



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service

Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, tests publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30.

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-46858-0



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au département de chimie de l'Université d'Ottawa.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon directeur de thèse, le professeur Jean M.J. Fréchet qui m'a accueilli dans son groupe. Sa disponibilité, son enthousiasme scientifique et ses conseils ont facilité le succès de ce projet de recherche.

Je suis aussi reconnaissante à tous ceux qui par leur aimable concours m'ont permis de progresser dans ces recherches.

Je désire finalement témoigner ma reconnaissance à ma famille, pour la compréhension, la tolérance et l'appui moral que j'ai eu de sa part, spécialement au cours de la dernière année.

RESUME

Des nouveaux polyesters d'alcools secondaires et tertiaires allyliques et benzyliques ont été préparés par la polycondensation de dérivés activés.

Les polycondensations effectuées à basses températures, souvent sous conditions de transfert de phase, produisent des polyesters de masse moléculaire satisfaisante pour application comme couches minces. La structure moléculaire de ces polyesters permet d'effectuer leur dégradation complète à des températures relativement peu élevées.

L'analyse des produits de termodégradation par la spectrométrie de masse confirme la validité de l'approche utilisée lors de cette étude.

La dégradation peut aussi être effectuée par acidolyse photochimique avec des sels d'onium photosensibles et le polymère sous la forme de couche mince. L'acidolyse des polyesters a été effectuée en solution, en présence d'un acide de Bronsted non-nucléophile et a été suivie par technique de RMN.

Ce travail contient 5 chapitres. Le premier chapitre rassemble les éléments nécessaires à la synthèse et à la dégradation des polyesters ainsi qu'à la possibilité de les utiliser comme couches minces en microlithographie. Une revue sommaire de la littérature concernée a été présentée.

Le deuxième chapitre contient l'étude de la synthèse de polyesters allyliques et benzyliques basée sur les résultats de préparation de

composés modèles. Leur dégradation thermique et acidolytique est ensuite présentée ainsi que l'application des polymères en microlithographie.

Dans le troisième chapitre, l'étude de la transformation de polyesters en polymères vinyliques est présentée. Le principe de cette transformation est basé sur la dépolymérisation thermique de certains polyesters avec formation de monomères vinyliques polymérisables. Dans une première approche cette transformation effectuée en présence d'acide peut produire directement des oligomères vinyliques.

Le quatrième chapitre explore la possibilité d'utiliser des esters allyliques et benzyliques contenant aussi deux groupements vinyliques comme agents de réticulation thermodégradable. L'utilisation de tels esters pour la formation de polymères réticulés par polymérisation en suspension est ensuite étudiée et finalement la réaction de thermolyse qui libère les chaînes des polymères individuelles est décrite.

Le cinquième chapitre présente la conclusion générale de cette étude. Un tableau de températures de décomposition des polymères étudiés et de leurs monomères de départ complète cette conclusion.

Chaque partie expérimentale indique pour la préparation individuelle le numéro de l'échantillon obtenu ainsi que sa référence au cahiers de laboratoire sous le format Z-XXX (XXX est le numéro de la page).

TABLE DES MATIERES

	page
RECONNAISSANCES	i
RESUME	ii
TABLE DES MATIERES	iv
FIGURES	xii
TABLEAUX	xv
ABREVIATIONS	xvii
CHAPITRE I. REVUE DE LA LITTERATURE	1
I. 1. Introduction	1
I. 2. Synthèse des polyesters	4
I. 2. 1. Synthèse des polyesters par l'intermédiaire des composés activés	4
I. 2. 2. Synthèse des polyesters en présence de dérivés de phosphore et de soufre	4
I. 2. 3. Synthèse des polyesters sous les conditions de transfert de phase	5
I. 2. 4. Synthèse des polyesters par ouverture de petits cycles	7
I. 3. Dégradation des polyesters	8
I. 3. 1. Dégradation thermique des polyesters	9
I. 3. 2. Dégradation hydrolytique des polyesters	13
I. 3. 3. Application de polymères thermodégradables. Principe de la microlithographie	17
I. 3. 4. Photoresists positifs	19
I. 3. 5. Photoresists négatifs	21
I. 3. 6. Les resists électronsensibles	23
I. 3. 7. Les resists sensibles aux rayons X	25

	v
I. 3. 8. Amplification chimique de la transformation de resists	26
I. 4. Objectifs de notre travail	32
CHAPITRE II. POLYESTERS DERIVES DE L'ACIDE ISOPHTALIQUE ET TEREPHTALIQUE. SYNTHESE ET PROPRIETES	35
II. 1. Synthèse des composés modèles,	35
II. 2. Synthèse des polyesters de l'acide isophtalique	45
II. 3. Synthèse des polyesters de l'acide téréphtalique	56
II. 4. Décomposition thermique de poly(isophtalates) et poly- (téréphtalates) d'alcools secondaires allyliques et benzyliques	59
II. 4.1. Décomposition thermique d'esters-composés modèles	59
II. 4.2. Décomposition thermique de polyesters	66
II. 5. Décomposition acidolytique des poly(isophtalates) et poly- (téréphtalates) d'alcools secondaires allyliques et benzyliques)	80
II. 5.1. Décomposition acidolytique des esters	81
II. 5.2. Décomposition acidolytique de polyesters	83
II. 6. Décomposition thermique des polyesters en présence d'un hyperacide comme catalyseur	89
II. 7. Partie expérimentale	101
II. 7.0. Matières premières et techniques générales	101
II. 7.1. Synthèse de composés modèles monoesters	105
1. Préparation de benzoate de cyclohexyle, <u>5a</u> , [Z-13]	105
2. Préparation de benzoate de cyclohexényl-2, <u>5b</u> , [Z-227]	106
3. Préparation du benzoate de tert-butyle, <u>5c</u> , [Z-70]	106
II. 7.2. Synthèse de composés modèles diesters, <u>6</u>	107

1. Réaction de l'acide benzoïque avec cyclohexan-1,4-diol, <u>6d</u> , [Z-148]	107
2. Synthèse du diesters <u>6e</u> , [Z-147]	108
3. Synthèse du diester <u>6f</u> , [Z-261]	108
4. Synthèse du diester <u>6g</u> , [Z-113]	109
5. Synthèse du benzoate de diméthyl-2,5-hexan-2,5-diol, <u>6h</u> , [Z-67]	110
II. 7.3. Synthèse de diesters modèles à partir de diacides, <u>7</u>	110
1. Synthèse de l'isophtalate de cyclohexyle, <u>7a</u> , [Z-168]	110
2. Synthèse de l'isophtalate de cyclohexenyl-2, <u>7b</u> , [Z-169]	111
II. 7.4. Synthèse des esters modèles à partir de l'acide p-vinylbenzoïque, <u>6'</u>	112
1. Synthèse du bis(p-vinylbenzoate) <u>6'e</u> , [Z-129]	112
2. Synthèse du bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalènyl-1,4, <u>6'f</u> , [Z-189] et [Z-204]	113
II. 7.5. Synthèse du dihydroxy-3,6-cyclohexène-1	113
1. Préparation du dibromo-3,6-cyclohexène-1, cis et trans ⁽⁷²⁾ , [Z-61]	114
2. Préparation du diacétoxy-3,6-cyclohexène-1, cis et trans, [Z-62]	115
3. Préparation du diol, dihydroxy-3,6-cyclohexène-1, [Z-72]	115
II. 7.6. Préparation du bis(α -hydroxyéthyl)-1,4 -benzène, [Z-156]	116
II. 7.7. Synthèse de l'isophtaloyl-1,1'-diimidazole, <u>12</u> ⁽⁶⁹⁾ , [Z-16]	117
II. 7.8. Préparation du polymère <u>13</u> , sans solvant ⁽⁶⁹⁾	118
1. Préparation du poly(isophtalate), <u>13a</u> , [Z-29]	118
2. Préparation des poly(isophtalates), <u>13b-13i</u> , [Z-19] [Z-21], [Z-17], [Z-34], [Z-27], [Z-41]	119

3. Préparation du poly(isophtalate), 13a, en solution et en présence d'une quantité catalytique de Na, [Z-29], [Z-29A] 119
4. Préparation du poly(isophtalate) 13a, à partir de l'acide isophtalique et dihydroxy-1,4-cyclohexène-2, [Z-24] 120
5. Préparation du poly(isophtalate) 13a, de l'acide isophtalique et le dibrom-3,6-cyclohexène-1, 4⁽⁷³⁾, [Z-94] 121
6. Préparation du poly(isophtalate) 13b à partir de l'acide isophtalique et le dibromo-1,4-tetrahydro-1,2,3,4-naphtalène, [Z-99] 122
7. Préparation des polyesters 13a-13d à partir de l'isophtalate de 4-nitrophényle (DNPI) 122
- II. 7.9. Analyse thermogravimétrique des composés modèles 124
 1. Décomposition thermique du bisbenzoate de cyclohexène-1, yl-3,6, 6e, [Z-147] 124
 2. Décomposition thermique des esters modèles 6d, 5'e, 6f, 5'f et 6g 124
- II. 7.10. Décomposition thermogravimétrique de polyesters 124
 1. Décomposition thermique du poly(isophtalate) de cyclohexène-1, yl- 3,6 13a, [Z-29A] 124
 2. Décomposition thermique de 13b, [Z-99] 125
 3. Décomposition thermique des poly(isophtalates) 13 : c, d et f 125
 4. Décomposition thermique des poly(téréphtalates) 14 : a, b, c, d, e et g 125
- II. 7.11. Décomposition acidolytique de composés modèles 125
 1. Acidolyse de bisbenzoate de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, 6f, [Z-263A et B] 125

2. Acidolyse des poly(isophtalates) <u>13a</u> , <u>13b</u> , <u>13c</u> , <u>13d</u> et <u>13e</u> et poly(téréphtalates) <u>14b</u> , <u>14e</u> et <u>14g</u>	126
CHAPITRE III. POLYCONDENSATION DES HYDROXYACIDES. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE LEUR DÉCOMPOSITION THERMIQUE ET ACIDOLYTIQUE	127
III. 1. Aspect général de la polymérisation des hydroxyacides	127
III. 2. Polymérisation de l'acide lactique	130
III. 3. Polymérisation de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque	131
III. 4. Polymérisation des acides hydroxybenzoïques	135
III. 5. Polymérisation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)-phénylacétique, <u>32</u>	140
III. 6. Préparation de polymère de l'acide méta- et para-vinyl-phénylacétique, <u>37</u>	143
III. 7. Décomposition thermique des polyesters préparés par la polycondensation des hydroxyacides	150
III. 8. Décomposition acidolytique de polyesters <u>10</u> , <u>20</u> , <u>33</u>	166
III. 9. Décomposition thermique des polyesters <u>10</u> , <u>20</u> et <u>33</u> en présence de sels d'onium	178
III. 10. Partie expérimentale	183
III. 10.1. Préparation de l'acide polylactique ⁽⁸⁷⁾ , <u>3</u> , [Z-131]	183
III. 10.2. Polymérisation de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque, [Z-64]	183
III. 10.3. Préparation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque, <u>9</u> , [Z-104, Z-104A, B et C, Z-253]	184
III. 10.4. Polymérisation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque (polymère 10), [Z-111, Z-111A, Z-143, Z-173, Z-293]	185

III. 10.5. Synthèse de l'acide p-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque, <u>19</u> , [Z-138, Z-197, Z-197A]	186
III. 10.6. Synthèse du polymère <u>20</u> , [Z-139, Z-139A, Z-192, Z-199, Z-199A et Z-278]	187
III. 10.7. Synthèse de l'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)-benzoïque, <u>24</u> , [Z-125]	188
A. Préparation du m-(hydroxy-1-isopropyl)acétylbenzène, <u>22</u> , [Z-123]	188
B. Préparation de l'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque, <u>24</u> , [Z-125]	189
III. 10.8. Essai de préparation du polymère <u>25</u> , [Z-126]	190
III. 10.9. Synthèse de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, <u>32</u> , [Z-215, Z-215A, Z-215B, Z-285, Z-285A, Z-285B]	190
A. Préparation du phénylacétate de méthyle, <u>27</u> , [Z-205, Z-205A, Z-281]	190
B. Préparation de p-acétylphénylacétate de méthyle, <u>28</u> , [Z-208A, Z-208B, Z-208C, Z-284]	191
C. Préparation de l'acide p-acétylphénylacétique, <u>29</u> , [Z-210, Z-210A, Z-210B, Z-285]	192
D. Préparation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, <u>32</u> , [Z-215, Z-215A, Z-215B, Z-285A, Z-285B]	193
III. 10.10. Préparation du polymère à partir de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, <u>33</u> , [Z-218, Z-218A, Z-218B, Z-286, Z-286A, Z-286B]	194
III. 10.11. Synthèse des acides m- et p-vinylphénylacétique, <u>35</u> , [Z-240, Z-254, Z-254, Z-254A, Z-274, Z-298]	194

	x
A. Synthèse de l'acide m-vinylphénylacétique, [Z-240, Z-254, Z-245A, Z- 274, Z-298]	194
B. Synthèse de l'acide p-vinylphénylacétique, [Z-304, Z-305, Z-321]	196
III. 10.12. Préparation du polymère de l'acide m-vinyl- phénylacétique, par amorçage radicalaire, <u>37</u> , [Z-256, Z-292, Z-319]	198
III. 10.13. Préparation du polymère de l'acide p-vinyl- phénylacétique par amorçage radicalaire, <u>37</u> , [Z-330 et Z-335]	200
III. 10.14. Préparation des polymères des acides m- et p-vinyl- phénylacétique, par amorçage cationique, <u>37</u> , [Z-257, Z-272, Z-342 et Z-343]	201
III. 10.15. Préparation de polystyrène par amorçage cationique, <u>38</u> , [Z-259]	203
III. 10.16. Préparation du poly(vinylphénylacétate de méthyle), [Z-276 et Z-346]	204
A. Préparation du diazométhane ⁽¹²¹⁾	204
B. Préparation de l'ester du polymère <u>37</u> , [Z-346]	204
III. 10.17. Décomposition thermique du polyester <u>10</u> , [Z-173, Z-297A, Z-297B]	205
III. 10.18. Décomposition thermique du polyester <u>20</u> , [Z-139B]	206
III. 10.19. Décomposition thermique du polyester <u>33</u> , [Z-218B]	206
III. 10.20. Décomposition thermique du polymère <u>37</u> , [Z-256A, Z-257A, Z-335, Z-342, Z-343]	206

	xi
III. 10.21. L'acidolyse du polymère <u>10</u>	207
III. 10.22. L'acidolyse du polymère <u>20</u> , [Z-187]	208
III. 10.23. L'acidolyse du polyester <u>33</u>	208
CHAPITRE IV. AGENTS DE RETICULATION DECOMPOSABLES PAR THERMOLYSE OU ACIDOLYSE	210
IV. 1. Aspect général	210
IV. 2. Synthèse des polymères réticulés à partir de bis(p-vinylbenzoate)- 1,4-cyclohexène-2 (<u>1</u> et <u>2</u>)	213
IV.3. Synthèse des polymères réticulés à partir de bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, <u>3</u> et <u>4</u>	215
IV. 4. Décomposition thermique des polymères réticulés, <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> et <u>4</u>	217
IV. 5. Décomposition acidolytique des polymères réticulés	230
IV. 6. Partie expérimentale	232
IV. 6. Synthèse des polymères et copolymères réticulés	232
IV. 6.1. Préparation du poly[bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2, <u>1</u> , [Z-134, Z-134A, Z-134B et 206]	232
IV. 6.2. Préparation du copolymère du styrène avec le bis(p-vinyl- benzoate)-1,4-cyclohexène-2, <u>2</u> , [Z-140]	232
IV. 6.3. Préparation du polymère <u>2</u> , [Z-165]	233
IV. 6.4. Préparation de poly[bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro- -1,2,3,4-naphtalényl-1,4, <u>3</u> , [Z-207]	234
IV. 6.5. Synthèse du copolymère du styrène avec le bis(p-viny- benzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, <u>4</u> , [Z-269]	234

	xii
IV. 6.6. Décomposition thermique du polymère <u>3</u> , [Z-268]	235
IV. 6.7. Décomposition acidolytique du polymère <u>1</u> , [Z-198]	236
CHAPITRE V. CONCLUSION	238
BIBLIOGRAPHIE	245
Suggestion de recherche future reliée au sujet de cette thèse	253

FIGURES

CHAPITRE I

Figure 1. Le diagramme schématique du processus photolithographique	23
Figure 2. La représentation schématique du processus photolithographique du resist novolaque-PMPS	31

CHAPITRE II

Figure 1. Courbe thermogravimétrique du benzoate de tetrahydro -1,2,3,4-naphtalényl-1,4, <u>6f</u>	62
Figure 2. L'analyse SM-CPC des produits de la pyrolyse de <u>6f</u>	63
Figure 3. Courbe thermogravimétrique de l'ester <u>6'f</u>	65
Figure 4. Courbe thermogravimétrique du polyester <u>13</u>	67
Figure 5. Courbe thermogravimétrique de <u>13a</u>	68
Figure 6a. Analyse SM-CPG des produits volatiles de la pyrolyse du polyester <u>13a</u>	70
Figure 6b. Analyse SM-CPG de l'isophtalate de bis(triméthylsilyle)	71
Figure 7. Décomposition thermique de <u>14a</u>	77
Figure 8. Décomposition thermique du polyester <u>14g</u>	78
Figure 9. Décomposition acidolytique du diester <u>6f</u>	82
Figure 10. Décomposition acidolytique de <u>13b</u>	85

Figure 11. Spectre UV des films d'épaisseur de 3,5 μm , obtenu de hexafluoroantimoniate de triphényl sulfonium et polyester <u>13b</u>	91
Figure 12. Spectre IR du polyester <u>13b</u> contenant 11% moles de sel d'onium	92
Figure 13. Développement à sec de l'image latente de resist	94
Figure 14. Partie d'une mémoire d'ordinateur, imprimée avec le polyester <u>13b</u> comme photoresist	96
Figures 15-18. Images positives des trois parties visées dans la figure 14	97-100
CHAPITRE III	
Figure 1. Spectre de masse , IC, de <u>3</u>	134
Figure 2. Spectre RMN- ¹ H du <u>37</u> , dans le CDCl_3 et 0,050 ml de DMSO-d_6	148
Figure 3. Spectre RMN- ¹ H du polymère <u>37</u> , isomère para, obtenu par amorçage cationique, dans le CDCl_3 et 0,050 ml de DMSO-d_6	149
Figure 4. Spectre RMN- ¹ H du poly(vinylphénylacétate de méthyle), dans le CDCl_3	149
Figure 5. Courbe thermogravimétrique de <u>2</u> et <u>3</u>	152
Figure 6. Courbe thermogravimétrique de <u>4</u> et <u>7</u>	152
Figure 7. Courbe thermogravimétrique de <u>10</u> et de l'acide p-vinylbenzoïque	155
Figure 8. Courbe DSC de <u>10</u> et de l'acide p-vinylbenzoïque	156
Figure 9. Courbe thermogravimétrique de <u>20</u>	158
Figure 10. Courbe DSC de <u>20</u>	159
Figure 11. Courbe thermogravimétrique de <u>33</u> et de <u>35</u>	161

Figure 12. Courbe DSC de <u>33</u> et <u>35</u>	161
Figure 13. Courbe thermogravimétrique du polymère <u>37</u> , isomère méta	164
Figure 14. Courbe thermogravimétrique du polymère <u>37</u> , isomère para	165
Figure 15. a) Spectre RMN- ¹ H du polymère <u>10</u>	
b) Spectre RMN- ¹ H du produit de l'acidolyse de <u>10</u>	170
Figure 15a. Cinétique de l'acidolyse de l'ester <u>10</u>	170a
Figure 16. a) Spectre RMN- ¹ H du polyester <u>20</u>	
b) Spectre RMN- ¹ H du produit de l'acidolyse de <u>20</u>	173
Figure 17. A. Spectre RMN- ¹ H du polymère <u>33</u>	
B. Spectre RMN- ¹ H du produit <u>37'</u> , de l'acidolyse de <u>33</u>	175
Figure 18. Spectre IR de <u>37</u> et <u>37'</u>	177
Figure 19. Spectre UV du polymère <u>20</u> et du sel d'onium	179
Figure 20. a) Spectre IR du polyester <u>20</u> et 10% sel d'onium	
b) Spectre IR du même film de <u>20</u> et sel, irradié et chauffé à 60°C pour 5 minutes.	181

CHAPITRE IV

Figure 1. Courbe thermogravimétrique de <u>1</u> , <u>2</u> et du monomère <u>6'e</u>	220
Figure 2. Courbe DSC de <u>1</u> , <u>2</u> et de l'acide poly(p-vinylbenzoïque)	222
Figure 3. Courbe thermogravimétrique de <u>3</u> , <u>4</u> et du monomère <u>6'f</u>	224
Figure 4. Courbe DSC des polymères <u>3</u> , <u>4</u> et de l'acide poly(p-vinyl- benzoïque)	226
Figure 5. Spectre RMN- ¹ H de <u>6</u> et de l'acide poly (p-vinylbenzoïque)	228
Figure 6. Courbe thermogravimétrique de <u>6</u>	229
Figure 7. Spectre IR du polymère <u>1</u> et de son produit d'acidolyse	231
Figure 8. Aspect du polymère <u>2</u> , obtenu par la polymérisation en suspension	237

TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau 1. Synthèse de composés modèles: esters de l'acide benzoïque avec de monoalcools et diols	41
Tableau 2. Synthèse de composés modèles: esters de l'acide isophtalique et de monoalcools, <u>9</u> , et de l'acide p-vinylbenzoïque et de diols, <u>6'</u>	42
Tableau 3. Propriétés spectroscopiques, A.E., p.f. et p.e. des composés modèles	43
Tableau 4. Préparation des polyesters par la polycondensation de <u>12</u> avec les diols <u>4'a-f</u> , <u>4'h</u> et <u>4'i</u> , sans solvant ni catalyseur	51
Tableau 5. Préparation des polyesters par la polycondensation des diacide avec les diols <u>4'a-i</u> , par l'intermédiaire du composé <u>12</u> en présence de solvant et catalyseur	52
Tableau 6. Préparation des polyesters sous les conditions de transfert de phase solide-liquide	53
Tableau 7. Propriétés des poly(isophtalates)	55
Tableau 8. Conditions de préparation des polyesters <u>14</u>	57
Tableau 9. Propriétés des poly(téréphtalates), <u>14</u>	58
Tableau 10. Décomposition thermique des composés modèles	61
Tableau 11. Décomposition thermique des poly(isophtalates) et identification des produits obtenus	72
Tableau 12. Décomposition thermique des poly(téréphtalates) et identification des produits obtenus, par SM-CPG	79
Tableau 13. Identification des produits de l'acidolyse des	

	xvi
polyesters <u>13</u> et <u>14</u> par l'analyse des spectres RMN- ¹ H	84
Tableau 14. Caractéristiques spectrales des polymères <u>13a-13g</u>	123

CHAPITRE III

Tableau 1. Polyesters obtenus par la polycondensation des hydroxyacides	142
Tableau 2. Polymères obtenus par amorçage radicalaire et cationique	147
Tableau 3. Décomposition thermique des polyesters <u>10</u> , <u>20</u> et <u>33</u> Analyse des produits de thermolyse par SM-CPG et SM-TMS-CPG	163
Tableau 4. Propriétés spectroscopiques principales des polymères <u>10</u> , <u>20</u> , <u>33</u> et de leurs produits de décomposition acidolytique	169

CHAPITRE IV

Tableau 1. Décomposition thermique des polymères réticulés	217
--	-----

CHAPITRE V

Tableau 1. Températures de décomposition des polyesters étudiés, de leurs monomères de départ et des monomères obtenus par la décomposition thermique	243.
---	------

ABREVIATIONS

A.E.	- analyse élémentaire
AIBN	- azobisisobutyronitrile
arom.	- aromatique
SM-CPG	-spectrométrie de masse-chromatographie en phase gazeuse
caract.	- caractéristiques
d	- doublet
dl	-doublet large
décomp.	- décomposition
D	- polydispersité
DCC	- dicyclohexylcarbodiimide
déplacem.	- déplacement
DMSO	- diméthylsulfoxyde
DH	- enthalpie
DMF	- diméthylformamide
DP	- degré de polymérisation
DPCP	- diphenylchlorophosphate
DNPI	- dinitrophénol isophtalate
DSC	- "differential scanning calorimetry"
f	- faible
FT	- "Fourier transform"
GPC	- "gel permeation chromatography"
hydroc.	- hydrocarbure
i	- intense
IE	- impact électronique
IC	- ionisation chimique

IR	- infra-rouge
l	- large
m	- multiplet
M ⁺	- pic de l'ion moléculaire
M _p	- masse moléculaire moyenne en poids
M _n	- masse moléculaire moyenne en nombre
MNNG	- méthyl-1, nitro-3, nitroso-1 guanidine
NBS	- N-bromosuccinimide
PBOCST	- polybutoxycarboxylstyrène
PBO	- peroxyde de benzoyle
PMFE	- polyméthylméthacrylate de fluoroéthyle
PMMA	- polyméthylméthacrylate
PMPS	- polyméthylpentène sulfone
PPA	- polyphthalaldéhyde
PTC	- "phase transfer catalysis"
p.f.	- point de fusion
ppm	- partie par million
PVA	- alcool polyvinylique
q	- quadruplet
réac.	- réaction
rendem.	- rendement
RMN	- résonance magnétique nucléaire
s	- singulet
sl	- singulet large
solv.	- solvant
t	- triplet

TBAB	- bromure de tetrabutylammonium
tempér.	- température
Tg	- température de transition vitreuse
Tf	- température de fusion
TGA	- "thermogravimetric analysis"
THF	- tetrahydrofuranne
TMS	- tetraméthyle silane
UV	- ultra-violet

CHAPITRE I

REVUE DE LA LITTÉRATURE

I. 1. INTRODUCTION

Les polyesters constituent une classe importante de polymères. La notion de polyester remonte à 1847⁽¹⁾ quand Berzelius a synthétisé un polymère réticulé insoluble, à partir de l'acide tartarique et du glycerol. En 1863 Lorentzo⁽²⁾ rapporta la synthèse du polyester de l'acide succinique et de l'éthylène glycol. Finalement, une première publication complète sur la synthèse des polyesters linéaires par polycondensation⁽³⁾ d'un diacide avec un dialcool apparut vers les années 1940. Les polyesters rapportés possédaient en général des masses moléculaires et des points de fusion peu élevés.

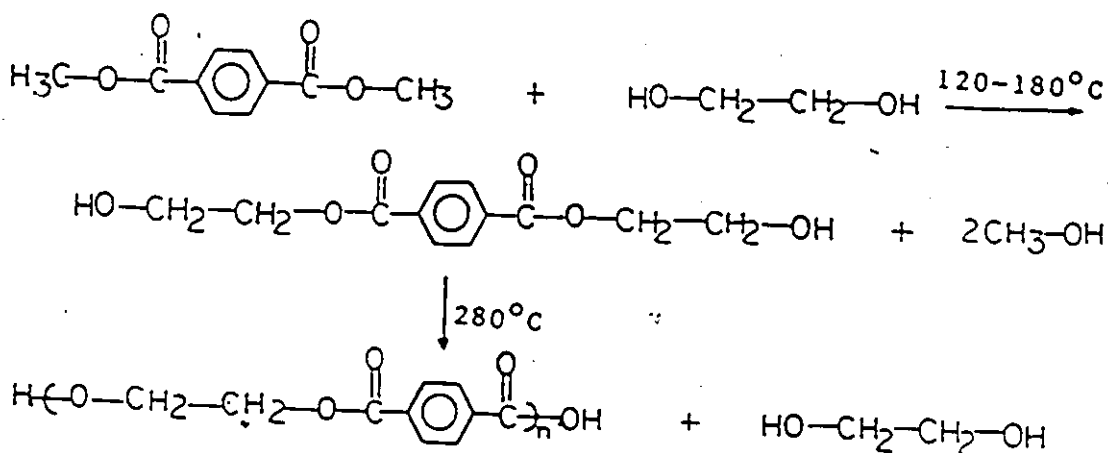
En 1946, le poly(téréphtalate d'éthylène)^(4,5) est préparé et il possède des propriétés physiques supérieures à celles des polyesters déjà connus. Il a été synthétisé à partir du téréphtalate de méthyle et de l'éthylène glycol (schéma 1).

La première étape est une simple condensation formant le diester-diol, puis, dans une série de réactions au cours desquelles l'excès de diol est éliminé, la molécule s'édifie et l'on obtient finalement un polycondensat de masse moléculaire élevée.

En général, la croissance des macromolécules se fait par l'intermédiaire de réactions de condensation entre les groupements

fonctionnels portés par des molécules de monomère ou, des molécules de polymère déjà formées. Ces réactions successives exigent des températures assez élevées, qui pour certains types de polyesters, peuvent être critiques.

Schéma 1



La polycondensation directe des hydroxyacides, effectuée en premier par Blaise⁽⁶⁾ en 1904, n'a conduit qu'à un enchaînement de quelques motifs de monomère. L'élimination d'eau exige aussi des températures élevées. Ainsi, une synthèse de l'homopolymère de l'acide p-hydroxybenzoïque a été rapportée en 1970^(7,8). Plus tard, Economy et coll.⁽⁹⁾ ont préparé ce polymère à partir de p-hydroxybenzoate de phényle ou de l'acide p-acétoxybenzoïque à des températures de 280°C en présence de magnésium, sous une atmosphère inerte. La polycondensation directe convient bien aux alcools qui contiennent des groupements hydroxyles primaires ou secondaires, mais elle reste inapplicable pour des alcools tertiaires et à certains phénols.

En ce qui concerne les diacides, certains d'entre eux ne sont pas stables à des températures élevées parce qu'ils se décarboxylent (par exemple, les acides oxalique et malonique). Et finalement, les polymères obtenus ne sont pas tous stables à des températures élevées.

En général, la stabilité thermique des polyesters est assez bonne jusqu'à 220°C, mais ils ont une stabilité acidolytique faible à des températures peu élevées. Les études cinétiques de la réaction d'estérification indiquent que les groupements fonctionnels participant à la condensation réagissent indépendamment de la température et de la grandeur de la molécule, le chauffage étant nécessaire seulement pour assurer l'élimination des petites molécules formées lors de la condensation.

La synthèse des polyesters par d'autres méthodes (réaction de transestérification, ouverture de petits cycles, par l'intermédiaire des composés activés, etc.) connaît un intérêt croissant des points de vue scientifique et technologique ; en particulier, pour les polyesters facilement dégradables (thermodégradables ou biodégradables). Les raisons de cet intérêt sont par exemple, les possibilités de fabriquer des couches minces (films) pour la microlithographie ou de les utiliser dans le domaine biomédical. C'est ainsi que l'acide poly(glycolique) et l'acide poly(lactique) ou leurs copolymères sont aujourd'hui couramment utilisés pour l'administration de médicaments^(10,11). Les propriétés de ces polymères se comparent avantageusement à celles des polyesters obtenus par la polycondensation directe.

I. 2. Synthèse des polyesters

I. 2. 1. Synthèse des polyesters par l'intermédiaire de composés activés.

Les diesters activés⁽¹²⁾ comme l'isophtalate de di(nitro-4-phényle), le isophtalate de di(trichloro-2,4,5-phényle) et l'isophtalate de di(chloro-2-phényle) se polycondensent très bien avec des diamines aromatiques en présence d'un catalyseur (hydroxy-1-benzotriazole) pour donner des polyamides aromatiques de masse moléculaire élevée. La réaction de ces diesters activés s'est avérée inadéquate pour la synthèse des polyesters. Ueda et coll.⁽¹³⁾ ont rapporté la synthèse des polyesters à partir de diacides et bisphénols par l'intermédiaire de diesters activés, obtenus à partir des diacides et du carbonyl-1,1'-dioxidibenzotriazole. Cet agent de condensation a une stabilité hydrolytique assez bonne. Le groupement partant, le hydroxy-1-benzotriazole est éliminé du mélange réactionnel par un simple lavage avec une solution diluée froide de NaHCO_3 . Cette méthode s'est avérée inapplicable pour la synthèse de polyesters des diols aliphatiques.

