

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

par

Gaston-Roger M'BON

Ingénieur I.T.R.

SYNTHESE DES POLYMERES PHOTORETICULABLES BASIQUES ET LEURS APPLICATIONS TEXTILES

Soutenue le 23 juillet 1982 devant la Commission d'examen

Membres du Jury :	M.	E. MARECHAL	Président
	MM.	A. LABLACHE-COMBIER	Rapporteur
		C. LOUCHEUX	Rapporteur
	M.	C. MAZINGUE	Examinateur
	Mme	C. ROUCOUX	Membre Invité

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire. riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie Inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Messieurs les Professeurs A. LABLACHE-COMBIER et C. LOUCHEUX.

Je les remercie de l'intérêt particulier qu'ils ont manifesté pour voir mener à bien ce travail. Leurs conseils m'ont été d'un grand apport. Qu'ils acceptent ici, l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie Monsieur E. MARECHEL, Professeur à l'Université de Paris VI qui a bien voulu honorer de sa présence en assistant à la soutenance de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à :

Monsieur G. MAZINGUE, Directeur de l'INSTITUT TEXTILE DE FRANCE (ITF section Nord) qui a bien voulu m'accepter dans les laboratoires de son Etablissement pour l'accomplissement de la dernière partie de ce travail. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

MM. G. ROOS, J. VOREUX du Laboratoire de Teinture de l'ITF.

G. POITIER du Laboratoire d'Expertise Textile de l'ITF

dont la sympathique collaboration a contribué à la réalisation de la dernière partie de cette étude.

Je tiens à remercier Madame Colette ROUCOUX qui m'a initié à la Recherche et donné de l'impulsion pour la réussite de ce travail.

Que Mesdames Yvonne TREHOUT, Micheline MASURE et Mademoiselle Chantal HUYGHE qui ont fait preuve de bonne volonté en réalisant avec soin et minutie la dactylographie de cet abondant travail, ainsi que Madame SAINLEGER qui a effectué l'impression de ce mémoire, en soient très sincèrement remerciées.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A la mémoire de mon Oncle paternel
François Mongo Yahounda

A la mémoire de ma Tante
N 'Guelele Anvoulou

A ma Mère et à ma Tante maternelle Emilie Mondako

A mes Frères et Soeurs

A mes cousins et cousines

A mes amis

A T. ALAOME MALOMA

*En souvenir de nos années passées
ensemble, en France.*

A Brigitte, Thérèse, Nelly,

*Ce travail a été réalisé grâce à ton réconfort
moral et à ton aimable et bienveillante compagnie.*

*Que le jour de sa soutenance, le Vendredi 23 Juillet
(1982) de la Sainte Brigitte, soit choisi en souvenir
de ton nom et en témoignage de ma profonde affection.*

A Mélanie,

Je dédie ici tout mon amour.

GLOSSAIRE

AC	Acide cinnamique ou chlorure de l'acide cinnamique
ACDA	Acide cinnamylidène acétique, chlorure ou ester bromé de l'acide cinnamylidène
ACDDA	Acide cyanocinnamylidène acétique, chlorure ou ester bromé de l'acide cyanocinnamylidène acétique
DMAEMA	Diméthylaminoéthyle méthacrylate
MMA	Méthacrylate de méthyle
4-VP	Vinyle - 4 - pyridine
MMA/4-VP	Copolymère méthacrylate de méthyle - vinyle-4-pyridine
MMA/4-VPQ	Copolymère MMA/4-VP quaternisé
MMA/DMAEMA	Copolymère méthacrylate de méthyle) diméthylamine-éthyle méthacrylate
MMA/DMAEMAQ	Copolymère MMA/DMAEMA quaternisé
NVA	N-vinylacétamide (monomère)
PVAM	Poly (N-vinylacétamide)
PVAm	Polyvinylamine
PVAm-AC	Polyvinylamine modifiée par le chlorure de l'acide cinnamique
PVAm-ACDA	Polyvinylamine modifiée par le chlorure de l'acide cinnamylidène acétique
PVAm-ACDDA	Polyvinylamine modifiée par le chlorure de l'acide cyanocinnamylidène
NF	Norme Française
Nm	Numéro métrique

P L A N

	pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : CHAPITRE I	17
Synthèse des polymères à motifs aza-aromatiques et aminoalkylés (MMA/4VP et MMA/DMAEMA)	
1.6 Synthèse de la polyvinylamine	
CHAPITRE II	48
Synthèse des réactifs photosensibles	
CHAPITRE III	62
Synthèse des polymères photosensibles	
DEUXIEME PARTIE : ETUDE PHOTOCHIMIQUE DES POLYMERES PREPARES	85
CHAPITRE I	86
Techniques expérimentales	
CHAPITRE II	91
Méthodes d'études photochimiques	
CHAPITRE III	98
Mesure de la photosensibilité	
CHAPITRE IV	105
Etude de l'influence des photosensibilisateurs d'état triplet sur la photosensibilité des polymères	
CHAPITRE V	121
Sensitométrie	
CHAPITRE VI	125
Etude spectroscopique	
CONCLUSION GENERALE SUR L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE	148

	pages
TROISIEME PARTIE : APPLICATION EN TEINTURE DES PHOTOPOLYMERES PREPARES	153
CHAPITRE I Choix des matériaux	154
CHAPITRE II Tests de solidités des teintures	162
DISCUSSION	167
CONCLUSION	169

E R R A T A

I - Dosage des amines quaternisées dans les polymères MMA/DMAEMAQ (1)

1° En milieu acétonitrile , avec l'acétate de Hg comme catalyseur et HClO_4 comme titrant .

→ Amines + Amines quaternaires .

2° En milieu acétonitrile sans acétate de Hg

→ Amines seules

3° ① - ② → Amines quaternaires .

II - Le polymère MMA/DMAEMAQ() ACDA devient

MMA/DMAEMAQ(20,78%) ACDA (1)

avec N^+ = 2,53% (1)

Référence

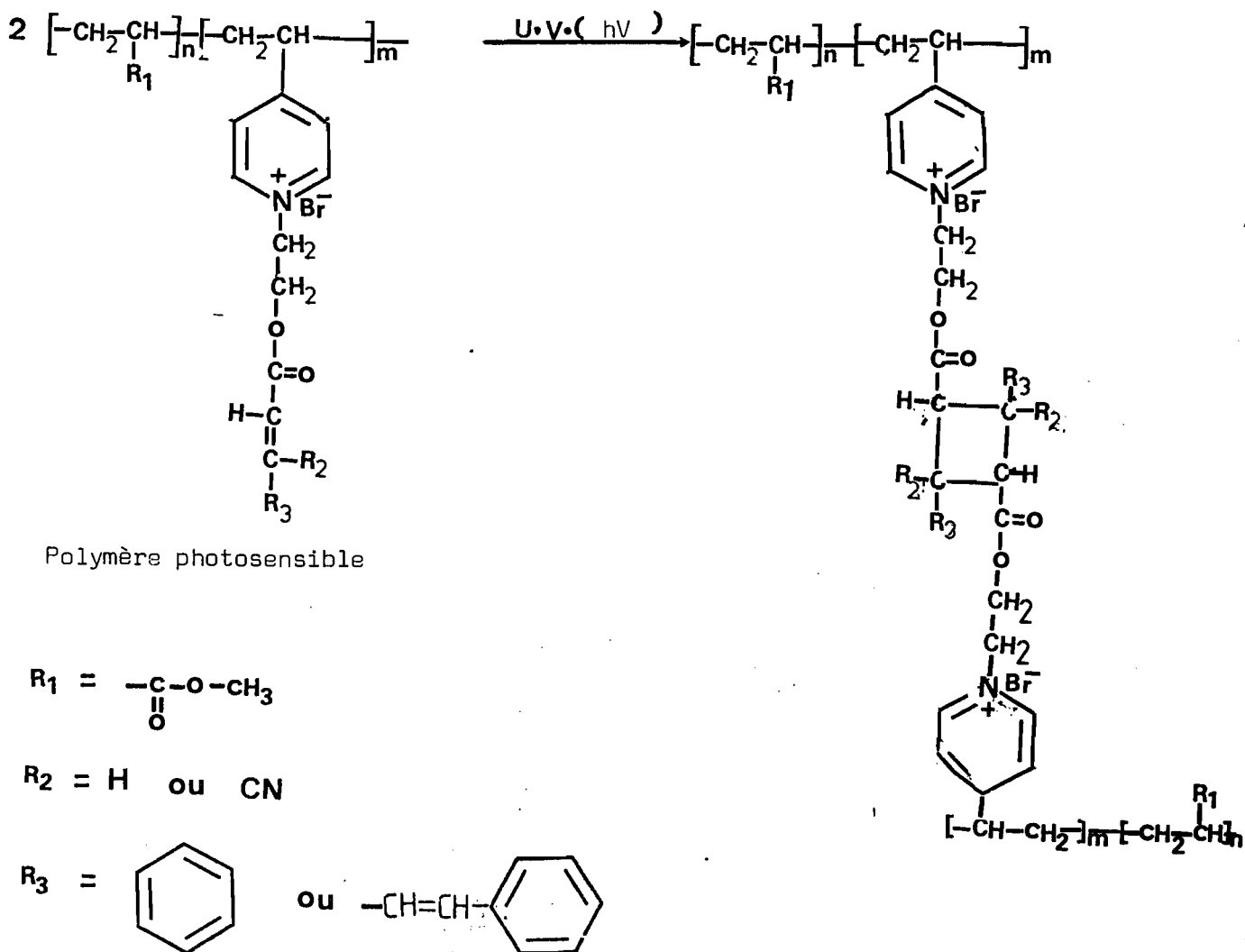
(1) : Par le Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.R.M.) de Strasbourg .

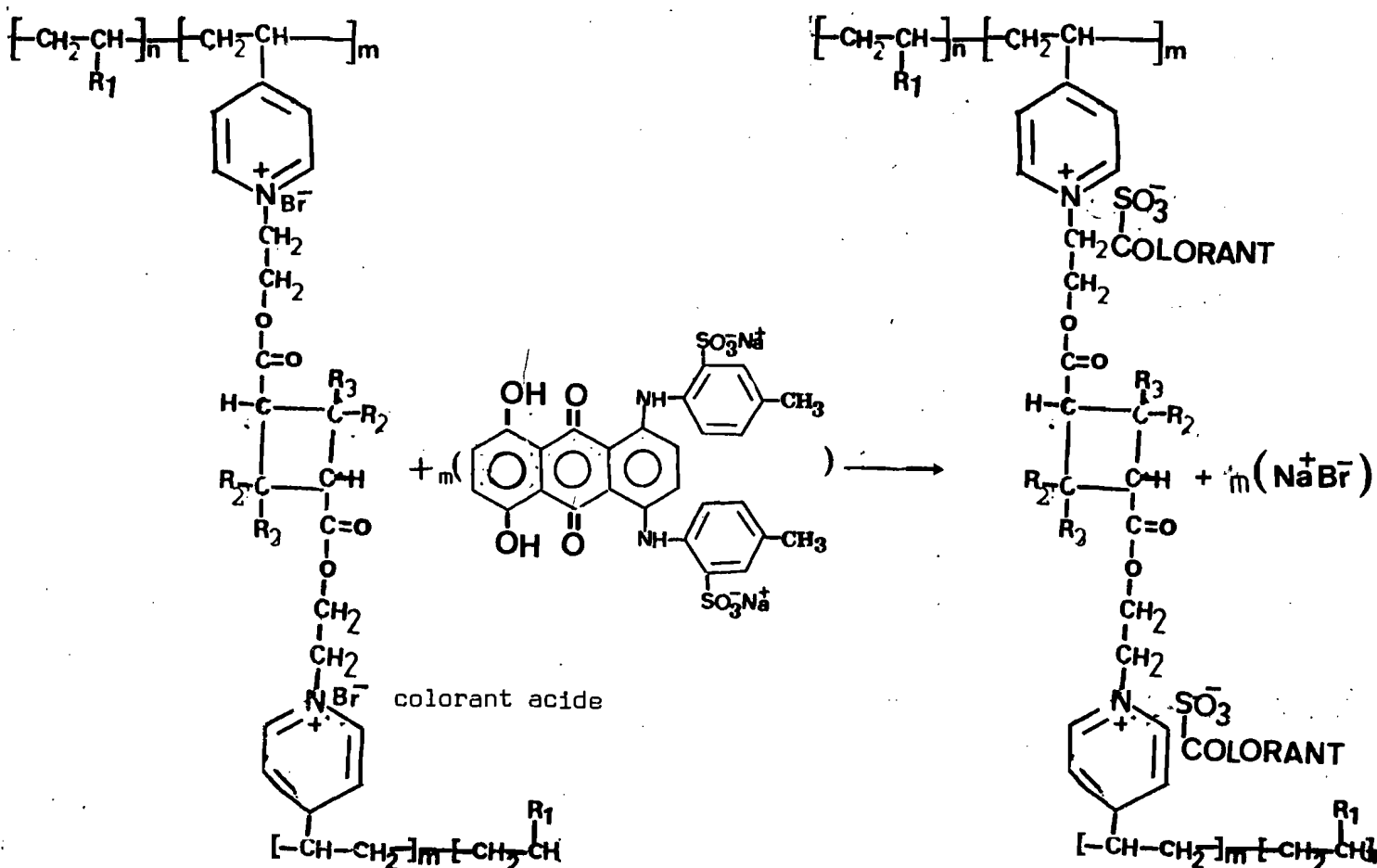
- INTRODUCTION -

Ce travail consiste en l'étude des polymères qui, entre autres applications dont nous parlerons dans la suite, seront susceptibles de fixer des colorants.

Nous synthétiserons les polymères photoréticulables qui vont venir se fixer sur des fibres textiles pour en modifier les propriétés tinctoriales. Du fait que ces polymères porteront les groupes aminés quaternaires ou des ions ammoniums, il sera alors aisé de les déposer sur textile, d'irradier ce dernier à la lumière ultra-violette à travers un système de cache ; le développement dans un solvant dissoudra les parties du polymère non irradiées et fera apparaître une image latente, laquelle ^{*}teinte par les colorants anioniques (colorants acides, directs, réactifs et métallifères, les neutrichromes par exemple).

* sera





Cette technique devrait nous permettre d'envisager la réalisation directe des teintures et, suivant la gravure du système de cache utilisé pour l'irradiation, d'obtenir des "motifs" donnant les mêmes effets que l'impression textile ou les "tissés teints" classiques.

L'étude vise donc l'application du rayonnement ultra-violet dans le domaine textile. Bien que de technologie onéreuse, le rayonnement ultra-violet permet aujourd'hui son implantation, à cause de l'augmentation sans cesse de l'énergie traditionnelle. De plus, l'irradiation de grandes surfaces est relativement simple à mettre en oeuvre.

Mais avant d'aborder la question proprement dite, nous allons faire un bref tour d'horizon bibliographique de ce que sont la photochimie et ses principales applications industrielles. Munis de ces renseignements, nous aborderons en second lieu l'aspect synthétique de nos polymères, leur étude physico-chimique ou photochimique, et enfin, leurs applications en teinture.

D'ores et déjà, nous savons que toutes les applications de la photochimie reposent sur les différentes possibilités d'utilisation de la lumière. Elles conduisent à définir deux types principaux de systèmes (système de plaques négatives et système de plaques positives) incluant chacun un certain nombre de photoréactions schématisées par la figure 1 (1, 2).

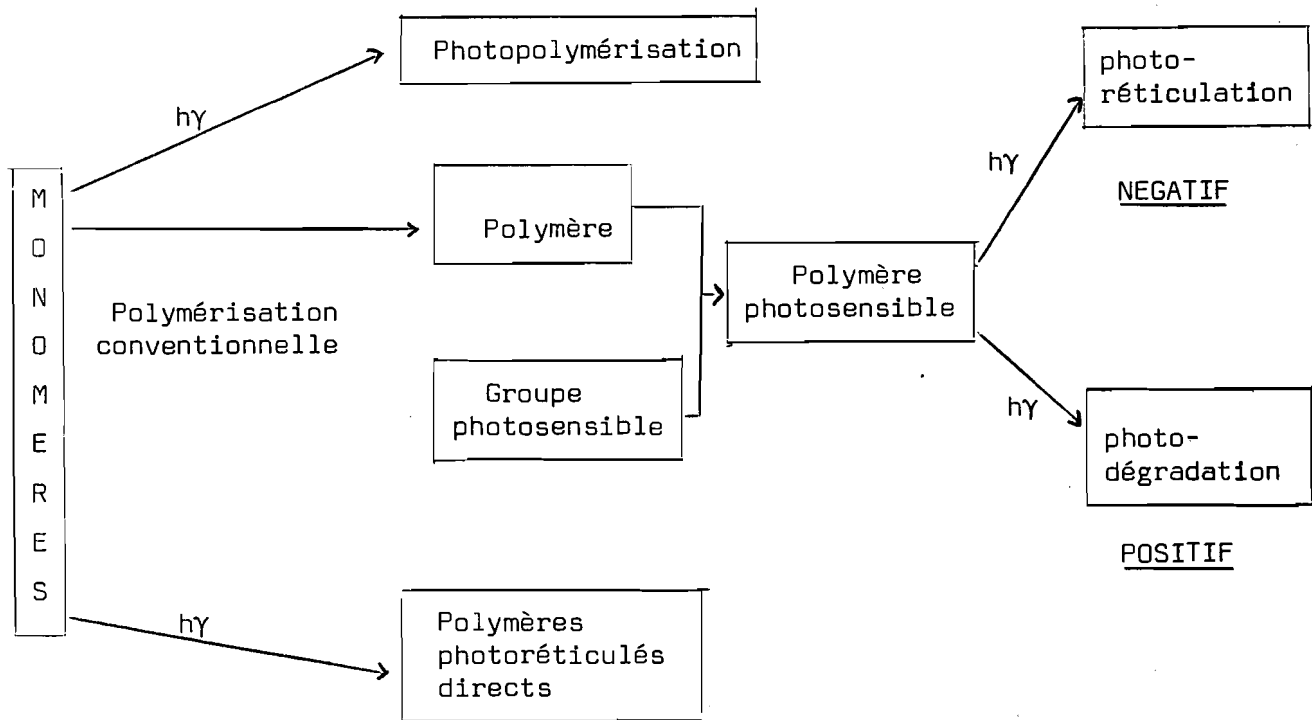


Figure 1 : schéma des systèmes de plaques négatives et positives et des photoréactions qui les impliquent.

Le principe du système de plaques négatives consiste à déposer sur un support inerte (papier, plaque métallique, film...) une couche photosensible. Ensuite, à l'aide d'une source optique, l'image est projetée sur cette couche où un cache est interposé sur le faisceau optique.

Les propriétés physiques des parties irradiées sont modifiées; elles deviennent insolubles dans les solvants organiques usuels, les acides concentrés ou dilués, infusibles, résistantes aux frottements.

A l'opposé de ce système, celui de plaques positives est basé principalement sur la dissolution des parties irradiées dont la fonctionnalité aura changé au cours de l'irradiation (passage de la structure lipophile du polymère à la structure lipophile).

Nous pouvons schématiser ces deux types de système par la figure 2 suivante :

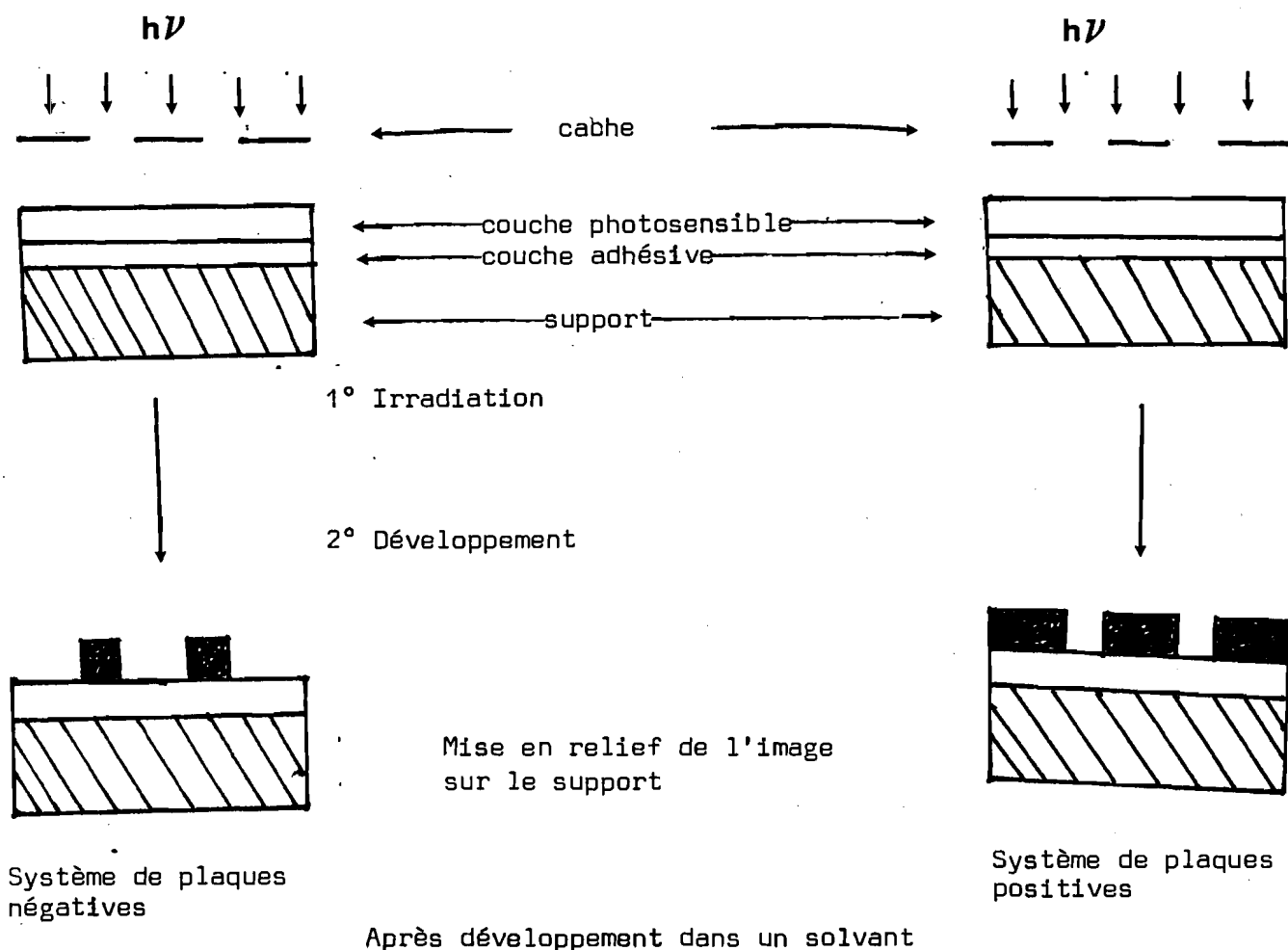
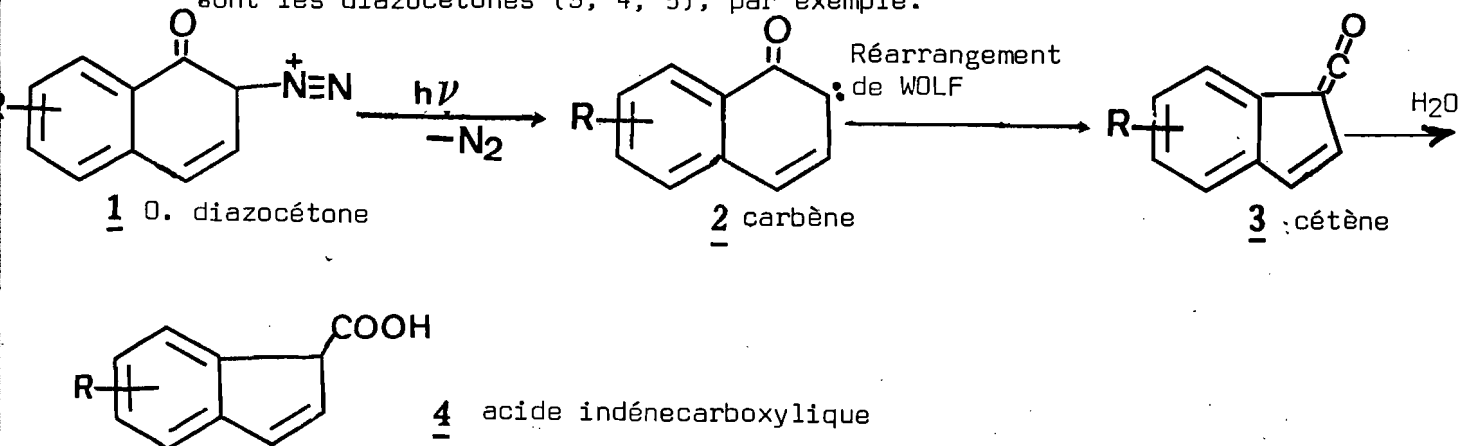


Figure 2 : schéma d'opération des systèmes de plaques négatives et positives.

Le système de plaques positives met en jeu les photoréactions du type représenté en figure 1, dont, rappelons-les :

- les photodégradations : les photodégradations se définissent comme étant des réactions radicalaires (exemple type Norrish I et II) conduisant à des coupures de chaînes. Elles sont particulièrement aisées avec des polymères qui comportent un carbone quaternaire encombré. C'est le cas en série méthacrylique par exemple. Cependant, les longueurs d'ondes utilisées sont souvent plus courtes que l'U.V. ordinaire de la photochimie, rayons X mous par exemple.

- les photomodifications : on appelle ainsi des réactions de réarrangement ou de fragmentation qui affectent la fonctionnalité du polymère. Les groupes photosensibles impliquant ce type de photoréaction sont les diazocétone (3, 4, 5), par exemple:



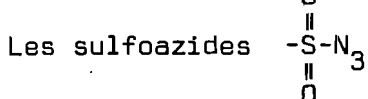
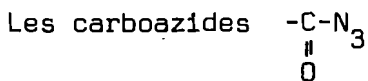
Les principales réactions conduisant au système de type plaques négatives sont des photopolymérisations et les photoréticulations (Figure 1) :

. Les premières se définissent comme étant des polymérisations photo-initiées. Elles regroupent les polymérisations radicalaires et ioniques des monomères bi ou plurifonctionnels et donnent lieu à des polymères hautement réticulés (5, 6, 7).

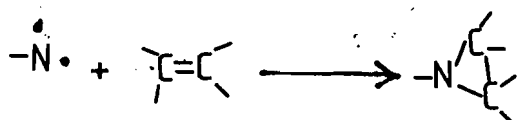
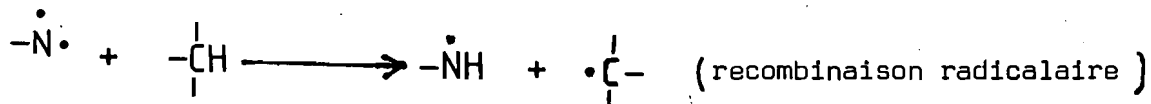
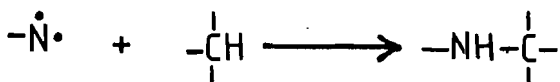
. Les secondes sont des photoréactions conduisant à des pontages entre chaînes macromoléculaires. Les photoréticulations comptent parmi les principales réactions utilisées pour opérer par système de plaques négatives et sont d'un intérêt économique considérable. Leurs applications sont nombreuses et couvrent des domaines divers : reprographie, circuits intégrés et imprimés, gravure chimique, enrobage des fils, offset, sérigraphie, vernissage du bois, cristallisabilité différentielle, transfert thermique différentiel, impression textile (1 à 9)...

Nous citerons, de façon non exhaustive, quelques groupes photosensibles qui, attachés à une chaîne macromoléculaire conduisent à des polymères photoréticulables en réagissant soit par formation de radicaux libres ou radicaux-anions, soit par formation de cyclodimères (2 + 2). Ce sont :

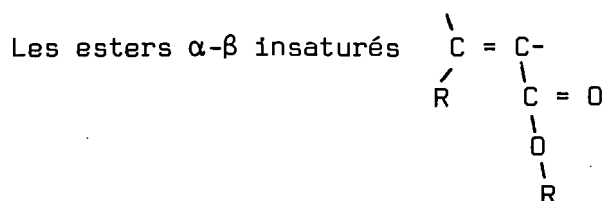
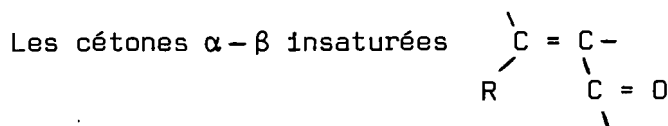
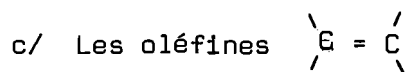
a/ Les azides $-N_3$



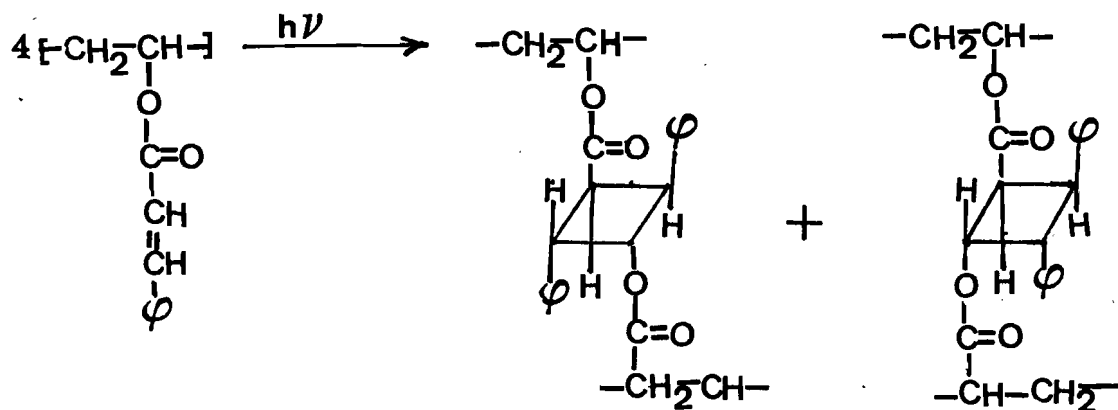
Ces composés réagissent par mécanisme radicalaire. Leur photolyse donne lieu à des photoréactions par formation de nitrènes extrêmement réactifs (3, 4, 5, 9) :



b/ Les amines N-oxides, qui libèrent sous ultra-violet de l'oxygène radical-anion (O_2^-) capable de réticuler le polymère, sont étudiées dans notre laboratoire et ont fait l'objet de nombreuses publications (10 à 15).



Les dérivés apparentés à ces trois derniers groupes sont ceux de l'acide cinnamique dont le mécanisme de photoréticulation est généralement basé sur la formation des isomères cyclobutaniques, produits de la photocyclo-dimérisation (2 + 2) (16, 17, 18, 19).



Polyvinylcinnamate

isomère truxillique

isomère truxinique

Les dérivés cinnamiques constituent la majeure partie des produits utilisés pour les applications photochimiques par système de plaques négatives.

Nous nous y sommes intéressés et les groupements photosensibles insérés dans nos polymères sont essentiellement constitués par eux.

Les chaînes macromoléculaires ont été obtenues par voie conventionnelle telle que la copolymérisation ou l'homopolymérisation radicalaire.

Nos dérivés α - β insaturés, notamment l'ester de l'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCDA) et le chlorure de l'acide cinnamylidène acétique (ACDA) ont été synthétisés par addition d'une double liaison supplémentaire à l'aldéhyde cinnamique.

Leur application sur support textile a été faite évidemment par système de plaque négative ou gravure chimique et leur photosensibilité prouvée avec succès.

Si la photosensibilité et la teignabilité de nos polymères sur textile ont ainsi été prouvées de façon acceptable, le problème de la "solidité" des teintures obtenues est fondamental.

P R E M I E R E P A R T I E

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons synthétisé, dans un premier temps des copolymères basiques dont un des motifs portera une amine tertiaire. C'est le cas notamment des copolymères méthacrylate de méthyle/vinyle -4- pyridine (MMA/4-VP) et méthacrylate de méthyle/diméthylamino-éthyl-méthacrylate (MMA/DMAEMA)

Le choix de MMA comme comonomère relève de deux critères :

1°) Il permettra de ne pas modifier l'aspect physique du tissu et d'éviter des problèmes "d'effet carton", de "toucher nerveux". On sait entre autres raisons que le MMA est utilisé dans les fibres de polyacrylonitrile (crylor, acrybel, crilenka) (20) pour des considérations de souplesse ;

2°) Des études ont été faites et ont prouvé que le MMA influe sur la photosensibilité lorsqu'il copolymérise avec un autre monomère. Sa présence augmente en effet la photosensibilité du groupe cinnamique ou dérivé, porté par le polymère (21).

Quant aux motifs 4-VP et DMAEMA, nous les avons préférés pour des raisons fonctionnelles d'une part (ils seront quaternisés et porteurs du groupement photosensible) et, d'autre part, pour des raisons de basicité. Le tableau 1 suivant montre l'ordre de basicité de ces deux composés et il s'avère (22) que la 4-VP est la plus basique de la série des vinylpyridine et le DMAEMA le second dans la série des aminoalkylméthacrylates.

Tableau 1

pkb de la 4-VP et du DMAEMA

Produits (monomères)	pkb	Références
4-VP	4,92	(23, 24)
DMAEMA	6,06	(25)

A cause de cette propriété chimique, les poly (4-VP) et les poly (DMAEMA) ou dérivés ont fait l'objet de nombreux dépôts de brevets pendant les deux dernières décennies. Le vinyle-4-pyridine et le diméthylaminoéthyle-méthacrylate sont en effet utilisés industriellement comme matières premières pour la fabrication des fibres textiles. La quaternisation de l'azote tertiaire confère aux fibres de l'affinité tinctoriale pour les colorants anioniques (25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32,33, 34). Déposés sous forme de film à la surface d'un support textile, ils servent d'apprêts antistatiques (35, 36, 37, 38, 39, 40).

Nous basant toujours sur les considérations de basicité, nous avons été amenés à synthétiser dans un second temps la polyvinylamine. Ce polymère linéaire de $pK_b = 9,4$ (41) est aussi utilisé que le poly (4-VP) et le poly (DMAEMA) dont le $pK_b = 6,9$ (42).

La polyvinylamine est également utilisée dans l'industrie des fibres textiles pour des raisons précédemment évoquées (43, 44, 45, 46, 47). Elle présente l'avantage de disposer des amines primaires libres dont la protonisation en milieu acide lors de la teinture ou impression permettra la fixation des colorants anioniques.

Ainsi, la préparation des polymères photoréticulables comportant des groupements cinnamiques ou dérivés comprend 4 étapes :

- 1° - la synthèse de deux séries de copolymères dont :
 - . 1 copolymère à motif aza-aromatique
 - . 3 copolymères à motif aminoalkylé
- 2° - la synthèse de la polyvinylamine
- 3° - la synthèse des réactifs photosensibles
- 4° - la synthèse des polymères photoréticulables proprement dits soit par réaction de quaternisation du réactif photosensible sur l'azote tertiaire de la première série des polymères, soit par simple addition chimique de ce réactif sur l'amine primaire de la polyvinylamine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) : J.L.R. WILLIAMS, S.Y. FARID, J.C. DOTY, R.C. DALY, D.P. SPECHT, R. SEARLES, D.G. BORDEN, H.J. CHANG and P.A. MARTIC
Pure and Appl. Chem. Vol. 49, pp. 523-538, Pergamon Press, 1977
- (2) : DECKER : Conférence prononcée à l'Université de Lille I sur le thème : "Les applications de la photochimie", 19 Mars 1981.
- (3) : G. DELZENNE, E. BINCKMAN, A. POOT, J. WILLEMS, unconventional imaging processes, the focal press, 1st edition, 1978.
- (4) : M. PAPE, Pure and Appl. Chem., 41, n° 4, 535-558 (1975)
- (5) : R.C. SCHULZ, Pure and Appl. Chem., 34, 305-327 (1973)
- (6) : G. WEGNER : Preprints IUPAC - Symposium of Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Vol IV, p. 71
- (7) : C.H. BRAMFORD, K HAYASHI and S. TAZUDE, Idid
- (8) : Kurt I. JOCOBSON, Ralph E. JOCOBSON, Imaging systems, p. 209
- (9) : B. RANBY and J.F. RABEK, photodegradation, photooxydation and photostabilisation of polymers, a Willery-Interscience Publication, pp. 226-232.
- (10) : J.L. DECOUT, A. LABLACHE - COMBIER, C. LOUCHEUX
Photograph. Sci. Engug., 24, 225 (1980)
- (11) : J.L. DECOUT, A. LABLACHE - COMBIER, C. LOUCHEUX
J. of Polym. Sci. Chem., 18, 2371 (1980)
- (12) : J.L. DECOUT, A. LABLACHE - COMBIER, C. LOUCHEUX
J. of Polym. Sci. Chem., 18, 2391 (1980)
- (13) : J.L. DECOUT, Thèse de troisième cycle, Lille (1978)
- (14) : J.J. COTTART, A. LABLACHE - COMBIER, C. LOUCHEUX
J. Appl. Polym. Sci. (sous presse)

- (15) : Pascale DELEDALLE-MOTTE, Thèse de 3e cycle, Université de Lille (1981)
- (16) : S.H. MERRILL, C.C. UNRUH, J. Appl. Polym. Sci., 7, 273 (1963)
- (17) : J. BERTRAM and R. KURSTEN, J. Prakt. Chem., 2 (51), 325 (1895)
- (18) : J.L.R. WILLIAMS, FORTSCHER, Chem. Fortscher, 13 , 227 (1969)
- (19) : FREEDMAN, MAGADEN, SDOWAY and WALTCHEN, Org. Prep. and Proc. 1, 267 (1969)
- (20) : G. LEROY, cours de fibres de l'Institut Technique Roubaisien, édition de l'année universitaire 1977-1978.
- (21) : C. ROUCOUX, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Lille I, 1978
- (22) : Léo S. LUSKIN, Fonctional monomers, Vol. 2, pp 555-708
- (23) : R. MILLER, M. FARBER and F.C. LOVELESS (to Uniroyal), U.S. Pat., 3, 432, 250 (1969)
- (24) : T. OSUGI, M. MATSUMOTO, K. TANABE, Y. HIRANO, Y. OHNO, and K. MATSUBAYASHI (to Kurashiki Rayon) U.S. Pat., 1, 024, 618 (1966)
- (25) : K. MATSUBAYASHI and O. FUKUSHIMA (to Kurashiki Rayon and Air Reduction) U.S. Pat., 3, 137, 673 (1964)
- (26) : Y. HIRANO, M. MATSUMOTO, T. OSUGI and K. TANABE (to Kurashiki Rayon) British Pat., 855, 552 (1960)
- (27) : M. HASEK (to Du Pont), U.S. Pat., 2, 723, 256 (1955)
- (28) : M. K. Mc CREATH (to Imperial Chemical Industries), British Pat., 3, 432, 250 (1969)
- (29) : W.G. SCHMIDT (to Courtaulds), British Pat., 766, 534 (1967)
- (30) : A. YAMAMOTO and M. ISHIHARA (to Toyo Spinning), Japanese Pat., 4994(1959)

- (31) : G.W. STANTON and T.G. TRAYLOR (to Dow Chemical), U.S. Pat., 3, 0.50, 498 (1962)
- (32) : I. TANIGUCHI, K.I. MAEMOTO, Y. TATSUKAMI, Y. KABAYASHI, T. YASUMURA and R. YAMADURA (to Sumitomo Chemical and Toyo Spinning), U.S. Pat., 3, 395, 198 (1968)
- (33) : O.C. BACON and L.E. HUGHES (to Du Pont), U.S. Pat., 2, 729, 577 (1956)
- (34) : S. MEBAMED (to ROHM and HAAS), U.S. Pat., 2, 810, 713 (1957)
- (35) : D.W. CHANNEY and H.S. SOMMER (to American Viscose Corp.), U.S. Pat., 2, 641, 524 (1953)
- (36) : A.F. NIKOLAEV, S.N. USHAKOV, L.P. VISHNEVETSKAYA and N.A. VORONOVA, Visokomolekul. Soedin. 5, 547 (1963)
- (37) : G. SMETS, W. de WINTER and G. DELZENNE, J. Polym. Sci., 55, 767-777 (1961)
- (38) : B. LIONEL and E. COLLINS, J. Polym. Sci., 28, 359 (1958)
- (39) : G.B. GECELE and G. GONVALE, J. Polym. Sci., 8, 801 (1964)
- (40) : S. POREJKO, L.M.A. SZEPEKE-WROBEL and J. TREPKA, Polymery, 12, 77 (1967) ; chem. Abstra., 67, 86456 (1967)
- (41) : A. KATCHALSKI, J. MAZUR and P. SPITNIK, J. of Polym. Sci., Vol. XXIII, pp 513-532 (1957)
- (42) : Y.I. IURYAN, G.S. KOKOLINA and M.A. KORSHUNOV, Zh obshch. Khim. 39, 1203 (1969)
- (43) : D.W. CHANEY and H.G. SOMMAR (to American Viscose Corp.) U.S. Pat., 2, 641, 524 (1953)

- (44) : A.F. NIKOLAEV, S.N. USHAKOV, L.P. VISHNEVETSKAYA and N.A. VORONOVA,
Visokomolekul. Soedin 5, 547 (1963)
- (45) : W.G. SCHMIDT (to Courtaulds Ltd.) British Pat., 796, 294
(1958)
- (46) : MONTECATINI, Brit. Pat., 881, 981 (1961)
- (47) : C.M. ROSSER (to American Viscose Corp.), U.S. Pat., 2, 828, 237
(1958)

-----oo00oo-----

CHAPITRE I

SYNTHÈSE DES POLYMERES A MOTIF AZA-AROMATIQUE ET AMINOALKYLES

Les copolymères MMA/4-VP, MMA/DMAEMA, ainsi que le poly (N-vinylacétamide) à partir duquel nous avons synthétisé la polyvinylamine ont été préparés par voie radicalaire. L'amorceur utilisé est l' α, α' azobis (bis) butyronitrile (ATBN), d'où la nécessité de faire un rappel théorique sur la cinétique de copolymérisation radicalaire.

Rappels

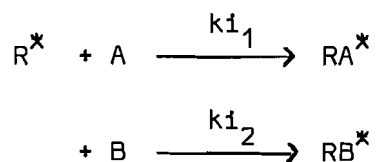
1.1 - CINETIQUE DE COMPOSITION D'UN COPOLYMERE STATISTIQUE

Soient (A) et (B) les concentrations des monomères A et B au départ de la polymérisation. La cinétique, aussi bien pour l'homopolymérisation que pour la copolymérisation radicalaires est conditionnée par les 3 étapes suivantes :

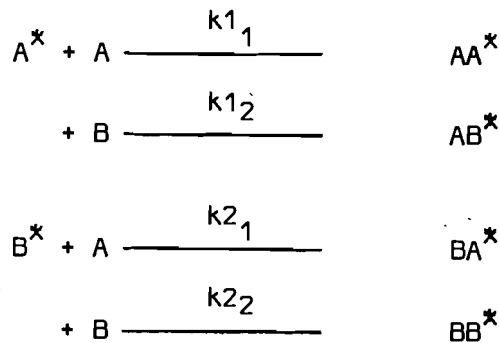
- réactions d'amorçage
- réactions de propagation
- réactions de terminaison

Ces différentes possibilités, ainsi que les constantes de vitesse correspondantes, peuvent être données comme suit :

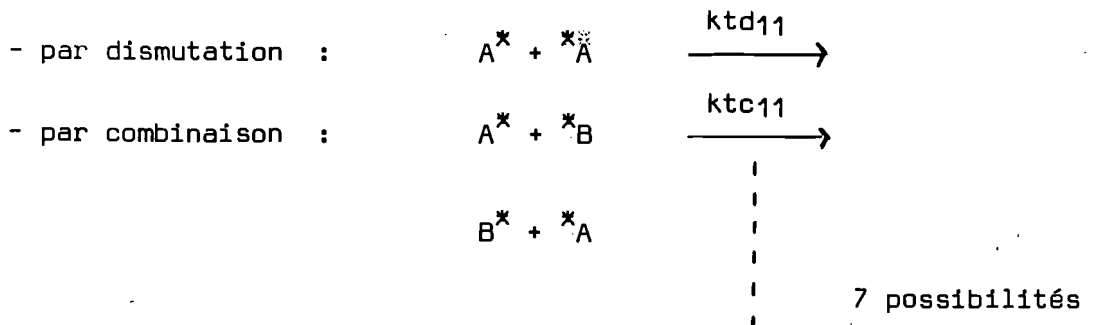
Amorçage :



Propagation



Terminaison



Dans ce schéma :

- R^* représente un radical primaire issu de la décomposition de l'amarceur,

- K_{11} , K_{12} , K_{21} , K_{22} sont les constantes de vitesse de propagation.

- k_{td} et k_{tc} sont respectivement les constantes de vitesse de terminaison soit par dismutation, soit par combinaison. Compte tenu de la nature du dernier motif de la chaîne en croissance, il existe ainsi 7 possibilités pour la réaction de terminaison.

. si k_{iA} et k_{iB} sont similaires,

. si les chaînes formées ont un degré de polymérisation élevé, la composition du copolymère dépendra alors essentiellement du stade de propagation. Dans ces conditions, la vitesse de disparition des monomères A et B s'écrit :

$$\begin{aligned}
 - d(A)/dt &= K_{11} (A^*) (A) + K_{21} (B^*) (A) \\
 - d(B)/dt &= K_{12} (A^*) (B) + K_{22} (B^*) (B) \\
 - d(A)/d(B) &= \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{K_{11} (A^*) + K_{21} (B^*)}{K_{12} (A^*) + K_{22} (B^*)}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Pour un régime stationnaire de la polymérisation, chaque type de radical se maintient à une certaine concentration, et la vitesse de disparition des centres actifs A^* par réaction avec B doit être égale à leur vitesse de formation par réaction des centres actifs B^* avec A.

On a donc :

$$K_{12} (A^*) (B) = K_{21} (B^*) (A) \tag{2}$$

En combinant ainsi les équations (1) et (2), on peut écrire :

$$d(A)/d(B) = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{K_{11}/K_{12} (A) + (B)}{K_{22}/K_{12} (A) + (A)}$$

et si l'on écrit :

$$r_1 = K_{11}/K_{12} \quad ; \quad r_2 = K_{22}/K_{21}$$

on a donc :

$$d(A)/d(B) = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{r_1 (A) + (B)}{r_2 (B) + (A)} = \frac{r_1 (A)/(B) + 1}{r_2 (B)/(A) + 1} \tag{3}$$

r_1 et r_2 sont appelés rapports de réactivité des monomères A et B. Ils sont en fait la mesure de la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type ou de l'autre type.

Ainsi,

- si $r_1 < 1$, c'est que $K_{11} < K_{12}$, ce qui signifie qu'un centre actif A^* additionnera plus facilement le monomère B que le monomère A;

- si $r_1 > 1$, c'est que $K_{11} > K_{12}$ et un centre actif A^* additionnera de préférence le monomère A que le monomère B.

L'équation (3) donne pour un intervalle de temps faible (par exemple à faible taux de conversion) le rapport des concentrations des deux monomères $d(A)/d(B)$ incorporés dans le copolymère quand le rapport des concentrations en monomères restants est $d(A)/d(B)$.

1.2 - FRACTIONS MOLAIRES INSTANTANÉES

L'exploitation de l'équation (3) est souvent facilitée en introduisant les fractions molaires instantanées.

Nous désignerons ainsi par :

. f_A , f_B les fractions molaires des monomères dans le mélange :

$$\text{soit } f_A : 1 - f_B = \frac{(A)}{[(A) + (B)]};$$

et par :

F_A , F_B les fractions molaires des monomères A et B incorporés dans le copolymère à un instant donné :

$$\text{soit } F_A = 1 - F_B = \frac{d(A)}{[d(A) + d(B)]}$$

L'équation (3) prend ainsi la forme :

$$f_A = \frac{r_1 f_A^2 + f_A \cdot f_B}{r_1 f_A^2 + 2 f_A \cdot f_B + r_2 f_B^2} = \frac{r_1 f_A^2 + f_A (1 - f_A)}{r_1 f_A^2 + 2 f_A (1 - f_A) + r_2 (1 - f_A)^2}$$

$$= \frac{f_A^2 (r_1 - 1) + f_A}{(r_1 + r_2 - 2) f_A^2 + 2 f_A (1 - r_2) + r_2} \quad (4)$$

Lorsque $f_A = F_A$,

on dit, par analogie à la distillation, qu'il se produit une copolymérisation azéotropique. La composition du copolymère est égale à celle du mélange des monomères. Cette composition azéotrope conduit par conséquent à un copolymère monodispersé en composition.

Dans ce cas, on peut noter :

$$r_1 = r_2 = 1$$

ou

$$r_1 < 1 \quad \text{et} \quad r_2 < 1$$

si la copolymérisation est radicalaire.

L'équation (4) nous permet de calculer facilement la composition du mélange dont nous devons partir pour obtenir un copolymère donné, à condition de connaître les rapports de réactivité des monomères et de nous placer à un taux de conversion relativement faible.

Dans le cas de copolymérisation où les rapports de réactivité sont inconnus, nous pouvons les déterminer grossièrement par l'analyse de deux ou plusieurs essais de copolymérisation après avoir effectué une correction due au taux de conversion par la méthode de JOSHI (1).

$$F_1^C = \frac{F_1^o \left[\frac{(F_1^o M_1 + (1 - F_1^o) M_2) C}{f_1 M_1 + (1 - f_1) M_2} \right]}{1 - \left[\frac{(F_1^o M_1 + (1 - F_1^o) M_2) C}{f_1 M_1 + (1 - f_1) M_2} \right]} \quad f_1 \quad (5)$$

F_1^C représente la fraction molaire du monomère 1 au taux de conversion C

F_1^o représente la fraction molaire du monomère 1 dans le mélange monomère de départ

M_1 la masse moléculaire du monomère 1

Pour le calcul de r_1 et r_2 , on prendra donc dans l'équation (4) pour f_1 :

$$f_1 = \frac{F_1^C + F_1^o}{2}$$

1.3 - SYNTHESE DES POLYMERES

Les copolymères utilisés dans la partie pratique de ce travail sont obtenus par copolymérisation radicalaire des monomères vinyliques. L'ouverture de la double liaison est amorcée par un initiateur, l' α , α 'azoiso (bis) butyronitrile (AIBN) qui se décompose thermiquement. Les synthèses doivent être effectuées en absence d'oxygène, qui est un inhibiteur des polymérisations radicalaires. Les solutions seront donc au préalable dégazées trois fois et les polymérisations effectuées sous vide partiel dans un ballon scellé ou sous barbotage d'azote.

1.3.1 - Mode opératoire pour les polymérisations radicalaires

Les monomères vinyliques commerciaux étant stabilisés par des inhibiteurs de polymérisation, nous avons dû les distiller sous vide partiel peu avant la polymérisation. Dans le cas de la vinyl-4-pyridine, deux distillations successives sont nécessaires pour obtenir un produit très pur.

Ensuite, le ou les monomères sont dissouts dans le solvant choisi, ainsi que l'AIBN. Le mélange désoxygénée est placé sous agitation dans un bain d'huile thermostaté pendant un temps choisi en fonction du taux de conversion désiré.

1.3.2 - Précipitation et récupération du polymère

La solution visqueuse obtenue après polymérisation est convenablement diluée avec le solvant de polymérisation, puis précipitée lentement sous agitation dans un non solvant du polymère. Le polymère ainsi obtenu est filtré et lavé plusieurs fois avec le précipitant, puis séché à l'étuve sous vide à 40-50°C.

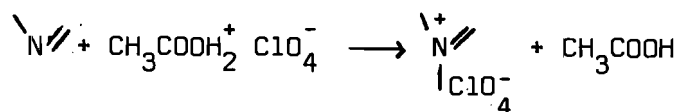
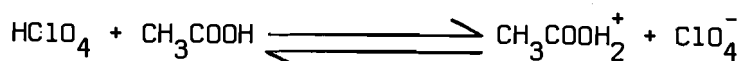
Si le polymère se prend en gomme, une reprécipitation s'avère nécessaire.

1.3.3 - Dosage des amines tertiaires aromatiques

La méthode dite de TAMIKADO (2, 3) permet de doser l'amine tertiaire aromatique du copolymère méthacrylate de méthyle/vinyl-4-pyridine. Ce dosage peut s'effectuer aussi bien par conductimétrie que par potentiométrie.

a/ - Principe de la méthode

En milieu acide acétique, on neutralise les fonctions amines tertiaires du polymère par l'acide perchlorique :



La conductance de la solution de polymère est suivie au cours de l'addition de l'acide perchlorique titré (0,1 N).

b/ - Préparation de l'acide perchlorique 0,1 N

On mélange 8,5 ml d'acide perchlorique à 72 % avec 500 ml d'acide acétique glacial contenu dans une fiole jaugée. On ajoute 20 ml d'anhydride acétique pur, puis on mélange intimement en tourbillonnant le contenu de la fiole. On complète à un litre avec l'acide acétique glacial et on laisse reposer une nuit pour s'assurer que la réaction de l'anhydride acétique avec l'eau est totale.

Le titre exact de la solution acétique de l'acide perchlorique est déterminé en potentiométrie par une solution étalon de carbonate de sodium dans l'acide acétique (3). Dans ce cas, la pesée du carbonate de sodium doit être exacte, ainsi que le volume de HClO_4 de départ.

Le potentiel de la solution est mesuré entre une électrode de calomel et une électrode de verre, ou une électrode couplée verre-calomel de type KC-1.

c/ - Dosage du polymère

Des prises d'essais de l'ordre de quelques centaines de milligrammes de polymère sont dissoutes dans un mélange de solvant de 100 cm^3 au total, contenant de l'acide acétique glacial.

