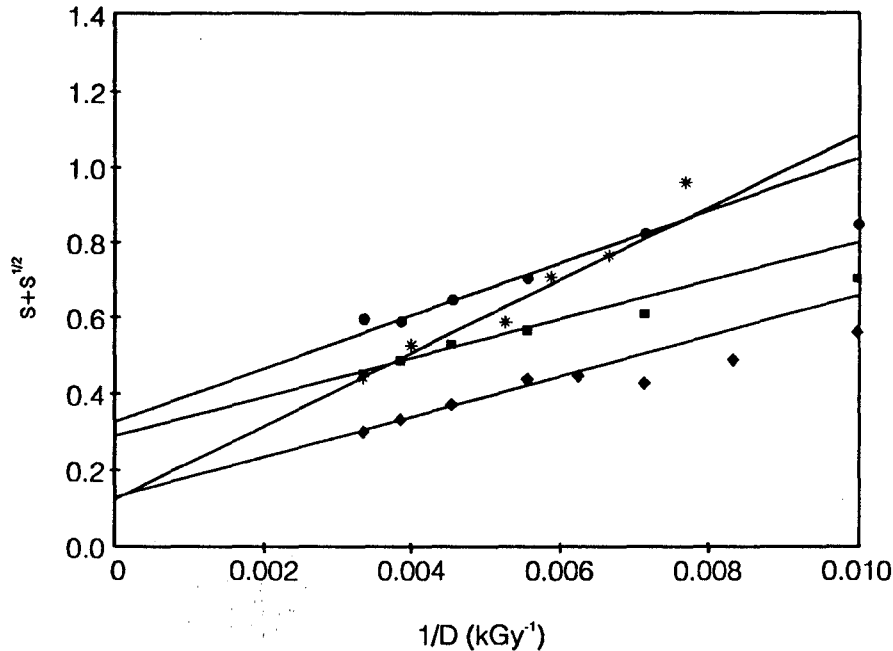


Figure 71 Courbes de Charlesby-Pinner entre 100 et 300 kGy du poly(acrylate de butyle) en fonction de son historique de synthèse et de filmification (nomenclature de la Figure).
 ● : CL100P ; ◆ : CL100P-D ; ■ : CL100L ; ★ : CP100-52

La Figure 71 montre que les ordonnées à l'origine du CP100 et du CL100P-D sont similaires. L'ordonnée à l'origine est égale à $G(s)/2G(x)$ et ne dépend que de la structure chimique du polymère. Or, ces deux systèmes sont les plus proches en composition, puisque ne contiennent pas d'additifs.

Il est donc probable que la relation de Charlesby-Pinner soit appropriée pour décrire la réactivité de nos systèmes. On peut alors attribuer au latex dialysé une masse initiale virtuelle, qui doit traduire sa similitude de réactivité avec le modèle, soit 150 000 g/mol. Cette masse est supposée identique pour tous les systèmes, ce qui permet de calculer toutes les valeurs G.



	CP100-52	CL100P-D	CL100P	CL100L
Mw°	89000**	150000*	150000*	150000*
G(s)	0.4	0.3	0.6	0.7
G(x)	1.2	1.2	0.9	1.3
G(s)/G(x)	0.3	0.3	0.7	0.6

Tableau 38 Valeurs G du poly(acrylate de butyle) en fonction de son historique de synthèse et de filmification
* : Masse virtuelle (voir texte).

L'élimination des contaminants (passage de CL100P à CL100P-D) permet un accroissement important de la réactivité par diminution du taux de scission et augmentation du taux de réticulation. Il semble donc que la présence de ces tensio-actifs et autres espèces de faible masse abaissent la sensibilité des systèmes à doses élevées.

La nature du processus de filmification (coalescence ou évaporation de solvant organique, CL100P à CL100L) a une influence moindre sur la réactivité des systèmes. Le polymère étalé à partir du latex semble être légèrement plus réactif.

L'explication la plus probable pourrait être liée à la différence de dispersion des tensio-actifs dans les deux types de films. Non uniformément distribués dans le CL100L, les tensio-actifs utilisés auraient moins d'effet que dans le CL100P.

15.1.3 Fonctionnalisation par des groupements réactifs

15.1.3.1 CHANGEMENT DE MONOMERE « MOU »

Les latex TL-R0 et TL-R1 contiennent respectivement 60% en moles d'acrylate de butyle ou d'acrylate de 2-éthylhexyle (cf. Tableau 19 page 145). Ils ont été étalés sur des plaques de verre et, après évaporation de l'eau, irradiés à des doses de 100 à 400 kGy. Les résultats des mesures de fraction de gel sont présentés dans la Figure 72.

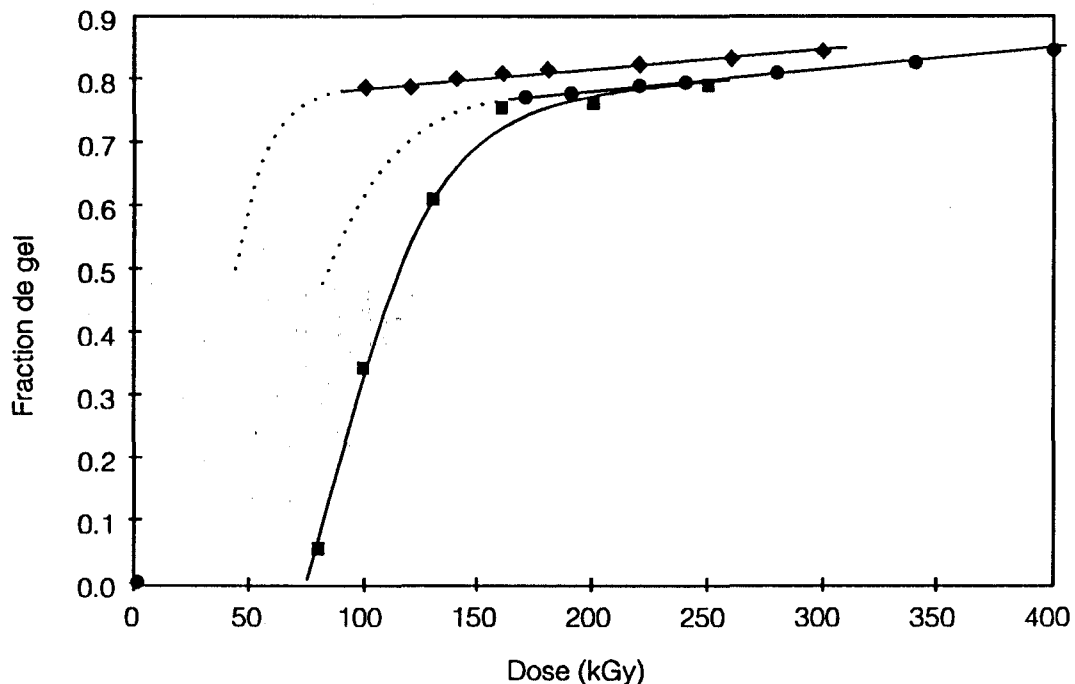


Figure 72 Fractions de gel de deux latex en fonction de la dose comparés à un copolymère modèle.
 ● : TL-R0 (MAM-ABu 40-60%)
 ◆ : TL-R1 (MAM-AEH 40-60%)
 ■ : CP74-37 (MAM-ABu 26-74%, $M_w=77000$)

Une comparaison avec un copolymère modèle permet de confirmer les prédictions qui avaient été faites sur l'influence bénéfique des fortes masses moléculaires des latex sur leur sensibilité. On voit bien que le latex MAM-ABu(60%) a une sensibilité comparable au modèle contenant 74% d'ABu et de masse en nombre 35000 ($M_w=77000$). L'accroissement de masse dû à la polymérisation en émulsion permet en définitive d'incorporer une plus grande quantité de MAM tout en préservant la sensibilité.

Quand on remplace l'acrylate de butyle par l'acrylate de 2-éthylhexyle comme comonomère « mou », on accroît la sensibilité du système d'un facteur 2 environ (une dose moitié est nécessaire pour atteindre la même fraction de gel).

Les copolymères semblent obéir à la relation de Charlesby-Pinner dans l'intervalle de dose appliqué, ce qui permet de tracer la Figure 73. Le TL-R0 n'est pas gélifié au départ, ce qui permettra la mesure de sa masse moléculaire initiale. Pour l'instant, les valeurs G n'ont pas pu être calculées.

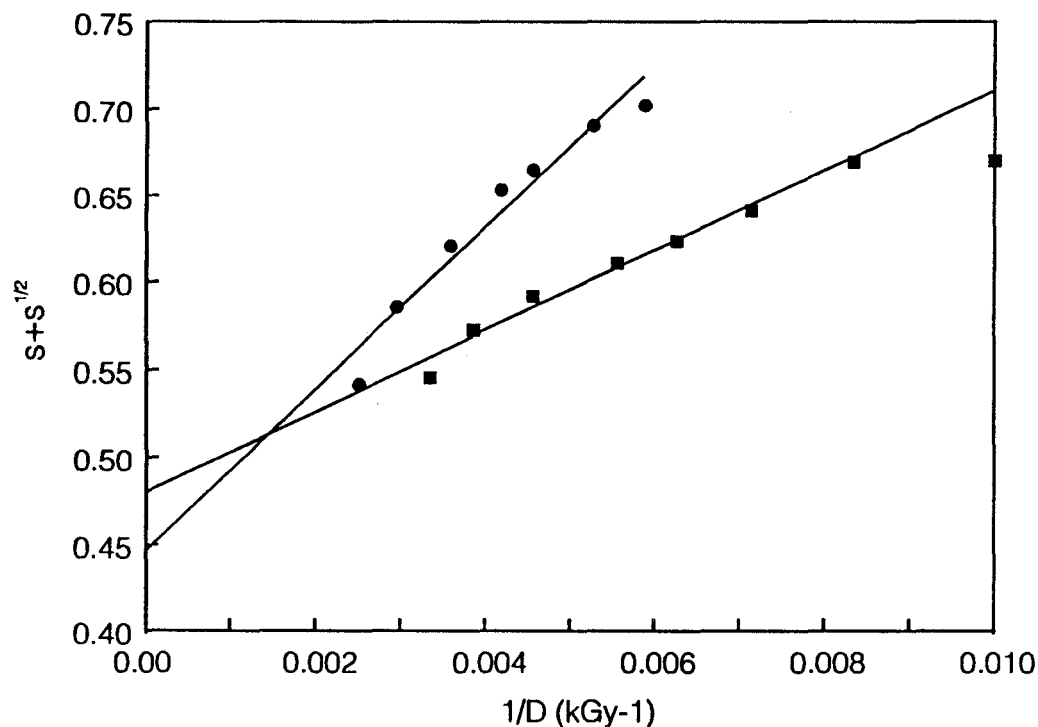


Figure 73 Courbe de Charlesby-Pinner de deux latex en fonction de la dose.
 ● : TL-R0 (MAM-ABu 40-60%)
 ◆ : TL-R1 (MAM-AEH 40-60%)

Les doses de gel de ces deux systèmes sont en effet de **15.1 kGy** pour le TL-R1 et de **29.8 kGy** pour le TL-R0, ce qui leur confère des sensibilités de **66** et **34 MGy⁻¹** respectivement.

15.1.3.2 ETUDE DE LATEX FONCTIONNALISES

Les données concernant les latex synthétisés ont été exposées précédemment (cf. §10 page 144). Ces latex ont été irradiés à deux doses différentes. Les systèmes présumés sensibles ont reçu des doses de 5 et 20 kGy et les systèmes présumés les moins sensibles ont été irradiés à 20 et 50 kGy. De plus, une analyse de la fraction de gel initiale a été effectuée. Les différents résultats sont repris dans le Tableau 39.

N°	Nom du système	Monomère 1	Monomère 2	Fraction de gel			
				0 kGy	5 kGy	20 kGy	50 kGy
1	TL-01-5V ₁	MEA	DCPOEMA	0.930	0.947	0.945	
2	TL-5V ₁ cs	ABu	DCPOEMA	0.117	0.434	0.627	
3	TL-5V ₁	ABu	DCPOEMA	0.015	0.3	-	
4	TL-5V ₂ cs	ABu	MALLYL	0.407	0.679	0.794	
5	TL-2V ₂ cs	ABu	MALLYL	0.007	0.642	0.744	
6	TL-2V ₂ 'cs	ABu	MALLYL	0.005	0.605	0.733	
7	TL-5O ₂ cs	ABu	MAGLY	0.892		0.882	0.878
8	TL-1O ₂ cs	ABu	MAGLY	0.437		0.660	0.925
9	TL-5S ₁	ABu	MAETE	0.007		0.685	0.734

Tableau 39 Fractions de gel de divers latex en fonction de leur composition, nature chimique et structure interne.

Une première remarque concerne les latex possédant une structure prégélifiée. Ils sont surlignés dans le tableau par une barre grisée (lignes 1 et 7). Dans ces systèmes, les fonctions réactives (double-liaison dans le DCPOEMA, oxirane dans le MAGLY) ont été consommées au cours de la polymérisation. L'incorporation dans les chaînes de groupements éthers (MEA) ou époxy peut en effet provoquer un fort taux de transfert sur le polymère (notamment sur les unités DCPOE incorporées ou libres) pendant la polymérisation, induisant une prégélification du système (comparer les lignes 1 et 3). L'application de doses relativement faibles sur le système ne provoque alors pas de réticulation ultérieure.

Quand les fonctions n'ont pas toutes été consommées lors de la polymérisation, on observe un effet de réticulation assez sensible (lignes 4 et 8). Le MAGLY s'avère en définitive un monomère assez fragile, difficile à incorporer dans un latex. Par contre, il est assez réactif puisqu'il permet d'atteindre 93% de gel à 50kGy. En revanche, la double-liaison du MALLYL résiste bien à la copolymérisation, et peut être incorporée à hauteur de 2% sans provoquer de prégélification. La synthèse est reproductible ainsi que l'irradiation, comme le montrent les résultats de fraction de gel lignes 5 et 6.

Le diagramme suivant permet de comparer la sensibilité des différentes fonctions. Un copolymère MAM-ABu non fonctionnalisé (TL-R0) a été reporté dans ce diagramme à titre de comparaison.