I.2. 2. Synthèse des polyesters en présence de dérivés de phosphore et soufre

Cette méthode⁽¹⁴⁾ a été surtout appliquée à la préparation des polyesters aromatiques. Le diphenylchlorophosphate (DPCP) est un agent très utile pour la synthèse directe des polyesters à partir de diacides aromatiques et de bisphénols. Le DPCP en présence de N,N-diméthylformamide (DMF) a permis la synthèse de polyesters de l'acide p-hydroxybenzoïque⁽¹⁵⁾ de masses moléculaires satisfaisantes. Des polyesters et copolymères des diacides aromatiques et bisphénols ont été obtenus aussi par

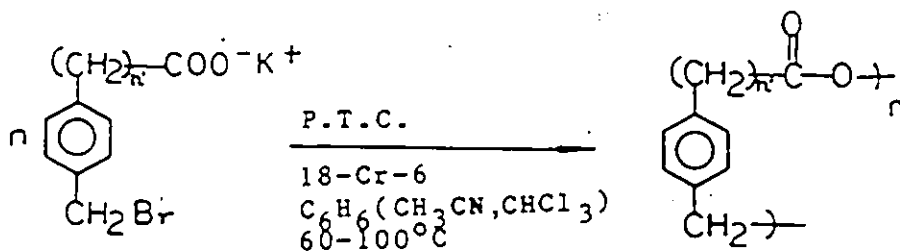
l'intermédiaire d'un complexe formé entre le chlorure de tosylo, le DMF, la pyridine et le diacide⁽¹⁶⁾.

Higashi et coll.⁽¹⁷⁾ rapportent aussi, la polymérisation de diacides aromatiques avec les bisphénols en présence du chlorure de thionyle et de la pyridine. Le complexe formé entre le chlorure de thionyle, la pyridine et le diacide réagit avec le bisphénol. La réaction a lieu à des températures relativement basses. La méthode s'est avérée inadéquate pour les diols aliphatiques, par exemple, le cyclohexandiol-1,4 n'a pas donné de polymère.

I. 2. 3. Synthèse des polyesters sous les conditions de transfert de phase

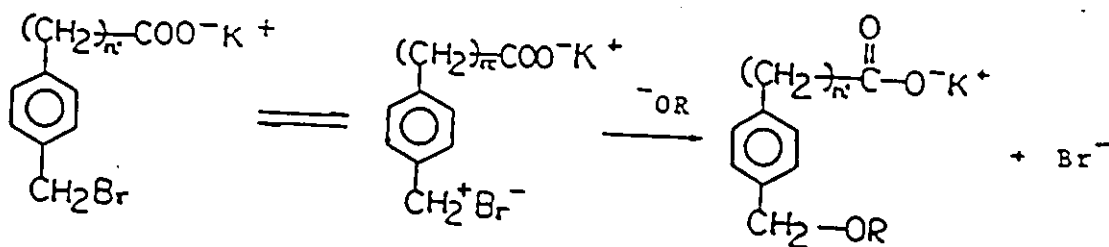
Depuis 1965 la catalyse par transfert de phase est devenue une technique importante dans la chimie organique. Cette méthode est appliquée dans la chimie des polymères pour leur synthèse^(18,19) ou leur modification⁽²⁰⁾. La polycondensation en présence des éthers couronnes comme catalyseurs de réaction de transfert de phase⁽²¹⁾ est représentée par la schéma 2.

Schéma 2



Quelques problèmes sont rapportés, dus au déplacement du Br^- par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}-1$, empêchant l'obtention des polymères ayant un degré de polymérisation élevé. Le carboxylate en position para ($n=0$) défavorise le départ de Br^- dans une réaction de solvolyse, comme l'indique le schéma 3.

Schéma 3



La polycondensation des monomères bifonctionnels (des diacides avec des diols) sous les conditions de transfert de phase, a été rapportée en 1980⁽²²⁾. Les résultats obtenus font surtout référence à des polyesters de diols primaires.

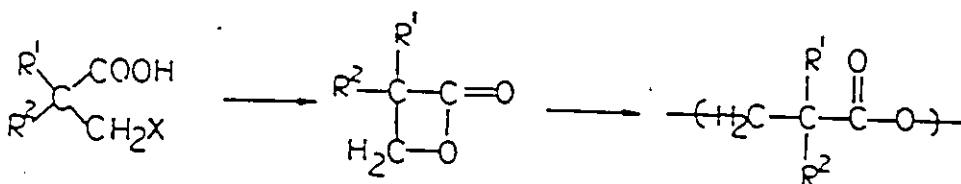
I. 2. 4. Synthèse des polyesters par ouverture de petits cycles

Cette méthode a connu un certain succès dans la chimie des polyesters présentant quelques avantages par rapport à la polycondensation:

- des températures de polymérisation plus basses;
- l'absence de produits de réactions secondaires;
- et surtout, l'obtention de polymères de hautes masses moléculaires.

Le monomère cyclique, la lactone, obtenu par la cyclisation d'un dérivé d'acide, est susceptible de s'ouvrir et de polymériser, comme l'indique le schéma suivant:

Schéma 4



La synthèse de polymères à partir d'une β -lactone a été rapportée en 1948 par Gresham et coll.⁽²³⁾. Les masses moléculaires obtenues étaient cependant faibles. Il a fallu attendre les travaux faits par Etienne et coll.⁽²⁴⁾ pour avoir des polyesters aliphatiques ayant des masses moléculaires suffisamment élevées pour qu'ils puissent avoir une certaine application pratique^(25, 26). Plusieurs autres groupes de recherche se sont intéressés à la polymérisation des lactones, ainsi on peut donner comme exemple une bibliographie récente dans la monographie "Ring Opening Polymerisation", éditée par Ivin et Saegusa⁽²⁷⁾.

I. 3. Dégénération des polyesters

La dégradation des polymères par les radiations de haute énergie, particulièrement par des rayons-X et des faisceaux d'électrons représente un exemple fascinant de l'application de la science fondamentale à l'industrie de haute technologie.

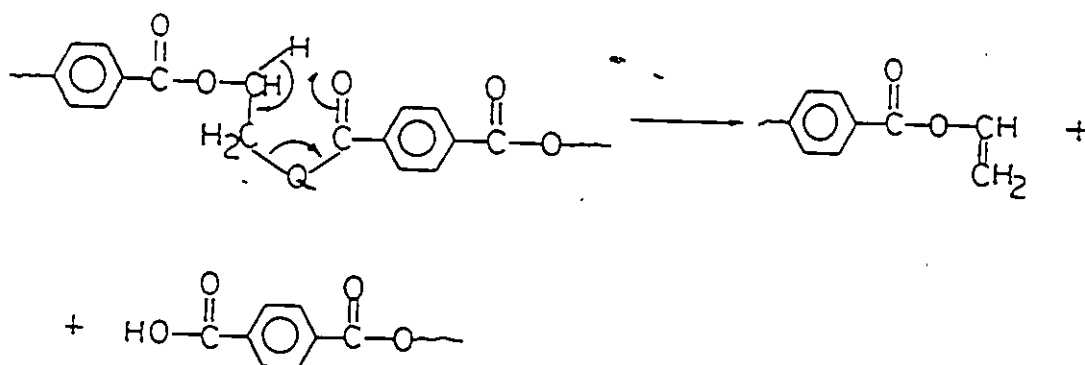
L'intérêt scientifique de la dégradation des polymères a été découvert par la scission des liaisons dans la chaîne principale du polymère, comme un premier effet de la radiation. Les poly(oléfines sulfones)⁽²⁸⁾ représentent un exemple de polymères dégradables par les radiations de haute énergie.

Il est raisonnable de supposer que la stabilité thermique et les réactions de décomposition des polymères doivent être similaires à celles des petites molécules de constitution chimique analogue. Il est connu, par exemple, qu'un alkane comme l'hexadécane, peut être un excellent modèle pour le polyéthylène, le méthyl-2 isobutyrate d'éthyle pour le poly(méthacrylate d'éthyle) ou le trichloro-2,4,6-heptane pour le poly(chlorure de vinyle), etc. Pourtant, les polymères se décomposent à des températures différentes des températures de décomposition de leurs modèles de masse moléculaire faible et surtout les produits de la décomposition sont différents. Les principes de base de la réactivité des groupements fonctionnels des polymères sont indépendants de la masse moléculaire pour le type de réaction réalisée, mais fortement influencés par l'environnement chimique⁽²⁹⁾ du site réactionnel.

I. 3.1. Dégradation thermique des polyesters

Les polyesters se dégradent tous par un mécanisme connu, l'étape déterminant la vitesse de la réaction étant la scission de la liaison alkyle-oxygène par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique de 6 atomes, comme l'indique le schéma 5 qui montre la décomposition thermique du poly(téréphtalate d'éthylène).

Schéma 5

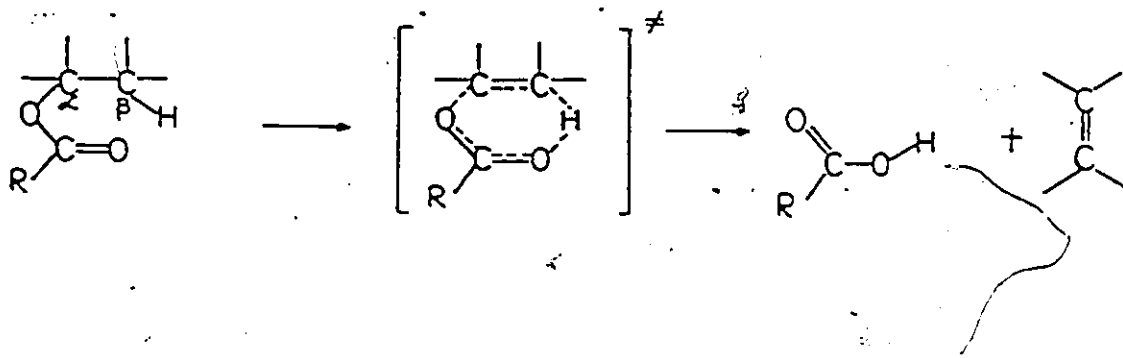


La pyrolyse des esters en phase gazeuse ou en solution a lieu par une réaction d'élimination-1,2⁽³⁰⁾. Le mécanisme de cette réaction est suffisamment connu⁽³¹⁾ et peut être résumé ainsi:

- la réaction est un processus cyclique semi-concerté;
- l'oxygène du carbonyle et l'hydrogène- β doivent être approximativement cis-coplanaires. L'état de transition cyclique formé

dans ce processus a la forme suivante, montrée sur le schéma 6.

Schéma 6



La présence d'au moins un hydrogène en position β est essentielle pour que la décomposition se fasse par le mécanisme indiqué plus haut. La substitution de H_{β} par un autre atome, par exemple par le fluor, augmente la température de décomposition, résultat d'un changement de mécanisme, la décomposition ayant lieu par un mécanisme radicalaire.

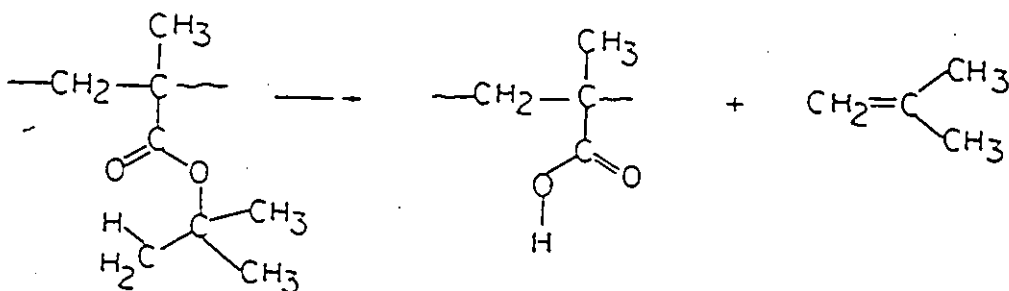
La température de dégradation de poly(isophtalate de hexafluoropentaméthylène) est de $480^{\circ}C$, tandis que le poly(isophtalate de pentaméthylène) commence à se décomposer à une température plus basse⁽³²⁾. La dégradation présentée ci-dessus a lieu par la rupture de la chaîne polymérique pour donner des petits oligomères ou des monomères qui eux même sont susceptibles à se décomposer, ou donner des réactions secondaires.

Il y a un autre type de dégradation, appelé "dégradation par une réaction de substitution" qui a lieu quand la fonction décomposable se trouve sur la chaîne latérale d'un polymère.

Cette dégradation change la nature du motif monomère, la structure de la chaîne principale restant intacte. Le polymère formé contient la fonction acide dans le motif monomère, ses propriétés physiques étant

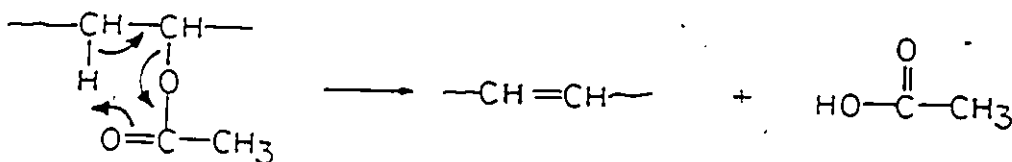
différentes des propriétés du polymère de départ. Le schéma 7 montre la dégradation du poly(méthacrylate de tertbutyle).

Schéma 7



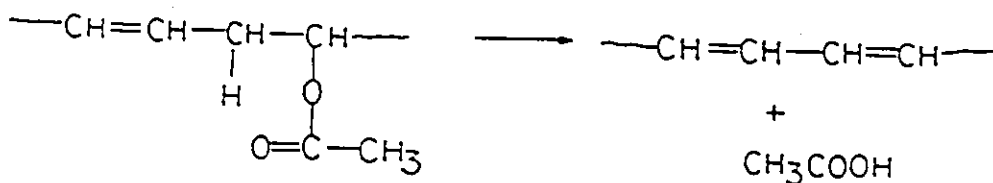
En général, cette dégradation thermique n'affecte pas la chaîne principale parce que la fonction acide favorise l'élimination de l'eau inter-ou intramoléculaire et la formation de l'anhydride, ce qui empêche la dépolymérisation pour former le monomère⁽³³⁾. L'analyse du spectre IR indique la disparition du pic de $\nu_{-O-H} = 3600-2500 \text{ cm}^{-1}$ de l'acide et l'apparition d'un pic à $\nu_{C-O-O} = 1022 \text{ cm}^{-1}$ et de deux pics à 1795 et 1750 cm^{-1} de l'anhydride. La présence de deux pic de carbonyle est un indice de l'élimination de l'eau intramoléculaire pour former une structure d'anhydride cyclique⁽³⁴⁾. Le polyacétate de vinyle se décompose par le même mécanisme pour former l'acide acétique et le polymère non-saturé comme l'indique le schéma 8.

Schéma 8

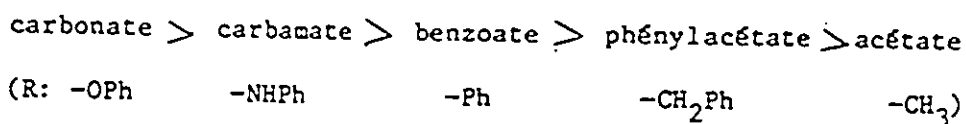


Dans ce cas les hydrogènes situés en β de la fonction ester appartiennent à la chaîne principale et leur participation à l'état de transition cyclique entraîne la libération d'un polymère non-saturé, comme l'indique le schéma 9. Cette réaction est facilitée par la présence d'un groupement accepteur d'électrons voisin. Par exemple, la dégradation thermique du poly(acétate de butèn-3)⁽³⁴⁾.

Schéma 9



Une étude complète de la nature de l'état de transition de la réaction de pyrolyse⁽³⁵⁻³⁹⁾ des esters, a souligné tous les facteurs qui influencent la vitesse de cette décomposition. En faisant référence au schéma de l'état de transition (schéma 6), la nature du radical R influence directement la vitesse de décomposition, l'ordre de réaction étant le suivant:



Barroera et coll⁽⁴⁰⁾ ont établi la corrélation entre tous les paramètres de structure et l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse des esters. L'ester le plus réactif dans cette réaction possède

l'état de transition le plus polaire, l'ordre de la réactivité variant ainsi:

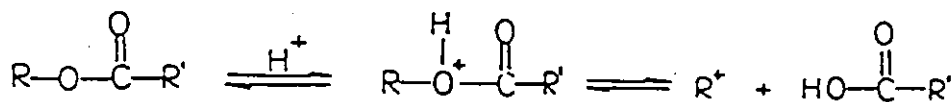
ester tertiaire > ester secondaire > ester primaire

I. 3. 2. Dégradation hydrolytique des polyesters

L'hydrolyse a été le première type de dégradation de polymères étudié aux années 1920-1930. L'hydrolyse est un processus important pour la technologie moderne parce que beaucoup de polymères contiennent des liaisons hydrolysables. (par exemple, les polyesters, les polyamides, les polysaccharides les polyurethanes, les polysiloxanes et les polycarbonates). Dans le contexte de polymères, la réaction d'hydrolyse des esters se traduit par la scission de la chaîne polymérique ou simplement par la formation de la fonction carboxyle pour un polymère avec le groupement ester dans une chaîne latérale. L'acide formé lors de l'hydrolyse, catalyse la dégradation complète du polymère.

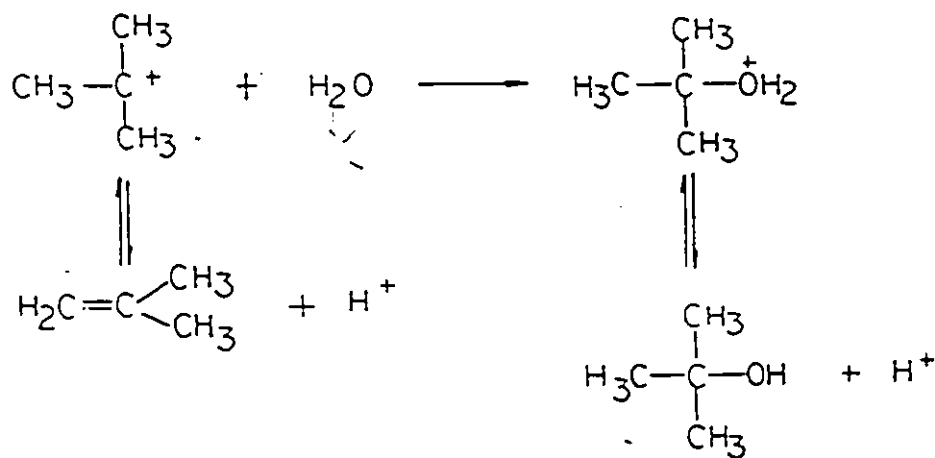
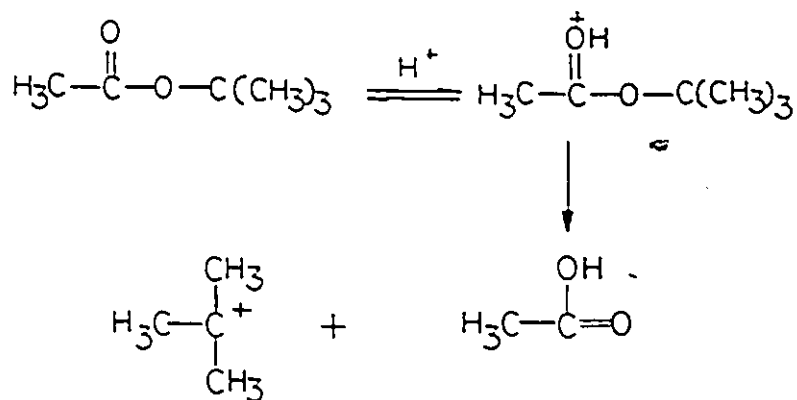
L'acidolyse de la fonction ester a lieu par un état de transition polaire⁽³⁵⁾. La protonation de l'ester peut se faire sur l'oxygène-alkyle, ou sur l'oxygène du carbonyle, comme l'indique les schémas 10A et 10B :

Schéma 10A



Les esters des alcools tertiaires, par exemple l'acétate de t-butyle, s'hydrolysent en milieu acide par l'intermédiaire d'un carbocation. Il y a clivage de la liaison alkyle-oxygène.

Schéma 108



Le carbocation formé peut réagir avec l'eau ou se réarranger en libérant le proton initial. Les effets stériques sont très importants pour le clivage de la fonction ester, par exemple, dans le cas du triméthyl-2,4,6-benzoate de méthyle, où le groupement méthyle en position ortho interfère avec l'attaque nucléophile sur le carbonyle, le mécanisme d'hydrolyse étant différent^(41,42).

K. Yates a analysé l'hydrolyse des esters dans un milieu d'acide fort⁽⁴³⁾ et a trouvé que le mécanisme varie pour différents types d'esters. En absence d'eau, les esters secondaires et surtout allyliques et benzyliques peuvent se cliver par un mécanisme $A_{AL}-1$, en formant un carbocation intermédiaire qui se réarrange en oléfine en libérant un proton.

Ce mécanisme est caractéristique des esters tertiaires, leurs vitesses de décomposition étant supérieure à celles des esters secondaires; l'ordre de stabilité des carbocations est le suivant:

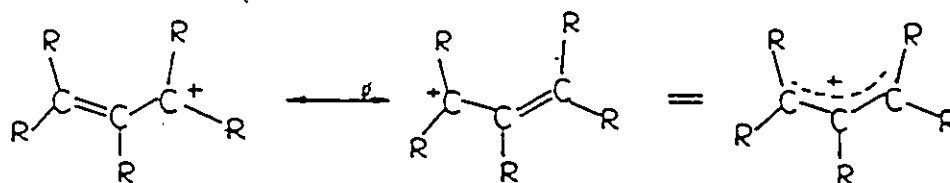
tertiaire > secondaire > primaire

Cette stabilité augmente dans un milieu d'acide fort; les hyperacides peuvent générer des carbocations stables à des températures basses⁽⁴⁴⁾. Ainsi, les monomères vinyliques se polymérisent par amorçage cationique en présence de traces d'un hyperacide. La première étape de la polymérisation cationique des oléfines consiste en la protonation de la double liaison pour former un carbocation qui réagit immédiatement avec l'excès d'oléfine par une réaction en chaîne. La terminaison de la réaction en chaîne a lieu par une réaction de transfert ou d'élimination.

Crivello et coll.⁽⁴⁵⁾ ont utilisé les sels d'onium comme source

d'hyperacide pour catalyser la polymérisation cationique. Si le carbocation est conjugué avec une double liaison, sa stabilité augmente à cause de l'augmentation de la délocalisation des électrons, la charge positive étant distribuée sur 2 atomes, comme le montre le schéma 11.

Schéma 11



On peut voir une situation similaire pour un carbocation benzylique; il est stabilisé par conjugaison avec le noyau aromatique.

La stabilité limitée des carbocations explique les réarrangements possibles par déplacement d'un alkyle, ou d'un aryle, ou d'un hydrogène pour former un nouveau carbocation. Et finalement, des réactions d'addition à la double liaison génèrent une nouvelle charge positive et rendent possible la polymérisation cationique.

Le mécanisme de clivage de la liaison C-O des esters en présence d'un acide comme catalyseur⁽⁴⁶⁾ a lieu par l'intermédiaire d'un acide conjugué, formé dans une étape de réaction rapide, qui se réarrange en absence d'un nucléophile (solvant ou eau), pour former l'acide correspondant et une oléfine.

I. 3. 3. Application de polymères thermodégradables Principe de la microlithographie

Les polymères thermodégradables se sont trouvés des applications dans le domaine de la microélectronique. Les films minces de ces polymères sont utilisés pour la préparation des images lithographiques sur des supports semiconducteurs, pour la manufacture des circuits intégrés.

Le processus de la préparation des images lithographiques consiste à former des fenêtres bien localisées, dans des matériaux déposés en couche mince sur un substrat. Ces matériaux appelés "résines" désignent des polymères qui appliqués sur la surface du substrat, protègent la partie qu'ils recouvrent, des agents de gravure ou de métallisation. Pour cette raison, on appelle aussi cette "résine" qui doit résister aux agents de gravure un "resist".

Le rôle du resist en lithographie peut être comparé à celui du film en photographie. Les resists subissent une évolution constante liée aux progrès de la microélectronique. L'augmentation de la complexité de ses composants et aussi la réduction du temps de transit de l'information conduit à l'obtention des fonctions élémentaires de dimensions de plus en plus réduites. Les besoins de précision aussi bien en dimension qu'en position sont de plus en plus grands. La largeur du trait le plus fin réalisable et la précision de son positionnement sont ainsi des paramètres qui mesurent le progrès de la microélectronique.

Dans le cas de la microlithographie la formation de l'image n'est pas limitée seulement à la lumière visible. Il est possible d'obtenir des résolutions inférieures au micromètre en utilisant les méthodes suivantes:

- les rayons-X (4-50Å)
- l'ultraviolet lointain 200-300 nm
- les électrons

Dans l'ultraviolet-proche, il est difficile d'obtenir une résolution inférieure au micromètre à cause des phénomènes de diffraction. Les résists utilisés dans les différentes méthodes de lithographie⁽⁴⁷⁾ sont classés en deux groupes selon leur comportement sous irradiation:

- résists négatifs, qui se réticulent et qui deviennent insolubles dans la solution de développement;
 - résists positifs, qui se dégradent (scission de la chaîne, en général) et donnent des polymères fragmentés ou des monomères, ils deviennent plus solubles après dégradation. Un bon résist doit posséder les qualités suivantes:
- facilité de formation de films possédant bonne adhérence;
 - sensibilité élevée;
 - haute résolution;
 - résistance mécanique et chimique aux agents de gravure;
 - facilité d'élimination après gravure, etc.

Les résists photosensibles sont en général, eux-mêmes porteurs d'espèces réactives, ou contiennent des espèces réactives dissoutes dans la matrice polymère. Les réactions produites lors de l'irradiation peuvent être des types suivants : de dégradation, de modification, de réticulation et de polymérisation. La photodégradation conduit à un resist positif tandis que les autres types de réactions conduisent à des résists négatifs. Les résists classiques sont employés surtout en utilisant l'UV-proche et le visible (320-480nm). La photolithographie dans l'UV-lointain (200-300 nm)

est plus récente et elle s'avère très prometteuse, de nombreuses études lui étant déjà consacrées.

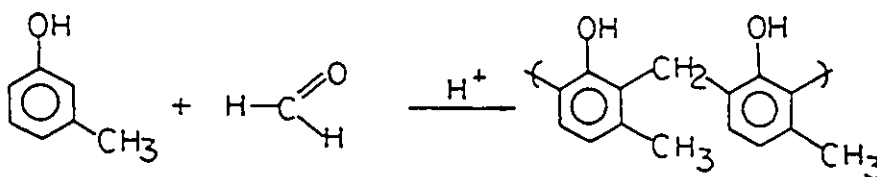
I. 3. 4. Photoresists positifs

Ils sont surtout le siège d'une réaction photochimique qui conduit à l'augmentation de leur solubilité. Par exemple, les résines Shipley de type AZ, les résines Hunt de type LSI, des résines GAF de type Microline, etc. Toutes ces résines contiennent un polymère de base non-photoactif auquel on ajoute un composé dont la structure est modifiée par irradiation.

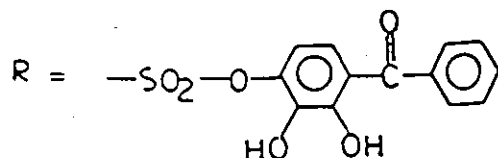
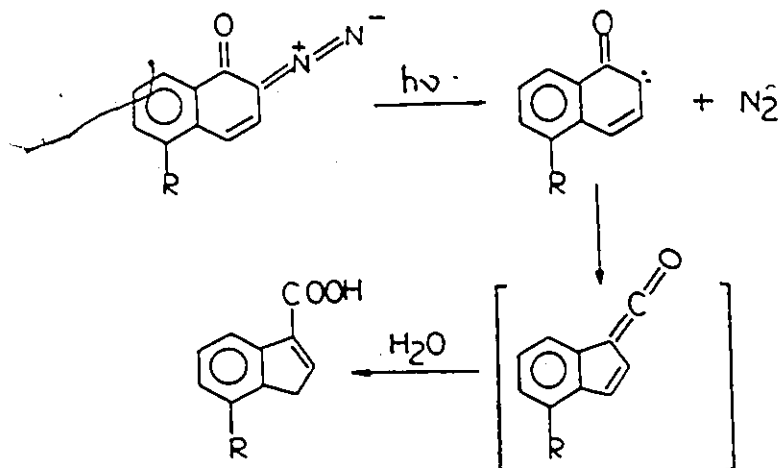
Les résines Shipley et Hunt (montrées sur le schéma 12) ont une chaîne de type novolaque, de faible poids moléculaire (polymère de méthacrésol-formaldéhyde, 2:1) et une diazonaphtaquinone substituée comme agent photosensible.

Schéma 12

A. Résine de base: chaîne de type novolaque



B. Composé photoactif: diazonaphtoquinone



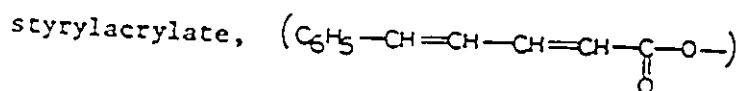
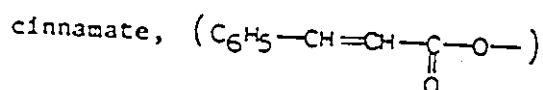
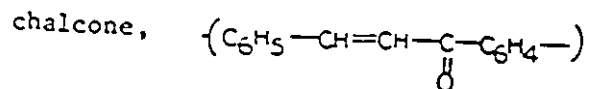
La résine de type novolaque est soluble dans une base. En absence d'irradiation le diazonaphtoquinone forme un complexe avec les unités monomériques de la résine, diminuant aussi la solubilité naturelle de la chaîne novolaque dans une solution basique. Après irradiation, la résine devient soluble dans un révélateur alcalin. Ce changement de solubilité est lié à la décomposition photochimique du diazonaphtoquinone conduisant à une cétène qui réagit avec l'eau pour former un acide carboxylique soluble dans une base, comme l'indique le schéma précédent.

La sensibilité et le contraste sont deux propriétés importantes d'un photoresist. La sensibilité mesure l'aptitude du résist à être modifié par

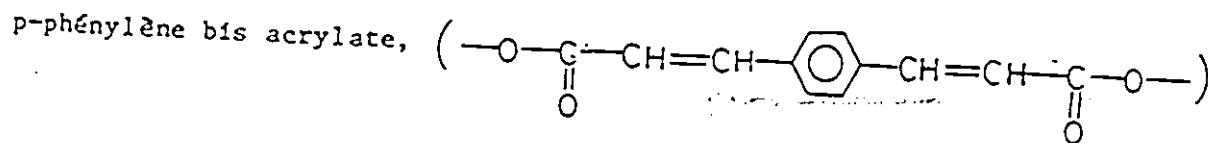
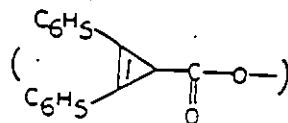
des radiations considérées. Plus la dose nécessaire à la création de l'image est faible, plus la résine est sensible. Le contraste définit l'aptitude de ce produit à donner des profils de masque possédant une bonne résolution. Le principe du photoresist positif est montré sur la figure 1A.

I. 3. 5. Photoresists négatifs

Les resists négatifs les plus utilisés sont de type photo-réticulables. Ils sont soit photo-sensible eux-mêmes, soit/ou photo-sensibilisés par des agents de réticulation photoactifs. Les polymères les plus applicables pour la préparation des photoresists négatifs sont de type vinylique ou des polyesters. Les chromophores photo-réticulables typiques peuvent appartenir aux groupes suivants:



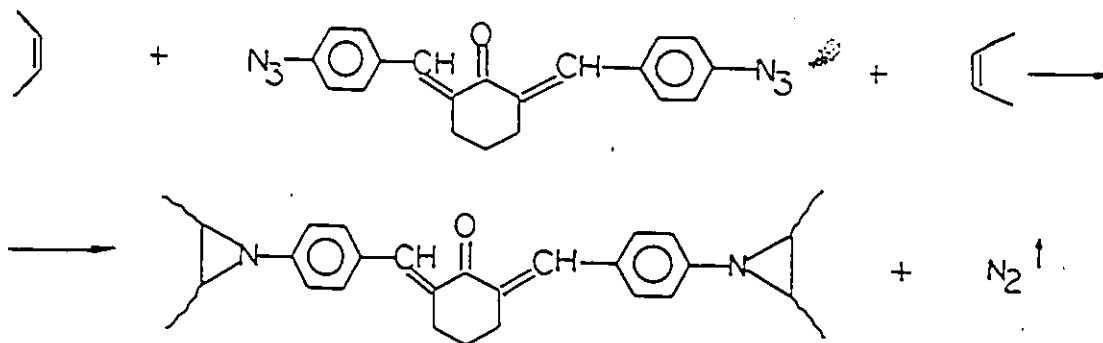
diphénylcyclopropène carboxylate,



Un exemple de photoresist négatif vendu par Kodak sous le nom de KTRF a comme agent de réticulation un bisarylazide en solution avec un poly-(cis-1,4-isoprène) cyclisé⁽⁴⁸⁾. L'irradiation de la couche sensible

transforme le bisarylazide en bis-nitrène qui ensuite réagit avec le polymère comme le montre le schéma 13.