Le dosage conductimétrique est fait sur une "auto-balance Universal Bridge" B 641 Wayne Kerr avec une cellule de mesure Tacussel CM 05.

1.4 - SYNTHESES MACROMOLECULAIRES

1.4.1 - Copolymère méthacrylate de méthyle/vinyl-4-pyridine (MMA/4-VP 22 %)

Les rapports de réactivité de MMA et de 4-VP sont (4) :

$$r_{\text{MMA}}^{60^\circ\text{C}} = 0,574 \pm 0,04$$

$$r_{\text{4-VP}}^{60^\circ\text{C}} = 0,79 \pm 0,05$$

Conditions opératoires

- solvant (benzène) : 60 cm³
- initiateur (AIBN) : 0,120 g, soit $12,2 \times 10^{-3}$ mole/l
- masse de MMA : 50 g, soit $f_{\text{MMA}} = 0,84$
- masse de 4-VP : 10 g, soit $f_{\text{4-VP}} = 0,16$
- dégazage sous vide
- température de polymérisation (T_p) = 60°C
- durée de polymérisation (t_p) = 15 heures environ
- précipitant : éther de pétrole
- solvants du polymère : benzène, chloroforme, DMF, acétonitrile, TMSO (sulfolane)...
- Dosage des motifs 4-VP : 22,0 %, d'où
 - $F_{\text{4-VP}}^{\text{expérimentale}} : 0,22$
 - $F_{\text{4-VP}}^{\text{théorique}} : 0,20$

1.4.2 - Copolymères méthacrylate de méthyle/diméthylaminoéthyl méthacrylate (MMA/DMAEMA)

Pour étudier les influences éventuelles de la basicité sur la vivacité des coloris sur textile et du taux de groupe cyanocinnamylidène acétique sur la photosensibilité, nous avons préparé trois copolymères MMA/DMAEMA différents, et ce à des taux de conversion élevés.

La littérature semblant muette à propos des rapports de réactivité de MMA et de DMAEMA, nous les estimerons à partir de la composition des polymères obtenus après plusieurs polymérisations.

a/ - Copolymère MMA/DMAEMA (75/25)

Conditions opératoires :

- solvant (benzène) : 80 cm³
 - initiateur (AIBN) : 12,20 x 10⁻³ mole/l
 - masse MMA : 30 g, soit f_{MMA} = 0,75
 - masse DMAEMA : 15,72 g, soit f_{DMAEMA} = 0,25
 - Température de polymérisation : 60°C
 - durée de polymérisation : 24 heures environ
 - précipitant : éther éthylique
 - solvants du polymère : benzène, chloroforme, alcools, DMF, TMSO (sulfolane)...
 - Masse du polymère obtenu : 38 g, soit un taux de conversion de 83,10 %
 - Amine tertiaire pour un motif DMAEMA :
 - . théorique : 3,06 %
 - . trouvé :
 - par analyse élémentaire ⁽¹⁾ : 3,05 %
 - par dosage dans CH₃CDOH ⁽¹⁾ : 3,15 %
- soit 3,10 % d'amine tertiaire en moyenne
- % motif DMAEMA dans le copolymère : 25 %
 - composition du copolymère : f_{DMAEMA} = f_{DMAEMA} = 0,25

(1) : *L'analyse élémentaire et le dosage d'amine tertiaire ont été effectués par le Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.R.M.) de Strasbourg.*

b/ - Copolymère MMA/DMAEMA (50/50)

Conditions opératoires :

- solvant (benzène) : 90 cm³
- Initiateur (AIBN) : 13,55 x 10⁻³ mole/l
- masse MMA : 20 g, soit f_{MMA} = 0,50

- masse DMAEMA : 31,44 g, soit $f_{DMAEMA} = 0,50$
- mêmes conditions de température et de temps de polymérisation
- mêmes précipitant et solvants
- masse du polymère obtenu : 38,20 g, soit un taux de conversion de 73,9 %
- Amine tertiaire pour un motif DMAEMA :
 - . théorique : 5,44 %
 - . trouvé :
 - par analyse élémentaire ⁽¹⁾ : 5,41 %
 - par dosage dans CH_3COOH : 5,48 %

soit 5,45 % d'amine tertiaire en moyenne pour un motif DMAEMA

- % motif dans le copolymère : 50 %
- Composition du copolymère : $f_{DMAEMA} = f_{DMAEMA} = 0,50$

(1) : idem

c/ - Copolymère MMA/DMAEMA (25/75)

Conditions opératoires :

- solvant (benzène) : 100 cm³
- Initiateur (AIBN) : $15,1 \times 10^{-3}$ mole/l
- Masse MMA : 10 g, soit $f_{MMA} = 0,25$
- Masse DMAEMA : 47,16 g, soit $f_{DMAEMA} = 0,75$
- polymérisation dans les mêmes conditions de température et de temps
- mêmes précipitant et solvants que les copolymères précédents
- masse de polymère obtenu : 50 g, soit un taux de conversion de 87,5 %
- Amine tertiaire pour un motif DMAEMA :
 - . théorique : 7,17 %
 - . trouvé :
 - par analyse élémentaire ⁽¹⁾ : 7,14 %
 - par dosage dans CH_3COOH ⁽¹⁾ : 7,23 %

soit en moyenne 7,19 % d'amine tertiaire pour un motif DMAEMA au copolymère obtenu, d'où :

- % du motif DMAEMA dans le copolymère : 75 %
- composition du polymère : $f_{DMAEMA} = f_{DMAEMA} = 0,75$

Discussion des résultats de ces synthèses :

La copolymérisation du MMA et de la DMAEMA se réalise normalement dans les conditions indiquées ci-dessus. La solubilité dans le méthanol des polymères obtenus décroît avec l'augmentation du taux de motif DMAEMA, mais reste, d'une façon générale, bonne. Nous avons déduit les fractions molaires des monomères dans les copolymères obtenus à partir des résultats des analyses de l'amine tertiaire du motif DMAEMA. Il en ressort que la composition du mélange des monomères reste inchangée dans les copolymères finaux.

Nous en déduisons, par voie de conséquence, que la copolymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle et de la diméthylaminoéthyl-méthacrylate dans le benzène est probablement très proche des conditions azéotropes.

Estimant les rapports de réactivité de ces deux monomères à partir des équations (5) et (4), nous trouvons :

$$r_{\text{MMA}}^{60^\circ\text{C}} = r_{\text{DMAEMA}}^{60^\circ\text{C}} = 1$$

1.5 - CARACTERISATION DES POLYMERES PREPARES

Nous avons caractérisé les polymères préparés par leurs spectres infra-rouge (I.R.) pour certains, et pour d'autres, par leurs spectres I.R. et ultra-violet (U.V.).

Pour déterminer la masse moléculaire de copolymères, les différentes techniques (G.P.C., osmométrie, viscosimétrie, l'ultra-centrifugation et la diffusion de la lumière) ne peuvent être utilisées directement. Dans notre laboratoire, seules la diffusion de la lumière et la viscosimétrie permettent la détermination des masses moléculaires des polymères. Cependant, cette détermination est d'autant plus difficile qu'il faut, en diffusion de la lumière, effectuer pour chaque copolymère des mesures dans une série de solvants d'indices de réfraction différente (4). En viscosimétrie, il est nécessaire de connaître au préalable un double ensemble de lois $(\eta) = KM^\alpha$ en fonction de la masse moléculaire et de la composition des copolymères. Ces études ne sont pas envisageables pratiquement.

1.5.1 - Spectrophotométrie infra-rouge : I.R.

Les copolymères ont été caractérisés par leurs spectres d'absorption I.R. enregistrés sur les appareils Perkin Elmer 257 et Beckman I.R. 18.

Ainsi la série des copolymères MMA/DMAEMA se caractérisent par les bandes ester à 1710 cm^{-1} et ester conjugué à $1250-1150\text{ cm}^{-1}$.

La bande amine tertiaire apparaît à 1450 cm^{-1} .

Les figures 3, 4 et 5 représentent les spectres d'absorption I.R. des copolymères MMA/DMAEMA.

Le spectre d'absorption du copolymère MMA/4-VP (Figure 6) se caractérisent par le pic du noyau pyridine à 1600 cm^{-1} , par la bande ester à 1730 cm^{-1} (motif MMA) et par les bandes ester conjugué à $1250 - 1150\text{ cm}^{-1}$.

1.5.2 - Spectrophotométrie ultra-violette U.V.

Le motif 4-VP du copolymère MMA/4-VP absorbe dans la région de 260-240 nm suivant les solvants, soit à 250 nm dans le méthanol (Figure 7)

Les copolymères MMA/DMAEMA n'absorbent que dans l'ultra-violet proche.

1.5.3 - Caractérisation de la masse moléculaire des polymères préparés

Si le poly (DMAEMA) est un polyélectrolyte (5), nous avons constaté que les copolymères MMA/DMAEMA, même avec un taux réduit en motif DMAEMA comme dans le cas du copolymère MMA/DMAEMA (75/25), ne le sont pas moins.

Etudiant la viscosité de ces polymères dans la diméthyl formamide (D.M.F.), nous avons constaté cet effet polyélectrolyte. Nous l'avons alors pallié en mesurant la viscosité spécifique des solutions de polymères à $0,01\text{ g/cm}^3$ de solvant. Pour des raisons de solubilité, l'électrolyte employé est le chlorure lithium 0,01 M dans le méthanol.

Le copolymère MMA/4-VP n'est pas polyélectrolyte et sa viscosité a été normalement mesurée dans le chloroforme.

Mesure de la viscosité intrinsèque :

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

avec η_{sp} : viscosité spécifique

t : temps d'écoulement de la solution à travers un capillaire dans un bain thermostaté à $25^\circ\text{C} \pm 0,01$

t_0 : temps d'écoulement du solvant

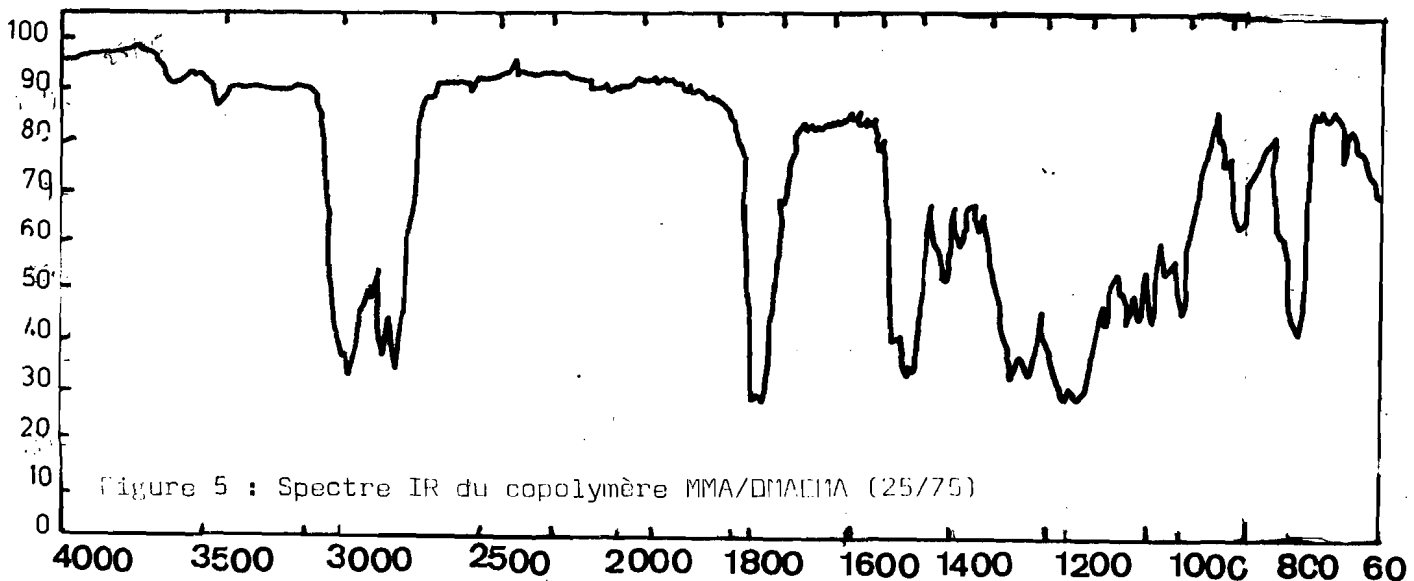
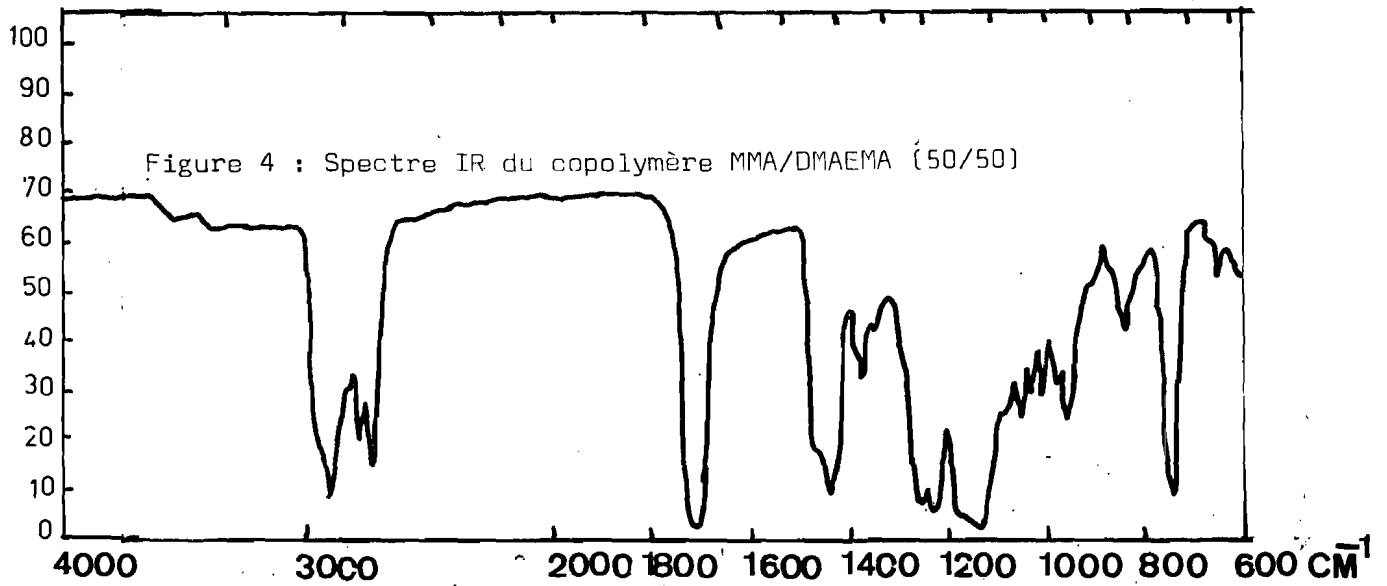
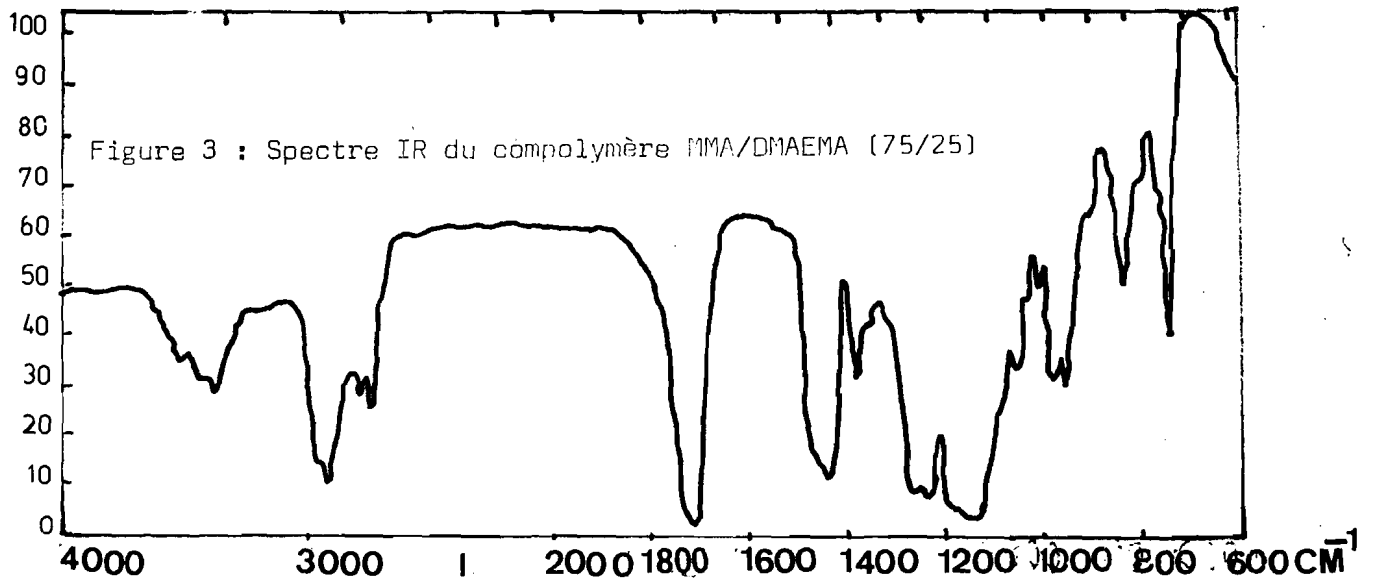
$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{\lim c \rightarrow 0} = \frac{t - t_0}{c \cdot t_0} = [\eta]$$

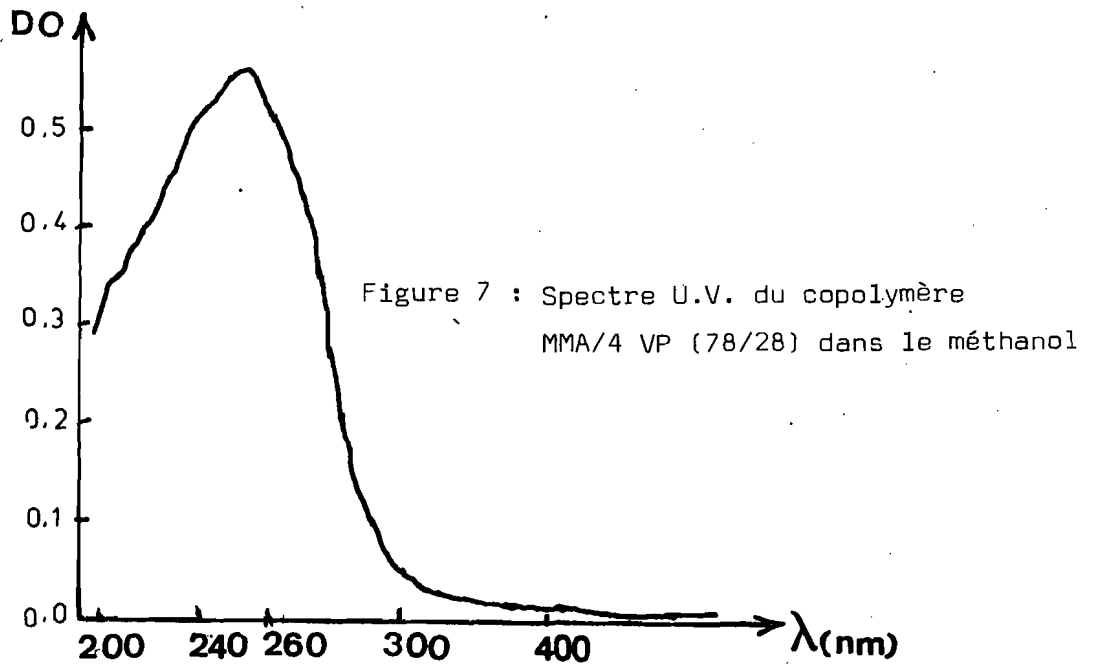
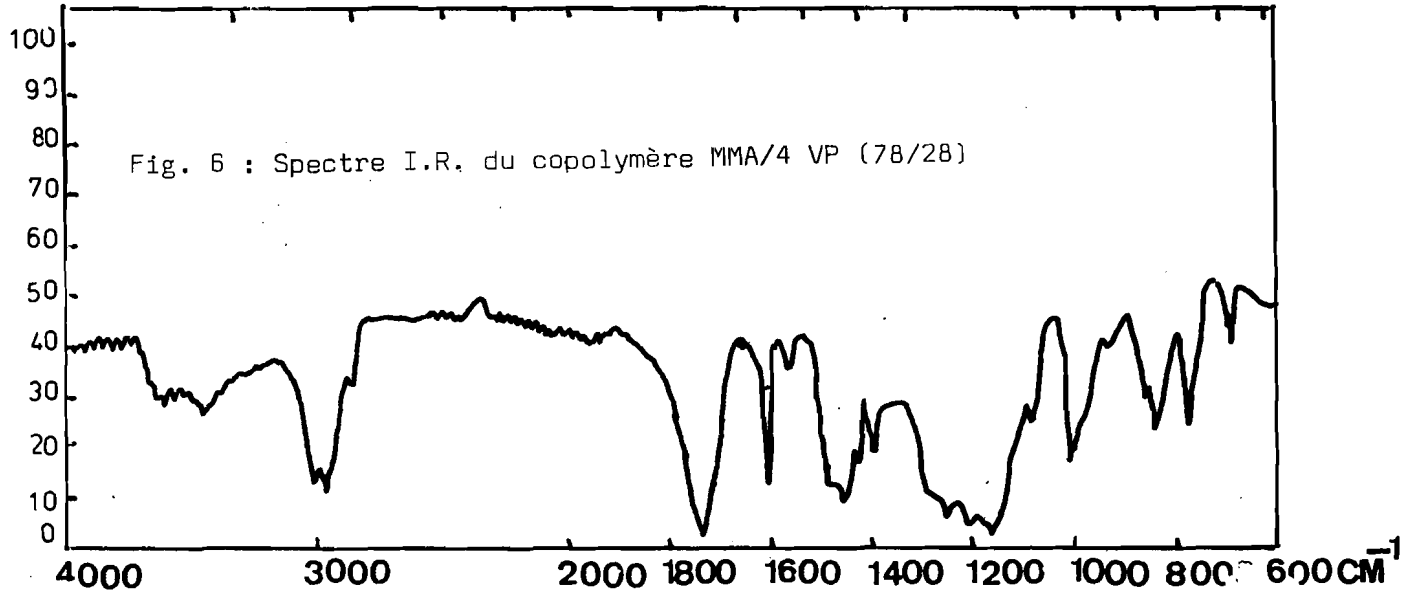
avec $[\eta]$: viscosité intrinsèque

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2. Ces valeurs ne peuvent servir qu'à comparer ultérieurement et qualitativement des copolymères préparés dans des conditions expérimentales similaires et ayant la même composition. C'est surtout l'ordre de grandeur de ces viscosités intrinsèques qu'il est important de retenir.

Tableau 2 : viscosité intrinsèque
des copolymères préparés

n°	Copolymères	$[\eta]$ dl/g
1	MMA/4-VP (78/22)	1,15
2	MMA/DMAEMA (75/25)	0,68
3	MMA/DMAEMA (50/50)	0,30
4	MMA/DMAEMA (25/75)	0,49

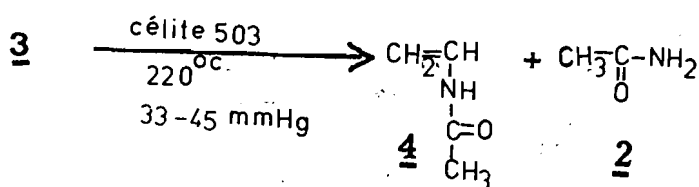
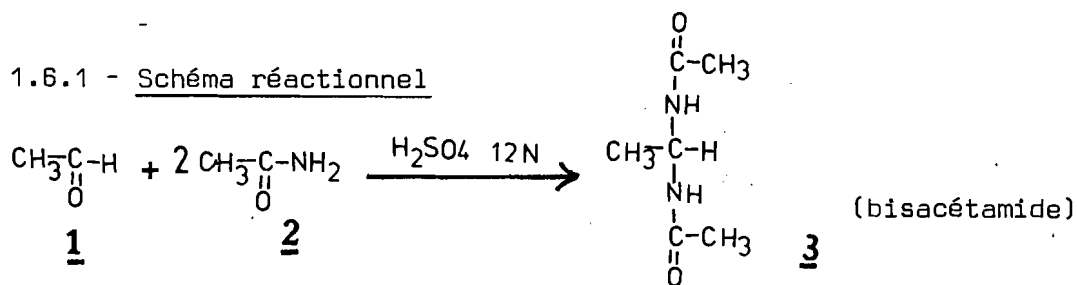




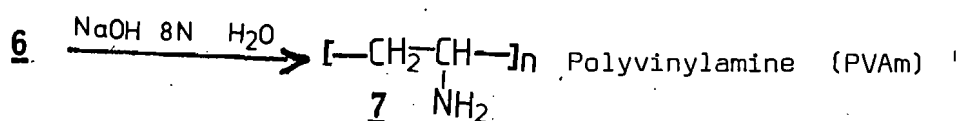
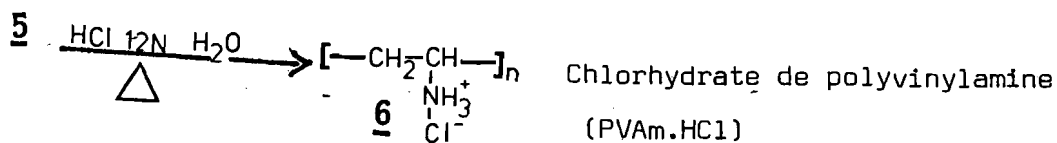
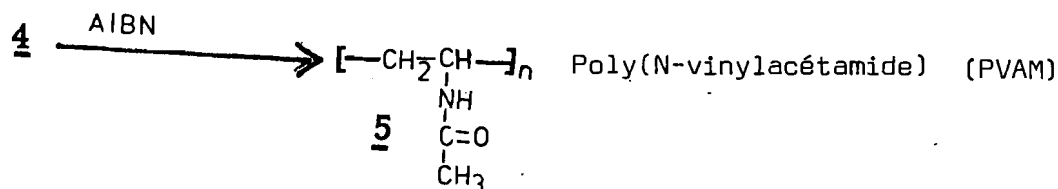
1.6 - SYNTHESE DE LA POLYVINYLAMINE : PVAm

La polyvinylamine est un intermédiaire réactionnel porteur de groupes fonctionnels permettant la synthèse de nombreux dérivés. Outre les nombreuses méthodes de sa préparation dont la dégradation d'Hofmann de polyacrylamide (6), la solvalyse des esters de l'acide poly-N-vinyl-carbamide en milieux aqueux (acide ou alcalin) ou en milieu anhydre (acide acétique glacial) (7), ou l'hydrolyse acide en présence de l'hydrazine du poly (vinylphthalimide) (8), notre synthèse de la polyvinylamine est basée sur l'hydrolyse acide du poly (N-vinylacétamide) (9). Cette dernière méthode nécessite des réactifs moins coûteux et donne d'assez bons rendements en poly (N-vinylacétamide).

1.6.1 - Schéma réactionnel



N-vinylacétamide (NVA)



1.6.2 - Synthèses

a/ Synthèse du bisacétamide

Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un bloc agitateur, d'un réfrigérant à reflux adapté à un cryostat (- 15°C), et d'un thermomètre, on introduit 266 g (4,50 moles) d'acétamide technique 2. En agitant, 6,2 ml d'acide sulfurique 12 N et 67 g (1,52 mole) d'acétaldéhyde 1 sont ajoutés progressivement et le ballon réactionnel est chauffé à 100°C avec un bain d'huile. Après que le mélange ait été agité pendant 10 minutes, la température interne T_i (au-dessus du mélange) atteint 75°C et le milieu réactionnel devient homogène. On enlève le cryostat, puis on continue à chauffer en agitant pendant environ 10 minutes. L'éthylidène bisacétamide 3 cristallise rapidement dans le mélange, causant une élévation de T_i de 75°C à 100°C. Après 7 minutes à ou au dessus de 100°C, on arrête le bain d'huile et on ajoute doucement 75 cm³ d'une solution de carbonate de calcium ou à défaut de carbonate de sodium 1,5 M, suivie de 15 g de célite 503 (catalyseur).

b/ Synthèse du monomère N-vinylacétamide par réaction de pyrolyse thermique de bisacétamide

Le ballon contenant la solution précédente est ensuite muni d'une pompe à vide reliée à un manomètre, d'un appareil de distillation sous vide et d'une colonne de Vigreux. On diminue lentement la pression à 33 - 45 mm Hg. On porte le ballon à 220°C dans un bain d'alliage métallique et le mélange réactionnel est distillé à sec. On obtient trois distillats d'après les conditions de température et de pression consignées dans le tableau suivant.

Tableau 3 : Produits obtenus lors de la distillation
du N-vinylacétamide (NVA)

N° du distillat	Température(°C)	Pression (mm Hg)	désignation du distillat	Moyen d'identification
1	60	33 - 45	Acétamide + H ₂ O	Résonnance magnétique Nucléaire (R M N)*
2	60 - 158	38	Acétamide (176 g)	R M N **
3	158 ou 138	38 ou 10	Acétamide (89g) + N V A (180 g)	

* La RMN du proton a été faite dans D₂O, en présence de (3-triméthylsilyl)-propionate de sodium (TMSPNa) comme standard.

** Mêmes conditions que ci-dessus.

Le troisième distillat (mélange acétamide-N-vinylacétamide) est ensuite fondu, dilué avec 150 ml d'isopropanol technique et gardé au réfrigérateur pendant au moins 18 heures. Par filtration, on obtient 89 g d'acétamide (2) et 180 g de monomère NVA (4) dissout dans l'isopropanol. Cette solution est alors prête pour la polymérisation.

Pureté du monomère : Le N-vinylacétamide ainsi obtenu n'est pas pur. La chromatographie sur couche mince dans l'acétate d'éthyle montre 3 taches distinctes :

1° tache (petite) RF₁ = 2,40

2° tache (moyenne) RF₂ = 1,71

3° tache (grosse) RF₃ = 1,90

Le monomère pur peut donc être obtenu par chromatographie préparative sur colonne sur gel de silice, en employant comme éluant l'acétate d'éthyle (9). Il est néanmoins polymérisé sans purification préalable.

c/ Polymérisation du N-vinylacétamide en poly(N-vinylacétamide) (PVAM)

Dans un ballon de 1 litre à 3 tubulures, muni d'un bloc agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'une arrivée possible d'azote, on introduit les 180 g de la solution isopropylique de N-vinylacétamide obtenue précédemment. On dégaze pendant 60 minutes, puis on ajoute d'un seul coup 2 g d'AIBN dissoute dans 20 ml d'acétone. On chauffe alors avec un chauffe ballon pendant 3 heures à $T_i = 80^{\circ}\text{C}$.

Après refroidissement, on distille au rotavapor la totalité du solvant. Le polymère (huile visqueuse orange épaisse) est précipité par forte agitation dans au moins 10cl d'acétone. Il est ensuite filtré, lavé plusieurs fois à l'acétone et séché à l'étuve sous vide à 50°C . Le poly(N-vinylacétamide)5 est une poudre blanche.

- rendement moyen pour 3 polymérisations :

40 g de PVAM, soit

. 30,9 % par rapport à l'éthanal

. 19,1 % par rapport à l'acétamide.

N.B. Nous ne saurons comparer ces rendements à celui de la littérature qui tient compte, non pas des réactifs de départ (éthanal ou acétamide), mais de N-vinylacétamide au départ de la polymérisation. En effet, nous n'avons pas pesé le N-vinylacétamide avant dilution dans l'alcool, ce qui nous aurait permis de procéder au calcul du rendement comme dans la littérature.

- spectrophotométrie I.R.

sur le Perkin Elmer - Modèle 257

Bandes amides à γcm^{-1} : 3300, 1640, 1550, 1390, 1300 et 950 (9).

Les bandes à 2950 et 1440 cm^{-1} caractérisent la fonction $-\text{CH}_2$ et celle à 2850 (faible) est due à $-\text{CH}$ (10)

Spectre I.R. : Figure 8

- Spectrophotométrie U.V.

Le spectre U.V. est enregistré sur le spectrophotomètre Beckman D.B.G..
L'absorption est due à la fonction amide.

- . λ max : 210 nm dans le méthanol
- . ϵ 210 : 815 l mole⁻¹ cm⁻¹

- Solvant du polymère : alcools et l'eau

d/ Synthèse du chlorhydrate de polyvinylamine (PVAm.HCl) :
Réaction d'hydrolyse acide

Dans un ballon de 1 l à trois tubulures muni d'un bloc agitateur, d'un thermomètre, d'une tête de distillation et d'un chauffe ballon, on introduit 250 ml d'eau distillée que l'on porte à ébullition. On y introduit 20 g (poids au sec) de poly(N-vinylacétamide) (PVAM) préalablement trempé dans l'acétone et filtré, avec en plus 100 ml d'eau.

Après que tout l'acétone ait été distillé à pression atmosphérique, le mélange est refroidi, puis traité avec 50 ml d'acide chlorhydrique 12 N. On chauffe à reflux sous atmosphère d'azote pendant environ 48 heures à $T_i = 90^\circ\text{C}$. On veille à maintenir constant le volume de la solution par addition de quelques centimètres cubes d'eau de temps en temps.

Après 48 heures, on précipite la solution de chlorhydrate de polyvinylamine (PVAm.HCl) encore chaude dans l'isopropanol, sous forte agitation. Le produit obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'isopropanol et séché à l'étuve à 100°C . Le PVAm-HCl 6 est un solide brun non poudreux, très hygroscopique.

- Solubilité : Le PVAm-HCl est extrêmement soluble dans l'eau. Il est cependant insoluble dans les solvants organiques usuels : alcools, acétone, dioxane, formamide, DMF, TMSO, DMSO...

- Rendement : pour une moyenne de 3 synthèses

12 g de PVAm-HCl, soit 64,2 % par rapport au PVAM.

- Analyse élémentaire ⁽¹⁾ $(C_2H_6NC1)_n$:

<u>Eléments</u>	<u>% Théorique</u>	<u>% trouvé</u>	<u>% Littérature (9)</u>
C	30,20	29,68	30,75
H	7,60	7,86	8,26
N	17,61	16,31	16,89

- Spectrophotométrie I.R.

Spectre I.R. enregistré sur le Perkin Elmer : Figure 9

. Disparition des bandes amides γcm^{-1} : 1650, 1550, 1400, 1390 et 1300

. Apparition des bandes dues à NH_3^+ à γcm^{-1} : 2900, 1950 et 1500

. Apparition des bandes de NH_2 à 3400 et 1610 cm^{-1} (11)

La faible bande à 1700 cm^{-1} est due à $C = O$ des restes d'amides.

- Résonance magnétique nucléaire : R M N

Le spectre R M N du ^{13}C d'une solution de PVAm-HCl 5 M (0,4 g dans 1 ml D_2O ajusté à pH 5,7 avec le NaOD). Le spectre obtenu concorde parfaitement à celui obtenu par T. St-PIERRE et ALL (22).

On a : δCH_2 - 40,709 ppm (singulet)

δCH = 47,312 ; 48,342 et 49,129 ppm (triplet)

Les déplacements chimiques δ = 28,532 ; 29,502 ; 30,470 ; 31,379 et 32,343 ppm correspondent à l'acétone d_6 (standard) δ = 206,639 ppm (singulet d_0 à $C = O$ de l'acétone d_6 (standard)).

Figure 11.

(1) L'analyse élémentaire a été effectuée par le Centre de Recherches sur les macromolécules (C.R.M.) de Strasbourg.

e/ Préparation du polyvinylamine (PVAm) à partir du PVAm-HCl

Le chlorhydrate de polyvinylamine (12. g) est décomposé en polyvinylamine 7 par une solution de NaOH 8 H, sous forte agitation. Après 30 minutes environ le polymère (PVAm) précipite et surnage en mousse au dessus de la solution. On le récupère ainsi sous cette forme de solide moussieux (*) au fur et à mesure de l'agitation, jusqu'à ce que la solution alcaline devienne limpide.

Le produit obtenu est séché à l'étuve à 100°C pendant plusieurs heures. Comme tout polymère issu de la pyrolyse, la polyvinylamine est brun foncé. C'est un tensio-actif.

- Solubilité : La PVAm est soluble dans l'eau et dans les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol). Il est cependant insoluble dans les solvants organiques tels que le benzène, le chloroforme, l'acétone, le dioxane, le tétrahydrofurane (THF), la DMF, la DMSO...

- Rendement moyen pour trois synthèses :

6,05 g de PVAm, soit 59,80 % par rapport au PVAm

ou, 93,21 % par rapport au PVAm-HCl

- Pureté (1) : 9 % en moyenne de résidus brun-rouge après combustion. La littérature fait état de ces résidus qui peuvent être des cendres (8, 11).

- Spectrophotométrie I.R.

Spectre I.R. enregistré sur le Perkin-Elmer dans une pastille KBr. Ce spectre est donné en figure 10, en comparaison avec ceux du PVAm et du PVAm-HCl.

Les bandes d'absorption dues à NH_2 existent à 3350 et 1600 cm^{-1} , tandis que la bande d'absorption à 2950 cm^{-1} due à NH_3^+ diminue (11).

Disparition complète des bandes de PVAm-HCl à 1950, 1550, 1300 et 1040 cm^{-1}

(*) voir notre discussion

(1) Le taux de cendres a été déterminé par le C.R.M. de Strasbourg.

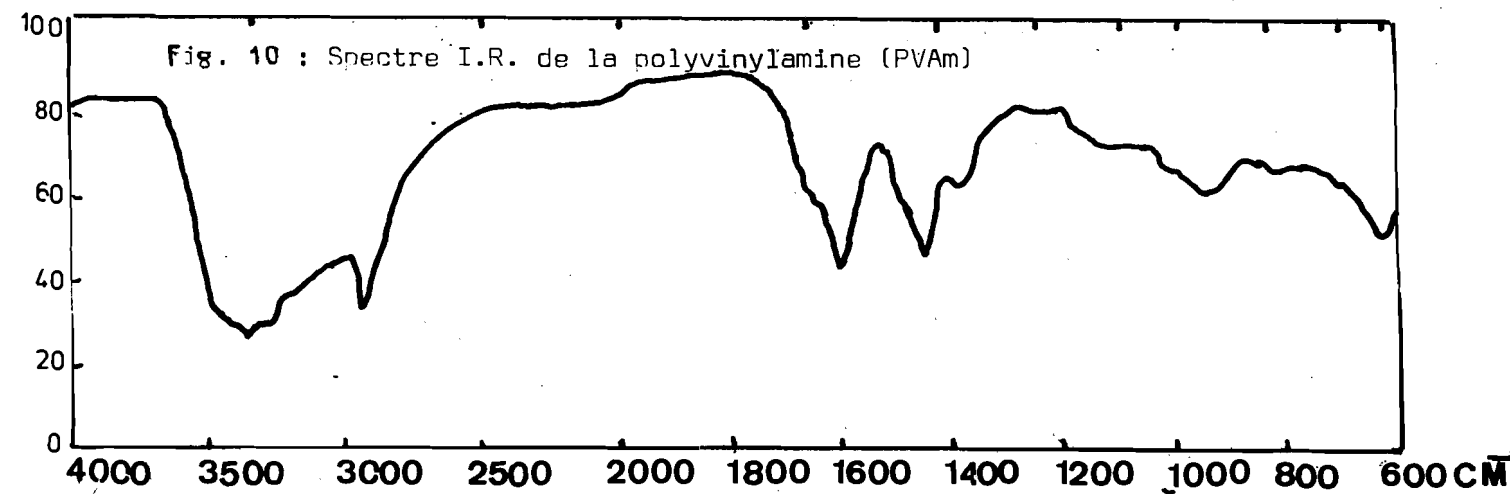
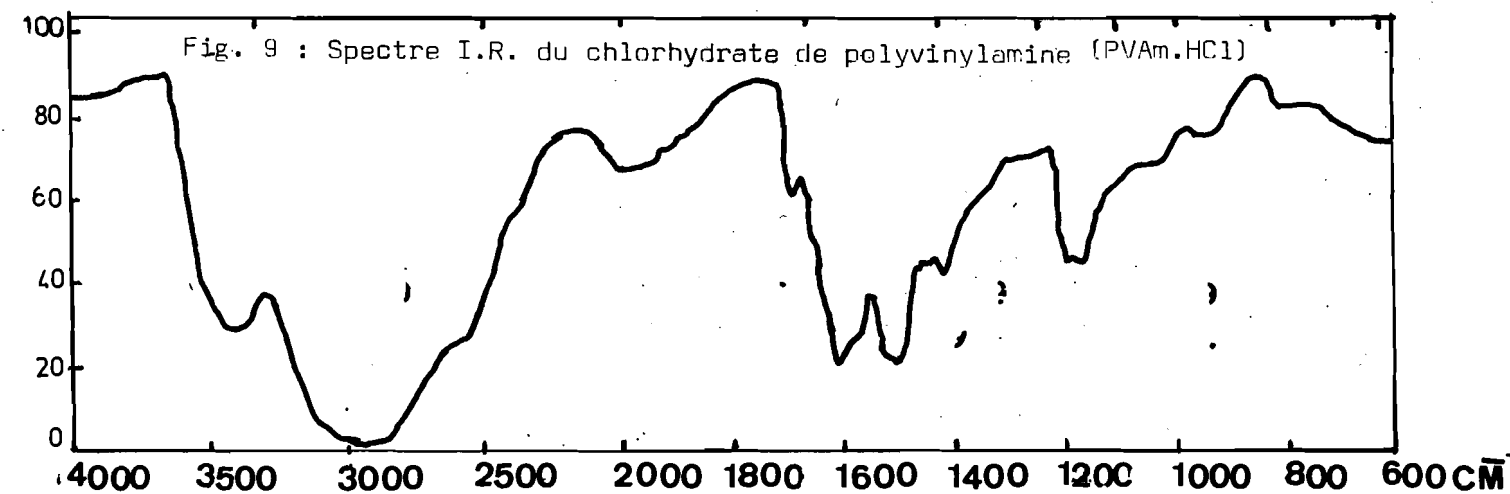
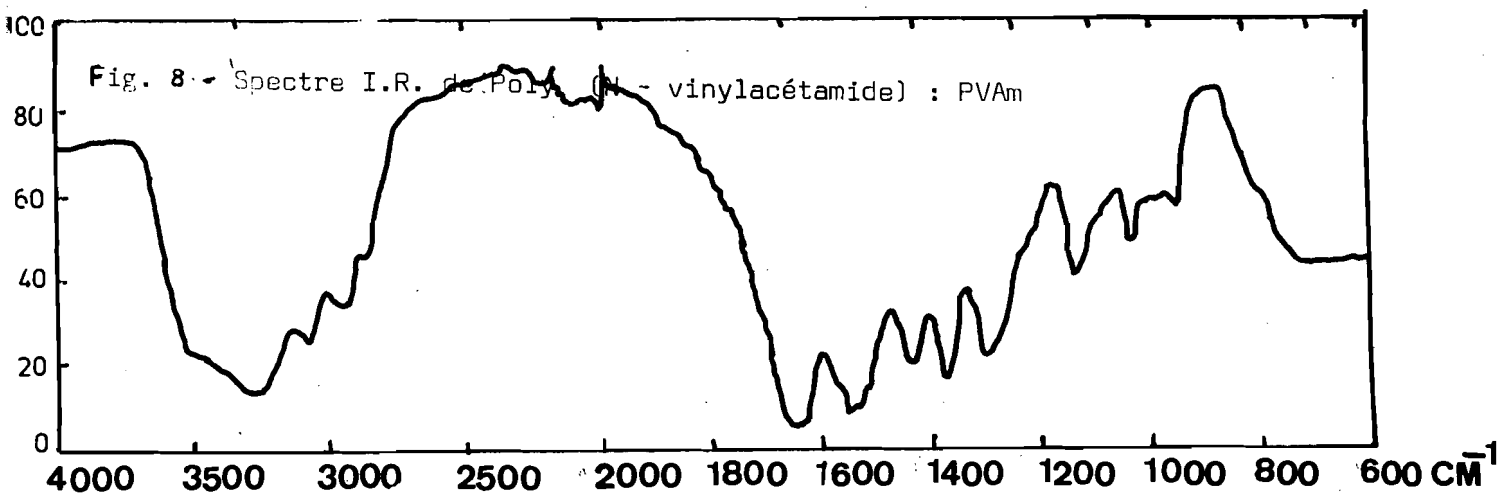
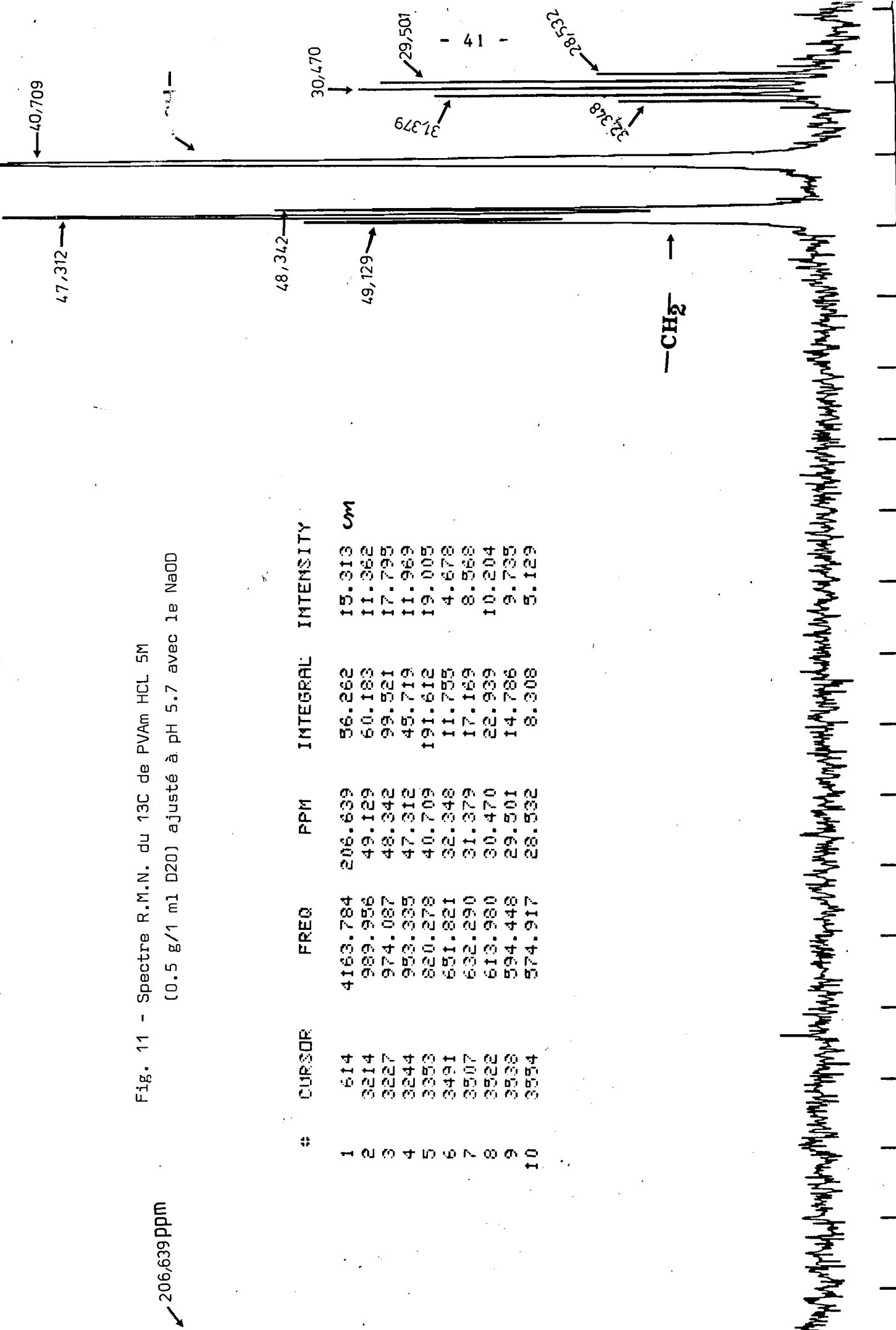


Fig. 11 - Spectre R.M.N. du ^{13}C de PVAm HCL 5M
 (0.5 g/1 ml D2O) ajusté à pH 5.7 avec le NaOD



1.6.3 - Discussion des résultats

- de la synthèse du bisacétamide

La synthèse du bisacétamide 3 est relativement simple. Après homogénéisation du milieu réactionnel, le bisacétamide peut ne pas se cristalliser par la suite. Dans ce dernier cas, on coupe le chauffage, puis on laisse refroidir le ballon réactionnel. Le produit cristallise.

A défaut du carbonate de calcium, nous avons neutralisé l'acide sulfurique résiduel par le carbonate de sodium.

- de la synthèse de N-vinylacétamide

L'étape de pyrolyse du bisacétamide en N-vinylacétamide 4 paraît la plus difficile de toute cette succession de synthèses, à cause de la température élevée (220°C) à laquelle elle s'effectue.

En effet, pour mener à bien la distillation, on doit prendre soin de mettre le ballon réactionnel (en verre pyrex ou Dumas) sur l'alliage d'abord. On élève ensuite la température de ce bain thermostaté et, à 100°C, on plonge le ballon dans l'alliage fondant, et ce, au fur et à mesure de l'élévation de la température. Ce fait évite de plonger la vaisselle dans un liquide trop chaud, et donc de ne pas la casser par transfert trop brusque de chaleur.

A 200°C (température du bain métallique), on peut commencer la distillation, en tâchant de réduire par une pince appropriée l'ouverture du tuyau reliant le dispositif de distillation à la pompe à vide. Ce fait évite une distillation trop brusque

La température T_1 doit être égale au moins à 180°C et une bonne distillation doit être menée en 2 ou 2 h. 30 min pour les quantités de produits que nous avons utilisées. Une distillation vite réalisée sous l'effet de la pompe à vide conduit, non pas au monomère attendu, mais à un autre produit jaune clair. Tout ceci s'explique, nous le pensons, par le fait qu'on doit donner le temps au bisacétamide de se pyrolyser.

Le monomère N-vinylacétamide est, suivant le temps de distillation, jaune orange à jaune foncé.

- de la polymérisation du N-vinylacétamide (NVA)

L'homopolymérisation de N-vinylacétamide ne pose pas de problème particulier.

- de la synthèse du chlorhydrate de polyvinylamine : PVAm-HCl

L'hydrolyse du poly(N-vinylacétamide) en PVAm-HCl n'a pas toujours conduit au produit attendu. Ceci est dû, nous le pensons, à l'insuffisance de l'acidité du milieu réactionnel. En effet, l'acide chlorhydrique 12 N est ajouté en faible proportion dans un milieu aqueux qui le dilue davantage. De bons résultats sont obtenus en adaptant les proportions de l'addition de la solution acide comme indiqué dans notre synthèse.

Au cas où le PVAM ne se serait pas hydrolysé en PVAm-HCl, on évapore la moitié de la solution (sous la hotte, à cause de HCl), on rajoute de l'acide chlorhydrique 12 N et on continue la réaction.

- de la synthèse de la polyvinylamine (PVAm) à partir du PVAm-HCl

a/ Récupération du PVAm : comme tous les sels d'ammoniums quaternaires, la décomposition du PVAm-HCl en PVAm par une base forte, en l'occurrence la soude, est facile.

Cependant, si cela se passe bien, le problème de la récupération de la polyvinylamine (11) se pose toujours. Dans la plupart des cas, la précipitation de la solution alcaline de PVAm, dans divers solvants organiques, reste sans succès, même en employant un mélange de solvants. Dans certains cas de mélanges de solvants tels que l'acétone-éthanol (4 : 1) ou le dioxane-éthanol (2 : 1), on aboutit à un précipité qui se filtre mieux, mais de mauvaise pureté : 30 à 60 % de cendres (11).

En ce qui nous concerne, nous ne l'avons pas récupérée par précipitation dans un quelconque solvant organique, mais l'avons récupérée comme indiqué précédemment et cette méthode nous paraît unique.

b/ Pureté de la polyvinylamine :

D'après les analyses effectuées par le Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, la PVAm obtenue contient un résidu brun-rouge après combustion. La teneur de ce résidu varie suivant le temps de synthèse du PVAm-HCl. Ainsi, nous avons obtenu :

- . 6 % de résidu brun-rouge pour une synthèse normale de 48 heures
- . 12 % pour une synthèse de 96 heures (reprise de synthèse).

La littérature (9) trouve 9 % de résidu dont elle attribue l'origine à l'alcool isopropylique, HIROO, TANAKA et AL parlent plutôt de cendres (11).

1.6.4 - Mesure des masses moléculaires de PVAM et PVAM

Il aurait été aisé de connaître les masses moléculaires moyennes en poids du poly (N-vinylacétamide) et de la polyvinylamine par diffusion de la lumière. Les mesures obtenues ne sont malheureusement pas exploitables pour tous les angles inférieurs à 90°. Nous pensons que cette aberration est due à la déféctuosité de l'appareil. Ne connaissant pas la loi $(\eta) = KM^\alpha$ pour ces deux homopolymères, nous nous sommes contentés de mesurer leurs viscosités intrinsèques.

Viscosité intrinsèque des solutions :

0,01 g/cm³ de PVAm : 0,26 dl/g

PVAm dans une solution aqueuse de NaCl 0,1 M.