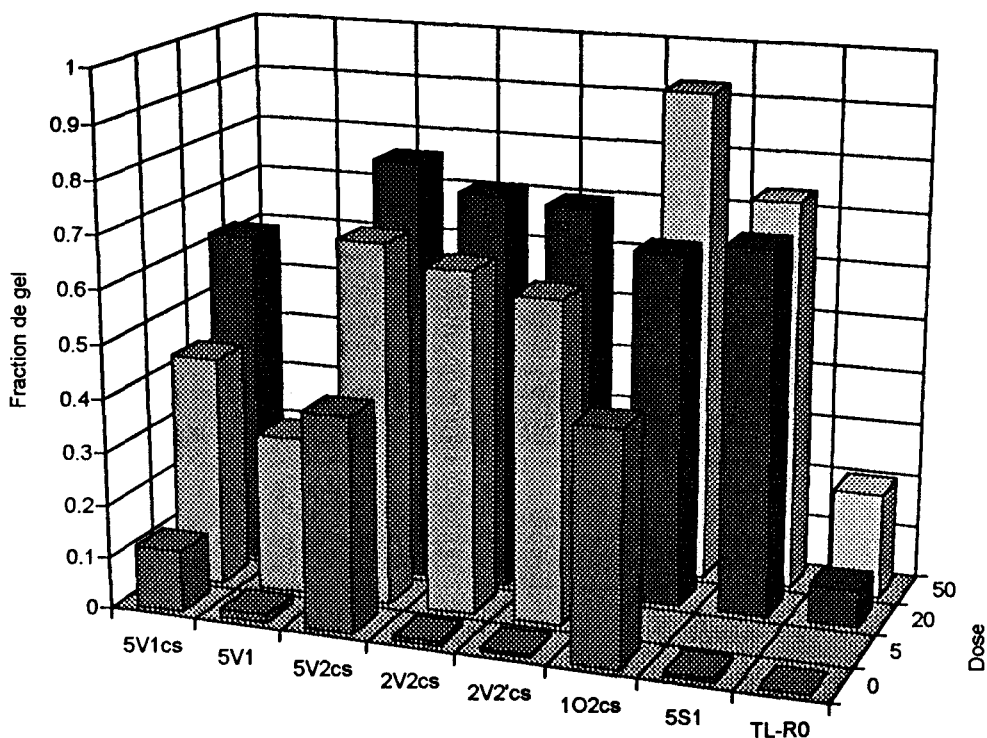


Figure 74 Sensibilité des latex - fraction de gel en fonction de la dose d'irradiation

On voit que le système le plus gélifié à 20kGy est le 5% MALLYL core shell (TL-5V2cs - 79% de gel à 20 kGy) mais il est partiellement pré-gélifié. L'incorporation de 2% de MALLYL conduit aux mêmes effets.

Le suivant est le 1% de MAGLY core shell (TL-1O2cs) qui a une sensibilité comparable au 5% de DCPOEMA (TL-5V1cs). La comparaison sur l'effet de la structure du latex (core shell ou non) n'a pu être précisée, les TL-5V1 s'étant révélés très difficiles à filtrer.

On peut définir un indice I permettant un classement peut être calculé sur la base de la fraction de gel à 20 kGy en ramenant la composition à 1% de fonctions présentes (valable pour les fractions de gel initiales faibles ou nulles):

$$I = \frac{Fg^{20}}{c}$$

Le méthacrylate de glycidyle (MAGLY) est le monomère qui apporte la plus grande sensibilité (voir Figure 74). Malheureusement, on ne peut calculer un indice de sensibilité pour ce système à cause de sa structure pré-gélifiée. Pour les

systèmes initialement linéaires, on peut faire le classement de sensibilité suivant :

Monomère	dans le latex	Indice
MAETE	TL-5S1	0.14
DCPOEMA	TL-5V1cs	0.14
MALLYL	TL-2V2'cs	0.37
MALLYL	TL-2V2cs	0.37

Tableau 40 Indices de sensibilité de latex acryliques fonctionnalisés.

Le méthacrylate d'allyle est mieux exploité quand incorporé à 2%. Le DCPOEMA présente la même réactivité que le méthacrylate d'éthyle(thioéthyle). Tous les monomères incorporés à 5% ont montré une sensibilité proportionnellement faible.

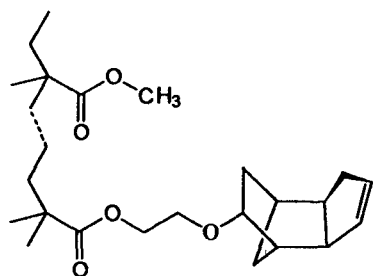
15.1.4 Tenue au vieillissement des latex

Les latex pouvant servir comme base pour des films réticulables sous rayonnement, nous avons effectué quelques tests pratiques pour mieux connaître leurs propriétés d'usage, notamment leur tenue au vieillissement.

Ainsi, une série de films de TL-2V2cs irradiés à des doses comprises entre 0 et 150 kGy a été soumise à un test de vieillissement accéléré en QUV. Dans ce type d'enceinte, les films sont soumis à une alternance de phases d'irradiation par des UV B (maximum d'émission autour de 313 nm) à 40°C et de périodes de condensation d'eau à 40°C également.

La dose absorbée par le film ne semble avoir aucune influence sur la tenue au vieillissement et la série d'échantillons présente un aspect identique après 2200 heures de traitement. La surface des films est lisse et brillante ; en incidence rasante, on met en évidence un jaunissement du polymère. Enfin, même après un tel traitement, le film continue à de venir blanchâtre pendant les phases de condensation, par suite de l'absorption d'eau. Aucun test mécanique ou physicochimique n'a été effectué.

15.2 Polyméthacrylates renforcés par réticulation



Nous avons été amenés à étudier brièvement le comportement de quelques copolymères méthacryliques possédant des taux croissants d'unités fonctionnelles réticulantes de grande réactivité : le DCPOEMA (dicyclopentadienyl-oxyéthyl

méthacrylate). Dans ces systèmes, la chaîne principale est entièrement composée d'unités méthacryliques.

Nous avons suivi l'évolution des masses moléculaires en nombre et en poids de ces copolymères en fonction de la dose par GPC. Les caractéristiques des systèmes étudiés, qui ont été synthétisés en solution par le Groupement de Recherches de Lacq, centre de recherches d'Atochem, sont reportées dans le Tableau 41 ci-dessous.

%DCPOEMA	0%	0.2%	1%	2%	5%
\overline{M}_n	93500	96500	50500	73500	54500
\overline{M}_w	211500	267000	130000	223000	188000
I_p	2.3	2.8	2.6	3.0	3.4

Tableau 41 Caractéristiques des copolymères MAM-DCPOEMA étudiés.

A partir des mesures de l'évolution de ces masses moléculaires par irradiation, on peut tracer la Figure 75.

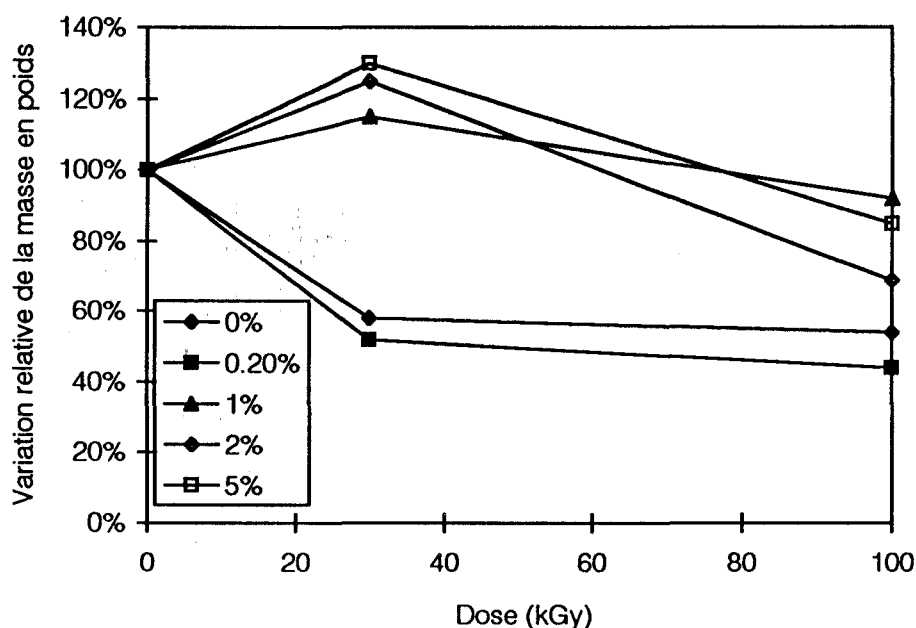


Figure 75 *Changement de la masse moléculaire en poids de copolymères méthacryliques à taux croissants en DCPOEMA par irradiation.*

Aucun des systèmes étudiés n'a subi une réticulation suffisante pour conduire à la gélification, ce qui démontre que, même 5% de DCPOEMA ne suffisent pas pour ramener $G(s)/G(x)$ sous la valeur 4. Pour des $G(s)$ de l'ordre de 2, tels que nous l'avons observé dans de PMMA, $G(x)$ est donc inférieur à 0.5 dans tous les copolymères.

Pour tous les systèmes contenant plus de 1% de DCPOEMA, on observe tout d'abord un accroissement de la masse moléculaire aux faibles doses.

Il est raisonnable de supposer que la présence de 5% d'unités DCPOEMA ne perturbe pas énormément les processus de dégradation des chaînes principales. En conséquence, on peut considérer que les radicaux libres créés sur les doubles liaisons du DCPOEMA ne pontent que sur leurs homologues, comme dans le cas des copolymères MAM-ABu.

Dans le même temps, les chaînes macromoléculaires entièrement composées d'unités méthacryliques subissent une dégradation, comme le montrent les deux courbes à faible taux de DCPOEMA de la Figure 75.

On note que la décroissance des chaînes porteuses d'unités DCPOEMA

semblent se dégrader plus rapidement que le PMMA après le plafonnement de la masse moléculaire.

L'avantage d'étudier des réticulations dans un système majoritairement dégradant est l'utilisation à bon escient des techniques de suivi de masse moléculaire. De plus, la synthèse de ces copolymères par modification chimique est réalisable, ce qui permettrait de s'affranchir totalement des effets de masse moléculaire initiale. Dans ces conditions, il serait possible d'affecter des réactivités intrinsèques à certaines unités, placées cette fois dans un environnement dégradant.

16 Conclusion

Grâce aux méthodes de synthèse que nous avons mises au point ou utilisées pour produire des copolymères acryliques bien définis, nous avons été à même de lever le voile sur la chimie des copolymères acryliques soumis à un rayonnement ionisant.

Tout d'abord, par irradiation de copolymères acrylate-méthacrylate de compositions variées et de masses moléculaires contrôlées, nous avons dégagé un certain nombre de conclusions tant académiques que pratiques. Nous avons pu définir le seuil d'incorporation de méthacrylate de méthyle dans des copolymères avec l'acrylate de butyle au delà duquel aucun copolymère ne peut gélifier.

Ensuite, nous avons pu mettre en évidence une différence de comportement des deux unités dans les réactions de réticulation et de scission. Dans les copolymères MAM-ABu, les réactions de réticulation se produisent apparemment entre les unités ABu uniquement, et ne sont pas influencées par la présence du MAM.

Les unités MAM, comme les unités ABu, possèdent apparemment une réactivité intrinsèque de scission, que nous avons noté $\Gamma(s)$, différente selon leur voisinage immédiat. Ainsi, la présence, autour d'une unité de type X, d'unités de type Y, se traduit par une baisse de l'activité de scission. Ainsi, à des taux de l'ordre de 10% en MAM, le taux de scission du copolymère passe par un minimum. Cette observation présente un certain intérêt pratique, puisque, de façon inattendue, l'incorporation d'une petite quantité de fonctions dégradantes par nature favorise finalement la sensibilité du système, c'est à dire son aptitude globale à réticuler.

Ce comportement semble se retrouver dans les copolymères acryliques que nous avons synthétisés par transestérification. Pour des fonctions assez diverses, nous avons observé une variation linéaire du taux de réticulation avec la composition. Ceci permet de définir pour chaque unité une réactivité intrinsèque

$\Gamma(x)$, valable dans une plage de 0 à 10% d'incorporation, voire plus.

Malgré une homogénéité de structure de chaîne principale pour tous ces polymères, la nature de la chaîne latérale influence le comportement de scission global du système. Quand la fonction réactive est assez éloignée de la chaîne principale, l'effet sur la scission est globalement peu marqué. A l'inverse, dans le cas de l'unité acrylate d'allyle par exemple, la présence d'espèces de grande activité près du squelette induit un fort taux de scission.

En définitive, cette étude de ces diverses familles de copolymères aux propriétés bien maîtrisées nous a permis :

- de définir des grandeurs intrinsèques utiles caractérisant chaque fonction chimique étudiée,
- de mieux comprendre les processus à l'origine des réactions de réticulation et de scission, sans examiner les comportements chimiques en détail,
- de mettre en avant certaines fonctions chimiques peu utilisées, dont les effets sont très prometteurs.

Les tendances dégagées ont été vérifiées dans le cas de systèmes plus complexes destinés à l'application, comme des liants pour peinture à base de latex.

Conclusion et perspectives

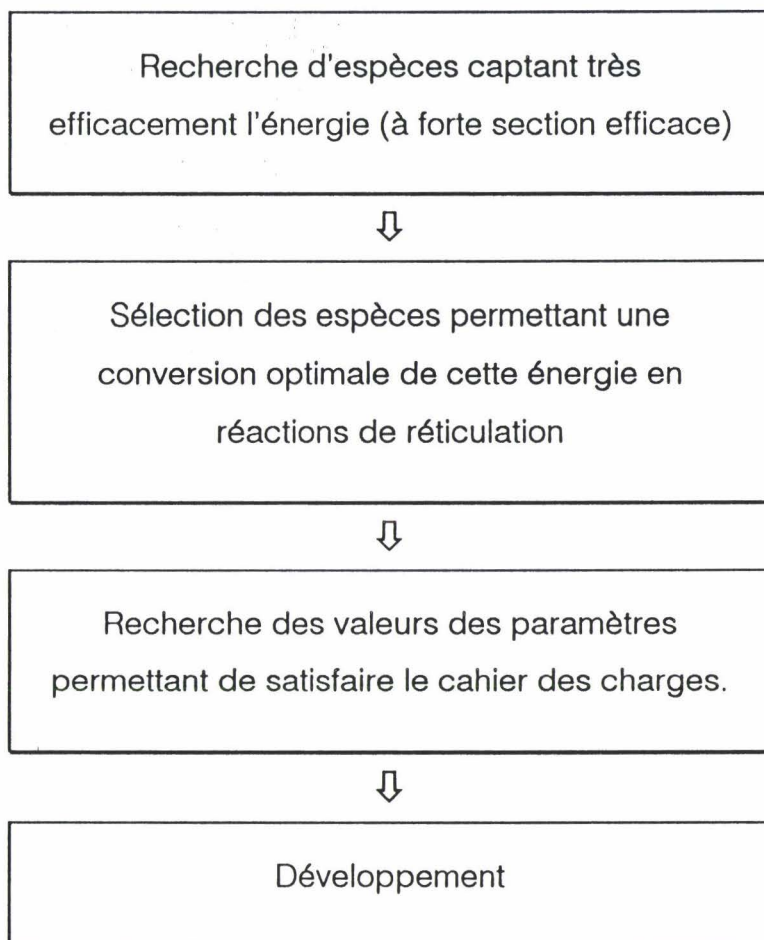


Cette étude a permis de faire le point sur la chimie des copolymères acryliques sous rayonnement. Le voile a été levé sur certains points, comme les interactions entre les unités constitutives des copolymères dans les processus de réticulation et de scission de chaînes. Une conclusion d'un grand intérêt pratique a été mise en avant. Quand une unité de répétition possède une réactivité intrinsèque de réticulation très supérieure à l'autre, la réticulation semble proportionnelle à la concentration de cette unité. D'autre part, le taux global de scission est influencé par la séquence d'enchaînement des unités de répétition. Une conséquence est la présence d'un minimum dans l'activité de scission des copolymères acryliques.