Schéma 13



D'autres exemples de photoresists négatifs qui fonctionnent sur le même principe, sont les résines Waycoat SC fabriquées par Hunt Chemicals et Micro-resist 747 fabriqué par Kodak. Il y a d'autres types de photoresists négatifs dont le principe de réticulation est différent⁽⁴⁹⁾. Les photoresists négatifs ont une sensibilité élevée, mais un contraste faible. Dans l'exemple précédent, le nitrène formé lors de l'irradiation réagit avec la double liaison ou s'insère dans des liaisons C-H du polymère pour former un produit réticulé, et donc insoluble. Pourtant, la différence de polarité entre le polymère non réticulé et celui réticulé est très faible. Le polymère réticulé a donc une tendance élevée à se gonfler avec le solvant utilisé pour le développement et cet effet détermine la diminution du contraste (l'aptitude de la résine de former des profils de masque raides et de bonne résolution). La figure 1B illustre le principe du photorésist négatif.

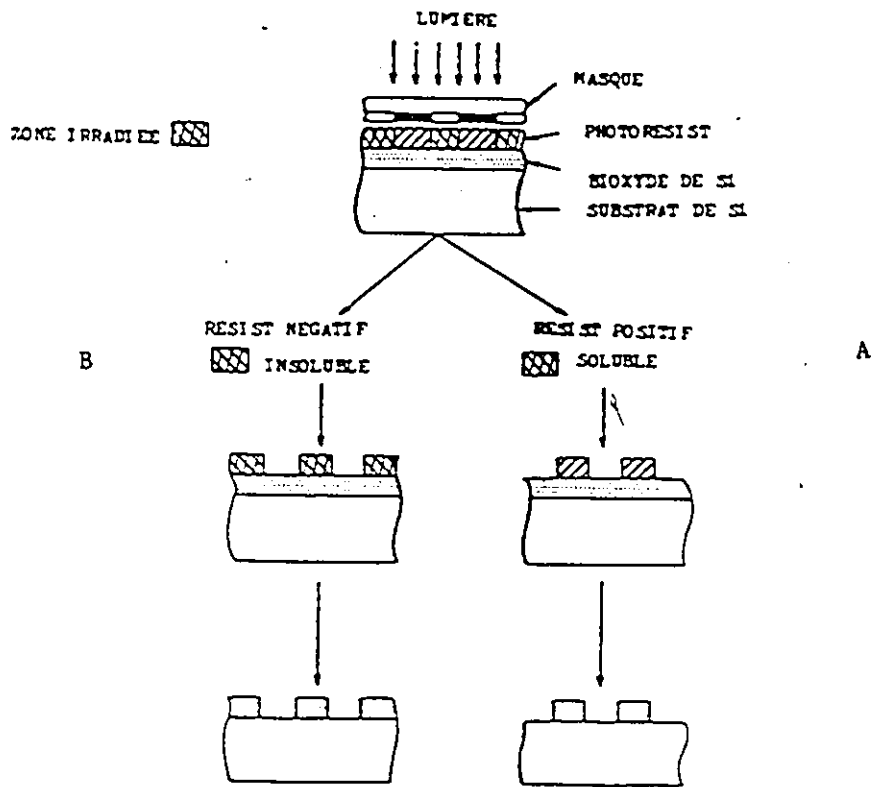


Figure 1. Le diagramme schématique du processus photolithographique:

- A - pour un photoresist positif,
- B - pour un photoresist négatif

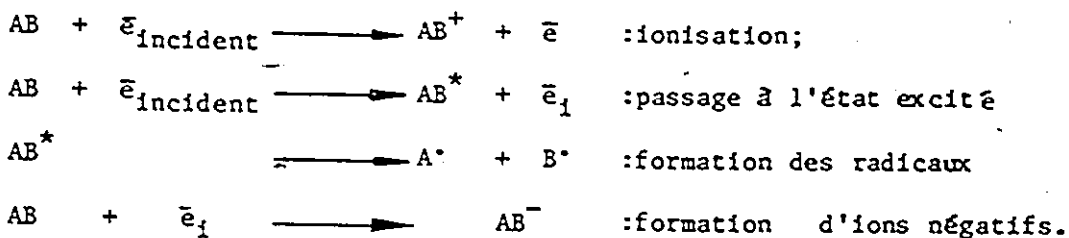
1.3. 6. Les "resists" électrosensibles

Le principe de fonctionnement est le même que pour les photoresists. Les resists électrosensibles sont formés de polymères porteurs de groupements qui réagissent sous l'action d'un flux d'électrons.

Les électrons incidents se déplacent à vitesse élevée dans polymère. Une partie de leur énergie cinétique sera perdue lors de l'interaction électrostatique avec les électrons de la molécule du polymère et les réactions suivantes peuvent se produire:

Schéma 14

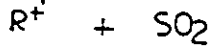
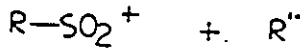
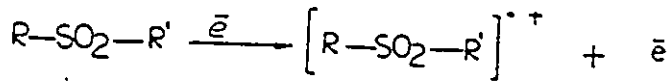
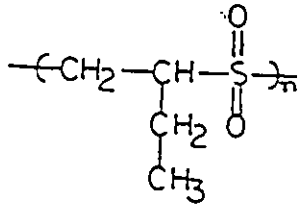
AB - molécule de polymère



L'action primaire des électrons sur un polymère se traduit par la formation d'ions et de radicaux libres qui ensuite évoluent suivant la structure du polymère. Ces espèces réactives peuvent se réticuler pour former des images négatives ou se dégrader pour donner des images positives. La résine électrosensible positive la plus connue et la plus utilisée est le poly(méthacrylate de méthyle). La sensibilité de ce type de résine est déterminée par plusieurs paramètres étudiés par Ku et Scala⁽⁵⁰⁾.

Le nombre de liaisons rompues pour 100 eV absorbés est noté par G. Le PMMA a le G = 1,3 valeur considérée faible. Les plus sensibles sont les polyoléfines sulfonées⁽⁴¹⁾, dont le G = 10. Ils réagissent comme l'indique le schéma 15 représentant la dégradation du poly (1-butène sulfone).

Schéma 15



I. 3. 7. Les résists sensibles aux rayons-X

L'interaction des rayons-X avec les polymères forme les mêmes espèces chimiques que dans le cas précédent: photoélectrons, électrons secondaires, cations, anions, radicaux-cations et radicaux-anions, radicaux neutres, espèces excitées électriquement, etc. La résine la plus utilisée avec les rayons-X est également le PMMA. Cette résine a un coefficient d'absorption faible, ce qui la rend peu sensible. La sensibilité de ce type de résine peut être augmentée par l'incorporation d'éléments qui absorbent les rayons-X (halogènes, métaux, etc.) dans la molécule de resist, par exemple, le poly(méthacrylate de fluoro-2-éthyle), PMFE.

1. 3. 8. Amplification chimique de la transformation de résists

L'augmentation de la sensibilité des résists est de plus en plus demandée par le progrès considérable enregistré dans les procédés de fabrication des circuits. Des résists susceptibles à l'amplification chimique ont déjà été rapportés dans la littérature (51). Le principe de l'amplification chimique consiste en rendre la transformation (la dégradation ou la réticulation) du polymère resist en réaction en chaîne. Ces réactions en chaîne peuvent être créées par la propagation d'espèces comme des radicaux, des carbocations ou des carbanions. Les radicaux sont très susceptibles aux réactions de recombinaison menant à la réticulation, tandis que les ions peuvent être considérés très efficaces dans une amplification chimique. Le système qui contient un polymère avec un groupe époxy-, est susceptible à l'amplification chimique par ouverture du cycle en présence d'un ion négatif(52). Un système similaire, très sensible à la lumière UV a été rapporté par Dubois et coll(49).

Le résist a été sensibilisé aux radiations UV par l'addition de sels d'onium, capables de libérer un acide de Brønsted lors de l'irradiation, qui initie l'ouverture du cycle. Crivello et coll.(53) rapportent l'utilisation des sels d'onium comme photoinitiateurs dans la polymérisation cationique. L'ionisation photochimique des sels d'onium les rend applicables au processus d'amplification chimique. En général, les sels de triarylsulfonium absorbent fortement la lumière UV à des courtes longueurs d'onde (à moins de 270 nm). La substitution sur les groupes aryles rend possible l'utilisation de ces sels dans l'UV moyen et proche. L'irradiation d'un sel d'onium avec de la lumière UV, détermine la libération des protons réactifs, non-solvatés, lesquels peuvent catalyser

la décomposition ou la polymérisation d'un resist. Ces protons amorcent efficacement la polymérisation cationique. Le schéma 16 montre la décomposition photochimique de l'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium.

La polyphthalaldéhyde^(54,55) et les polycarbonates⁽⁵⁶⁾ représentent d'autres exemples d'amplification chimique catalysée par des sels d'onium. Les polycarbonates se décomposent à des températures relativement basses en présence des acides de Brønsted libérés par les sels d'onium lors de l'irradiation avec de la lumière UV. Le schéma 17 illustre la dépolymérisation d'un polycarbonate, en présence de $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$.

Schéma 16

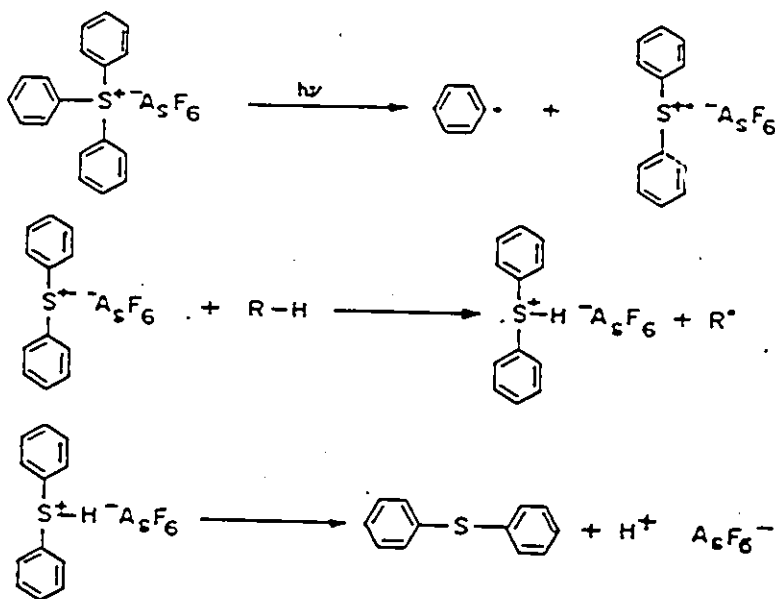
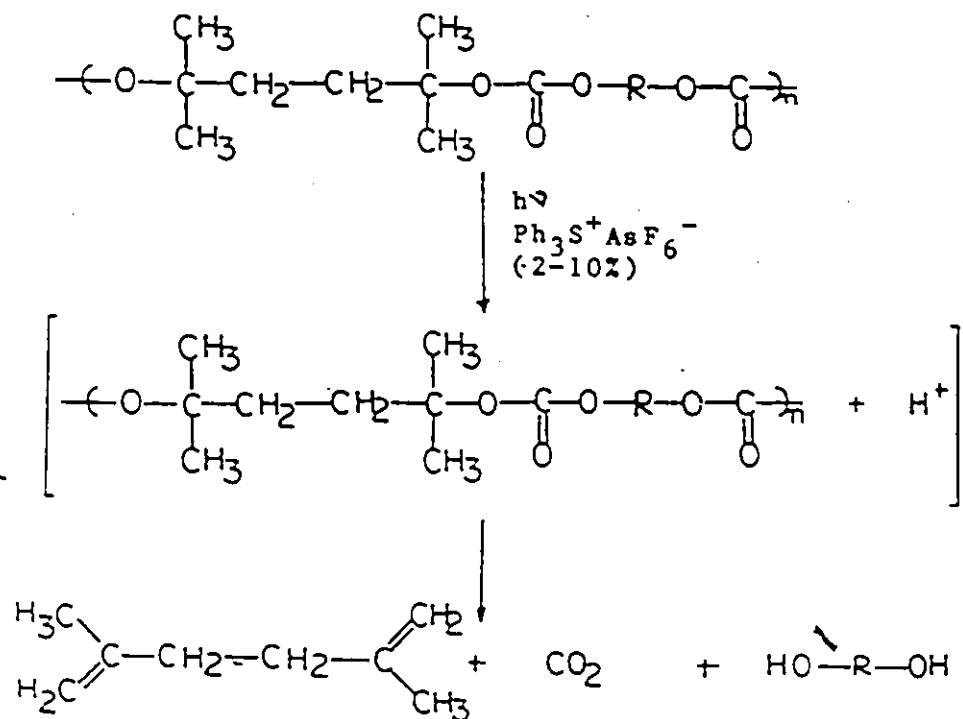


Schéma 17



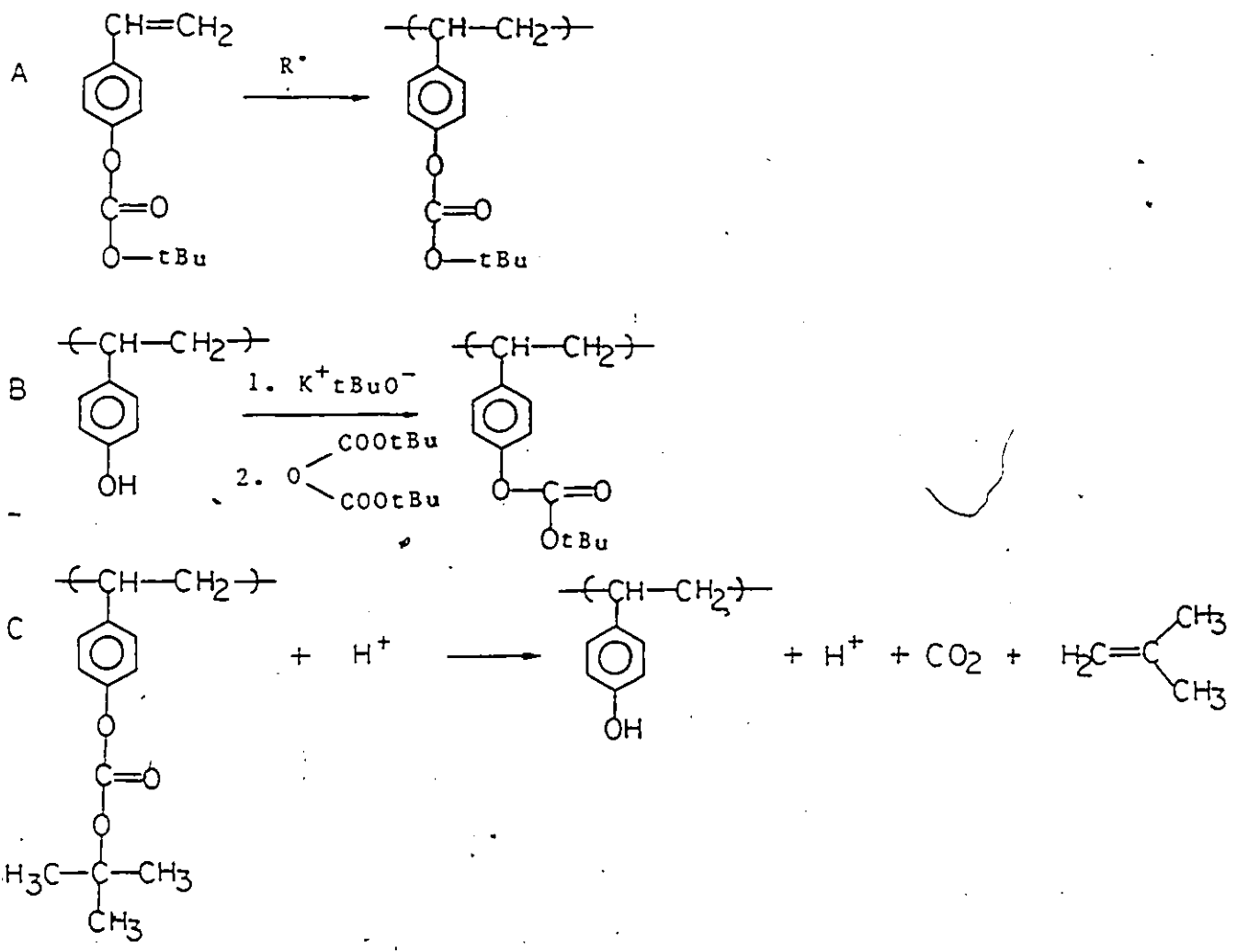
L'emploi des sels d'onium comme catalyseurs photochimiquement actifs, dans la dégradation thermique de polymères a permis le développement à sec du système resist en évitant le gonflement non-désiré qui entraîne une diminution du contraste lors de la révélation avec différents solvants.

Le développement à sec a été rapporté pour une série de matériaux polymériques définis comme resists: poly(oléfine sulfones)⁽⁵⁷⁾ ou polyméthacrylonitrile⁽⁵⁸⁾. Le poly(p-t-butoxycarbonyloxystyrène), PBOCST, se dégrade par l'amplification chimique, le mécanisme étant tout à fait différent de celui de PPA, ou du polycarbonate présenté sur le schéma 17. Le polymère PBOCST peut être préparé par amorçage radicalaire⁽⁵⁹⁾, ou par

modification de la chaîne latérale du polymère vinylique (schéma 18A et B).

Une quantité de 2-20% de sels d'onium ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$) décompose le PBOCST à 100°C après l'irradiation UV et chauffage pour quelques secondes^(60,61). La chaîne latérale est complètement débloquée, les produits de la décomposition thermique catalysée de la fonction carbonate étant: le poly(p-hydroxystyrène), le méthyl-2-propène et le CO_2 (schéma 18C). En l'absence de sels d'onium les groupements t-BOC se décomposent thermiquement à 200°C .

Schéma 18

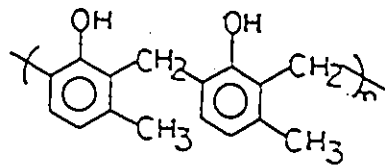


Le poly(p-hydroxystyrène) est très polaire, soluble dans des solvants polaires, comme des alcools, des bases et solutions aqueuses de bases. Par contre, le PBOCST est non-polaire et soluble dans plusieurs solvants non-polaires. Il peut être utilisé comme resist positif si le révélateur est une solution basique, ou comme resist négatif pour un révélateur qui est un bon solvant du polymère de départ, le PBOCST. Ce type de resist offre la possibilité de choix entre images positives ou négatives de haute qualité selon la nature du révélateur.

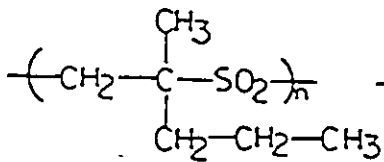
Une autre approche pour la préparation des resists a été rapportée par Bowden et coll.^(62,63), pour un système composé. Il propose un système resist formé de deux polymères: le novolaque, qui forme la résine de base et une poly(oléfine sulfone) dissoute dans la solution de novolaque, qui représente l'espèce photodécomposable. Le novolaque est soluble dans une solution aqueuse basique, mais la vitesse de dissolution est limitée par la présence de la poly(oléfine sulfone). Bowden a choisi comme inhibiteur de dissolution, le poly(méthyl-2-pentèn-1 sulfone), PMPS, parce qu'il se dépolymérise lors de l'irradiation en composants gazeux, libérant le film de novolaque qui devient soluble dans une solution basique. La sensibilité de ce resist est assez bonne, car la polysulfone se dégrade facilement. Il a une résistance excellente au plasma, caractéristique au novolaque. Le principe de ce resist est montré sur la figure 2.

Ce système a présenté un intérêt considérable inspirant d'autres resists composés, par exemple, Willson et coll.⁽⁶⁴⁾ de IBM, ont modifié la structure de PMPS par l'incorporation de 20-80 ml% de 2-éthoxyéthyl-méthyléther pour améliorer sa compatibilité avec le novolaque.

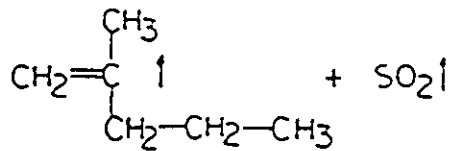
Le progrès du domaine de la microélectronique est le résultat du synergisme entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée.



RESINE NOVO LAQUE
SOLUBLE DANS BASE



POLY(METHYL-2-PENTEN-1 SULFONE)
INSOLUBLE DANS BASE (INHIBITEUR)



PRODUITS GAZEUX



EXPOSE



DEVELOPPE



Figure 2. La représentation schématique du processus photolithographique du resist novolaque-PMPS

I. 4. Objectifs de notre travail

Dans cette présentation des travaux effectués dans le domaine des polyesters, surtout leur synthèse et leurs décompositions thermique et acidolytique, nous avons noté la grande influence de la structure des polyesters sur la méthode de synthèse et sur leur dépolymérisation.

La synthèse des polyesters des alcools aliphatiques secondaires et tertiaires n'est pas beaucoup rapportée. Dans ce travail, nous avons tenté de combler cette lacune. Nous avons abordé le problème sous deux aspects:

a) - la synthèse des polyesters secondaires et tertiaires de structure surtout allylique et benzylique. Pour cela, nous avons d'abord préparé des composés modèles: monoesters (monoacides et monoalcools), diesters (monoacides et diols ou diacides et monoalcools). Ensuite, les monomères bifonctionnels de structure similaire aux composés modèles ont été polymérisés dans des conditions de condensation souvent identiques à celles des composés modèles. La réaction de polycondensation étant une réaction lente, le temps de polymérisation, pour plusieurs polyesters a été de 5-7 jours. La synthèse de ces polymères nous a permis de voir à quel point la structure des monomères influence la réaction d'estérification. Les monomères choisis: des diacides aromatiques et diols secondaires et tertiaires allyliques et benzyliques, ont requis l'utilisation de températures de réaction relativement basses. Le choix des monomères a été fait en fonction des propriétés recherchées de ces polyesters, pour être appliqués à la préparation des couches minces pour le domaine de la microélectronique.

b) - la décomposition thermique et acidolytique des polyesters préparés. Nous avons étudié la décomposition thermique sans et avec catalyseur, de

quelques polyesters de structure allylique et benzylique. L'acidolyse en solution et à sec nous a montré une dégradation rapide de la chaîne principale des polyesters par la rupture de la liaison C-O.

Les résultats des travaux que nous avons effectués sont décrits dans les chapitres qui suivent:

-dans le chapitre II nous décrivons la préparation des composés modèles pour la synthèse des polyesters (la synthèse des polyisophtalates et polytéréphtalates de diols secondaires et tertiaires allyliques et benzyliques), la structure et les propriétés physiques des polymères obtenus, l'étude de leurs décompositions thermique et acidolytique et finalement les images obtenues avec un de ces polyesters, utilisé comme photoresist positif.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la préparation de polyesters d'hydroxyacides et leurs propriétés physiques. La décomposition thermique et acidolytique de ces polyesters conduit à des monomères vinyliques susceptibles à une polymérisation ultérieure. Cette transformation intéressante au cours de laquelle un polyester est transformé en polymère vinylique n'a pas été rapportée précédemment.

Au chapitre IV nous parlons de la préparation des polymères à réticulation thermodégradable à partir de diesters de structure allylique et benzylique. La décomposition thermique et acidolytique de la portion réticulée de ces polymères a été faite dans des conditions similaires à celles établies dans le chapitre II.

L'étude de la décomposition thermique des polyesters présentés aux chapitres II, III et IV est faite par l'analyse thermogravimétrique et par la technique de la spectrométrie de masse, chromatographie en phase gazeuse

(SM-CPG). Les produits obtenus par la pyrolyse des polyesters à des températures établies lors de l'analyse thermogravimétrique, sont analysés par la SM-CPG.

La dégradation thermique des polyesters étudiés par l'amplification chimique a été suivie par la spectroscopie d'infra-rouge (IR). Les résultats obtenus sont comparables aux propriétés d'autres polymères de structure et comportement général connu, les polycarbonates.

CHAPITRE II

POLYESTERS DERIVÉS DE L'ACIDE ISOPHTALIQUE ET TEREPHTALIQUE. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS

II. 1. Synthèse des composés modèles

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, le premier objectif de notre travail était de préparer des polyesters possédant une certaine labilité thermique et/ou catalytique à des températures peu élevées.

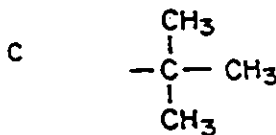
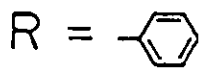
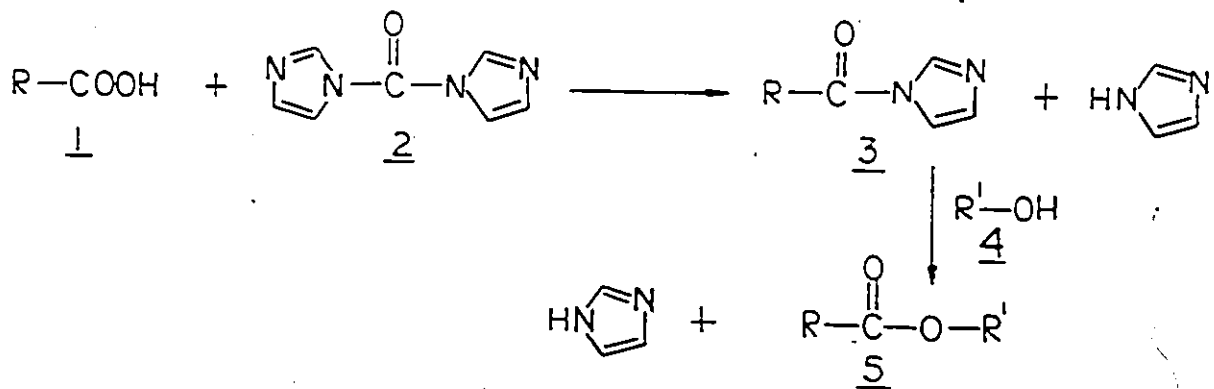
Nous avons choisi de faire cette étude, dans un premier temps, avec des composés modèles. Ces composés modèles ont été faits seulement à partir d'acides aromatiques. Comme synthèses nous avons abordé la méthode d'estérification décrite par Staab⁽⁶⁵⁾. La synthèse des petites molécules similaires aux polyesters envisagés, a été faite pour établir les conditions propices d'une meilleure réaction d'estérification. Ces composés modèles nous ont permis d'observer la corrélation entre la structure de l'ester et sa facilité de décomposition thermique ou catalysée par addition d'un acide fort. Ces esters modèles ont été synthétisés directement à partir des acides en présence de carbonyl-1,1'-diimidazole et des alcools correspondants.

Le carbonyl-1,1'-diimidazole peut être obtenu avec un rendement quantitatif par une des méthodes décrites dans la littérature^(66,67,68). Dans une première étape l'acide réagit avec le carbonyl-1,1'-diimidazole pour former l'acyl-imidazole correspondant, lequel réagit avec l'alcool en présence d'une quantité catalytique de sodium. Le solvant le plus souvent utilisé a été le THF fraîchement distillé. Les deux réactions consécutives

ont été faites dans le même ballon sous atmosphère d'azote. Les schéma 1, 2 et 3 représentent la synthèse de trois types d'esters modèles préparés. La réaction de formation de l'acyl-imidazole intermédiaire est considérée terminée quand le dégagement de dioxyde de carbone cesse de se produire. A ce moment, une solution d'alcool dans le THF est ajoutée en présence d'une quantité catalytique de sodium. Les conditions de réaction et les rendements obtenus sont donnés dans le tableau 1.

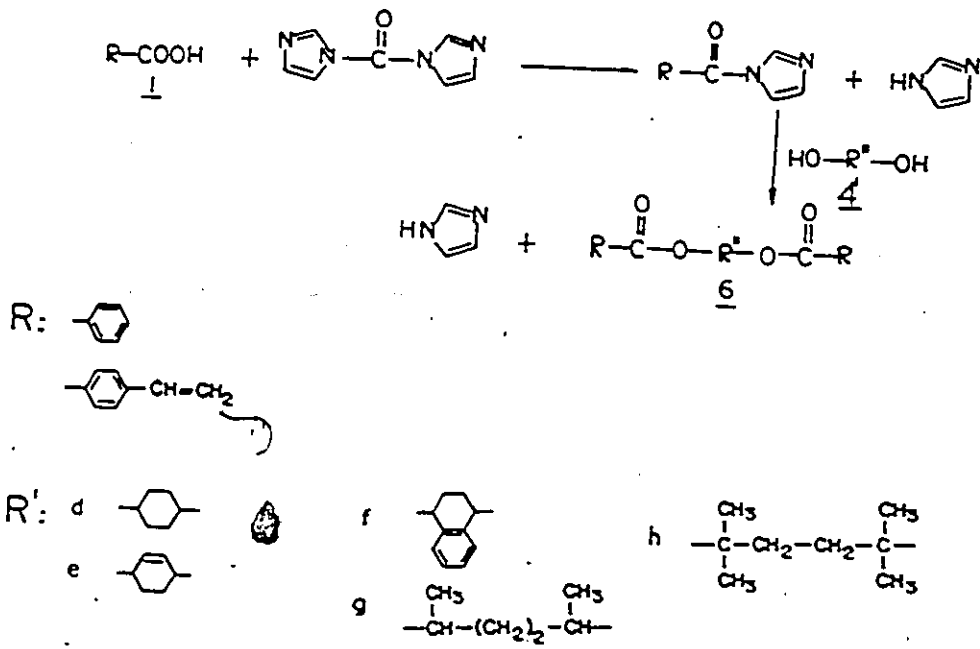
La synthèse des composés modèles obtenus par la réaction des monoacides avec des monoalcools est présentée sur le schéma suivant:

Schéma 1



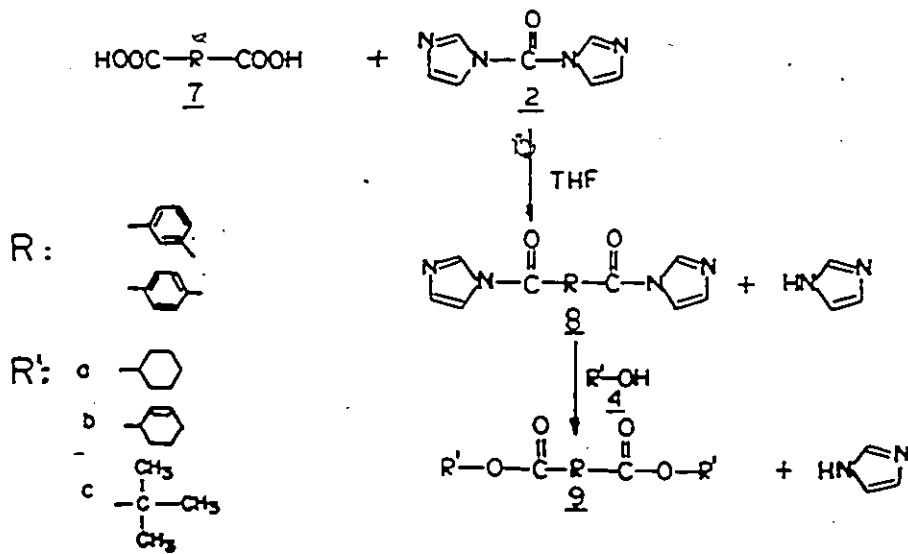
L'estérification de diols par des monoacides est illustrée par le schéma 2.

Schéma 2



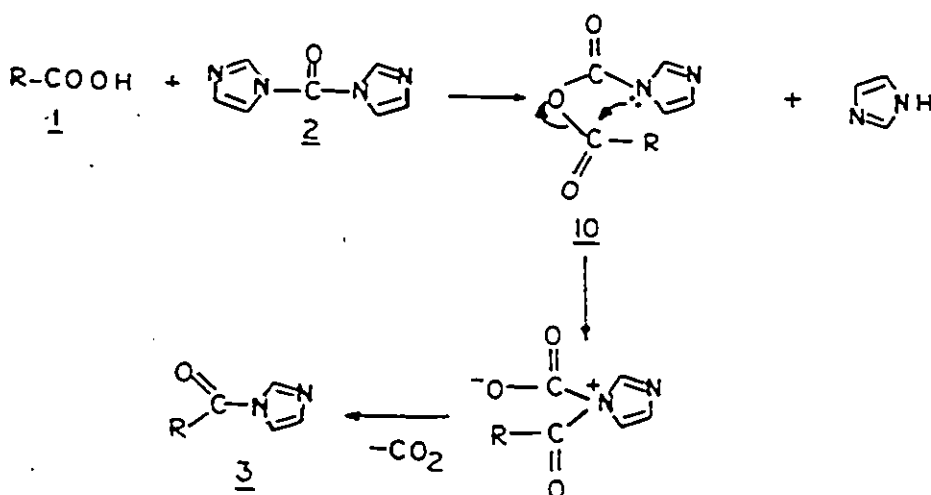
Et finalement, le schéma 3 présente l'estérification de diacides.