1.6.5 - Dosage du chlorhydrate de polyvinylamine : PVAm - HCl

Le proton et les ions chlorures du PVAm-HCl peuvent être dosés en potentiométrie soit par la méthode de HART (7), soit par la méthode de MOHR (11). Le dosage conductimétrique est aussi possible, à condition toutefois de tenir compte de la neutralisation par la soude de l'excès d'acide chlorhydrique dont est imprégné le polymère (7).

a/ Dosage par la méthode de HART

Le PVAm-HCl en solution dans un mélange eau/pyridine (1 : 9) est dosé en potentiométrie par une solution de soude environ 0,1 N, avec une électrode couplée (verre - calomel) de type KC-1.

b/ Dosage par la méthode de MOHR

Les ions chlorures sont dosés comme suit :

A 100 ml d'une solution aqueuse de 100 mg (pesés exactement) de PVAm-HCl, on ajoute une solution diluée d'acide sulfurique pour avoir pH 2 environ. Le mélange devient blanc laiteux. On y ajoute 50 à 100 ml d'une solution aqueuse de poly(vinyl sulfaté) de potassium 0,01 M, jusqu'à ce qu'il devienne clair. Le précipité est ensuite filtré, puis lavé plusieurs fois avec un peu d'eau. On dose l'ensemble des filtrats par une solution de nitrate d'argent 0,01 N, en utilisant une électrode d'argent Radiometer type 4011 et une électrode de verre type WY1-G202C.

Pour stabiliser l'électrode d'argent, on ajoute quelques centimètres cubes de H_2SO_4 dilué.

Résultats

La figure 12 montre les courbes potentiométriques obtenues pour les deux dosages.

On obtient des teneurs suivantes en protons et ions chlorures

- par la méthode de HART : 92,06 %
- par la méthode de MOHR : 87,82 %
- par analyse élémentaire effectuée par le C.R.M. :
 - . théorique : 44,60 %
 - . trouvé : 39,74 %
 - soit : 89,10 %
- littérature : 91 %

soit en moyenne 89,66 % en ions chlorures pour les trois méthodes, c'est-à-dire de motifs chlorhydrate, et donc 10,34 % de motifs PVAM dans le PVAm-HCl.

c/ Discussion des résultats

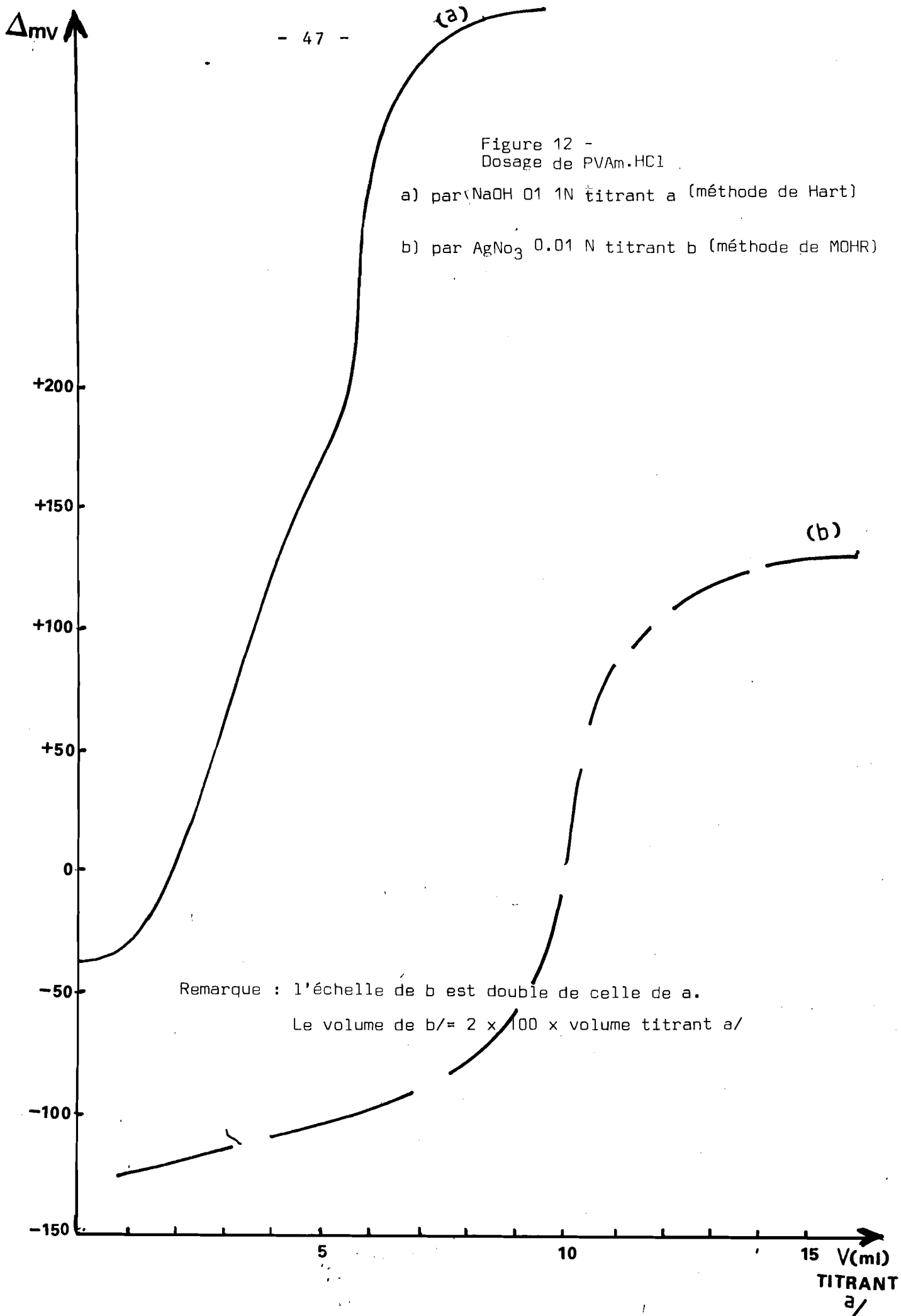
La disparité de ces résultats nous laisse perplexé. Dans pareille occasion, il va de toute logique que chacune des méthodes soit comparée à une méthode conventionnellement admise comme référence (12).

Admettant l'analyse élémentaire comme méthode de référence, les deux autres devraient se comparer à elle.

Mais nous supposons que la teneur obtenue par la méthode de MOHR est assez faible par rapport aux autres méthodes à cause des traitements subis par le polymère. Il peut y avoir eu des pertes de produit après filtration. De ce fait, nous avons préféré faire la moyenne des trois résultats, chaque résultat étant donné pour une moyenne de trois dosages.

Quant aux allures des courbes, la littérature ne mentionne pas mieux le cas de dosage par la méthode de HART. Cette allure peu semblable à l'allure d'une courbe théorique d'un dosage potentiométrique dépend du fait que la PVAm n'a pas été éliminée de la solution du dosage (11). Cette hypothèse se confirme par l'allure de la courbe obtenue par la méthode de MOHR où la PVAm a été éliminée par filtration avant dosage.

La figure 12 donne l'allure de ces deux courbes. Elles ont été tracées à deux échelles différentes, c'est pourquoi leur point d'inflexion sont, ici, loin de se rapprocher. Même si le point d'inflexion de la courbe (a) n'est pas aussi bon que celui de la courbe (b), il est à noter que le saut de potentiel a été net dans les deux cas. C'est pourquoi nous avons quand même tenu compte de la méthode de HART, au lieu de procéder à son élimination pure et simple, vu qu'elle introduit un risque d'erreur plus important par rapport aux résultats de l'analyse élémentaire.

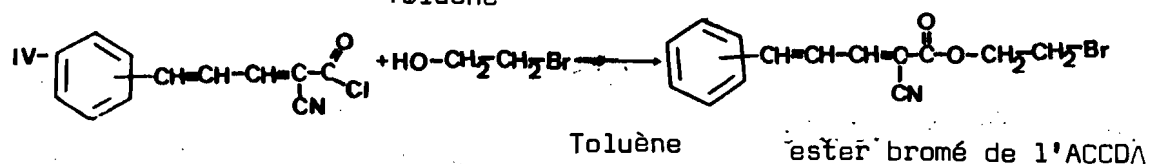
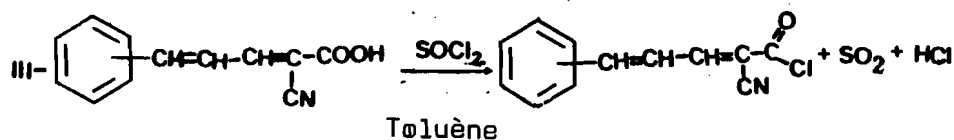
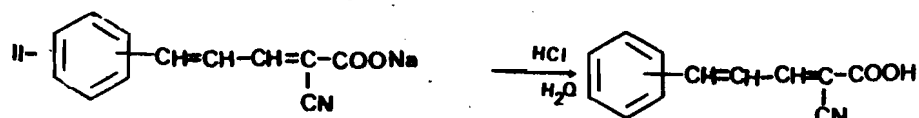
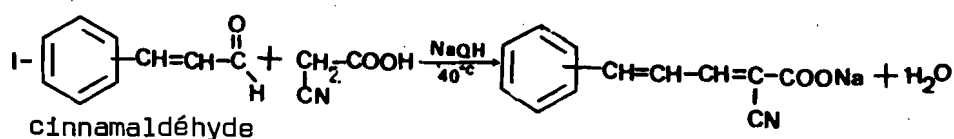


CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES REACTIFS PHOTOSENSIBLES

2.1 - SYNTHÈSE DE L'ESTER BROMÉ DE L'ACIDE CYANOCINNAMILYDÈNE ACÉTIQUE

A - Schéma réactionnel (13)



B - Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est indiqué dans A.T. VDCEL (14 a). Les manipulations se font en évitant au maximum toute exposition à la lumière.

2.1.1. - Synthèse de l'acide cyanocinnamylidène acétique : ACCDA

a) - Purification du cinnamaldéhyde :

200 cm³ de cinnamaldéhyde sont lavés deux fois avec 40 cm³ de solution de carbonate de sodium 1 N, puis rincés à l'eau. Lors du rinçage, il se forme une émulsion. On laisse reposer pour séparer la phase organique de la phase aqueuse.

La solution est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, puis distillée sous vide à la trompe à eau.

b) - Réaction I

Dans un tricol d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on introduit :

- . 108 g d'acide cyanoacétique (1,27 mole)
- . 500 cm³ d'eau
- . de la soude pour avoir un pH basique (≈ 12)

On amène à 40°C sous agitation et on ajoute alors goutte à goutte 142 cm³ (1,13 mole) de cinnaldéhyde purifié. On laisse une heure à 50°C sous agitation. Le sel d'ACCOA précipite; il est d'une couleur jaune très pâle.

On refroidit et on filtre sur verre fritté, le précipité est lavé à l'eau plusieurs fois.

c) - Réaction II

On passe en milieu acide avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 12 N, pour avoir pH 1, sous agitation vigoureuse. On obtient alors l'acide d'un jaune plus soutenu que le sel. On lave le précipité à l'eau, on le sèche et on le recristallise dans l'éthanol.

- Rendement : 136 g, soit 63,53 % (avant recristallisation)
par rapport à l'aldéhyde.
- Point de fusion :
 - . Théorique : 210°C
 - . Trouvé : 212°C
- Spectrophotométrie I.R.
Spectre I.R. enregistré sur le Beckman IR I8. Figure 13.
Absorption du groupe cyano à 2220 cm⁻¹
Bande acide à 1680 cm⁻¹
Absorption des doubles liaisons conjuguées avec le noyau phényl à 1610-1580 cm⁻¹
- Spectrophotométrie U.V.
L'acide cyanocinnamylidène acétique absorbe à $\lambda_{\max} = 330$ nm dans le méthanol et à 345 nm dans le chloroforme.

2.1.2 - Synthèse du chlorure d'ACCDA

Dans un tricol muni d'un réfrigérant avec garde à CaCl_2 plus un piège à eau pour absorber le SO_2 et HCl qui se dégagent, d'une arrivée possible d'azote, d'une agitation magnétique, sont introduits :

- . 30 g d'ACCDA
- . $0,5 \text{ cm}^3$ de diméthyl formamide sec
- . 150 cm^3 de toluène sec
- . 27 cm^3 de chlorure de thionyle (léger excès)

On chauffe à 70°C sous agitation pour dissoudre le sel de l'ACCDA puis on laisse une heure à 55°C .

On vérifie par I.R. sur un prélèvement que la réaction est complète :

- disparition totale de la bande acide à 1680 cm^{-1}
- apparition de la bande du chlorure d'acide à 1750 cm^{-1}

On fait alors passer un fort courant d'azote pour chasser le chlorure de thionyle en excès. On distille au rotavapor la quasi totalité de la solution, après y avoir ajouté quelques centimètres cubes de benzène sec, puis on laisse une nuit sous agitation le précipité dans l'éther de pétrole; on filtre et on sèche le précipité exempt d'odeur de SOCl_2 . Ne pas chauffer en séchant.

Le chlorure de l'acide cyanocinnamylidène acétique est d'un jaune moins soutenu que celui de l'acide dont il dérive.

- Rendement : 27,80 g, soit 84,78 % par rapport à l'ACCDA
- Point de fusion :
 - . Théorique : 110°C
 - . Trouvé : 108°C

- Spectrophotométrie I.R.

Le spectre enregistré sur le Beckman I.R. 18 se caractérise par la bande chlorure à 1750 cm^{-1} (Figure 14).

- Spectrophotométrie U.V.

Maximum d'absorption à 355 nm dans le chloroforme (Figure 16)

$$\epsilon_{355} = 34.000 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

λ max change suivant les solvants : 345 nm dans le méthanol

2.1.3 Synthèse de l'ester bromé de l'ACDA

Dans un ballon muni d'un réfrigérant avec garde à CaCl_2 , d'une agitation magnétique, sont introduits :

- . 20 g de chlorure d'ACDA (0,092 mole)
- . 150 cm^3 de toluène sec
- . 30 cm^3 de bromo-2-éthanol (0,423 mole)

On chauffe à 60°C pendant 4 h 30 mn. On vérifie par I.R. que la réaction est complète :

- disparition de la bande de chlorure d'acide à 1750 cm^{-1}
- apparition de la bande ester à 1720 cm^{-1}

La solution de toluène refroidie est lavée avec 40 cm^3 d'une solution de bicarbonate de sodium à 2 %. On récupère la phase organique dont on rotavapore la moitié. L'ester bromé est précipité dans l'éther de pétrole, filtré, lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole, puis séché à l'étuve sous vide à 50°C .

- Rendement : 18,20 g, soit 64,68 % par rapport au chlorure d'acide
- Point de fusion :
 - . Théorique : $120-123^\circ\text{C}$
 - . Trouvé : 122°C
- Spectrophotométrie I.R.

Spectre I.R. enregistré sur le Perkin Elmer 257 (Figure 15)

Disparition de la bande à 1560 cm^{-1}

Bandes ester à 1720 cm^{-1} et d'ester conjugué à $1300-1100\text{ cm}^{-1}$

Le chromophore cyano absorbe à 2200 cm^{-1}
- Spectrophotométrie U.V.

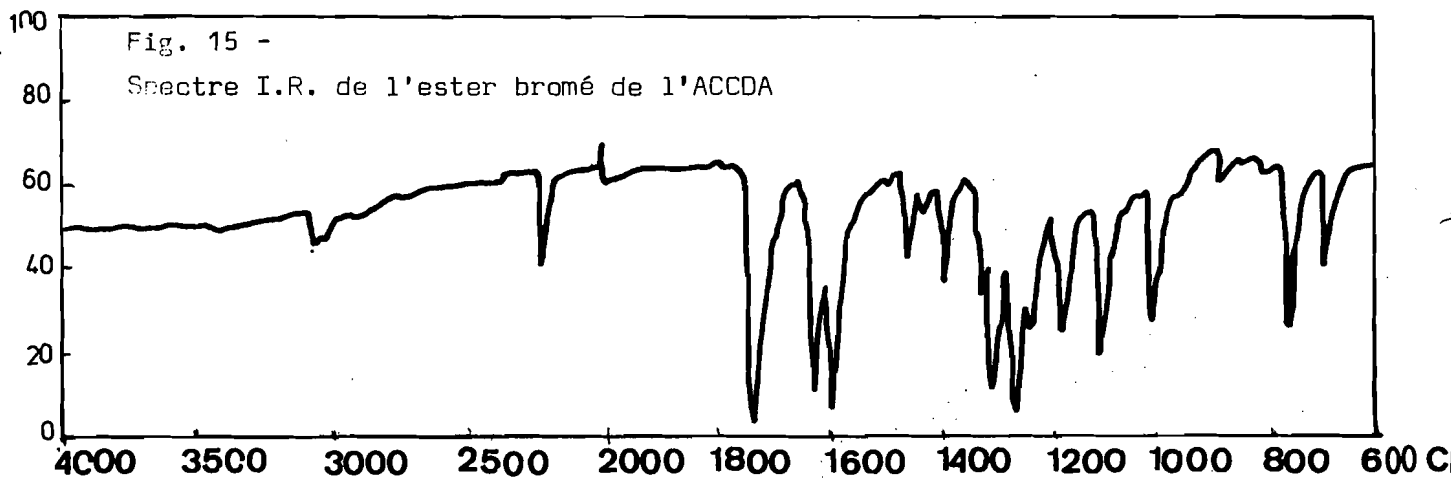
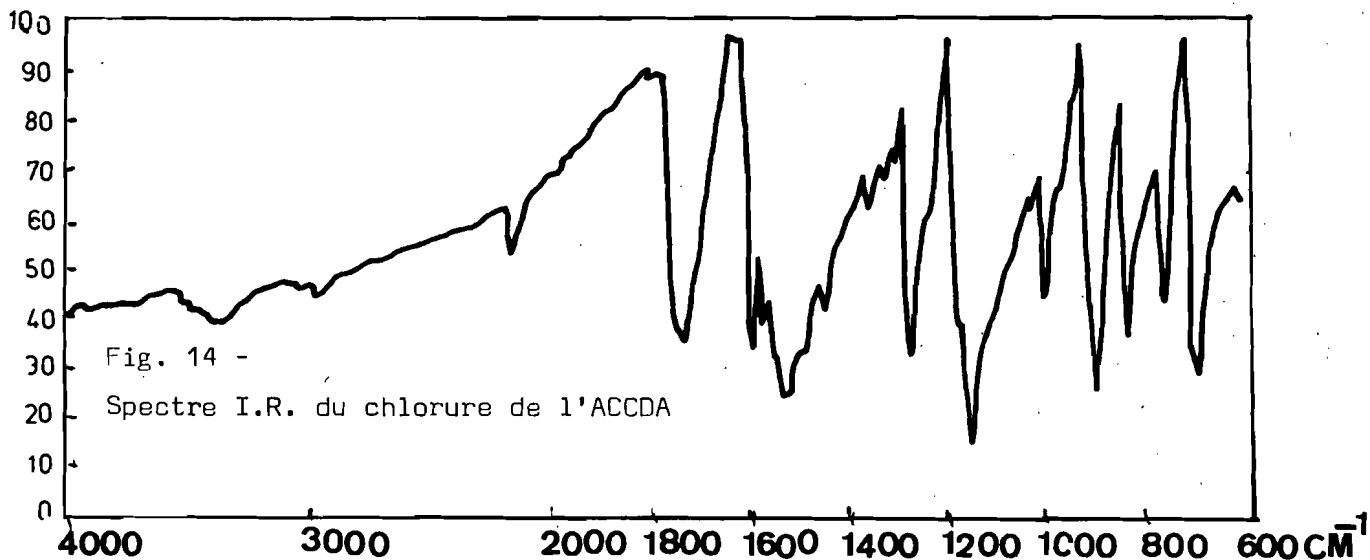
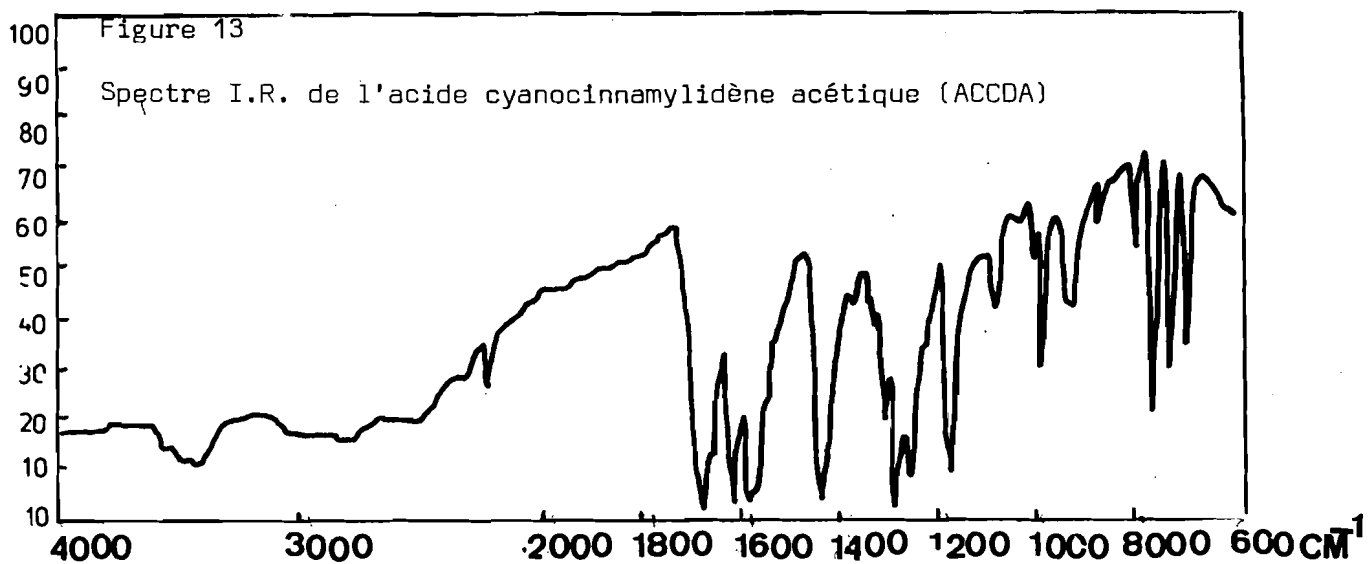
Spectre U.V. enregistré sur le Beckman D.B.G. (Figure 17)

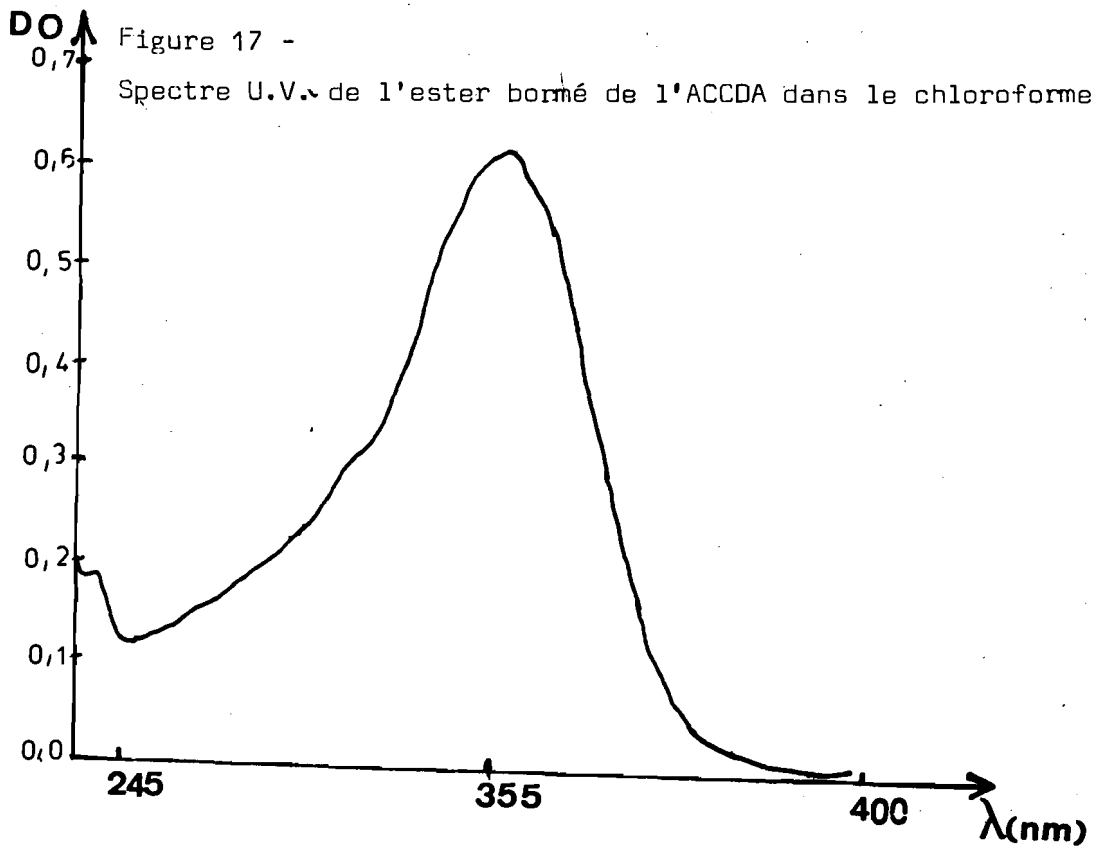
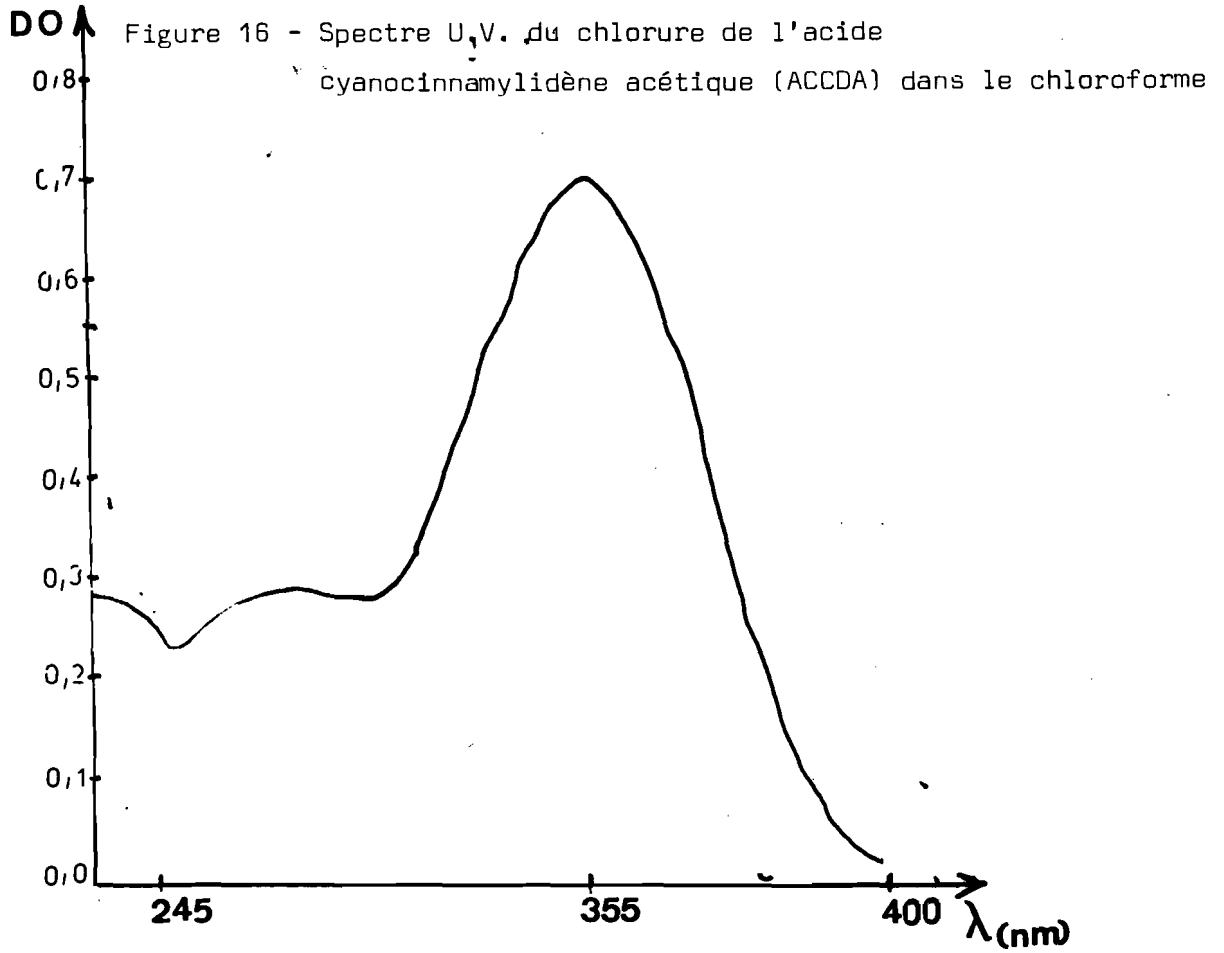
Maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 355$ dans le chloroforme

$\epsilon_{355} = 31.500\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Cette absorption est déplacée à 345 nm dans le méthanol et à 340 nm dans l'isopropanol.

$\epsilon_{340} = 35.000\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (15)

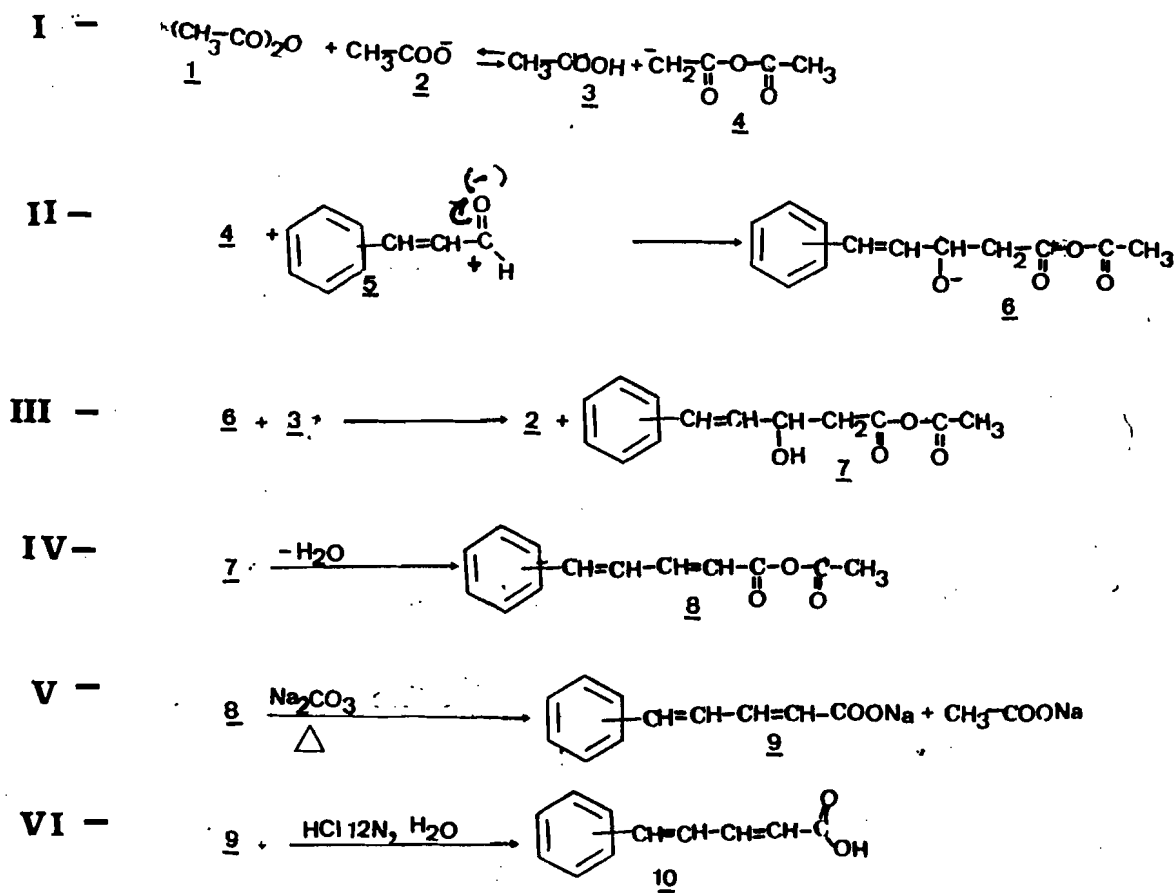
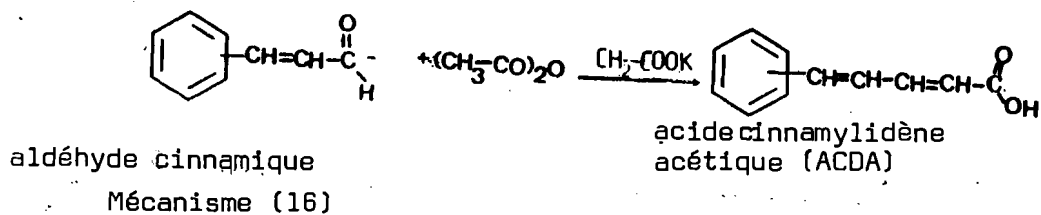




2.2 - SYNTHESE DU CHLORURE DE L'ACIDE CINNAMILYDENE ACETIQUE

L'acide cinnamylidène acétique nécessaire à la synthèse du chlorure d'acide précédent est synthétisé par la réaction de Perkin (14 b). On condense l'aldéhyde cinnamique avec l'acétate de potassium en présence d'anhydride acétique

Globalement, on a :



(ACDA)

a) - Produits

- . L'aldéhyde cinnamique a été distillé comme précédemment.
- . L'acétate de potassium a été purifié comme suit (14 c) :

On place l'acétate de potassium dans un creuset en porcelaine qu'on chauffe à feu nu avec un bec Bunsen, sur un trépied. On démarre la fusion des cristaux en chauffant doucement, puis on augmente le chauffage jusqu'à fusion complète. On maintient cette fusion jusqu'à dégagement total de la vapeur d'eau au-dessus de la solution.

On refroidit en diminuant lentement la flamme pour ne pas que le produit recapte l'humidité de l'air. Dès qu'il cristallise, on le broie chaud, tout en maintenant la flamme douce sous le creuset.

On met à sécher sur P_2O_5 dans un dessiccateur.

b) - Synthèse de l'anhydride cinnamylidène acétique :

Dans un ballon de 500 ml, muni d'un réfrigérant avec garde à $CaCl_2$, mettre :

- . 40 ml de cinnamaldéhyde pur (0,32 mole)
- . 56 ml d'anhydride acétique pur (0,59 mole)
- . 24 g d'acétate de potassium fraîchement fondu (0,24 mole)

Après avoir bien mélangé, on chauffe le milieu réactionnel dans un bain d'huile thermostaté, à $160^\circ C$ pendant 1 heure, puis à $170-180^\circ C$ pendant 3 heures.

On verse le mélange encore chaud ($80-100^\circ C$) dans environ 100 ml d'eau contenue dans un ballon d'un litre qui servira d'entraînement à la vapeur. On rince le ballon avec un peu d'eau chaude. On ajoute alors, avec forte agitation, une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium jusqu'à ce qu'une goutte déposée sur baguette de verre tourne du rouge au bleu distinct (papier pH).

On entraîne à la vapeur jusqu'à ce que tout le cinnamaldéhyde distille et que le filtrat soit clair. On refroidit la solution résiduelle et on filtre à la trompe. à eau.

c) - Synthèse de l'acide cinnamylidène acétique : ACDA :

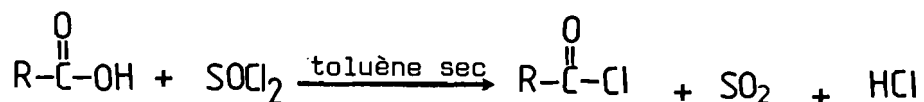
Le filtrat précédent est acidifié par addition lente de HCl 12 N, sous forte agitation jusqu'à cessation de dégagement du gaz carbonique. La solution une fois refroidie, on filtre l'acide cinnamylidène acétique à la trompe, on lave avec de l'eau froide et on refiltre à sec. On sèche.

La recristallisation dans l'eau ou dans un mélange eau-éthanol (3 : 1) est laborieuse. L'acide obtenu est jaune.

- Rendement : 15,22% par rapport au cinnamaldéhyde
- Point de fusion :
 - . Théorique : 166°C
 - . Trouvé : 163°C
- Spectrophotométrie I.R.
Spectre I.R. enregistré sur le Perkin Elmer (Figure 18)
Intense bande d'acide carboxylique à 1680 cm⁻¹
Doublés liaisons conjuguées avec le noyau phényl à 1610-1580 cm⁻¹
- Spectrophotométrie U.V.
λ max = 314 nm dans le chloroforme (figure 21)
ε₃₁₄ = 33.500 l.mole⁻¹.cm⁻¹

2.2.1 - Synthèse du chlorure de l'acide cinnamylidène acétique

Le chlorure de l'acide cinnamylidène acétique est obtenu par réaction du chlorure de thionyle SOCl₂ sur l'acide :



Mode opératoire (14 d)

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une garde à CaCl₂, d'un piège à eau pour absorber SO₂ et HCl qui se dégagent et d'une arrivée d'azote, introduire :

- . 7 g d'acide cinnamylidène acétique
- . 7 ml de chlorure de thionyle
- . 14 ml de toluène distillé

Chauffer 2 heures à 72°C, puis chasser le chlorure de thionyle en excès par barbotage d'azote.

Distiller au rotavapor le toluène.

Le chlorure d'acide obtenu est solide à température ambiante liquide à 30-40°C.

Caractérisation

Le chlorure de l'ACDA ne sera pas caractérisé, car tout le milieu réactionnel sera utilisé pour la synthèse suivante, sans changement de vaisselle.

2.2.2 · Synthèse de l'ester bromé d'ACDA

Mode opératoire (18,19)

A la solution de chlorure de l'ACDA préparé dans l'étape précédente, ajouter 30 ml de toluène sec et 10,50 ml de bromo-2-éthanol.

Chauffer à 50°C pendant 1 heure.

Laisser refroidir, puis laver avec une solution aqueuse à 2 % d'hydrogène-carbonate de sodium.

La phase toluène séchée sur sulfate de magnésium est évaporée au rotavapor. Le précipité jaune obtenu est recristallisé deux fois dans l'alcool. On obtient des cristaux blancs scintillants.

Caractérisation

Point de fusion : 70°C.

I.R.
1720 cm⁻¹ ν - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-O-

1250 et 1150 cm⁻¹ : ν - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-O- conjugués

1610 cm⁻¹ ν -C=C- conjugués

Figure 19.

U.V.

λ max = 315 nm dans le chloroforme

ϵ_{315} = 28.100 l.mole⁻¹.cm⁻¹

Figure 20.

DISCUSSION :

L'ACDA :

Lors de la préparation de l'acide cinnamylidène acétique (ACDA), une précaution doit être prise lors de la récupération du produit après la phase d'entraînement à la vapeur.

En effet, après entraînement à la vapeur, si l'on refroidit complètement la solution résiduelle, le sel d'ACDA précipite.

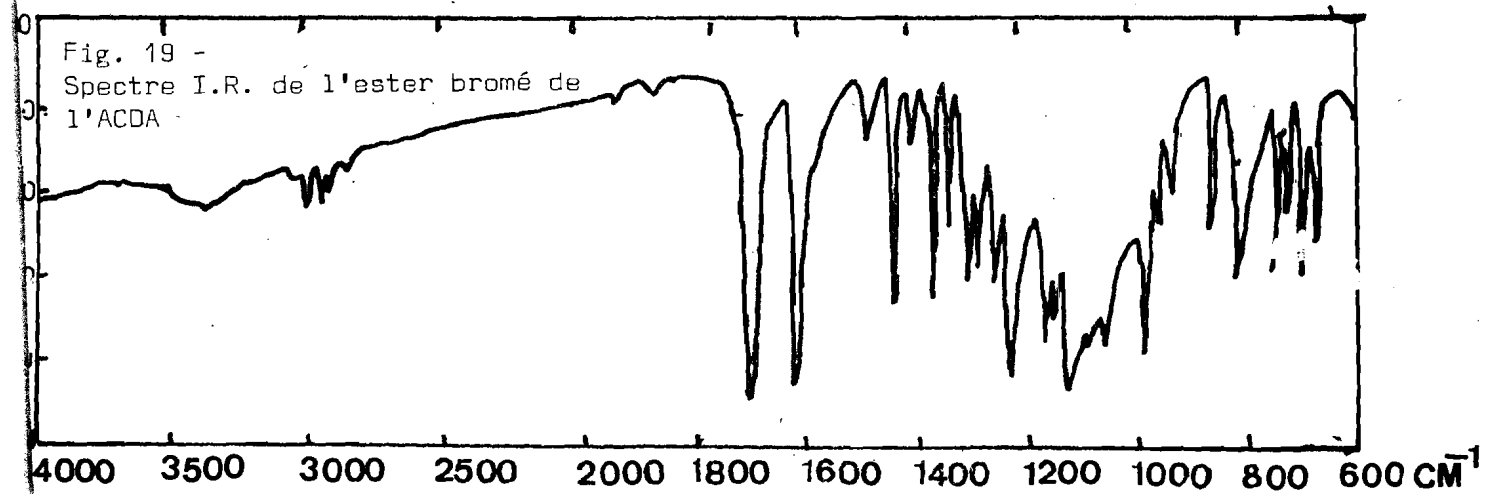
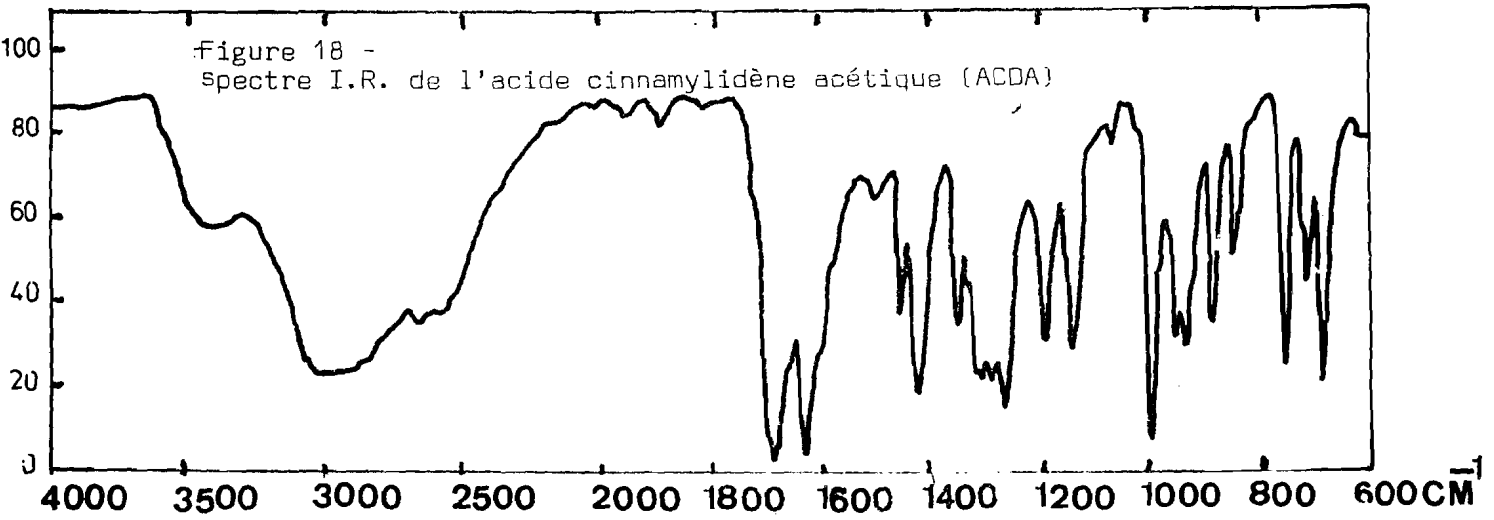
Dans ce cas, on filtre et on le récupère, puis on passe à l'acide ACDA comme pour la préparation de l'acide ACCDA.

Si le refroidissement n'est pas complet, le filtrat contiendra le sel d'ACDA. Dans ce cas, on passe à l'acide ACDA comme indiqué dans notre mode opératoire.

Dans tous les cas, les rendements sont mauvais, à cause certainement du chauffage excessif du milieu réactionnel. Nous supposons qu'il s'en suit une décarboxylation partielle des réactifs, voire du produit de la réaction. La synthèse de cet acide par utilisation d'un ester intermédiaire obtenu dans des conditions douces donnerait peut être de meilleurs résultats (Réaction de WURTZ-FITTIG).

L'ESTER BROMÉ DE L'ACDA :

L'éthanol comme solvant de recristallisation n'est certainement pas un milieu idéal pour cette opération, car les pertes de produit sont trop considérables.



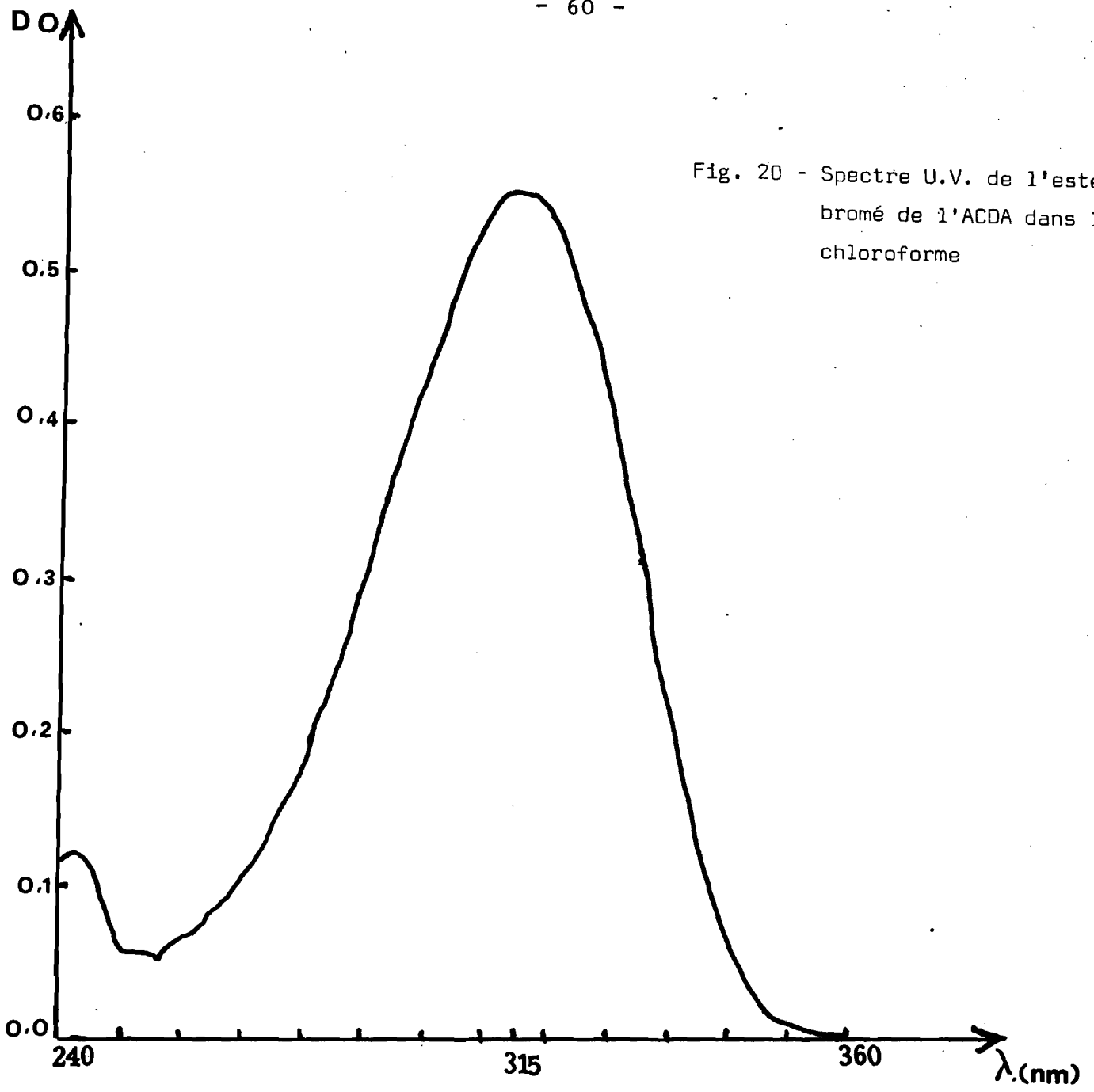


Fig. 20 - Spectre U.V. de l'ester bromé de l'ACDA dans le chloroforme

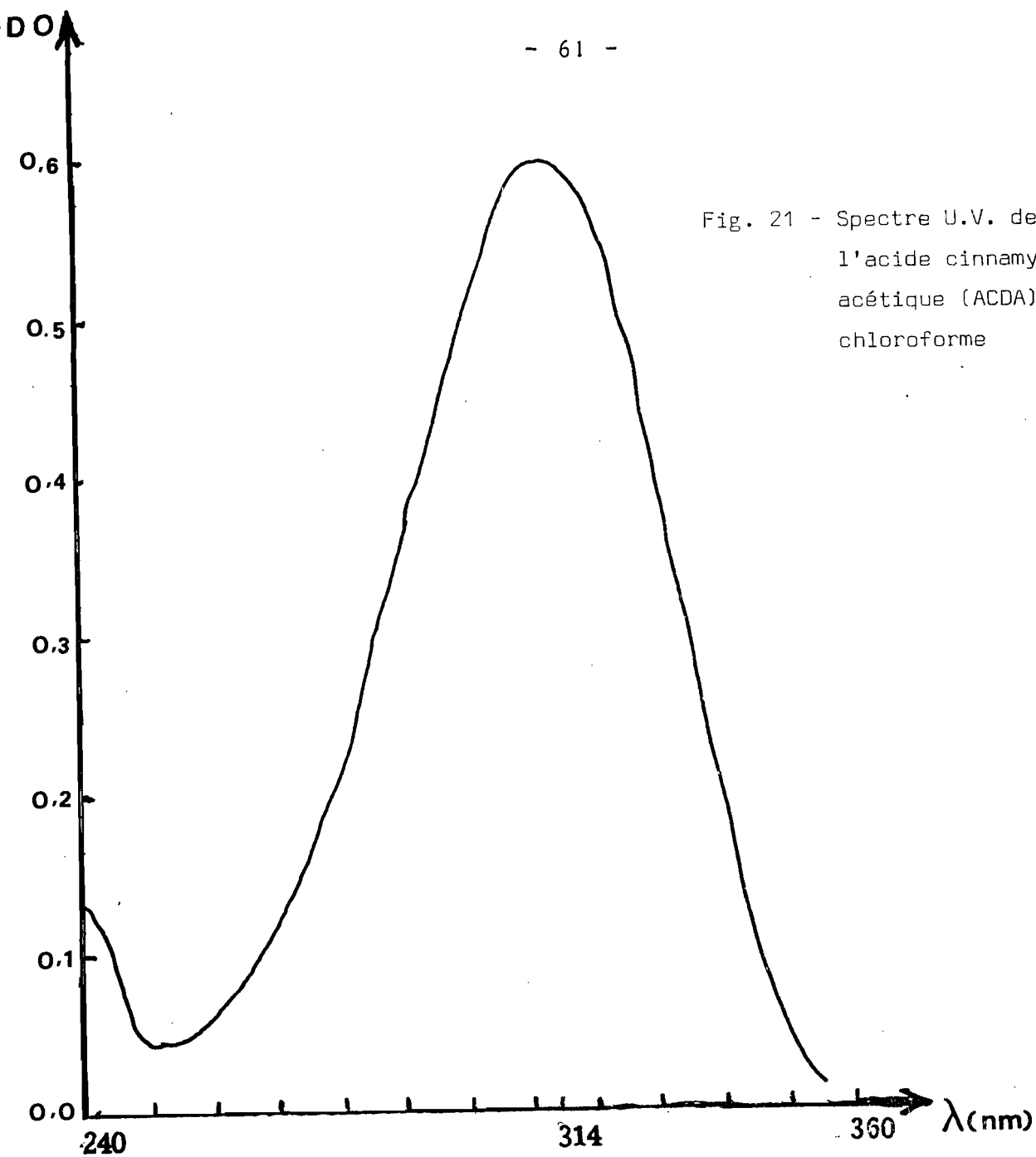


Fig. 21 - Spectre U.V. de l'acide cinnamylidène acétique (ACDA) dans le chloroforme

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DES POLYMERES PHOTOSENSIBLES

La synthèse des (CO)-polymères photosensibles à partir des réactifs photodimérisables (esters bromés de l'acide cyanocinnamylidène acétique, de l'acide cinnamylidène acétique, et de l'acide cinnamique ou par le bromure d'allyle) a déjà été étudiée dans notre laboratoire (17).

Tenant compte des résultats de ce travail, nous avons quaternisé les motifs aminés de nos copolymères (par les esters bromés de l'ACDA et de l'ACDA qui sont des groupes très photoréactifs,

Nous avons, en outre, synthétisé une série de polymères photosensibles par addition des chlorures d'acide cinnamique, d'acide cinnamylidène acétique et d'acide cyanocinnamylidène acétique sur la polyvinylamine.

Pour étudier l'influence du pourcentage de groupe photosensible, tous ces réactifs seront branchés sur la polyvinylamine à des taux différents.

3.1 - MODE OPERATOIRE POUR LA QUATERNISATION DES MOTIFS AZA-AROMATIQUES

La réaction de quaternisation des motifs 4 VP est une réaction qui a été bien étudiée au laboratoire de chimie macromoléculaire. La cinétique de quaternisation dépend du réactif bromé, du solvant, et aussi de l'état d'avancement de la réaction (20). Pour les réactifs photodimérisables, le tétraméthylènesulfone TMSO (sulfolane) sera utilisé comme solvant. Ce solvant présente trois avantages :

- tous les réactifs sont solubles
- la constante diélectrique est élevée (42 à 50°C)
- aucune réaction parasite n'est observée (20, 21)

L'ester bromé de l'ACDA étant une longue chaîne, les réactions de coupures de chaînes ne sont pas évitables à la température de quaternisation (20).