Pour mener à bien cette étude, une méthode de synthèse de copolymères acryliques a été empruntée à la chimie organique et transposée avec succès aux réactions sur polymères. Par transestérification, nous avons incorporé de façon homogène et « proprement » des fonctions chimiques diversifiées susceptibles de sensibiliser le polymère hôte.

Ce travail a nécessité la présentation de certains développements théoriques, parfois complexes, qui permettent de modéliser les effets d'un rayonnement ionisant sur les polymères en général. Nous avons présenté de façon critique les différentes méthodologies expérimentales qui peuvent être mises en œuvre, en mettant en avant leurs atouts et leurs limitations. Ainsi, nous avons rassemblé une large base de connaissances théoriques, fondamentales et pratiques sur les interactions polyacrylates - rayonnement ionisant. Ces théories et méthodes pourront dans l'avenir être développées et mises à profit pour d'autres travaux.

En définitive, la séquence de recherche ayant pour but l'amélioration de propriétés d'usage de polymères par un traitement aux rayonnements ionisant pourrait être la suivante :



Nos travaux se situent au deuxième échelon de cette séquence. Les doses que nous avons appliquées aux échantillons, les taux d'incorporation d'unités réactives, le choix de la fonctionnalisation plutôt que de l'ajout de molécules pro-rads, les masses moléculaires de nos polymères ont été choisis dans le but d'une recherche d'effets intrinsèques. Ces paramètres ne correspondent pas aux exigences d'un certain type d'application. La définition d'une application et de son cahier des charges constitue l'étape ultérieure menant finalement au développement d'un produit ou d'un procédé nouveau.

Les secteurs industriels visés sont nombreux. Le traitement de pièces massives par rayonnement γ pour le renforcement de matrices composites ou de propriétés d'objets moulés (résistance au chocs, à la rayure, à la température, au solvant) est envisageable. Dans le secteur des couches minces, les

comportements dégagés doivent permettre de concevoir des adhésifs, des encres, des vernis aux propriétés améliorées. En micro-électronique, il est possible d'utiliser ces connaissances pour définir de nouveaux résists négatifs alliant un bon contraste et une grande sensibilité.

Pour chacune de ces applications, il faut définir les valeurs d'usage qui leur sont propres : nature de l'espèce active, taux d'incorporation, dose d'usage, propriétés mécaniques, résistance chimique et thermique, vieillissement, relargage d'espèces de petite masse...

En définitive, l'investissement que constitue ce travail ne demande qu'à être rentabilisé, tant du point de vue académique qu'industriel.

Annexes



17 Modes opératoires

17.1 Synthèses

17.1.1 Copolymérisation en solution

17.1.1.1 PURIFICATION DES MONOMERES

Les monomères utilisés sont fraîchement distillés sous pression réduite dans les conditions suivantes :

- MMA : pied de colonne à 60°C, vide à la trompe à eau. Le distillat passe à 45-50°C
- ABu : pied de colonne à 70°C, vide modéré à la pompe à palettes (régulation du débit de distillation à 1 goutte / seconde grâce à la dépression). Le distillat passe vers 54°C
- Styrene : pied de colonne à 60°C, vide modéré à la pompe à palettes (régulation du débit de distillation à 1 goutte / seconde). Le distillat passe vers 46°C

17.1.1.2 POLYMERISATION

La polymérisation de monomères acryliques en solution s'effectue dans l'acétate d'éthyle de grade « pur » utilisé tel quel. La régulation de la température est effectuée grâce à un bain d'huile thermostaté à 66°C.

Toutes les synthèses de base respectent les critères suivants :

- Monomères / Solvant : 10% en masse
- Amorceur / monomères : 0.3% en masse

L'amorceur est l'AIBN (reprécipité dans l'éthanol).

Le solvant (en réservoir 5 ml) est introduit dans un ballon tricol équipé d'une entrée d'azote gazeux, d'un septum et d'un condenseur droit vertical. Sous agitation magnétique, les monomères sont introduits successivement puis le

septum est mis en place et la circulation d'azote déclenchée (bullage dans la solution). Le mélange est laissé sous agitation à 66°C pendant ½ heure.

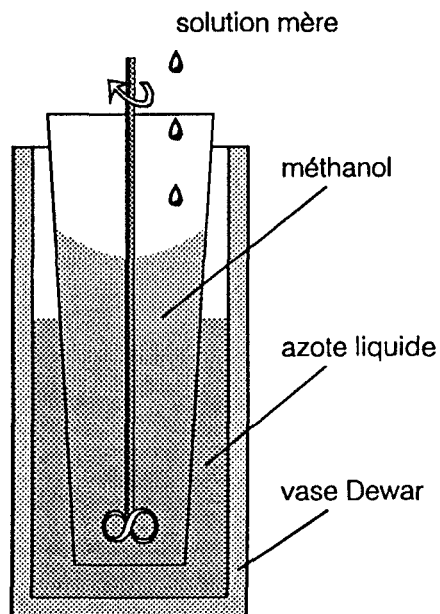
Dans l'intervalle, la quantité requise d'amorceur est dissoute dans les 5 ml d'acétate d'éthyle. Cette solution est purgée quelques minutes avec de l'azote gazeux et introduit à la seringue dans le milieu réactionnel au temps $t=0$. Le rapport liquide injecté sur volume réactionnel étant inférieur à 100, la baisse de température due à l'injection du catalyseur est négligeable.

Après un temps de réaction donné, l'arrêt de la polymérisation s'effectue par refroidissement dans la glace du milieu réactionnel.

17.1.1.3 PURIFICATION

Le polymère est ensuite reprécipité deux fois dans 5 fois son volume de méthanol à -60°C (voir schéma ci-contre pour l'obtention de méthanol à cette température).

Si le taux de MMA est élevé, il est préférable d'employer l'éther de pétrole comme solvant de reprécipitation. La température est alors de 0°C et un bain de glace suffit. Si la quantité de liquide à reprécipiter est trop élevée pour maintenir la température à -60°C (c'est assez facile pour des volumes de l'ordre de 500 ml), on peut évaporer une partie de l'acétate d'éthyle en tirant sous vide à froid (le milieu contenant encore de l'AIBN). Une double reprécipitation est indispensable pour éliminer les contaminants.



On récupère le polymère dans un bécber ou une boîte de pétri et on le sèche par un tirage sous vide pendant 4 heures.

17.1.2 Copolymérisation en émulsion

La synthèse est effectuée en semi-continu. Une émulsion des monomères est introduite à vitesse constante dans le milieu réactionnel en même temps qu'une

solution d'amorceur. Après la fin de l'introduction des réactifs, on laisse la réaction se terminer puis on coupe le chauffage :

On prépare d'abord une émulsion des différents monomères dans de l'eau distillée contenant une partie du mélange de tensio-actifs choisis. On ajoute les monomères un à un sous agitation en commençant par le plus hydrophile. Cette pré-émulsion est versée dans un récipient relié au réacteur par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique.

A part, on solubilise dans de l'eau la quantité requise d'amorceur ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et d'activateur ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Cette solution est versée dans un récipient relié au réacteur par l'intermédiaire d'une autre pompe péristaltique. Les débits des deux pompes sont réglés pour maintenir constant le rapport amorceur/monomères tout au long de la synthèse.

Une température de polymérisation de 70°C est maintenue par circulation d'huile dans la double enveloppe du réacteur. La polymérisation est suivie par mesure de la distribution de tailles des particules et par mesure de l'extrait sec (mise à l'étuve à 100°C pendant deux heures).

Après l'introduction de tous les réactifs, on laisse à 70°C pendant deux heures puis on coupe le chauffage.

Pour l'obtention d'une structure de particules hétérogène, on ajoute le monomère souhaité à la pré-émulsion après $\frac{3}{4}$ du temps de synthèse. Après une courte période d'agitation destinée à éviter la démixtion de la pré-émulsion, on reprend l'introduction des réactifs.

Le tableau ci-dessous reprend les quantités types utilisées pour la synthèse d'un copolymère MAM-ABu à 60% molaire en ABu.

Constituants	M.A. (%)	Pied de cuve		Activateur		Prémulsion		Catalyseur		Globale (parts)
		(parts)	(g)	(parts)	(g)	(parts)	(g)	(parts)	(g)	
Eau		43,00	509,31	2,00	24,00	40,00	452,83	13,00	156,00	98,00
<i>Tensio-actifs</i>										
HV 25	80					2,00	30,00			2,00
NOS 25	35	0,30	10,29			0,95	32,57			1,25
<i>Monomères</i>										
MAM						34,04	408,48			34,04
ABU						65,35	784,20			65,35
AA						0,61	7,32			0,61
Total										100,00
<i>Catalyseur</i> (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈								0,30	3,60	0,30
<i>Activateur</i> Na ₂ S ₂ O ₅				0,20	2,40					0,20
Total		43,30	519,60	2,20	26,40	142,95	1715,40	13,30	159,60	201,75

Tableau 42 Exemple des quantités de réactifs utilisées pour synthétiser un copolymère MAM-ABu à 60% molaire d'ABu.

17.1.3 Transestérification

Dans un ballon bicol équipé d'un condenseur vertical et d'un septum, on introduit la quantité requise de polymère. On ajoute ensuite le volume souhaité de toluène préalablement séché sur le complexe sodium - benzophénone et l'alcool désiré. On laisse sous agitation magnétique et sous azote pendant la montée en température jusqu'à 120°C (température de régulation du bain d'huile). Ce délai permet au polymère de se dissoudre dans le mélange. Après stabilisation de la température, on introduit à la seringue sous agitation forcée le volume requis de catalyseur (titanate de tétraisopropyle utilisé tel quel). Un rinçage de la seringue par soutirage multiple du milieu réactionnel permet de s'assurer du transfert de tout le catalyseur. Après dissipation de la fumée blanche qui se dégage brièvement, on ralentit l'agitation.

Des prélèvements peuvent être effectués à des fins d'analyse. Si le catalyseur doit en être extrait, il faut suivre la procédure décrite plus loin. Dans le cas contraire (analyse RMN par exemple), une simple évaporation des volatils peut suffire, selon le point d'ébullition de l'alcool employé. On doit tirer à froid à la pompe à palettes pendant 8 heures au moins.

La purification du copolymère formé est l'étape difficile de l'opération. En effet, contrairement à ce qui se produit quand on met en contact du catalyseur avec du méthanol ou bien un solvant légèrement humide, en présence de polymère, le catalyseur ne s'hydrolyse pas facilement. Ainsi, une reprécipitation peut être conduite dans le méthanol à -60°C puis le polymère être récupéré et séché sans que le catalyseur n'ait été hydrolysé (ce qui peut être intéressant dans certains cas). Si on laisse alors le polymère récupéré à l'air libre pendant quelques jours, il se trouble. Une solubilisation dans le THF humide (un ml d'eau dans 200 ml de THF) montre alors la formation d'un colloïde blanc ou jaunâtre qu'il est difficile d'éliminer par centrifugation et impossible par filtration (fritté, büchner, membrane Téflon) à cause d'un colmatage systématique des filtres. Une fois ce colloïde obtenu, par ce moyen ou par un autre (injection d'eau dans le milieu réactionnel à chaud, reprécipitation dans l'eau froide...), il est très difficile de l'éliminer.

La meilleure procédure que nous avons mise au point est basée sur la double précipitation du titanate avec un carbonate minéral. En effet, la mise en contact d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 avec un solvant organique miscible provoque la précipitation immédiate du sel sous forme colloïdale. Dans le mélange biphasique eau / toluène, un colloïde mixte se forme à l'interface et entraîne la totalité du titanate hydrolysé. Le précipité finalement obtenu est très facilement éliminé.

A 200 cc de milieu réactionnel à 120°C , on ajoute 2 cc d'une solution saturée de Na_2CO_3 et on laisse à ébullition. Une émulsion fine se forme entre les deux phases puis le milieu se trouble. On laisse à reflux jusqu'à obtention d'un dépôt blanc solide dans le milieu. On laisse encore une demi-heure à reflux. On transfère le milieu dans une ampoule à décanter à travers un papier

filtre (qui retient le tamis moléculaire et le précipité). On ajoute 100 cc d'eau distillée et on agite énergiquement pour laver le Na_2CO_3 . On laisse décanter et on récupère la phase toluène qui doit être parfaitement limpide après séchage sur MgSO_4 . Le polymère est reprécipité deux fois dans le méthanol à -60°C . Après séchage, il doit être transparent.

17.2 Caractérisations

17.2.1 Chromatographie par perméation de gel

Les mesures de masse moléculaire sont effectuées à température ambiante par un Chromatographe par Perméation de Gel Waters équipé d'un détecteur réfractométrique. Les masses sont obtenues par calibration universelle à l'aide d'un jeu de 8 à 10 étalons isomoléculaires de polystyrène qui est injecté chaque jour. Sur la figure ci-dessous, on peut constater que la stabilité générale de l'équipement utilisé est bonne, puisque sur 8 mois, les temps d'élution pour chaque étalon sont constants. L'écart type sur chaque temps mesuré est reporté sur le côté droit. Une injection systématique des étalons permet d'éviter ces erreurs sur les masses moléculaires mesurées.

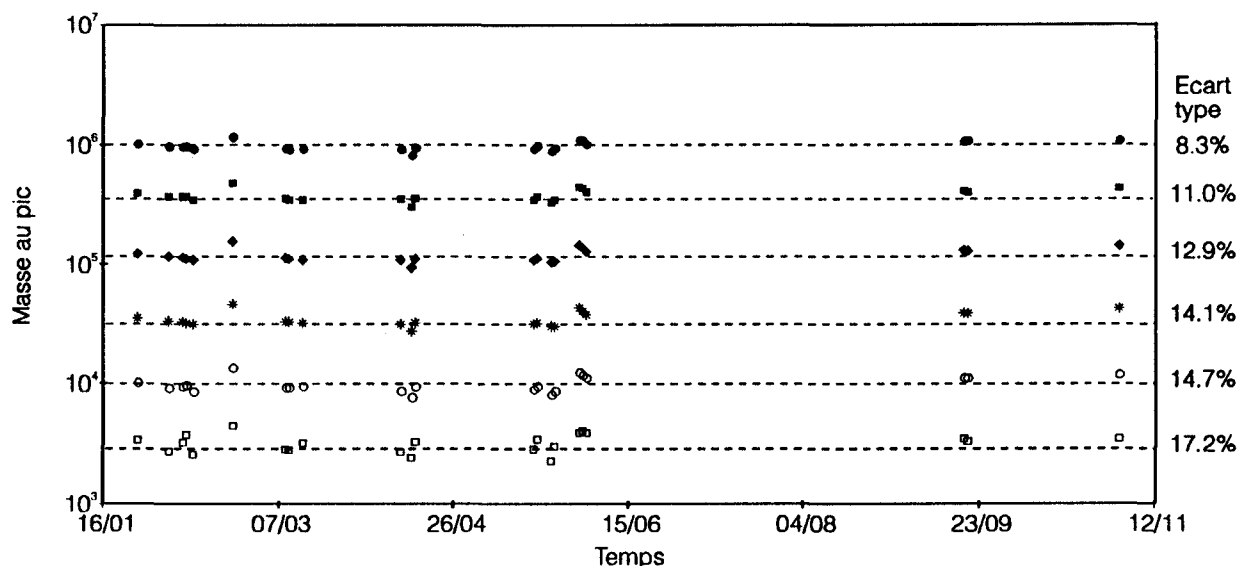


Figure 76 Stabilité du chromatographe GPC sur une période de 8 mois. La dispersion des temps d'éluion est représentée par l'écart-type indiqué à droite de la figure.