Schéma 3



Les imidazolures formés dans l'étape intermédiaire peuvent être préparés avec un rendement quantitatif. Le mécanisme de formation de l'acyl-imidazole a été établi et confirmé par le travail de Staab⁽⁶⁵⁾, comme le représente le schéma suivant:

Schéma 4



L'attaque nucléophile du doublet d'électrons de l'azote, sur le carbone du carbonyle favorise l'élimination de CO_2 . Les études faites avec l'imidazole- ^{14}C ont confirmé le mécanisme proposé, en excluant la possibilité d'une autre réaction du composé 10. Les réactions des acyl-imidazoles formés selon les schéma 1-3, ont donné les composés modèles désirés avec des rendements bons et même excellents (tableaux 1 et 2). Cette méthode de synthèse est supérieure aux méthodes conventionnelles par les conditions de réaction généralement faciles (température de réaction

inférieure à 100°C, temps de réaction relativement court, pression atmosphérique, sous azote ou argon, etc.). Le solvant utilisé dans la réaction est le dichlorométhane ou le THF selon la solubilité de l'acide impliqué dans la réaction.

Certaines réactions se sont avérées très lentes, même en présence d'une quantité catalytique de sodium. La réaction d'estérification de l'hexan-2,5-diol avec l'acide benzoïque a été suivie à 42°C pendant 5 jours. La disparition complète du benzoyl-imidazole a été confirmée par la chromatographie en couche mince. Le produit pur a été obtenu avec un rendement de 81%. La durée de la réaction d'estérification varie selon la structure de l'acide et/ou de l'alcool. Les réactifs bifonctionnels ont exigé un temps de réaction plus long mais les rendements restent encore assez élevés. La situation devient plus compliquée pour la réaction d'estérification de diacides surtout pour l'acide isophtalique. Il convient de noter que les acyl-diimidazoles sont en général peu solubles et qu'il faut donc augmenter la température de réaction. L'isophtaloyl-diimidazole réagit bien avec des alcools qui n'impliquent pas d'encombrement stérique lors de la réaction d'alcoolyse, par exemple, avec le cyclohexanol ou le cyclohexenol. Dans le cas du t-butanol, la disparition de l'acyl-diimidazole a nécessité un temps de réaction assez long à la température de reflux du THF et le rendement du produit isolé a été plus faible. Après 5 jours de réaction, le mélange réactionnel contenait encore une quantité appréciable d'isophtaloyl-diimidazole mais plus de t-butanol. La réaction a été suivie par la chromatographie en couche mince. Une réaction encore plus difficile a été observée dans le cas du diol, diméthyl-2,5-hexanediol-2,5. Le composé majoritaire du mélange réactionnel après 24 heures de réaction à la température de reflux

du tétrahydrofuranne, était l'intermédiaire, l'isophtaloyl-diimidazole.

Le benzoate de t-butyle a aussi été préparé en présence de N,N'-diméthyl-4-aminopyridine, comme catalyseur (à la place du sodium). Après 3 jours de réaction, on a isolé le benzoate de t-butyle avec un rendement proche de celui obtenu pour le même composé, dans la réaction précédente. Le mélange réactionnel contenait toujours du benzoylimidazole. Les esters isolés ont été purifiés par recristallisation ou par chromatographie. Des analyses spectrales complètes sont rapportées dans la partie expérimentale. Les tableaux 1 et 2 montrent les composés modèles préparés et les conditions de réaction utilisées pour chaque type d'ester.

Tableau 1. Synthèse de composés modèles : esters de l'acide benzoïque avec de monoalcools et diols

Acide	Alcool	Conditions de réaction			Rendement z
		Tempér. °C	Solv.	Temps h	
Acide benzoïque	a	22 - 24	THF	24	95
-, -	b	22 - 24	THF	20	92
-, -	c	65	THF	72	71
-, -	d	65	THF	35	91
-, -	e	65	THF	35	93
-, -	f	65	THF	24	78
-, -	g	42	CH ₂ Cl ₂	120	81
-, -	h	65	THF	24	10

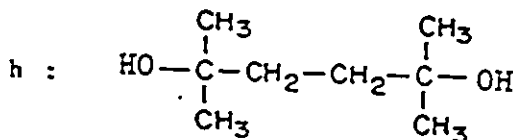
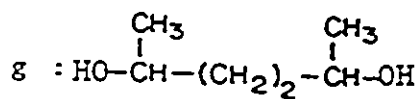
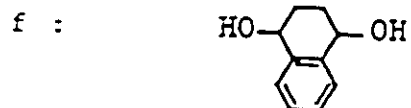
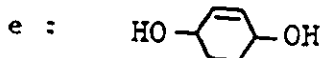
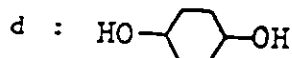
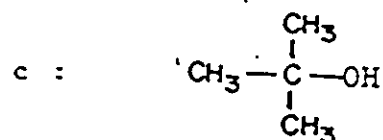
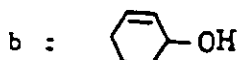
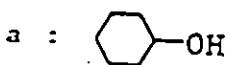
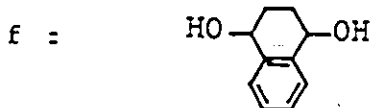
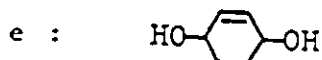
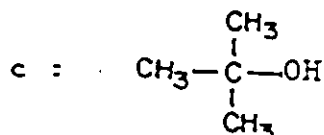


Tableau 2. Synthèse de composés modèles : esters de l'acide isophtalique et de monoalcools, 9, et de l'acide p-vinylbenzoïque et de diols, 6'.

Acide	Alcool	Conditions de réaction			Rendement %
		Tempér. °C	Solv.	Temps. h	
Acide isophtalique	a	65	THF	30	80
	b	65	THF	16	75
	-,-	65	THF	48	15
Acide p-vinylbenzoïque	e*	24	THF	72	78
	f	65	THF	24	66
	-,-	f*	24	CH ₂ Cl ₂	96



* - les esters 6'e et 6'f ont été obtenus par la réaction de l'acide p-vinylbenzoïque avec les dibromures respectifs :

- dibromo-1,4-cyclohexène-2 (e*) et

- dibromo-1,4-tétrahydronaphtalène (f*). Les réactions ont été faites par transfert de phase liquide-solide en utilisant comme catalyseur l'éther 18-couronne-6 en présence de K₂CO₃ anhydre, sous atmosphère inerte d'azote.

Tableau 3. Propriétés spectroscopiques, A.E., et p.f. des composés modèles

Composés modèle	IR (cm ⁻¹)	RMN- ¹ H ppm dans CDCl ₃	S((m,e) (IE ou IC)	A.E.		p.f. °C
				Calculé C % H %	Trouvé C % H %	
<u>5a</u>	3063, 2939 2859, 1718 1603, 1584 1450, 1268 1113, 709	8,20(d, 2H) 7,52(m, 1H) 7,42(t, 2H) 5,20(m, 1H) 1,80, 1,68 (2m, 10H)	204(M ⁺) 122(C ₆ H ₅ -COOH) 105(C ₆ H ₅ CO) 77, 67, 55, 39	76,44 7,89	76,69 7,64	liq.
<u>5b</u>	3032, 2941 2884, 1716 1602, 1451 1274, 1113, 710, 664	7,90(m, 2H) 7,30(m, 1H) 6,90(m, 2H) 5,80(m, 2H) 5,32(m, 1H) 2,20-1,62 (m, 6H)	202(M ⁺) 122(C ₆ H ₅ -COOH) 105, 99, 80, 77, 55, 39	-	-	liq.
<u>5c</u>	2980, 2932 1711, 1602 1450, 1369 1294, 1167 1117, 848	8,08(m, 2H) 7,54(m, 1H) 7,46(t, 2H) 1,54(s, 9H)	179(M ⁺), 137(M ⁺ +1-CH ₃ CH=CH ₂) 105	-	-	liq.
<u>6d</u>	2947, 1715 1602, 1450 1276, 1113 712	8,02(m, 4H) 7,57(m, 2H) 7,45(t, 4H) 5,14(s, 2H) 2,18(m, 4H)	325(M ⁺ +1) 221(M ⁺ +1-C ₆ H ₅ CO) 203(M ⁺ +1-123) 123, 105	74,06 6,21	73,85 6,12	112- 113
<u>6e</u>	2948, 1716 1602, 1451 1315, 1267 1069, 836 710	8,02(d, 4H), 7,54(m, 2H) 7,43(t, 4H) 6,08(s, 2H) 5,56(d, 2H) 2,34; 2,10 1,94(m, t, m 4H)	201(M ⁺ +1-C ₆ H ₅ COOH) 123, 121, 105	74,52 5,63	74,33 5,64	liq.
<u>6f</u>	3090, 2950 2877, 1716 1601, 1450	8,00-7,80 (m, 4H), 7,45-7,05	251(M ⁺ +1-128) 128(C ₁₀ H ₈) 123, 105	77,40 5,41	76,92 5,44	185- 186

	1316, 1260	(m, 10H)					
	1063 928	6,20(m, 2H)					
	760, 704	2,70-1,40 (m, 4H)					
<u>6g</u>	2979, 2931	8,02(d, 4H)	327(M ⁺ +1)	73,60	73,66	11q.	
	1711, 1602	7,52(m, 2H)	223(327-C ₆ H ₅ CO)	6,69	6,79		
	1589, 1451	7,42(τ, 4H)	205(M ⁺ -123)				
	1275, 923	5,18(m, 2H)	173, 123, 105				
	711	1,78(m, 4H)					
		1,34(d, 6H)					
<u>7a</u>	2936, 2858	8,75(s, 1H)	249(M ⁺ +1-C ₆ H ₁₀)	72,70	72,42	11q.	
	1719, 1609	8,20(2d, 2H)	167(249-C ₆ H ₁₀)	7,93	8,13		
	1449, 1300	7,52(m, 1H)	149, 82, 79				
	1243, 1013	5,20(m, 2H)					
	732	1,52(m, 20H)					
<u>7b</u>	3032, 2985	8,72(m, 1H)	326(M ⁺)	73,60	73,79	11q.	
	1715, 1607	8,25(2d, 2H)	251(M ⁺ +1-C ₆ H ₈)	6,79	6,92		
	1435, 1293	7,30(τ, 1H),	167, 149				
	1233, 913	5,85(m, 4H)					
	729	5,50(m, 2H), 2,25-1,50 (m, 12H)					
<u>7c</u>	3140, 3015	8,70(m, 1H)	-	-	-	11q.	
	2931, 2900	8,20(2d, 2H)					
	1716, 1605	7,20(m, 1H)					
	1370, 1258	1,70(s, 1, 18H)					
	1064, 739						
<u>7'e</u>	2946, 2874	7,98(d, 4H)	227(M ⁺ +1-148)	76,99	76,81	124-	
	1708, 1607	7,46(d, 4H)	149, 131(149-H ₂ O)	5,92	5,83	125	
	1405, 1267	6,86(2d, 2H)	105(131-C ₂ H ₂)				
	1107, 1013	6,75(d, 2H)					
	854, 782	6,39(d, 2H)					
	715	6,20(s1, 2H)					
		6,08(s, 2H)					
		2,32(m, 2H)					
		1,92(m, 2H)					
<u>6'f</u>	3066, 2950	8,15(d, 4H)	M ⁺ -faible	79,23	79,37	147-	
	2879, 1708	7,40(m, 8H)	149, 131(149-H ₂ O)	5,70	5,76	149	
	1607, 1402	7,05-6,50	129(C ₁₀ H ₈ +1)				
	1318, 1266	(4s, 2H),	127, 104				
	1177, 1098	6,20(m, 2H)					
		5,40-5,85 (2d, 4H)					
		2,68-1,88(m, 4H)					

II.2. Synthèse de polyesters de l'acide isophtalique

A la suite des résultats obtenus avec les composés modèles nous avons choisi les mêmes conditions de polymérisation pour toutes les réactions de polyestérification de l'acide isophtalique. La synthèse des esters allyliques et benzyliques que nous présentons n'est pas rapportée dans la littérature. Nous avons synthétisé aussi d'autres poly(isophtalates) non-allyliques et non-benzyliques pour vérifier la validité du concept de la labilité thermique et de la méthode de synthèse utilisée.

En 1957, Staab⁽⁶⁹⁾ rapportait la possibilité de préparer des polyesters de l'acide téréphtalique et de diols primaires (hexan-1,6-diol et glycol) par l'intermédiaire de l'acyl-imidazole chauffés en présence du diol, à une température supérieure à 140°C. Le téréphtaloyl-diimidazole étant obtenu par la réaction entre le chlorure de téréphtaloyle et l'imidazole des problèmes de solubilité ont été rencontrés lors de la séparation du sel d'imidazolium (schéma 5, méthode A). Cette difficulté a pu être surmontée en préparant l'intermédiaire par la réaction directe du diacide avec le carbonyl-1,1'-diimidazole et ensuite avec le diol, démarche similaire à la préparation des esters modèles (schéma 5, méthode B).

Plus récemment, un groupe de recherche japonais⁽⁷⁰⁾ rapportait une amélioration de la méthode d'estérification développée par Staab⁽⁶⁵⁾, en faisant la réaction d'alcoolyse en présence d'une quantité équivalente de CH_3I , méthode que nous avons appliquée pour la synthèse de poly(isophtalates) des diols dont le site réactionnel est affecté par effets stériques (schéma 5, méthode B). La réaction du composé 12 avec les diols respectifs, a été faite aussi en absence de catalyseur, mais la réaction s'est avérée très lente. Une quantité catalytique de sodium, qui forme l'alcoolate de Na, accélère remarquablement la synthèse de l'ester même à la température ambiante. L'effet catalytique du sodium s'explique par la formation d'une quantité catalytique d'alcoolate de sodium, un nucléophile fort qui réagit rapidement avec l'acyl-diimidazole, en formant l'ester. Le schéma 6 présente l'état de transition possible de la réaction de l'intermédiaire, l'acyl-diimidazole, avec le diol. L'imidazolure de sodium réagit avec le diol par une réaction d'équilibre. Les constantes d'acidité des diols et de l'imidazole sont proches ($\text{pK}_a = 16,5$ pour les diols et $14,5$ pour l'imidazole) donc la basicité de deux espèces est similaire. L'iodure de méthyle catalyse la réaction d'estérification par une attaque électrophile sur l'autre atome d'azote de l'imidazole en facilitant la rupture de la liaison C - N.

Le mécanisme supposé de cette réaction est montré dans le schéma 7. Cette réaction a donné des résultats meilleurs pour la synthèse du composé 13e, qui est un oligomère de masse moléculaire supérieure à celui obtenu en présence de Na comme catalyseur.

Schéma 6

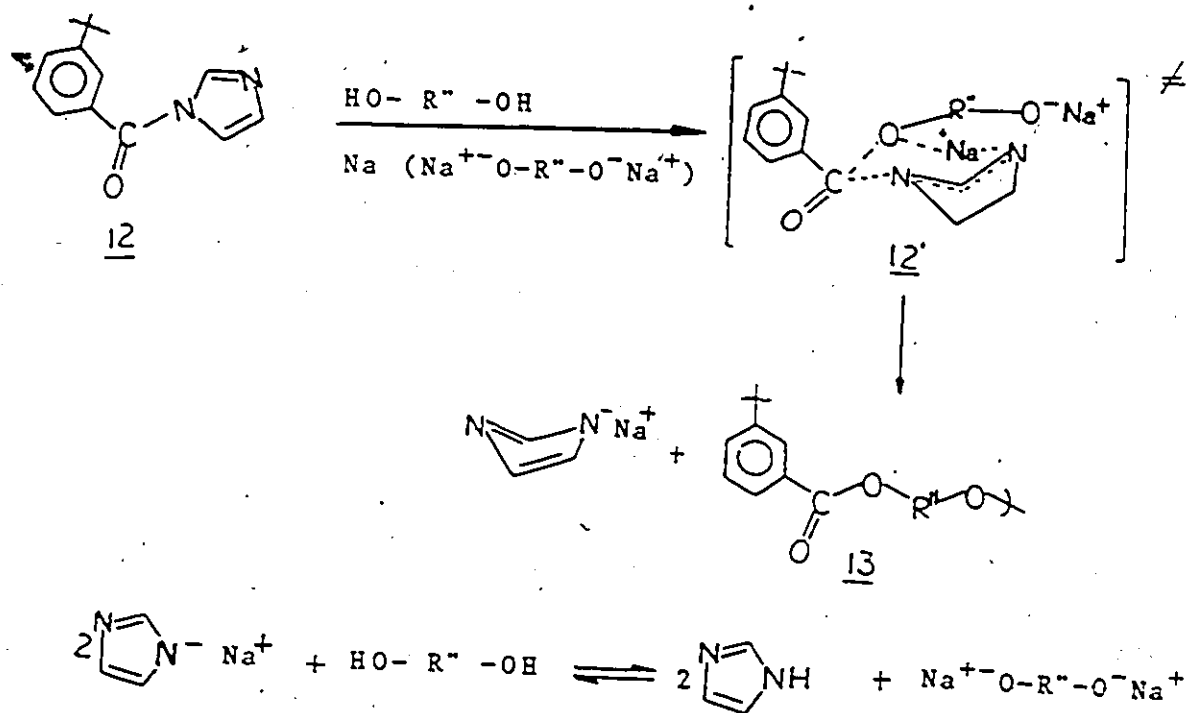
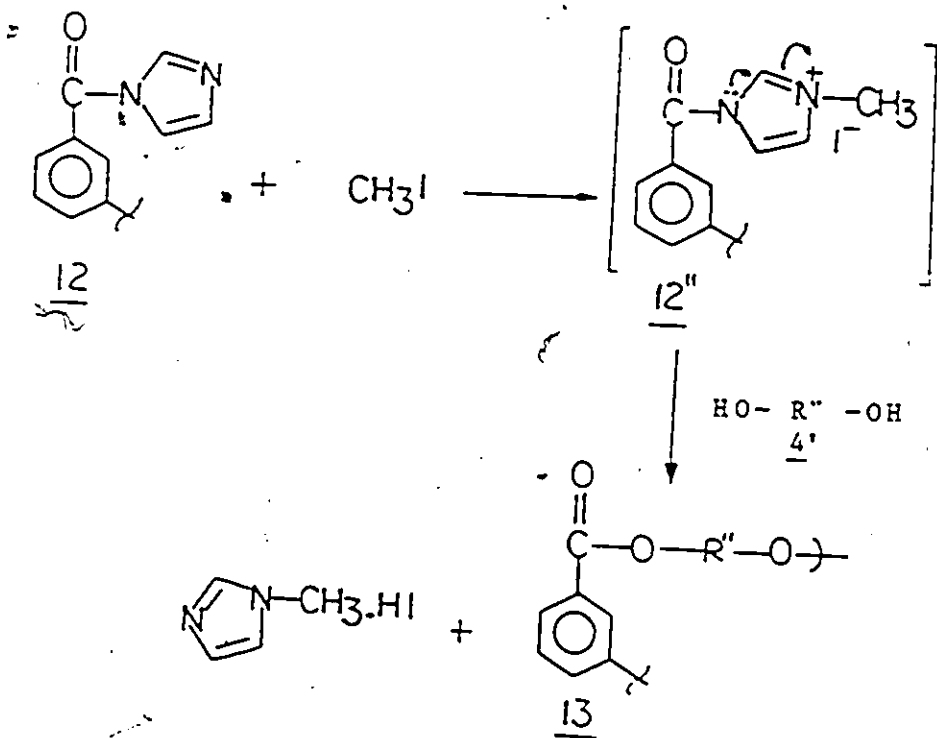
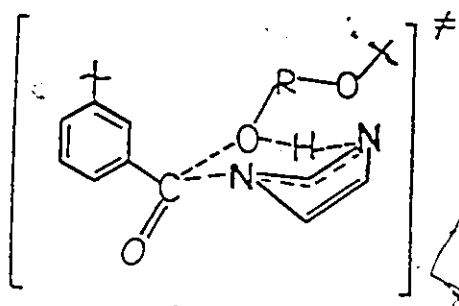


Schéma 7



Les polymères 13(a, b, d et f) ont aussi été obtenus par la polycondensation de l'isophtaloyl-1,1'-diimidazole avec les diols respectifs en l'absence de catalyseur et de solvant, simplement par chauffage du mélange réactionnel à des températures supérieures à 100°C. La formation de l'ester peut être expliquée par un mécanisme concerté cyclique (schéma 8) qui entraîne la rupture de la liaison C-N avec la formation de C-O, en libérant l'imidazole.

Schéma 8



Les énergies des liaisons impliquées dans cette transformation:

liaison	énergie (kcal/mol)
C - N	69
C - O	84
N - H	103
H - O	102,

supportent la libération de l'imidazole, la charge négative de l'azote étant distribuée sur deux atomes. Cet état de transition est susceptible aux effets stériques apportés par la molécule de diol qui possèdent un méthyle en α du groupement OH.

Les études théoriques de Lehn et coll.(71) ont clairement montré qu'à l'état de transition, l'angle des liaisons Nu-C=O ($\bar{O}-C=O$ pour le cas présent) pendant l'attaque d'un nucléophile sur le groupement carbonyle,

est supérieur à 90° , probablement d'une valeur comprise entre 110° et 120° . La présence d'un catalyseur (le Na ou le CH_3I) s'impose pour abaisser l'énergie de l'état de transition et permettre la réaction de polymérisation ou de formation des oligomères. Le spectre IR de ces oligomères présente une bande du groupe OH assez forte, mais aussi des bandes de C=O et C-O-C d'une grande intensité.

Les diols 4'c et 4'g réagissent plus facilement que 4'e même si le site réactionnel présente le même encombrement stérique que les précédents. Les effets électroniques dus à la liaison triple ou à la position benzylique favorisent l'état de transition de la réaction de polycondensation; en conséquence, il y a formation d'un polymère ou oligomère, la bande de O-H observée dans le spectre IR étant négligeable. En ce qui concerne les diols 4'h et 4'i les facteurs stériques sont plus importants et la réaction de polycondensation n'a pas lieu. Le tableau 4 présente les conditions de réaction et le rendement des polycondensations faites sans solvant ni catalyseur.

Tableau 4. Préparation des polyesters par la polycondensation de 12 avec les diols 4'a-f, 4'h et 4'i, sans solvant ni catalyseur

Polymère <u>13</u>	Diol <u>4'</u>	Temps de réac. h	Tempér. de réac. °C	Rend. %	Viscosité dl/g, [η]	DP de RMN- ¹ H
a	a	4	140	46	0,22	c)
b	b	4	140	50	0,12	c)
c	c	6	140	86 ^{a)}	-	13
d	d	6	140	41	0,63	c)
e	e	4	180	13	-	22
f	f	4	180	69 ^{b)}	0,25	c)
h	h	6	180	trimère	-	3
i	i	6	180	dimère	-	2

a) -produit précipité dans l'éther de pétrole d'une solution concentrée de THF; les autres polymères ont été précipités d'une solution concentrée de dichlorométhane dans le méthanol. Les rendements rapportés ont été obtenus après la deuxième précipitation.

b) -ce polymère n'est pas soluble dans le THF ni le CH₂Cl₂. Il a été précipité de chloroforme dans le méthanol.

c) -les extrémités de la chaîne polymérique ne sont pas visibles dans le spectre RMN-¹H.

Des rendements meilleurs ont été obtenus quand la polycondensation a été faite en présence d'un solvant et de sodium utilisé comme catalyseur. Le tableau 5 montre ces résultats.

Tableau 5. Préparation des polyesters par polycondensation des diacides avec les diols 4'a-i, par l'intermédiaire du composé 12, en présence de solvant et catalyseur

Polymère <u>13</u>	Conditions de réaction Tempér. °C	Solv.	Temps jours	Rendement %	Tg °C	DP de RMN- ¹ H
a	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	5	88	116	31
b	65	THF	5	74	118	a)
c	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	4	53	63	16
d	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	0,3	60	107	10
e	65	THF	5	50	-	7
f	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	3	93	81	23
g	65	THF	6	78	-	8
h	65	THF	5	13	-	3
i	65	THF	5	(dimère)	-	2

a) l'extrémité de la chaîne est non-visible dans le spectre RMN-¹H)

(l'identification des polymères 13a-i est présentée à la page 46)

Les polyesters obtenus à partir de l'acide isophtalique possèdent une bonne solubilité dans plusieurs solvants (THF, CH₂Cl₂, CHCl₃, ClCH₂CH₂Cl) sauf 13f qui n'est pas soluble dans le THF ni le CH₂Cl₂.

Une partie des composés 13 ont été préparées aussi par polycondensation de diesters activés de l'acide isophtalique [par exemple, l'isophtalate de di(4-nitrophényle)] avec les diols correspondants, sous des conditions de transfert de phase solide-liquide en présence de K₂CO₃/18-Cr-6, dans le THF ou le 1,2-dichloroéthane au reflux (schéma 9).

Les rendements obtenus ont été beaucoup plus faibles que ceux rapportés dans le tableau précédent. Les résultats de ces polycondensations sont montrés dans le tableau 6.

Les polymères 13a et 13b ont également été synthétisés avec de bons rendements sous conditions de transfert de phase par condensation de l'acide isophtalique et les dibromures respectifs, en présence de $K_2CO_3/18-Cr-6$, dans le CH_2Cl_2 sec ou le THF sec à reflux (schéma 10). Les conditions de ces réactions de polycondensation sont résumées dans le tableau 6. La partie expérimentale présente la procédure en détail.

Tableau 6. Préparation des polyesters sous les conditions de transfert de phase solide-liquide.

Polyester <u>13</u>	Conditions de réaction			Rendem. %	DP de RMN- ¹ H	Mp (10 ³)	Mn (10 ³)	Mp/Mn
	Tempér. °C	Solvant	Temps jours					
a ^{a)}	65	THF	3	84	-b)	12,7	6,4	1,9
b ^{a)}	65	THF	4	60	-b)	7,0	3,6	1,9
d ^{c)}	83	C ₂ H ₄ Cl ₂	2	34	11	-	-	-
d ^{c)}	65	THF	3	24	11	-	-	-
f ^{c)}	65	THF	3	28	25	-d)	-	-

(l'identification des polyesters est à la page 46)

- a) - polyester obtenu par la polycondensation des diacides avec des dibromures,
- b) - non-visible dans le spectre RMN-¹H;
- c) - polyester obtenu par la polycondensation des diesters activés avec des diols;
- d) - polyester non-soluble dans le THF.

Schéma 9

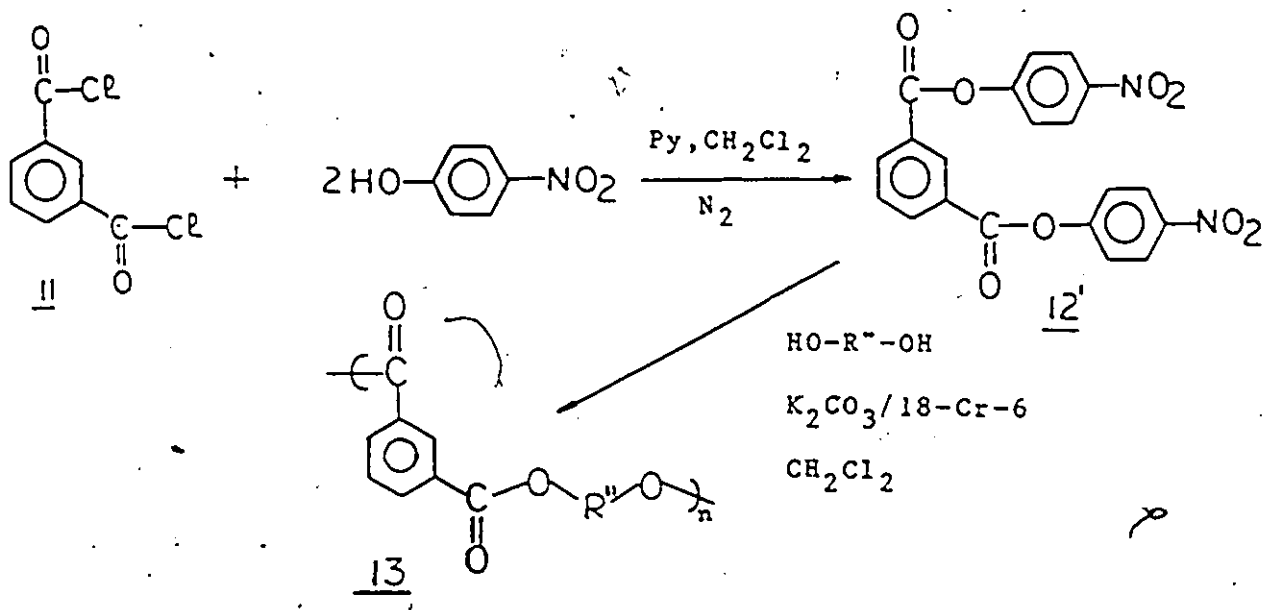
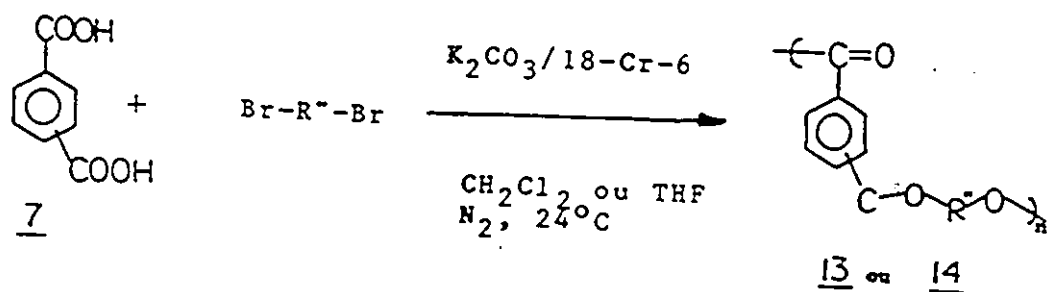


Schéma 10



Les diols impliqués dans ces réactions de polycondensation ont été achetés ou préparés dans notre laboratoire. Le diol 4'a a été synthétisé à partir du cyclohexène qui est transformé en dihydroxy-3,6-cyclohexène-1,

par trois réactions successives ayant un rendement global de 44% (schéma 11)⁽⁷²⁾. Le dibromo-3,6-cyclohexène-1 obtenu dans la première étape de cette synthèse a été utilisé aussi pour la synthèse des polyesters comme l'indique le schéma 10. Le diol 4'b a été préparé par une synthèse similaire à celui de 4'a, à partir du tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène avec un rendement de 40-65%. Ce dibromure est très susceptible à l'aromatisation, il n'est stable ni à la température ambiante, ni à une température plus basse. Il doit être transformé le jour-même de la cristallisation. Le diol 4'g a été obtenu par la réduction du diacétyl-1,4-benzène (schéma 12) et purifié par recristallisation. Les autres diols ont été achetés et utilisés sans aucune purification préalable. Les propriétés des polymères 13 sont montrées dans le tableau suivant:

Tableau 7. Propriétés des polyisophtalates.

Polymère <u>13</u>	TGA °C	M_p (10 ³)	M_n (10 ³)	M_p/M_n	DP de RMN- ¹ H
a	256	7,5	4,3	1,8	31
b	225, 245	5,3	3,3	1,6	—
c	285	-	-	-	16
d	320	2,7	2,0	1,4	10
f	385	insoluble dans THF			23
g	-	-	-	-	8
h	-	-	-	-	3
i	-	-	-	-	2

(l'identification de a-i est à la page 48)

Schéma 11

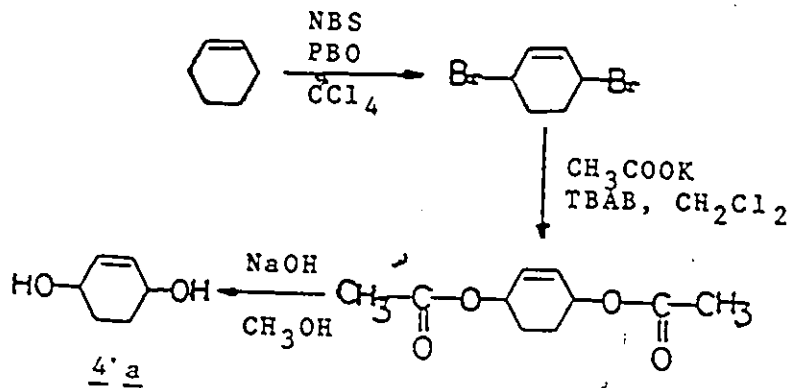
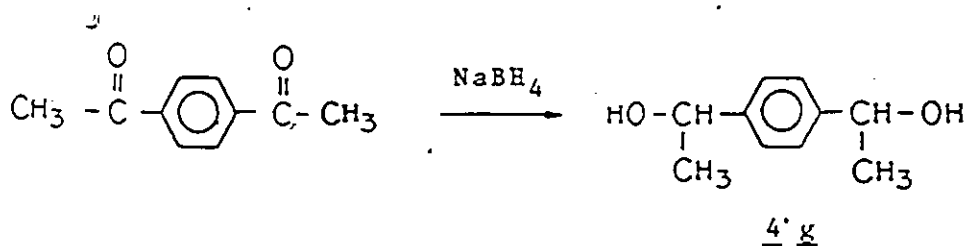


Schéma 12



II. 3. Synthèse des polyesters de l'acide téréphtalique, 14

L'acide téréphtalique réagit avec le carbonyl-1,1'-diimidazole dans les mêmes conditions que l'acide isophtalique. Les dérivés de l'acide téréphtalique sont moins solubles que ceux de l'acide isophtalique. Ainsi, le choix de solvant pour la réaction de polycondensation a été beaucoup plus réduit. Toutes les réactions de polymérisation de l'acide

téréphtalique ont été faites dans le THF à la température de reflux. La plupart des polytéréphtalates sont insolubles dans le THF, le CHCl_3 , le CH_2Cl_2 , l'acétone, etc., ce qui a rendu difficile et même impossible la caractérisation de ces polyesters. Le polyester 14b a été préparé aussi par la polycondensation de l'acide téréphtalique avec le dibromure de tétrahydronaphtalène sous des conditions de transfert de phase solide-liquide (schéma 10).