3.2 - QUATERNISATION DES MOTIFS 4 VP ET DMAEMA PAR LES ESTERS BROMÉS DE L'ACCDA ET DE L'ACDA

a - Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant avec garde à chlorure de calcium et d'une arrivée d'azote, sont introduits :

- . 6 g de copolymère
- . 150 cm³ de TMSO (sulfolane)

Pour solubiliser le copolymère, la solution est laissée sous agitation 48 heures à 60°C avec barbotage d'azote. On ajoute l'ester bromé de l'ACCDA et on agite à l'obscurité à 70°C, sous azote pour éviter les oxydations parasites, et ce pendant le temps nécessaire à la quaternisation.

La solution de sulfolane tiède est diluée avec le chloroforme pour être précipitée dans l'éther éthylique sec. Si le polymère se prend en masse, le redissoudre dans un mélange méthanol/chloroforme et le reprécipiter dans l'éther éthylique. On obtient un précipité que l'on lave plusieurs fois avec le précipitant et qui est séché à l'étuve sous vide à 50°C.

b - Discussion des résultats

La quaternisation est une opération simple, conduisant dans certaines conditions à des produits attendus.

Cependant, nous avons constaté que les copolymères à fort taux de motifs DMAEMA [poly (MMA/DMAEMA) à 50/50 et 25/75] par exemple, conduisent facilement aux gels. Quant au poly (MMA/DMAEMA 50/50), le temps de quaternisation ne doit pas excéder 24 heures.

Le poly (MMA/DMAEMA 75/25) se comporte de la même manière. Et lorsque le taux de motif aminé atteint 75 %, toute tentative de quaternisation s'avère difficile, sinon impossible. L'emploi de solvants divers n'améliore guère les résultats. Dans tous les cas, on obtient des substances difficiles à solubiliser dans les solvants organiques usuels, même pas dans la DMSO ni la TMSO à chaud, ni dans l'acide acétique ou formique généralement utilisés pour le dosage des amines.

Dans le THF, la DMF, l'acétonitrile, le chlorobenzène, le nitrobenzène et le nitrométhane, les polymères gonflent souvent.

Quant à la cinétique de quaternisation, elle est plus élevée pour les motifs DMAEMA (21.24 % sur 25 %) que pour les motifs 4-VP (13.70 % sur 22 %) pour le même temps.

3.3 - CARACTERISATION DES POLYMERES QUATERNISES

3.3.1 - Dosage potentiométrique des ions bromures associés au motif 4 VP

Le dosage potentiométrique a été effectué en employant des électrodes de verre et d'argent, de types déjà cités.

La solution titrante de nitrate d'argent 0.01 N environ est préparée à partir de titrisol et son titre exact déterminé en potentiométrie par une solution standard de chlorure de potassium exactement 0.01 N.

Le volume de nitrate d'argent ajouté est mesuré avec précision grâce à une microburette. Les copolymères quaternisés sont solubilisés dans la DMF et dosés après addition de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique 2 N pour stabiliser l'électrode d'argent (20).

3.3.2 - Dosage des ions bromures associés aux motifs DMAEMA

La transposition de la méthode précédente au dosage du contre-ion associé à l'amine quaternaire des motifs DMAEMA n'a pas donné des résultats satisfaisants.

De ce fait, nous avons fait analyser les échantillons de ces derniers polymères par le C.R.M. de STRASBOURG. Les résultats obtenus dans tous les cas figurent dans le tableau 5.

3.3.3 - Spectrophotométrie I.R.

Par spectrophotométrie I.R., nous avons pu mettre en évidence la nature des composés finaux, à cause des modifications apparues dans le spectre des polymères de départ d'une part, et de l'apparition des bandes spécifiques aux esters bromés de l'ACDA et de l'ACDA d'autre part.

Ainsi :

- Pour le copolymère MMA/4 VP quaternisé, on remarque la disparition de la bande à 1600 cm^{-1} due au motif 4 VP, l'apparition de la bande à 1650 cm^{-1} due à l'azote quaternaire et des bandes à 1610 et 1580 cm^{-1} dues aux doubles liaisons du réactif quaternisant, conjuguées avec celles du noyau aromatique. Le groupe cyano apparaît à 2220 cm^{-1} . La figure 25 montre le spectre I.R. du copolymère MMA/4 VP quaternisé, enregistré sur le Beckman D.B.G I.R. 18.
- La série de copolymères MMA/DMAEMA quaternisés se caractérise par une modification nette du spectre I.R. (figures 22,23 et 24) due à l'apparition des bandes à 1610 à 1580 cm^{-1} . Le chromophore cyano apparaît à 2200 cm^{-1} . Les polymères quaternisés par l'ester bromé de l'ACDA seront caractérisés dans la seconde partie de ce travail.

3.3.4 - Spectrophotométrie U.V.

Tous les polymères quaternisés par l'ester bromé d'ACCDA ont une absorption maximale à :

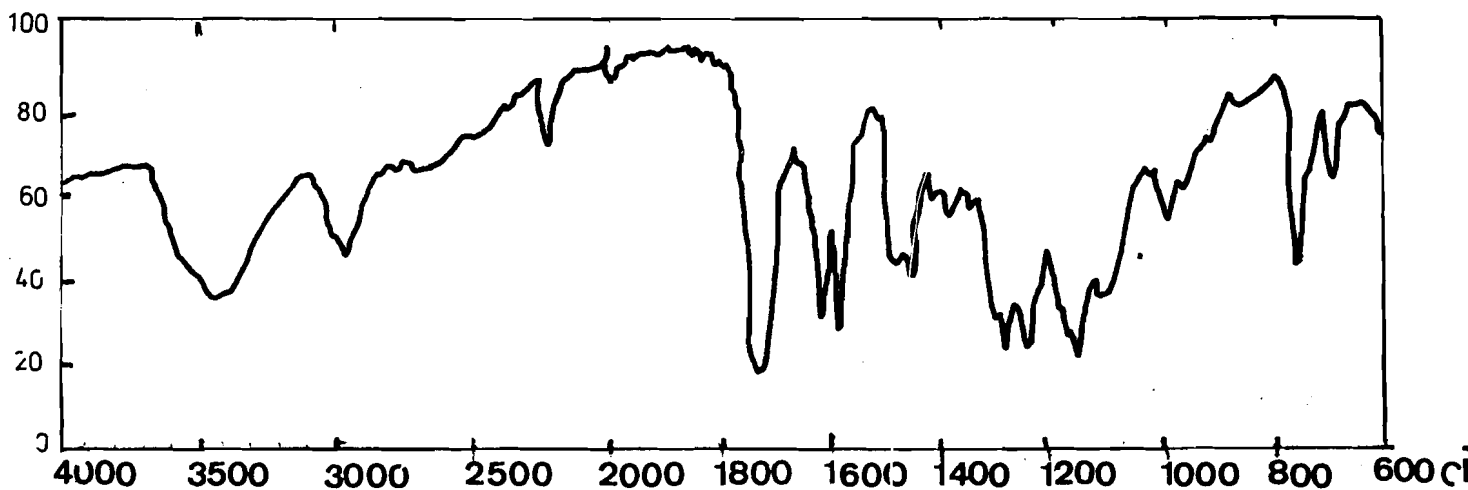
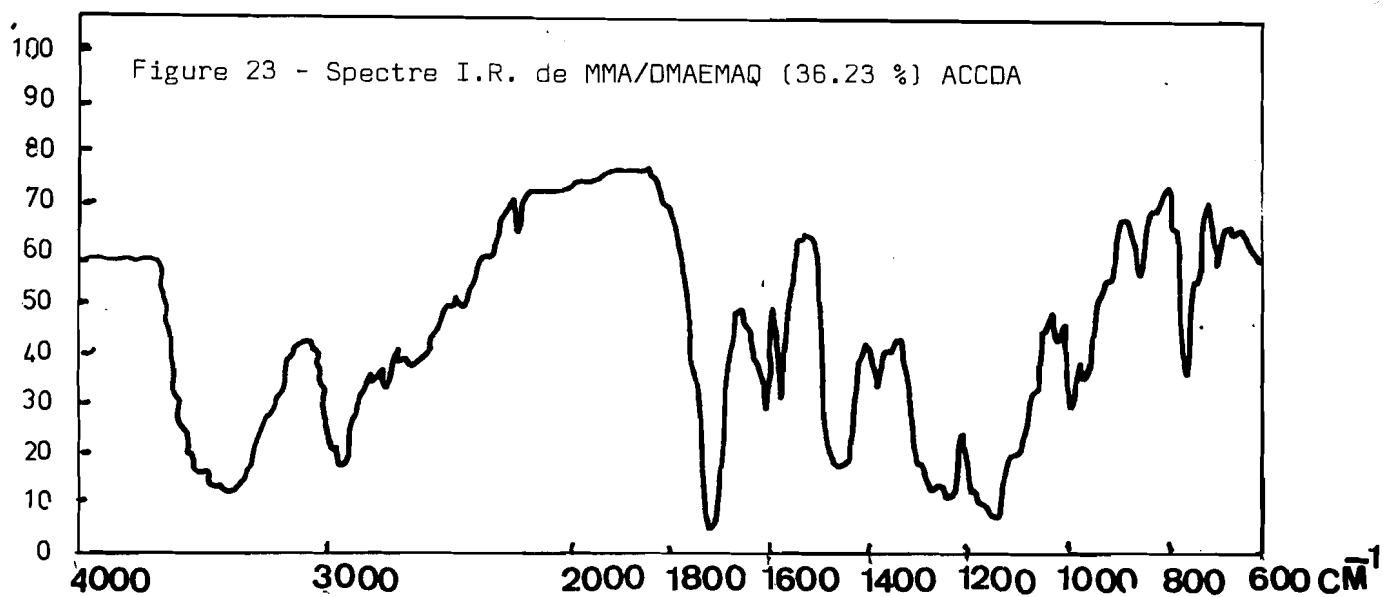
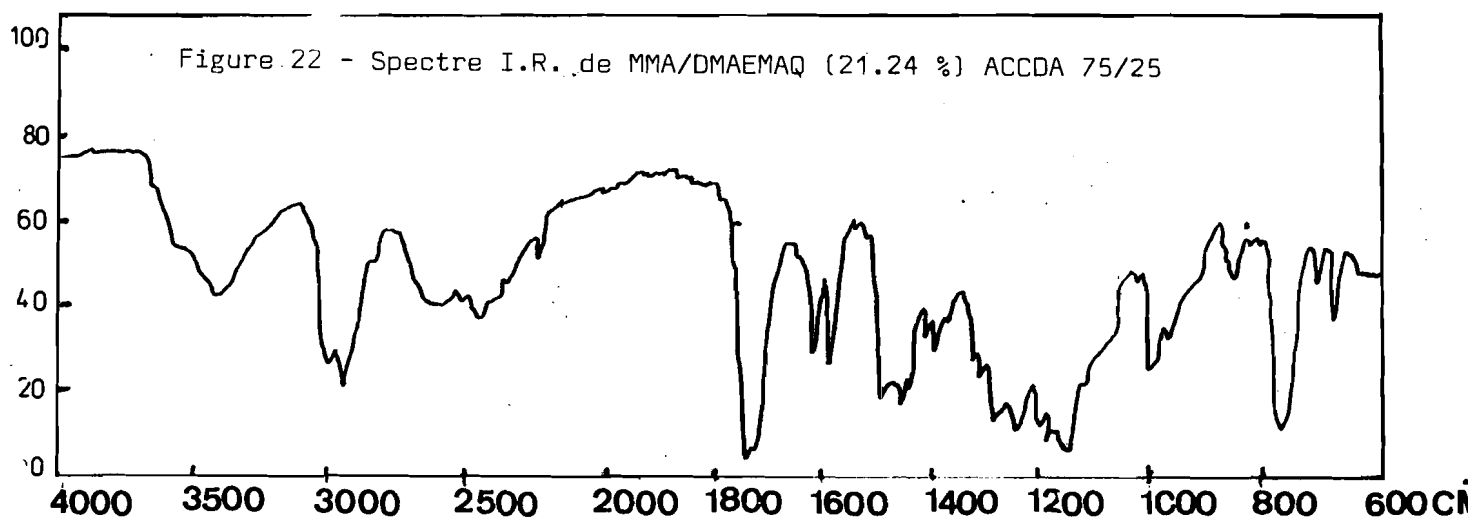
- . 355 nm dans le chloroforme
 $\epsilon_{355} = 10.200\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le copolymère MMA/4 VP Q
 $\epsilon_{355} = 19.500\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les copolymères MMA/DMAEMAQ
- . 345 nm dans le méthanol
- . 340 nm dans l'isopropanol

On observe, en outre, un pic à 245 nm pour tous les polymères quaternisés, ce qui laisse supposer que ce pic est attribuable à l'absorption des amines quaternaires.

La figure 26 représente le spectre U.V. du copolymère MMA/VP Q et la figure 27 celui du copolymère MMA/DMAEMA (75/25) quaternisé par l'ester bromé de l'ACCDA. Le copolymère MMA/DMAEMA (50/50) quaternisé par le même réactif a la même allure (figure 28).

3.4 - SYNTHESE DES PHOTOPOLYMERES A PARTIR DE LA POLYVINYLAMINE

Les réactifs employés sont les chlorures d'acide cinnamique (AC), d'acide cinnamylidène acétique (ACDA) et d'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCDA). Pour les raisons déjà évoquées, chaque réactif sera additionné à deux pourcentages différents sur le polymère. Les quantités stochiométriques tiennent compte de ces pourcentages.



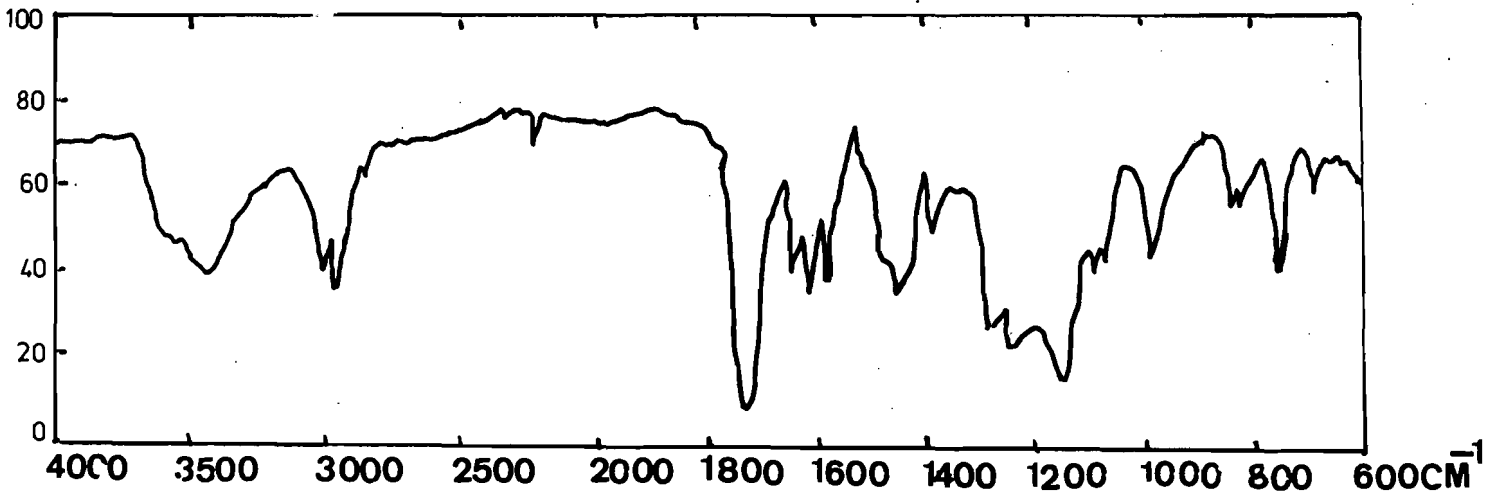
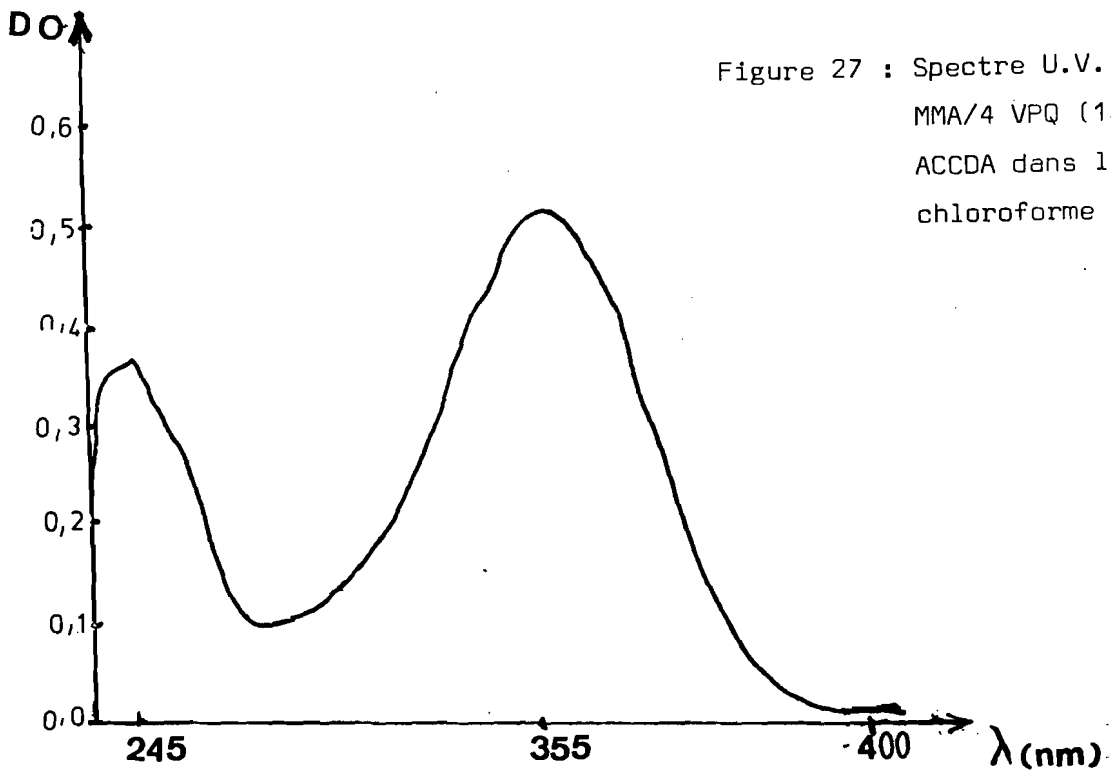
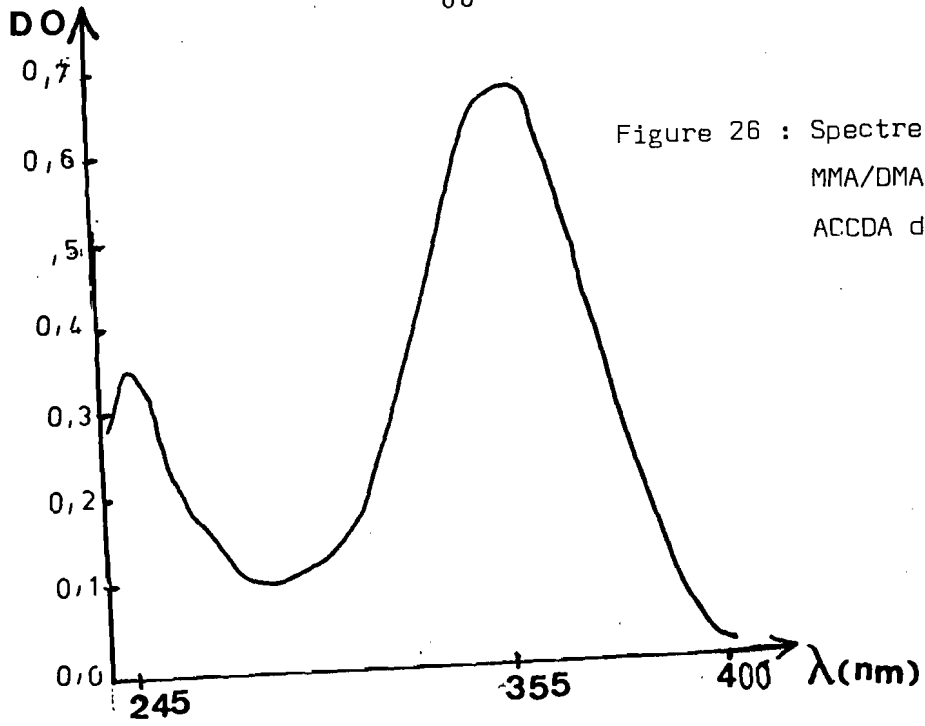


Figure 25 : Spectre I.R. du copolymère MMA/4 VPQ (13.70 %) ACCDA



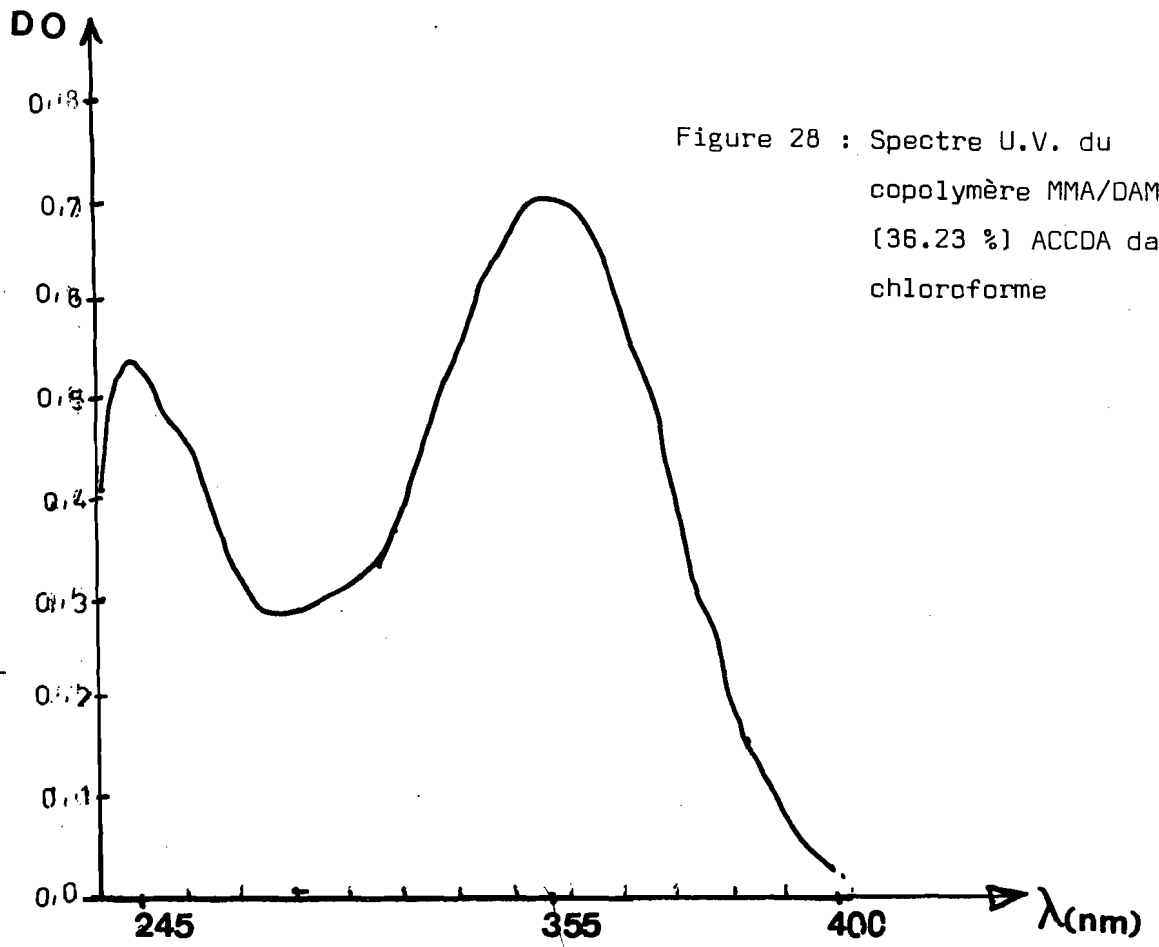
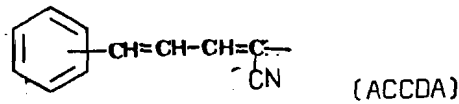
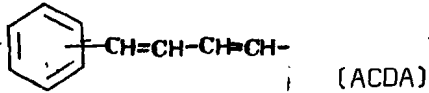
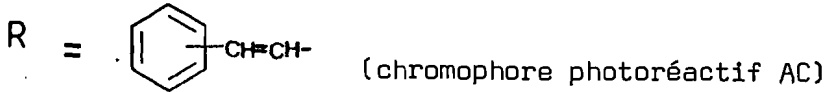
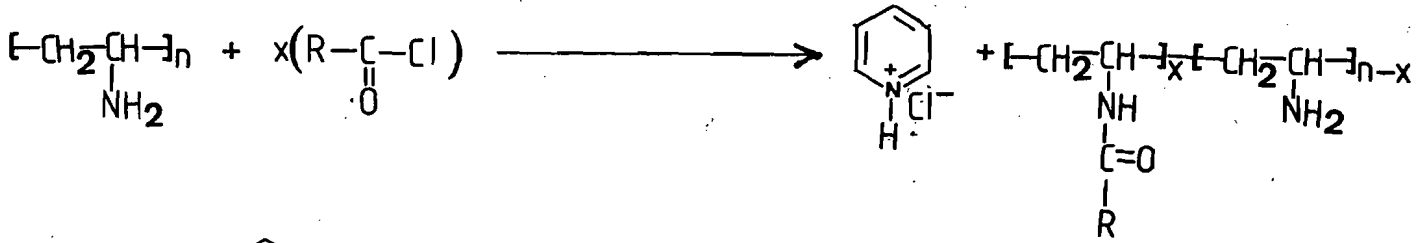


Figure 28 : Spectre U.V. du copolymère MMA/DAMAEMAQ (36.23 %) ACCDA dans le chloroforme

Schéma réactionnel :



3.4.1 - Réaction d'addition du chlorure d'ACCCA sur la PVAm : polymères PVAm-ACCCA

Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un barreau magnétique de 250 ml plongé dans un bain d'eau glacée, introduire :

- . 10 ml de méthanol distillé sur le complexe Mg/I₂ et séché sur tamis moléculaire.
- . 1 g de polyvinylamine

Après agitation et solubilisation du polymère, introduire la pyridine en quantité suffisante pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui résultera de la réaction.

A l'aide d'une ampoule à brome, ajouter goutte à goutte (1 goutte par minute), sous forte agitation, le chlorure d'acide cyanocinnamylidène acétique dissous dans environ 10 ml d'acétone distillé et séché.

Après addition complète du chlorure d'acide, on agite à température ambiante pendant 1 heure. On précipite le polymère dans l'éther éthylique, on filtre et sèche à l'étuve à 50°C sous vide.

- Solubilité : Les polymères obtenus réticulent instantanément dans le milieu réactionnel et ne peuvent être dissous dans aucun solvant organique, ni dans les acides dilués ou concentrés, même à chaud.

- Rendement : 0,86 g en moyenne.

3.4.2 - Réaction d'addition du chlorure d'acide cinnamylidène acétique (ACDA) sur la polyvinylamine : Polymères PVAm-ACDA

Mode opératoire

Dissoudre d'abord le chlorure d'acide au bain-marie. L'introduire dans une ampoule à brome sans dilution dans un quelconque solvant, puis opérer comme précédemment. Précipiter à l'acétone.

- Solubilité : Le PVAm-ACDA est soluble dans l'eau et les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol).

- Rendement : 0,93 g en moyenne.

3.4.3 - Réaction d'addition du chlorure d'acide cinnamique (AC) sur la polyvinylamine : polymères PVAm-AC

Mode opératoire

Dissoudre le chlorure d'acide dans un bain-marie. En prélever la quantité suffisante pour la réaction et l'introduire dans une ampoule à brome.

Sans dilution, opérer comme en 3.4.1 en maintenant le chlorure d'acide liquide par chauffage régulier de l'ampoule à brome avec un sèche-cheveux. Précipiter dans l'acétone.

- Solvants : les mêmes que pour les polymères PVAm-ACDA.

- Rendement : 0,71 g en moyenne.

Discussion des résultats

La synthèse de ces dérivés demande beaucoup de minutie et n'est pas toujours évidente. Le débit d'une goutte de chlorure d'acide par minute doit être rigoureusement respecté, sinon diminué. Autrement dit, une goutte trop vite ajoutée précipite le milieu réactionnel. L'analyse par I.R. de ce précipité montre qu'on a affaire au chlorhydrate de polyvinylamine. Pour éviter des pertes de polymère, on récupère ce précipité par dilution avec

une solution aqueuse de soude. Le mélange se clarifie, on continue alors l'addition du chlorure d'acide en traitant par la réaction de SCHOTTEN-BAUMANN (22) qui conduit à de mauvais rendements, du moins dans notre cas.

3.5 - CARACTERISATION DES PHOTOPOLYMERES OBTENUS

- Par spectrophotométrie I.R.

Toute la série de ces dérivés se caractérise par l'apparition sur le spectre de la polyvinylamine de nombreuses bandes amides :

3400, 1600, 1550, 1440 et 1390 cm^{-1}

La bande du noyau phény des groupes photosensibles est masquée par la bande amide à 1610-1600 cm^{-1} .

La faible bande à 1700 cm^{-1} caractérise les fonctions C = O (11)

Enfin, le polymère PVAm-ACDA se distingue des autres par l'absorption supplémentaire du groupe CN à 2220 cm^{-1} .

La variation du pourcentage du groupe photosensible ne semblant pas modifier les spectres, nous faisons figurer pour chaque type de polymère modifié un seul spectre. Ces spectres (figures 30, 31 et 32) sont enregistrés à partir d'une pastille KBr, sur le Perkin-Elmer, Modèle 257.

- Par spectrophotométrie U.V.

L'absorption des polymères PVAm-ACDA et PVAm-AC reste celle des chlorures d'acides dont ils dérivent. Ainsi, suivant les solvants, on a :

1° - Les polymères PVAm-ACDA absorbent à $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ dans le méthanol et à 302,5 nm dans l'eau.

. PVAm-ACDA (18,23 %) : $\epsilon_{302,5} = 25.090 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

. PVAm-ACDA (23,14 %) : $\epsilon_{302,5} = 25.790 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

2° - Les polymères PVAm-AC absorbent à 277 nm dans le méthanol et à 271 nm dans l'eau.

. PVAm-AC (23,50 %) : $\epsilon_{271} = 4.500 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

. PVAm-AC (32,41 %) : $\epsilon_{271} = 6.430 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Dans tous les cas, les pics dans la région de 206-220 nm sont attribuables aux groupements amides. (Figures 33 et 34).

Remarque

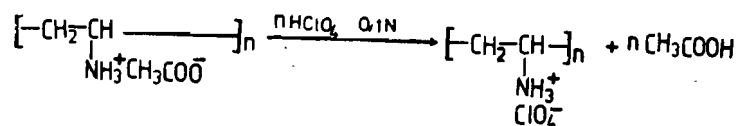
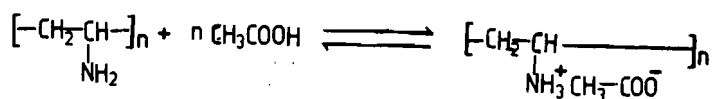
Les chiffres entre parenthèses indiquent les pourcentages en groupes photodimérisables obtenus après les dosages suivants.

3.6 - DOSAGE DES AMINES PRIMAIRES DES POLYMERES PVAm-ACDA et PVAm-AC

Ces polymères ont été dosés en milieu anhydre par l'acide perchlorique en solution acétique.

Ici, la polyvinylamine étant exclusivement dissoute dans l'acide acétique glacial, nous ne pensons pas que le mécanisme de réaction de l'acide perchlorique sur le polymère soit similaire à celui du 1.3.3. a/.

Estimant que la polyvinylamine se protonise en milieu acétique, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :



Le dosage est effectué en présence du violet cristal comme indicateur coloré.

a/ - Produits (21)

- . Le violet cristal à 1 % est préparé par dissolution de 1,0 g dans 100 ml d'acide acétique glacial.
- . L'acide perchlorique est préparé comme indiqué au 1.3.3. b/

b/ - Mode opératoire (23)

Dissoudre environ 300 mg, pesés exactement, de polyvinylamine dans 50 ml d'acide acétique glacial contenu dans un bécher de 250 ml. Ajouter 6 gouttes de violet cristal. On verse à l'aide d'une microburette la solution d'acide perchlorique en agitant, jusqu'à changement de couleur : passage de la couleur bleue au bleu-vert.

Nous avons utilisé, à cet effet, l'électrode couplée verre-calomel de type KC-1.

Les courbes obtenues sont mentionnées en figure 27 et les résultats dans le tableau n° 5.

c/ - Discussion des résultats

Le principe qui nous a conduit à déterminer la teneur en amines primaires libres dans nos polymères n'est qu'une transposition du mode de dosage des amines primaires organiques simples (par exemple, aniline, p-toluidine, diéthylamine ou quinoline) au dosage des amines polymères.

Dans ce cas, ce principe est d'autant plus adéquat que les courbes expérimentales (Figure 29) ont toutes l'allure théorique. Lors des dosages, les sauts de potentiel sont nets et importants, comme le témoignent les points d'inflexion des courbes.

Par ailleurs, les taux de groupes photosensibles fixés sur le polymère correspondent presque à nos taux hypothétiques et montrent par-dessus le marché que les réactions d'addition de nos chlorures d'acide sur la polyvinylamine sont quantitatives.

Nous pensons donc avoir trouvé, en ce qui concerne le dosage des amines primaires dans les photopolymères dérivés de la polyvinylamine, une voie de dosage satisfaisante.

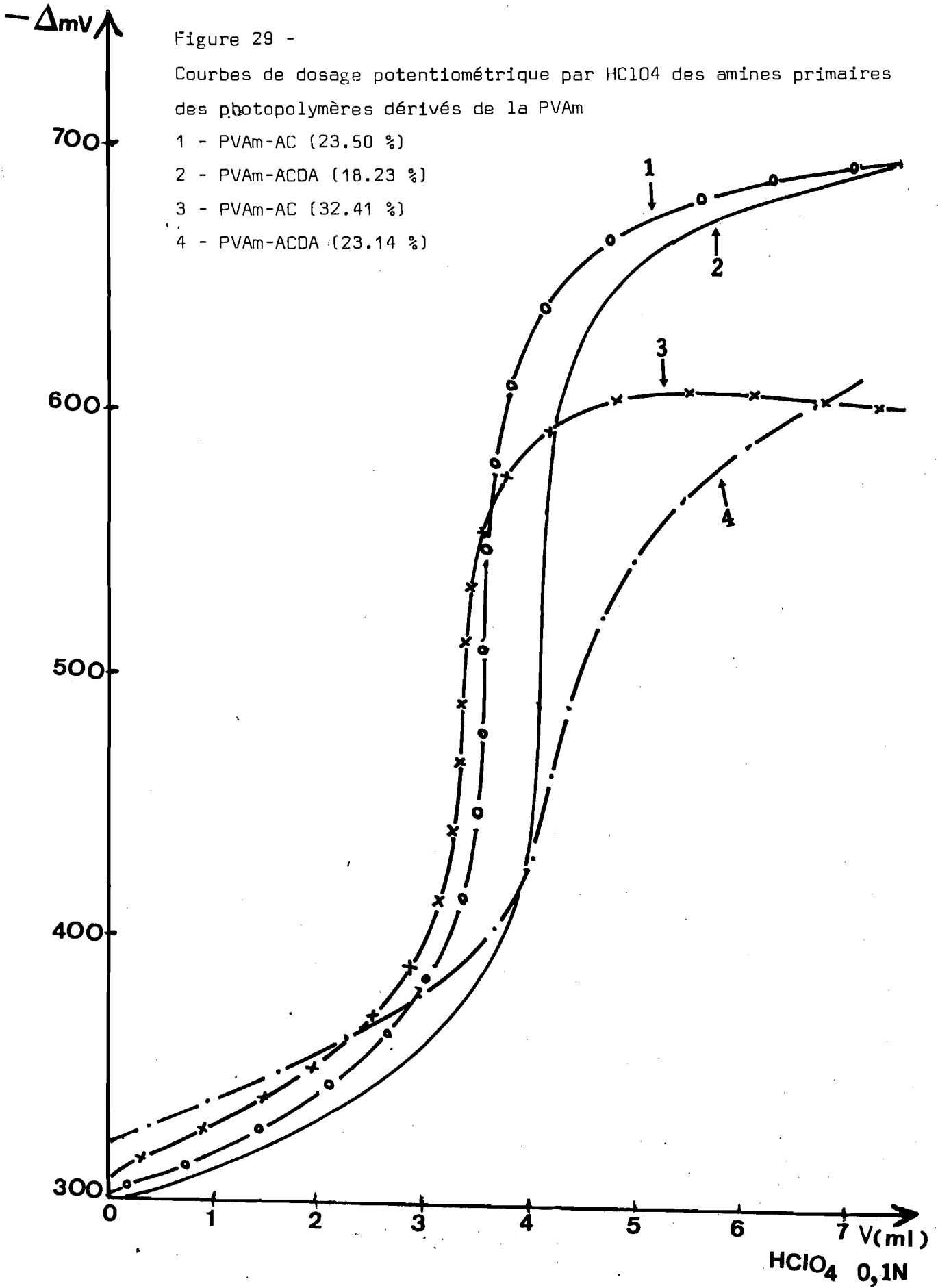


Tableau n° 5 Composition des polymères et conditions expérimentales

N° polymère	Composition du polymère	Pourcentage de motif photosensible (%)	Masse en g de motif photo-sensible pour 1 g de polymère	T°C d'addition du réactif photosensible	Temps en heures
I	MMA/4 VPQ (ACCCA) 78/22	13,70	1,50	70	24
II	MMA/4 VPQ (ACDA) 78/22		1,50	50	24
IIIa	MMA/DMAEMA (ACCCA) 75/25	21,24	1,50	70	24
IIIb	MMA/DMAEMA (ACCCA) 75/25	G	1,50	70	24
IV	MMA/DMAEMA (ACDA) 75/25		1,50	50	24
Va	MMA/DMAEMA (ACCCA) 50/50	36,23	3,0	70	24
Vb	MMA/DMAEMA (ACCCA) 50/50	G	3,0	70	30
VIa, VIb, VIc	MMA/DMAEMA (ACCCA) 25/75	G	3,0	70	6 12 24
VII	PVAm-ACCCA	i	1,0	0 ↗ 20	1
VIII	PVAm-ACDA	18,23	0,45	0 ↗ 20	1
IX	PVAm-ACOA	23,14	0,55	0 ↗ 20	1
X	PVAm-AC	23,50	1,83	~ 20	1
XI	PVAm-AC	32,41	2,57	~ 20	1

G : formation d'un gel insoluble

i : polymère poudreux, insoluble, sans formation de gel.

Figure 30 - Spectre I.R. du polymère PVAm-ACCDA

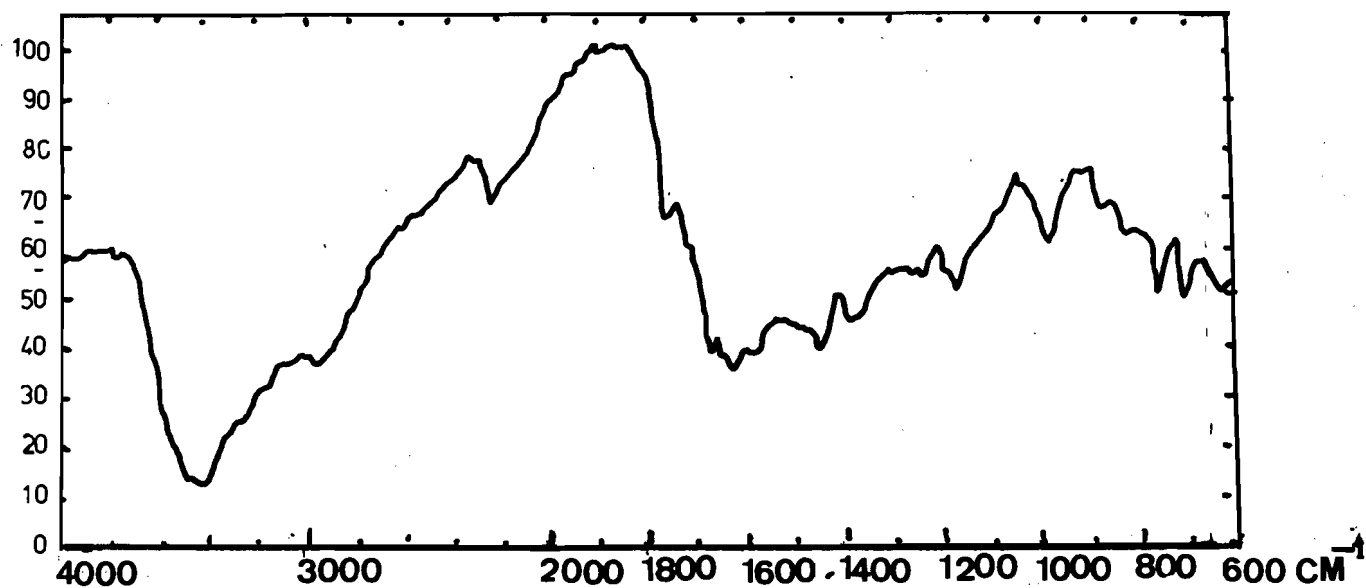


Figure 31 - Spectre I.R. du polymère PVAm-ACDA

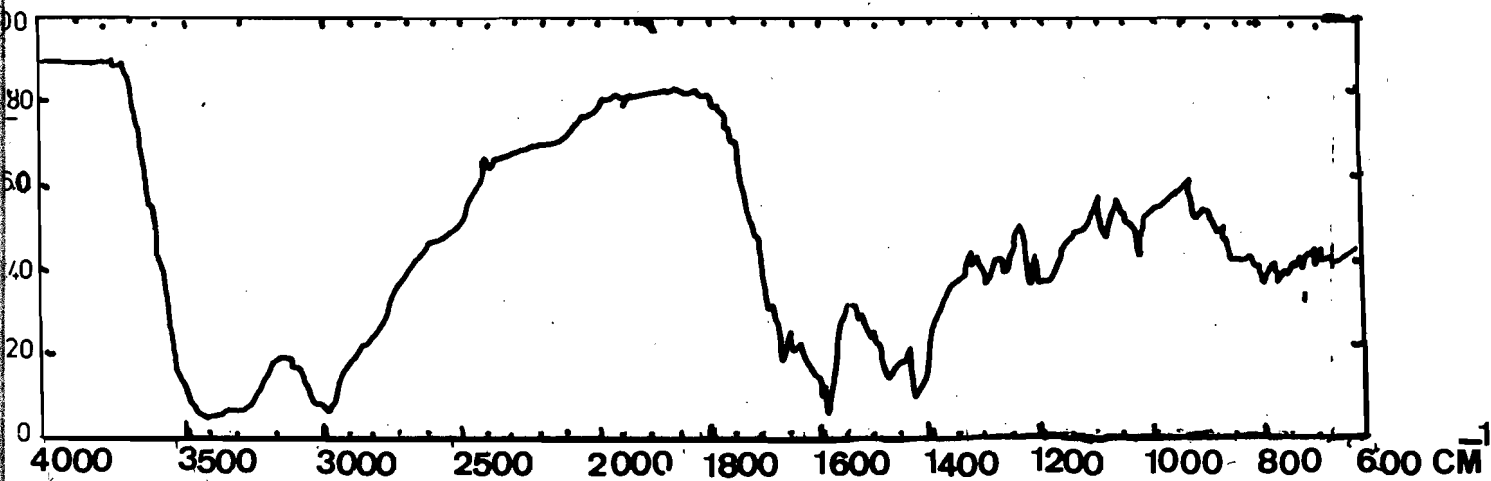


Figure 32 - Spectre I.R. du polymère PVAm-AC

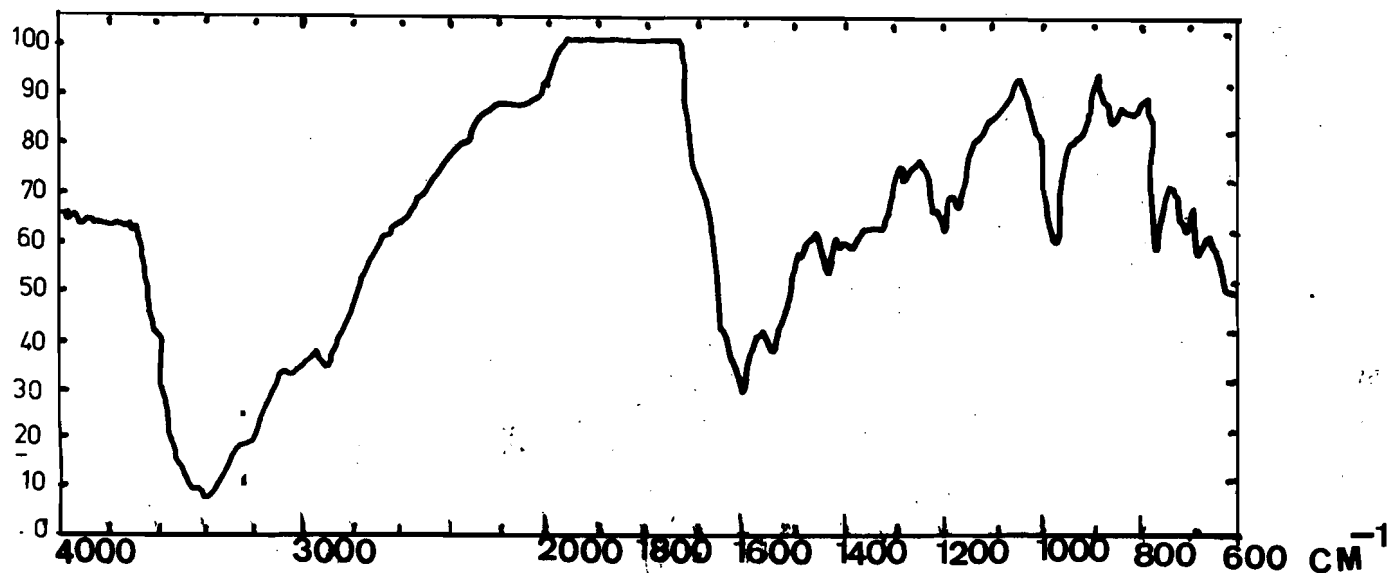


Figure 33 - Spectre U.V. du polymère PVAm-AC (32.41 %)
à partir d'un film sur quartz suprasil

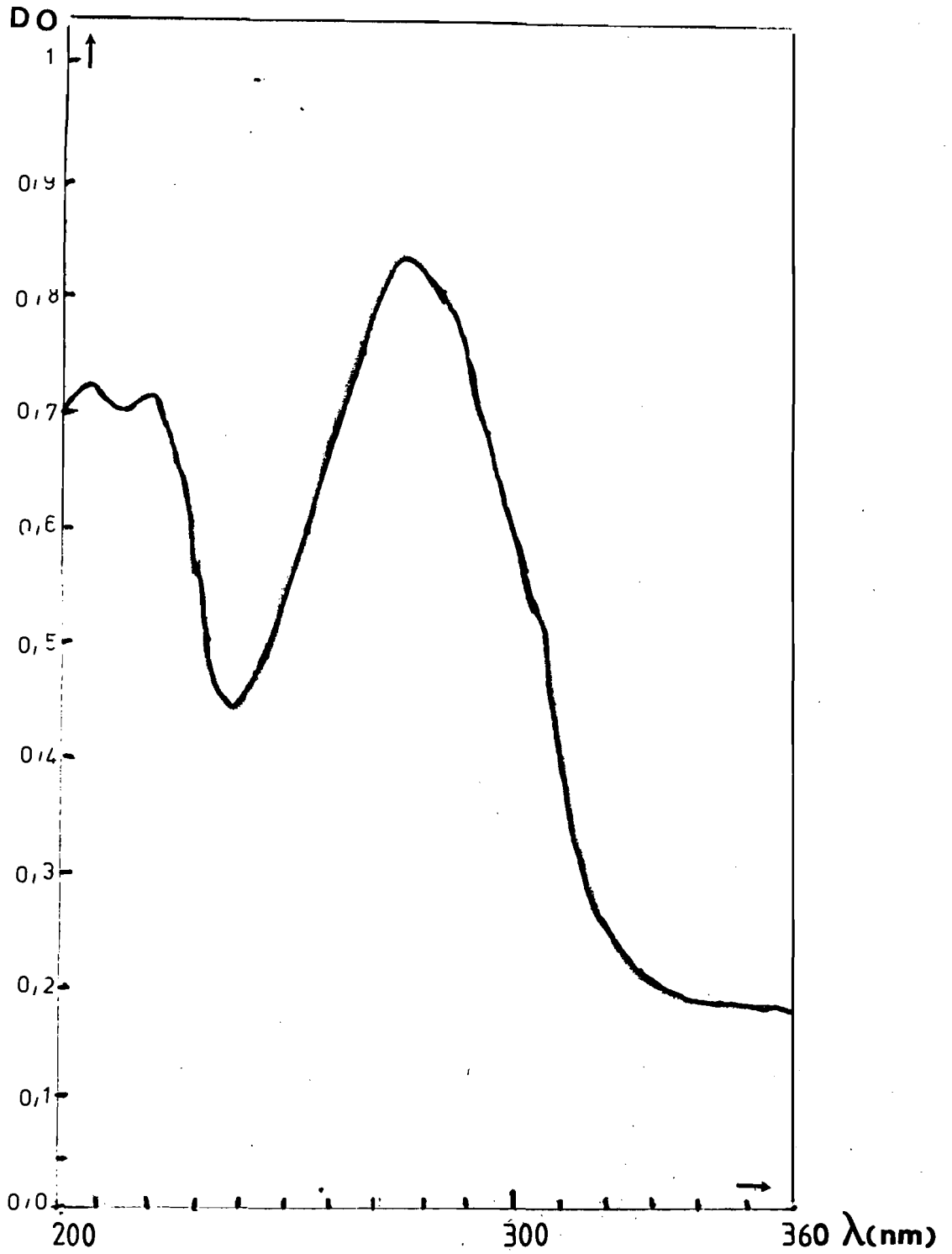
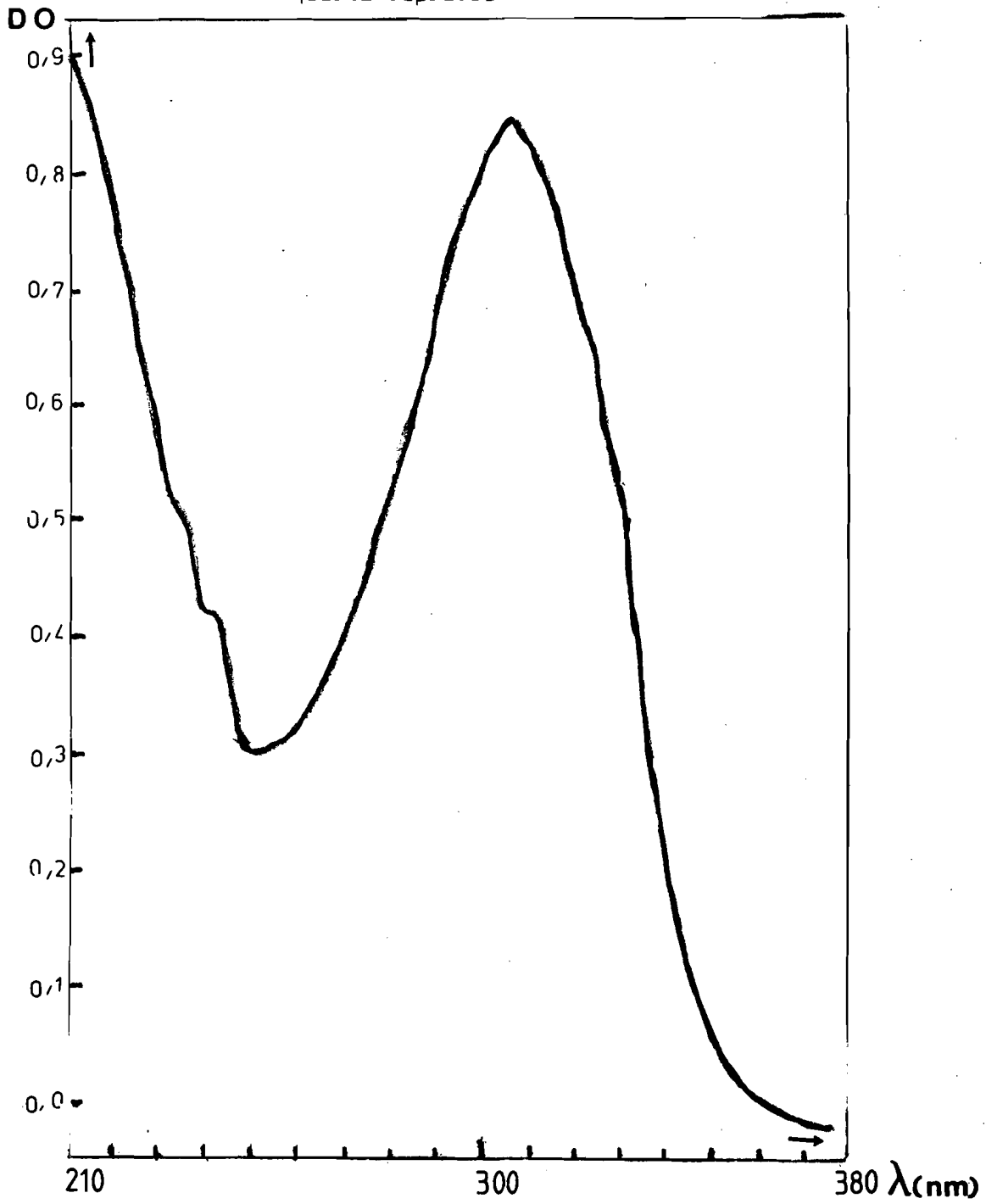


Figure 34 - Spectre U.V. d'un film du polymère PVAm-ACDA (18.23 %) sur quartz suprasil



PARTIE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) : R.M. JOSHI, J. Macromol. Sci, A7, 1231 (1973).
- (2) : Y. IWAKURA, T. TAMIKADO, M. YAMAGUSHI et K. TAKEI,
J. Polym. Sci., 39, 203 (1959).
- (3) : T. TAMIKADO, J. Polym. Sci., 43, 489-500 (1960).
- (4) : M. LENG, Thèse de Docteur ès sciences physiques, Strasbourg, (1962).
- (5) : V.A. KABANOV, A.B. ZEIN, M.I. MUSTAFAEV and V.A. KASAIKIN,
Polymeric amine and ammonium salts, Pergamon Press
- I U P A C, pp 173-192 (24-26 Septembre 1979).
- (6) : H. TANAKO, K. SUZUKI and R. SENJU : Preparation of cationic polymers
and their applications IV. Part III of these series.
- (7) : R. HART, J. of Polym. Sci., vol. XXIX, pp 629-636 (1958).
- (8) : D.D. REYNOLDS and W. O. KENYON, J. Am. Chem. Soc., 69, 911 (1947).
- (9) : Daniel J. DAWSON, Richard D. GLESS and Robert E. WINGARD,
J. Am. Chem. Soc. | 98:19 | September 15, 1976.
- (10) : A.F. NIKOLAEV and V.M. BONDARENKO, Vysokomdekul. Soedin 146 (1964).
- (11) : HIROO TANAKA and RYOICHI SENJU, Bullet. of the Chem. Soc. of Japan,
vol. 49 (10), 2821-2823 (1976).
- (12) : Norme AFNOR NF X06-066 : statistique, vocabulaire, estimation et
tests statistiques, tome 1, pp 347-373 (1978).
- (13) : Demande de brevet d'invention sur la photoréticulation de (CO) -
polymères à motif cinnamylidène/pyridinium :
A. LABLACHE-COMBIER, C. LOUCHEUX, C. ROUCOUX (Juin 1978).
- (14) : a/ A.T. VOGEL, "A text book of practical organic chemistry",
Longman 3rd Edition, 791 (1970); b/ p 712 (1970); c/ p 713 (1970);
d/ p 791 (1970).
- (15) : Handbook of Chemistry.
- (16) : B. FREMAUX, Chimie Organique : IV - Les fonctions divalentes,
p 87 (1976) - H.E.I. (Polytechnicum de Lille).
- (17) : C. ROUCOUX, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Lille, (1978).
- (18) : H. TANAKO, M. TSUDA, H. NAKANISHI, J. Polym. Sci., Part A-1,
43, 1729-1743 (1972).
- (19) : T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, Polymer, 18, 81-86 (1977).