La plage de linéarité de réponse des colonnes utilisées est environ 2×10^3 - 2×10^6 g/mol. L'acquisition des valeurs et l'intégration sont effectuées sur micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel développé spécialement pour le laboratoire. Des courbes d'étalonnage typiques sont reportées Figure 77.

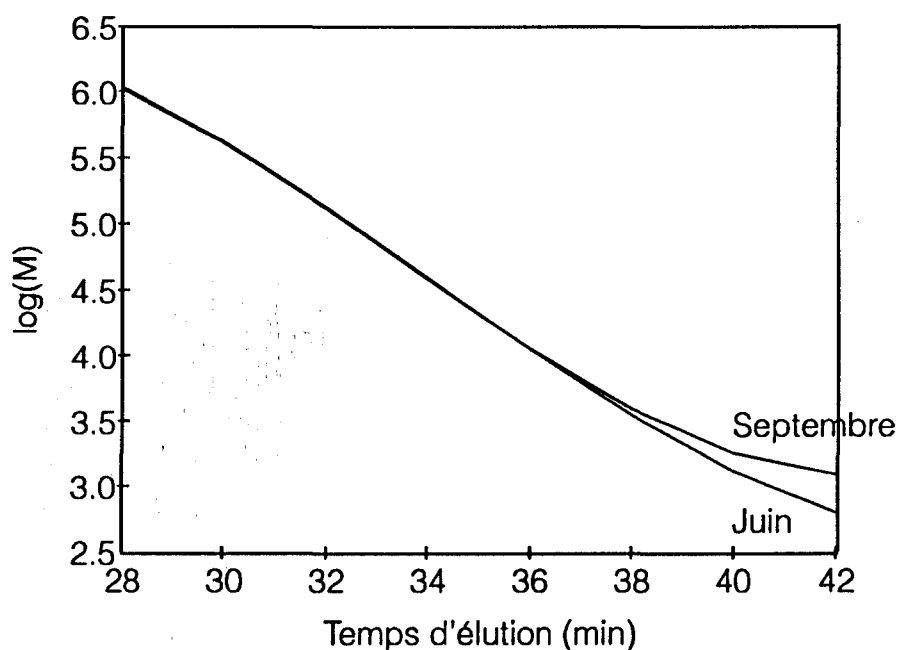
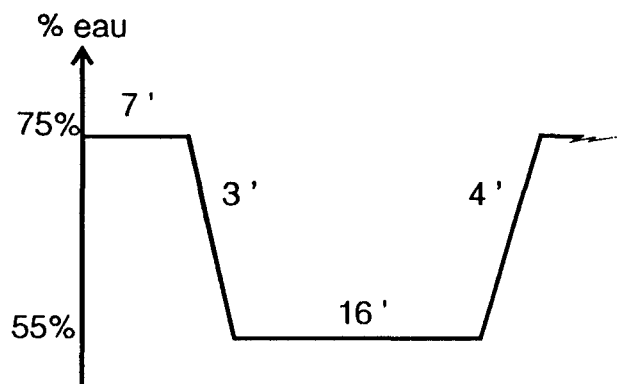


Figure 77 Courbes d'étalonnage types obtenues par régression polynomiale d'ordre 3.

Avant injection, les solutions sont filtrés à la seringue sur membrane de porosité 5 microns.

17.2.2 Suivi de synthèse par HPLC



100 µl du milieu réactionnel d'une copolymérisation en solution sont directement dilués dans 5 cm³ de méthanol qualité HPLC à -60°C (pilulier dans l'azote liquide). La solution obtenue est passée sur une membrane filtrante en PTFE (porosité 0.2 µm) pour éliminer le polymère ayant éventuellement précipité et le filtrat est directement injecté dans le chromatographe. L'éluant utilisé est un mélange Eau / Méthanol dont les proportions varient suivant le programme décrit ci-dessus.

La détection est assurée par un spectromètre UV travaillant à 210 nm.

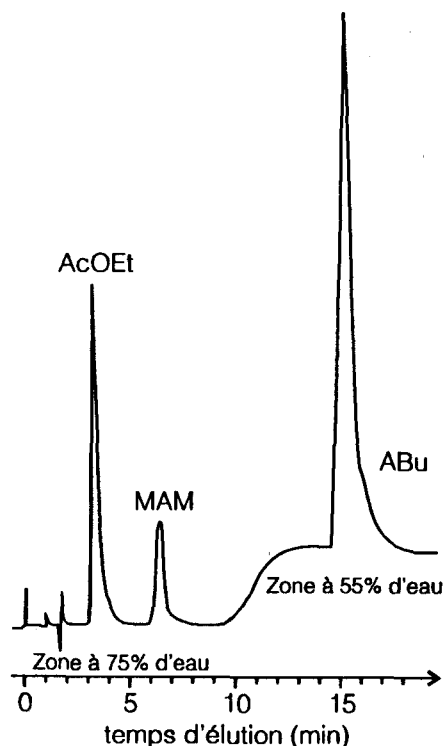


Figure 78 Exemple de chromatogramme HPLC obtenu en injectant le milieu réactionnel dilué d'une copolymérisation

L'acétate d'éthyle, qui est le solvant de la réaction (présent en quantité dix fois supérieure aux monomères) sort le premier vers 2 minutes et joue le rôle d'étalon interne. Son coefficient d'absorption molaire à 210 nm étant plus faible que ceux des deux monomères, le pic est du même ordre de grandeur.

Le méthacrylate de méthyle plus hydrophile est détecté après 7 minutes environ. Il faut ensuite enrichir le mélange éluant en méthanol pour activer l'élution de l'acrylate de butyle. Il sort à partir de 15 minutes (voir Figure 20). Le saut de la ligne de base est dû au gradient de concentration.

Pour chaque prélèvement, il est possible de calculer la concentration en chacun des monomères en rapportant

Pour chaque prélèvement, il est possible de calculer la concentration en chacun des monomères en rapportant

l'aire des pics correspondants à celle de l'acétate d'éthyle. Le temps $t=0$, pour lequel la concentration est connue, donne le facteur de proportionnalité entre rapports d'aire et concentrations.

Des données obtenues, on peut tracer l'évolution des concentrations de la solution, de la composition moyenne du copolymère, de la composition instantanée des chaînes à chaque instant...

17.2.3 Mesures de fraction de gel

17.2.3.1 GRANDES LIGNES :

On récupère un polymère déposé sur plaque de verre par évaporation de solvant ou coalescence de latex. Après irradiation, on récupère le film à l'aide d'une lame de rasoir. On en solubilise une masse précise dans le THF en agitant doucement à température ambiante pendant le temps nécessaire pour disperser tout le produit.

On filtre le gel obtenu sur membrane et on pèse le gel une fois sec. La masse de gel sec divisée par la masse initiale donne la fraction de gel.

Pour optimiser le temps de manipulation, il est recommandé de faire tourner deux montages en même temps. Sur l'un, filtrer les gels « rapides » (doses éloignés de la dose de gel). Pendant ce temps, sur l'autre, passer les gels lents (doses justes supérieures à D_0). En général, il est possible de filtrer 5-6 gels rapides pour deux lents. Inverser les montages pour la série suivante, de façon à éviter le bouchage des embases frittées.

17.2.3.2 MATERIEL :

- Deux fioles a vide équipées d'un 29/32 mâle
- Deux entonnoirs de filtration Millipore adaptés
- Deux embases frittées
- Membranes Nylon porosité $5\mu\text{m}$
- Plaques de verre $5 \times 5 \text{ cm}^2$
- Agitateur mécanique

- Tige d'agitation avec pale Téflon
- Une trompe à vide avec régulateur de pression
- Une raclette à lames de rasoir
- Une ampoule à décanter 1 litre
- Une éprouvette de 100 ml
- Quelques erlens de 50 ml ordinaires (≥ 5)
- Des barreaux aimantés de 2cm cylindriques
- Des agitateurs magnétiques (≥ 4)
- Du Téflon en rouleau
- Du THF (peut être technique si on n'analyse pas le filtrat)

17.2.3.3 MODE OPERATOIRE DETAILLE :

17.2.3.3.1 Préparation:

Mettre du THF dans l'ampoule et placer l'éprouvette en dessous.

Récupérer le polymère en grattant avec la spatule. Peser en une seule fois le polymère dans un erlen de 50 ml : m_1

Ajouter du THF selon masse m_1 : 20 ml pour 0.5g, 40 ml pour 1g, 50 ml pour 1.5g (rare)

Laisser agiter (barreau aimanté) pendant le temps nécessaire pour disperser tout le produit + ½ heure à température ambiante.

Peser une membrane Nylon et une plaque de verre ensemble : m_2

Réserver la plaque de verre (marque distinctive au dos)

17.2.3.3.2 Filtration:

Installer la membrane sur l'embase filtrante an tirant sous vide. Ajuster l'entonnoir et sertir avec une longueur de ruban de Téflon (étanchéité). Serrer avec la pince.

Positionner la tige d'agitation au centre de l'entonnoir et à ras de la membrane (ça doit toucher mais pas froter). Tourner assez vite (100 trs/min)

Verser d'un coup la suspension de gel (en tirant sous vide).

ATTENTION : la dépression ne doit pas excéder 0.6 bar. Sinon, il y a évaporation du THF dans le verre fritté et bouchage par dépôt de polymère. C'est d'autant plus vrai que la filtration dure longtemps. Il y a une dépression optimum pour chaque filtration. Elle est toujours inférieure à 0.6 bar. En général, une dépression de 0.1 bar ou moins est vivement recommandée.

Rincer rapidement l'erien avec suffisamment de fois 10 cc de THF pour éliminer la quasi-totalité des particules restantes. Collecter les rinçages dans l'entonnoir de filtration. En fin de filtration, quand le gel devient « solide », ajouter 10 cc de THF. Renouveler au moins deux fois. Le rinçage du gel est extrêmement important. Trois rinçages constituent un minimum pour être sûr d'éliminer toutes les chaînes solubles.

17.2.3.3.3 Récupération:

Démonter le système (pince + ruban de Téflon). Couper le vide. Transférer la membrane Téflon sur la plaque de verre. Récupérer tout le gel déposé sur les parois de l'entonnoir, la pale et éventuellement une spatule. Pour cela, laisser d'abord sécher partiellement le matériel à l'air libre.

Quand la pale d'agitation est propre, installer le second montage de filtration et procéder comme précédemment.

Laisser sécher au moins 12 heures. Peser : m_3

17.2.3.3.4 Calcul de la fraction de gel:

La fraction de gel est donnée par :

$$F_g = 100 \times (m_3 - m_2) / m_1$$

17.2.4 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN sont enregistrés sur un appareil Bruker AC300. Une masse de polymère d'environ 0.05 g est dissoute dans un millilitre de chloroforme deutéré (sauf contre-indication dans le corps de ce document). La solution est placée dans un tube de diamètre 5 mm et on accumule 48 fois pour obtenir un spectre proton.

Le traitement des données (FID de 32767 points) est effectué sur un micro-ordinateur grâce au programme WinNMR. En général, on applique à la FID une correction d'offset puis un lissage gaussien léger (de façon à ne pas perturber les intégrations) avant la transformée de Fourier. La phase du spectre est corrigée ; la correction à l'ordre 0 est basée sur le triplet CH₃ à 0.9 ppm de l'unité acrylate de butyle, puis la ligne de base est corrigée par soustraction d'une fonction polynômiale du sixième ordre calculée sur une vingtaine de points définis du spectre. Les intégrations éventuelles sont alors calculées.

17.3 Bombardement électronique

17.3.1 Manipulation standard

Les films sont obtenus soit par évaporation de l'eau dans le cas des latex, soit par évaporation d'un solvant organique dans tous les autres cas. Leur épaisseur peut varier entre 5 et 60 microns mais reste le plus souvent autour de 20 microns.

Les supports utilisés sont essentiellement des plaques de verre 7x7 cm nettoyées au préalable à l'acétone technique.

Les films restent dans le sas d'entrée pendant un temps constant (le minimum autorisé - autour de 10 secondes) pendant lequel une inertisation partielle du film a lieu. La teneur en oxygène dans la chambre principale d'irradiation est toujours inférieure à 160 ppm, le plus souvent autour de 130 ppm.

La dose est réglée essentiellement par la vitesse de défilement du convoyeur. Le courant a été maintenu constant à 7 mA pour les études de copolymères MAM-ABu et à 4 mA pour tous les autres systèmes.

La relation utilisée pour le calcul des doses est la suivante :

$$D = k \frac{I}{cV}$$

où V est la vitesse de défilement du convoyeur en ft.min⁻¹ et I le courant émis en mA. Avec des valeurs de k=618 et c=0.205, la dose D est en kGy.

Après irradiation, les films sont laissée au repos 12 heures au minimum, le plus souvent 24 heures.

17.3.2 Détermination de la dose de gel

La connaissance de la dose de gel est intéressante à plus d'un titre. D'abord comme donnée expérimentale à part entière, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, mais aussi comme point de départ pour une description optimale du système par la relation de Charlesby-Pinner. Les doses utilisées seront échelonnées à partir de celle-ci, comme décrit précédemment (cf. §4.6.3)

La recherche de la dose de gel s'effectue en direct par dichotomie. On applique une dose élevée et on teste immédiatement la présence du gel par dépôt d'une goutte de solvant (THF) sur le film. On applique alors une dose faible sur un autre échantillon. Si la dose de gel n'est pas atteinte, on choisit une dose intermédiaire et ainsi de suite. Aux doses voisines de la dose de gel, le film ne gonfle pas de façon flagrante. Mais en travaillant doucement la surface avec une pointe de spatule, on distingue très nettement la présence de petites quantités de gel (des « fils » de liquide se maintiennent sur quelques millimètres entre la spatule et la surface). Finalement, on peut facilement obtenir une détermination à 0.2 kGy près. La dose de gel ainsi mesurée peut être corroborée par une courbe de Charlesby-Pinner déterminée par ailleurs par mesure de fraction de gel.

Si la dose de gel est totalement imprévisible, 6 à 7 échantillons de 50 mg sont nécessaires. La durée totale de l'expérience est d'une dizaine de minutes.

18 Etudes et données complémentaires

18.1 Etudes microstructurales sur la transestérification

18.1.1 Structure du DCPOE

Le DCPOE est synthétisé par ATOCHEM à partir de l'éthylène glycol et du dicyclopentadiène. Il contient environ 1% de dicyclopentadiénol DCPDOH et 500 ppm d'éthylène glycol. Le dicyclopentadiénoxyéthanol lui-même est composé de deux isomères dont nous avons déterminé les proportions par une étude RMN ^{13}C .

Le DCPDOH peut également être transestérifié sur le polymère, mais sa réactivité doit être considérablement plus faible à cause de sa structure secondaire. L'éthylène glycol est tenu par ATOCHEM pour responsable d'une inhibition de l'activité catalytique, car il provoque des associations entre molécules de catalyseur. De plus, dans notre cas, il pourrait conduire à des pontages interchaînes.