Dans le tableau 8 on présente les conditions de la réaction de polycondensation de l'acide téréphtalique.

Tableau 8. Conditions de préparation des polyesters 14

Polymère <u>14</u>	Conditions de réaction			Rendement %	Tg °C
	Tempér. °C	Solv.	Temps h		
R = a	65	THF	7	77	-
b	65	THF	5	77	-
b*	65	THF	5	48	-
c	65	THF	3	66	112
d	65	THF	5	73	-
e	65	THF	7	76	65
g	65	THF	5	78	119

*- la polycondensation a été réalisée entre le diacide et le dibromure correspondant (identification de a-g à la page 46).

Les diols 4'e et 4'g ont donné des polyesters de masses moléculaires assez élevées (tableau 9). Dans le cas de l'acide isophtalique, ces diols n'ont formé que des oligomères. Les effets stériques pour la réaction de

polycondensation de l'acide téréphtalique sont moins importants. Pourtant, les diols 4'h et 4'i n'ont pas polymérisé avec l'acide téréphtalique par la méthode décrite. Les polymères insolubles obtenus à partir de cet acide ont été caractérisés seulement par la spectroscopie infra-rouge, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermo-différentielle. Les propriétés des meilleurs polyesters obtenus à partir de l'acide téréphtalique sont données dans le tableau 9.

Tableau 9. Propriétés des polytéréphtalates, 14.

Polymère	TGA	M_p	M_n	M_p/M_n	DP
<u>14</u>	°C	(10^3)	(10^3)		de RMN- 1H
R = a	275, 320	polymère insoluble			-
b	235, 320	4,3	3,0	1,4	13
b*	235, 320	4,2	2,9	1,4	12
c	280, 320	-	-	-	18
d	322	polymère insoluble			-
e	315	15,6	6,4	2,4	**
g	260, 320	8,1	3,9	2,0	27

*-polyester obtenu par la polycondensation de l'acide avec le dibromure.

** - non-visible dans le spectre RMN- 1H

(identification de a-g est à la page 46)

Le tableau 9 montre deux températures de décomposition pour la plupart des poly(téréphtalates): la première valeur représente la température de décomposition de la fonction ester et la deuxième celle de l'acide téréphtalique qui est libéré.

II. 4. Décomposition thermique de poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) d'alcools secondaires (allyliques et benzyliques)

II. 4. 1. Décomposition thermique d'esters -composés modèles

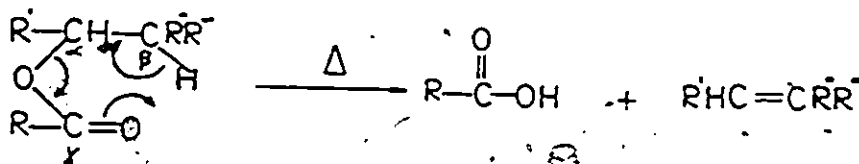
Le mécanisme de pyrolyse des esters étant connu⁽³¹⁾, nous avons orienté nos études sur la décomposition thermique de composés modèles d'esters d'alcools secondaires et tertiaires allyliques et benzyliques. En considérant le mécanisme concerté^(31, 74) de pyrolyse, les questions suivantes peuvent être posées:

-quels sont les facteurs qui, lors de la pyrolyse, déterminent la réactivité différente des esters primaires, secondaires et tertiaires?

-la charge des atomes impliqués dans l'état de transition est-elle différente?

Les réponses à ces questions se trouvent en partie dans le travail de Taylor⁽³⁵⁻³⁹⁾. La nature des substituants des atomes impliqués dans l'état de transition (schéma 13) détermine la réactivité différente des esters primaires, secondaires et tertiaires. Taylor rapporte une différence beaucoup plus importante entre la réactivité des esters primaires et secondaires, déjà observée par Smith et coll.⁽⁷⁵⁻⁷⁶⁾, que entre la réactivité des secondaires et tertiaires. Ainsi, pour des raisons de facilité de synthèse, nous nous sommes arrêtés sur les esters secondaires.

Schéma 13



Le groupement R a été exclusivement un aryle, ce qui rend le C_T plus positif, l'état de transition étant plus polaire. La polarité élevée de l'état de transition augmente la réactivité des esters dans la pyrolyse. Cette polarité peut être augmentée aussi quand R' est un phényle ou vinyle, le cas de nos composés. Ainsi, nous avons étudié la décomposition thermique d'une série d'esters d'acides aromatiques en mesurant la température de décomposition par la technique de TGA et aussi par l'intermédiaire de SM-CPG (spectrométrie de masse-chromatographie en phase gazeuse) qui nous a permis d'identifier les composés formés lors de la pyrolyse à des températures déterminées au préalable par TGA. Le tableau 10 présente les températures de décomposition des composés modèles étudiés. Ces décompositions ont été réalisées à un taux de chauffage de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La température de départ de ces analyses a été de 45°C . Chaque échantillon (12-13 mg) a été chauffé une première fois jusqu'à 120°C , ensuite l'échantillon refroidi a été chauffé de nouveau à la même vitesse de chauffage jusqu'à 550°C . On a constaté que la température de décomposition dépend de la nature du substrat. Les esters benzyliques se décomposent à des températures plus basses, ce qui peut être expliqué par l'effet électron-accepteur du cycle aromatique de la position α . On observe une petite différence entre la température de décomposition de l'ester 6d et 6g. Dans les deux cas, il s'agit d'un ester secondaire, la différence peut être expliquée par l'intervention d'effets conformationnels dus à la rotation autour la liaison C-C.

Tableau 10. Décomposition thermique des composés modèles

Esters	TGA, °C	% de décomp.	p.f., °C
<u>6d</u> [Z-148]	310	100	112-113
<u>6c</u> [Z-147]	290	100	90,5-91,5
<u>5'e</u> [Z-129]	250, 395	23, 80	124-125
<u>6f</u> [Z-261]	245	100	185-186
<u>6'f</u> [Z-204]	245, 405	35, 88	147-149
<u>6g</u> [Z-113]	240	84	91-91,5

(l'identification des structures se trouve sur les pages 36 et 37)

Le diester 6f se décompose complètement à 245°C, comme le montre la figure 1. La décomposition est prompte et propre (0% résidu). Les produits de la décomposition sont volatils et facilement identifiés par SM-CPG à la suite de la pyrolyse d'un échantillon de 6f dans un tube fermé. La pyrolyse directe de l'ester 6f et l'analyse des produits de la décomposition ont conduit aux résultats montrés sur la figure 2. Les produits de la réaction ont été séparés par la chromatographie en phase gazeuse et analysés par la spectrométrie de masse. Leurs structures découlent de leurs caractéristiques spectroscopiques et de leur identification éventuelle à des échantillons authentiques. Ainsi, on peut représenter schématiquement les résultats obtenus (schéma 14).

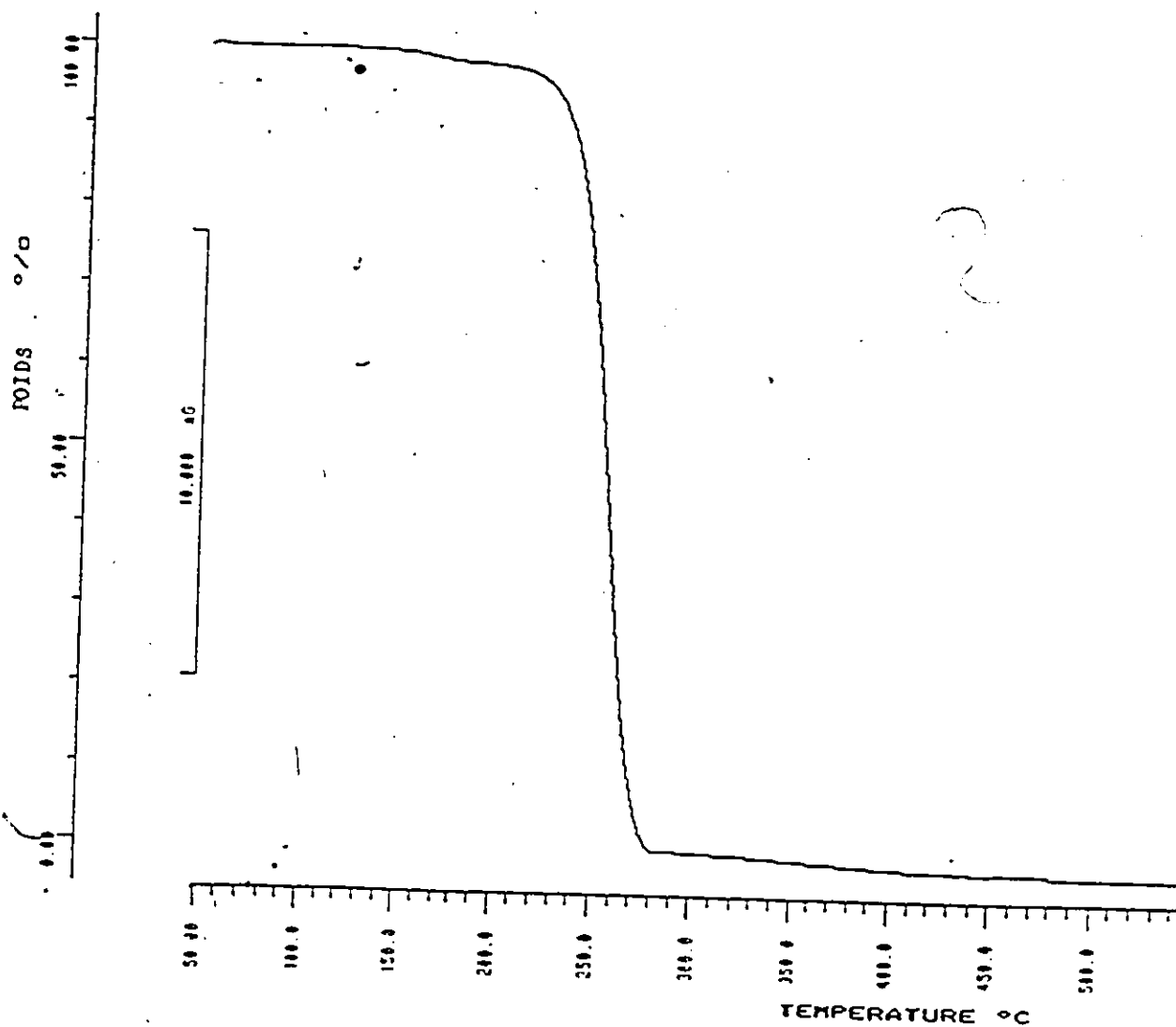
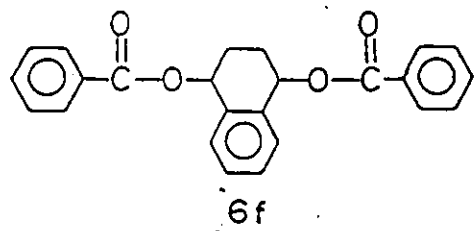
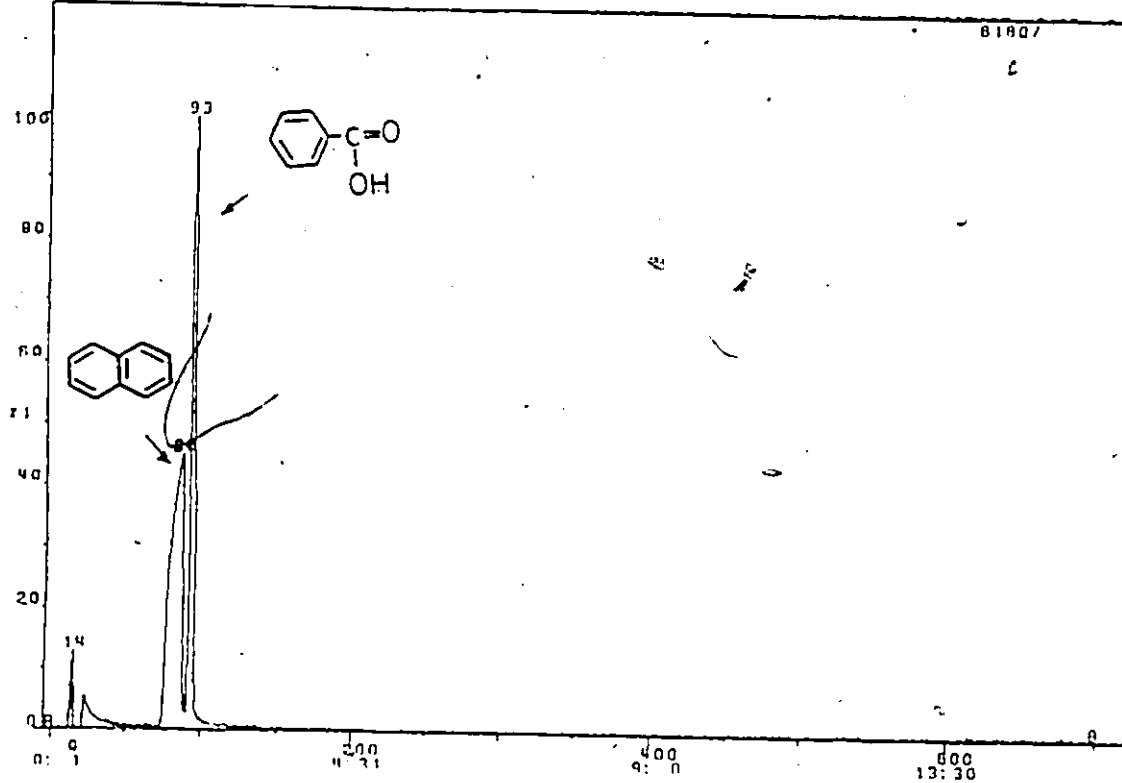


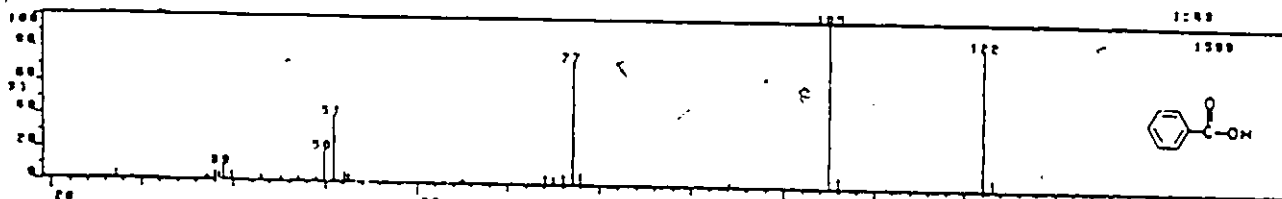
Figure 1. Courbe thermogravimétrique du benzoate de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalène-1,4, 6f (20°C/min., sous N₂),

1151.0 700 x1 27 AUG 87 CAL:CAL

Z: 201
I: 11C



11510 - 0 27 AUG 87 CAL:CAL STR:1. 88 SCAN = 700



11510 - 1 27 AUG 87 CAL:CAL STR:1. 88 SCAN = 700

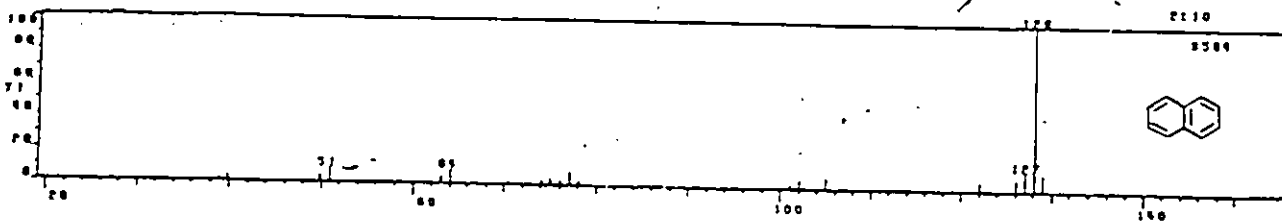
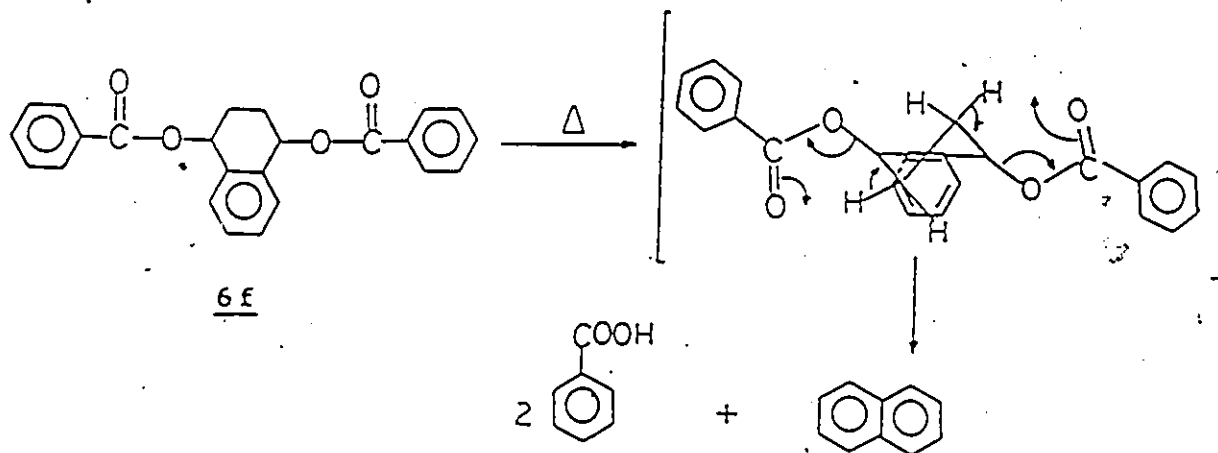


Figure 2. L'analyse SM-CPG des produits de la pyrolyse de 6f

Schéma 14



La séparation des produits de la pyrolyse en présence de l'hexaméthylsilazane a donné le benzoate de triméthylsilyle et le naphthalène. Dans cette décomposition l'effet d'aromatisation favorise la dégradation thermique complète de l'ester, à une seule température.

L'ester 6f se décompose en deux étapes. La première température est caractéristique pour la rupture de la fonction ester, ce qui correspond à une perte de masse de 35%; le pourcentage de naphthalène dans la molécule de diester, étant de 34%. Le deuxième produit de la thermolyse de 6f est un monomère vinylique, l'acide p-vinylbenzoïque, qui lui même est susceptible à une polymérisation thermique pour former l'acide poly(p-vinylbenzoïque). Ce dernier polymère a la température de décomposition de 405-410°C.

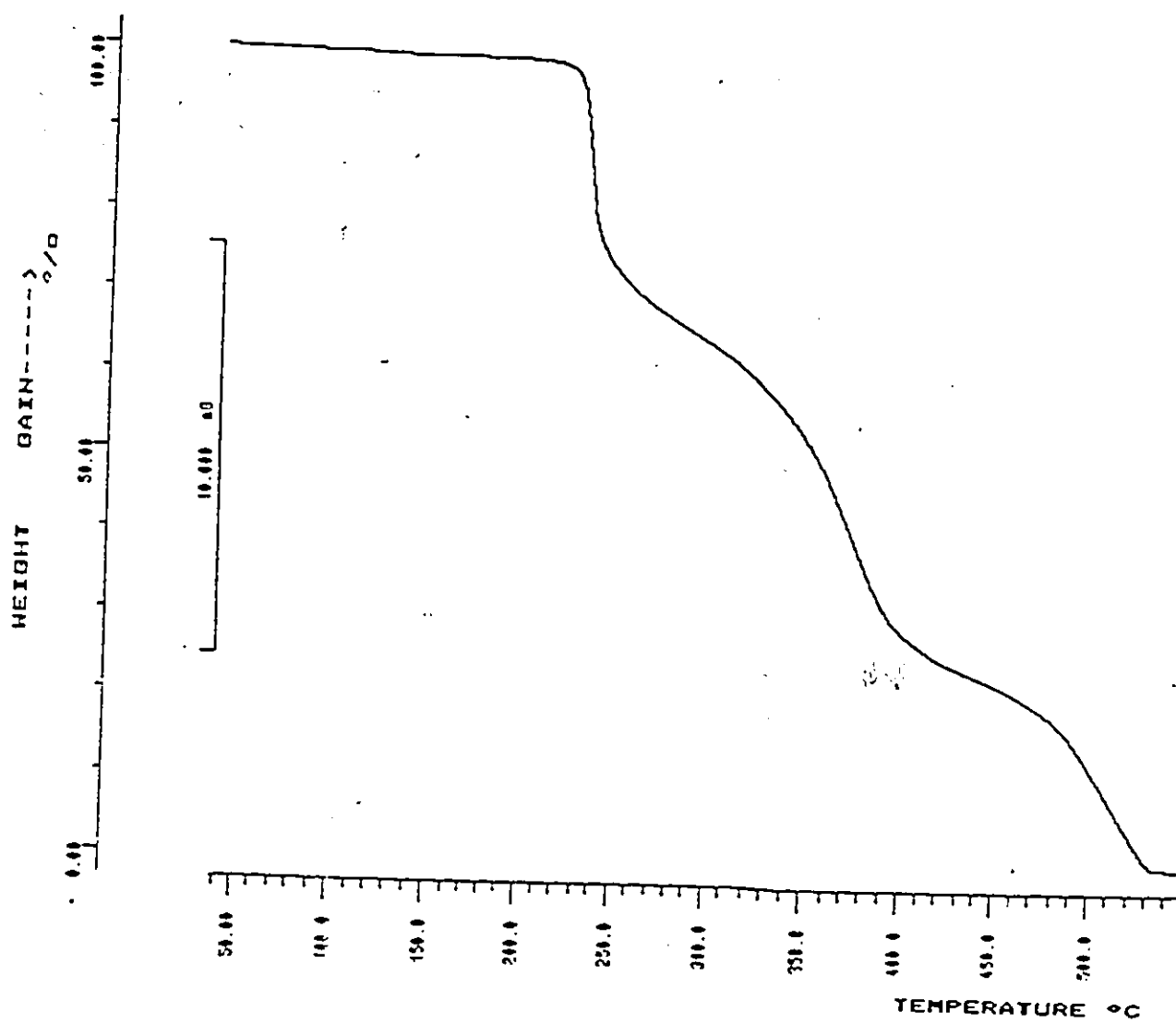
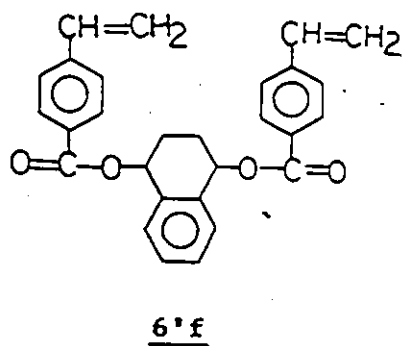


Figure 3. Courbe thermogravimétrique de l'ester 6'f
(20°C/min., sous N₂)

II. 4. 2. Décomposition thermique des polyesters

La littérature des années 1945-1955⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾ décrit une série de méthodes pour suivre la décomposition thermique des polyesters. La méthode la plus utilisée, même aujourd'hui, consiste à la mesure de la perte de masse de l'échantillon, ou en l'analyse des produits volatils dégagés. Le concept des méthodes que nous avons employées est le même mais la technique est plus complète. Ainsi, nous avons suivi la décomposition des polyesters de structures similaires aux composés modèles, par l'analyse thermogravimétrique (TGA), où la perte de masse est mesurée et enregistrée en fonction de la température. Les températures de décomposition des polyesters étudiés sont présentées dans les tableaux 7 et 9. Les polyesters des diols allyliques et benzyliques préparés se décomposent à des températures inférieures à 300°C. Les polyesters benzyliques ont les plus basses températures de décomposition. Si l'on prend comme exemple, la thermolyse du polyester 13b (figure 4), ce polyester se décompose complètement à 245°C. Une première décomposition a lieu à 225°C avec une perte de masse de 46% et le produit formé disparaît complètement à 245°C. Le résidu de la décomposition est de 1%. Nous avons attribué la première décomposition à la perte du naphthalène, lequel représente 44% de la masse de l'unité monomère. Le naphthalène libéré se sublime et à 245°C l'acide isophtalique s'évapore ce qui explique le faible résidu.

Le polyester 13a se décompose complètement à 265°C (résidu 0,6%), figure 5. Les autres polyesters, poly(isophtalates) et poly(téréphtalates), que nous avons préparé se décomposent à des températures un peu plus élevées, sauf le 14g, pour lequel la première température de décomposition est de 260°C. Celui-ci est un polyester

benzylique, ce qui explique la facilité à la décomposition.

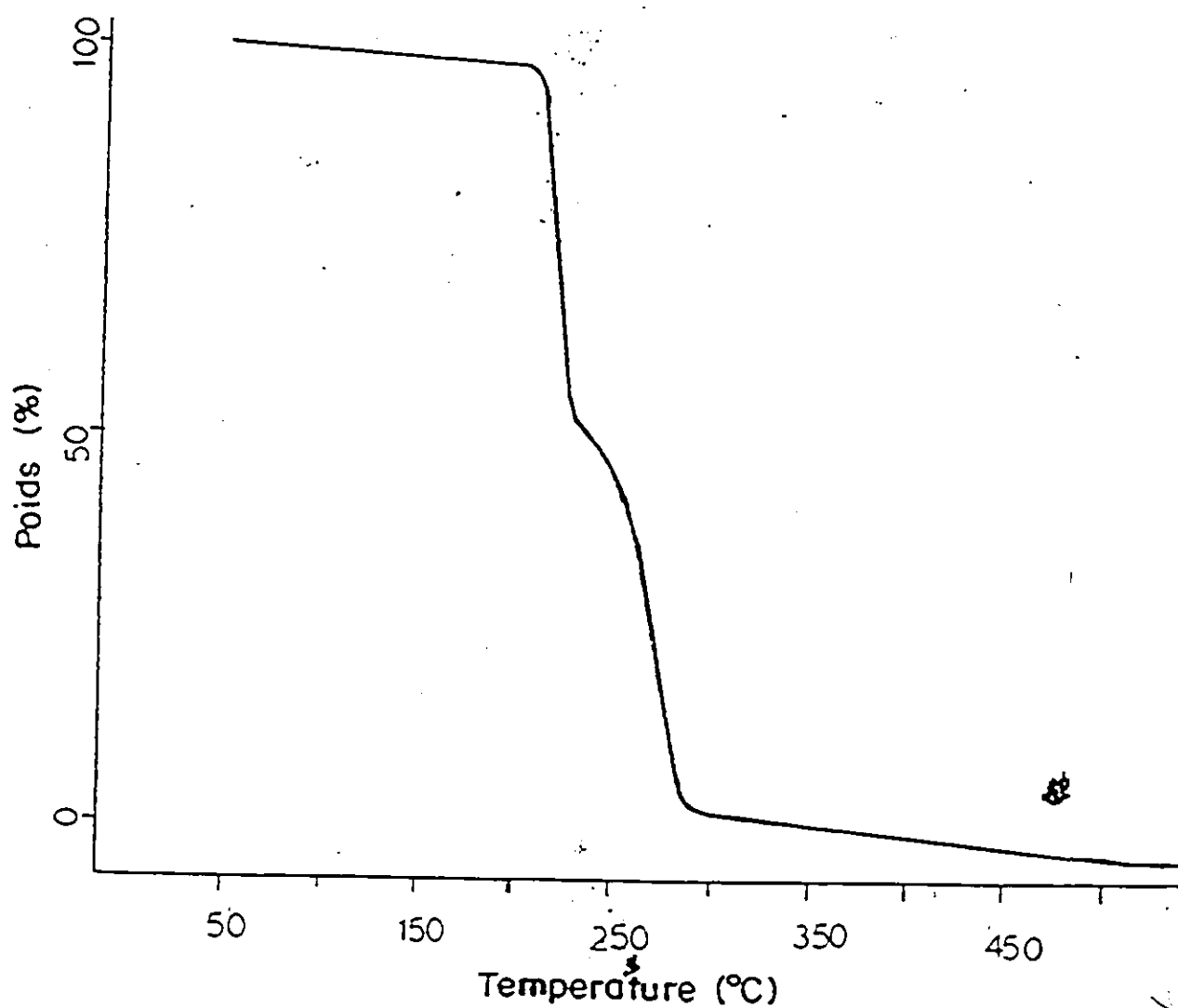
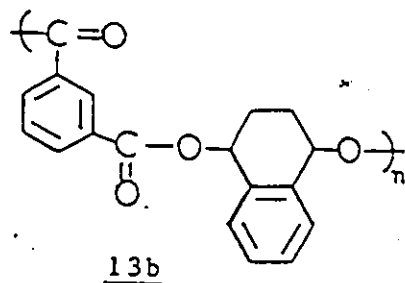
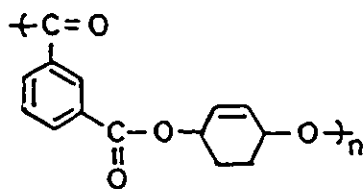


Figure 4. Courbe thermogravimétrique du polyester 13b.
(20°C/min., sous N₂)



13a

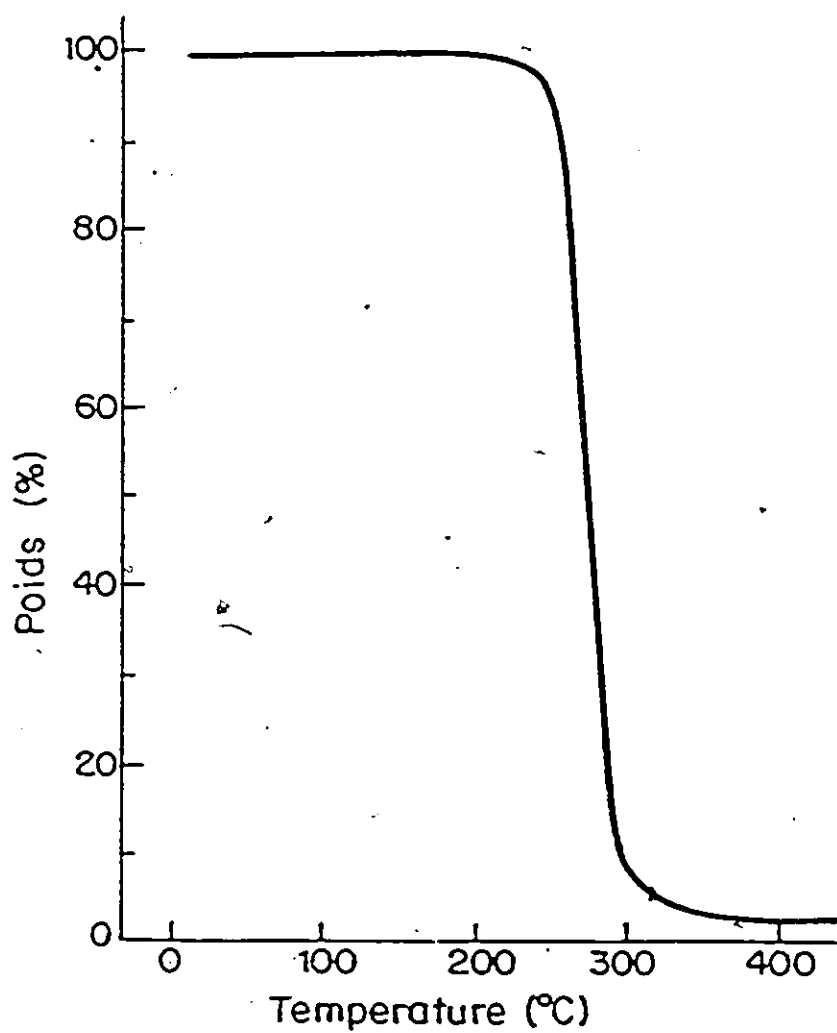


Figure 5. Courbe thermogravimétrique de 13a
(20°C/min., sous N₂)

Les produits de la décomposition thermique ont été séparés et analysés par la technique de SM-CPG. Les pics moléculaires et les fragments de décomposition lors de l'impact électronique nous ont permis de trouver les formules brutes des produits de thermolyse. Les structures attribuées à ces produits correspondent au mécanisme connu pour la décomposition thermique des esters. Les esters, comme l'on a vu dans la section précédente, se décomposent thermiquement pour former un acide et une oléfine (schéma 14). Les polyesters et surtout nos polyesters allyliques et benzyliques se décomposent complètement à une température caractéristique, pour former le diacide et une diène, produits observés par SM-CPG et rapportés dans le tableau 11. Souvent, les produits de la thermolyse, surtout les alcènes, réagissent thermiquement pour former des composés d'addition, des dimères ou trimères, ou même des oligomères plus gros. Les diènes ont souvent donné des additions [4+2], comme on peut le voir dans le tableau 11. Les diacides formés lors de la thermolyse, l'acide isophtalique ou l'acide téréphtalique, n'étant pas solubles dans les solvants utilisés pour l'injection sur la colonne de CPG et aussi n'étant pas volatils, on les a transformés en esters de triméthyle silyle, ensuite on les a séparés et analysés. La transformation précédente a été faite par addition d'hexaméthylidisilazane à l'échantillon pyrolysé; il y a dégagement d'ammoniac et formation de l'ester séparable par la chromatographie en phase gazeuse. Le chromatogramme et l'analyse des produits de la thermolyse de 13a sont présentés sur la figure 6.