- (20) J. MORCELLET-SAUVAGE, C. LOUCHEUX, *Die Makromolekulare Chemie*, 176, pp 315-331 (1975).
- (21) : E.A. BOUCHER, C.C. MOLLETT, *J. of Polym. Sci., polymer phys. Ed.*, 15, 283-289 (1977).
- (22) : M. OKAWAVA, T. ENDO, and Y. KURUSU, *Prog. Polym. Sci. Jpn*, 4, 105 (1972).
- (23) : Arthur I. VOGEL, *Elementary practical organic chemistry, part 3 Quantitative organic analysis* (Longman), pp 698-699.
- (24) : T. St-PIERRE, E.A. LEWIS and G.C. LEVY, *Polymeric amine and ammonium salts*, Pergamon Press, - I U P A C, 245-248 (24-26 Sept. 1979).

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PHOTOCHEMIQUE
DES POLYMERES PREPARES

Il existe deux méthodes pour mettre en évidence la réticulation d'un polymère lorsqu'il est irradié par la lumière ultra-violette. La première consiste à irradier une solution diluée de polymère dans la zone d'absorption du groupe photosensible et à suivre la réaction de réticulation par la mesure de l'absorbance de la solution en fonction du temps. La seconde consiste naturellement à irradier le film de polymère déposé sur quartz suprasil et de suivre la réticulation du groupe photosensible, en l'occurrence cinnamique ou un sur chromophore de cet acide. Cette dernière méthode nous intéresse car elle nous permettra de déterminer le seuil d'insolubilisation des films de polymères préparés. Cette détermination se fera :

- soit par la méthode du taux d'insolubilisation,
- soit par la méthode du test de photosensibilité.

La première méthode nécessite des quantités importantes de produits et ne sera pas utilisée dans ce travail.

La seconde, par contre, le sera, puisqu'elle est rapide, précise et reproductible.

La connaissance du seuil d'insolubilisation permet de comparer les polymères entre eux, de tester les photosensibilisateurs et de tracer les sensitogrammes (sensibilité en fonction de la longueur d'onde). Elle nécessite un équipement spécialisé et la mise au point des techniques expérimentales que nous décrivons dans les pages suivantes.

Quant à l'étude des mécanismes de photoréticulation mis en jeu, nous limiterons à la spectroscopie infra-rouge et ultra-violette.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'équipement expérimental se compose de deux montages sur banc optique permettant d'exposer des films à des faisceaux lumineux de formes reproductibles et d'intensité mesurable. Le premier permet une exposition en lumière polychromatique (U.V.-visible) avec comme source lumineuse une lampe Philipps SP 500 w. Un autre montage équipé d'une lampe Xénon Hanovia L 5430.000 - 1 kw et d'un monochromateur permet une exposition en lumière polychromatique ou monochromatique. L'utilisation de l'ultra-violet jusqu'à 200 nm nous oblige à utiliser une optique en quartz. L'intensité de la lumière sera contrôlée avant chaque manipulation et mesurée à l'aide d'un millivoltmètre (Servotrace).

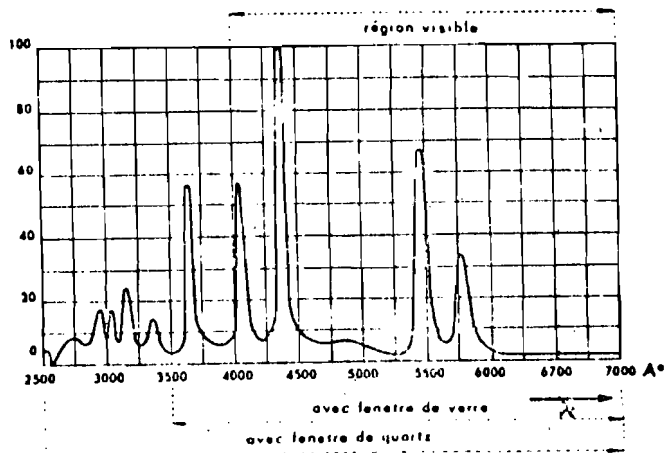
APPAREILLAGE

1.1 - MONTAGE ET IRRADIATION EN LUMIERE POLYCHROMATIQUE

Nous avons choisi une source lumineuse suffisamment intense dont la répartition du spectre d'émission permet d'irradier nos polymères dans toute la gamme de longueurs d'onde de leurs absorptions dans l'ultra-violet : la lampe Philipps SP 500 w à vapeur de mercure haute pression.

1°) - Caractéristiques lumineuses de la lampe Philipps SP 500 w

Figure 1 - Spectre d'émission de la lampe Philipps SP 500 w. La répartition spectrale énergétique est donnée, l'émission de la raie 4358 Å étant prise arbitrairement égale à 100



2°) - Montage optique (I) de la lampe SP 500

Le montage optique de cette lampe est simple et conçu de façon à obtenir à partir d'elle un faisceau de lumière parallèle par l'intermédiaire de deux lentilles de quartz notées (L_1 et L_2).

L_1 : \varnothing 40 mm F = 50 mm

L_2 : \varnothing 70 mm F = 150 mm

Un filtre à eau arrête la majorité du rayonnement infra-rouge. Le contrôle du temps d'exposition se fait au moyen d'un obturateur mécanique; pour des temps plus courts, un obturateur électronique Ealing 22-8411 de marque Ilex Optical Co est utilisé. Il peut être commandé par un contrôleur de temps pour des temps variant entre 4 et 1/125 secondes.

Ce montage permet d'irradier des films circulaires de 30 cm² de façon reproductible. De plus, il s'adapte à des mesures photochimiques qualitatives ou quantitatives.

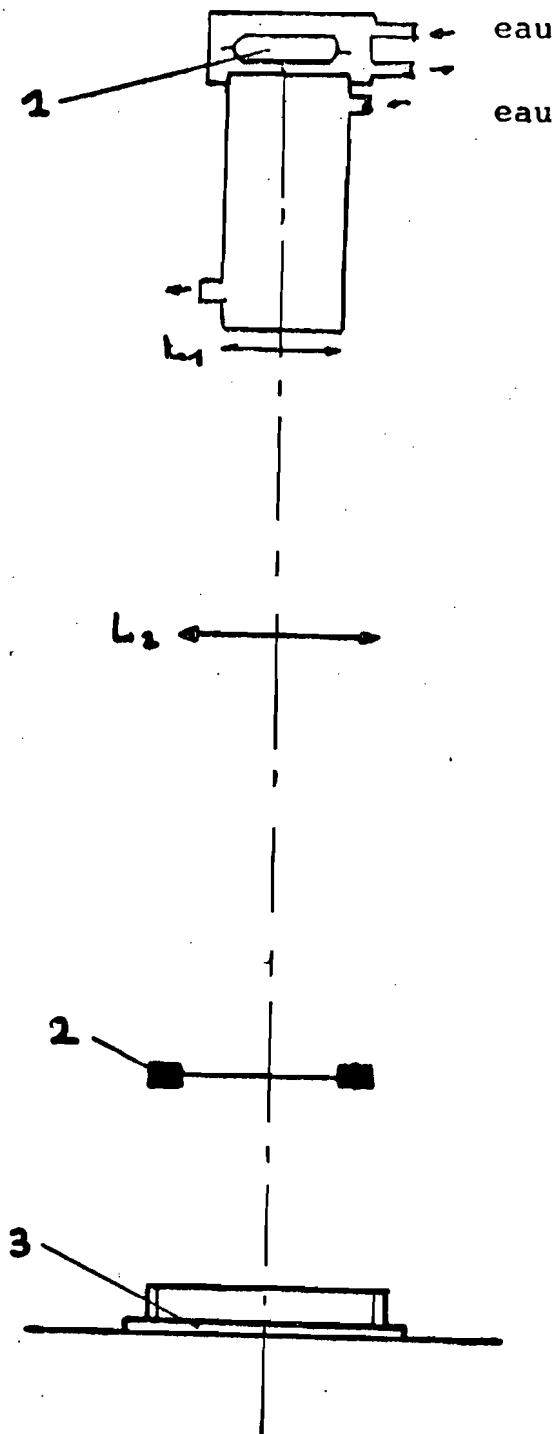


Figure 2 - Montage optique (I)
réalisé à partir de la lampe SP 500 :

- (1) : lampe SP 500
- (2) : filtre à eau
- (3) : obturateur
- (4) : film de polymère
- (5) : lentilles en quartz

1.2 - MONTAGE (II) D'EXPOSITION EN LUMIERE MONDCHROMATIQUE

La lampe utilisée est une lampe au Xénon Hanovia L 5430 000 - 1 kw. Son spectre d'émission est assez intense et plat dans le domaine ultra-violet. Il permet d'avoir une intensité lumineuse suffisante après le monochromateur pour les études de photoréticulation en fonction de la longueur d'onde. Un réglage de la puissance de la lampe est possible, ceci permet d'ajuster l'énergie lumineuse de la lampe et de reproduire des conditions expérimentales semblables.

Caractéristiques de la lampe au Xénon Hanovia L 5430 000 - 1 kw

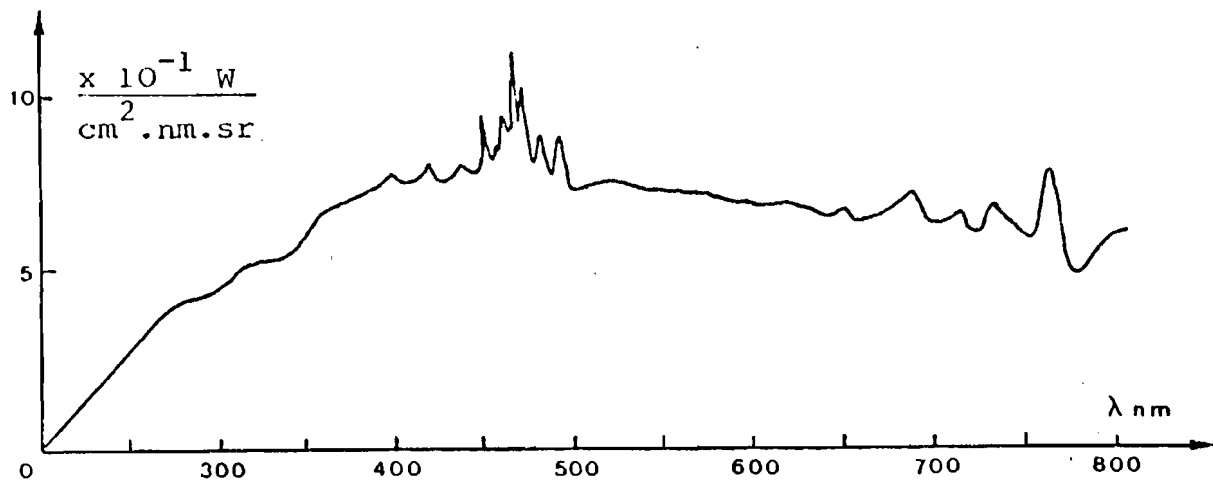


Figure 3 - Spectre d'émission de la lampe au Xénon Hanovia 1 kw

Un filtre à eau est indispensable pour éliminer le rayonnement infra-rouge de la lampe et protéger le monochromateur. Un ventilateur permet le refroidissement par air de la lampe et une installation d'aération a été nécessaire pour évacuer l'ozone produit.

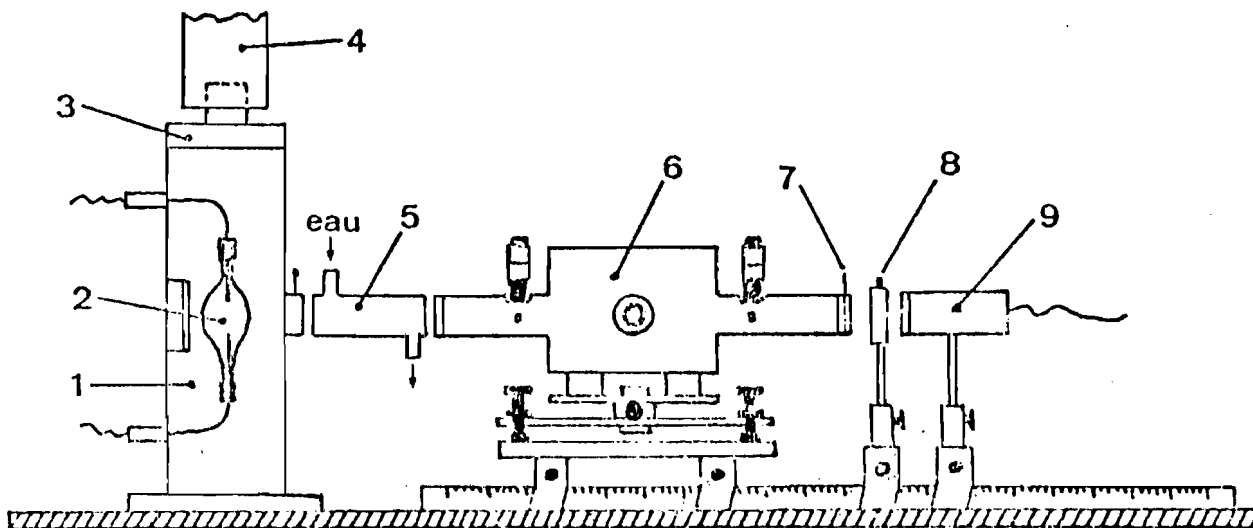


Figure 4 - Montage optique à partir de la lampe au Xénon permettant d'obtenir un faisceau de lumière monochromatique de forte intensité.

- | | |
|---|-------------------------|
| (1) lanterne | (5) : filtre à eau |
| (2) ; lampe au Xénon 1000 w | (6) : monochromateur |
| (3) : ventilateur | (7) : obturateur |
| (4) : manche d'aération | (8) : porte-échantillon |
| (9) : photodétecteur du radiomètre-photomètre | |

Pour pouvoir réaliser un alignement optique correct et reproductible, nous avons été amenés à positionner la lampe sur une plaque métallique sur laquelle sont fixés deux bancs optiques parallèles. Ces bancs optiques portent le monochromateur par l'intermédiaire de plaques métalliques permettant un réglage "trait-point-plan". L'alignement optique a été réalisé grâce à l'utilisation d'un laser d'alignement dont le faisceau lumineux très fin permet un réglage soigné. Par des vis de blocage, les positions du monochromateur et de la lampe sont fixées définitivement. Sur le premier banc optique, viennent s'aligner l'obturateur, le porte-échantillon et le photodétecteur.

Ce montage servira surtout à réaliser des études plus fondamentales de détermination de la photosensibilité des polymères en fonction de la longueur d'onde (sensitométrie), et aussi à l'irradiation des tissus pour la teinture.

Pour réaliser cette étude, il nous faudra une méthode de photosensibilité suffisamment fine pour travailler sur des films de polymère plus fins ($0,5 \mu$ à 1μ) nécessitant de ce fait moins d'énergie pour se photoréticuler.

1.3 - APPAREILS DE MESURE ET D'ECLAIREMENT

Deux appareils de mesure d'intensité incidente I (une thermopile et un radiomètre-photomètre) seront utilisés suivant le montage. Cette intensité correspond à la mesure de l'éclairement énergétique (énergie lumineuse) reçu par unité de surface et par unité de temps. Elle s'exprime en watt/cm².

Pour réaliser ces mesures, la surface réceptrice du photodétecteur doit être entièrement située dans le faisceau lumineux parallèle et à la même distance de la source que l'échantillon testé.

1.3.1 - Caractéristiques de la thermopile

La thermopile est utilisée pour les mesures d'intensité en lumière polychromatique (montage I). Une thermopile est un appareil qui transforme

l'énergie lumineuse en chaleur et donne un signal de sortie sur un millivoltmètre, une différence de potentiel. Elle est étalonnée grâce à des appareils du même genre déjà calibrés ou par actinométrie. Nous utiliserons une thermopile Kipp & Zonen. Elle permet la mesure d'éclairements importants en lumière polychromatique (jusqu'à 1500 w/m^2) et a l'avantage de donner une réponse constante. Sa fenêtre en quartz infrasil permet des mesures d'éclairements de 250 à 3500nm.

1.3.2 - Caractéristiques du radiomètre-photomètre

Le radiomètre-photomètre avec détecteur à semi-conducteur est utilisé pour les mesures en lumière monochromatique (montage II). Il fonctionne sur le principe de l'absorption du photon par un semi-conducteur qui crée des charges mobiles (électrons-trous) et donne naissance à un courant électrique. Sa sensibilité est meilleure que celle des thermopiles et son temps de réponse plus court. Cependant, sa réponse spectrale varie avec le type de détecteur et la longueur d'onde. Il doit donc être calibré pour chaque longueur d'onde et utilisé en lumière monochromatique. Le radiomètre-photomètre Alphametrics 1010 est utilisé avec un détecteur Alphametrics au silicium P 1100 dont le domaine d'utilisation varie de 200 à 1100 nm.

CHAPITRE II

METHODES D'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

2.1 - TEST DE PHOTSENSIBILITE TYPE "PHOTORESIST"

2.1.1 - Description du test photorésist

Le film de polymère photosensible est exposé à la lumière par l'intermédiaire d'un système de cache. Le polymère ainsi irradié par une lumière suffisamment intense réticule et devient insoluble. Le film est lavé avec un solvant du polymère, laissant sur le support la partie insoluble qui peut être visualisé. Les polymères qui, irradiés, deviennent insolubles sont dits plaques ou "résines" négatives (1).

2.1.2 - Préparation des films

Le dépôt des films de polymères photosensibles peut se faire soit sur une plaque recouverte de zinc (2), soit sur un support bismuthé (3).

Dans le premier cas, le polymère réticulé après irradiation est visualisé par trempage de la plaque dans une solution d'acide nitrique (attaque du zinc) jusqu'à l'apparition des taches mettant en évidence le phénomène de réticulation. Le second cas étant celui que nous avons exploité, nous verrons un peu plus en détail la suite des opérations de dépôt du polymère sur le support, de son exposition à la lumière, de son développement dans le solvant et de sa visualisation.

a) dépôt du film sur feuille de polyester bismuthée

Un film de polymère d'épaisseur voisine de 1 micron est déposé sur un support inerte. Celui-ci est une feuille de polyester (terphane de Rhône Poulenc) de 180 mm x 220 mm et de 75 μ m d'épaisseur sur laquelle une fine couche métallique de bismuth (quelques centaines d'angströms) a été déposée par évaporation sous un vide de 10^{-3} bars.

Le dépôt se fait à l'aide d'un filmographe (BRAIVE), le support est plaqué grâce au vide sur une table à rainures plane et horizontale.

Une solution de polymère (50 mg/2 ml solvant) est déposée et étirée sur toute la surface du support à l'aide d'un filmographe de 50 μm . L'évaporation du solvant (méthanol, chloroforme ou mélange méthanol-chloroforme) est rapide et se fait à l'air libre.

b) Dépôt sur tissu

Le support textile est le polyester (Tergal fourni par l'INSTITUT TEXTILE DE FRANCE - ITF-Nord). Le dépôt du polymère se fait par trempage d'une bande de 220 mm x 40 mm dans une solution d'environ 50 mg/2 ml solvant, cette concentration variant suivant la composition, la performance et les caractéristiques du polymère. Le tissu est laissé sous agitation dans le pillulier pour être imprégné de façon homogène de la totalité de la solution. La bande de tissu sortie et séchée à l'air libre est alors prête pour l'irradiation.

2.1.3 - L'exposition

Le support sur lequel a été déposé le polymère est découpé suivant les dimensions que nous avons déjà indiquées (220 mm x 20 mm pour la feuille de terphane) et placé dans le cache à glissière (figure 5).

Ce système permet d'exposer successivement selon des temps d'exposition croissants dix paires de plages circulaires de 1 cm^2 le polymère photosensible déposé sur tissu, ou dix plages de même surface le polymère déposé sur terphane. Le système de glissière peut s'adapter sur les deux montages optiques décrits précédemment.

2.1.4 - Le développement

Le film est lavé dans un solvant du polymère sous agitation pendant au moins une minute pour les dépôts sur plaque bismuthée ou deux minutes pour les dépôts sur tissu. Le polymère non réticulé se dissout.

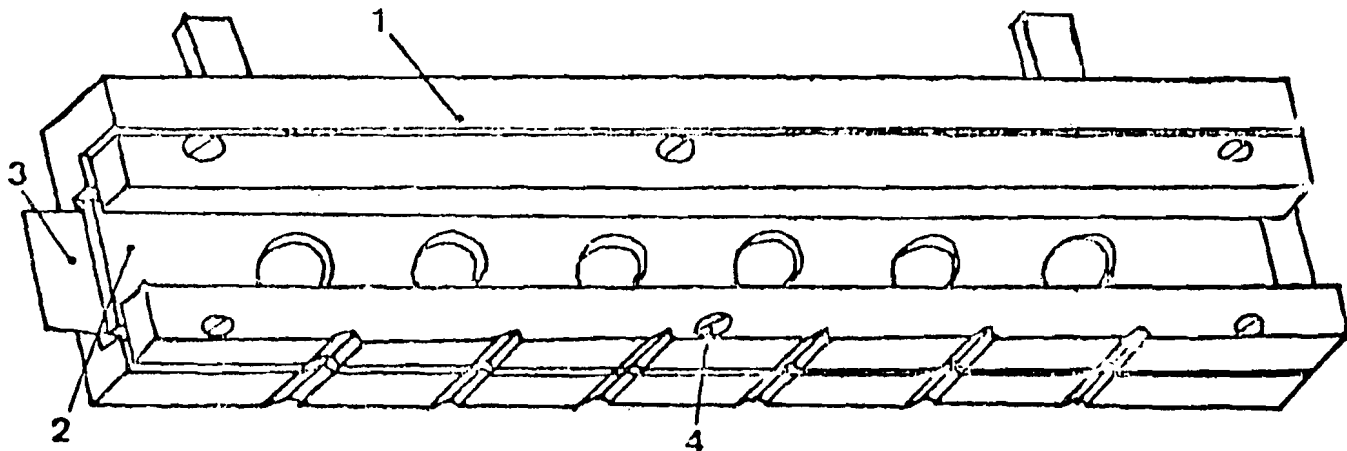


Figure 5

Cache qui, introduit dans une glissière permet d'irradier successivement six plages circulaires d'un film.

- 1 - Porte objet comportant 6 trous circulaires
- 2 - Plaque amovible comportant 6 trous circulaires
- 3 - Film de polymère sur support polyester ou tissu
- 4 - Vis de blocage

2.1.5 - La visualisation ou gravure chimique

Dans le cas des polymères que nous avons préparés, il n'y a pas de règle générale en ce qui concerne la visualisation. En effet, nous verrons plus explicitement que pour certains films de polyester recouverts de bismuth, le support devra être d'abord lavé au jet d'eau tout juste au sortir du bain de développement, puis immergé immédiatement sous agitation dans la solution de visualisation qu'est le chlorure ferrique 300 g/l. Pour d'autres par contre, un séchage assez prolongé et franc après développement est obligatoire avant trempage dans la solution de visualisation.

Si le polymère est insuffisamment réticulé, deux cas peuvent se présenter :

- . Le bismuth se dissout entièrement et aucune tache n'apparaît sur le support.
- . Le bismuth se dissout de la même manière, mais les ronds de polymère réticulé apparaissent plaqués sur la feuille de polyester. Dans ce cas, on ne doit pas se faire d'illusion et le test doit être considéré comme négatif. L'accroissement du temps d'irradiation améliore les résultats et si le polymère est suffisamment réticulé, il protège le bismuth de l'attaque du chlorure ferrique et une trace métallique brillante apparaît sur le support. Le temps nécessaire à l'insolubilisation complète du polymère détermine sa photosensibilité.

Dans le cas d'un film sur tissu, le support est immergé quelques minutes dans une solution aqueuse de colorant à 1 g/l. La dissolution du colorant se fait dans un peu d'eau chaude. Les colorants choisis par nous pour les tests sont le rouge acide 57 (C.I) et le vert alizarine cyanine 5 G (C.I). Lors du test on ajoute dans la solution de colorant quelques cm³ d'acide acétique ou formique en quantité suffisante pour avoir pH 5.5-6. Le support est ensuite dépouillé avec une solution aqueuse de lessive ménagère (Teepol par exemple), puis rincé à l'eau distillée. On l'exprime le plus simplement possible, entre les mains d'abord, puis entre deux papiers Sopalin pour éviter la migration du colorant lors du séchage. On le sèche et les échantillons ainsi obtenus sont propres.

2.2 - DETERMINATION DE LA PHOTOSENSIBILITE (4, 5, 6, 7)

Lorsqu'un film fin de polymère est irradié par une lumière, il apparaît au niveau du motif polymère une réaction spécifique de photoréticulation.

La sensibilité S de ce film est définie comme étant le rapport du nombre N que cette réaction est apparue au cours du temps, par l'énergie lumineuse nécessaire à l'irradiation d'une surface de 1 cm² par le photon incident (Eirrad. = Ei).

$$S = dN (\text{réaction/motif polymère})/d Ei (\text{photon/cm}^2)$$

Le test se fait en trois étapes

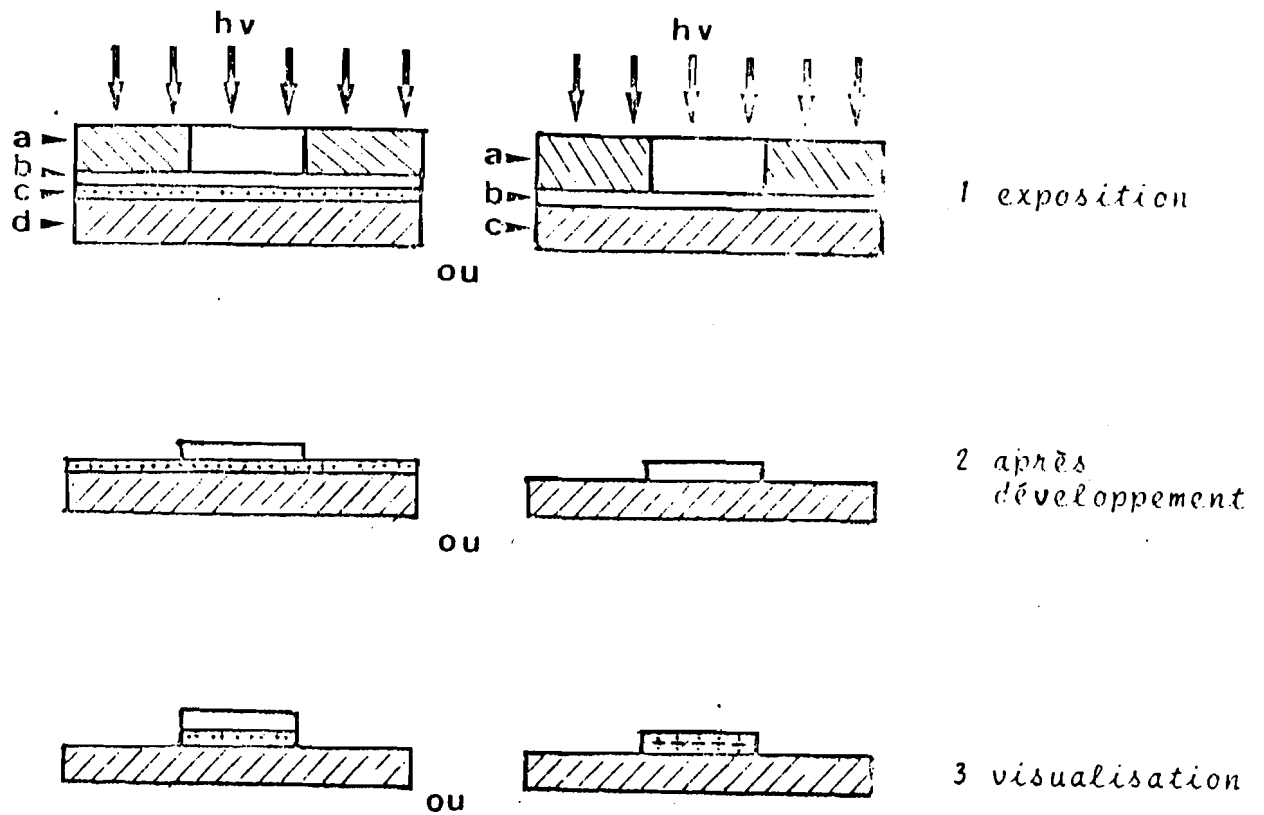


Figure 6 - Test de photosensibilité utilisé .

- a) cache lumière
- b) couche de bismuth
- c) polymère photosensible
- d) support (tissu)

Exemple

temps en secondes	t-2	t-1	t	t+1
plaque obtenue				

Figure 7 - Exemple de plaque obtenue après exposition, développement et visualisation lors du test de photosensibilité.

Si :

- I_0 est le nombre de photons incidents par unité de surface (1 cm^2) du film "resist" et par unité de temps à une longueur d'onde donnée,
- K le coefficient d'absorption d'un chromophore à la même longueur d'onde,
- t le temps d'irradiation,
- Δt le temps nécessaire à l'obtention de l'insolubilisation complète du film.

Un nombre K caractéristique de clivage de la chaîne principale du polymère constituant le film pourrait apparaître dans la partie du film exposée. Dans ce cas, on obtient la formule suivante :

$$S = \frac{\int_0^K dN}{I_0 \int_0^{\Delta t} dt} = \frac{K}{I_0 t} = \frac{K}{Ei}$$

unités :

K : Pour les calculs, cette constante est égale à 1 si Ei est exprimée en Joules

I_0 : encore appelé densité de flux ou éclairement énergétique, est exprimé en Watt/cm^2 ou $\text{erg/cm}^2/\text{seconde}$

Δt : en secondes

S : $\text{Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

2.3 - SENSITOMETRIE (5)

L'étude de la photosensibilité du polymère en fonction de la longueur d'onde est faite à l'aide du montage 2 (lampe Hanovia 1 kW) en utilisant le test de photosensibilité (plaques recouvertes de bismuth).

La photosensibilité sera déterminée pour des faisceaux monochromatiques de bande passante $\Delta\lambda$ de 20 nm. Des réglages de puissance de la lampe et de fente d'entrée du monochromateur permettent d'obtenir un éclairement suffisant et de valeur constante.

2.4 - ETUDE DE LA PHOTORETICULATION PAR SPECTROSCOPIE

2.4.1 - Spectrophotométrie infra-rouge (I.R.)

Par spectroscopie I.R. nous avons réalisé l'étude qualitative des polymères à étudier et pu mettre en évidence le phénomène photochimique dû à la photoréticulation desdits polymères. L'étude s'effectue à partir d'un film de polymère obtenu par évaporation d'une solution concentrée de polymère dissous dans un solvant (chloroforme, méthanol ou mélange méthanol-chloroforme). Cette solution est évaporée sur une pastille de bromure de potassium. L'évolution du spectre I.R. de polymère (10 à 50 μ d'épaisseur) est suivie en fonction du temps d'exposition à la lumière. Un seul film du même polymère est exposé successivement pendant des temps croissants.

L'exposition a été réalisée sur le montage I, avec la lampe SP 500. Le spectrophotomètre utilisé est le Perkin Elmer 257.

2.4.2 - Spectrophotométrie ultra-violette

Dans cet autre contexte, le film de polymère est obtenu par évaporation du polymère sur une lame de quartz suprasil. L'épaisseur du film, inférieur à 1 micron, est ajustée pour avoir une densité optique comprise entre 0,7 et 1. Les films déposés sur feuilles de polyester pour le test de photosensibilité sont également utilisables pour des longueurs d'onde supérieures à 310 nm.

L'étude de l'évolution du spectre U.V. au cours de la photoréticulation est faite en enregistrant successivement les spectres d'un film donné pour des temps d'exposition croissants.

Le spectrophotomètre utilisé à cet effet est le VARIAN, modèle Cary 219.

CHAPITRE III

MESURE DE LA PHOTOSENSIBILITE

L'intérêt pratique des polymères portant les groupes cinnamique, cinnamylidène et cyanocinnamylidène acétique porte sur leur réticulation et leur insolubilisation dans les solvants organiques usuels, après irradiation par la lumière U.V. visible. Ainsi que nous l'avons décrit dans le chapitre relatif aux méthodes d'étude photochimique, cette performance s'évalue par la mesure du seuil d'insolubilisation, c'est-à-dire par la mesure de la photosensibilité S. La détermination de S est influencée par plusieurs paramètres :

- Les paramètres physico-chimiques qui sont :
 - . Le pourcentage du groupe photodimérisable par rapport aux motifs de la chaîne macromoléculaire
 - . La nature de cette chaîne ou squelette macromoléculaire
 - . Sa viscosité liée à sa masse moléculaire
 - . La géométrie de la structure cristalline du groupe photosensible
 - . Le gonflement du polymère photosensible qui est lié au solvant
- Les paramètres photochimiques proprement dits :
 - . La nature du groupe photodimérisable
 - . Son aptitude à recevoir l'énergie d'état triplet transmise par un photosensibilisateur
- La nature du support
 - . La photosensibilité varie en fonction du support sur lequel est déposé le film photosensible

Enfin, l'étude par spectrophotométrie U.V. et I.R. vise à mettre en évidence la nature des chromophores responsables de la photo-réaction.

La photosensibilité S a été mesurée en utilisant la loi :

$$S = \frac{K}{I_0 \cdot t} = \frac{K}{E_i}$$

dont les facteurs K, I_0 , t et E_i sont déjà explicités. La méthode utilisée est celle des plaques recouvertes de bismuth.

Le montage I (lampe Philipps SP 500 Watts) a été utilisé à cet effet.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

* Valeur calculés sur le film de 0.6 μ d'après la référence

S : photosensibilité sur support bismuthé

St : photosensibilité sur feuille de polyester (terphane) dégraissée à l'alcool dénaturé

ST : photosensibilité sur tissu (polyester - marque Tergal)

i : insoluble

3.1 - DISCUSSION DES RESULTATS

3.1.1 - Influence du support sur la valeur de la photosensibilité

D'après les résultats mentionnés dans le tableau n° 1, nous constatons que la sensibilité S des polymères est fonction du support utilisé. Les meilleurs résultats sont obtenus sur le textile (polyester-marque Tergal). Ce fait se justifie par l'adhésion du film et l'état de surface du support.

Bien que cette sensibilité soit moins bonne sur la plaque recouverte de bismuth que sur les deux autres supports dont le terphane et le tissu, nous n'allons que discuter des résultats obtenus sur ledit support bismuthé. Ceci nous permettra d'avoir une idée comparative de nos polymères avec ceux déjà étudiés dans notre laboratoire.

3.1.2 - Photosensibilité des polymères I et II

Les photosensibilité des polymères MMA/4VPQ (13.70 %) ACCDA & MMA/4 VPQ () ACDA ne peuvent être comparés. La différence des valeurs obtenue pour une même matrice macromoléculaire n'est pas due à la différence des groupes photosensibles ni aux taux de ces derniers sur les chaînes macromoléculaires. Le polymère II conduisant à une tendance de gel, son adhésion sur le support est moins bonne. De plus, il gonfle plus que le polymère I lors du développement.

Tableau 1 : Résultats des tests de photosensibilité
par la méthode "photoresist"

N° Polymère	Composition du polymère	Solvant de développement	S cm ² joule ⁻¹	R= S/PE	St cm ² joule ⁻¹	ST cm ² joule ⁻¹
Produits commerciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	Acétate d'éthylène glycol	10 13*		-	-
	P.E. 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	Phtalate de butyle	25		-	-
I	MMA/4 VPQ (13,70 %) 78/22 ACCDA	CHCl ₃	6,85		35,71	157,85
II	MMA/4 VPQ () 78/22 ACDA	CHCl ₃ -CH ₃ OH-Toluène (1 : 1 : 2)	0,45		8,77	28,99
III _a	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	CHCl ₃ -CH ₃ OH (1 : 1)	6,85		17,86	76,92
III _b	MMA/DMAEMAQ 75/25 ACCDA	i. (formation de gel)	-		-	-
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACDA	CHCl ₃ -CH ₃ OH (1 : 1)	6,85		17,54	57,92
V _a	MMA/DMAEMAQ (36,23 %) 50/50 ACCDA	CHCl ₃ -CH ₃ OH (1 : 1)	0,16		8,77	153,85
V _b	MMA/DMAEMAQ 50/50 ACCDA	i. (formation de gel)	-		-	-
VI	PVAm - ACCDA	i. (insoluble)	-		-	-
VII	PVAm-ACDA (23,14 %)	CH ₃ OH	0,011		0,055	0,40
VIII	PVAm-ACDA (18,23 %)	CH ₃ OH	0,046		0,17	1,00
IX	PVAm-AC (23,50 %)	CH ₃ OH	0,007		0,050	0,30
X	PVAm-AC (32,41 %)	CH ₃ OH	0,021		0,11	0,30

3.1.3 - Photosensibilité des polymères MMA/DMAEMA (21.24 %) ACCDA (IIIa) MMA/DMAEMAQ () ACDA (IV) et MMA/DMAEMAQ (36.23 %) ACCDA (Va)

Considérons les polymères IIIa et Va. Leur différence de sensibilité est liée à leur différence de viscosité ($\eta = 0.68$ dg/l pour IIIa et $\eta = 0.49$ dg/l pour le polymère Va) et donc, à leur différence de masse moléculaire. Par ailleurs, nous avons vu dans la partie expérimentale que la dissolution des copolymères MMA/DMAEMA quaternisés par l'ACDA devenait d'autant plus difficile que le pourcentage du motif DMAEMA est élevé dans le polymère. Nous avons, en outre, constaté que le polymère Va est tout juste, sinon presque, la limite de ce que l'on peut obtenir en quaternisant le copolymère MMA/DMAEMA (50/50) par l'ester bromé de l'acide cyanocinnamylidène acétique. Nous supposons que le polymère Va gonfle plus que le polymère IIIa lors du développement dans le mélange méthanol-chloroforme après irradiation, d'où leur différence de sensibilité.

Pour des considérations photo-chimiques, nous attribuons en partie la faible sensibilité du polymère MMA/DMAEMAQ (36.23 %) ACCDA au pourcentage en motif photodimérisable : l'ACDA. Nous estimons en effet qu'il y a une forte probabilité de pontage intra chaîne macromoléculaire dans le polymère MMA/DMAEMAQ (36.23 %) que dans le polymère MMA/DMAEMAQ (21.24 %).

Les polymères IIIa et IV seront comparés ultérieurement.

3.1.4 - Photosensibilité des polymères PVAm-ACDA (18.23 %) (VIII), PVAm-ACDA (23.14 %) (VII), PVAm-AC (23.50 %) (IX) et PVAm-AC (32.41 %) (X)

Il ressort des résultats du tableau n° 1 que les polymères VII et VIII sensibilisés par le groupe cinnamylidénamide sont généralement plus photoréticulables que les polymères IX et X sensibilisés par le groupe cinnamide. La photosensibilité augmente quand le taux de groupe photosensible augmente.

3.1. - Influence du groupe photodimérisable

La comparaison des performances à la réticulation des groupes photosensibles peut être mise en évidence en considérant le polymère MMA/DMAEMA (75/25) quaternisés simultanément par les esters bromés des acides cinnamylidène et cyanocinnamylidène acétiques.

Les polymères VII, VIII, IX et X illustrent également la plus grande sensibilité du groupe N- cinnamylidènamide par rapport au groupe N- cinnamide. Le groupe ACDA s'avère plus photosensible que le groupe AC.

La différence d'absorption en lumière UV des trois groupes photodimérisables étudiés semble justifier les résultats obtenus. Nous savons, en effet, que les coefficients d'extinction molaires des esters de ces deux groupements sont, respectivement :

. AC : $\epsilon_{277} = 20.000 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans l'alcool

. ACDA : $\epsilon_{310} = 40.500 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans l'isopropanol

Bien que l'absorbance d'un film soit environ 20 % plus faible que celle d'une solution pour la même densité de chromophore d'après les expériences de H. TANAKA (10,11), les polymères comportant ces groupes AC et ACDA ont des coefficients d'extinction molaire variant dans le même ordre de grandeur.

Cette différence d'absorption justifie donc la différence de photoréactivité des deux groupes, et donc, des résultats de photosensibilité obtenus.

3.1.6 - Influence du pourcentage de motifs photodimérisables

Nous rappelons qu'en considérant les photopolymères dérivés de la polyvinylamine, nous constatons que la photosensibilité croît avec l'augmentation du motif photosensible. Le cas des autres polymères ne peut être évoqué, vu qu'ils sont étudiés à des taux de groupes photosensibles uniques.

3.1.7 - Influence de la chaîne macromoléculaire

Le squelette macromoléculaire joue un rôle considérable sur la photosensibilité d'un polymère. Ce fait se justifie en examinant les photosensibilités des polymères I et IIIa par exemple. Nous remarquons qu'à groupe photosensible identique, leurs sensibilités sont égales, alors que le pourcentage en motifs quaternisés par l'ACODA est plus élevé dans le polymère IIIa que dans le polymère I.

Les sensibilités des polymères IV et VII ou IV et VIII prouvent formellement qu'à groupe photosensible identique, la photosensibilité des polymères varie en fonction de la nature de leur squelette macromoléculaire.

3.2 - CONCLUSION

Pour conclure sur les résultats des tests de "photorésists", nous allons scinder la gamme de nos polymères en deux groupes : ceux de la première série (polymères I à Vb) et ceux de la seconde série (VI à X). Les polymères de chaque série sont polydisperses : ainsi, les polymères I à Vb sont des terpolymères dont les motifs sont le MMA, la 4 VP ou le DMAEMA et la 4 VP ou le DMAEMA quaternisés. La polydispersité des polymères dérivés de la PVAm (seconde série) se distingue par la présence des motifs N-vinylacétamides, vinylamines et vinylcinnamides ou vinylcinnamylidènamides.

L'observation des résultats des tests "photoresists" nous a permis de constater que les polymères de la première série sont plus photosensibles que ceux de la seconde série. Cette différence globale de photosensibilité est due à la différence de structure des deux séries de polymères. Le motif MMA qui est commun aux polymères I à Vb a certainement une influence non moins négligeable sur les valeurs de photosensibilité S obtenues, car il a été prouvé que, pour des polymères portant un même groupe photodimérisable, l'ACODA par exemple, tous ceux comportant le motif MMA induisent de meilleures sensibilités (8).

Le contre-ion de quaternisation peut également être responsable des bons résultats de photosensibilité des polymères de la première série.

Enfin, le solvant de dissolution des polymères. En effet, nous avons vu dans la partie expérimentale que la polyvinylamine et les photopolymères qui en dérivent ne sont solubles que dans l'eau et les alcools inférieurs (méthanol, éthanol, isopropanol), insolubles dans tous les autres solvants organiques. Nous pensons que le méthanol utilisé pour les tests n'est pas un solvant qui permette un parfait étalement du polymère sur la plaque bismuthée. Physiquement, un mauvais solvant conduit généralement à une chaîne macromoléculaire recroquevillée. Au sein d'une telle chaîne macromoléculaire, les photoadditions (2+2) ne peuvent qu'être intra-chaîne, d'où les mauvais résultats d'insolubilisation que l'on obtient par rapport aux polymères de la première série dont le choix des solvants est large.

Les polymères commerciaux photosensibilisés sont plus performants que tous nos polymères non additionnés aux photosensibilisateurs d'état triplet. A cet effet, nous allons étudier dans le chapitre qui suit l'influence des sensibilisateurs sur la photosensibilité de nos polymères afin de mieux les comparer aux polymères commerciaux.

CHAP TRE IV

ETUDE DE L'INFLUENCE DES PHOTOSENSIBILISATEURS D'ETAT TRIPLET
SUR LA PHOTOSENSIBILITE DES POLYMERES

4.1 - PHOTOSENSIBILISATION INTERMOLECULAIRE

Nous avons essayé d'accroître la photosensibilité de nos polymères par addition de 10 % en masse aux films de polymères des composés organiques, les sensibilisateurs d'état triplet. Toutefois, pour qu'ils augmentent la sensibilité des polymères photoréticulables, les sensibilisateurs doivent remplir plusieurs des critères suivants (14) :

- 1°- Coefficient d'extinction molaire élevé ($\sim 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pour assurer une absorption importante de la lumière incidente à la concentration relativement basse à laquelle il se trouve incorporé dans le polymère;
- 2°- Rendement de passage intersystème (γ_{isc}) élevé;
- 3°- Energie d'état triplet (E_T) supérieure à celle du chromophore du polymère, de telle sorte que le transfert d'énergie du sensibilisateur à ce chromophore soit assuré efficacement;
- 4°- Pour augmenter la sensibilité du polymère à la plus grande longueur d'onde possible, un sensibilisateur ayant un petit intervalle singulet-triplet serait requis;
- 5°- Le sensibilisateur doit avoir d'autres propriétés non photochimiques, par exemple une bonne solubilité dans le solvant du film polymère et dans le polymère.

Nous avons testé deux séries de photosensibilisateurs.

La première série est composée des produits dont les caractéristiques sont mentionnées dans le tableau suivant et figures 8a et 8d.

Tableau 2 - Caractéristiques des photosensibilisateurs d'état triplet

Photosensibilisateurs	E_T en kcal/mole:	γ_{isc}	Références :
benzophénone	70	1.00	12
cétone de Michler	61	1.00	12
tartrazine	-	-	-
N-méthyle -2- benzo- β -naphtathiazaline (BN)	-	0.70*	13
Photosensibilisateur KODAK			

(*) : valeur estimée en matrice PVC

Les tests de photosensibilisation intermoléculaire ont été effectués par la méthode de mesure de photosensibilité S, sur plaques recouvertes de bismuth. Le montage (I) et la lampe Philipps SP 500 Watts ont été utilisés à cet effet. Les résultats obtenus pour le seul polymère MMA/DMAEMAQ (21,24 %) quaternisé par l'ester bromé de l'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCDA) sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau 3 - Tests de photosensibilisation intermoléculaire :
valeurs de photosensibilité S, à comparer avec la
photosensibilité initiale : $S_i = 6,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{Joule}^{-1}$
 $I = 0,164 \text{ Watt} / \text{cm}^2$

Polymère	Valeurs de photosensibilité S en $\text{cm}^2 \cdot \text{Joule}^{-1}$					Valeur initiale
	Photosensibilisateurs	benzo-phénone	cétone de Michler	photosensibilisateur BN Kodak	tartrazine	
MMA/DMAEMAQ (21,24 %)						
75/25 ACCDA	3,05	0,87	1,02	3,05	6,85	

Le solvant de dissolution du polymère reste le mélange méthanol-chloroforme (1:1) en volume. Le développement a été réalisé dans le même mélange de solvants.

4.2 - OBSERVATION

D'après les résultats du tableau précédent, nous constatons que tous les photosensibilisateurs testés sont inefficaces. Ils diminuent la sensibilité du polymère MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA.

Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude (8) d'une série de (Co) polymères comportant les motifs aza-aromatiques quaternisés par l'ester bromé de l'acide cyanocinnamylidène acétique (ACCDA).

4.3 - DISCUSSION

Les résultats négatifs obtenus pour ces essais de photosensibilisation sont difficilement interprétables par des considérations d'énergie d'état triplet E_T ou de rendement de passage intersystème ϕ_{isc} , ni d'absorption UV visible des sensibilisateurs utilisés.

La benzophénone, la cétone de Michler, le sensibilisateur BN KODAK sont connus être de bons photosensibilisateurs du polyvinylcinnamate. La réaction observée est d'état triplet (10, 12, 16, 18).

Les tests ont été effectués à l'air libre où l'oxygène peut avoir une influence sur les résultats. Si, par contre, ces résultats sont négatifs avec le MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA, on peut les expliquer par le fait qu'avec ce polymère la réaction de photodimérisation observée n'est pas induite par la phosphorescence (état triplet), mais plutôt par la fluorescence (état singulet).

4.4. - CONCLUSION

La benzophénone, la cétone de Michler, le photosensibilisateur BN KODAK et la tartrazine ne sont pas des sensibilisateurs d'état triplet du polymère MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA. Ils décroissent plutôt sa photosensibilité. Ceci peut s'expliquer par l'effet d'atome lourd. En effet, pour être efficace, nous avons vu qu'un photosensibilisateur doit avoir une énergie E_T supérieure à celle du chromophore photoactif du polymère, ce qui est vrai dans notre cas. Ainsi, il s'assure un transfert efficace d'énergie du donneur (sensibilisateur) à l'accepteur (chromophore du polymère). Cette énergie absorbée par le chromophore photoactif accroît le rendement ϕ_{isc} du triplet formé par photon. A cet état triplet, il y a photoréticulation du polymère, ce qui peut se traduire par le schéma suivant (14) :

- 1) Passage intersystème au triplet : $^1S^* \xrightarrow{isc} ^3S^*$
- 2) $^3S^* + \text{chromophore photoactif du polymère} \rightarrow S + ^3\text{chromophore photoactif du polymère}^*$
- 3) $^3\text{chromophore photoactif du polymère}^* + \text{chromophore photoactif du polymère} \rightarrow \text{Photoreticulation}$

Dans notre cas, la décroissance de la photosensibilité du polymère après addition de 10 % en masse du sensibilisateur dans le film polymère montre qu'il se produit un phénomène inverse. En effet, la benzophénone, la cétone de Michler et le photosensibilisateur (KODAK) BN ont des rendements de passage intersystème élevés, voire maximum pour les deux premiers : $\phi_{isc} \approx 1.00$. Par ailleurs, leurs énergies E_T sont également élevées. Une diminution de la photosensibilité du polymère sous l'effet de leur addition ne peut expliquer rien d'autre que le phénomène mis en jeu entre le chromophore ACCDA d'une part et les trois photosensibilisateurs testés d'autre part, n'obéit pas au mécanisme d'état triplet ci-dessus invoqué. Il se produit donc un autre mécanisme au niveau de l'état singulet qu'il est difficile d'expliquer. Ceci confirme formellement l'idée de J.L.R. WILLIAMS selon laquelle toutes les classes des photosensibilisateurs n'agissent pas strictement par transfert d'énergie triplet (13).

Tableau 4 - Caractéristique des photosensibilisateurs d'état triplet. (Figures : 8a, 8b, 8c)

Photosensibilisateurs	E_T kcal/mole	ϕ_{isc}	Références
anthrone	: 72	: -	: 15.16
benzanthrone	: 72	: -	: 15.16
erythrosine	: 42	: -	: 10.16
thioxanthone	: 65.5	: -	: 17
xanthone	: 74.2	: -	: 17

Ces produits ont été testés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants.

Tableau 5a - Tests de photosensibilisation intermoléculaire.

a) avec l'anthrone

n° Polymère	Composition du polymère	Photosensibilité (cm ² .Joule ⁻¹)		Rapports	
		S	Sphot	R1 = sphot/S	R2 = sphot/SP.E
Produits commer- ciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	-	10 13*	-	-
	PE 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	-	25	-	-
I	MMA/4 VPQ (13.70 %) 78/22 ACCDA	6.85	42.78	6.25	1.71
II	MMA/DMAEMAQ (21.24 %) 75/25 (ACCDA)	6.85	1.76	0.26	0.07
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACDA	6.85	25.64	3.74	1.03
VII	PVAm - ACDA (23.14 %)	0.046	2.94	64	0.12
X	PVAm - AC (32.41 %)	0.021	0.65	31	0.03

S = photosensibilité initiale sur plaque recouverte de bismuth

Sphot = photosensibilité du polymère + photosensibilisateur indiqué

R1 = rapport de la photosensibilité S du polymère par la valeur de
la photosensibilité Sphot

R2 = rapport de la photosensibilité S du polymère par la photosensi-
bilité SpE du produit KODAK PE 4125

Tableau 5b

b) avec la benzanthrone

n° Polymère	Composition du polymère	Photosensibilité (cm ² .Joule ⁻¹)		Rapports	
		S	Sphot	R1 = sphot/S	R2 = sphot/SP.E
Produits commer- ciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	-	10 13*	-	-
	PE 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	-	25	-	-
I	MMA/4 VPQ (13.70 %) 78/22 ACCDA	6.85	80.24	11.71	3.21
II	MMA/DMAEMAQ (21.24 %) 75/25 ACCDA	6.85	1.76	0.26	0.07
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACDA	6.85	96.15	14.04	3.85
VII	PVAm - ACDA (23.14 %)	0.046	2.94	64	0.12
X	PAVm - AC (32.41 %)	0.021	0.84	40	0.03

I : Toutes les mesures de S et Sphot ont été faites pour : des intensités énergétiques variant de 0.146 à 0.189 Watt/cm² suivant la durée de vie de la lampe utilisée.