Pour identifier la structure du DCPOE, nous avons utilisé deux techniques RMN du carbone : le DEPT (« Transfert de Polarisation du ^1H au ^{13}C », angle : 135°) et la technique du découplage inverse permettant l'interprétation quantitative des spectres.

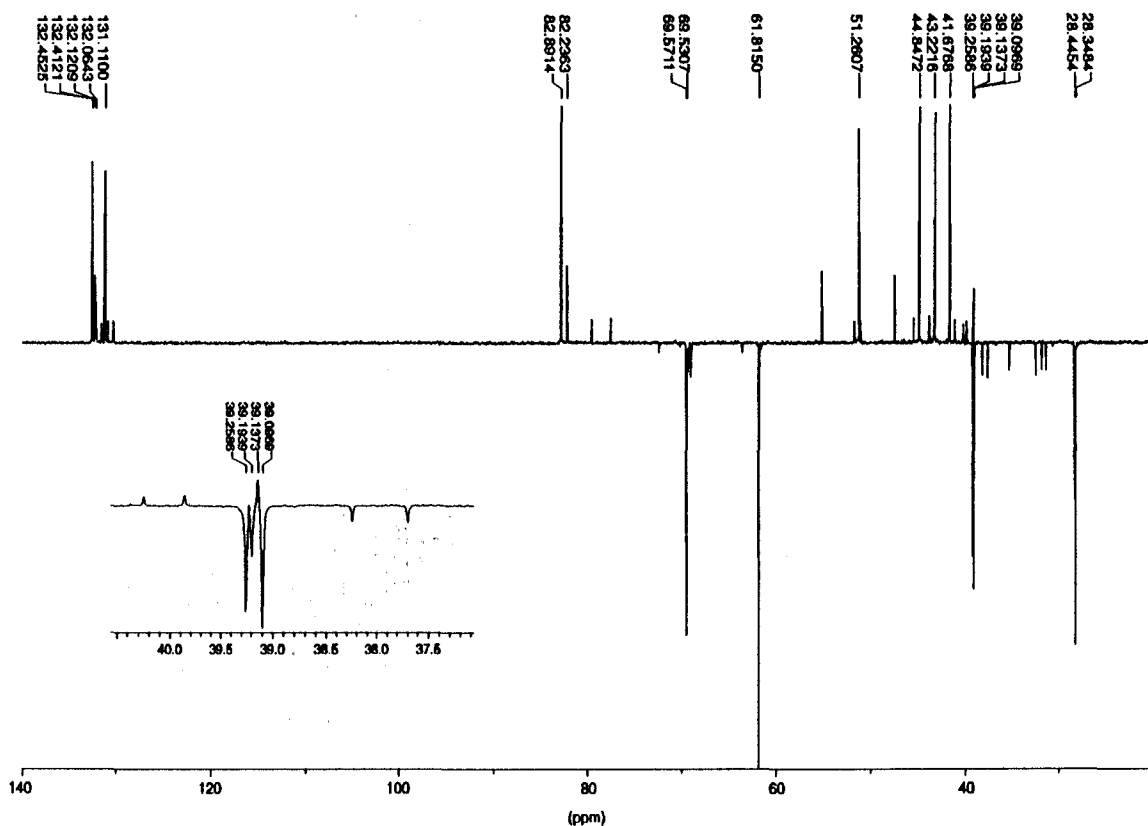


Figure 80 Spectre RMN ¹³C DEPT du DCPOE - seuls les pics des composés majoritaires ont été étiquetés.

Les pics les plus petits sont dus à la présence de 5% de contaminants non identifiés pour le moment. On distingue le pic de l'éthylène glycol à 63,61 ppm (amplitude très faible). Les attributions des pics majoritaires ont été rassemblées dans le Tableau 43.

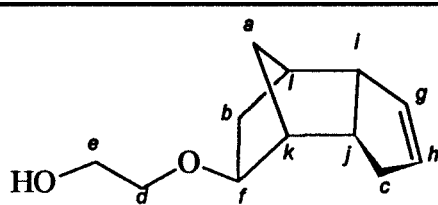
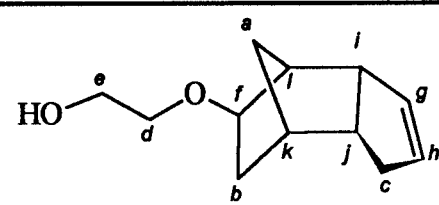
		
Noyau	Composé minoritaire: A	Composé majoritaire: B
a	28,45 ppm	28,35 ppm
b	39,20	39,10
c	39,21	39,25
d	69,58	69,57
e	61,82	61,82
f	82,24	82,89
g	132,13	132,47
h	132,06	131,11
i	55,16	51,26
j	39,17	41,67
k	47,48 (ou l)	43,22
l	47,48 (ou k)	44,85

Tableau 43 Attribution des pics ^{13}C des composés majoritaires du mélange DCPOE

L'attribution définitive des noyaux g et h, ainsi que des carbones tertiaires i, j, k et l nécessiterait d'ailleurs des analyses plus poussées, par exemple en 2D (couplage hétéronucléaire à longue portée).

Les pics de faible amplitude n'ont pu être attribués, mais il semble que la structure de ou des composés générant ces pics soit assez différente de celle des composés majoritaires. Néanmoins, ils comportent une double-liaison et une fonction alcool (probablement primaire) puisque nous avons constaté qu'ils sont transestérifiés sur le polymère lors de la fonctionalisation.

L'identification des pics appartenant au DCPOE permet d'interpréter de façon approfondie le spectre d'un copolymère A-Bu-DCPOE.

18.1.2 Détection des associations moléculaires titanate - DCPOE en solution

La figure suivante présente les spectres RMN ^1H du DCPOE avec et sans titanate de tétraisopropyle. Le rapport molaire titanate / DCPOE est de 1/4.

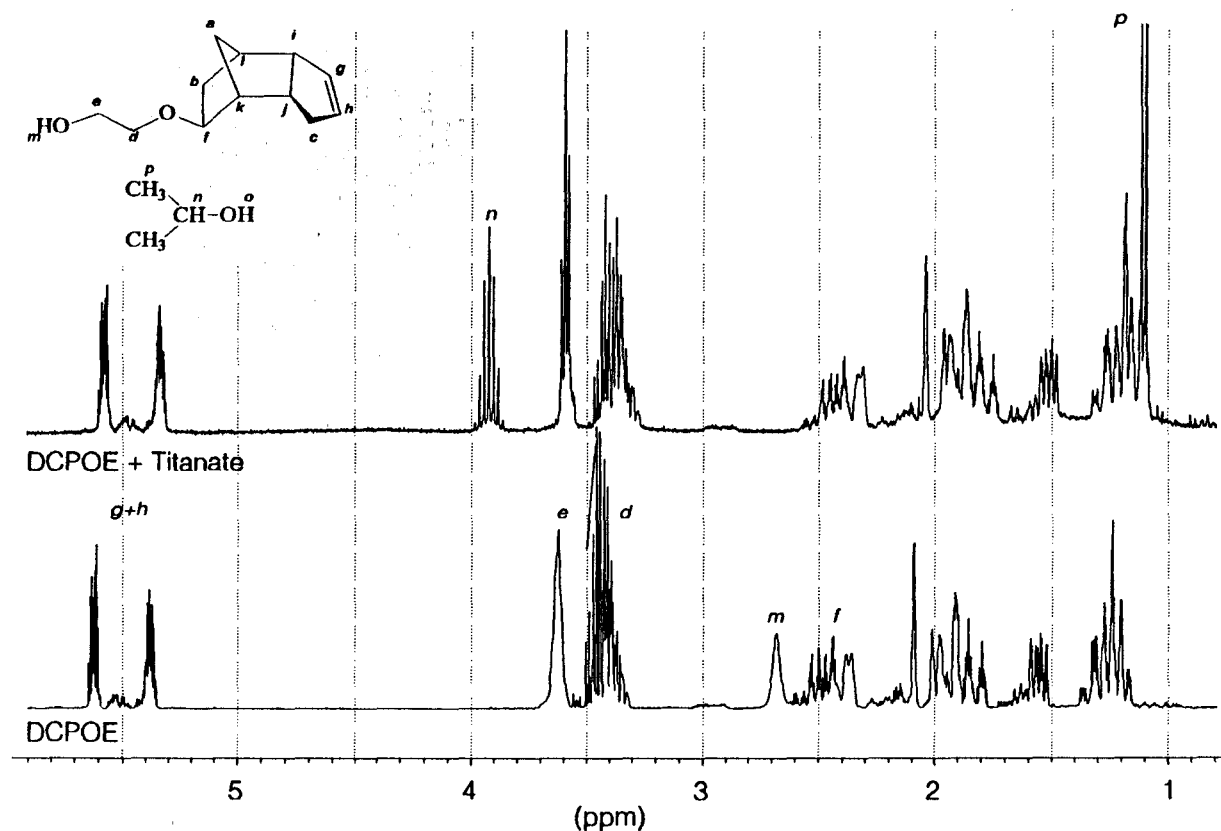


Figure 81 Détection des associations entre le DCPOE et l'ion titanate par RMN du proton dans le chloroforme.

On remarque que l'adjonction de titanate de tétraisopropyle provoque un déplacement global de tous les massifs du DCPOE, probablement dû au changement de constante diélectrique de la solution. On note que le proton alcool à 2.67 ppm (étiqueté m) disparaît complètement. De même, le proton alcool de l'isopropanol est invisible. Ceci suggère un échange extrêmement rapide entre les différents alcools sur le titanate, qui provoque une perte d'identité de l'hydrogène alcoolique. On notera également que le massif libellé e dans la Figure 81 (protons attachés au carbone porteur de la fonction alcool) se scinde en un triplet large. Ceci indique que les molécules de DCPOE sont assez fortement liées au titane par l'oxygène que porte ce carbone.

Pour visualiser plus clairement si la double-liaison est impliquée dans des associations particulières, on peut examiner les spectres RMN ¹³C du DCPOE avec et sans ajout de titanate. Une comparaison quantitative des déplacements chimiques attribués au DCPOE dans les deux environnements est reportée sur la Figure 82.

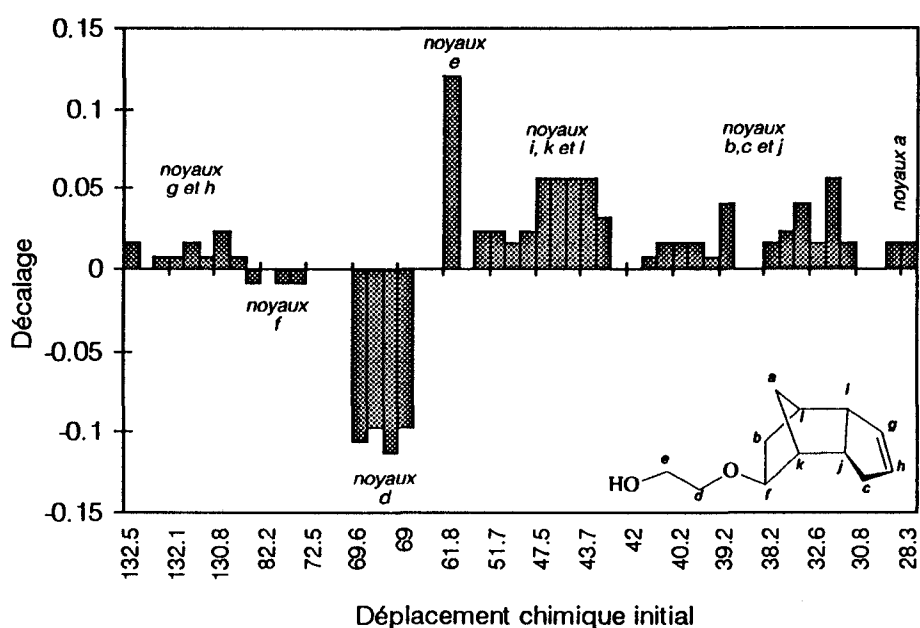


Figure 82 Shift des déplacements chimiques RMN ^{13}C des noyaux du DCPOE par association avec l'ion titanate.

Les noyaux dont l'environnement est le plus modifié sont libellés d et e. Ce sont les plus proches de la fonction alcool. Ensuite, les noyaux k, l (le noyau à 31.9 ppm est attribué à un composé minoritaire) et c, qui sont positionnés à la périphérie de la molécule sont modérément décalés. Les autres noyaux (a, b, f, g et h notamment) ne sont que très peu influencés par la présence du titanate.

18.1.3 Détermination des enchaînements dans un copolymère ABu : DCPOEA 57:43

18.1.3.1 EFFETS DE SOLVANT D'ANALYSE

D'après la littérature, les déplacements chimiques dans les copolymères acryliques sont influencés par la polarité du solvant. L'utilisation d'un solvant apolaire est notamment recommandée pour mettre en valeur les enchaînements existants. Dans le but d'obtenir des informations sur la distribution des unités DCPOE lors de la transestérification, un copolymère à 43% de DCPOE a été analysé dans deux solvants de polarité différente : CCl_4 et CDCl_3 . Les spectres montrent que le copolymère contient encore des quantités substantielles de l'alcool de départ, que l'on savait difficile à éliminer. Le spectre complet de ce copolymère est reporté sur la Figure 83.

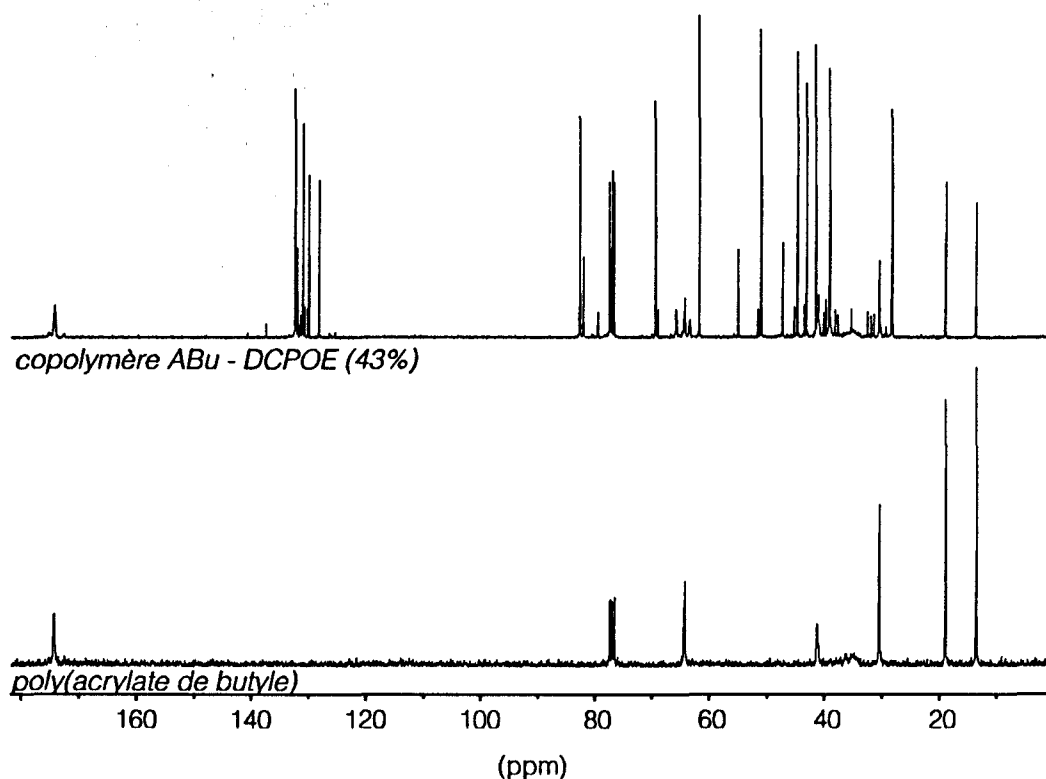


Figure 83 Spectres RMN ^{13}C du poly(acrylate de butyle) et d'un copolymère à 43% de DCPOE dans CDCl_3

La nature des enchaînements peut être étudiée par les carbones du squelette (35 ppm), les carbonyles (174 ppm) ou bien par les CH_2 de la fonction ester (vers 64 ppm). Dans la figure suivante, on voit les carbonyles du copolymère dans les deux solvants. L'utilisation d'un solvant polaire (CDCl_3) permet de découpler un peu mieux les différentes composantes du pic, mais sans les résoudre.