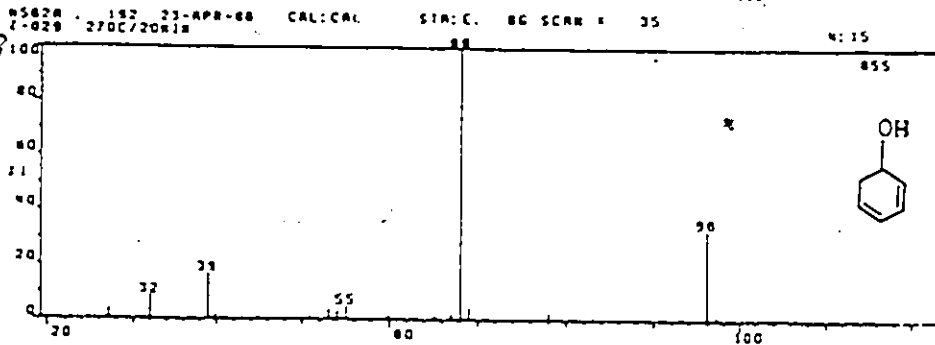
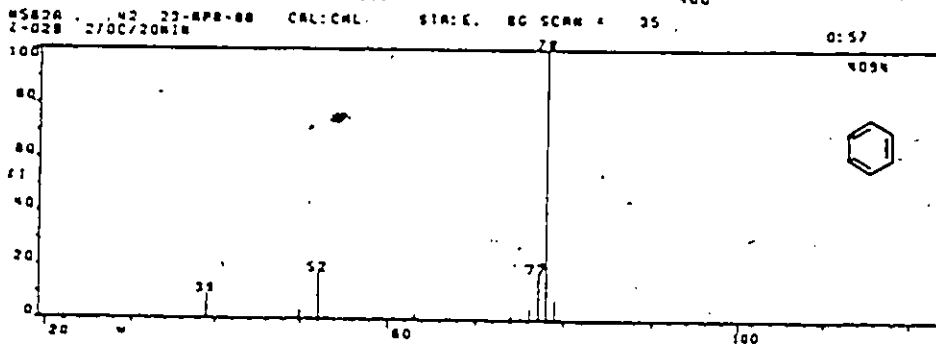
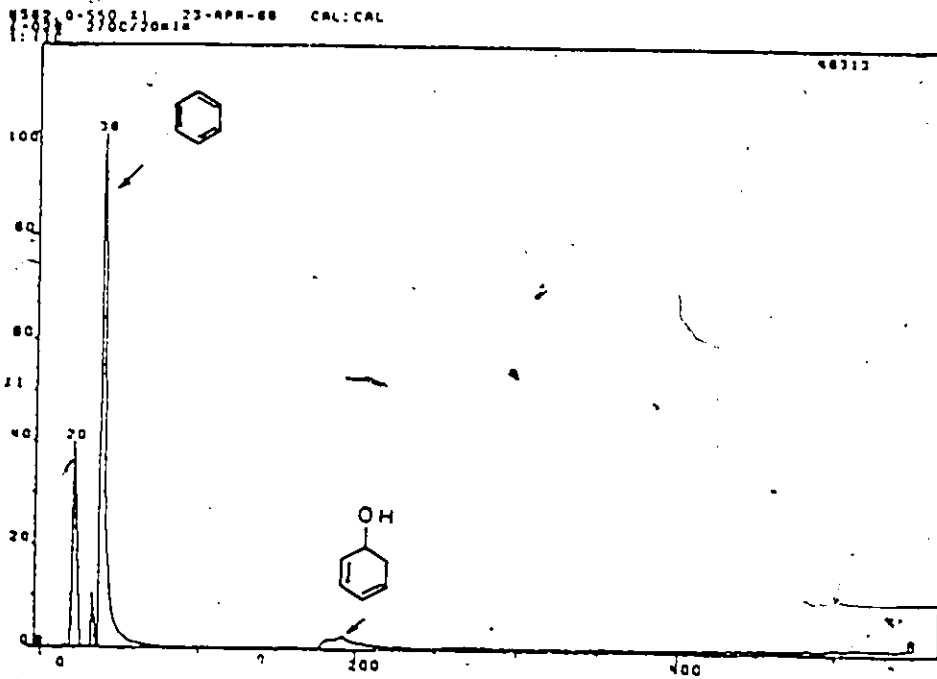


Figure 6a. Analyse SM-CPG des produits volatils de la pyrolyse du polyester 13a

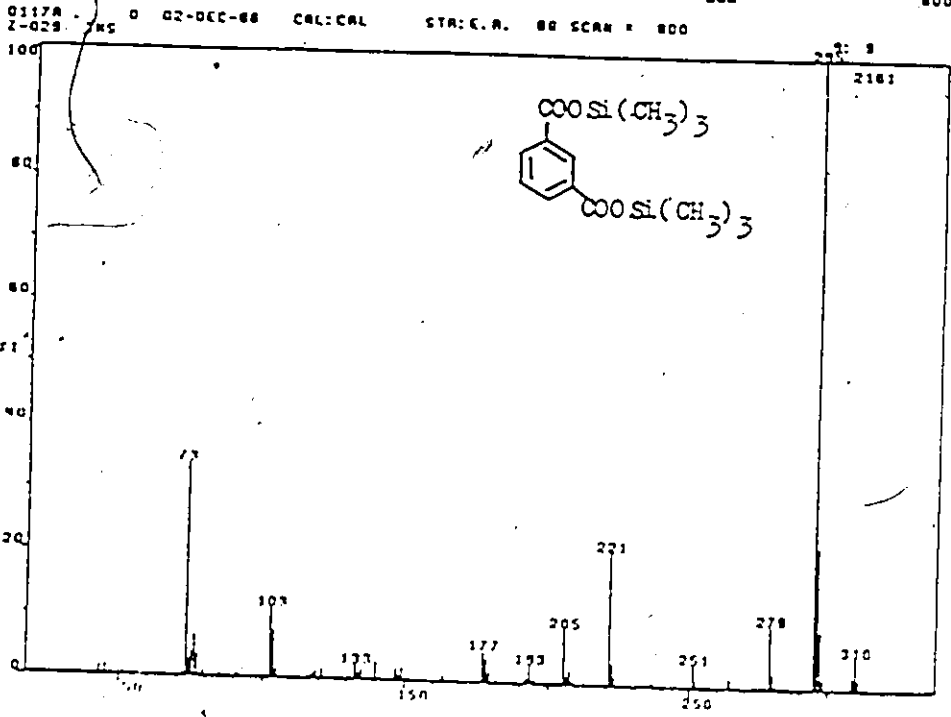
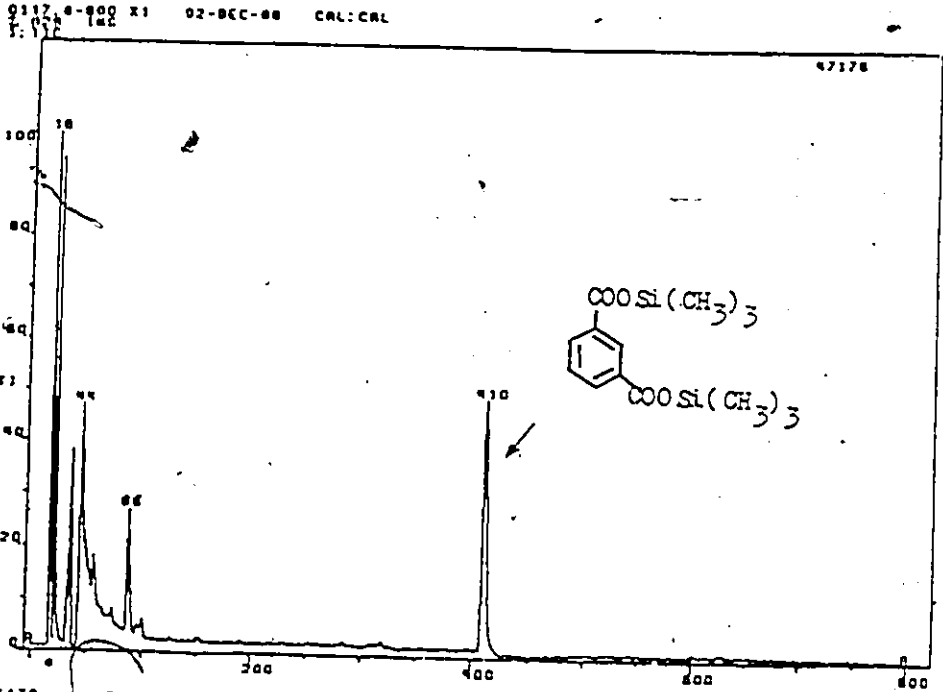


Figure 6b. Analyse SM-CPG de l'isophtalate de bis(triméthylsilyle).

Tableau 11. Décomposition thermique des poly(isophtalates) et identification des produits obtenus.

<u>13</u>	Polyester	Temp. de décomp. °C	Acide formé	Pics caract. de l'ester de triméthylsilyle, m/e	Diène ou ou hydroc. arom. formé	Pics caract. m/e
a	265	isophtalique	310(H ⁺), 295(H ⁺ -CH ₃), 221(295-(CH ₃) ₂ Si-O), 193(221-CO), 178(193-CH ₃), 104(178-(CH ₃) ₂ SiO) 103, 73	C ₆ H ₆	78(H ⁺), 77, 63(77-CH ₃), 52(H ⁺ -26), 39(63-CH ₃)	
b	220, 245	isophtalique	mêmes pics que le précédent	C ₁₀ H ₈	128(H ⁺), 127(H ⁺ -1), 102(H ⁺ -C ₂ H ₂), 77, 64, 51, 28	
c	285	isophtalique	mêmes pics que <u>13a</u>	résultats difficiles à interpréter		
d	320	isophtalique	mêmes pics que <u>13a</u>	C ₆ H ₁₀	82(H ⁺), 78, 67, 54, 27	160(H ⁺), 131(H ⁺ -1-C ₂ H ₄), 117(131-C ₂ H ₂), 104(131-C ₂ H ₃) 91, 77
				C ₆ H ₆	78(H ⁺), 77, 63, 39, 26	

*-composé formé par l'addition [4+2] de deux molécules de hexan-1,3-diène.

Le polymère 13f se décompose à une température supérieure à celle de décomposition de l'acide isophtalique (385°C). L'interprétation des produits de la pyrolyse est donc difficile et inexacte. Dans la décomposition de 13a on a constaté la formation d'un alcool qui provient des extrémités de la chaîne polymérique, composé non-visible dans le cas de 13b. Cette absence peut être expliquée de deux façons:

-l'alcool formé s'aromatise facilement par élimination d'une molécule d'eau;

-l'extrémité de la chaîne est un acide, ce qui est peu possible parce que l'acide n'est pas visible dans le spectre IR. Pour le polyester 13d, les réactions des produits de la pyrolyse, représentent les constituants principaux du chromatogramme. Le composé tricyclique (*), tricyclo[6,2,2,0]dodéc-4,11-diène, attribué à la masse de 160 peut être formé par une réaction d'addition Diels-Alder entre deux molécules de cyclohexadiène.

La corrélation entre le mécanisme de décomposition des esters et les résultats obtenus dans l'analyse précédente, nous permettent d'écrire un schéma général de décomposition des polyesters (schéma 15). Le schéma 16 représente la décomposition thermique des poly(isophtalates) allyliques et benzyliques étudiés.

Schéma 15

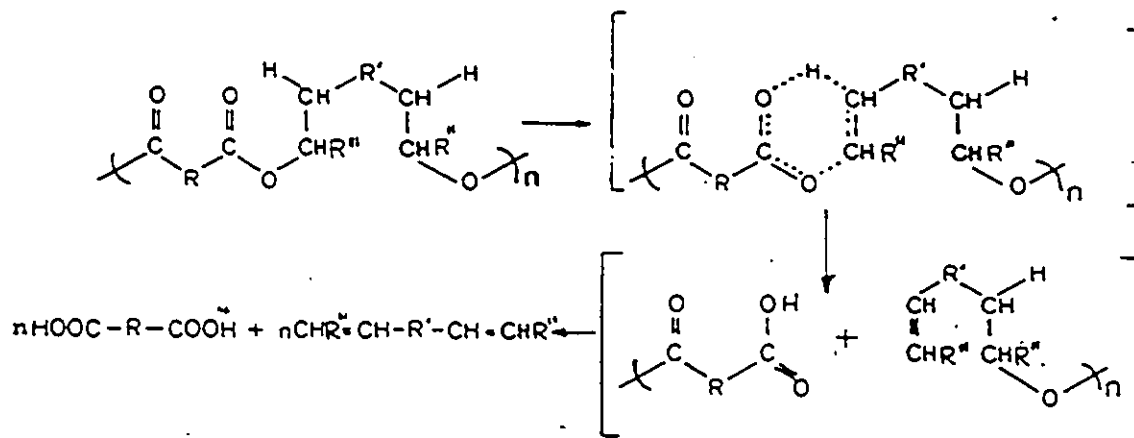
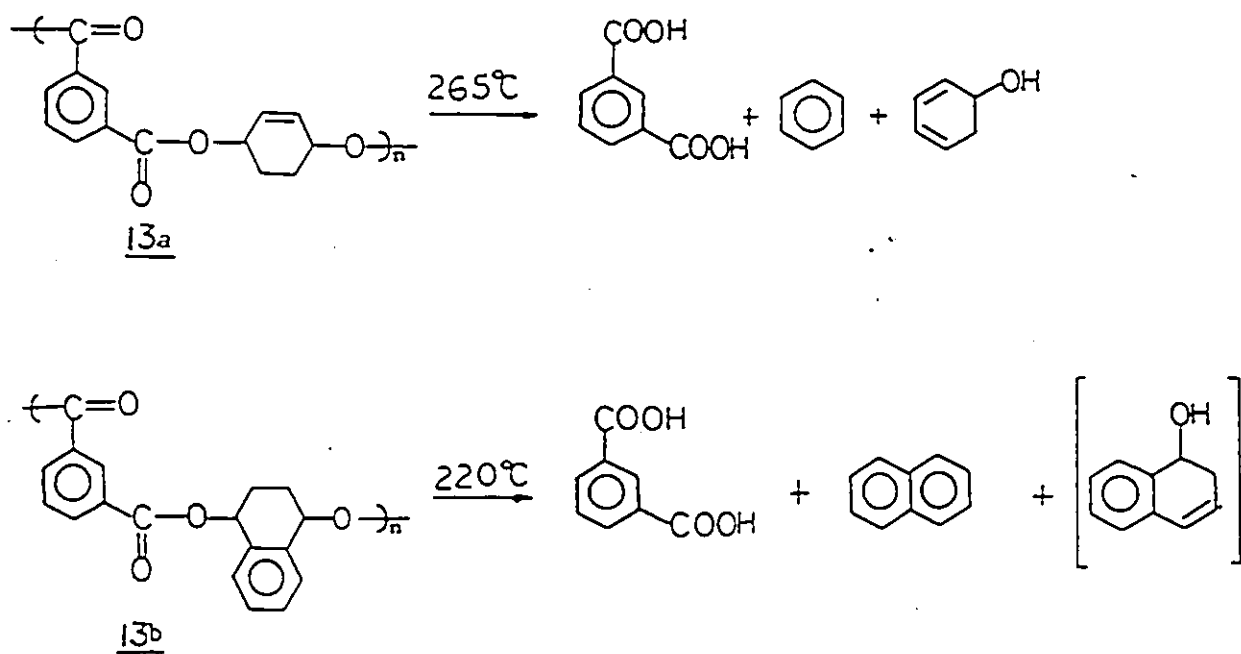
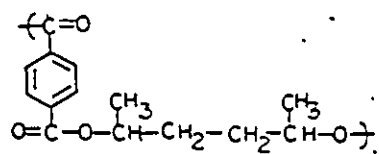


Schéma 16



Les poly(téréphtalates) sont plus résistants thermiquement, leurs températures de décomposition étant en général, de 10°C plus élevées que celles des poly(isophtalates). L'acide téréphtalique disparaît à 320°C, le résidu de la décomposition étant aussi négligeable. Les figures 7 et 8 présentent la décomposition thermique des poly(téréphtalates) 14e et 14g. Le polyester 14e se décompose complètement à 315°C, les produits de la décomposition disparaissent au fur et à mesure qu'ils sont formés, ainsi le résidu est nul. Pour le polyester 14g la courbe thermogravimétrique est plus complexe. Le 1,4-divinylbenzène qui est formé étant susceptible à une polymérisation thermique, forme un nouveau polymère qui se décompose à une température plus élevée. La formation du 1,4-divinylbenzène a été observé lors de l'analyse SM-CPG, rapportée dans le tableau 12.

Selon ces résultats, on peut représenter la décomposition thermique de ces deux polyesters par le schéma 17.



14e

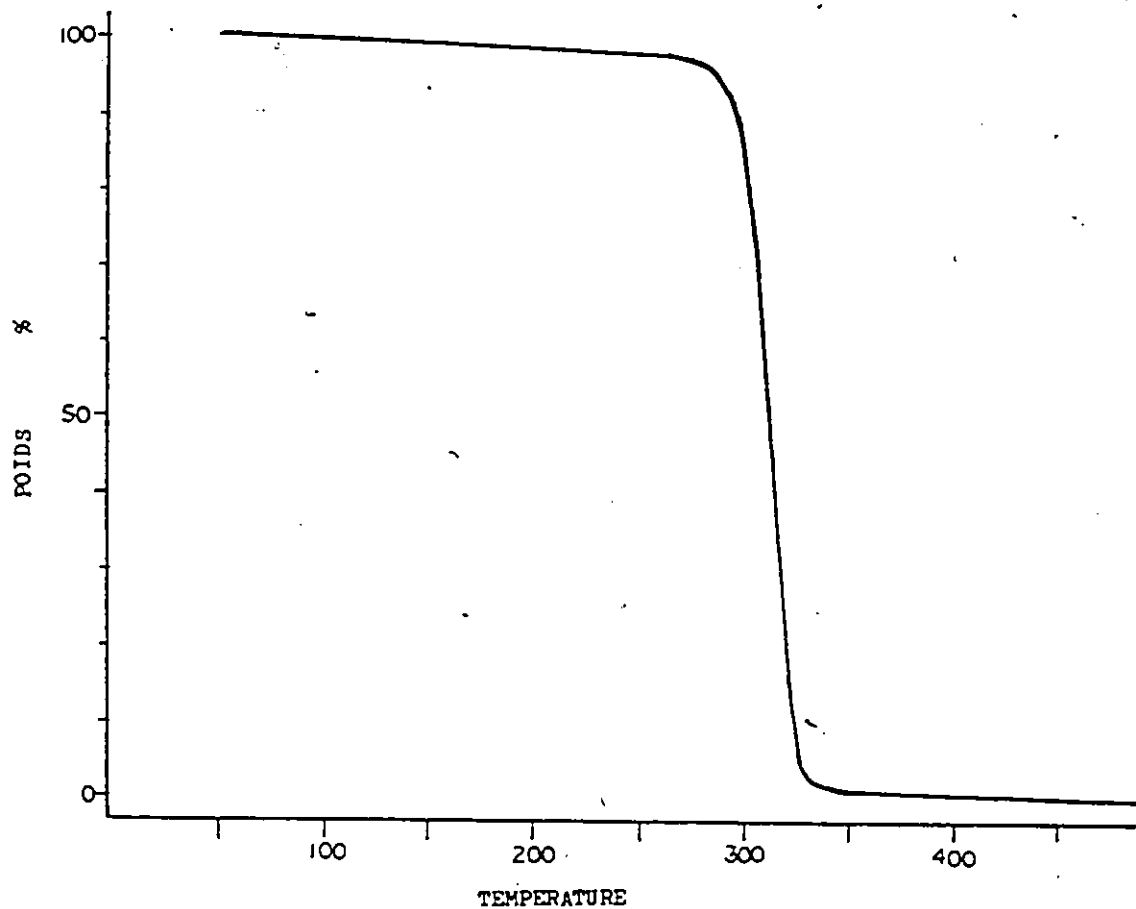
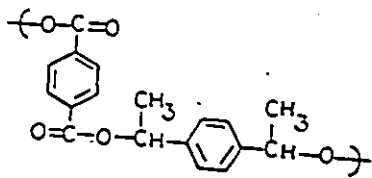


Figure 7. Décomposition thermique de 14e
 -courbe TGA (20°C/min., sous N₂)



148

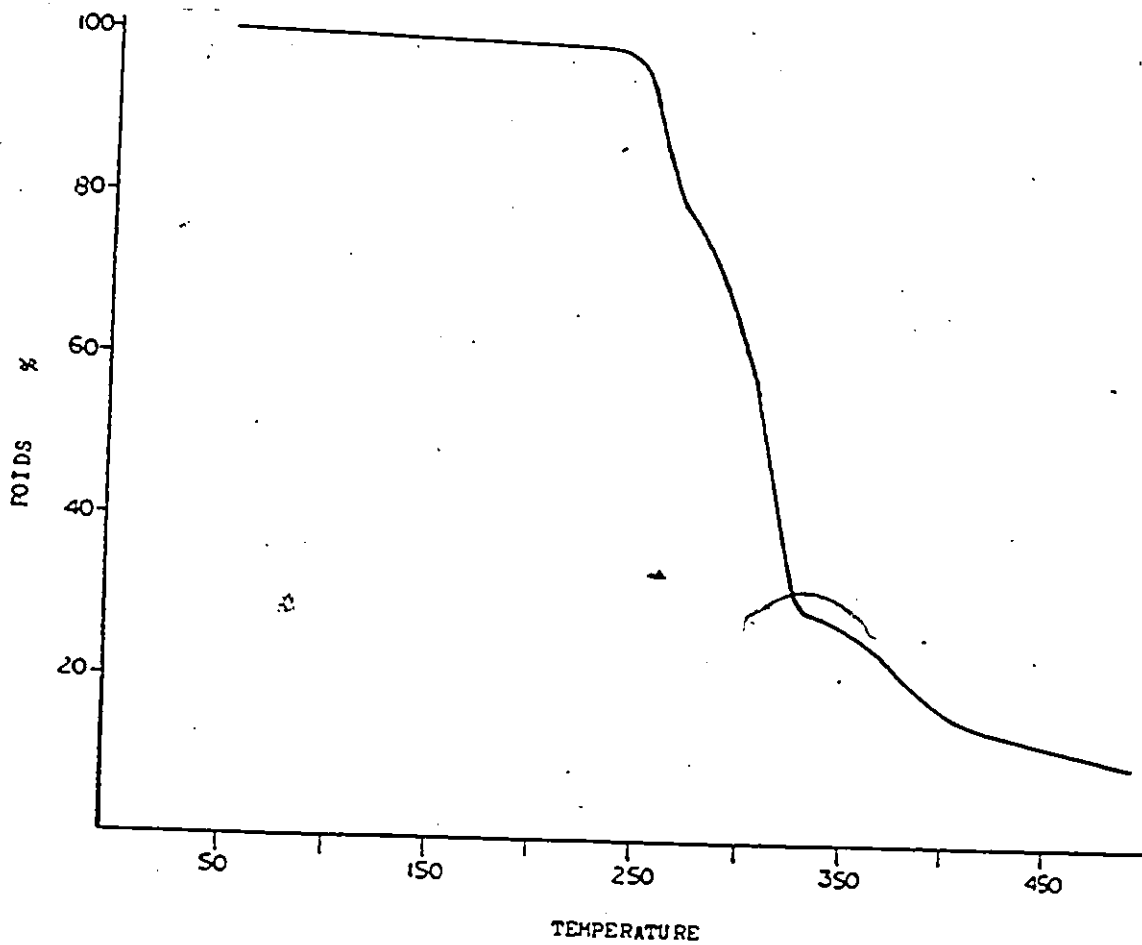


Figure 8. Décomposition thermique du polyesters 14g
-courbe TGA (20°C/min., sous N₂)

Tableau 12. Décomposition thermique des poly(téréphthalates)
et identification des produits obtenus, par SM-CPG

Polyester	Temp. de décomp. °C.	Acide formé	Pics caract. de l'ester de triméthylsilyle, m/e	Diène ou arom. formé	Pics caract. m/e
14	320	téréphthalique	310(M ⁺), 295(M ⁺ -CH ₃) 221(295-(C ₆ H ₄)281-6) 193(221-CO), 178(193-CH ₃), 104(178-(CH ₃) ₂ SiO) 103, 73	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	82(M ⁺), 67(M ⁺ -15) 41(67-CH=CH), 26
8	260, 320	téréphthalique	même pics que pour e	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	82(M ⁺), 67(M ⁺ -15), 39(67-C ₂ H ₄) 26
				$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_4) \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	131(M ⁺ +1), 130(M ⁺) 115, 108, 103, 77, 63, 51, 39
				$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_4) \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	146 (M ⁺ -casside) 131(M ⁺ -17) 130(M ⁺ -18) 104, 103, 77, 63, 51, 39

II. 5. Décomposition acidolytique des poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) des alcools secondaires allyliques et benzyliques

Afin de diminuer la température de décomposition des polyesters que nous avons préparé, pour rendre plus accessible leur application à la préparation des couches minces, nous avons cherché un catalyseur adéquat pour la réaction de dégradation de la fonction ester. Ainsi, nous avons pensé, qu'une quantité catalytique d'acide fort peut protoner l'oxygène du carbonyle et initier la réaction de rupture de la fonction ester. Aussi, les résultats de la spectrométrie de masse-ionisation chimique, ont montré une transformation complète des esters en acides et en alcène correspondant. Ce comportement a été observé surtout pour les monoesters et les diesters des alcools allyliques et benzyliques, comme on peut l'observer dans les caractéristiques spectrales des composés modèles (tableau 3).

Une étude détaillée de la protonation et fragmentation des benzoates d'alkyle a été rapportée par Audier et Milliet⁽⁷⁷⁾. Les ions benzoate d'alkyle protonés, formés par ionisation chimique en spectrométrie de masse ont une très faible énergie interne et se décomposent rapidement avec un transfert, surtout des hydrogènes, de la position β , pour former l'acide benzoïque et les carbocations secondaires ou tertiaires selon la nature de l'ester. Etant donné les affinités protoniques des carbonyles de la fonction ester, nous avons décidé d'étudier la décomposition acidolytique des esters modèles et des polyesters synthétisés, en solution et à l'état solide.

En solution, on a suivi l'acidolyse des esters par l'intermédiaire de

la spectroscopie de RMN-¹H. L'acidolyse a été réalisée en présence d'un acide fort, l'acide trifluorométhane sulfonique, présent en quantité catalytique dans la solution de l'échantillon préparé pour RMN-¹H.

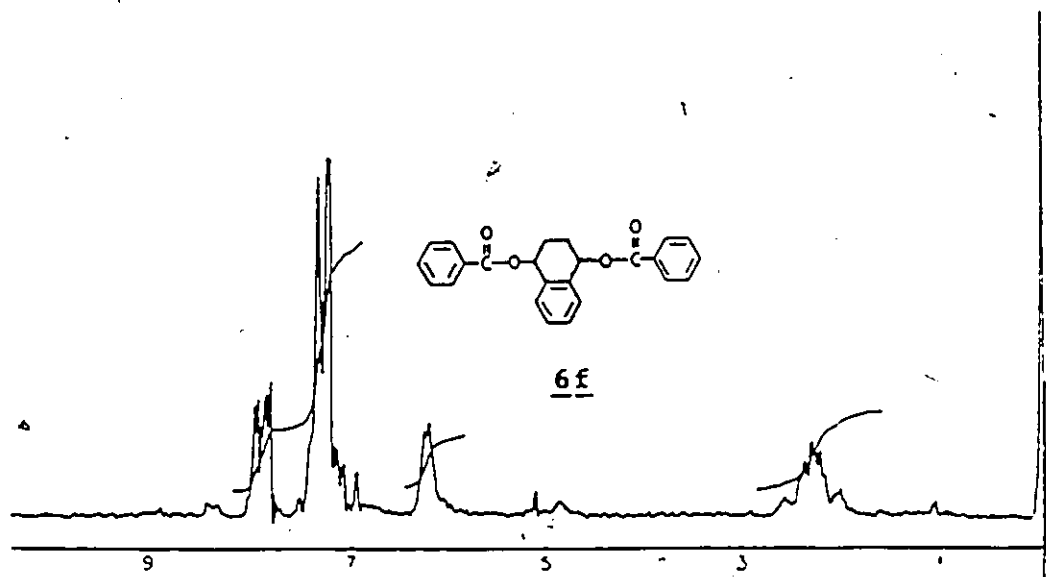
A l'état solide, l'acide de Brønsted a été fourni à la fonction ester lors de l'irradiation d'un film de polymère qui contenait une quantité catalytique d'un sel de sulfonium de l'hyperacide.

II. 5. 1. Décomposition acidolytique des esters modèles

L'acidolyse des esters modèles a été étudiée en solution en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluorométhane sulfonique. La figure 9a montre le spectre RMN-¹H du composé modèle 6f (55,8 mg, 0,15 mmole d'ester dans 0,5 ml de solution de CDCl₃, 60MHz). A cette solution, directement dans le tube de RMN a été ajouté l'acide trifluorométhane sulfonique (2,0.10⁻³ ml, 0,02 mmole), à la température ambiante. La solution devient légèrement turbide et l'odeur de naphthalène se fait sentir. Le spectre enregistré 10 minutes après l'addition de l'acide, figure 9b, indique la disparition complète du diester de départ et l'apparition de l'acide benzoïque et du naphthalène.

Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres composés modèles. La facilité de décomposition acidolytique des esters benzyliques et allyliques peut être considérée comme une possibilité d'aromatisation applicable à d'autres systèmes. Ces résultats obtenus pour les composés modèles ont été reproduits sur les polyesters de structure similaire.

a)



b)

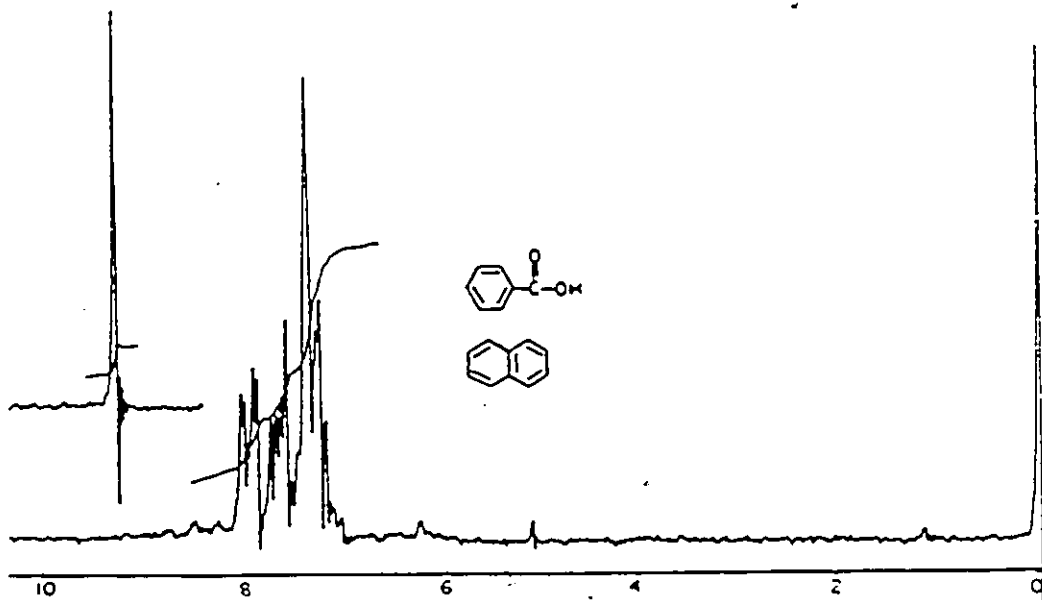


Figure 9. Décomposition acidolytique du diester **6f**

- a) -spectre RMN-¹H de l'ester,
- b) -spectre RMN-¹H des produits obtenus par l'acidolyse (60 MHz)

II. 5. 2. Décomposition acidolytique des polyesters

La décomposition idéale de la fonction ester en présence d'un acide fort comme catalyseur de protonation du carbonyle de la fonction ester, nous l'avons retrouvée dans l'étude acidolytique des poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) allyliques et benzyliques. Cette étude a été faite aussi en solution et suivie par l'intermédiaire de RMN-¹H (300 MHz). L'étude a été faite sur les poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) 13a, 13b, 13d, 14b, 14e et 14g. Le poly(téréphtalate) 14a n'est pas soluble dans les solvants chlorés, tel que CCl₃. Il est soluble dans le DMSO-d₆ ou le DMF, solvants qui par leurs réactivités ne permettent pas une étude adéquate de la réaction d'acidolyse. Nous allons présenter les résultats obtenus par l'acidolyse du poly(isophtalates) 13b.