Tableau 5c : avec l'érythrosine

n° polymère	Composition du polymère	Photosensibilité (cm ² joule ⁻¹)		Rapports	
		S	Sphot	R1 = sphot/S	R2 = Sphot/SP.E
Produits commerciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	-	10 13x	-	-
	PE 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	-	25	-	-
I	MMA/4VPQ (13,70 %) 78/22 ACCDA	6,85	21,39	3,12	0,86
II	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	6,85	24,39	3,56	0,98
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25	6,85	25,64	3,74	1,03
VII	PVAm-ACDA (23,14 %)	0,046	1,18	25,65	0,05
X	PVAm-AC (32,41 %)	0,021	0,49	23,33	0,02

Tableau 5d : avec la thioxanthone

Produits commerciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	-	10 13x	-	-
	PE 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	-	25	-	-
I	MMA/4VPQ (13,70 %) 78/22 ACCDA	6,85	80,24	11,71	3,21
II	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	6,85	24,39	3,56	0,98
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACDA	6,85	25,64	3,74	1,03
VII	PVAm-ACDA (23,14 %)	0,046	2,94	64	0,12
X	PVAm-AC (32,41 %)	0,021	3,57	170	0,14

Tableau 5e : avec la xanthone

N° polymère	Composition du polymère	Photosensibilité (cm ² joule ⁻¹)		Rapports	
		S	Sphot	R1 = Sphot/S	R2 = Sphot/SP.E
Produits commerciaux	KPR (KODAK) + sensibilisateurs	-	10 13*	-	-
	PE 4125 (KODAK) + sensibilisateurs	-	25	-	-
I	MMA/4VPQ (13,70 %) 78/22 ACCDA	6,85	21,39	3,12	0,86
II	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	6,85	3,05	0,36	0,12
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACCDA	6,85	25,64	3,56	0,98
VII	PVAm-ACDA (23,14 %)	0,046	0,98	21,30	0,14
X	PVAm-AC (32,41 %)	0,021	0,98	46,66	0,04

Tableau 6 : Tableau récapitulatif

mettant en vue les influences de certains paramètres physico-chimiques ou photochimiques sur les valeurs de la sensibilité des polymères additionnés de photosensibilisateurs.

n° polymère	Photosensibilité (cm ² joule ⁻¹)	Sphot					S
	photosensibilisateurs Composition du polymère	Anthrone	Benzanthrone	Erythro-sine	Thioxanthone	Xanthone	-
I	MMA/4VPQ (13,70 %) 78/22 ACCDA	42,78	80,24	21,39	80,24	21,39	6,85
II	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	1,76	1,76	24,39	24,39	3,05	6,85
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACCDA	25,64	96,15	25,64	25,64	25,64	6,85
VII	PVAm-ACDA (23,14 %)	2,94	2,94	1,18	2,94	0,98	0,046
X	PVAm-AC (32,41 %)	0,65	0,84	0,49	3,57	0,98	0,021

4.4 - OBSERVATIONS

Cette seconde série de photosensibilisateurs utilisés augmente dans l'ensemble les valeurs de la sensibilité S de nos polymères car les rapports R1 sont, pour la plupart, supérieurs à l'unité. Les tableaux 5a, 5b, 5c et 5e montrent que seul le polymère II n'est pas photosensibilisé par l'anthrone, la benzanthrone et la xanthone .

Les rapports $R2 = S_{phot}/S_{pE}$ montrent quant à eux, que le polymère I, lorsqu'il est photosensibilisé par la benzanthrone ou la thioxanthone, est environ 3 fois plus photoréticulable que le polymère commercial PE 4125 (KODAK) photosensibilisé. Le polymère IV, environ 4 fois plus photoréticulable que le PE 4125, s'avère le plus performant de nos polymères et ce, lorsqu'il est photosensibilisé par la benzanthrone. Cependant, les sensibilités de ces deux polymères deviennent presque égales lorsque le polymère IV est photosensibilisé par l'anthrone, l'érythrosine, la thioxanthone et la xanthone.

Les polymères dérivés de la polyvinylamine sont fortement sensibilisés par les produits testés. Les rapports R1 montrent que les photosensibilisateurs d'état triplet accroissent énormément la photoréticulation de ces polymères de façon plus considérable qu'avec les polymères quaternisés. Malheureusement, les valeurs S_{phot} de ces polymères VII et X photosensibilisés restent bien en dessous de la sensibilité S des polymères commerciaux considérés dans cette étude.

4.5 - DISCUSSION

En reportant les résultats des tableaux 5a et 5e dans un tableau récapitulatif n° 6, nous remarquons que la sensibilité S_{phot} des polymères étudiés est influencée par divers paramètres. Ces paramètres sont des facteurs soit d'origine physico-chimique, soit d'origine photochimique. On peut ainsi noter :

4.5.1 - 'influence du groupe photodimérisable

Cette influence est mise en évidence en considérant les polymères II et IV. A photosensibilité égale, $S = 6.85 \text{ cm}^2 \cdot \text{Joule}^{-1}$, tous les photosensibilisateurs se révèlent efficaces avec le polymère IV quaternisé par l'ester bromé de l'ACDA, tandis qu'ils ne le sont pas tous avec le polymère II quaternisé par l'ACDA. Seuls l'érythrosine et la thioxanthone augmentent la sensibilité de ce dernier, l'anthrone et la benzantrone la diminuent considérablement, tandis que la xanthone la diminue de moitié.

Les polymères II et IV ayant au départ une chaîne macromoléculaire identique, nous expliquons la différence des résultats obtenus par la différence de structure des groupes photodimérisables qu'ils portent.

4.5.2 - L'influence de la structure du squelette macromoléculaire

Considérant les polymères I et II, nous constatons que le premier est plus photosensibilisé par les produits testés que le second dont la sensibilité diminue avec l'anthrone, la benzantrone et la xanthone. En tenant compte du fait que ces deux polymères sont quaternisés par un même produit, l'ester bromé de l'ACDA, et que le polymère II porte plus de motifs photosensibles que le I, nous attribuons la différence d'efficacité des sensibilisateurs à la différence de structure des squelettes macromoléculaires.

Avec les photosensibilisateurs testés, le cas des polymères VII et X dérivés de la polyvinylamine ne peut être évoqué dans ce contexte de l'influence du groupe photosensible et de la chaîne macromoléculaire. En étudiant la photosensibilité de ces deux polymères par le test "photoresist", nous avons déjà remarqué qu'à cause du groupe ACDA, le polymère VII est plus photosensible que le polymère X, porteur du groupe AC. Même si dans un cas particulier, la thioxanthone accroît de 170 fois la sensibilité de ce dernier polymère et apparaît ainsi comme le photosensibilisateur qui lui soit adéquat, nous constatons que, dans tous les autres cas, cet accroissement n'intervient qu'en rapport avec la valeur initiale de S.

Ainsi, le polymère VII étant au départ plus photosensible que le polymère X, l'augmentation de leurs sensibilités observée n'intervient que dans le même ordre de grandeur des sensibilités initiales.

4.6 - CONCLUSION

L'étude de photosensibilisation intermoléculaire nous a permis de constater que les critères d'énergie d'état triplet (ET), de rendement de passage intersystème (Φ_{isc}) et du domaine d'absorption ne sont pas des conditions suffisantes pour qu'un photosensibilisateur soit efficace. Même si l'un d'eux au moins est nécessaire, nous avons remarqué que la photosensibilisation de nos polymères par les sensibilisateurs d'état triplet est à la fois influencée par la nature du groupe photodimérisable et par celle de la matrice macromoléculaire.

Les résultats nous permettent d'en déduire que les polymères VII et X dérivés de la polyvinylamine sont plus photosensibilisés que les polymères I, II et IV quaternisés par les esters bromés des dérivés de l'acide cinnamique.

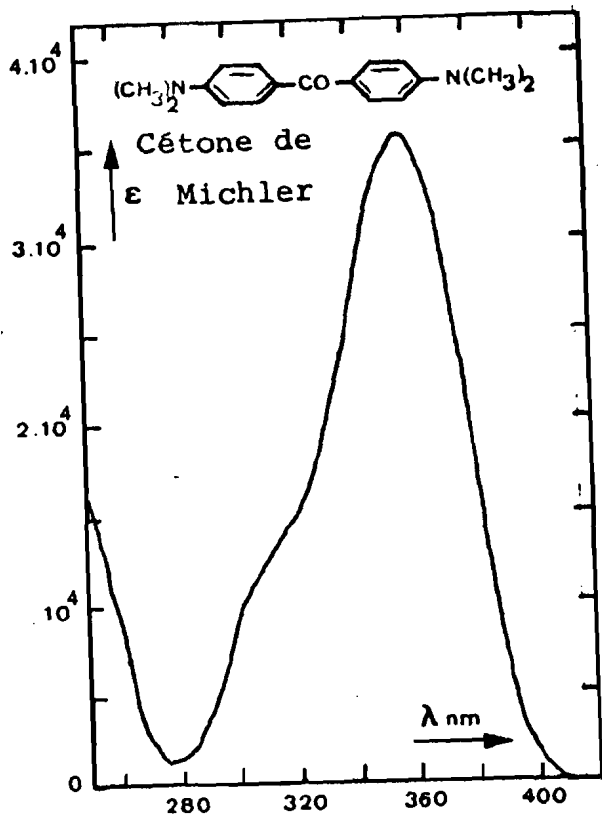
Malheureusement, l'augmentation de la sensibilité reste en rapport avec les valeurs initiales de la photosensibilité de ces polymères -lesquelles sont faibles-. La photosensibilité du groupe ACDA n'est plus à démontrer. Le fait que ces polymères VII et X soient peu photoréticulables est certainement dû à la structure du squelette macromoléculaire.

Quant aux polymères quaternisés, le polymère IV s'avère plus photosensibilisé que le polymère II. Le groupe ACDA est donc plus photoréticulable que les groupes ACCDA et AC.

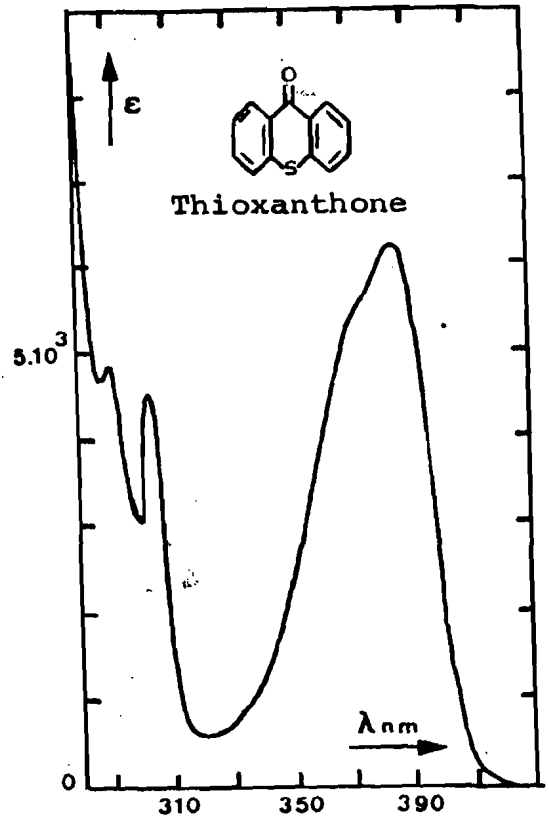
En considérant les cinq polymères étudiés dans l'ensemble, il ressort des résultats obtenus que le polymère I est le plus photosensibilisé des cinq polymères étudiés, la benzanthrone et la thioxanthone étant ses meilleurs photosensibilisateurs. Vient ensuite le polymère IV dont la benzanthrone est le meilleur photosensibilisateur.

Les meilleurs photosensibilisateurs étudiés avec nos polymères sont, dans l'ordre décroissant : la benzanthrone, la thioxanthone, l'érythrosine, l'anthrone et la xanthone. Il nous est difficile d'estimer l'intervalle d'énergie d'état triplet de nos polymères, le facteur E_T n'étant pas, comme nous l'avons déjà évoqué, en rapport avec les résultats obtenus. En effet, nous avons vu que l'érythrosine ($E_T = 42$ kcal/mole) est photosensibilisateur de tous nos polymères, alors que la benzophénone ($E_T = 70$ kcal/mole) ou la cétone de Michler ($E_T = 61$ kcal/mole) ne le sont pas. L'efficacité des produits testés avec nos polymères et les résultats obtenus confirment toutes les thèses (15, 16, 17, 18) selon lesquelles la photodimérisation (2+2) des groupes cinnamiques et dérivés, et donc de nos polymères, est une réaction qui a lieu à l'état triplet.

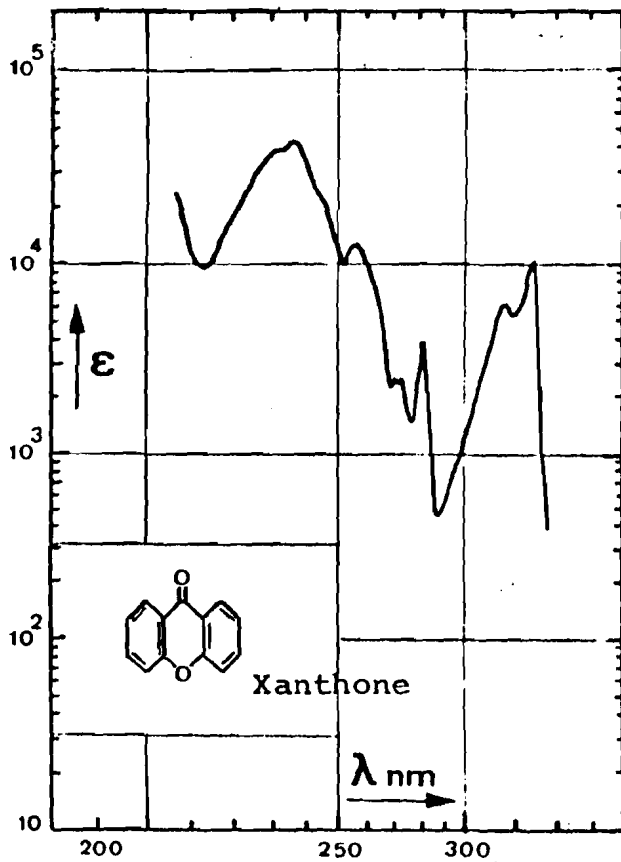
Enfin, les rapports $R_2 = S_{phot}/S_{pE}$ mentionnés dans les tableaux 5a à 5e montrent qu'avec certains photosensibilisateurs tels que la benzanthrone ou la thioxanthone nos polymères I et IV sont d'environ 3 à 4 fois plus photoréticulables que le polymère commercial PE 4125 (KODAK) photosensibilisé.



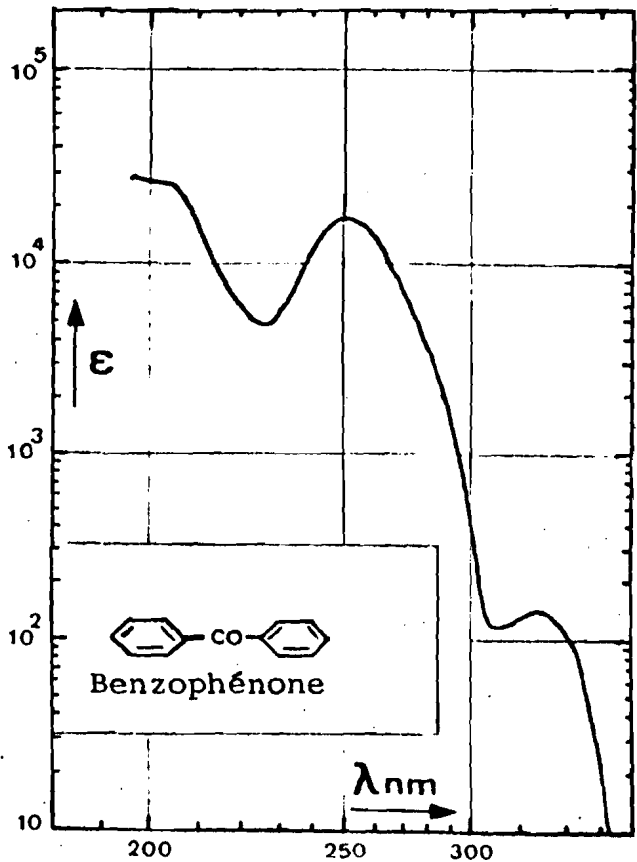
Solvant : Chloroforme



Solvant : Chloroforme

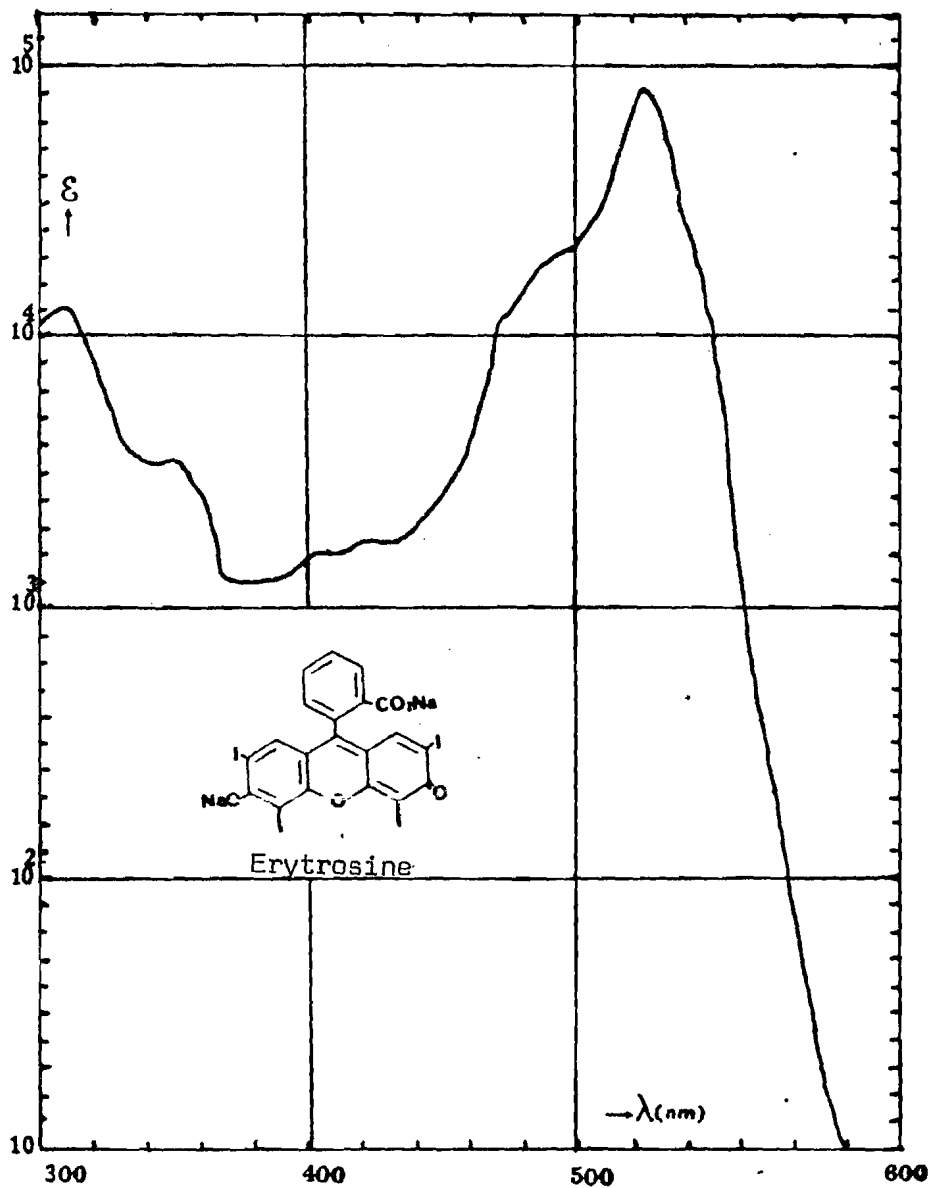


Solvant : cyclohexane



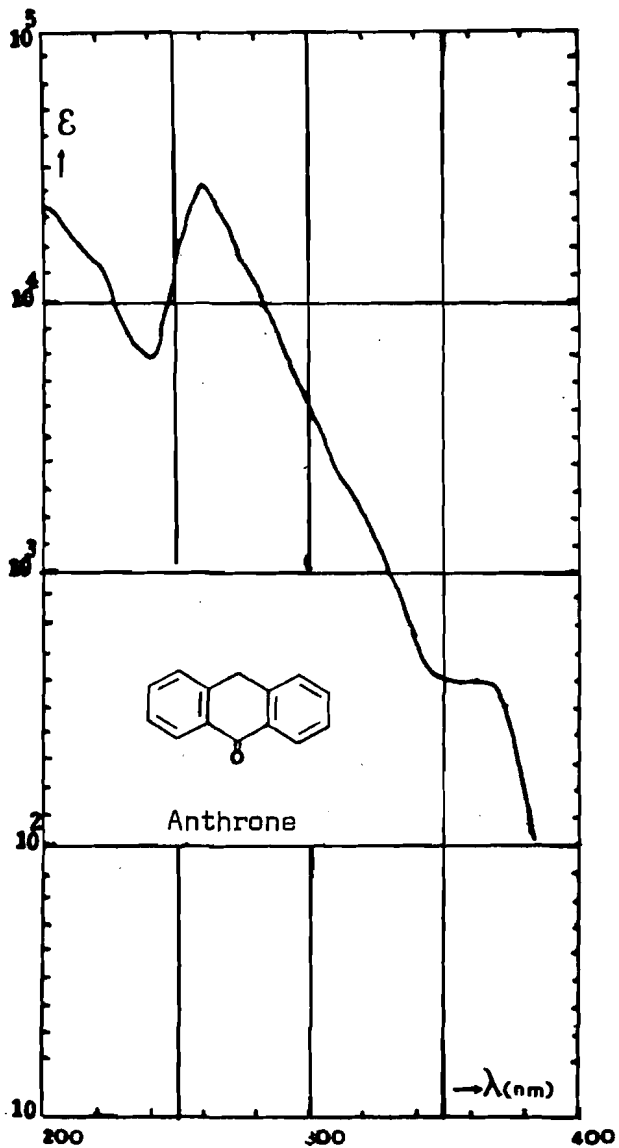
Solvant : éthanol

Figures 8a : Spectres U.V. ϵ l mole⁻¹ cm⁻¹ = f (λ nm) de 4 photosensibilisateurs d'état triplet utilisés.

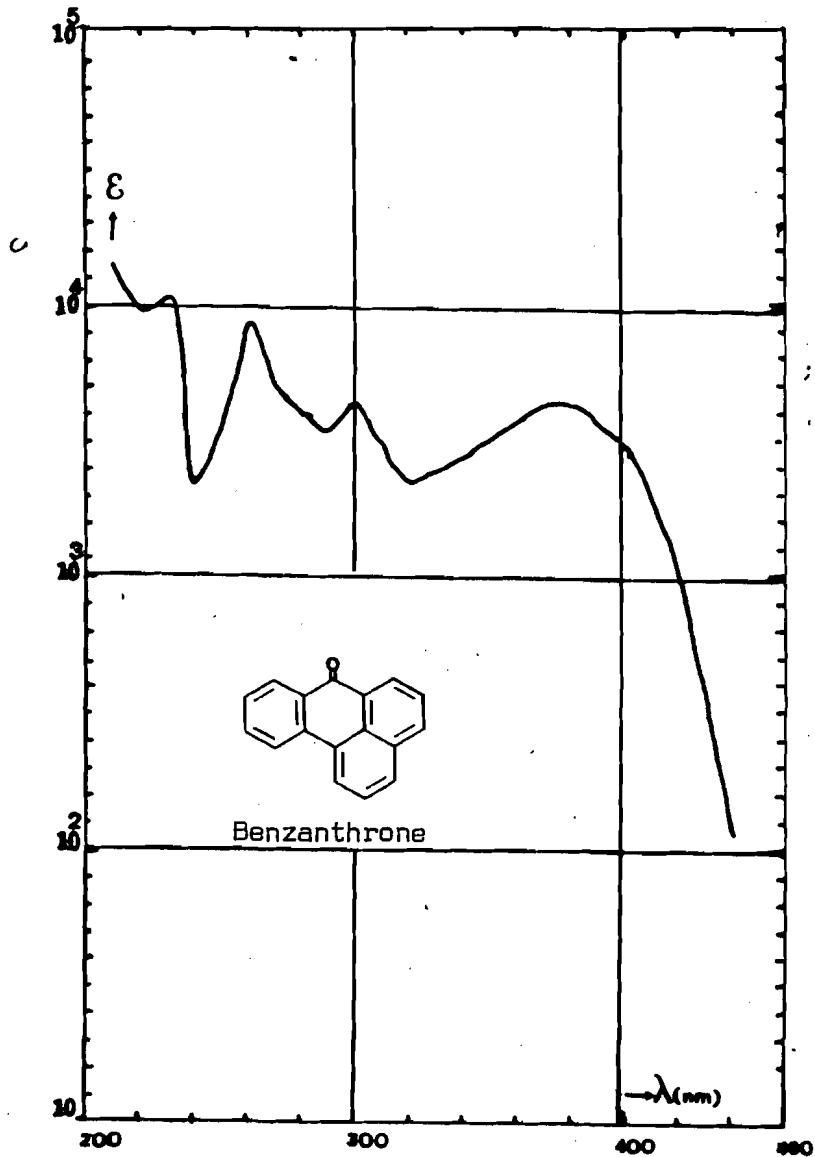


Solvant : l'eau

Figure 8b : Spectre U.V. $\epsilon(1. \text{ mole}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1}) = f(\lambda \text{ nm})$ d'un photosensibilisateur d'état triplet : la tartrazine (Acid Yellow 23, C.I. 19 140)

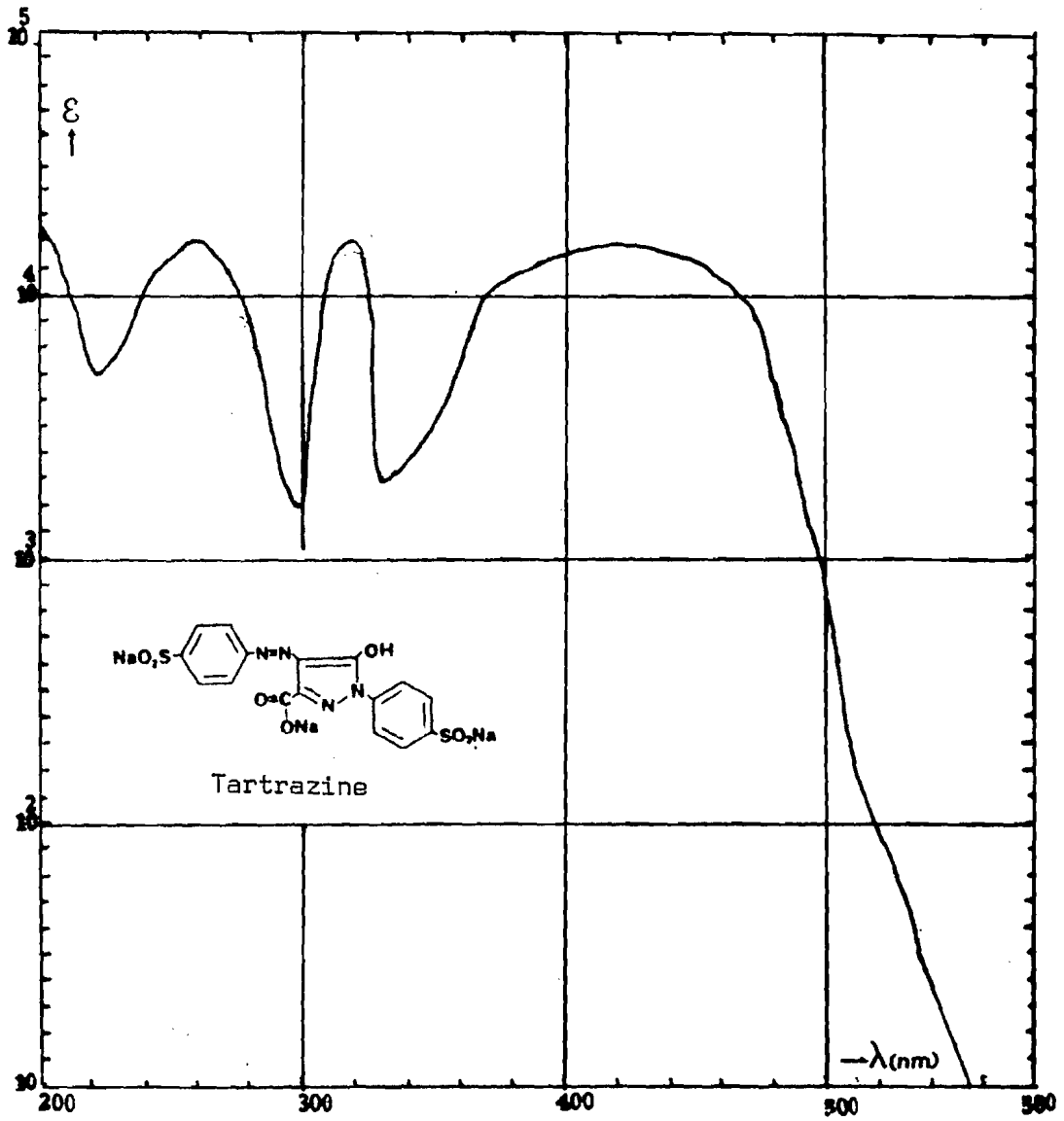


Solvant : Méthanol



Solvant : Méthanol

Figures 8c : Spectres U.V. $\epsilon(1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = f(\lambda \text{ nm})$ de deux photosensibilisateurs d'état triplet : l'anthrone et la benzantrone



Solvant : l'eau

Figure 8d : Spectre U.V. $\epsilon(1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = f(\lambda \text{ nm})$ d'un photosensibilisateur d'état triplet : la tartrazine (Acid Yellow 23, C.I. 19 140)

CHAPRE V

SENSITOMETRIE

La technique de sensitométrie a déjà été décrite en page 14 . Le montage II a été utilisé à cet effet et la source lumineuse est une lampe au Xénon Hanovia L 5430 000 - 1 kw. Toutes les mesures ont été faites en réglant la largeur de fente pour avoir $\Delta\lambda = 20$ nm. L'énergie lumineuse varie entre $8,68.10^{-3}$ watt/cm² et 9.10^{-3} watt/cm², les mesures de la sensibilité ayant été faites en tenant compte de la valeur précise de cette intensité. Trois polymères ont été testés, en raison de leur bonne photosensibilité. Le polymère VII a été photosensibilisé par la thioxanthone. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau N° 7

Sensibilités maximales des polymères III_a, IV et VII

N° polymère	Composition du polymère	Longueurs d'onde $(1 + \frac{\Delta\lambda}{2})$ nm	Photosensibilité (cm ² .joule ⁻¹)
III _a	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA	355 ± 10	9,17
IV	MMA/DMAEMAQ () ACDA	310 ± 10	13,89
VII	PVAm - ACDA (23,14 %)	310 ± 10	4,17

5.1 - OBSERVATION

5.1.1 - Sensitogramme du polymère III_a

Ce polymère a été étudié dans l'intervalle 210 à 400 nm. La valeur maximale trouvée pour la sensitométrie est $S = 9,17$ cm².joule⁻¹. Elle correspond à la longueur d'onde $\lambda_{max} = (355 \pm 10)$ nm, laquelle correspond au maximum d'absorption du polymère MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA étudié.

Le sensitogramme obtenu suit l'allure du spectre d'absorption U.V. du polymère (Figure 9).

5.1.2 - Sensitogramme du polymère IV

Nous avons mesuré la photosensibilité de ce polymère entre 210 et 360 nm. La photosensibilité obtenue, $S = 13,89 \text{ cm}^2 \cdot \text{joule}^{-1}$ correspond au maximum d'absorption U.V. du polymère MMA/DMAEMAQ () ACDA : 1 max = $(310 \pm 10) \text{ nm}$.

Le sensitogramme obtenu est une courbe en cloche et suit l'allure générale du spectre U.V. du polymère étudié (Figure 10.).

5.1.3 - Sensitogramme du polymère VII

L'intervalle de longueurs d'onde reste le même que précédemment et nous avons obtenu $S = 4,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{joule}^{-1}$ pour $\lambda \text{ max} = (310 \pm 10) \text{ nm}$. Ici encore, la sensibilité maximale correspond au maximum d'absorption U.V. du polymère PVAm - ACDA (23,14 %).

Le sensitogramme obtenu suit l'allure du spectre U.V. du polymère. C'est une courbe en cloche (Figure 11.).

5.2 - CONCLUSION

Les résultats obtenus par cette étude confirment une fois de plus l'ordre de photosensibilité de nos polymères. Ils nous ont, en outre, permis de constater que la sensibilité de ces polymères est maximale aux longueurs d'onde correspondant à leur absorption maximale. L'accroissement ΔS de cette sensibilité ($\Delta S = 2,32 \text{ cm}^2 \cdot \text{joule}^{-1}$ pour le polymère III_a, $7,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{joule}^{-1}$ pour le polymère IV et $4,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{joule}^{-1}$ pour le polymère VII) par rapport à la valeur initiale obtenue en lumière polychromatique entre 250 et 800 nm est considérable.

Quant aux sensitogrammes obtenus, ils suivent l'allure générale des spectres d'absorption U.V. desdits polymères.

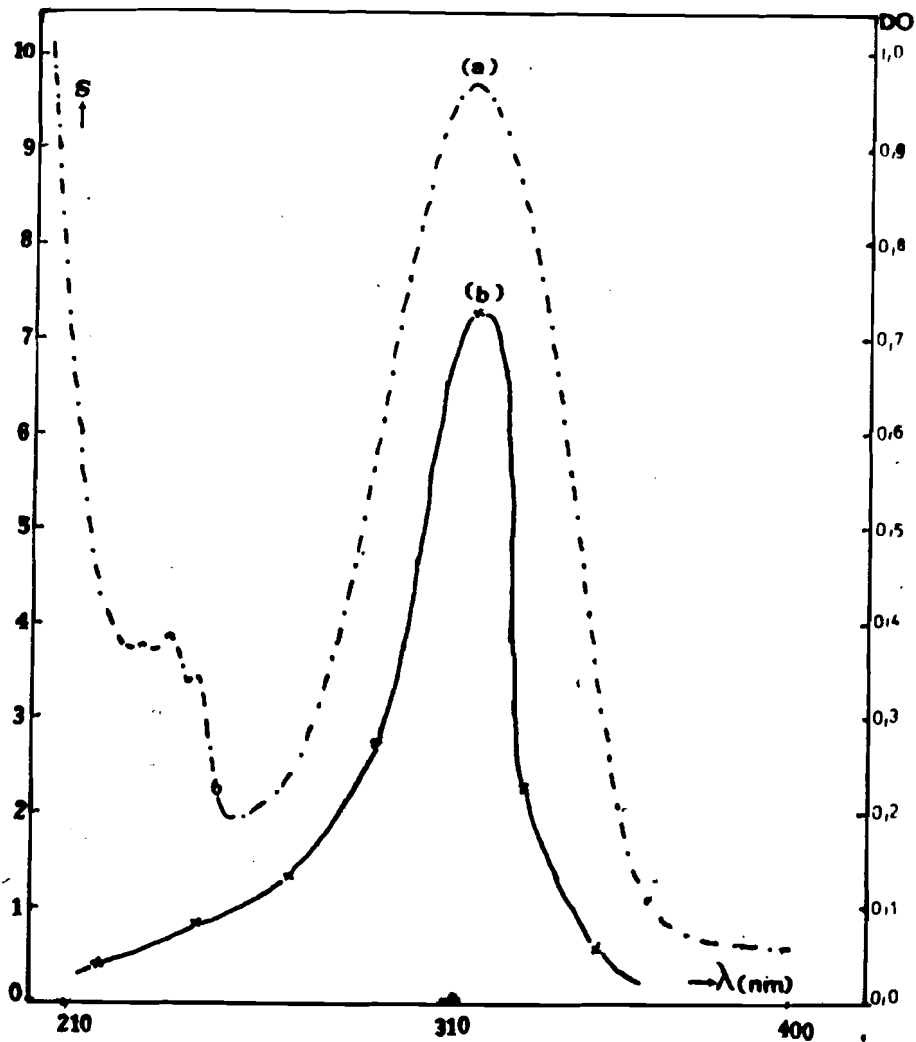


Fig. 10 : Sensitogramme du polymère MMA/DMAEMA Q() ACDA
[Poly (IV)]
(a) : Spectre U.V. du poly (IV) sur quartz
suprasil
(b) : Courbe Sensibilité $S(\text{Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2) = f(\lambda \text{ nm})$

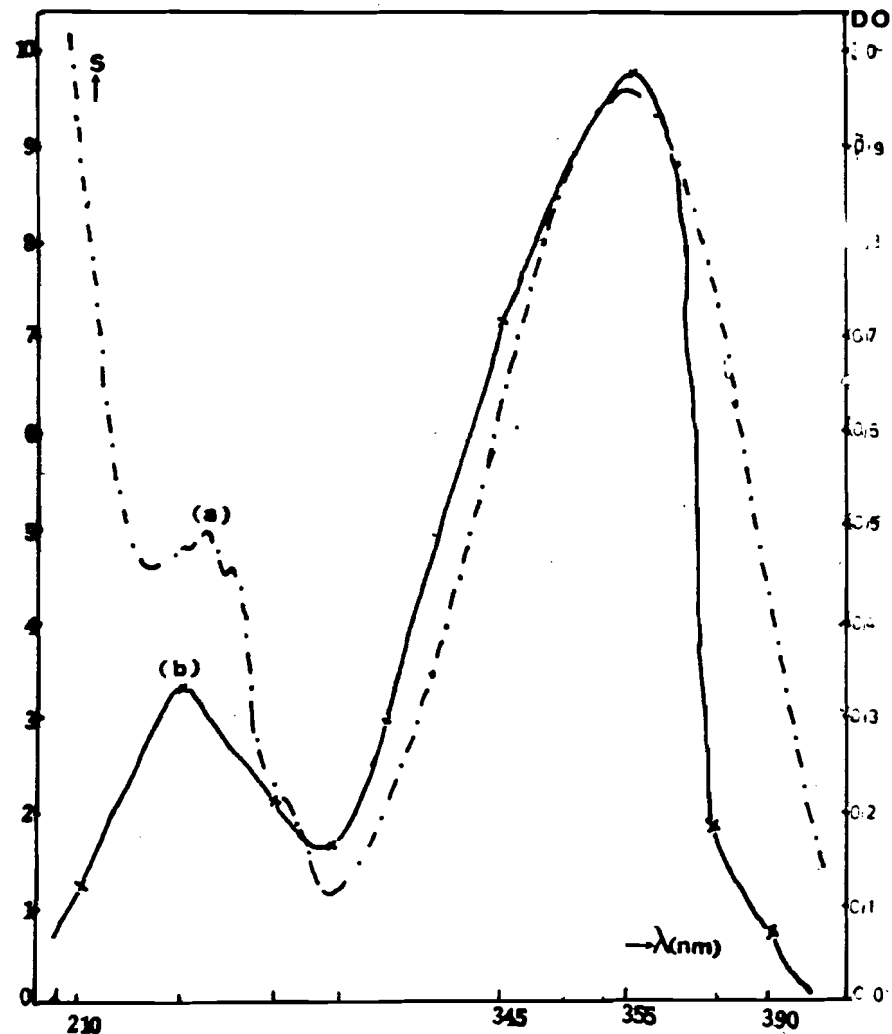


Fig. 9 : Sensitogramme du polymère MMA/DMAEMA
Q(21,24 %) ACCDA [Poly (IIIa)]
(a) : Spectre U.V. sur quartz suprasil
(b) : Courbe Sensibilité $S(\text{Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2) = f(\lambda \text{ nm})$

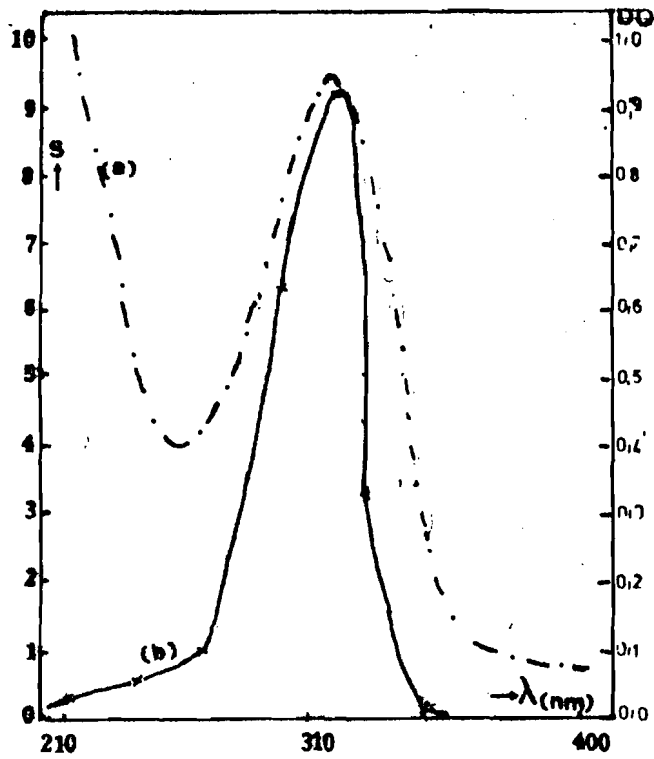


Fig. 11 : Sensitogramme du polymère PVAm - ACDA (23,14 %) [Poly (VII.)] photosensibilisé par la thioxanthone
(a) : Spectre U.V. du poly (VII) sur quartz sur-
prasil
(b) : Courbe $S(\text{Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2) = f(\lambda \text{ nm})$ du
poly (VIII)

CHAPITRE VI

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

6.1 - MESURES PHYSIQUES

Les spectres infra-rouges (I.R.) ont été tracés en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 257. Les différents polymères photosensibles étudiés sont déposés sur pastille KBr pour étudier l'évolution du spectre I.R. lors de l'exposition à la lumière polychromatique. Les films étant épais (10 microns environ), les temps d'exposition nécessaires pour une modification notable sont de l'ordre de plusieurs minutes (10' à 30') dans le faisceau parallèle de lumière polychromatique (200 -800 nm).

Les spectres ultra-violets (U.V.) ont été tracés sur un spectrophotomètre Varian, modèle Cary 219. Le film de polymère est déposé sur une lame de quartz suprasil et sa densité optique ajustée au voisinage de D.O. = 1. L'évolution des modifications apparues au cours du temps est suivie après irradiation à la lumière polychromatique sur le même dispositif expérimental que l'I.R.

Dans les deux cas (I.R. ou U.V.), l'exposition à la lumière a été arrêtée lorsque les modifications ultérieures du spectre étaient négligeables.

RESULTATS

6.2 - DE L'ETUDE PAR I.R.

Les principales modifications des fréquences d'absorption des groupements photosensibles appartenant aux différents polymères étudiés figurent dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Principales modifications des fréquences d'absorption des groupements des polymères après irradiation à la lumière polychromatique

n° du Polymère	Composition du polymère	Diminution des pics (γcm^{-1})	Disparition des pics (γcm^{-1})
II	MMA/4 VPQ () 78/22 ACDA	1280 - 1250	1640
IV	MMA/DMAEMAQ () 75/25 ACDA	1610 - 850	1190
Va	MMA/DMAEMAQ (36,23 %) 50/50 ACCDA	1610 - 1590 1280 - 1240	-
VII	PVAm-ACDA (23,50 %)	990	1640 - 1590
IX	PVAm-AC (23,50 %)	1640	1100 - 1050

Les différents spectres obtenus avant et après irradiation sont rassemblés en annexe.

6.2.1 - Observation

Nous remarquerons que seules les bandes d'absorption dues aux réactifs photosensibles subissent des modifications après exposition du film de polymère à la lumière. Le squelette macromoléculaire ne semble pas être modifié.

6.2.2 - Discussion

Pour les polymères II, IV et Va, les bandes dues aux doubles liaisons conjuguées dans les groupements ACDA et ACCDA diminuent ou disparaissent dans la région $1640-1590\text{ cm}^{-1}$, en conséquence de la diminution de la conjugaison des doubles liaisons (19). (Figures 12, 13 et 14 a)

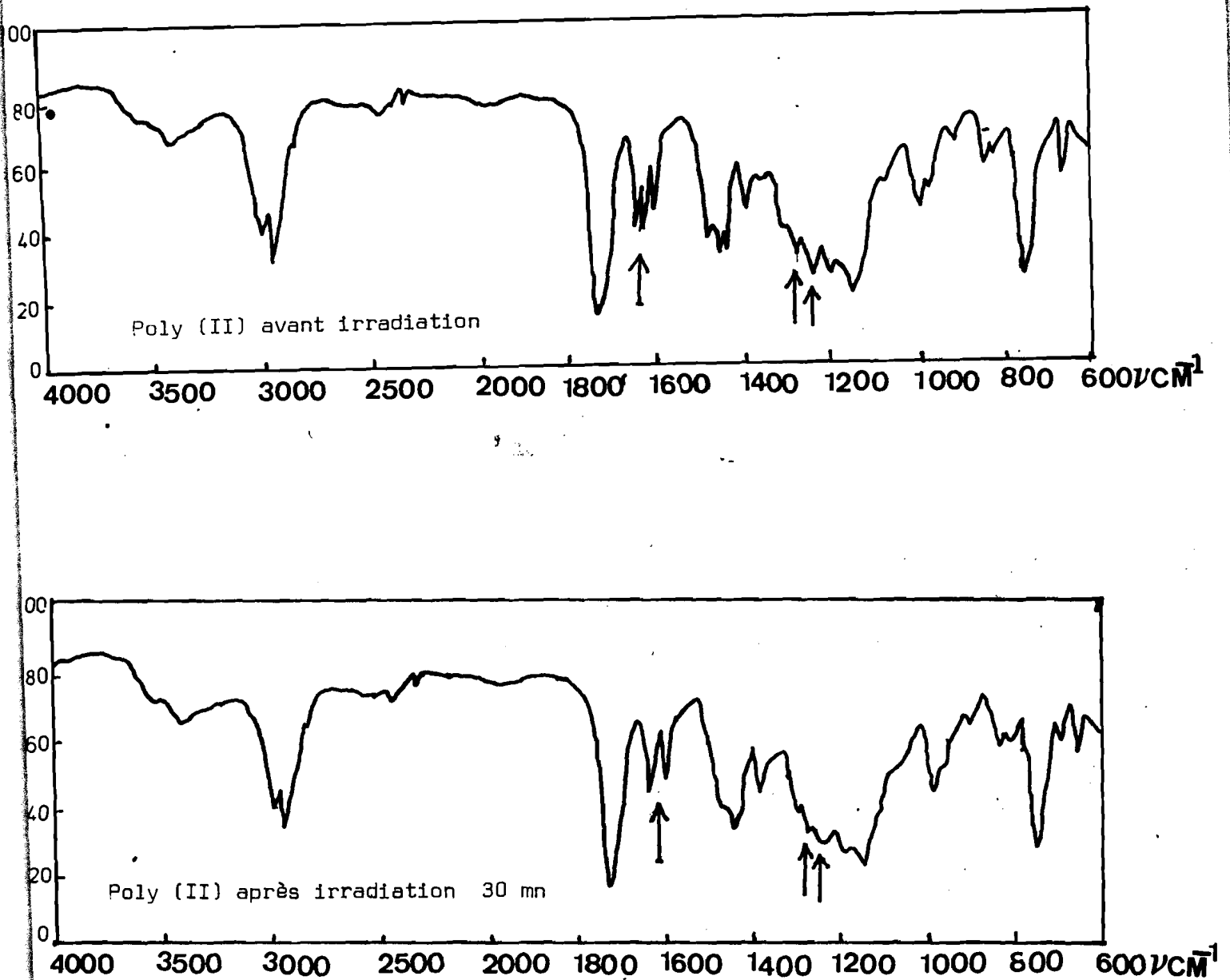


Figure 12 : Spectres I.R. d'un film du polymère MMA/4VPQ () ACDA avant et après irradiation en lumière polychromatique (220 - 1000 nm)
I = 0,16 watt/cm²

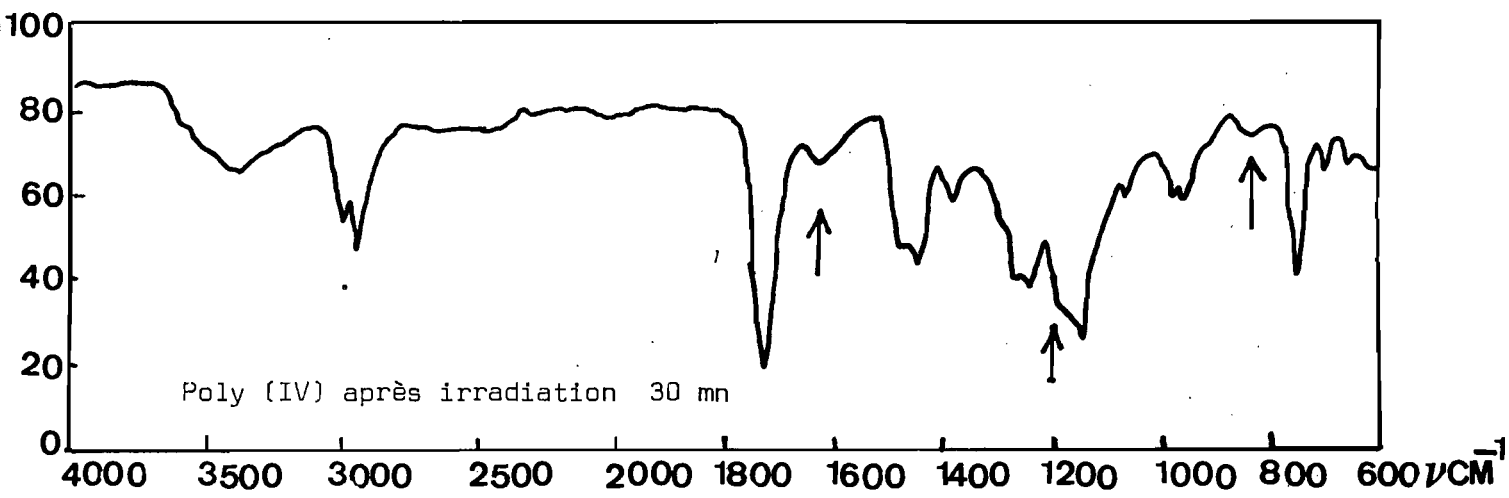
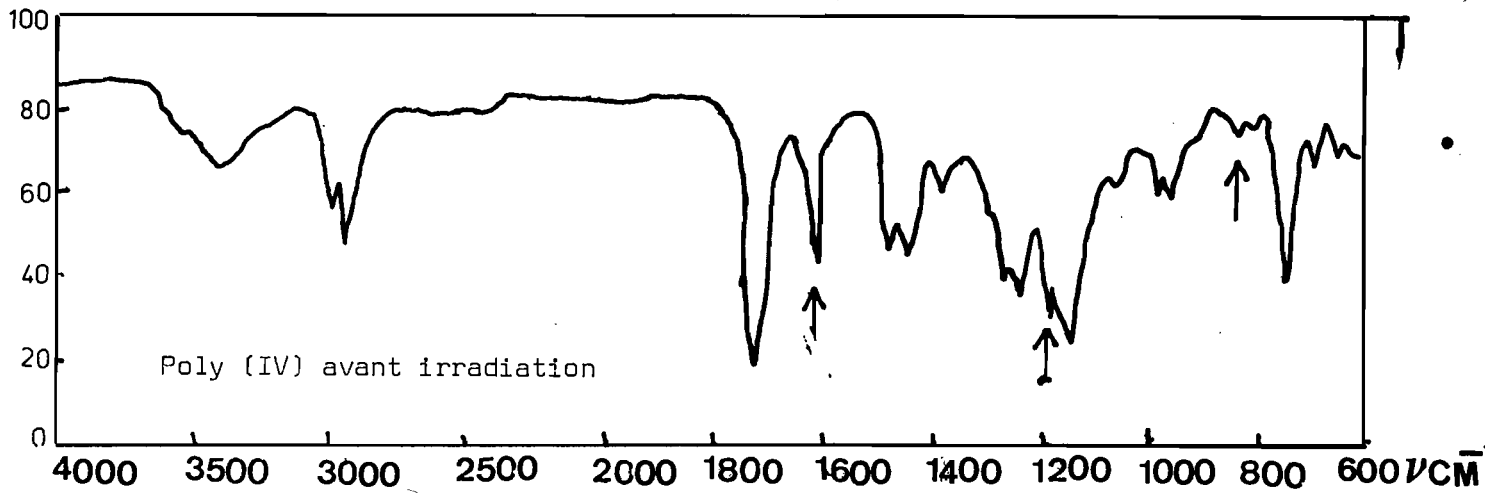