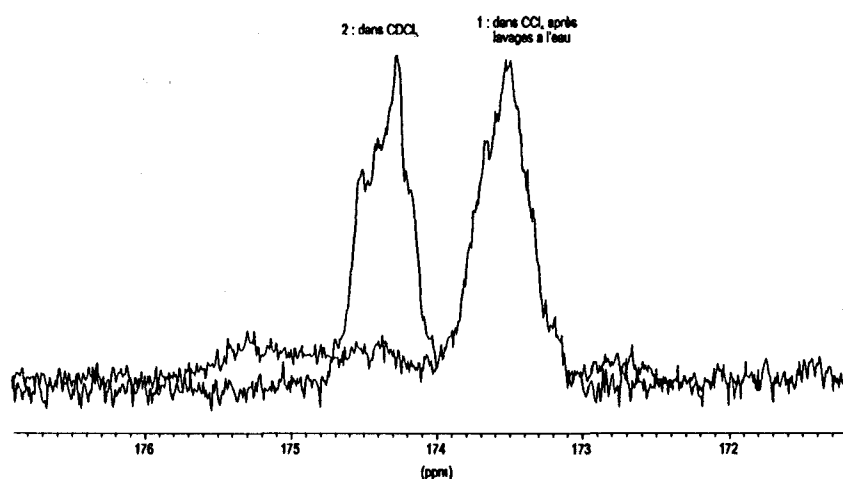


Figure 84 Spectres ^{13}C RMN quantitatif d'un copolymère ABu-co-43%DCPOEA dans CCl_4 et CDCl_3 - région des carbonyles.

Le même effet est constaté sur les carbones $-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CO}-)$ des chaînes latérales, comme le montre la Erreur! Source du renvoi introuvable..

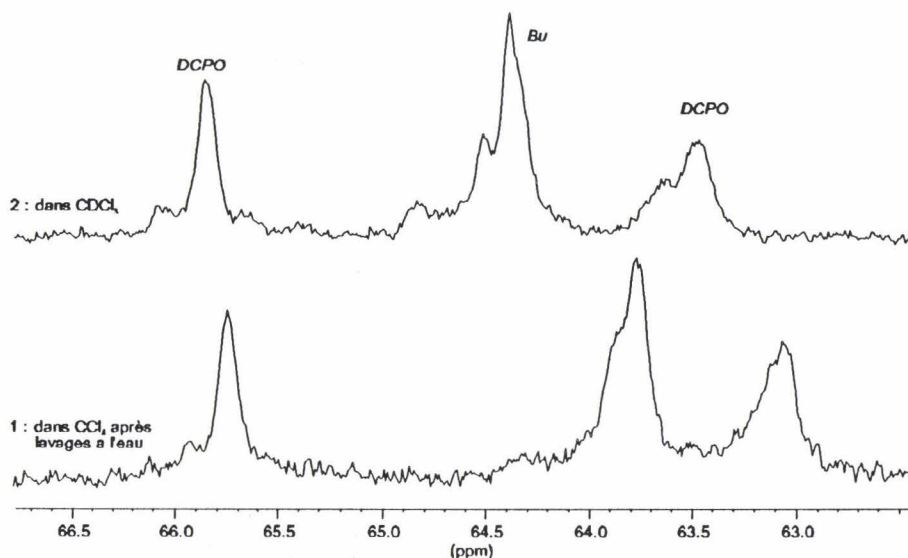


Figure 85 Spectres ^{13}C RMN quantitatif d'un copolymère A_{Bu}-co-DCPOEA (43%) dans CCl_4 et CDCl_3 - région des $-\text{CH}_2(-\text{O}-\text{CO}-)$ des chaînes latérales.

Les déplacements chimiques sont affectés par la nature du solvant mais les composantes des pics sont mieux découplées dans le CDCl_3 . C'est dans ce solvant qu'ont donc été enregistrés les spectres des copolymères étudiés.

18.1.3.2 ENCHAINEMENTS

Dans la Figure 86, on a mis l'accent sur la zone des carbones oléfiniques vers 130 ppm. On voit qu'un certain nombre de pics sont attribuables à l'alcool dissous dans le polymère. Un lavage du polymère avec de grandes quantités d'eau permet d'en éliminer une partie. Les pics des unités DCPOE greffées sur le polymère apparaissent plus larges que ceux des petites molécules (pics fléchés).

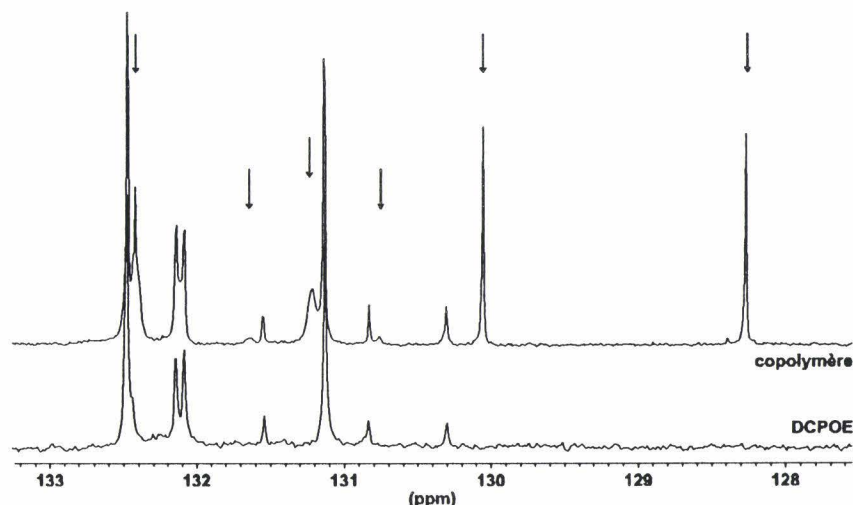


Figure 86 Spectres ^{13}C RMN quantitatif d'un copolymère ABu-DCPOE (43%) et du DCPOE dans CDCl_3 - région des carbones oléfiniques.

Deux pics fins de grande amplitude apparaissent vers 130.1 et 128.3 ppm. Ils ne semblent pas être éliminés par lavage et n'ont pu être attribués pour le moment. Il est possible qu'ils résultent d'une réaction secondaire impliquant le DCPOE.

La Figure 87 montre l'évolution du déplacement chimique du carbonyle lors du remplacement de 43% des unités butoxy par du DCPOE.

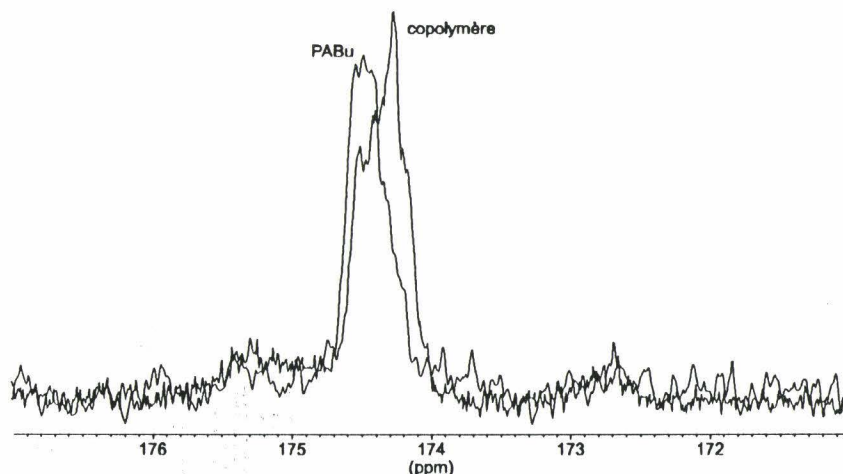


Figure 87 Spectres ^{13}C RMN d'un copolymère ABu-co-43%DCPOEA et du poly(acrylate de butyle) dans CDCl_3 - région des carbonyles.

On constate que, déjà dans le poly(acrylate de butyle), le pic n'est pas unique à cause des effets de tacticité. Le déplacement chimique des carbonyles des unités DCPOE étant très voisin de celui de l'autre unité, les effets de configuration sont du même ordre de grandeur que ceux de composition.

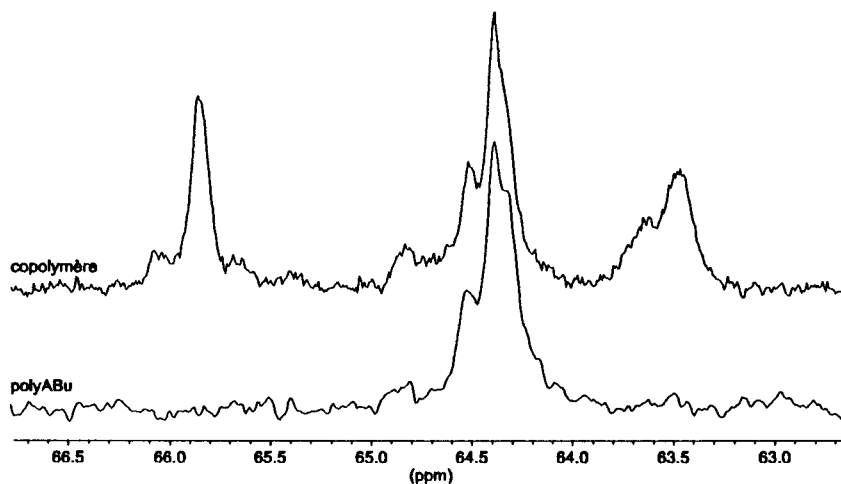


Figure 88 Spectres ^{13}C RMN quantitatif d'un copolymère ABu-co-43%DCPOEA dans CDCl_3 - région des $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ des chaînes latérales.

Sur la Figure 88, on voit que les effets de tacticité sont bien visibles au niveau des carbones de l'ester dans le poly(acrylate de butyle). L'incorporation de près de 50% de fonctions DCPOE ne modifie presque pas la structure du pic. Encore une fois, les effets de composition sont masqués par ceux de tacticité. Les pics des carbones du squelette (CH et CH_2) sont également très peu influencés par la composition et ne sont pas utilisables pour interpréter des effets d'enchaînement.

18.2 Comportements complexes de copolymères, révélés par une analyse de Charlesby-Pinner

L'observation de deux cas particuliers permet de se familiariser avec l'aspect des courbes de Charlesby-Pinner et illustre la possibilité de reprendre des données, reportées dans la littérature, de tests de résist dans les cas favorables pour interpréter les résultats en terme de valeurs G. D'autre part, les démarches entreprises par les auteurs sont proches de celles que nous avons choisies.

Ces exemples de systèmes au comportement « exotique » permettent également de mettre en évidence des pièges dans lesquels il n'est pas souhaitable de tomber quand on souhaite analyser les comportement de polymères par la relation Charlesby-Pinner.

18.2.1 Cas A : le système obéit à la relation

Si les chaînes sont initialement linéaires, la fraction de gel est nulle et $s + \sqrt{s}$ vaut 2. Les figures ci-après montrent une exploitation de données de la littérature par le modèle de Charlesby-Pinner. A l'origine, les auteurs [40] ont tracé l'épaisseur résiduelle du film réticulé en fonction de la dose, après dissolution dans un solvant. Ils se sont assurés que toutes les chaînes linéaires dispersées dans le gel ont bien été extraites. Dans ces conditions, l'épaisseur résiduelle peut être reliée à la fraction de gel [122]. Les systèmes étudiés sont des copolymères méthacrylate d'allyle - styrène de composition variable. Les auteurs ont également étudié l'influence de la masse moléculaire à une composition donnée.

18.2.1.1 VARIATION DES G AVEC LA COMPOSITION

La Figure 89 montre qu'il existe deux régimes de réactivité pour les compositions les plus fortes en méthacrylate d'allyle :

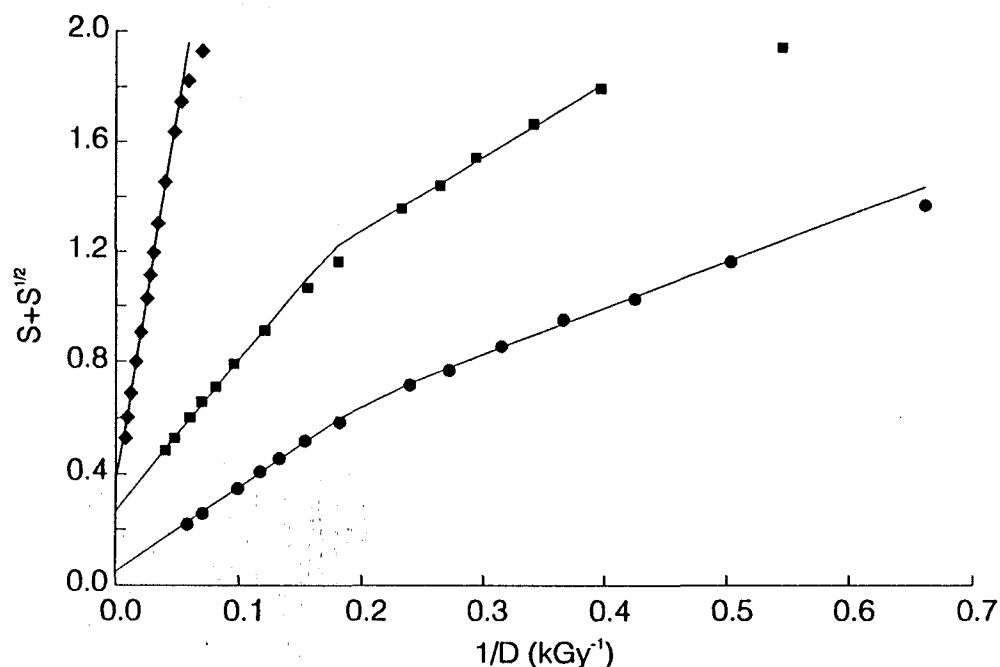


Figure 89 : Courbes de Charlesby-Pinner de copolymères styrène : méthacrylate d'allyle de masse moléculaire $\overline{M}_w = 332\ 000$ et de composition variable. Irradiation 15 kV sous vide. Données traduites d'un test de résist.
 ● : 50:50, ■ : 70:30, ◆ : 90:10.