On a choisi cet exemple pour comparer les conditions de réaction et les résultats obtenus avec ceux de l'acidolyse du composé modèle présenté dans la figure 9. Nous avons traité une quantité équivalente de polyester 13b avec une quantité catalytique d'acide trifluorométhane sulfonique et suivi la transformation par la spectroscopie de RMN-¹H. Les spectres ont été enregistrés à 20,0±0,5°C et le temps nécessaire pour que l'acidolyse soit complète a été de 2 heures (à la température ambiante). Le spectre RMN-¹H du polymère 13b avant l'acidolyse (a) et après l'acidolyse (b) sont montrés sur la figure 10a et 10b. L'analyse des spectre RMN-¹H des produits de l'acidolyse des poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) étudiés, indique la présence des mêmes composés, le diacide et les diènes déjà identifiés à la suite de la dépolymérisation thermique. Le tableau 13 rapporte les résultats de cette étude.

Tableau 13. Identification des produits de l'acidolyse des polyesters 13 et 14 par l'analyse des spectres RMN-¹H

Polymère	Température de réac. °C	Acide formé	Déplacem. chimique ppm	Diène ou triène formé	Déplacem. chimique ppm
<u>13a</u>	20,0+0,5 (4 heures)	acide isophtalique	11,2(2H), 8,68(s, 1H) 8,24(2d, 2H) 7,62(t, 1H)	C ₆ H ₆	7,40
<u>13b</u>	20,0+0,5 (2 heures)	-, -	-, -	C ₁₀ H ₈	7,80-7,55(m, 4H) 7,46-7,22(m, 4H)
<u>13d</u>	50,0+0,5 (1,5 heures)	-, -	-, -	1,3-cyclohexadiène	5,62(m, 4H) 2,18(m, 4H)
<u>14b</u>	20,0+0,5 (8 heures)	acide téréphtalique	11,00(s, 2H) 8,20(s, 4H)	C ₁₀ H ₈	7,80-7,55(m, 4H) 7,46-7,22(m, 4H)

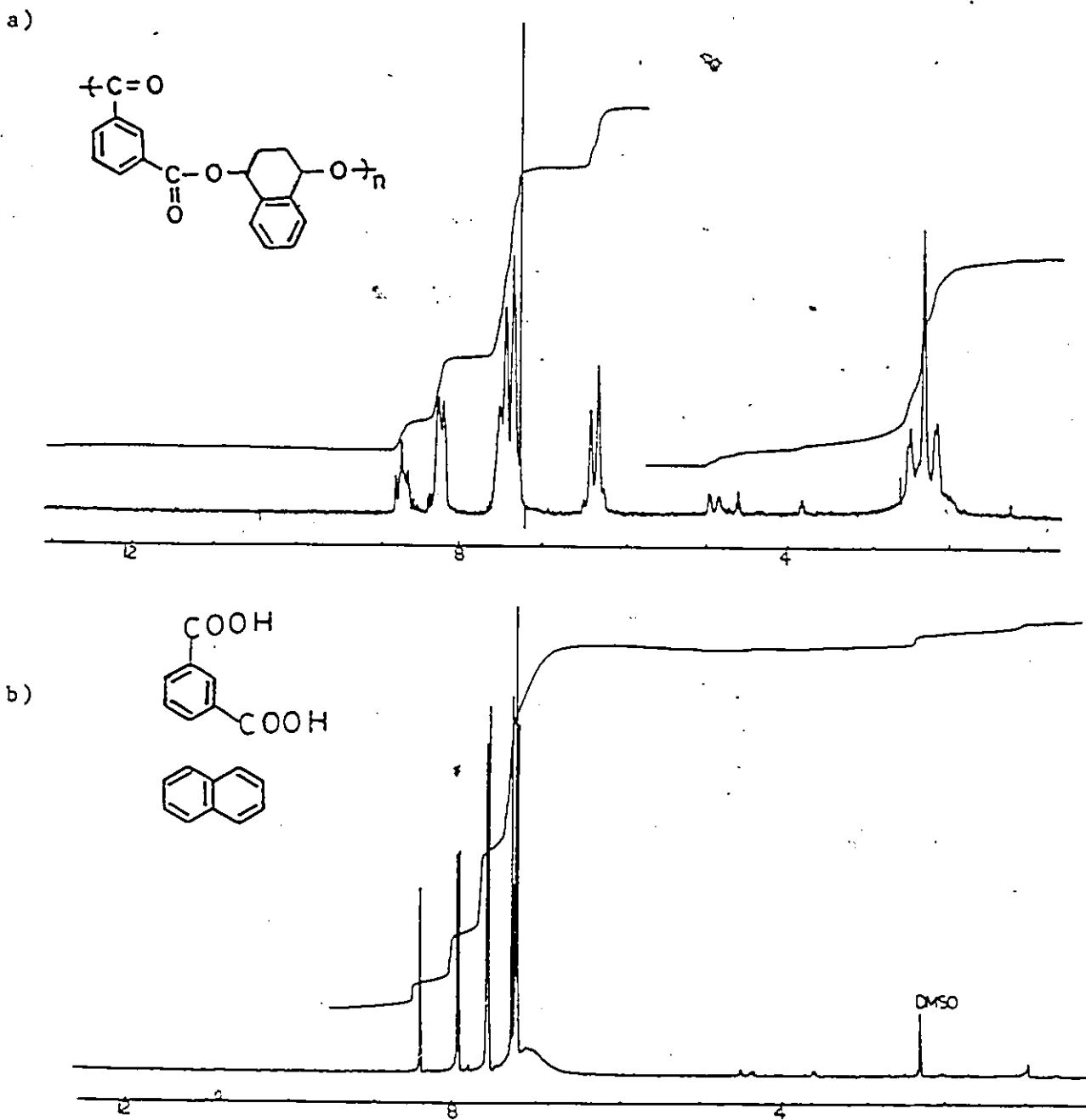


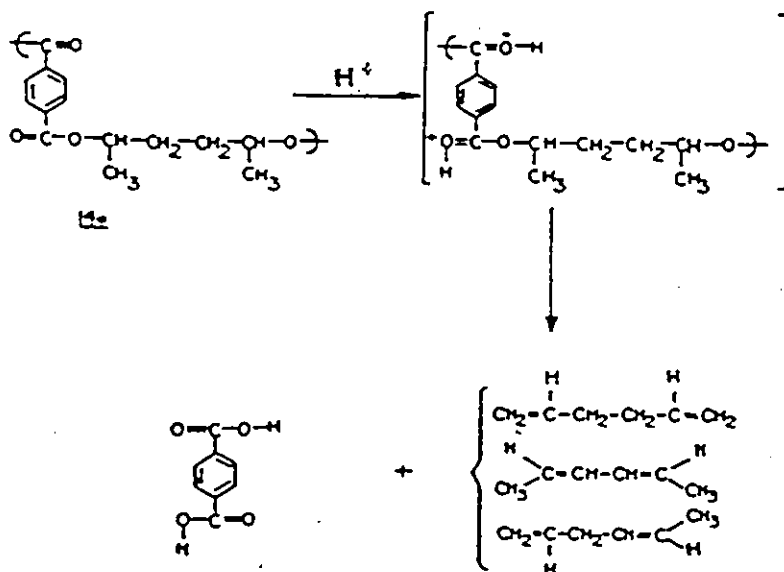
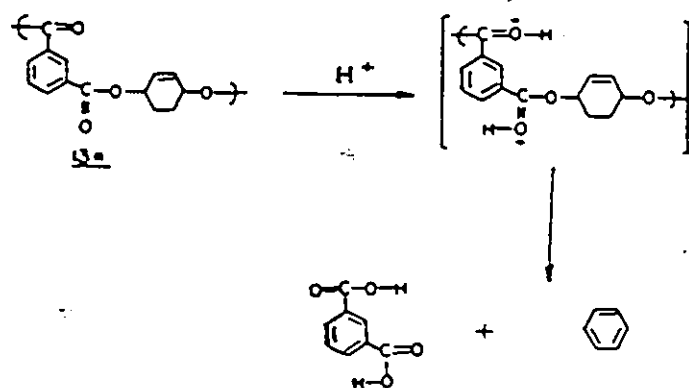
Figure 10. Décomposition acidolytique de 13b

a) -spectre RMN- ^1H de 13b

b) -spectre RMN- ^1H des produits de l'acidolyse

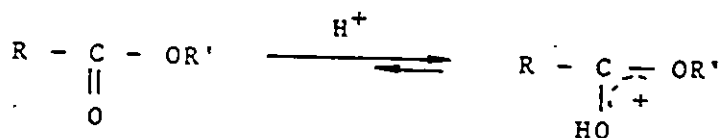
Ainsi, on peut schématiser la décomposition acidolytique des poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) secondaires, surtout allyliques et benzyliques par les équations suivantes:

Schéma 18



En présence des acides de Brønsted fonctionnant comme catalyseur de la dégradation des esters et polyesters étudiés, le cours de la réaction dépend de la structure du substrat. En effet, dans ces conditions les esters sont essentiellement sous forme protonée sur l'oxygène du carbonyle. A la température ambiante, les esters, donc aussi les polyesters allyliques et benzyliques (sous formes protonées) se décomposent en libérant l'acide et l'alcène correspondant. Le temps nécessaire à la décomposition est variable selon la nature du substrat et la stabilité des carbocations formés à la suite de la protonation de l'oxygène du carbonyle. Olah et coll.⁽⁶⁵⁾ rapportent qu'en milieu hyperacide les formes protonées des esters sont stabilisées par la resonance:

Schéma 19



Les carbocations d'esters d'alcools secondaires ou primaires sont stables à basses températures en présence d'un hyperacide. Par l'intermédiaire de la spectroscopie de RMN-¹H, le proton porté par le carbonyle a été observé même à des températures supérieures à 0°C. Ces données rapportées dans la littérature et nos observations faites lors de la dégradation thermique et acidolytique, nous ont mené à étudier la dégradation thermique des polyesters préparés en présence de quantités catalytiques d'un hyperacide.

II. 6. Décomposition thermique des polyesters en présence d'un hyperacide comme catalyseur

Cette étude a été faite à l'état solide et la source de l'hyperacide a été les sels d'onium. On a préparé un film mince d'un polyester actif (obtenu d'un diol allylique ou benzylique) contenant une quantité faible d'un sel d'onium sensible à l'irradiation, par exemple, le sel de triphényle sulfonium $[(C_6H_5)_3S^+AsF_6^-]$ ou $(C_6H_5)_3S^+SbF_6^-$, etc.]. L'exposition sélective du film à une source appropriée de radiations, détermine la libération de l'acide de Brønsted dans la matrice de polyester, en produisant la décomposition de la fonction ester à des températures facilement abordables. Une étude préalable du comportement de nos polyesters et des sels d'onium employés comme catalyseur irradiés avec de la lumière UV a été faite.

Les films des polyesters 13a et 13b ont été irradiés sans et avec sels d'onium. Ces films ont été observés pendant et après irradiation par l'intermédiaire de la spectroscopie infra-rouge en transformation de Fourier. Les spectres obtenus ont montré un polymère intact. En étant certain de la stabilité de ces polyesters dans la lumière UV, nous avons procédé à l'analyse de leur décomposition thermique en présence de quantités catalytiques de sels d'onium. Le sel d'onium employé comme source de protons doit être sensible à l'irradiation dans une région où le polymère n'absorbe pas la lumière. Ainsi, une étude comparative du spectre d'absorption des polyesters 13a et 13b et des sels d'onium s'impose. La figure 11 montre le spectre UV du polymère 13b et du sel de triphényle sulfonium. Le sel absorbe fortement à des longueurs d'onde inférieures à

230 nm avec un maximum à 227 nm ($\epsilon = 21000$), région où le polyester absorbe aussi. Un deuxième pic d'absorption de la lumière UV par le sel de triphényle sulfonium est situé à une longueur d'onde de 250 nm, où le polymère 13b n'absorbe pas. La lumière de longueur d'onde comprise entre 250-300 nm est suffisante pour décomposer complètement le sel d'onium et libérer l'hyperacide nécessaire à la catalyse de la thermolyse du polyester 13b. Les deux polyesters ont été décomposés thermiquement en présence de sel de triphényle sulfonium [$(C_6H_5)_3S^+AsF_6^-$ ou $(C_6H_5)_3S^+SbF_6^-$] après l'irradiation avec la lumière UV de longueur d'onde de 254 nm. La décomposition a été suivie par l'intermédiaire de la spectroscopie IR. La figure 12 montre le spectre IR d'un film de 3,5 μm d'épaisseur de polymère 13b, qui contenait 11% moles de sel d'onium [$(C_6H_5)_3S^+AsF_6^-$]. On a constaté la décomposition du polyester après l'irradiation (10 mJ/cm²; pendant 10 secondes) avec la lumière UV de 254 nm, suivie d'un chauffage à 60-70°C, pendant 5 minutes. Le pic de 1719 cm⁻¹ correspondant au carbonyle du polyester et celui de 1235 cm⁻¹ correspondant à la liaison C-O-C, disparaissent complètement. Le spectre IR du composé formé, montre un pic de carbonyle à 1699 cm⁻¹ et de C-O-C à 1290 cm⁻¹, qui correspondent à un acide, l'acide isophtalique. Des nouveaux pics apparaissent aussi entre 3030 et 2600 cm⁻¹ et le pic de 1608 cm⁻¹ devient plus intense; ces pics ont été attribués à la formation du naphthalène.

Le polyester 13a se décompose thermiquement en présence du hexafluoroantimoniate de triphényle sulfonium après irradiation pendant 10 secondes et chauffage à 90°C, pour 5 minutes et forme surtout l'acide isophtalique (figure 12).

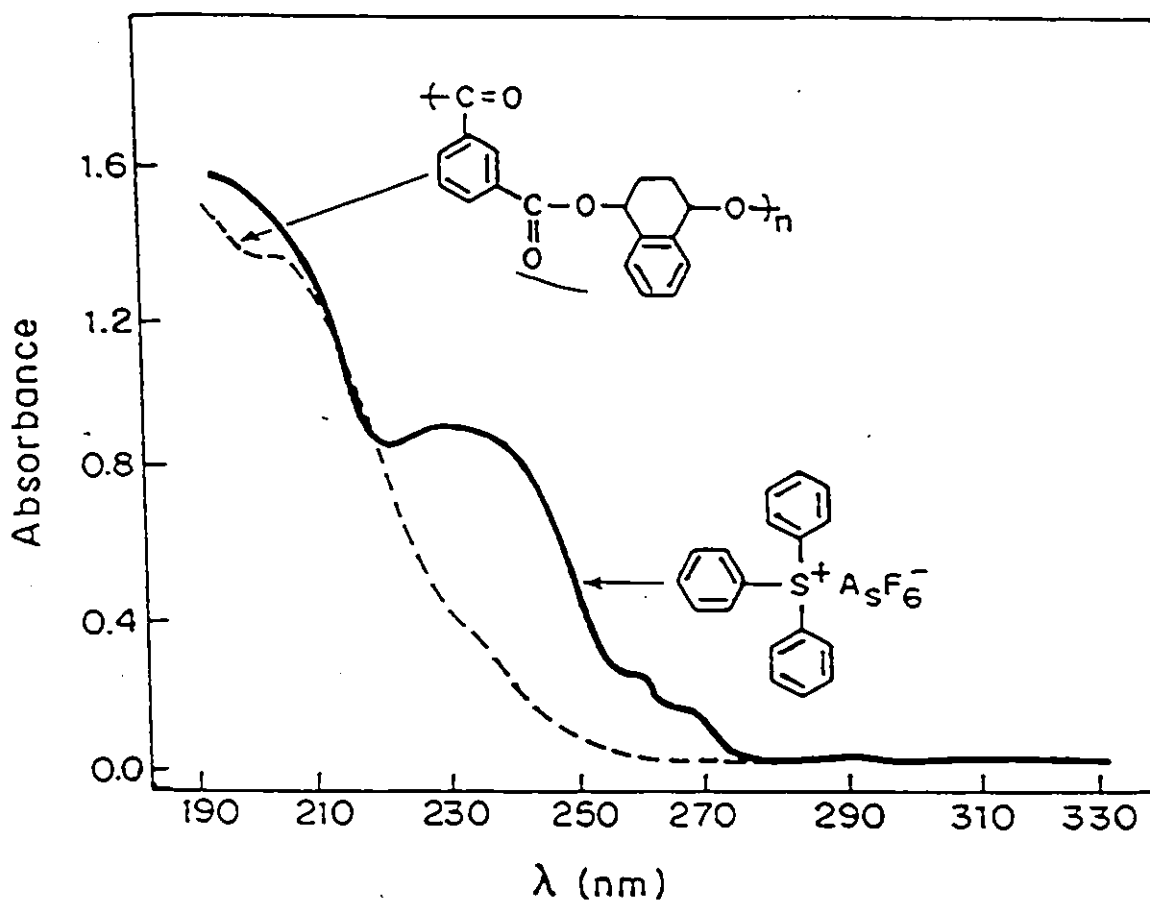


Figure 11. Spectre UV des films d'épaisseur de $3,5 \mu\text{m}$, obtenu
 de: — hexafluoroantimoniate de triphényle sulfonium,
 - - - polyester 13b.

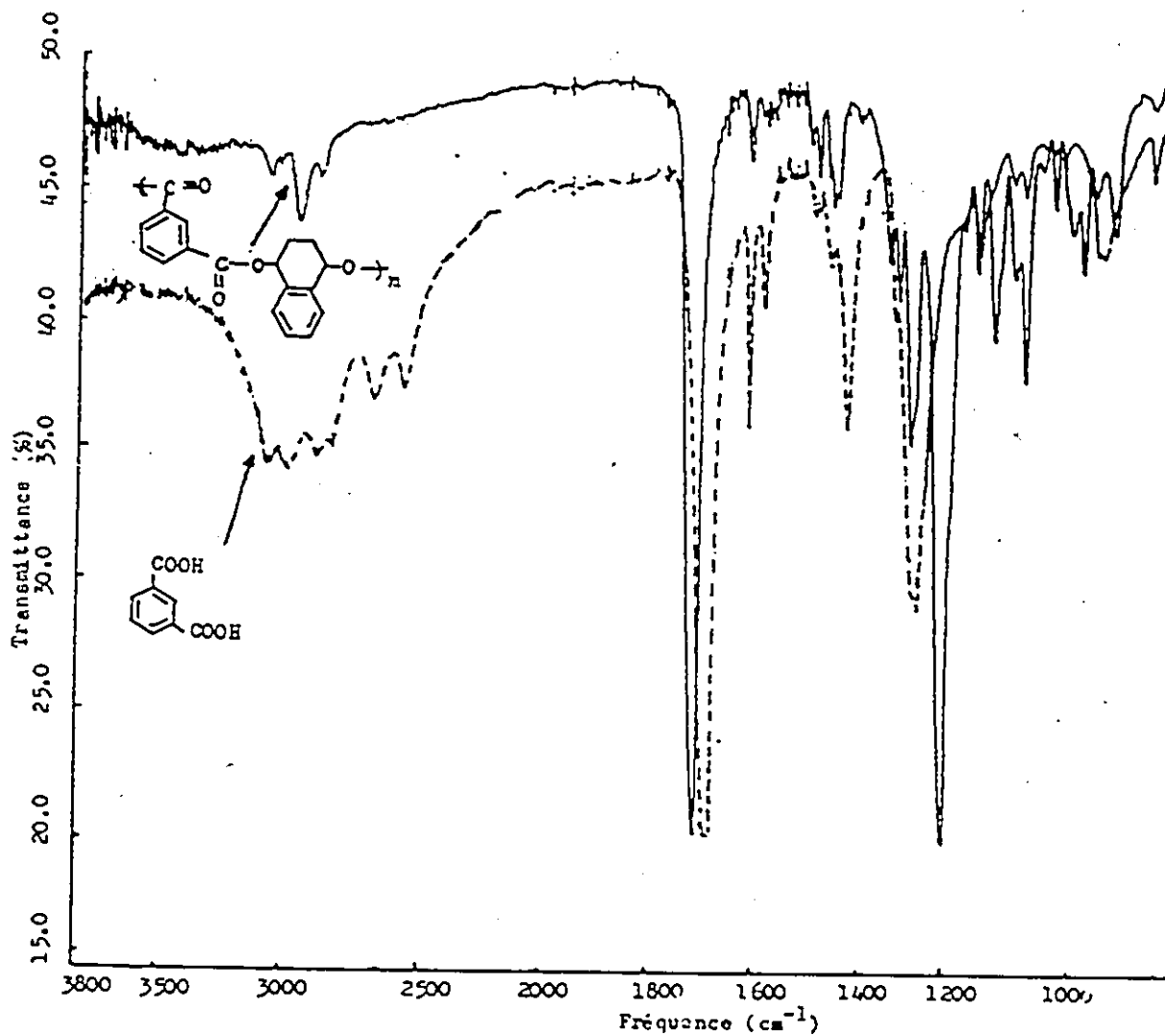


Figure 12. Spectre IR du polyester 13b contenant 11% moles de hexafluoroantimoniate de triphényle sulfonium

— avant irradiation avec lumière UV;
 -- après irradiation et chauffage à 70°C pour 5 minutes

Le polyester absorbe la lumière UV à des longueurs d'onde inférieures à 230 nm, en offrant au sel d'onium une assez large fenêtre dans la région de 254 nm (la longueur d'onde de notre source de UV). Les résultats obtenus dans cette dernière étude sont tout à fait les mêmes que ceux de la décomposition thermique et acidolytique de ces polyesters.

La température de décomposition, par exemple, du polymère 13b, de 245°C (valeur déterminée par l'analyse thermogravimétrique) diminue à 70°C en présence d'un catalyseur, l'acide de Brønsted disponible dans la matrice polymérique à la suite de l'irradiation du sel d'onium. Si on considère l'acidolyse de 13b, laquelle se produit en 2 heures à la température ambiante en chauffant à 60-70°C, le temps d'acidolyse est réduit à 5-10 minutes. Ainsi, en combinant la dégradation thermique avec l'acidolyse, les polyesters que nous avons préparés, peuvent être employés à la préparation des couches minces décomposables. Ces polyesters ont des propriétés physiques adéquates aux matériaux polymériques utilisés comme résists dans le domaine de la microlithographie. Ils ont une température de transition vitreuse assez élevée (en général supérieure à 100°C), une solubilité assez bonne pour permettre la préparation des couches minces et ils se décomposent d'une façon complète et propre à des températures facilement abordables. En plus, ces polyesters sont susceptibles à l'amplification chimique, celle-ci étant le résultat des réactions catalysées, où, l'irradiation UV peut être utilisée pour initier la réaction en chaîne seulement sur la surface irradiée. La dégradation complète de la chaîne polymérique à une certaine température, à la pression atmosphérique, ou sous vide, a rendu possible l'utilisation de ces polyesters à la préparation d'images tridimensionnelles positives. Ainsi,

le polyester 13b a été testé comme photoresist positif aux laboratoires de IBM (80) (IBM Almaden Research Center, San Jose, California) et les résultats obtenus sont présentés sur les figures 14-18.

L'acide isophtalique formé par la décomposition thermique catalysée par le hexafluoroantimoniate de triphenyle sulfonium, a été enlevé de la surface exposée à la lumière UV, par l'application d'un vide poussé, à la température de décomposition (figure 13) ou par lavage avec un solvant approprié tel que l'isopropanol contenant un peu d'hydroxyde de tétrabutylammonium.

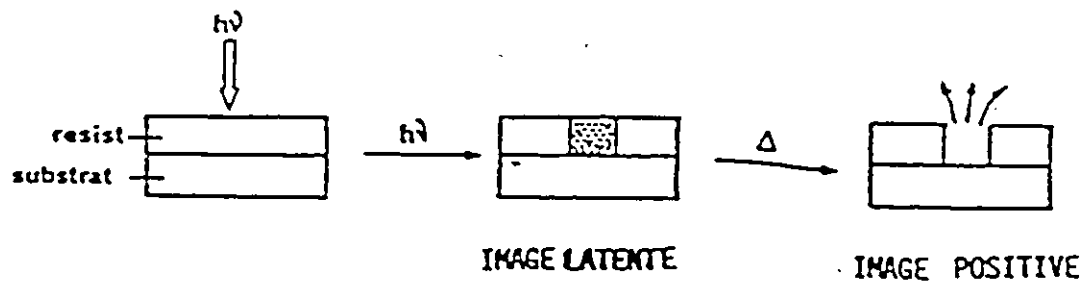


Figure 13. Développement à sec de l'image latente de resist.

En général, les polyesters employés comme photoresists contiennent au moins 5-10% de sel d'onium $[(C_6H_5)_3S^+AsF_6^-]$, qui a été dissout dans une quantité correspondante de solvant pour obtenir une solution de 20%.

Après filtration à travers un filtre "Millipore" de $0,5 \mu m$, la

solution a été pipetée sur un disque de silicium de 5" et par rotation à une vitesse ajustée pour obtenir une couche d'environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ensuite, le film a été chauffé pour éliminer complètement le solvant restant. L'irradiation a été réalisée avec un appareil Perkin-Elmer 500, par la méthode de "deep UV projection printing", avec un masque de quartz.

L'étape d'irradiation détermine la formation d'une image latente qui consiste en une matrice de polyester avec une concentration locale d'acide dans la région exposée aux radiations. Après l'irradiation, l'image a été développée en chauffant sous vide les disques avec les films minces, à une température que nous avons déterminé préalablement, pour que l'acide libéré ait suffisamment d'énergie pour produire la dépolymérisation du polymère.

Tous les polyesters testés comme photoresists se décomposent en présence d'un catalyseur à une température inférieure à 100°C . Le développement fait sous vide ou avec solvant (isopropanol/hydroxyde de tetrabutylammonium), avec un équipement spécialisé, a donné les résultats que nous montrons dans les images des figures 14-18. Une fois le développement terminé, l'image peut être observée avec un système optique sensible, ou un microscope électronique. Les images présentées sont des images positives obtenues avec le polymère 13b. L'exactitude des images obtenues montre le potentiel de ce polyesters dans le domaine des resists.

La qualité de photoresist de polymère 13b réside en sa bonne solubilité et sa température de transition vitreuse élevée. D'autres polyesters rapportés dans ce chapitre ont été testés et peuvent être utilisés comme resist positif. Les téréphtalates ont présenté quelques problèmes de solubilité.

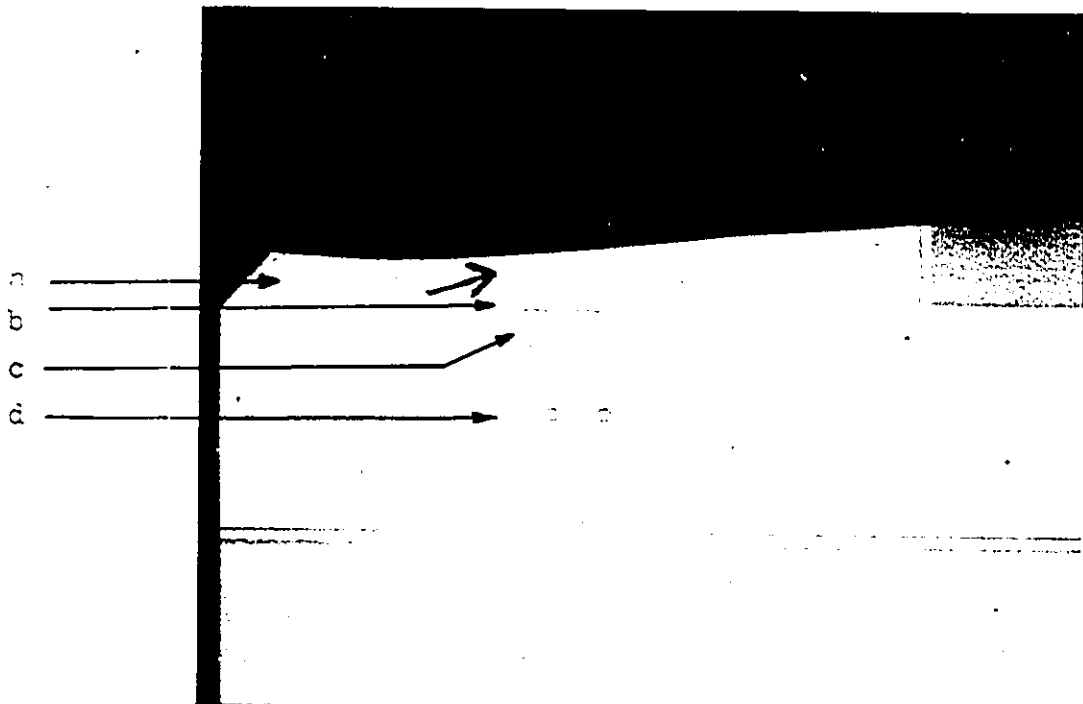


Figure 14. Partie d'une mémoire d'ordinateur, imprimée avec le polyester 13b comme photoresist:

- a) -substrat de silicium;
- b) -circuit;
- c) -circuit;
- d) -cible d'alignement.

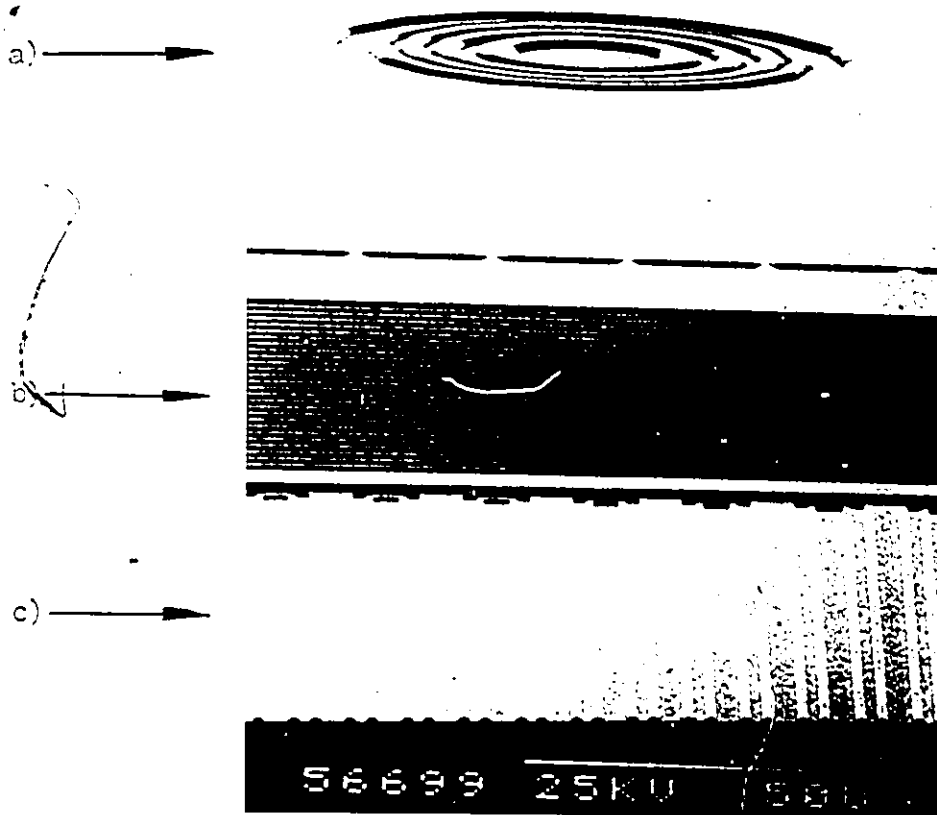


Figure 15. Images positives des trois parties visées dans la figure 14

- a) -cycle d'alignement,
- b) -circuits,
- c) -circuits.