Figure 13 : Spectres I.R. d'un fil du polymère .
MMA/DMAEMA (75/25) Q () ACDA avant
et après irradiation en lumière poly-
chromatique (220 - 1 000 nm)
 $I. = 0,16 \text{ watt/cm}^2$

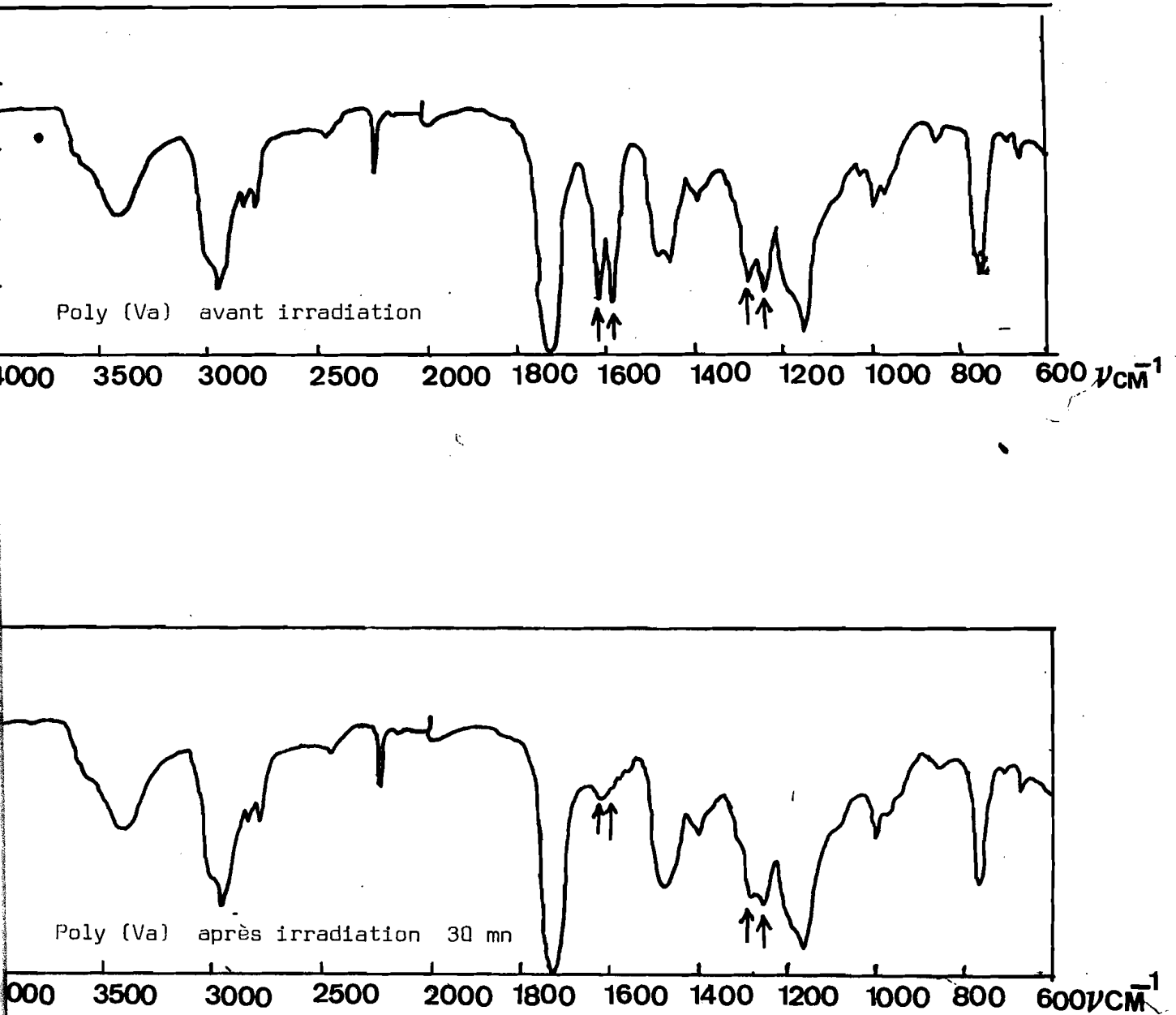


Figure 14 a : Spectres I.R. d'un film du polymère MMA/DMAEMA (36,23 %) ACCDA avant et après irradiation en lumière polychromatique (220 - 1000 nm)
I. = 0,19 watt/cm²

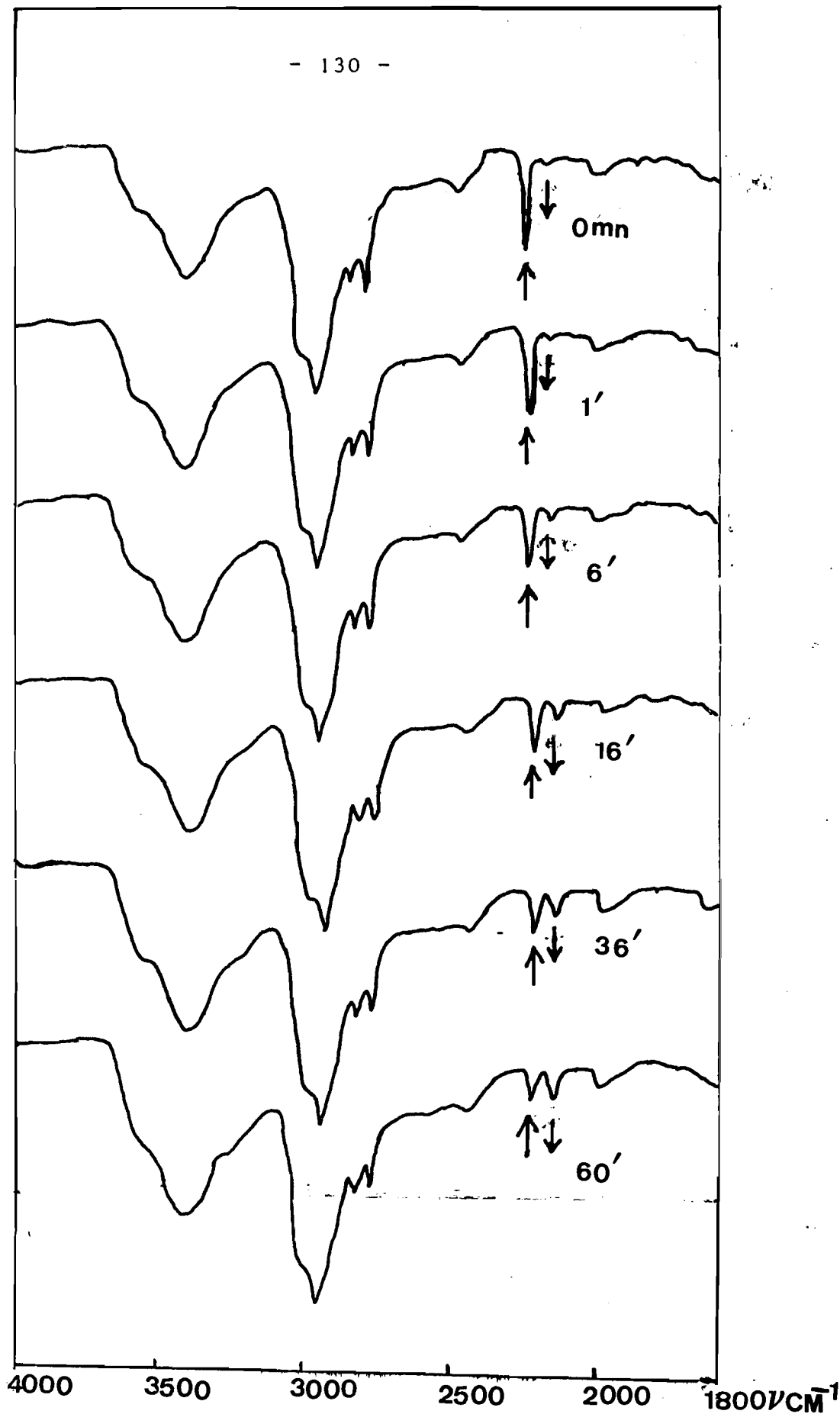


Figure 14b : Spectre I.R. d'un film de
MMA/DMAEMA Q(36,23 %) ACCDA
avant et après irradiation
dans le visible
($\lambda > 340 \text{ nm}$)
 $I. = 0,19 \text{ watt/cm}^2$

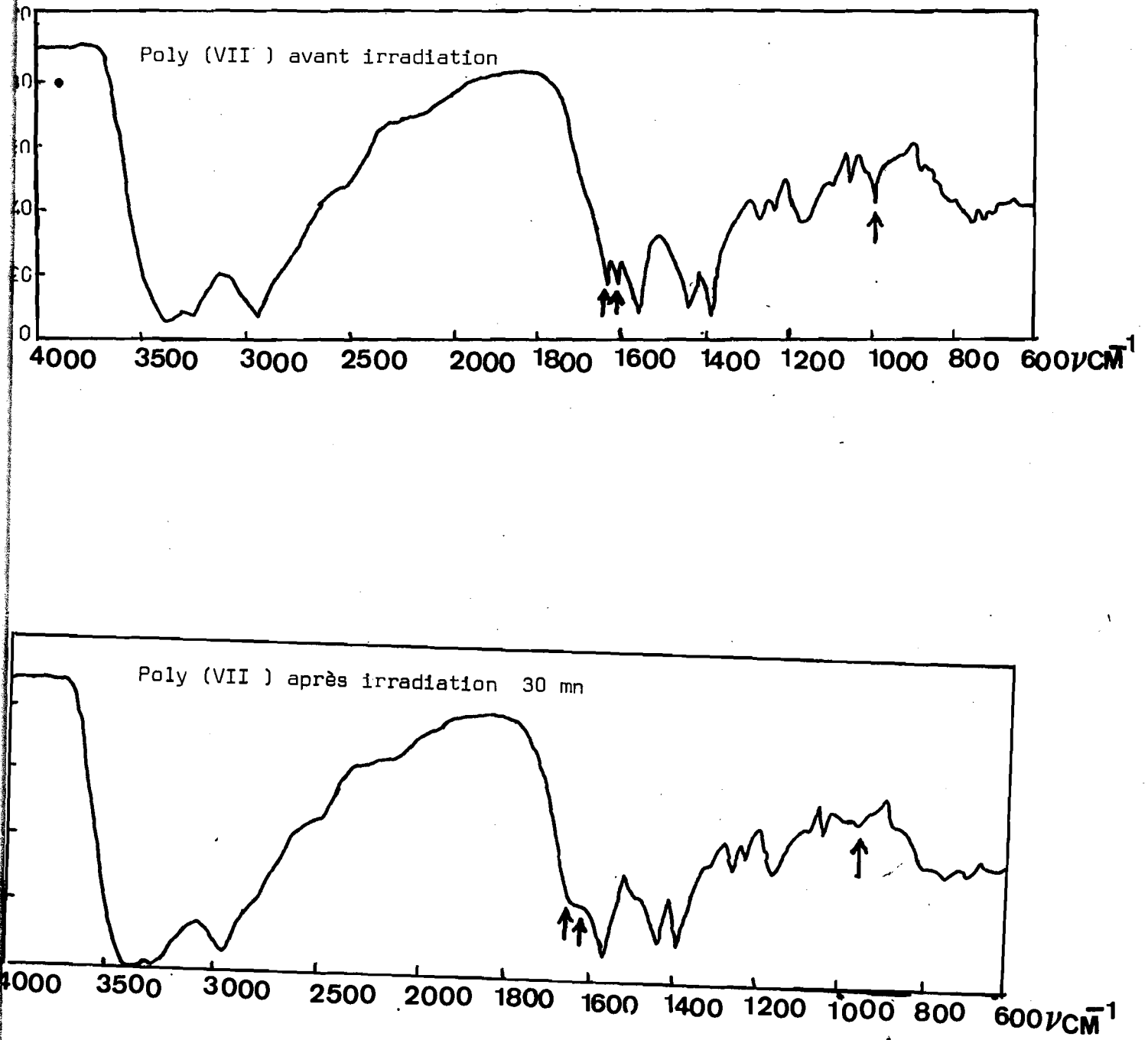


Figure 15 : Spectres I.R. d'un film du polymère
PVAM - ACDA (23,14 %) [Poly (VII)]
avant et après irradiation en lumière
polychromatique (220 - 1000 nm)
I. = 0,19 watt/cm²

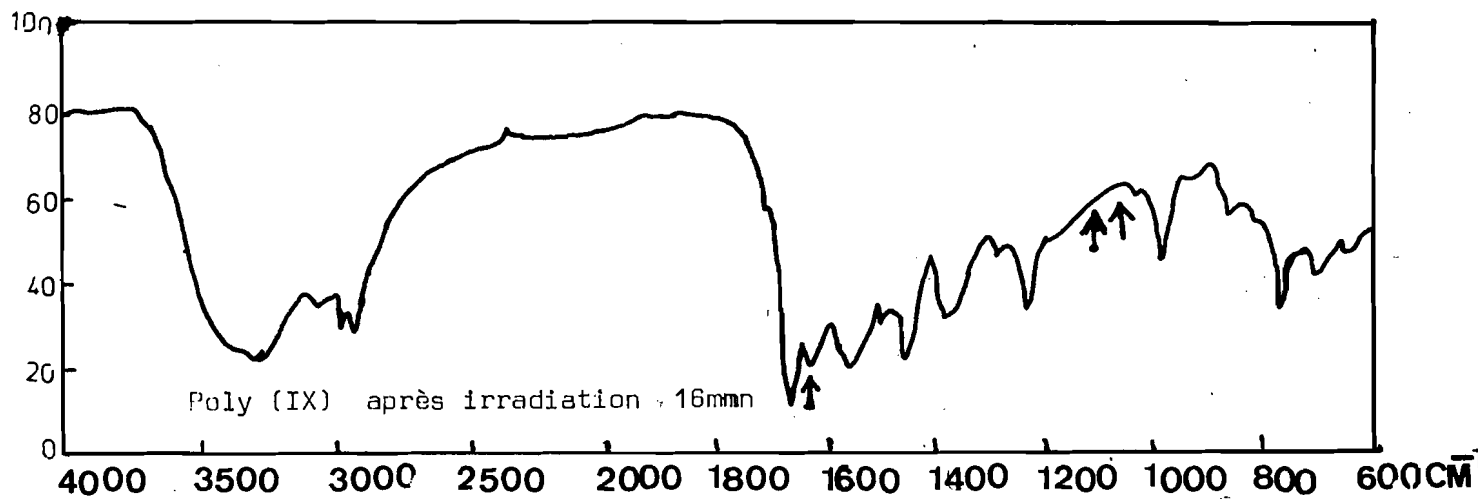
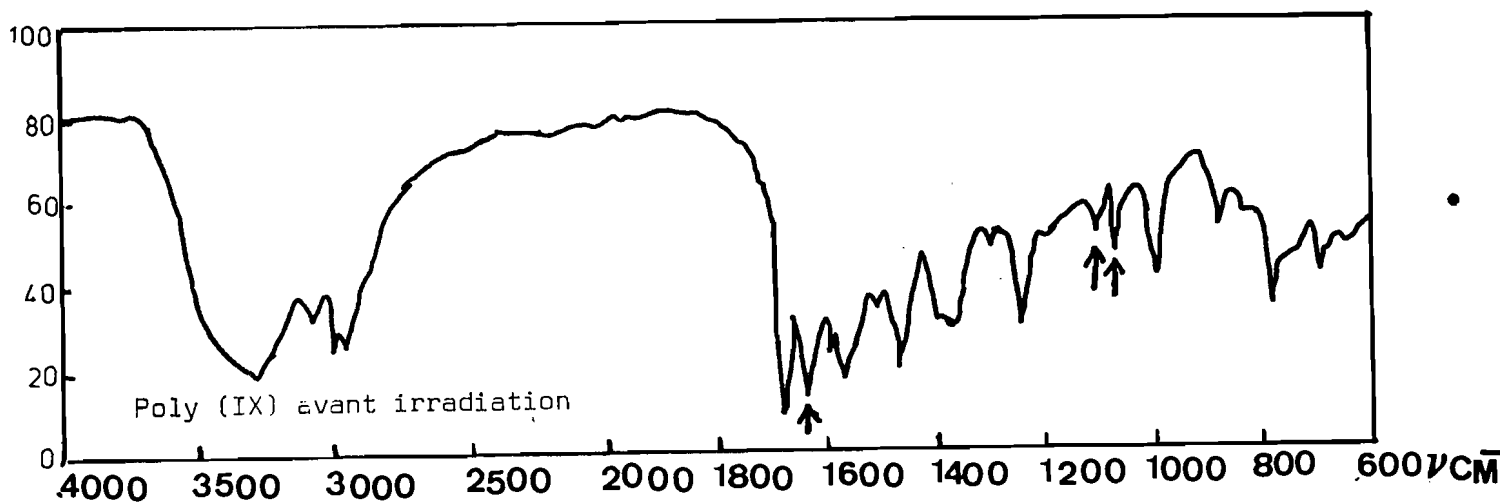


Figure 16 : Spectres I.R. d'un film du polymère PVAM - AC (23,50 %) [Poly (IX)] avant et après irradiation en lumière polychromatique (220 - 1000 nm)
I. = 0,19 watt/cm²

H. TANAKA et al ont expliqué la diminution ou la disparition des pics à 1280, 1250, 1240 et 850 cm^{-1} , comme étant une diminution de la conjugaison des esters, due à une photoaddition (2 + 2), avec ouverture d'une double liaison (10).

Les polymères VII et IX (Fig:15 et 16) dérivés de la polyvinylamine subissent les mêmes modifications, en ce qui concerne leurs fréquences d'absorption à 1640 et 1590 cm^{-1} , dues aux doubles liaisons. Ces polymères ne comportant pas d'ester, nous supposons que toutes les modifications de spectres observées à 1100 et 1050 cm^{-1} , pour le groupe AC d'une part, et à 990 cm^{-1} pour le groupe ACCDA d'autre part, sont le fait de la disparition des doubles liaisons.

Ce comportement a été déjà observé lors de l'étude des propriétés des polymères comportant les groupes 4- ou 4'- chalcone carbonyle (20). Nous remarquons, que les groupes cinnamides et cinnamylidénamide de nos polymères, lors de l'irradiation à la lumière, se comportent à la fois comme les chalcones carbonyles et les esters d'acides cinnamiques et dérivés.

Par ailleurs, nous avons essayé d'irradier le polymère Va (Figure 14b) dans le domaine du visible ($\lambda > 340 \text{ nm}$) par la lumière polychromatique, en remplaçant la plaque de quartz suprasil par celle en verre. Le groupe photo-dimérisable ACCDA ne subit apparemment pas de modification. Cependant, il a été intéressant de constater la diminution de l'intensité du chromophore cyano à γCN : 2220 cm^{-1} au fur et à mesure de l'irradiation. L'accroissement simultanée d'une bande à 2150 cm^{-1} est observé.

6.3 - DE L'ETUDE PAR ULTRA-VIOLET

L'étalement d'un film de polymère dissout, ou d'un gel se faisant sans difficulté, nous avons pu étudier par U.V. la quasi-totalité de nos polymères, même ceux dont la photosensibilité n'a pas été étudiée à cause de leur mauvaise solubilité dans les solvants. A cause de leur comportement à la lumière ultra-violette, ces polymères peuvent se classer en différentes catégories :

1° Les polymères IIIa, Va et Vb (Figures 17a et 17b et 18) quaternisés par l'ester bromé de l'acide cyano cinnamylidène acétique (ACDA). Avant irradiation, ces polymères présentent deux pics, dont celui à $\lambda_{\max} = 348$ nm et l'autre avec deux épaulements à 240 et 232 nm. Ces pics dus aux diènes conjugués disparaissent au fur et à mesure de l'irradiation à la lumière. Deux points isobestiques apparaissent à 278 et 253 nm. En même temps, le minimum à 260 nm croît graduellement, à cause de l'apparition des groupes styryls (10, 21) puis diminue quand ces derniers disparaissent.

2° - Les polymères II et IV (Figures 19 et 20) quaternisés par l'ester bromé de l'acide cinnamylidène acétique ACDA : ces deux polymères présentent un maximum à 315 nm, lequel se déplace progressivement jusqu'à 309 nm à la fin du processus d'irradiation à la lumière polychromatique. Le pic à 235 nm diminue également d'intensité. Pour le polymère IV, le minimum à 256 nm se déplace vers les grandes longueurs d'onde, pour atteindre finalement 277 nm. Le même phénomène est observé avec le polymère II, dont le minimum d'absorption se déplace de 275 à 280 nm. Toutefois, à 277 nm comme à 280 nm, on observe un accroissement de l'absorbance, qui implique l'augmentation de l'intensité du spectre à ces longueurs d'onde.

La disparition des doubles liaisons conjuguées et l'apparition des groupes styryls expliquent ce phénomène, comme dans le cas des polymères IIIa, Va et Vb.

3° - Les polymères VII et VIII (Figures 22 et 21) comportant l'ACDA comme groupe photodimérisable : leur maximum d'absorption à 310 nm diminue d'intensité, avec glissement jusqu'à 300 nm. Un autre pic observé à 234 nm avant l'irradiation disparaît complètement dès les 30 premières secondes d'irradiation à la lumière. Le minimum à 241 nm augmente d'intensité à la fin du processus d'irradiation.

4°) - Les polymères IX et X (Figures 23 et 24) : ces produits absorbent à $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$. Un second pic existant à 206 nm disparaît immédiatement après 30 secondes d'irradiation. Celui à 277 nm disparaît progressivement au cours du processus d'irradiation, avec glissement du maximum d'absorption jusqu'à 271 nm. A l'inverse des autres polymères étudiés, le minimum d'absorption à 220 nm n'accroît pas d'intensité, ni de déplacement au cours du temps. Ceci peut s'expliquer par la différence de structures des groupes ACCDA et ACDA d'une part, et AC d'autre part. Pour les polymères cités en catégories 1°), 2°), et 3°), les groupes photodimérisables sont des diènes. Or, en ce qui les concerne, il existe deux possibilités de dimérisation par la lumière, qui sont suivies par la règle de photodimérisation de Woodward - Hofman (22).

La première possibilité est l'addition (2 + 2) qui conduit à un cyclobutane. La seconde est l'addition (4 + 4) qui forme un cyclooctadiène. Dans l'addition (2 + 2), il y a une différence intéressante de réactivité entre les deux doubles liaisons du diène, c'est-à-dire, les doubles liaisons adjacentes aux groupes phényl et carbonyle. Des études ont été faites et il a été prouvé que la double liaison adjacente au carbonyle est plus photoréactive que celle adjacente au groupe phényl (10,23).

En ce qui concerne les groupes photodimérisables dans les poly (IX) et poly (X) ne comportant pas de diène, il n'y a qu'une seule possibilité de dimérisation : l'addition (2 + 2) des doubles liaisons adjacentes au phényl. Les groupes styryls disparaissent, on n'observe donc pas le phénomène de modification quelconque (accroissement de l'intensité, glissement vers les grandes ou petites longueurs d'onde) au minimum d'absorption à 220 nm.

La différence des spectres U.V. des polymères comportant l'ACCDA et l'ACDA d'une part, et de ceux des polymères comportant l'AC d'autre part, confirme donc toutes les thèses émises par nous concernant l'apparition des groupes styryls dans le cas des diènes.

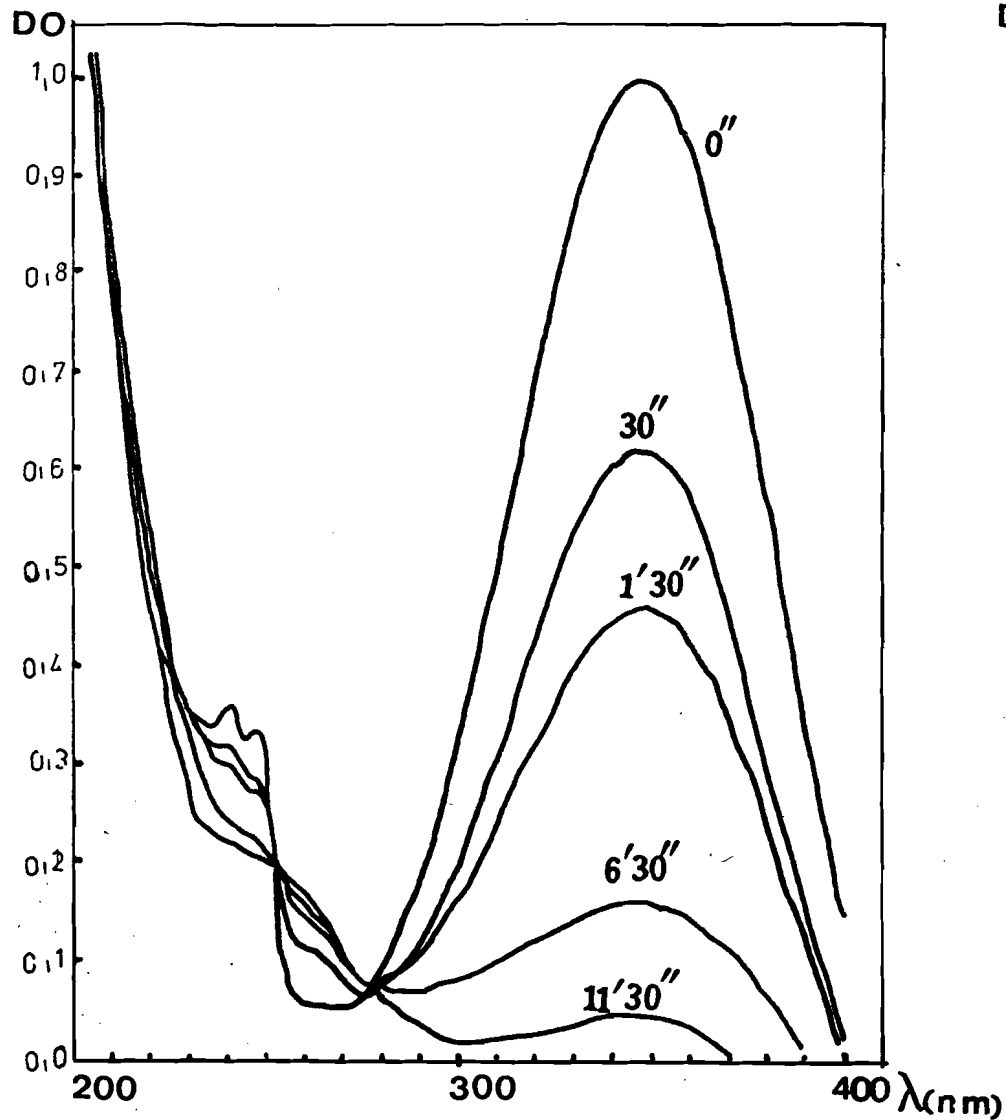


Figure 17b : Spectre U.V. d'un film du polymère
 MMA/DMAEMA Q(36,23 %) ACCDA
 [Poly (Va)]
 I. = 0,07 watt/cm²

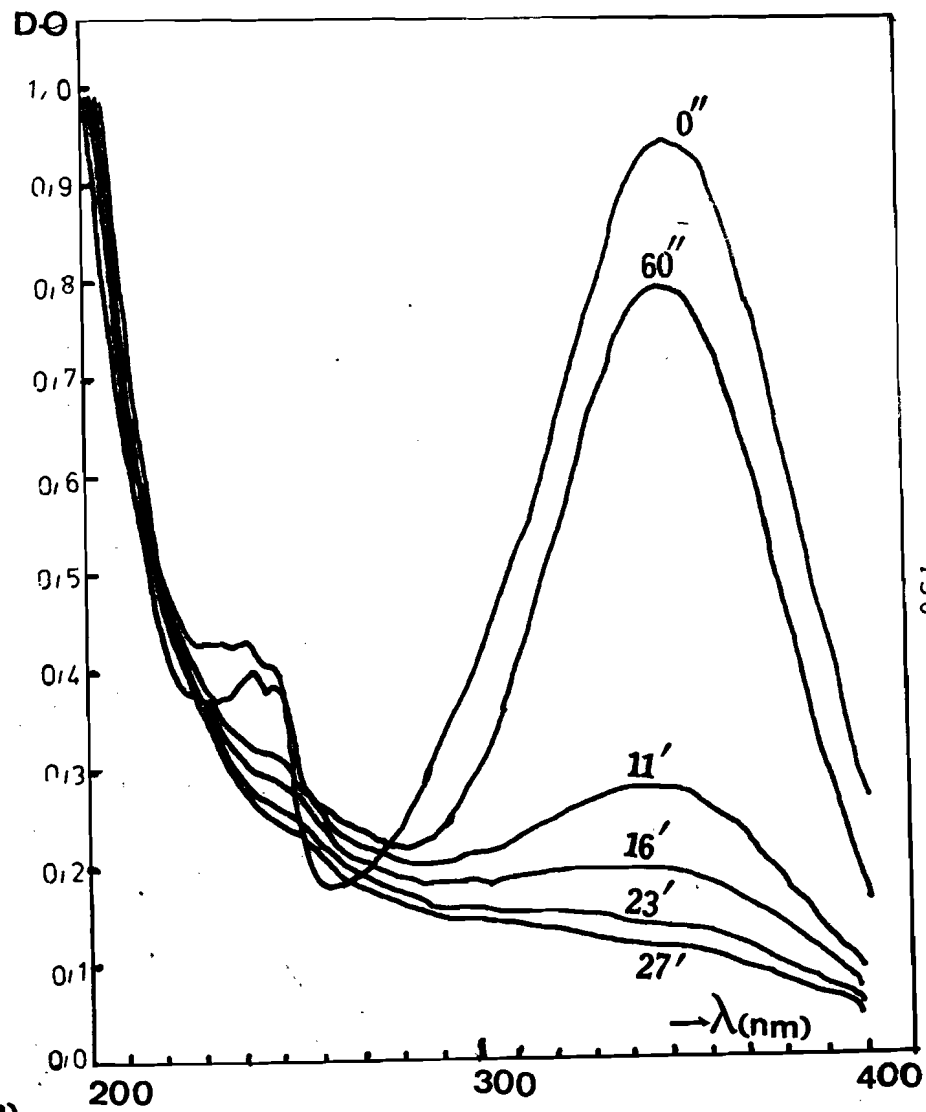


Figure 17a : Spectre U.V. d'un film du polymère
 MMA/DMAEMA Q(21,24 %) ACCDA
 [Poly (IIIa)]
 I. = 0,07 watt/cm²

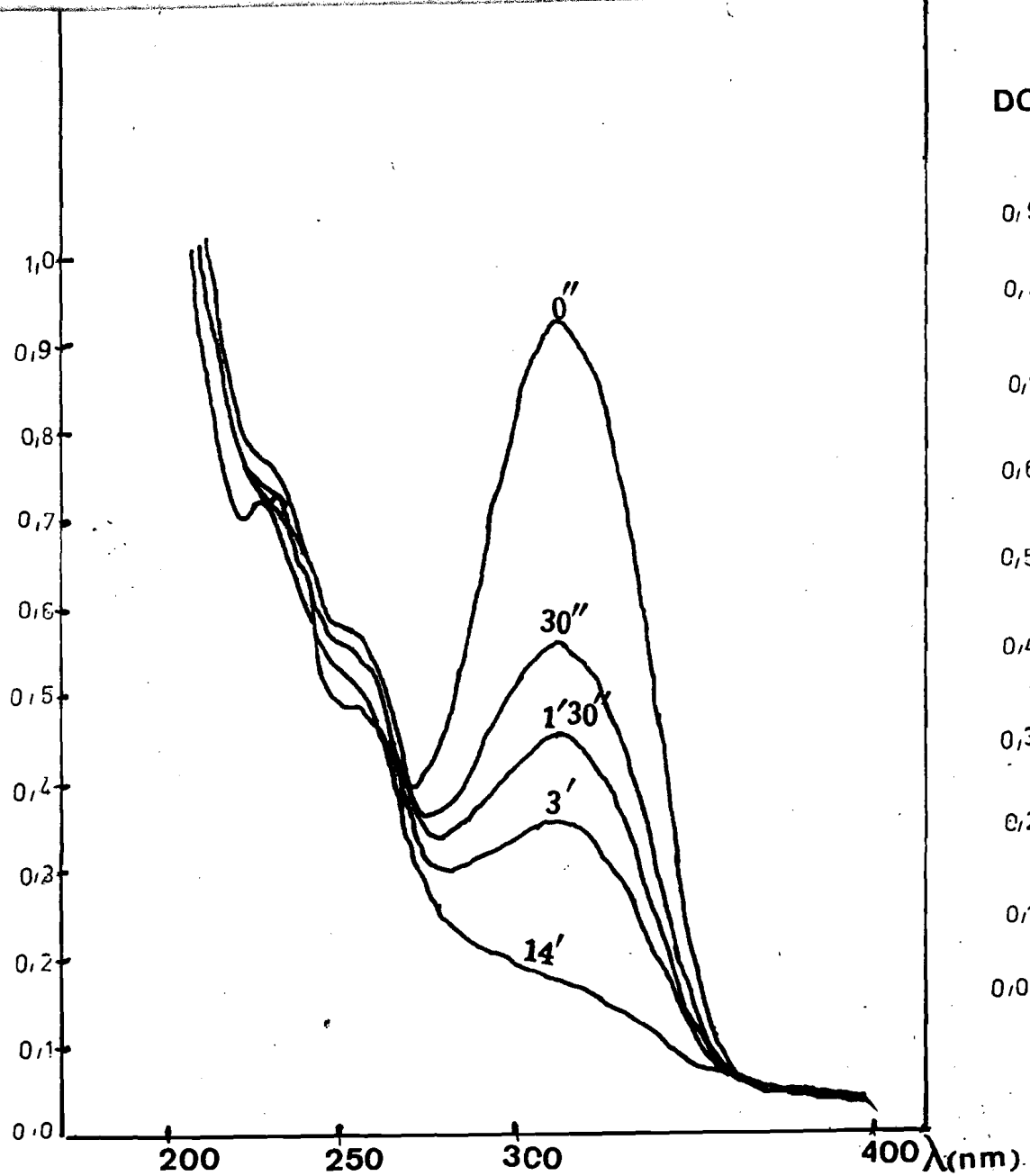


Figure 19 : Spectre U.V. d'un film du polymère MMA/4VP (78/22) quaternisé par l'ester bromé de l'ACDA [Poly (II)]
 I. = 0,07 watt/cm²

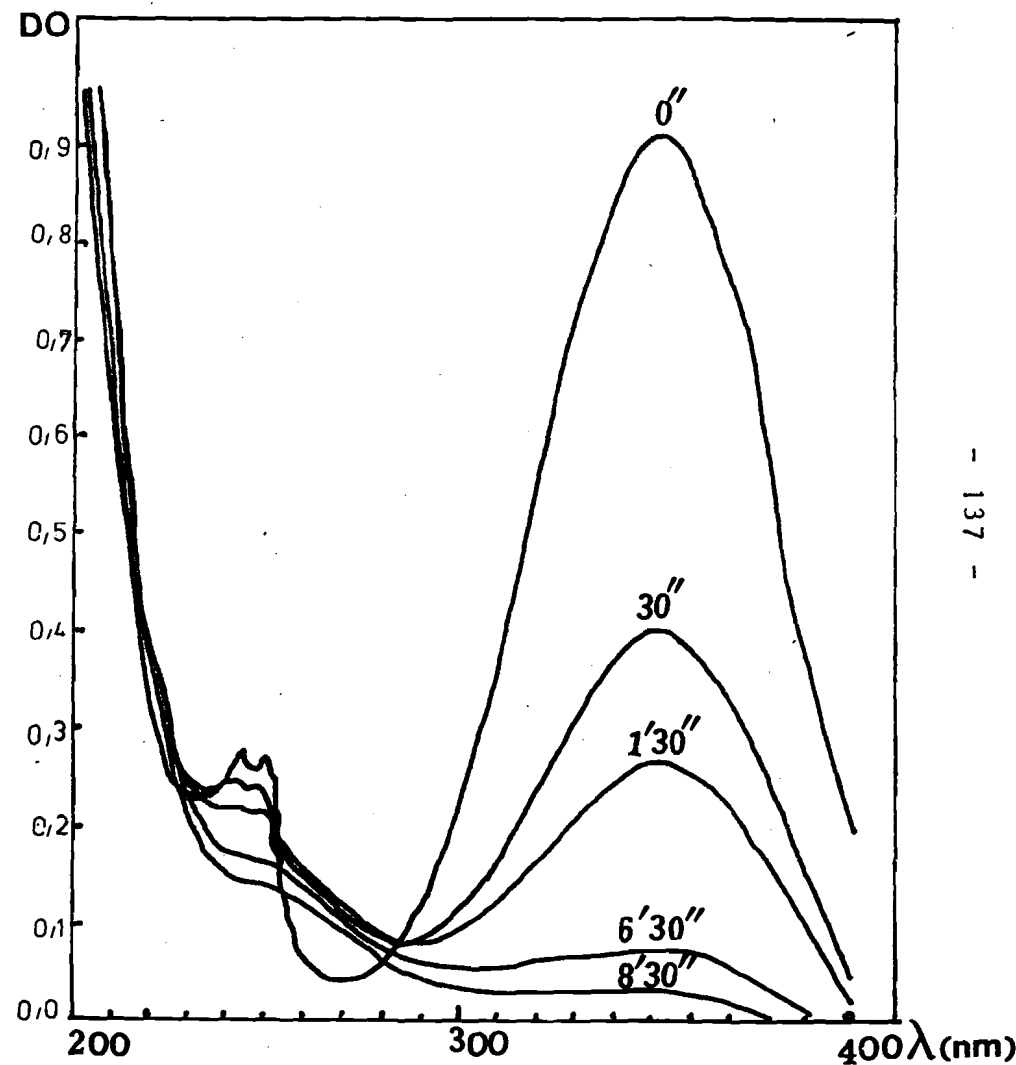


Figure 18 : Spectre U.V. d'un film du polymère MMA/DMAEMA (50/50) quaternisé par l'ester bromé de l'ACDA [Poly (Vb)] pendant 30 heures.
 I. = 0,007 watt/cm²

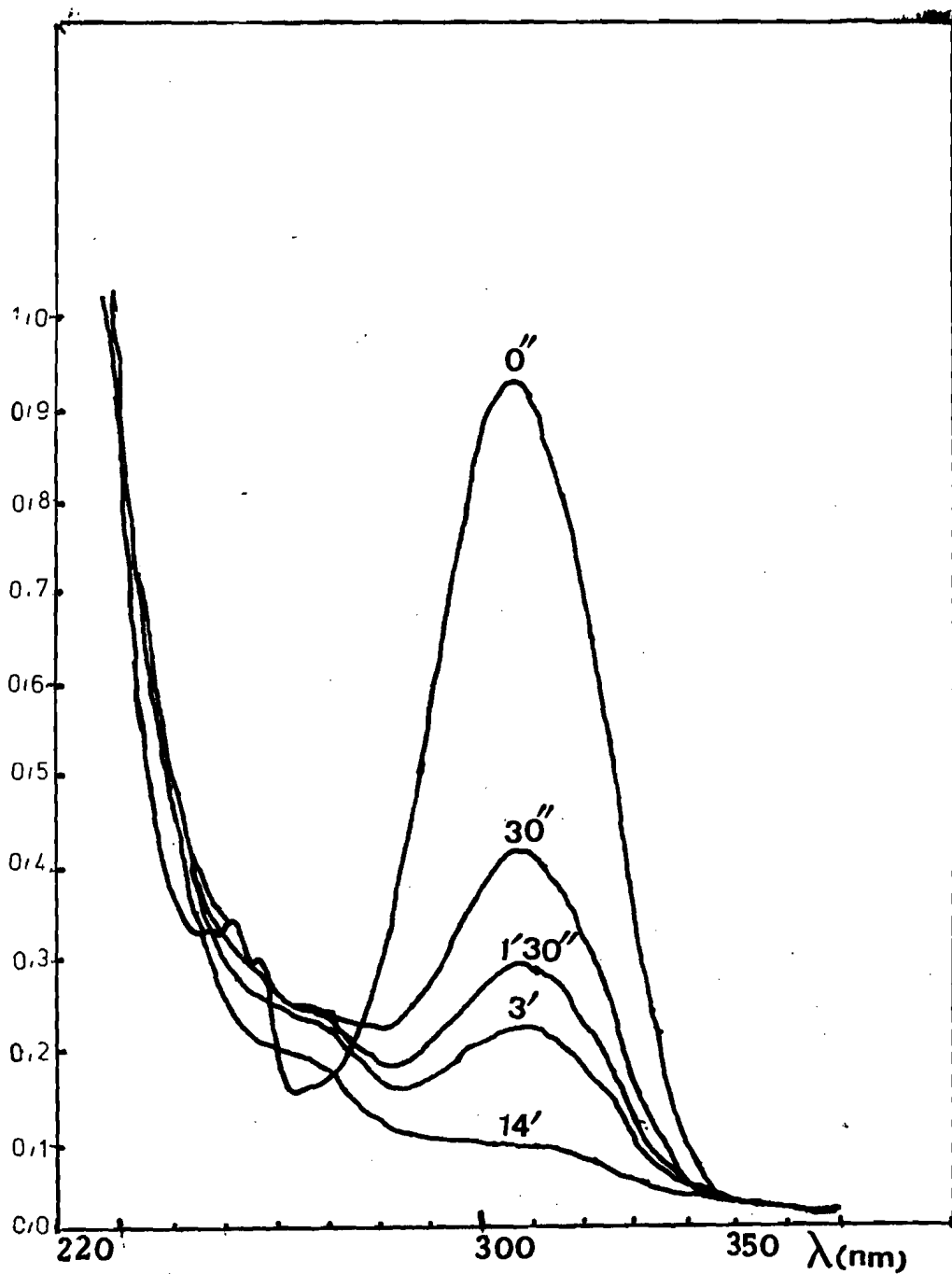


Figure 20 : Spectre U.V. d'un film du polymère
MMA/DMAEMA (75/25) Q () ACDA
[Poly (IV)]
I. = 0,07 watt/cm².

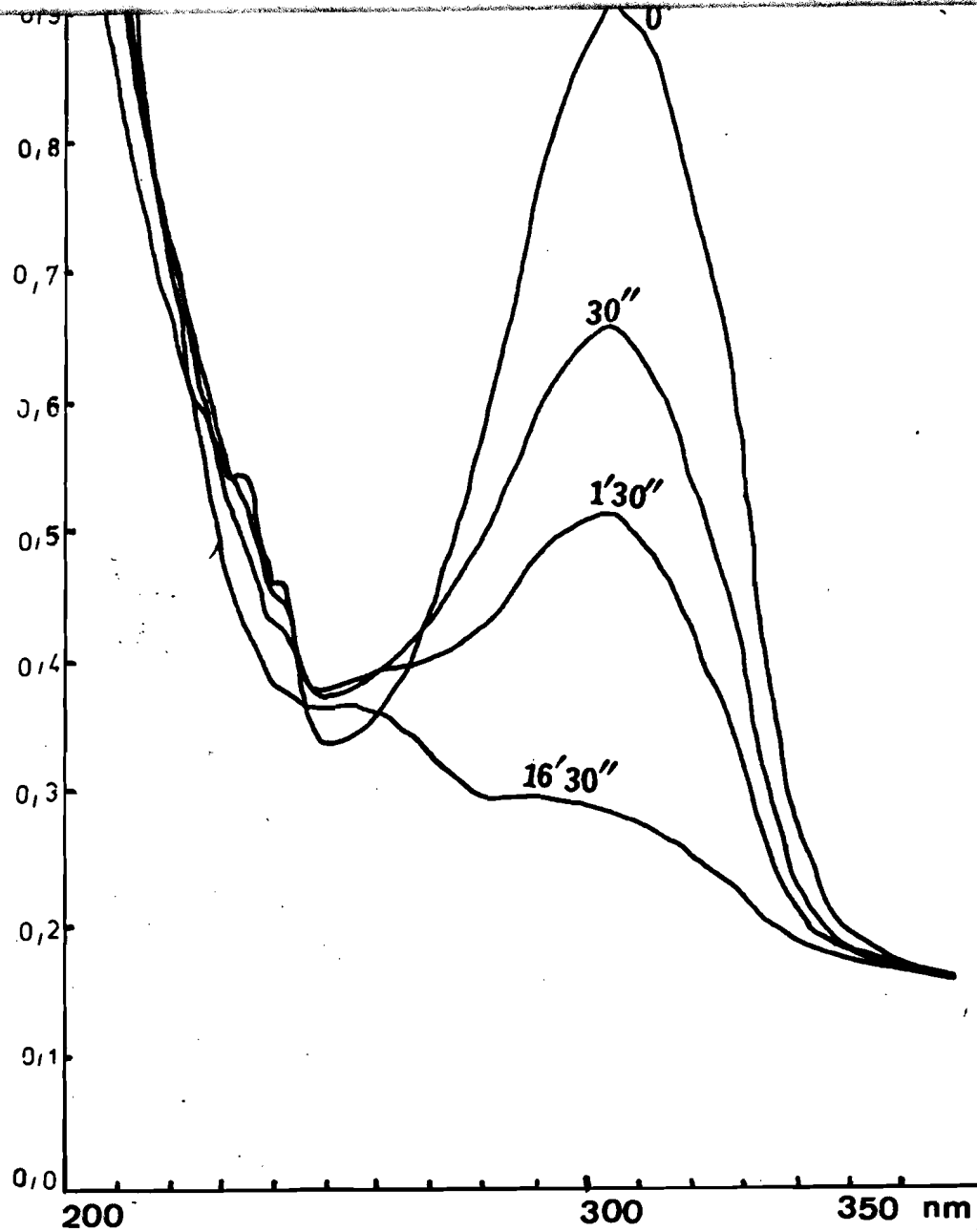


Figure 21 : Spectre U.V. d'un film du polymère
 PVAM - ACDA (18,23 %)
 I. = 0,07 watt/cm²

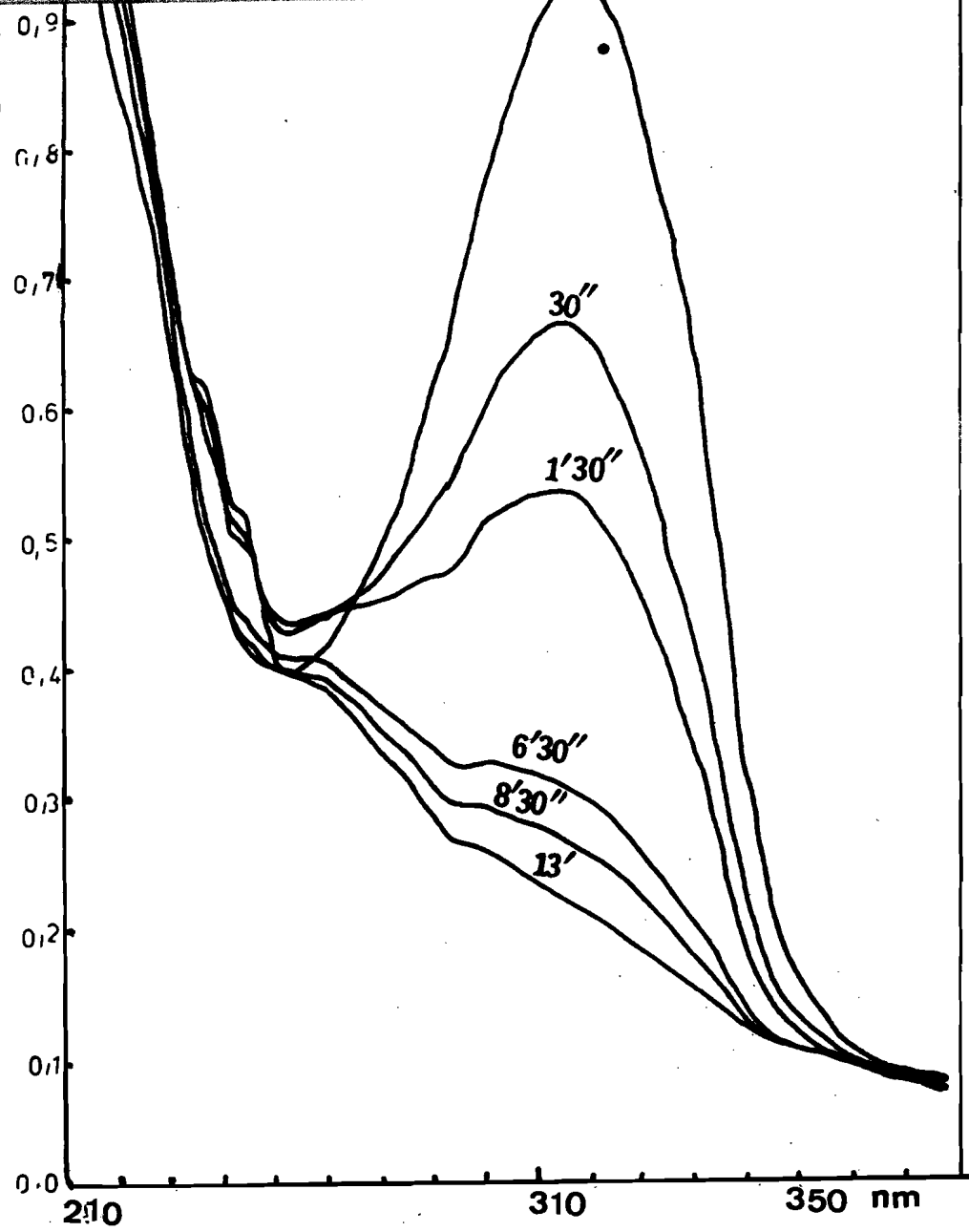


Figure 22 : Spectre U.V. d'un film du polymère
 PVAM - ACDA (23,14 %).
 I. = 0,07 watt/cm²

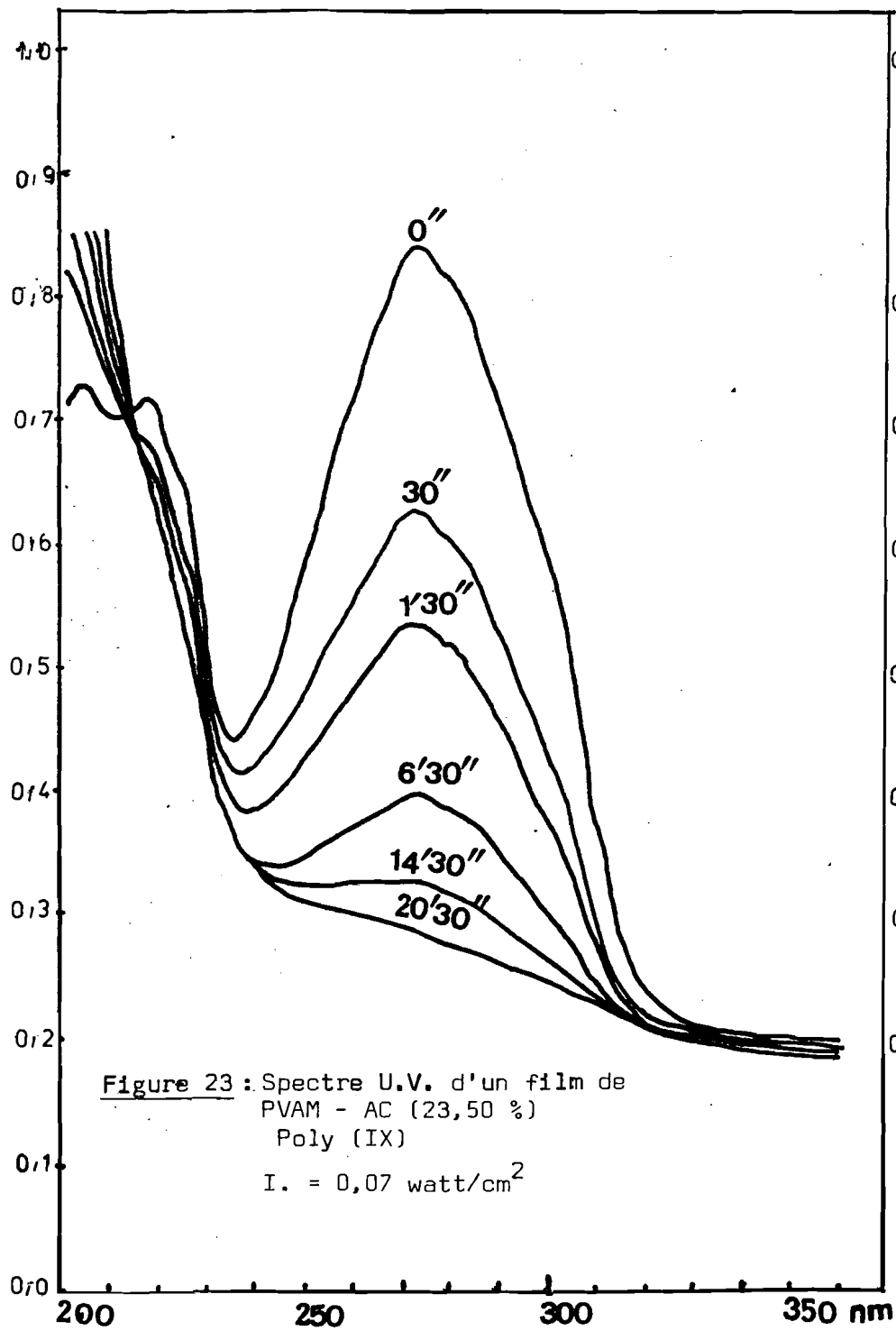


Figure 23 : Spectre U.V. d'un film de
PVAM - AC (23,50 %)
Poly (IX)
I. = 0,07 watt/cm²

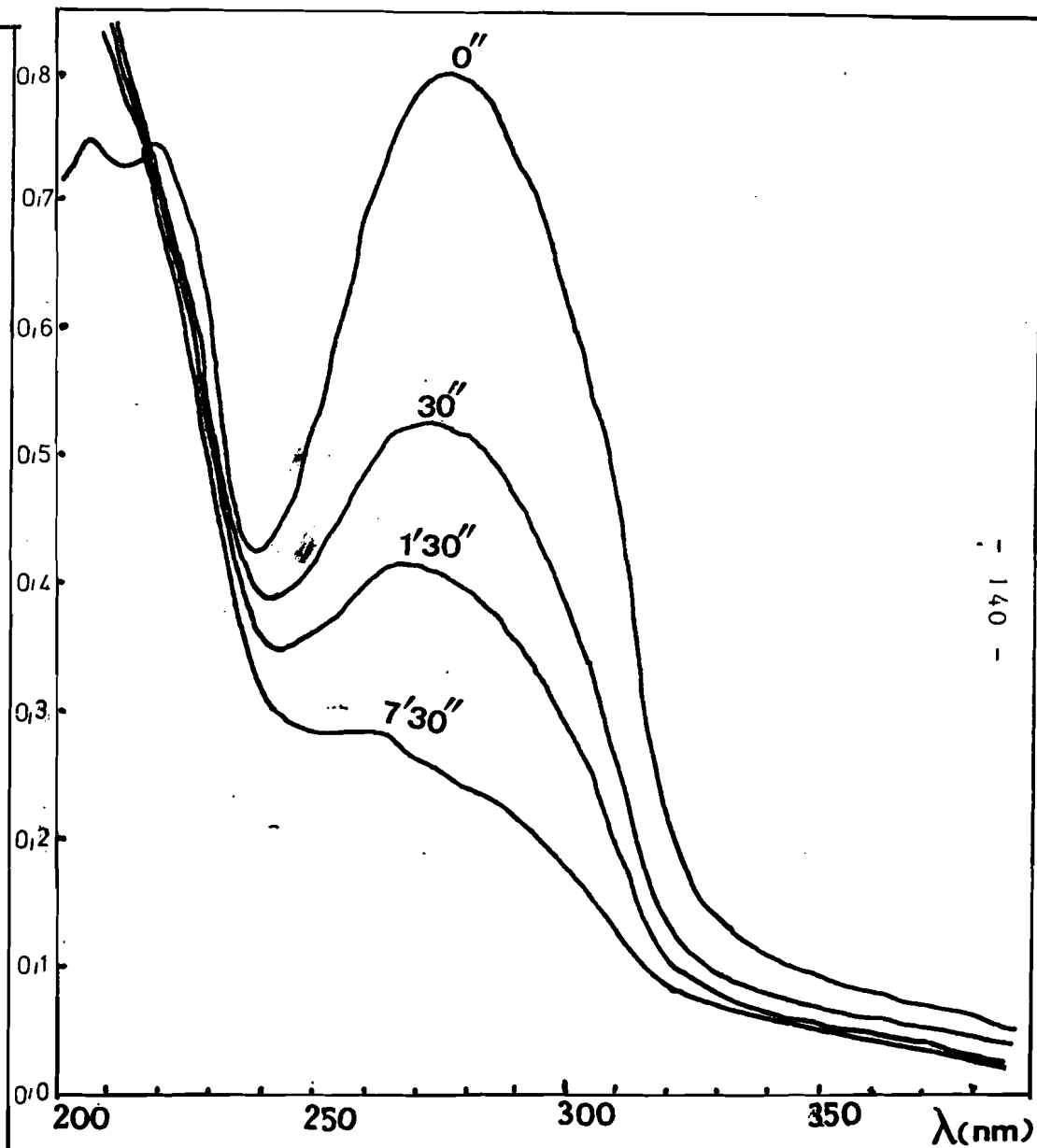


Figure 24 : Spectre U.V. d'un film de PVAM - AC (32,41 %)
[Poly (X)]
I. = 0,07 watt/cm²

6.4 - TAUX DE REACTION

Le pourcentage de fonctions photodimérisable réagi d'un temps t est défini par le taux de réaction τ :

$$\tau = \frac{D \lambda t - D \lambda 0}{D \lambda 0 - D \lambda \alpha} \times 100$$

avec :

$D \lambda t$: densité optique du film à la longueur d'onde maximum au temps t

$D \lambda 0$: densité optique au temps t = 0

$D \lambda \alpha$: densité optique au temps maximum correspondant à l'absorption résiduelle.