Des droites de la Figure 89, on tire les paramètres de réactivité suivants :

%AMA	Doses faibles			Doses fortes		
	50%	30%	10%	50%	30%	10%
G(s)	1.09	1.58	0.07	0.10	0.30	0.07
G(x)	1.71	1.07	0.11	0.96	0.54	0.11
G(s)/G(x)	0.64	1.47	0.70	0.11	0.56	0.70
D _g (kGy)	1.0	2.1	16.6	-	-	-
S (MGy ⁻¹)	994	469	60	-	-	-

Tableau 44 Variations des valeurs G avec la composition d'un copolymère styrène - méthacrylate d'allyle.

On remarque tout d'abord que l'introduction de méthacrylate d'allyle provoque une chute très importante de la dose de gel et les sensibilités obtenues sont extrêmement élevées.

On constate tout d'abord que G(x) est plus élevé aux faibles doses. Ceci peut être expliqué par la consommation des doubles liaisons pendantes des unités allyliques. Le taux de scission est également beaucoup plus élevé pendant cette phase. Si l'énergie localisée sur le méthacrylate d'allyle provoque l'activation de la double liaison et donc une forte réticulation, elle est aussi responsable de la scission de la chaîne principale à cet endroit.

La dose à laquelle le changement de régime survient augmente avec le taux de styrène, dont la réactivité est beaucoup plus faible. Le copolymère à 10% d'acrylate d'allyle possède d'ailleurs des valeurs G à peine supérieures à celles du styrène (G(s)=0.02 et G(x)=0.05, voir Tableau 1 page 30) et un seul régime de réactivité.

On constate également que le rapport G(s)/G(x) est plus bas aux fortes doses. Si les unités méthacryliques ont été converties, une plus grande part de l'énergie se dissipe sur les unités styrène et la dégradation, principalement due aux méthacrylates, chute.

18.2.1.2 VARIATION DES G AVEC LA MASSE MOLECULAIRE

Les auteurs se sont également intéressés à l'effet de masse moléculaire sur la sensibilité du résist. Converties en données exploitables par Charlesby-Pinner, leurs mesures conduisent à la Figure 90.

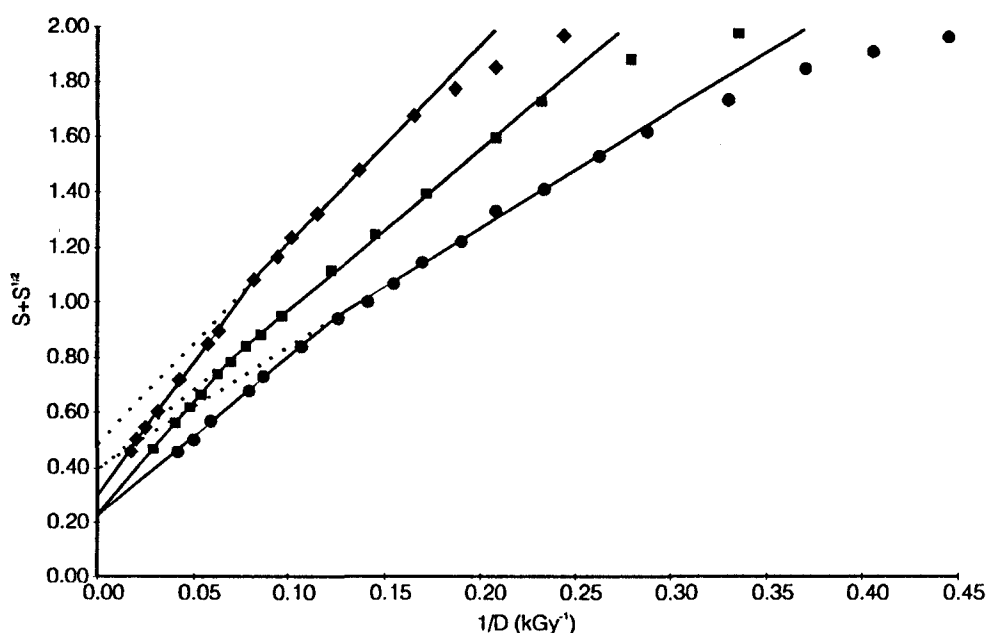


Figure 90 Courbes de Charlesby-Pinner d'un copolymère styrène : méthacrylate d'allyle 57 : 43 en fonction de la masse moléculaire. Irradiation 15 kV sous vide. Données traduites d'un test de résist.
 ● : $\overline{M}_w = 332\ 000$, ■ : $\overline{M}_w = 112\ 000$, ◆ : $\overline{M}_w = 77\ 700$.

Des droites de la Figure 90, on tire les paramètres de réactivité suivants :

\overline{M}_w	Faibles doses			Fortes doses		
	332 000	112 000	77 700	332 000	112 000	77 700
G(s)	0.58	1.15	1.75	0.22	0.48	0.77
G(x)	0.68	1.47	1.74	0.50	1.05	1.29
G(s)/G(x)	0.85	0.78	1.01	0.44	0.46	0.60

Tableau 45 Valeurs G calculées à partir des données de la Figure 90

La Figure 91 montre la variation mesurée de valeurs G avec la masse moléculaire pour ce système dans le régime des fortes doses.

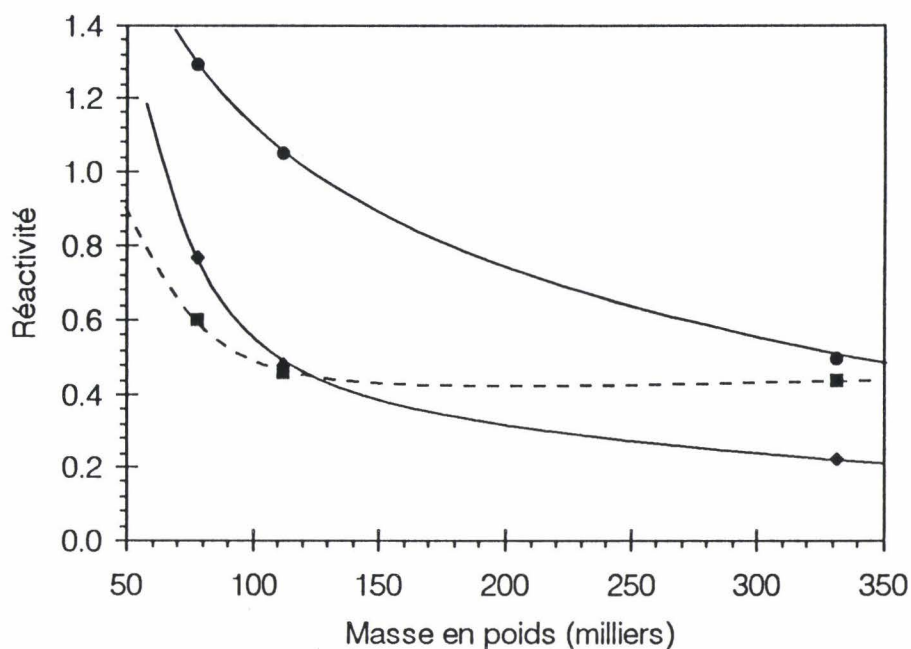


Figure 91 Variation des valeurs G d'un copolymère styrène : acrylate d'allyle - 57 : 43 avec la masse moléculaire initiale. Irradiation 15 kV sous vide. Doses comprises entre 8 et 56 kGy. Données traduites d'un test de résist. ● : $G(x)$; ◆ : $G(s)$; ■ : $G(s)/G(x)$.

Les valeurs G de scission et de réticulation décroissent toutes les deux assez fortement quand la masse augmente. Ceci suggère que l'énergie déposée est distribuée différemment entre les diverses réactions possibles du système. Le ratio $G(s)/G(x)$ qui représente la sensibilité absolue du système décroît faiblement quand la masse augmente. Il est possible que la chimie des extrémités de chaînes joue un rôle dans les réactions de réticulation. Aux faibles masses, l'effet devient significatif. Après 110 000 g/mol, la réactivité absolue reste constante.

Dans ce cas, le copolymère est composé de 43% d'une unité méthacrylate d'allyle qui possède une réactivité très supérieure à celle de l'autre comonomère. Au delà de $\bar{M}_w = 110000$, la réactivité absolue ne dépend plus de la masse moléculaire (Figure 90, ordonnées à l'origine identiques dans chaque régime ou Tableau 9, ligne $G(s)/G(x)$).

En conclusion, on voit que les mesures d'épaisseur résiduelle peuvent être avantageusement exploitées par le modèle de Charlesby-Pinner quand des précautions convenables ont été prises. Les données sont précises et sûres. On a

pu visualiser avec cet exemple l'effet protecteur du styrène et la grande sensibilité apportée par un groupement allylique pendant. D'autre part, même si le modèle de Charlesby-Pinner suppose que les valeurs G ne dépendent que de la nature chimique du système, on voit que la masse moléculaire peut avoir une grande influence, notamment en modifiant la distribution des effets du rayonnement sur les différentes réactions possibles au sein du matériau.

18.2.2 Cas B : le polymère n'obéit pas à la relation

Pour des distributions initiales non aléatoires dans des systèmes ne subissant pas de scission, la relation (30) n'est jamais linéaire. La figure ci-dessous qui est reprise à partir d'autres données de révélation de résist représente la variation de la sensibilité d'un copolymère MAM-EHA en fonction de la masse moléculaire. On constate que, à part peut être pour la masse la plus faible, les systèmes n'obéissent pas à la relation de Charlesby-Pinner, sauf peut-être aux fortes doses. Les trois masses les plus élevées sont légèrement pré-gélifiées ($s + \sqrt{s} < 2$ à dose nulle).

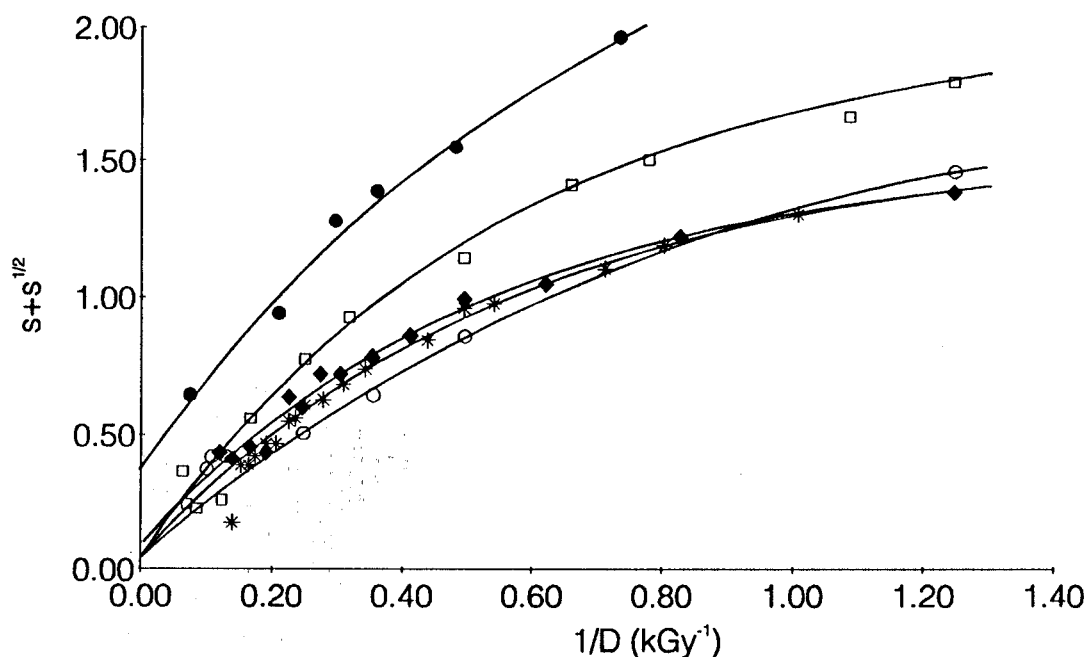


Figure 92 Variation de la réponse d'un copolymère MAM - EHA avec la masse moléculaire. ● : $\overline{M}_w = 13\,500$; □ : $\overline{M}_w = 35\,800$; ◆ : $\overline{M}_w = 48\,700$; * : $\overline{M}_w = 67\,200$; ○ : $\overline{M}_w = 73\,400$.

Dans ce cas, la relation de Charlesby-Pinner ne s'applique pas. Il n'est pas possible de calculer simplement des valeurs G pour le système.

19 Notations

p	degré de polymérisation
u	degré moyen de polymérisation en nombre initial
\overline{DP}_j	degrés moyens de polymérisation en nombre, poids et z pour $j = 0, 1$ et 2 respectivement
x	$= p/u$ degré de polymérisation relatif
M_1	masse de l'unité de répétition
σ	étroitesse de la distribution
Γ	fonction Gamma
δ	fonction de Dirac
$w(x,y)$	fraction massique des chaînes de longueur x après un taux de réticulation ou de dégradation y
$m(x,y)$	fraction molaire des chaînes de longueur x après un taux de réticulation ou de dégradation y
f_j	moments de la distribution
τ	nombre de scissions par unité de répétition à la dose D
χ	nombre de noeuds de réticulation par unité de répétition à la dose D
$\dot{\tau}$	nombre de scissions par unité de répétition et par unité de dose
$\dot{\chi}$	nombre de noeuds de réticulation par unité de répétition et par unité de dose
$G(s)$	valeur G de scission
$G(x)$	valeur G de réticulation
$\Gamma^i(x), \Gamma^i(s)$	Réactivité intrinsèque d'une unité de répétition i pour la réticulation et la scission
N_A	nombre d'Avogadro
$\overline{M}_n, \overline{M}_w$	masses moyennes en nombre et en poids
$\overline{DP}_n, \overline{DP}_w$	Degrés de polymérisation moyens en nombre et en poids
E_d, E_c	Energie de scission (resp. de création de pont de réticulation)

20 Bibliographie

Ouvrages de référence :

- A. Charlesby. « Atomic Radiation and Polymers », Pergamon Press Ltd., Oxford UK, 1960
- A.J. Swallow. « Radiation chemistry. An introduction », Longman Group Ed., 1973
- Chapiro A., « Radiation Chemistry of Polymeric Systems », Wiley-Interscience, New York, 1962
- The Radiation Chemistry Of Macromolecules (Vol. 1 et 2), M. Dole Ed., Academic Press Inc., New York N.Y., 1972
- McGuinness V., « Crosslinking with Radiation » in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2nd Ed., 1985
- J.P. Fouassier, J.F. Rabek Ed., « Radiation Curing in Polymer Science and Technology », Vol. 1-4, Elsevier Applied Science, 1993