Nous avons tracé les courbes $\tau = f(t)$ pour tous les polymères dont nous avons étudié la photoréactivité par ultra-violet. Nous avons en outre calculé le taux de réaction τ de chaque polymère au bout de 30 secondes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

6.4.1 - Observations

La particularité de ces polymères apparaît dans le fait qu'ils sont très photoréactifs dès les premiers instants d'irradiation. Ainsi, au bout de 30 secondes environ, 42 % de fonctions en moyenne se dimérisent. Après, il apparaît une sorte de phénomène "d'épuisement" et la photoréactivité se fait plus lentement, tendant vers un état d'équilibre qui correspond à la réaction complète des fonctions photodimérisables. Les figures 25, 26 et 27 illustrent ce phénomène.

Le cas des polymères IIIa, Va et Vb comportant les motifs DMAEMA quaternisés par l'ACODA est intéressant. En effet, les polymères Va et Vb proviennent de la quaternisation du copolymère MMA/DMAEMA (50/50) par l'ester bromé de l'ACODA.

Tableau 9 : Taux de réaction des polymères
au bout de 30 secondes

N° du polymère	Composition du polymère	Taux de réaction en %
II	MMA/4 VPQ 78/22 ACDA	47,55
IIIa	MMA/DMAEMAQ (21,24 %) 75/25 ACCDA	10,00
IV	MMA/DMAEMAQ 75/25 ACDA	61,90
Va	MMA/DMAEMAQ (36,23 %) 50/50 ACCDA	29,62
Vb	MMA/DMAEMAQ 50/50 ACCDA	56,70
VIII	PVAm-ACDA (18,23 %)	38,71
VII.	PVAm-ACDA (23,14 %)	40,56
IX	PVAm-AC (23,50 %)	43,41
X	PVAm-AC (32,41 %)	51,12

Le polymère Va a été quaternisé pendant 24 heures, tandis que le polymère Vb l'a été pendant 30 heures. Même si le pourcentage de motifs photosensibles de ce dernier polymère n'a pu être déterminé à cause de sa mauvaise solubilité et sa photosensibilité non déterminée pour la même raison, nous supposons a priori qu'il comporte plus de motifs quaternisés que le polymère Va, c'est-à-dire plus de 36,23 %.

Ceci étant, il est intéressant de constater que τ varie en fonction du pourcentage de motifs photodimérisables dans les polymères IIIa, Va et Vb. Nous remarquons, en effet, qu'au bout de 30 secondes, 10 % de fonctions dimérisables ont réagi dans le poly IIIa, 29,62 % dans le poly Va et 56,70 % dans le poly Vb. Même si les épaisseurs des films de polymères sur quartz ne sont pas identiques et nous obligent d'être prudents quant à l'interprétation de tels résultats, cela va sans dire que la différence des taux de réaction de ces trois polymères est trop grande pour que nous osions croire à une relation entre τ et le pourcentage de motifs photosensibles.

La différence de τ entre les polymères II ($\tau = 47,55$ %) et IV ($\tau = 61,90$ %) au bout de 30 secondes, paraît être révélatrice de leur différence de sensibilité observée lors de l'étude de photosensibilité de ces deux polymères.

Pendant ce même temps, les polymères VIII ($\tau = 38,71$ %), VII ($\tau = 40,56$ %), IX ($\tau = 43,41$ %) et X ($\tau = 51,12$ %) réagissent, ici encore, dans l'ordre de grandeur de leur photosensibilité observée lors de leur étude par test "photoresist".

6.4.2 - Conclusion

Les taux de réactions nous donnent une idée de la photosensibilité de nos polymères. Dans ce cas, l'ordre de photosensibilité se trouve bouleversé par rapport à celui observé lors des tests "photoresists", et ce, pour certains polymères (IIIa, Va et Vb par exemple). Ce comportement paradoxal est tout simplement dû au fait que, dans le cas de l'étude par ultra-violet, tout se passe à l'état solide. Dans le cas des tests "photoresists" au contraire, les polymères subissent fortement l'influence des solvants de dissolution et de développement avant visualisation dans la solution de chlorure ferrique.

D'une façon générale, la photoréticulation de nos polymères est élevée pour des temps courts : 42 % en moyenne de fonctions dimérisables réagissent en 30 secondes. Mais cette photoréticulation est plus élevée (temps courts) dans le cas des tests "photorésists" que dans le cas de l'étude par U.V. (temps longs). Ceci est dû à la différence d'épaisseurs (environ 1 micron dans le premier cas et 10 microns dans le second) des films de polymères. Dans ce cas de l'étude par U.V., nous avons remarqué, malgré la légère différence d'épaisseurs de films employés d'un polymère à un autre, que le taux de réaction varie proportionnellement au pourcentage de motifs photodimérisables des polymères étudiés.

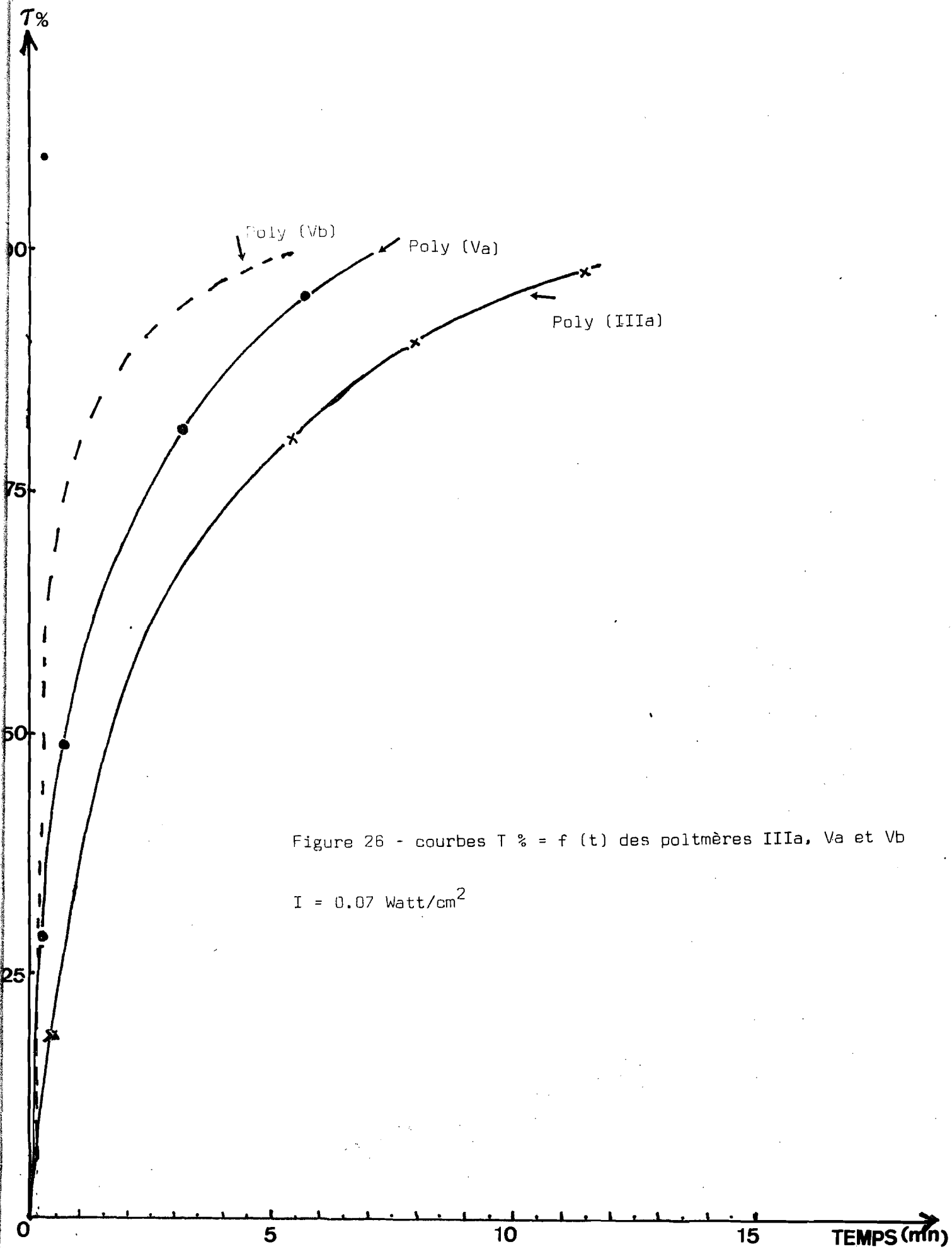


Figure 26 - courbes $T \% = f(t)$ des poltmères IIIa, Va et Vb

$I = 0.07 \text{ Watt/cm}^2$

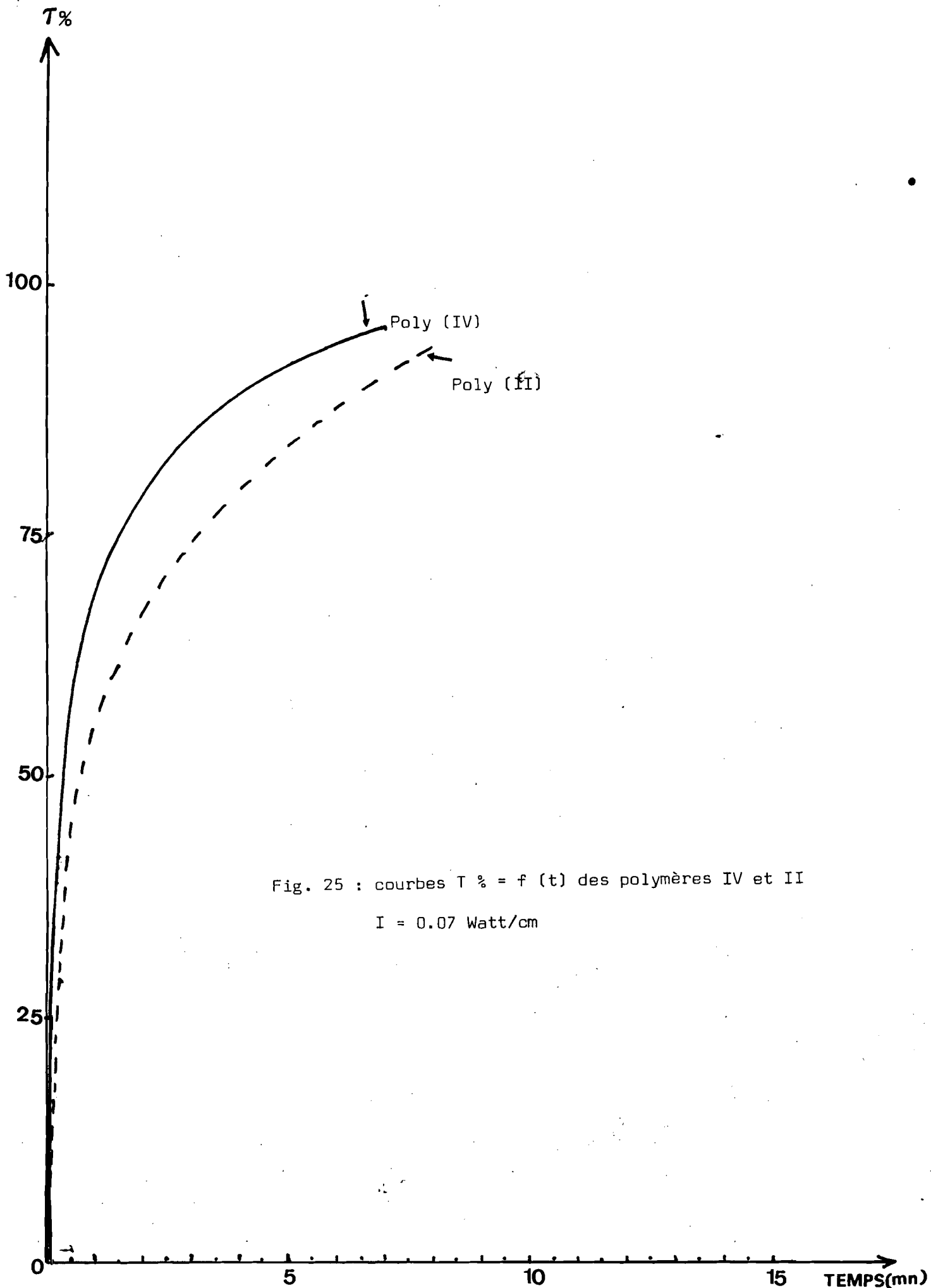


Fig. 25 : courbes $T \% = f (t)$ des polymères IV et II

$I = 0.07 \text{ Watt/cm}$

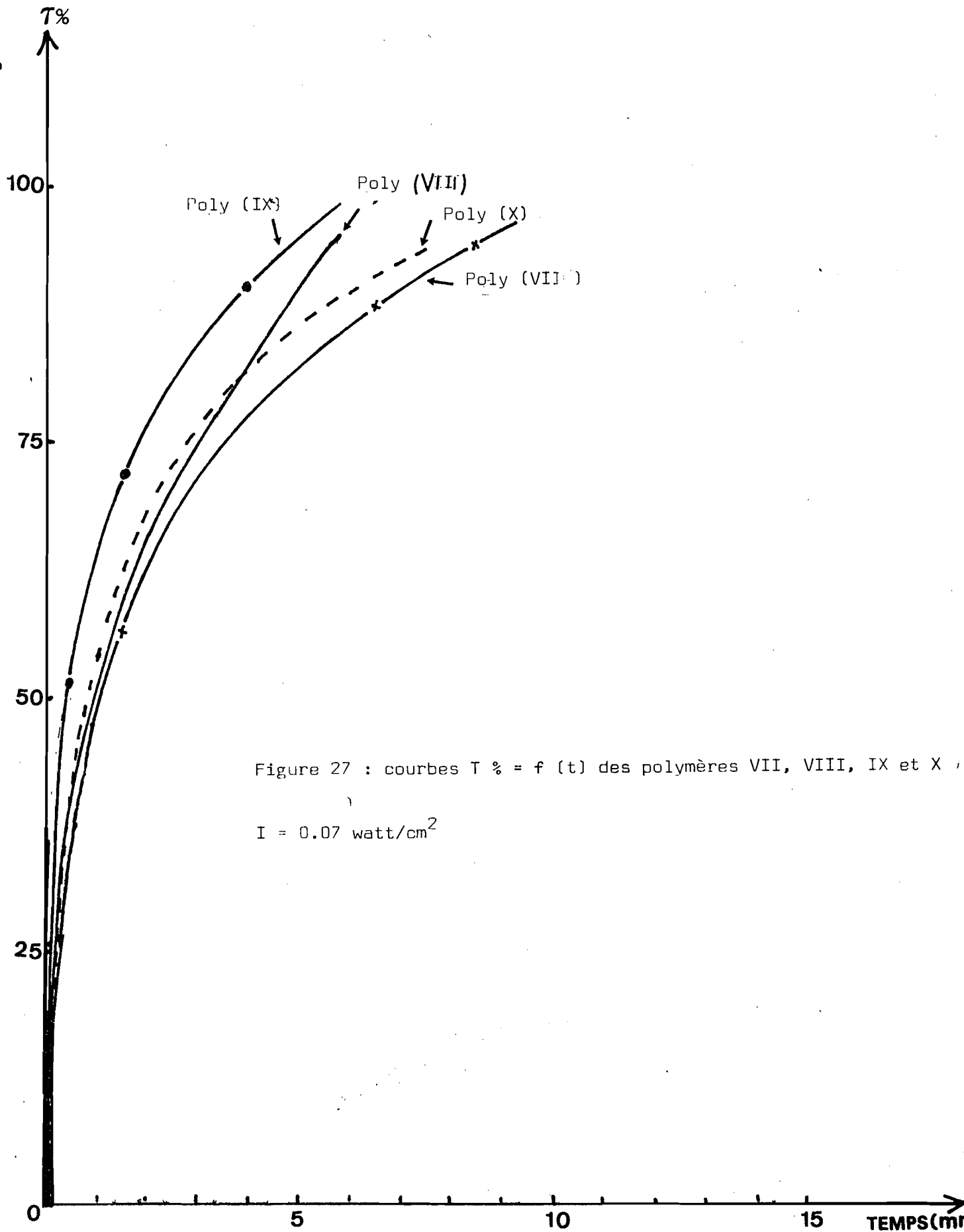


Figure 27 : courbes $T \% = f (t)$ des polymères VII, VIII, IX et X

$I = 0.07 \text{ watt/cm}^2$

CONCLUSION GENERALE SUR L'ETUDE PHOTOCHIMIQUE

L'étude photochimique de nos polymères nous a permis de confirmer qu'effectivement la photosensibilité de nos polymères est influencée à la fois par la nature du squelette macromoléculaire, la nature du groupe photosensible, son pourcentage dans le polymère, la viscosité du polymère ou sa masse moléculaire, le support et le solvant de dissolution et de développement.

Concernant le support de dépôt du film, nous avons constaté que la sensibilité de nos polymères est plus élevée sur le textile (Tergal) que sur la feuille de polyester (Terphane) dégraissée à l'alcool dénaturée, et plus encore sur la même feuille recouverte de bismuth. La photosensibilité est fonction de l'état de surface du support.

Toutes les études ayant été faites sur la feuille de polyester bismuthée, il en ressort que le MMA/4 VPQ (13,70 %) ACCDA et le MMA/DMAEMAQ () ACDA photosensibilisés sont 3 à 4 fois plus photoréticulables que le polymère commercial PE 4I25 (KO. OAK) photosensibilisé.

Les polymères dérivés de la polyvinylamine sont les moins réactifs de nos polymères. Par contre, leur sensibilité est plus accrue par les photosensibilisateurs d'état triplet que celle des polymères ci-dessus invoqués.

L'action inefficace de la benzophénone, de la cétone de Michler, du photosensibilisateur (Kodak) BN, de l'anthrone, de la benzanthrone et de la xanthone sur la photosensibilisation du polymère MMA/DMAEMAQ (21,24 %) ACCDA montre que le mécanisme de photosensibilisation est plus complexe qu'un transfert d'énergie triplet-triplet qui conduit à la photodimérisation (2 + 2). Le fait que certains de ces mêmes photosensibilisateurs comme l'anthrone, la benzanthrone et la xanthone soient très efficaces avec le même polymère quaternisé par l'ACDA et avec le MMA/4 VPQ (13,70 %) ACCDA nous laisse penser qu'il se produit au niveau de l'état singulet un autre mécanisme qu'il est difficile de définir, et qui serait influencé à la fois par la nature du squelette macromoléculaire et par la nature du chromophore photoactif du polymère.

Par sensitométrie, nous avons remarqué que la sensibilité de nos polymères est maximale aux longueurs d'onde maximale des groupes photodimérisables, et que les sensitogrammes obtenus suivent l'allure générale des spectres

d'absorption U.V. de ces groupes photosensibles.

Enfin, par spectroscopie I.R. et U.V., nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de photoréticulation. Si par I.R. nous avons constaté la disparition de la conjugaison des doubles liaisons, il a été particulièrement intéressant de suivre en U.V. dans quel ordre ces doubles liaisons réagissent. La disparition de la conjugaison des doubles liaisons qui implique l'apparition des groupes styryls, lesquels disparaissent à la suite du processus d'irradiation, confirme l'hypothèse émise par H. TANAKA selon laquelle les doubles liaisons adjacentes au groupe carbonyle sont plus photoréactives que celles adjacentes au groupe phényle.

Quant au choix des polymères pour les applications textiles, nous y parlerons plus en détail dans la partie suivante du travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.A. DELZENNE, *Ind. Chim. Belge*, 39, 1149 (1969)
- (2) M. PAPE, *Pure and Applied Chem.*, 535-558 (1972)
- (3) M. PAPE, *Pure and Applied Chem.*, 535 (1982)
- (4) M.H. HTOO, *Photogr. Sci. & Eng.*, 12, 169 (1968)
- (5) G.A. DELZENNE, *Ind. Chem. Belge*, 39, 249 (1974)
- (6) L.M. MINSK, J.G. SMITH, W.P. VAN DENSEN, F.F. WRIGHT,
J. Appl. Polym. Sci., 2, 302-307 (1959)
- (7) MINORU TSUDA and SETSUDO OIKAWA, *Photopolym. Systems, Imaging Sci. and Technology*, 18th Fall Symposium, Nov. 14-17, 77-80 (1978)
- (8) C. ROUCOUX, *Thèse de Dr. Ing., Université de Lille I* (1978)
- (9) HIDEAKI TANAKA and YOSHIMI SATO, *J. of Polym. Sci., Polymere Chemistry Edition*, Vol 10, 3279-3287 (1972)
- (10) H. TANAKA, M. TSUDA, H. NAKANISHI, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 43, 1729-1743 (1972)
- (11) T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, *Polymer*, 18, 81-86 (1977)
- (12) G.A. DELZENNE, *J. Macromole Sci. Rev. Polym. Technol.*, 1, 185 (1971)
- (13) J.L.R. WILLIAMS and al, *Pure and Applied Chem. Vol 49*, 523-538 (1977)
- (14) S. FARID, Z.A. MARTIC, R.C. DALY, D.R. THOMPSON, D.P. SPECHT, S.E. HARTMAN and J.L.R. WILLIAMS, *Pure and Appl. Chem.*, Vol 51, p. 241-259, cités par A. REISER, *IUPA - Photochemistry - 7 Pergamon Press Ltd - 1979.*
- (15) G.A. DELZENNE, *J. MACROWD, Sci. Polym. Technol.* 1, 185 (1971)
- (16) J. KOSAR, *Light sensitive systems*, p. 141, Chapter V, Wiley, New York (1965)
- (17) A.A. LAMOLA, G.S. HAMMOND, *J. Chem. Phys.*, 43, 2129 (1965)
- (18) B. RANBY and J.F. RABEK, *Photodegradation - photooxydation and photostabilisation of polymer*, p. 326-332.
- (19) T. YAMAOKA, K. UENO, T. TSUNODA, *Polymer*, 18, 81-86 (1977)
- (20) HIDEO HATANAKA, KUZUO SUGIYAMA, TADAO NAKAYA and MINORU IMATO, *Die macromolekulare chemie*, 176, 3231-3242 (1975)
- (21) H. TANAKA and Y. SATO, *Journal of Polym. Sci., Polym. Chemistry Edition*, Vol 10, 3279-3287 (1972)
- (22) R. WOODWARD and R. HOFFMAN, *the conservation of orbital symmetry*, Academic Press, New York, 10-27 (1970)
- (23) B.S. Green, M. LAHEW and G.M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc. B*, 1971, 1552

TROISIEME PARTIE

APPLICATION EN TEINTURE DES
PHOTOPOLYMERES PREPARES

Les principales applications des polymères photoréticulables ont déjà été citées dans les premières pages de l'introduction de ce travail. Aussi avons-nous dit que le but de cette étude est de synthétiser des polymères qui, entre autres usages dont ils peuvent

- faire l'objet, seraient susceptibles de fixer des colorants.

Les structures chimiques de ces photopolymères ont été décrites dans la partie expérimentale. Leur choix pour les applications en teinture tiendra ici compte de leur photosensibilité (ST) sur support textile. A cause de leur fonctionnalité, les colorants anioniques seront utilisés pour la teinture.

De ce fait, seront mentionnés dans cette partie le choix des résines photosensibles, le choix des colorants et celui du support textile.

Nous testerons ensuite les solidités à la lumière et au lavage des teintures effectuées et concluerons l'étude relative à cette partie.

CHAPITRE I

CHOIX DES MATERIAUX

1.1 - Choix des résines pour la teinture

En examinant le tableau n° 1 du troisième chapitre de la seconde partie de ce travail, nous remarquons que les polymères I ($ST = 157.85 \text{ Joule}^{-1}$) et Va ($ST = 153.85 \text{ Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) ont de meilleures photosensibilités sur le tissu (Tergal), comparativement aux autres polymères étudiés.

Le polymère I ayant déjà été étudié dans le contexte de ce travail (1), nous ne considérerons que le polymère Va.

Le polymère VII ($ST = 1.07 \text{ Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) sera également testé. Sa performance sera améliorée par addition de 10 % en masse d'un photosensibilisateur d'état triplet (la thioxanthone) et par augmentation de la masse du polymère à déposer sur le textile ($m = 100 \text{ mg}$ au lieu de 50 mg). On obtient alors $ST' = 43.72 \text{ Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Quantité de polymère déposé par unité de surface de tissu

Polymère Va : 50 mg sur une bande de $4 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$, soit $568 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de tissu, ou 3.78% de polymère, ce pourcentage étant exprimé en masse de produit par rapport à la masse de tissu de 88 cm^2 .

Polymère VII : Les quantités sont ici multipliées par deux.

Temps d'irradiation : l'irradiation a été réalisée pendant 20 secondes pour tous les polymères.

Le montage II (lampe à arc Xénon Hanovia L 54 30 000 - 1 kW) a été utilisé à cet effet.

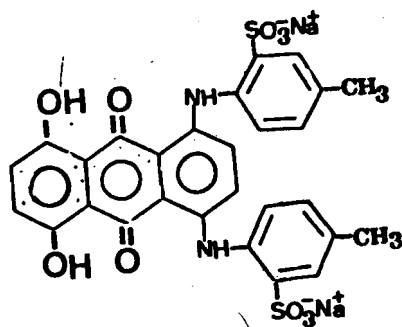
$I = 0.20 \text{ Watt}/\text{cm}^2$ (mesurée à la thermopile).

1.2 - Les matières colorantes

Les colorants anioniques utilisés sont des sels sodiques d'acides benzènes ou anthracènes sulfoniques ($-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) et carboxyliques ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$). A cause de ces groupements ils sont solubles dans l'eau. Ils constituent toutes les classes de colorants testés par nous.

Classes des colorants utilisés

1.2.1 - Les colorants acides : Ce sont des sels de sodium d'acides sulfoniques et carboxyliques et constituent de petites molécules, par exemple :



Colorant acide vert

alizarine cyanine 5 G

Les colorants de cette classe étudiés par nous sont :

a) les colorants supranols - caractéristiques(2)

Les teintures réalisées avec les colorants supranols se distinguent en particulier par les bonnes solidités au mouillé. On les emploie donc principalement pour obtenir des teintures solides au lavage à l'eau, sur laine.

b) les colorants alizarines (2)

Ce groupe contient les types les plus solides parmi les colorants acides. Ils sont, par leur comportement tinctorial, très proches soit des colorants supramines, soit des colorants supranols. Ils le sont toutefois supérieurs dans la solidité à la lumière.

Les produits vedettes de cette série s'emploient donc pour des teintures très solides à la lumière et au mouillé, en particulier sur laine, en bourre, rubans de peigné et filés.

c) les colorants sandolanes (3)

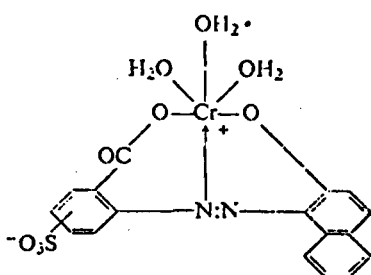
Ce sont des colorants acides pour la teinture de la laine seule ou en mélange avec d'autres fibres animales.

Solidités et propriétés

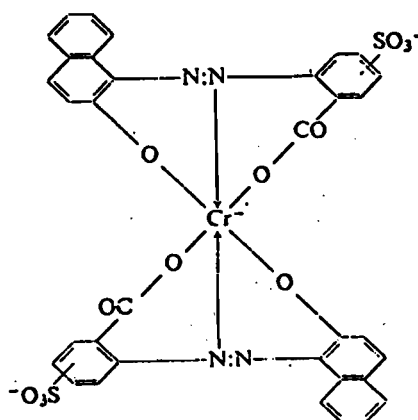
- Très bonnes solidités à la lumière de 1/25 à 2/1 I.S.

1.2.2 - Les colorants chromatables

Ce sont des colorants acides complexés par des sels de chrome, le bichromate de potassium par exemple. Lorsqu'une molécule est complexée par un ion chromium, le colorant métallifère obtenu est dit de type 1/1. Lorsque cet ion chromium complexe deux molécules colorantes, on obtient un colorant métallifère de type 2/1 par exemple :



Colorant métallifère 1/1



Colorant métallifère 1/2

Les colorants chromophores utilisés par nous sont les neutrichromes S.

a) colorants neutrichromes S (4)

Ce sont des colorants prémétallisés 2/1, originaux et brevetés.

b) domaines d'application

Les colorants neutrichromes S sont adaptés à la teinture de la laine et des polyamides sous toutes les formes (bourre, ruban ou peigné, fil ou bobine et pièce).

c) propriétés générales

- Excellentes solidités à la lumière et aux épreuves humides
- Vivacité satisfaisante pour un tel type de colorants

1.2.3 - Les colorants réactifs

Ce sont des dérivés de la triazine que l'on peut schématiser comme suit :



avec :

S : groupement solubilisant et électroactif ($-SO_3^-$ et COO^-)

C : molécule colorante

T : groupe triazine qui constitue le support du groupe réactif X

X : groupe réactif qui peut être :

- . un halogène
- . un vinylsulfone ;
 - $SO_2 - CH_2 - CH_2 - O - SO_3H$
 - $SO_2 - CH = CH_2$
 - $SO_2 - CH_2 - CH_2 - S - SO_3H$
- . un vinylsulfamide
 - $SO_2 - NH - CH_2 - CH_2 - O - SO_3H$
 - $SO_2 - NH - CH = CH_2$
- . l'acrylamide
 - $NH - C - CH = CH_2$
||
O

ou autres

Les colorants procilans (5) caractérisés par leur bonne vivacité ont été testés, les lanasols l'ayant déjà été, par nous.

1.3 - Types de liaison résine-colorant

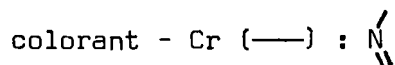
Nous pensons que le type de liaison résine-colorant est divers, avec une prédominance de la liaison électrovalente :

1°) résine - N⁺ SO₃⁻ colorant (liaison électrovalente dans le cas du polymère quaternisé). Il peut y avoir :

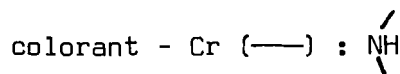
2°) colorant - SO₃⁻ H₃N⁺ - résine (dans le cas du polymère VII dérivé de la polyvinilamine).

Les groupes d'acides carboxyliques, lorsqu'ils existent, réagissent de la même manière avec la résine.

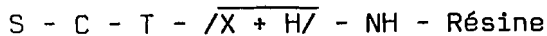
L'atome de chrome d'un colorant neutrichrome peut se lier par coordinance avec un élément électronégatif d'une résine, par exemple :



ou



Les colorants réactifs se lient également par électrovalence comme les colorants acides ordinaires à cause de la présence de nombreux groupements - SO₃⁻ et aussi par covalence avec les restes d'amines primaires libres de la polyvinylamine, en milieu neutre ou très peu acide :



1.4 - Teinture

1.4.1 - Appareillage

L'appareil utilisé est un AHIBA - AG.

1.4.2 - Matériaux textiles

Nous avons au départ utilisé le polyester ordinaire, marque TERGAL dont les caractéristiques sont les suivantes :

fil :

Nm : 2/66

Tissu :

chaîne : 20 fils au peigne

duitage : 61/3 cm

Supposant que le manque de "réserve" ou le tachage de la matière est dû à la présence des zones amorphes dans le tissu, nous avons préconisé d'utiliser un tissu en polyester haute ténacité, c'est-à-dire riche en zones cristallines. Ce dernier matériau est de marque Diolen 12 - 20 RKM. Nous l'avons fait tisser en mélange avec un fil de polyester ordinaire, ce dernier constituant le fil de chaîne, avec un effet moins marqué car nous voulions avoir dans le mélange, plus de Diolen que cet autre fil.

Caractéristiques des fils du mélange

- La chaîne (constituée par le polyester ordinaire)

fil

Nm : 200

Tissu

48 fils au peigne

- la trame (constituée par le Diolen 12)

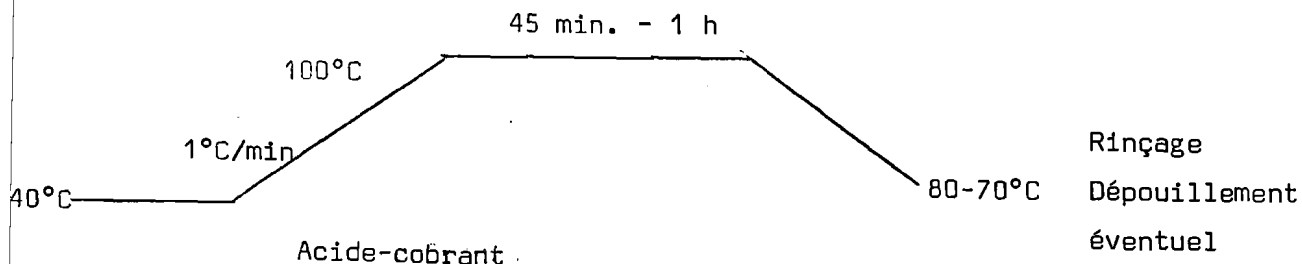
fil

Nm : 32

Tissu

duitage :

1.5 - Procédé de teinture



Garnir le bain de teinture et monter à 40°C.

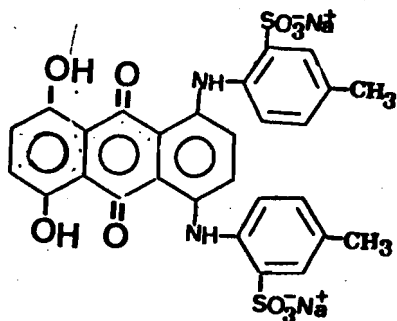
A 40°C - introduire H_2SO_4 1/10 en quantité suffisante pour avoir pH \approx 4-5 pour les colorants supranols et alizarine, ou 5 ml CH_3COOH 1/10 par litre de bain pour les colorants neutri-chromes S, sandolanes. Les procilans sont teints en bain neutre ou acide (5 ml d'acide acétique 1/10 /1 bain).

- faire tourner 15 min.
- ajouter le colorant et monter à 100°C à raison de 1°C/min.
- y rester 45 min. à 1 heure, puis refroidir à 80-70°C
- rincer à l'eau douce, dépouiller éventuellement avec une solution aqueuse contenant 4 g/l de savon de Marseille et 2 g/l de $Na_2S_2O_4$ BZ (CIBA GEIGY) à chaud.
- rincer à l'eau douce, essorer et sécher

1.6 - Résultats des teintures

Notre préoccupation a été, en synthétisant nos polymères, de les adapter à un certain type de colorants. La vivacité des coloris obtenus prouve que toutes nos résines présentent une bonne affinité pour les colorants anioniques. La résine (PVAm - ACDA (23.50 %) donne des nuances ternes, à cause certainement d'une insuffisance de réticulation ($ST' = 43.72 \text{ Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). comparativement à la photosensibilité du polymère MMA/DMAEMAQ (36.23 %) : $ST = 153.85 \text{ Joule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Ce dernier polymère donnant de meilleurs résultats du point de vue de la vivacité des nuances sera retenu pour la suite de l'étude.

Si, par contre, les teintures sont réalisées avec des nuances satisfaisantes, nous avons été confrontés au problème de tachage du textile. A cet effet, l'utilisation des agents de réserve tels que le tanapal AD ou l'albégal B s'est révélée inefficace. Un dépouillement prolongé n'a guère amélioré les résultats, quel que soit le type de support textile utilisé. Cependant, les colorants alizarines réservent bien les supports textiles. Quant à leur particularité, ils diffèrent des autres de par la présence des groupements anthraquinoniques qu'ils comportent ; par exemple, le vert alizarine cyanine 5 G :



Quant aux supports textiles, ni l'un, ni l'autre ne présente malheureusement pas de particularité. Le Diolen en mélange avec le polyester ordinaire présente des coloris plus foncés que ceux du Tergal.

De ce fait, les colorants alizarines seront tous retenus pour les tests de solidités sur les deux supports. Certains colorants des autres classes réservant mieux la matière seront également retenus en complément des coloris tels que le jaune, le gris ou le brun qui font défaut dans la gamme des colorants alizarines.

TESTS DE SOLIDITES DES TEINTURES

2.1 - Test de solidité à la lumière artificielle - lampe à arc au Xénon
NF G 07067 - Norme ISO 105 B 02

2.1.1 - Principe (6)

Exposition d'une éprouvette du textile à examiner à la lumière artificielle (lampe à arc au Xénon) dans des conditions spécifiées, à côté d'une gamme d'étalons matérialisée par 8 teintures bleues sur laine ; appréciation visuelle de la solidité par comparaison de la dégradation de la coloration de l'éprouvette avec celle des étalons bleus.

2.1.2 - Etalons et appareillage

a) Gamme d'étalons

Les étalons sont des tissus de laine teints en bleu avec 8 colorants acides indiqués dans le tableau n° 1. Ils s'échelonnent de 1 (très faible solidité à la lumière) à 8 (très haute solidité à la lumière).

Tableau 1

Indices de solidité:	Colorants	
	: Désignation de la référence dans le "colour- : Index" - 3e édition	
1	:Bleu acide 104	42735
2	:Bleu acide 109	42740
3	:Bleu acide 83	42660
4	:Bleu acide 121	50310
5	:Bleu acide 47	62085
6	:Bleu acide 23	61125
7	:Bleu de cuve solubulisé 5	73066
8	:Bleu de cuve solubilisé 8	73801

b) appareillage

- Source de lumière : L'appareil utilisé est le Fade-Ometer dont la source de lumière est une lampe à arc au Xénon.
- Porte échantillon : Les éprouvettes sont insérées dans un carton recouvert d'une lamelle d'aluminium.
- Répartition du temps d'exposition

3 plages	}	1 de 192 heures (8 jours)
		1 de 96 heures (4 jours)
		1 de 24 heures (1 jour)

2.2 - Test de solidité au lavage (7) - NF G 07200 - Essai C2 - Norme ISO 105 C 06

2.2.1 - Principe

Traitement de l'éprouvette par agitation mécanique pendant 30 minutes, dans 150 ml d'une solution aqueuse contenant :

- . 4 g/l de détergent
- . 1 g/l de perborate de sodium

L'éprouvette du textile teint est cousu entre un témoin blanc en polyester et un autre en coton. Rinçage à l'eau douce pendant 2 minutes, puis à l'eau courante pendant également 2 minutes. Séchage, puis appréciation visuelle de la dégradation de coloration de l'éprouvette et du dégorge-ment observé sur les tissus blancs à l'aide de l'échelle des gris de référence.

Remarque : Nous avons effectué un lavage moyen à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Les billes n'ont pas été utilisées dans les pots en inox de l'appareil Launder-Ometer (Atlas Device Co)

2.2.2 - Echelle de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements

a) l'échelle de gris pour l'évaluation des dégradations

L'échelle de base à cinq degrés est constituée par cinq paires de bandes étalons de coloris gris (ou de tissus gris), chacune représentant un écart visuel de couleur ou contraste correspondant aux indices 5,4,3,2 et 1.

Cette échelle de base peut être complétée par des bandes étalons analogues illustrant des contrastes correspondant aux demi-indices 4-5 ; 3-4 ; 2-3 ; et 1-2 ; une telle gamme est appelée échelle à neuf degrés.

b) l'échelle de gris pour l'évaluation des dégorgements

Cette échelle reste la même que la précédente, c'est-à-dire à cinq ou neuf degrés.

Le tissu teint est cousu en sandwich entre un témoin en polyester et un autre en coton.

Le dégorgement s'évalue par le degré de tachage des témoins, l'échelle de gris servant de référence pour cette évaluation.

Cotation des dégradations :

a) à la lumière

1 : nulle	5 : bonne
2 : très faible	6 : très bonne
3 : faible	7 : excellente
4 : moyenne	8 : remarquable

b) autres solidités

1 : nulle
2 : très mauvaise
3 : mauvaise
3/4 : médiocre
4 : bonne
5 : très bonne

Remarque importante : Pour le test de lavage effectué par nous la dégradation et le dégorgement doivent être au moins égaux aux indices suivants :

Dégradation : 4

Dégorgement : 3-4

En dessous de ces indices le test est considéré comme étant négatif (7)

Résultats :

A) Test de solidité au lavage

Tableau 2 - Colorants neutrichromes S ayant une bonne réserve pour le tissu

N° du colorant	Désignation du colorant	Dégradation	Dégorgement	
			sur coton	sur polyester
1	: Brun neutrichrome : S 2 RLL double 1352	: 1	: 5	: 5
2	: Brun neutrichrome : S 2 RLL double	: 1-2	: 4-5	: 4-5
3	: Jaune neutrichrome : JRLL double	: 2-3	: 5	: 5
4	: Gris neutrichrome : 2 BLL 1350	: 1	: 4-5	: 5
5	: Bordeaux neutrichrome : S 3 BL double 1350	: 1	: 5	: 4-5
6	: Orange neutrichrome : S RLL double	: 4	: 5	: 4-5

Tableau 3 - Colorants alizarines

N° du colorant	Désignation du colorant	Dégradation	Dégorgement	
			sur coton	sur polyester
1	:Bleu alizarine brillant :HRL brev.	1	4-5	4-5
2	:Violet brillant aliza- :rine lumière FFR	1	5	5
3	:Violet brillant aliza- :rine FBL brev.	1-2	5	5
4	:Rouge brillant aliza- :rine foulon FBL	2	4-5	4-5
5	:Vert alizarine brillant :GWA	3	5	5
6	:Vert alizarine cyanine :5 G	2	5	5
7	:Bleu alizarine solide :BE	2	4-5	5
8	:Alizarine rubinol 3 G	1	5	5
9	:Bleu ciel alizarine :5 GLW	3	5	5
10	:Bleu alizarine solide :RFE	3	4-5	5
11	:Bleu alizarine solide :2 B	2	4-5	5
12	:Gris lumière alizarine :BBLW	3-4	4	5
13	:Bleu alizarine solide G	4	4-5	5
14	:Bleu ciel alizarine :solide G	1-2	5	5

Tableau 4 - B) Solidité à la lumière artificielle (lampe à arc au Xénon)

N° du colorant:	Désignation du colorant	:Dégradation
1	:Noir Neutrichrome SBLL double 1350	: 4-5
2	:Brun Neutrichrome S 2RLL double 1352	: 5-6
3	:Gris Neutrichrome S BL double	: 4-5
4	:Gris Neutrichrome SBJL double	: 4-5
5	:Brun Neutrichrome S 2 RLL double	: 6
6	:Jaune Neutrichrome SJ RLL double 1350	: ≥ 7
7	:Jaune Neutrichrome JRLL double	: ≥ 7
8	:Gris Neutrichrome 2 BLL 1350	: 5
9	:Bordeaux Neutrichrome S 3BL double 1350	: 5
10	:Orange Neutrichrome SRLL double	: 7-8
11	:Noir Neutrichrome BRLL 1350	: 4-5
12	:Jaune Neutrichrome 5 RLL 1750	: ≥ 7
1	:Noir bleu alizarine B extra	: 3-4
2	:Violet alizarine FFR	: 1
3	:Rubinol alizarine 5 G	: 5
1	:Bleu sandolane solide PL	: 4-5
2	:Rouge sandolane solide PL	: 1
3	:Violet sandolane E 2RCL	: 6
1	:Cyanine supranol solide G	: 1
2	:Rouge supranol solide G	: 2
3	:Bleu brillant supranol FG	: 1-2

DISCUSSION

Nous avons testé plusieurs classes de colorants, plus particulièrement les colorants acides (alizarines, supranols, sandolanes) les chromatobles (neutrichromes S) et les réactifs (lanasols, procilans). Rappelons que tous ces colorants ont été appliqués sur la résine MMA/DMAEMAQ (36.23 %) (Poly (Va)) dont la sensibilité est bonne et avec laquelle les teintures ont des nuances vives. Le problème de tachage du fond du tissu n'a pu être résolu, malgré l'emploi d'un mélange de polyester dont le polyester haute ténacité renfermant plus de zones cristallines que de zones amorphes prédomine.

Tous les colorants alizarines réservent par contre la matière qu'elle soit en "ergal" ou en mélange ci-dessus évoqué. A ces colorants, s'ajoutent les Neutrichromes S mentionnés dans le tableau 2 de cette partie de l'étude.

Nous avons effectué les tests de solidité à la lumière et au lavage. Nous remarquons malheureusement que les colorants alizarines et Neutrichromes ne sont pas solides au lavage à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, alors que ce test a été effectué dans des conditions modérées (sans billes supprimant ainsi l'effet des charges). Même si les dégorgements sur tissus témoins sont bons, cela ne représente rien dans la mesure où le critère primordial de solidité, à savoir la dégradation, ne nous donne pas satisfaction.

Quant à la solidité à la lumière, elle est variable pour les colorants alizarines et sandolanes, nulle pour les supranols et dans l'ensemble très bonne pour les Neutrichromes.

Cependant, à cette très bonne solidité des colorants Neutrichromes, s'oppose le problème déjà évoqué par nous, concernant la non réserve du fond du tissu. Autrement dit, un test supplémentaire de nettoyage à sec aurait pu être effectué. S'il s'avérait satisfaisant, nous aurions destiné notre résine aux textiles dont l'usage ne nécessite qu'un nettoyage à sec. Mais, cela ne nous paraît pas envisageable car les colorants Neutrichromes réservant la matière sont trop peu nombreux (tableau 2).

Pour tout dire, nous sommes confrontés à un problème difficile. D'ores et déjà, nous savons que la solidité des teintures est fonction du support textile, des conditions de teintures, du test, de la classe de colorant et, surtout, varie d'un colorant à un autre au niveau d'une même classe. Dans notre cas, le paramètre support est représenté par la résine fixatrice de colorant. De ce fait, la mauvaise solidité des teintures peut s'expliquer par la conjugaison de deux effets :

- 1) la liaison résine-colorant est de type électrovalente, donc moins solide.

2) Nous avons dit dans la partie physico-chimique de ce travail que l'épaisseur de la couche de polymère sur le textile n'est que de quelques microns (1 à 10 microns). Les molécules colorantes, qui sont généralement de grosses molécules, ne pénètrent pas dans les fibres mais sont à la surface de ces fibres. Elles sont donc toutes sujettes à des frottements au cours du test de lavage. La liaison résine-colorant n'étant pas forte, il y a dissociation, et donc, redescende du colorant dans le bain. Ceci se justifie par le fait qu'au cours du test, tous les "ronds emprisonnés" entre deux coutures n'ont pas terni, puisqu'ils ne sont pas soumis au frottement.

L'hypothèse d'une éventuelle dégradation de la résine est à écarter car le cas très particulier des colorants gris alizarine BBLW, bleus alizarine solide G et surtout l'orange Neutrichrome SRLL double avec lesquels les teintures sont solides, prouve que la mauvaise solidité des teintures est probablement due aux hypothèses ci-dessus évoquées.

CONCLUSION

L'application de nos résines à la teinture paraît complexe. Si les nuances des coloris obtenus par teinture des tissus traités avec notre résine sont vives et témoignent de son affinité pour les colorants anioniques, ce qui vérifie l'hypothèse que nous nous sommes fixée en introduisant ce travail, la mauvaise solidité de ces teintures au lavage ne nous donne, par contre, pas satisfaction.

Cependant, la bonne performance de ces résines, à savoir leur photosensibilité, peut les faire destiner à bien d'autres applications photochimiques du genre déjà évoqué par nous. Dans le domaine textile, on pourrait plutôt envisager d'autres applications, par exemple, l'enrobage ou le gainage des fibres en vue de l'obtention des apprêts anti-statiques ou hydrofuges permanents.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Gaston-Roger M'BON
D.E.A. de physico-chimie des macromolécules naturelles et synthétiques et de leurs oligomères . Université des Sciences et Techniques de Lille , Juillet 1980
- (2) BAYER
Les colorants acides . Carte Le 900^F
- (3) SANDOZ
Sandolaire Laine - Carte n° 1517/72
- (4) Produits chimiques Ugine Kuhlmann (P.C.U.K.)
Neutrichrome S - Carte n° 127
- (5) Imperial Chemical Industries (I.C.I.) -
Colorants Procilan - Carte n° 11863 F
- (6) NF G07067
Norme ISO 105 B02
- (7) NF G07 200 Essai C₂
Norme ISO 105 C06

11 (co)polymères méthacrylate de méthyle (MMA)-vinyl-4-pyridine (4-VP), MMA-diméthylaminoéthyle-méthacrylate (DMAEMA) ainsi que la polyvinylamine (PVAM) ont été quaternisés par des groupements pouvant induire des réactions de photoréticulation. La photosensibilité de ces 11 polymères a été mesurée sur plaque recouverte de bismuth et sur Tergal. Elle est, dans certains cas, plus élevée que celle des photoresists commerciaux.

La disparition du chromophore photodimérisable a été suivie par spectroscopie I.R. et U.V. Les polymères ont été déposés sur textile (Tergal et Diolen) pour en modifier les propriétés tinctoriales, sans toutefois modifier l'aspect physique (toucher) du tissu. Après irradiation à la lumière U.V. à travers un système de cache représentant la gravure du "motif" désiré, le développement dans un solvant dissout les parties du polymère non irradiées et laisse apparaître une image latente. Cette image est alors teinte par les colorants anioniques.

En collaboration avec l'Antenne Nord de l'Institut Textile de France (I.T.F.) nous avons effectué l'expertise des teintures obtenues et abouti à la conclusion que, malgré la bonne affinité des résines pour les colorants, le procédé ne peut être envisagé industriellement à cause de la mauvaise solidité des teintures au lavage.

Nos polymères étant dans certains cas environ dix fois plus photoréticulables que certains polymères commerciaux peuvent être utilisés dans d'autres applications photochimiques ayant trait à la micro-électronique, à la sérigraphie, à l'enrobage des fils, au vernissage du bois, à la cristallisabilité différentielle, à la photographie, etc.

Dans le domaine textile : le gainage des fibres s'assurant efficacement et de façon irréversible, nos polymères peuvent faire l'objet d'une étude dans le contexte des apprêts anti-statique et hydrofuge permanents.

MOTS-CLES

(co)polymères - photosensibilité - photodimérisable -
colorants anioniques - micro-électronique