Références

- 1 Chapiro A., (Radiation Chemistry of Polymeric Systems), Wiley-Interscience, New York, 1962 (chap. sur la polymérisation)
- 2 A.J. Swallow (Radiation chemistry. An introduction. Longman Group Ed.), 1973
- 3 Pacansky J., J. Radiation Curing, 1983, 4 - 19
- 4 Sangter, David E. Early events in high-energy irradiation of polymers, (A.C.S. Symp. Ser. 381, Reichmanis, E et O'Donnell J.H., Eds, Am. Chem. Soc., Washington D.C.), 1989
- 5 Partridge R.H., in ref. 9, 25 - 54
- 6 Mehnert R., Knolle W., Radtech Europe'93 Conf. Proc., 1993, 415 - 429
- 7 J.P. Fouassier, J.F. Rabek Ed., (Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol 1-4), Elsevier Applied Science, 1993
- 8 Kabanov V.Y., Aliev R.E., Kudryavtsev V.N., Radiat. Phys. Chem., 1991, 37, (2), 175 - 192
- 9 The Radiation Chemistry Of Macromolecules (Vol. 1), M. Dole Ed., Academic Press Inc., New York N.Y., 1972
- 10 The Radiation Chemistry Of Macromolecules (Vol. 2), M. Dole Ed., Academic Press Inc., New York N.Y., 1973
- 11 Higashimura T., Tang B.-Z., Masuda T., Yamaoka H., Matsuyama T., Polym. J., 1985, 17, (2), 393 - 398
- 12 Carlsson D.J., (Atmospheric Oxidation and Antioxidants), Scott G., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1993, Chap. 11, 495 - 530
- 13 Tsuda M., Oikawa S., J. Polym. Sci., Part A., 1978, 17, 3759 - 3773

- 14 Charlesby A., *Radiat. Phys. Chem.*, 1977, 10, (3), 177 - 181
- 15 Alberino L.M., Graessley W.W., *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, (12), 4229 - 4235
- 16 Garrett R.W., Hill D.J.T., Le T.T., Milne K.A., O'Donnell J.H., Perera S.M.C., Pomery P.J., *A.C.S. Symp. Ser.*, Vol. 415, 1991, 146 - 155
- 17 Busfield W.K., O'Donnell J.H., Smith C.A., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1982, A17, (8), 1263 - 1272
- 18 Chen C., Pittman C.U., Helbert J.N., *J. Polym. Sci., Part A*, 1980, 18, 169 - 178
- 19 Shultz A.R., Bovey F.A., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 485 - 494
- 20 Reichmanis E., Thompson L.F., *Chem. rev.*, 1989, 89, 1273 - 1289
- 23 David C., Fuld D., Geuskens G., *Makromol. Chem.*, 1979, 132, 269
- 24 Yoshida H., Ichikawa T., *Adv. Polym. Sci.*, 1993, 105, 3 - 36
- 25 Yoshida H., Ichikawa T., *J. Polym. Sci., Part A*, 1990, 28, 1185 - 1196
- 26 Ichikawa T., Oyama K., Kondoh T., Yoshida H., *J. Polym. Sci., Part A*, 1994, 32, 2487 - 2492
- 27 ThomINETTE F., Verdu J., *Polym. Prep.*, 1994, 35, (2), 971 - 972
- 28 WüDRICH K., *J. Polym. Sci.*, 1973, 11, 1293 - 1300
- 29 Sharma, V.K., Pethrick R.A., Affrossman S., *Polymer*, 1982, 28, 1732
- 30 Shultz A.R., *J. Polym. sci.*, 1959, 35, 369 - 380
- 31 Shultz A.R., Roth P.I., Rathmann G.B., *J. Polym. Sci.*, 1956, 22, 495 - 507
- 32 Lai J.H., Helbert J.H., *Macromol.*, 1978, 11, (3), 617 - 619
- 33 Graham R.K., *J. Polym. Sci.*, 1959, 37, 441 - 444
- 34 Dong L., Hill D.J.T., O'Donnell J.H., Pomery P.J., Hatada K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 589 - 597
- 35 Graham R.K., *J. Polym. Sci.*, 1959, 38, 209
- 36 Kakuchi M., Sugawara S., Murase K., Matsuyama K., *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124, (10), 1648 - 1651
- 37 Helbert J.N., Caplan P.J., Poindexter E.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 797 - 807
- 38 Helbert J.N., Chen C., Pittman C.U. Jr., Hagnauer G.L., *Macromol.*, 1978, 11, (6), 1104 - 1109
- 39 Imamura S., *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, (9), 1628 - 1630
- 40 Shu J., Lee W., Venable L., Varnell G., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, (17), 980 - 982
- 41 Willson G.C., Ito H., Miller D.C., Tessier T.G., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, (18), 1000 - 1003
- 42 Pittman C.U. Jr., Chen C., Ueda, M., Helbert J.N., Kwiatkowski J.H., *J. Polym. Sci., Part A*, 1980, 18, 3413 - 3425
- 43 Tan Z.C.H., Petropoulos C.C., Rauner F.J., *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1981, 19, 1348 ;
Tan Z.C.H., Georgia S.S., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 17, 963 - 967
- 44 Sharma V.K., Affrossman S., Pethrick R.A., *Polymer*, 1984, 25, 1090 - 1092

- 45 Gazard M., Dubois J.C., Eranian A., Soc. Plast. Eng. Regional Techn. Conf. Photopolymers, Ellenville, 1976
- 46 Vincent D. McGuinness (Encycl. Polym. Sci. Technol. 2nd Ed.), Crosslinking with radiation, Vol 4, 432
- 47 Potts J.E., Purcell C.L., Clinard O.J., (Irradiation of Polymers), A.C.S. Symp. Ser. n°??, 1967, 71 - 78
- 48 Ekman K.B., Näsman J.H., Sjöström H., J. Appl. Poly. Sci., 1993, 48, 167 - 179
- 49 Hay A.S., Bolon D.A., Leimer K.R., Clark R.F., Polym. Lett., 1970, 8, 97 - 99
- 50 Flory P.J., (Principles of Polymer Chemistry), Cornell University Press Ed., Ithaca, N.Y., 1953
- 51 Takahashi K., Yoneyama S., Sanui K., Ogata N., Polym. Eng. Sci., 1986, 26, (10), 653 - 657
- 52 Ziff, R.M., McGrady E.D., Macromol., 1986, 19, 2513
- 53 Gloor P.E., Tang Y., Kostanska A.E., Hamielec A.E., Polymer, 1994, 35, (5), 1012 - 1030
- 54 Tobita H., J. Polym. Sci., Part B, 1995, 33, 1191 - 1202
- 55 Saito O. In ref. 9, 223 - 261
- 56 Suwanda D., Lew R., Balke S.T., J. Appl. Polym. Sci., 1988, 35, 1019 - 1033
- 57 Lew R., Cheung P., Balke S.T., ACS Symp. Ser., 1989, 404, 98
- 58 Peebles L.H., (Molecular Weight Distribution in Polymers), Interscience Publishers, New York, 1971
- 59 L.H. Tung, J. Polym. Sci., 20, 495, 1956
- 60 H. Wesslau, Makomol. Chem. 20, 111, 1956
- 61 Saito, O., J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, (198), 1451 - 1465
- 62 Kimura T., J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 1884
- 63 O'Donnell J.H., Rahman N.P., Smith C.A., Winzor D.J., Macromol., 1979, 12, (1), 113 - 119
- 63 J.H. O'Donnell et al., Macromol., 12(1), 113-119, 1979
- 64 Amemiya A., J. Phys. Soc. Japan, 1967, 23, 1394 - 1402
- 65 Kimura T., J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, 777
- 66 Kells D.I.C., Guillet J.E., J. Polym. Sci., Part A, 1968, 6, 595 - 601
- 69 Inokuti M., J. Chem. Phys., 1963, 38, 2999
- 70 Kang H.Y., Saito O., Dole M., J. Polym. Sci., Part C, 1968, 25, 123 - 130
- 71 Amemiya A., J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, (8), 1245 - 1255
- 72 Inokuti M., J. Chem. Phys., 1960, 33, (6), 1607 - 1615
- 73 Charlesby A., Pinner S.H., Proc. Roy. Soc., 1959, A249, 367
- 74 Turgis J.D., Rapport Interne n°3, 1994, 8-9
- 75 J.-C. Brosse, J.-M. Gauthier, J.-C. Lenain, Makromol. Chem., 1983, 184, 505 - 517

- 76 Brandrup J., Immergut E.H., (Polymer Handbook, 4th Edition), Wiley Interscience, New York, 1991
- 77 Leemhorst J.G., Miller A. Ed., Radiat. Phys. Chem., 1990, 35, (1-3)
- 80 Stenson P.H., Radtech Conf. Proc., 1992, 2, 697 - 702
- 81 Dobler F., Holl Y., TRIP, 1996, 4, (5), 145 - 151
- 82 Otera J., Chem. Rev., 1993, 93, 1449 - 1470
- 83 Sridharan R.; Mathai I.M., J. Scient. Ind. Res., 1974, 33, 178 - 187
- 84 (a) Keller J.B., J. Chem. Phys., 1962, 37, 2584 et 1963, 38, 325; (b) Szymanski R., Makromol. Chem. Theory Simul., 1992, 1, (3), 149
- 85 Rehberg C.E.; Fisher C.H., J. Org. Chem., 1947, 12, 226 - 231
- 86 Ndong Mebah J.M., Schies C., Wilhelm J.C., Schneider M., Mieloszynski J.L., Paquer D., Sulfur Lett., 1994, 17, (5), 251 - 256
- 87 Kunz H., Waldmann H., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1983, 22, 62
- 88 Waldmann H., Kunz H., J. Org. Chem., 1988, 53, 4172 -
- 89 Said A., Chimia, 1974, 28, 234 - 235
- 90 Barr D.A., Grigg R., Sridharan V., Tetrahedron Lett., 1989, 30, 4727 - 4730
- 91 Seebach et al., (a) Synthesis, 1982, 138 - 141; (b) Dans Modern Synthetic Methods (Schefford R. Ed.), 1983, 3, 217; (c) Org. Synth. 1987, 65, 230 - 235
- 92 Hubert-Ptalzgraph L.G., Appl. Organomet. Chem., 1992, 6, 627
- 93 Marsi M., Inorg. Chem., 1988, 27, 3067
- 94 Seebach D.; Schnurrenberger P.; Züger M.F., Helv. Chem. Acta, 1982, 65, 1197 - 1201
- 95 Seebach D.; Züger M., Helv. Chem. Acta, 1982, 65, 495 - 503
- 96 Pellegatta, J.L., (Thèse de doctorat), Université de Toulouse, France, 1993, 124 pp
- 97 Blandy C.; Pellegatta J.L.; Gilot B., J. Catal., 1994, 150, 150 - 154
- 98 Davies A.G., Kleinschmidt D.C., Palan P.R., Vasishta J.C., J. Chem. Soc., 1971, 3972
- 99 Bradley R.C., Mehrotra W., Wardlaw W., J. Chem. Soc. (London), 1952, 2027
- 100 Hamaide T.; Spitz R., Lettre des Sciences Chimiques (CNRS), 1996, 57, 21 - 25
- 101 Haken J.K., J. Appl. Chem., 1967, 18, (1), 17 - 19
- 102 Roelofsen D.P., De Graaf J.W.M., Hagendoorn J.A., Vershoor H.M., Van Bekkum H., Recueil, 1970, 89, 193 - 210
- 103 Woodard S.S.; Finn M.G.; Sharpless K.B., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 106
- 104 Haken J.K., Publisher : (Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J.), 1967, 95 pp.
- 105 Rekasheva A.F., Russ. Chem. Rev. 1968, 37, 1009
- 106 Pereyre M., Colin G., Delvigne J.-P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 262 - 263
- 107 Rehberg C.E., Fischer C.H., J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1203 et 1723
- 108 Harwood J., Ang. Makrom. Chem., 1968, 4/5, 279 - 309

- 109 Hoffstadt F.H., M.S. Thesis, University of Akron 1966; Bauer R.G., Harwood H.J., Ritchey W.M., Polym. Prep., 1966, 7, (2), 973 - 979
- 110 Jeng J.H., Frank C.W., Adv. Polym. Blends Alloys Technol., 1989, 2, 81 - 99
- 111 Twaik M.A., Tahan M., Zilkha A., J. Polym. Sci. Part A-1, 1969, 7, (9), 2469 - 2480
- 112 Thierry A., Skoulios. A, Makromol. Chem. 1970, 177, 319 - 335
- 113 Wesslen B., Wesslen K.B., J. Polym. Sci. Polym Chem., 1989, 27, 3915 - 3926
- 114 Lambla M., Hu G.-H., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1995, 33, 97 - 107
- 115 Cassagnau P., Bert M., Verney V., Michel A., Polymer, 1993, 34, (1), 124 - 131
- 116 Shimokawa Y., Miyama H., Kobunshi Ronbunshu, 1979, 36, (6), 415 - 418
- 117 Ishidoya, M., Mashita M., Furuishi Y., JP 04 98,009, 1992, 7 pp
- 118 Lambla M., Hu G.-H., Polymer, 1994, 35, (14), 3082 - 3090
- 119 Lambla M., Hu G.-H., Makromol. Chem., 1993, 194, 665 - 675
- 120 Aerds A.M., German A.L., van der Velden G.P.M., Magn. Res. Chem., 32, (HS), S80-S88
- 121 Lovell P.A., Shah T.H., Heatley F., Polym. Comm., 1991, 32, (4), 98-103
- 21 Kine Benjamin B.; Novak Ronald W., (Encycl. Polym. Sci. Technol. 2nd Ed.), Acrylic and methacrylic ester polymers, 1985, 1, 234
- 22 Couchman P.R., Polym. Eng. Sci., 1984, 24, 135 - 143
- 122 Novembre A., Bowmer T.N., A.C.S. Symp. Ser. n°280, 1984, 241 - 254



Résumé

Cette étude a pour objectif la détermination de la réactivité de (co)polymères acryliques et méthacryliques sous faisceau d'électrons (EB). Pour ce faire, différentes familles de (co)polymères acryliques ont été synthétisées. Leur irradiation, sous forme de films minces, a été conduite sous atmosphère inerte grâce à un accélérateur d'électrons à cathode linéaire disponible au laboratoire.

Par copolymérisation radicalaire en solution, nous avons donc produit des copolymères méthacrylate de méthyle - acrylate de butyle (MAM-ABu) de composition variable. Dans ces synthèses, la masse moléculaire a été contrôlée par ajustement de la quantité d'amorceur. Par ailleurs, une réaction de transestérification d'alcools fonctionnels sur un poly(acrylate de butyle), catalysée par le titanate de tétraisopropyle, a été mise au point et utilisée pour produire des copolymères acryliques, de composition variable et possédant tous la même longueur moyenne de chaîne. La réaction permet d'introduire dans les polyacrylates des fonctions pendantes de type alkyle, aryle, oléfinique, allylique, propargylique, (thio)éther et halogénure d'alkyle.

L'évolution des distributions de masses moléculaires lors de l'irradiation a été suivie qualitativement par GPC. Les variations avec la composition des valeurs G de scission et de réticulation de ces différentes familles de copolymères ont été déterminées par mesures de fractions de gel, traitées par le modèle de Charlesby-Pinner. Nous avons ainsi pu définir et déterminer la réactivité intrinsèque de réticulation $\Gamma(x)$ et de scission $\Gamma(s)$ de diverses unités acryliques fonctionnelles vis-à-vis des rayonnements ionisants.

Ces études ont notamment mis en avant la grande réactivité de fonctions telles que les halogénures et les thioéthers, qui confèrent aux polymères acryliques une grande sensibilité aux EB.

Des fonctions pendantes parmi les plus réactives ont été introduites dans des latex acryliques par copolymérisation radicalaire en émulsion. Des accroissements de sensibilité aux EB comparables à ceux observés avec les copolymères modèles y ont alors été mis en évidence.