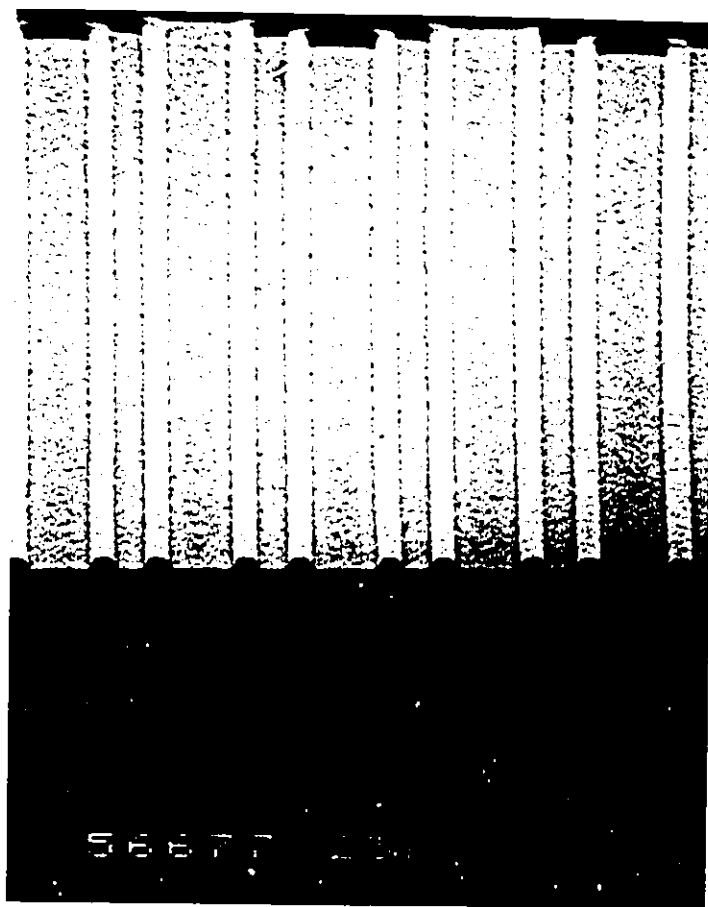


Figure 16. Images positives du circuit c, agrandies
(polyester 13b)

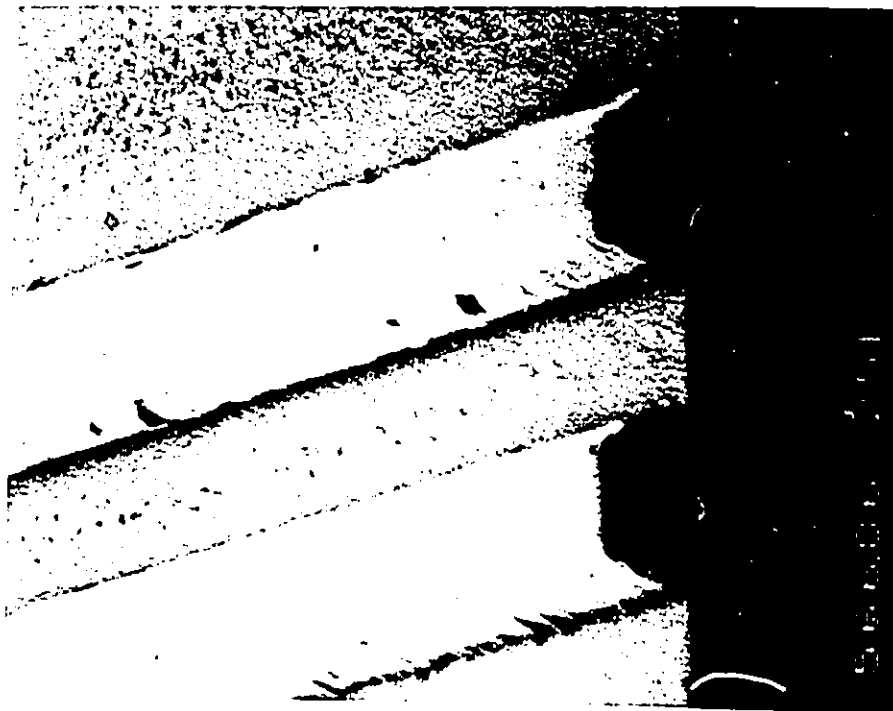


Figure 17. Images positives du circuit c (polyester 13b)

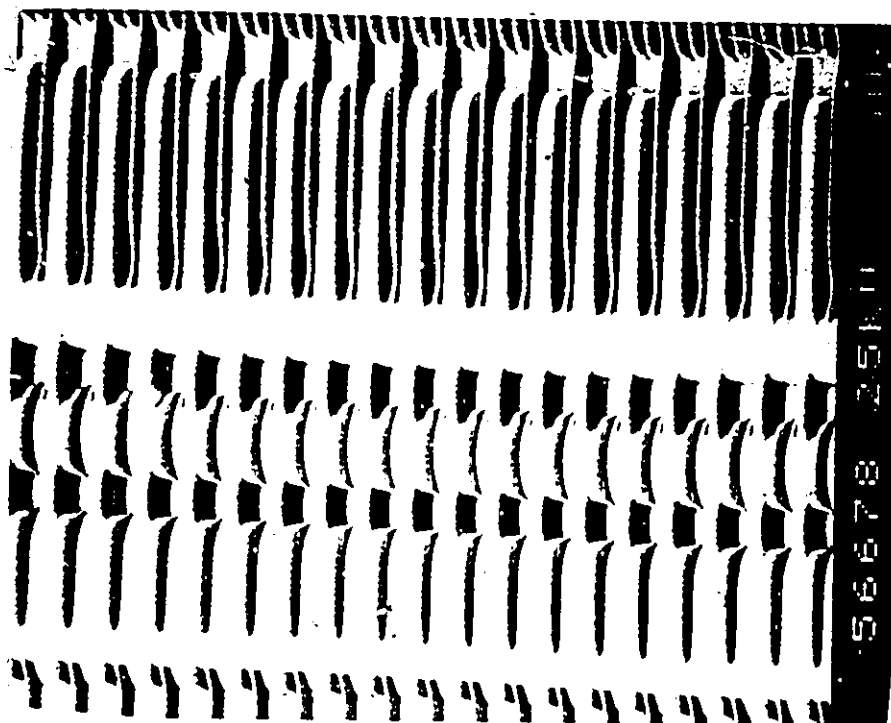
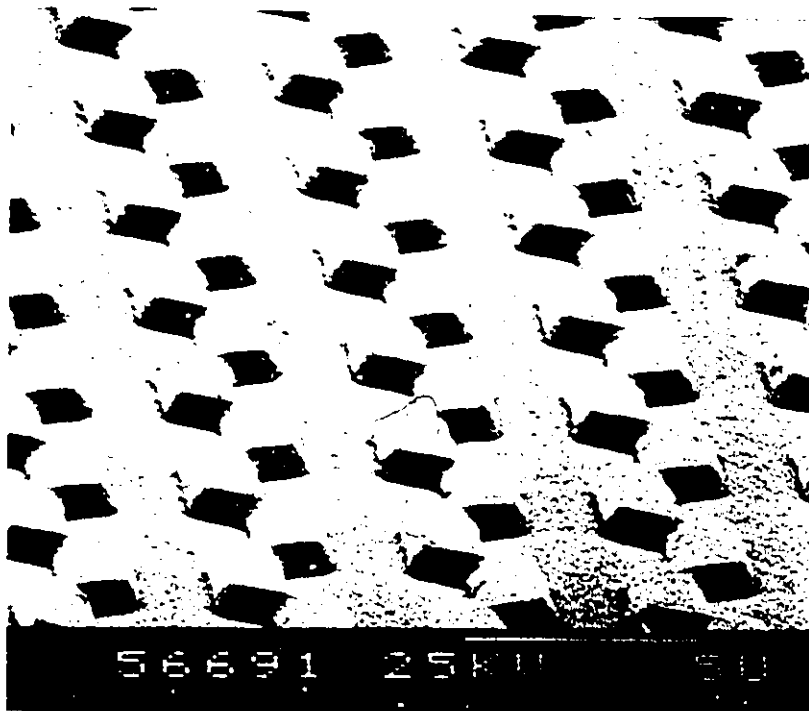


Figure 18. Polyester 13b exposé à travers 2 masques différents, sous forme de couche mince.

II. 7. Partie expérimentale

II. 7. 0. Matières premières et techniques générales

Les solvants halogénés ont été purifiés par passage sur gel de silice. Les autres solvants ont été purifiés par distillation après un traitement préalable en vue d'éliminer l'eau et les impuretés commerciales; le tétrahydrofurane a été distillé sur benzophenone-sodium, sous atmosphère d'azote. L'acide benzoïque, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique ont été obtenus de "Aldrich chemicals" et purifiés par recristallisation à partir de solutions dans le méthanol. Les chlorures d'isophtaloyle et téréphtaloyle ont été aussi achetés de Aldrich et purifiés par cristallisation à partir d'une solution dans le n-hexane. Le carbonyl-1,1'-diimidazole obtenu de "Sigma Chemicals" a été utilisé sans purification préalable. L'imidazole, le cyclohexanol, le cyclohexenol, le tert-butanol, le hexan-1,4-diol, le diméthyl-2,5-hexan-2,5-diol, le hexan-2,5-diol, le diméthanol-1,4-benzène et le diacétyl-1,4-benzène sont obtenus de Aldrich et utilisés sans aucune purification. Le hexyn-3,diol-2,5 et diisopropanol-1,4-benzène sont obtenus de la compagnie japonaise Tokyo-Kogyo et utilisés sans purification. Le p-nitrophenol est acheté de Aldrich.

Les spectres RMN-¹H ont été enregistrés sur les appareils Varian EM-360 ou XL-300, à partir des solutions de 40 mg/0,5 ml ou 5 mg/0,5 ml dans le chloroforme deutérié ou diméthylsulfoxyde deutérié (déplacement chimique δ en ppm par rapport au TMS).

Les spectres RMN-¹³C ont été obtenus à 75,41 MHz sur un appareil

Varian XL-300 (déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS) à partir d'une solution dans le chloroforme-d, ou diméthylsulfoxyde-d₆.

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 10-DX FT-IR, les composés solides étant examinés sous la forme de pastilles de KBr et les liquides sous forme de film sur des disques de NaCl.

Les spectres de masse ont été réalisés par couplage SM-CPG, sur un spectromètre VG-7070E. L'analyse des spectres obtenus sous impact électronique ne permettant pas de voir les pics de masse, la confirmation de la formule brute de certains produits a été obtenue sous ionisation chimique à l'éther (mise en évidence des pics $m/e = M^+ + 1$).

L'analyse de certains produits, surtout des isomères, par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur un appareil Varian équipé de colonne capillaire (longueur 5 m). L'identification a été faite par comparaison du temps de rétention avec ceux des échantillons de référence.

La masse moléculaire des polymères a été obtenue par la chromatographie de perméation sur gel (GPC), calibré par comparaison avec des standards de polystyrène, sur un appareil Waters, modèle 150. (Les analyses de GPC ont été faites à IBM Almaden Research Laboratory). Les mesures des phénomènes thermiques, telles que la décomposition thermique, l'analyse enthalpique différentielle, la transition vitreuse et le point de fusion, ont été effectuées à l'aide d'une balance thermogravimétrique, Mettler TG 50, et un calorimètre enthalpique différentiel, modèle Mettler DSC-20, à un taux de chauffage de 20°C/min.

Les températures de transition vitreuse, T_g , correspondent à la

température à la mi-hauteur du saut de la courbe, lors de l'analyse des échantillons séchés. Chaque échantillon a été d'abord amené à une température d'environ 159°C et maintenu à cette température pendant 10 minutes. Par la suite, l'échantillon a été refroidi rapidement à la température ambiante et chauffé de nouveau pour enregistrer la décomposition thermique ou l'analyse enthalpique différentielle, au taux de chauffage de 10 ou 20°C/min., sous atmosphère d'azote.

Les films des polymères ont été déposés sur des disques de silicium de diamètre de 2,54 cm, utilisant l'appareil "Headway Research Inc., spin-coater", à 2-5000 rot./min. L'épaisseur du film a été mesurée avec un profilmètre mécanique Sigmascan.

L'irradiation du film a été faite en utilisant une source de UV lointain "Optical Associates Inc. (OAI), modèle 30. Le flux des radiations a été mesuré avec un "OAI model 354 exposure monitor" prévu avec une cellule de mesure calibrée pour radiations de 254 nm. Les spectres UV ont été enregistrés avec le spectrophotomètre Varian DMS 90.

Les analyses élémentaires ont été réalisées à M-H-W-Laboratories, Phoenix.

Les points de fusion ont été déterminés en capillaires, à l'aide de l'appareil Gallenkamp.

Les symboles reliés à la partie expérimentale sont les suivants:

-RMN-¹H : résonance magnétique nucléaire pour protons.

La lecture du spectre est représentée par des nombres qui représentent le déplacement chimique du pic qu'il identifie en ppm, par

rapport au TMS (tetraméthylsilane); la multiplicité des signaux est indiquée par s: singulet, sl: singulet large, d: doublet, dl: doublet large, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet. L'intégration est donnée par un deuxième terme, après la multiplicité dans la parenthèse qui suit le déplacement chimique, où 1H: 1 proton, 2H: 2 protons, etc.

IR : spectre infra-rouge. Le nombre avant la parenthèse représente la position de la bande de vibration. Le terme dans la parenthèse identifie l'unité responsable pour la bande respective.

SM : spectre de masse. Le terme qui précède la parenthèse indique la valeur du rapport m/e d'un pic donné. Le premier terme entre parenthèses indique l'intensité du pic (i: intense, f: faible), le deuxième assure l'origine du pic; M⁺: indique le pic de l'ion moléculaire parent.

IC : ionisation chimique;

A.E. : analyse élémentaire, où C: carbone, H: hydrogène, N: azote, etc.

M_p : masse moléculaire moyenne en poids,

M_n : masse moléculaire moyenne en nombre,

M_p/M_n : D- la polydispersité.

Ces données sont obtenues par la GPC ou par osmométrie (mesure de la pression osmotique).

DSC : "differential scanning calorimetry", T_g la température de transition vitreuse.

TGA : "thermogravimetric analysis".

II. 7. 1. Synthèse de composés modèles monoesters, 5(65)

1. Préparation du benzoate de cyclohexyle, 5a, [Z-13]

À une solution d'acide benzoïque (1,2212g, 10,0 mmoles) dans le THF (15 ml) fraîchement distillé, on a ajouté la carbonyl-1,1'-diimidazole (1,6215 g, 10,0 mmoles), sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pour 0,5 heure, tout l'acide étant transformé dans benzoylimidazole. Une solution de cyclohexanol (1,0016 g, 10,0 mmoles) dans le THF sec (2 ml) et une quantité catalytique de Na ont été ajoutés au mélange réactionnel. Après 24 heures à la température ambiante sous agitation forte, le THF a été évaporé sous vide et le résidu a été dissous dans le CH_2Cl_2 (100ml). La solution a été lavée à l'eau (3 fois 50 ml), séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée.

Le produit brut, 1,94 g (95%) a été purifié par la chromatographie.

Analyse élémentaire et analyses spectrales

A.E. ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$) C, H : calculé 76,44%, 7,89%

trouvé 76,69% 7,64%

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 8,20 (d, 2H), 7,52(m, 1H), 7,42(t, 2H), 5,20(m, 1H), 1,80 et 1,68 (2m, 10H).

IR (cm^{-1}) : 3036, 2939 et 2859 (C-H), 1718 (C=O), 1603 et 1584 (C=C), 1450 (C-H de CH_2), 1268 et 1113 (C-O-C), 740 et 709 (=C-H et C=C)

SM, PD (m/e) : 204 (f, M^+), 123(1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_2$), 105 (1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 82 (C_6H_{10}), 77, 67, 55, 39.

2. Préparation du benzoate de cyclohexényl-2, 5b, [Z-227]

Une solution d'acide benzoïque (1,2212 g, 10,0 mmoles) dans THF sec (15 ml) a été traitée avec le carbonyl-1,1'-diimidazole (1,6215 g, 10,0 mmoles) sous azote. Après le dégagement complet de CO₂, 0,5 heure, la solution de cyclohexén-2, ol-1 (0,9845 g, 10,0 mmoles) dans 2ml de THF et la quantité catalytique de Na ont été ajoutés. Après 20 heures de réaction à la température ambiante le mélange réactionnel ne présentait plus de benzoylimidazole. Le THF a été évaporé et le résidu dissout dans le CH₂Cl₂. La phase organique lavée, séchée et évaporée sous vide a donné 1,86 g (92%) de produit pur.

Analyses spectrales

RMN-¹H, 60 MHz, CDCl₃ (ppm) : 7,90 (d, 2H), 7,30 (m, 1H), 6,90 (t, 2H), 5,80 (m, 1H), 5,32 (m, 1H), 2,20-1,62 (m, 6H)

IR (cm⁻¹) : 3032 (C-H_{arom.}), 2932, 2884 (C-H), 1711 (C=O), 1602 (C=C), 1450 (C-H de CH₂), 1274, 1113 (C-O-C), 710, 664 (=C-H et C=C)

SM DP (m/e) : 202(f, M⁺), 122 (C₆H₅COOH), 105(C₆H₅CO⁺), 80 (C₆H₈), 77, 65, 39 .

3. Préparation du benzoate de tert-butyle, 5c, [Z-70]

L'alcool tert-butylque réagit avec l'acide benzoïque par la même procédure que les deux alcools précédents, la température de réaction étant de 65°C. Le rendement enregistré est de 71%. Les analyses spectrales

indiquent la présence du produit attendu.

Analyses spectrales

RMN-¹H, 60 MHz, CDCl₃ (ppm) : 8.08 (d, 2H), 7.54 (m, 1H), 7.46 (t, 2H), 1.54 (s, 9H)

IR (cm⁻¹) : 2980, 2932 (C-H), 1711 (C=O), 1602 (C=C_{arom.}), 1450 et 1369 (C-H de CH₃ de t-butyle), 1294, 1167 (C-O), 932 et 714 (=C-H et C=C)

SM, IC (m/e) : 179 (f, M⁺+1), 137(M⁺+1-isobutène), 105 (C₆H₅CO⁺).

II. 7. 2. Synthèse de composés modèles diesters, 6

1. Réaction de l'acide benzoïque avec cyclohexan-1,4-diol, 6d, [Z-148].

Ce diester a été obtenu par la même procédure que les monoesters précédents. Les conditions de réaction sont données dans le tableau 1. Le produit a été obtenu dans un rendement de 91%. Le point de fusion du produit recristallisé est de 112-113°C.

Analyse élémentaire et analyses spectrales

A.E. (C₂₀H₂₀O₄), C, H : calculé 74,06%, 6,21%

trouvé 73,85%, 6,21%

RMN-¹H, 60 MHz, CDCl₃ (ppm) : 8.02 (2d, 4H), 7.57 (m, 2H), 7.45 (t, 4H), 5.14 (s, 1, 2H), 2.18(m, 4H), 1.78(m, 4H)

IR, KBr (cm⁻¹) : 3020 et 2947 (C-H), 1715 (C=O), 1602(C=C), 1450 (C-H), 1276 et 1113 (C-O-C), 712 (C=C).

SM, IC (m/e) : 325 (f, M⁺+1), 221(f, M⁺+1-C₆H₅CO⁺), 203 (i, M⁺+1-122), 123 (C₆H₅COOH+1), 105(C₆H₅CO⁺)

2. Synthèse du diester 6e, [Z-147]

Le composé 6e a été obtenu dans les mêmes conditions de réaction que 6d. Le rendement de la réaction a été de 93%. Le point de fusion du produit pur est de 90,5-91,5°C.

Analyses élémentaire et analyses spectrales

A.E. (C₂₀H₁₈O₈) C, H : calculé 74,52%, 5,63%

trouvé : 74,33%, 5,64%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 8,02 (d, 4H), 7,43 (t, 4H), 6,08(s, 1, 2H), 5,56(d, 2H), 2,34 - 2,10 (m, t, m, 4H)

IR, KBr (cm⁻¹) : 3020 et 2948 (C-H_{arom.}), 1716 (C=O), 1602, 1451 et 1315 (C=C et C-H), 1267 et 1113 (C-O-C), 1069, 1026, 836 et 710 (=C-H et C=C)

SM, IC (m/e) : pas de M⁺, 201 (i, M⁺+1-C₆H₅COOH), 123 (C₆H₅COOH₂⁺), 105 (123-H₂O)

3. Synthèse du diester 6f, [Z-261]

Une solution d'acide benzoïque (2,4425 g, 20 mmoles) dans le THF (50 ml) et le carbonyl-1,1'-diimidazole (3,2430 g, 20,0 mmoles) a été agitée à la température ambiante sous atmosphère d'azote jusqu'au dégagement complet de CO₂. Le diol (1,6400 g, 20,0 mmoles) dissout dans le THF (4 ml) a été ajouté et le mélange réactionnel a été porté au reflux en présence d'une quantité catalytique de Na, pendant 24 heures. Le THF a été évaporé sous vide et le résidu dissout dans le CH₂Cl₂. La phase organique lavée à l'eau, séchée sur le MgSO₄ et évaporée sous vide a donné 3,5 g de produit impur. La purification du produit par la chromatographie en phase liquide a donné 2,92 g (78%) de produit pur. Le point de fusion du produit recristallisé à partir de solution dans le CH₂Cl₂ est de 185-186°C. Le produit a été identifié par l'analyse élémentaire et des analyses spectrales.

A.E. ($C_{24}H_{20}O_4$), C,H : calculé 77,40%, 5,41%

trouvé 76,92%, 5,44%

RMN- 1H , 60 MHz, $CDCl_3$ (ppm) : 8,00-7,80 (m, 4H), 7,45-7,05 (m, 10H), 6,20 (s, 1, 2H), 2,70-1,90 (m, 4H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 3090, 2950, 2877 (C-H), 1716 (C=O), 1601 (C=C), 1450, 1316 (C-H), 1260, 1063 (C-O-C), 1026, 982, 760, 704 (=C-H et C=C)

SM, IC (m/e) : pas de pic M^{+1} , 251 ($M^{+1} - C_6H_5COOH$), 129 ($C_{10}H_8+1$), 123 ($C_6H_5COCH_2$), 105 ($C_6H_5CO^+$)

SM, IE : pas de M^+ , 250 ($M - C_6H_5COCH$), 128 ($C_{10}H_8$), 122 (C_6H_5COOH), 105, 77, 65, 55, 39

4. Synthèse du diester 6g, [Z-113]

A une solution d'acide benzoïque (1,2212 g, 10,0 mmoles) dans le dichlorométhane sec (25 ml) on a ajouté le carbonyl-1,1'-diimidazole (1,6215 g, 10,0 mmoles). Le mélange réactionnel a été porté au reflux, pendant 30 minutes, jusqu'au dégagement complet de CO_2 . Ensuite, la solution de diol (0,5909 g, 5 mmoles) dans le dichlorométhane (2 ml) a été ajoutée goutte à goutte en présence d'une quantité catalytique de sodium. Le mélange obtenu a été chauffé au reflux pendant 5 jours, sous atmosphère d'azote.

50 ml de dichlorométhane ont été ajoutés et la phase organique lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ a été évaporée sous vide. Le produit a été purifié par la chromatographie sur gel de silice (30% acétate d'éthyle-70% hexane) pour obtenir 1,32 g (81%). Le produit obtenu a été caractérisé par l'analyse élémentaire et les analyses spectrales.

A.E. ($C_{20}H_{22}O_4$) C, H : calculé 73,60%, 6,79%

trouvé 73,66%, 6,79%

RMN-¹H, 300MHz, CDCl₃ (ppm) : 8,02 (d, 4H), 7,52 (m, 2H), 7,42

(t, 4H), 5,18 (m, 2H), 1,78 (m, 4H), 1,34 (d, 6H)

IR (cm⁻¹) : 2977, 2931 (C-H), 1711 (C=O), 1602 (C=C), 1589

et 1451 (C-H de CH₃), 1275 (C-O-C), 923 et 711 (C-H et =C-H)

SM, IC (m/e) : 327 (M⁺+1), 223 (M⁺+2-C₆H₅CO⁺), 205 (M⁺+1-

C₆H₅COOH), 123 (C₆H₅COOH+1), 105 (C₆H₅CO⁺).

5. Synthèse du bisbenzoate de diméthyl-2,5-hexan-2,5-diol, 6h, [Z-67].

La réaction a été faite dans les mêmes conditions que les réactions de préparation des benzoates 5a-5c. Après 24 heures de réaction, le mélange réactionnel contenait 10% de produit attendu. Le temps de réaction a été augmenté, à 48 heures mais le rendement de la transformation du benzoyl-imidazole n'a pas changé. Le produit n'a pas été purifié. Le rendement de transformation a été déterminé par l'intermédiaire du spectre RMN-¹H.

II. 7. 3. Synthèse de diesters modèles à partir de diacides, 7

1. Synthèse de l'isophtalate de cyclohexyle, 7a, [Z-168]

L'isophtalate de cyclohexyle a été obtenu par la même méthode que 5a, le temps de réaction étant de 30 heures. Le rendement de la réaction étant de 80%, le produit purifié a été caractérisé par l'analyse élémentaire et les analyses spectrales. Le produit purifié est

une huile incolore.

A.E. ($C_{20}H_{26}O_4$), C, H : calculé 72,70%, 7,93%

trouvé 72,42%, 8,13%

RMN- 1H , 300 MHz, $CDCl_3$ (ppm) : 8,75 (s, 1H), 8,20 (2d, 2H),

7,52 (m, 1H), 5,20 (m, 2H), 1,52 (m, 20H)

IR (cm^{-1}) : 2936, 2858 (C-H), 1719 (C=O), 1609 (C=C_{arom.}),

1449 et 1300 (C-H de CH_2 de cyclohexane), 1243 (O-C-O), 1013 et

732 (C-H et =C-H)

SM, IC (m/e) : pas de M^{+1} , 249 ($M^{+1}-C_6H_{10}$), 167 ($249-C_6H_{10}$), 149 ($167-H_2O$), 82 (C_6H_{10}), 77, 65, 39

2. Synthèse de l'isophtalate de cyclohexenyl-2, 7b, [Z-169]

Même procédure que pour l'isophtalate 7a. Le temps de réaction a été de 16 heures et le rendement de 75%. L'analyse élémentaire et les données spectrales indiquent le produit attendu, liquide incolore.

A.E. ($C_{20}H_{22}O_4$) C, H : calculé 73,60%, 6,93%

trouvé 73,69%, 6,92%

RMN- 1H , 300 MHz, $CDCl_3$ (ppm) : 8,72 (m, 1H), 8,25 (2d, 2H), 7,30

(t, 1H, 5,85 (m, 4H), 5,50 (m, 2H), 2,25-1,50 (m, 12H)

IR (cm^{-1}) : 3032 (élongation C-H), 2985 (déformation C-H),

1715 (C=O), 1607 (C=C), 1435, 1293 (déformation C-H de cyclo-

hexène), 1233 (C-O-C), 913 et 729 (=C-H et C=C)

SM, IC (m/e) : pas de pic M^{+1} , 247 ($M^{+1}-C_6H_8$), 167 ($247-C_6H_8$)

167 (acide isophtalique +1), 149 ($167-H_2O$), 80 (C_6H_8), 77, 65, 39

II. 7. 4. Synthèse des esters modèles à partir de l'acide p-vinylbenzoïque, 6'

1. Synthèse du bis(p-vinylbenzoate) 6'e, [Z-129]

A une solution d'acide p-vinylbenzoïque (5,9266 g, 40,0 mmoles) dans le THF sec (36 ml) on a ajouté le K_2CO_3 anhydre (8 g) et l'éther 18-couronne-6 (0,428 g) sous agitation continue. Par la suite, le mélange réactionnel a été traité avec une solution de dibromo-1,4-cyclohexène-2 (4,7990 g, 20,0 mmoles) dans le THF sec (4 ml). L'agitation a été continuée sous atmosphère d'azote, à la température ambiante pendant 3 jours. Le mélange réactionnel a été dilué avec de THF (50 ml) et le solide en suspension filtré. Le filtrat a été évaporé sous vide et le résidu a été cristallisé à partir de sa solution dans le CH_2Cl_2 . Après la recristallisation de l'hexane, on a obtenu 5,82 g (78%) de produit pur, p.f = 124-125°C

A.E. ($C_{24}H_{24}O_4$) C, H : calculé 76,90%, 5,92%

trouvé 76,81%, 5,83%

RMN- 1H , 300 MHz, $CDCl_3$ (ppm) : 7,98 (d, 4H), 7,46 (d, 4H), 6,86 (q, 2H), 6,75 (d, 2H), 6,39 (d, 2H), 6,20 (s, 2H), 6,08 (s, 2H), 2,32 (m, 2H), 1,92 (m, 2H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 2946 et 2874 (C-H), 1708 (C=O), 1607 (C=C), 1405 (déformation de C-H du cycloalcène), 1267 (C-O-C), 1107, 1013 et 854 (déformation =C-H), 854 (dû à la présence de 2 =C-H adjacents), 782 et 745 (C=C_{arom.})

SM, IC (m/e) : pas de pic $M^+ + 1$, 227($M^+ + 1 - 148$), 149 (l'acide p-vinylbenzoïque +1), 131 (148+1-H₂O), 105 (131-C₂H₂)

2. Synthèse du bis(p-vinylbenzoate) de tétrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, 6'f, [Z-189] et [Z-204]

[Z-189] -même procédure que celle de synthèse du composé

6'e. Le rendement de la réaction a été de 81%.

[Z-204] -même procédure que celle de la synthèse de 5a. Le rendement de la réaction a été de 65% et le point de fusion de 147-149°C. La pureté du produit isolé est montrée par les analyses spectrales et l'analyse élémentaire, comme le suit:

A.E. (C₂₈H₂₄O₄) C, H : calculé 79,23%, 5,70%

trouvé 79,37%, 5,76%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 8,15 (d, 4H); 7,4 (m, 8H), 7,05

-6,50 (4s, 2H), 6,20 (m, 2H), 5,85 et 5,40 (2d, 4H), 2,68-1,88 (m, 4H)

IR, KBr (cm⁻¹) : 3066 (C-H), 2950 et 2,879 (déformation C-H), 1708 (C=O),

1607 (C=C_{arom.}), 1402 et 1318 (C-H), 1266 et 1177 (C-O-C)

1098, 984, 915 (déformation =C-H), 781, 760 et 713 (déformation C=C)

SM, IC (m/e) : pas de pic $M^+ + 1$, 149 (i, l'acide p-vinylbenzoïque

+1), 129 (naphtalène +1), 113, 104

SM, IE : pas de pic moléculaire, 148 (l'acide p-vinylbenzoïque)

128 (naphtalène), 105, 104.

II. 7. 5. Synthèse du dihydroxy-3,6-cyclohexène-1

1. Préparation du dibromo-3,6-cyclohexène-1, cis et trans⁽⁷²⁾, [Z-61]

A une suspension de NBS (35,60 g, 200 mmoles) dans le CCl_4 (150 ml) portée au reflux, sous azote, une solution de cyclohexène (8,20 g, 100 mmoles) dans le CCl_4 sec (50 ml) a été ajoutée goutte à goutte en présence de peroxyde de benzoyle (0,082 g). Le reflux a été continué pendant 2 heures (le temps nécessaire pour que la succinimide se forme et monte à la surface du mélange réactionnel). Le solide en suspension a été filtré et la solution concentrée (20 ml) par évaporation sous vide. 100 ml de n-hexane ont été ajoutés et le mélange obtenu a été gardé dans le réfrigérateur pendant 24 heures.

Le produit cristallisé a été filtré, lavé avec de l'hexane et séché sous vide à la température ambiante pendant 24 heures. Ainsi, on a obtenu 8,27 g (34%) de solide dont le point de fusion est de 89-90°C. La liqueur mère a été gardée au froid pendant 48 heures additionnelles et le rendement augmenté à 65%.

A.E. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$) C,H,Br : calculé 30,03%, 3,36%, 66,61%

trouvé 30,28%, 3,18%, 66,48%

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 5,97 et 5,96 (2d, 7Hz, 2H), 4,88 (m, 2H), 2,44-2,12 (m, 4H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 1704 et 1425 (élongation C=C), 1396 et 1217 (CH-Br), 1079, 994, 797 (=C-H, C=C)

SM, IE (m/e) : 240 (M^+), 158 (M^+-81), 161 (M^++2-81), 78 (159-HBr), 77 (C_6H_5^+), 63, 39

CPG - indique la présence d'un mélange de diastéréoisomères cis:trans = 40:50

2. Préparation du diacétoxy-3,6-cyclohexène-1, cis et trans,

[Z-62]

Le dibromo-3,6-cyclohexène-1 (8,27 g, 34,5 mmoles), l'acétate de potassium (8,45 g, 86,2 mmoles), le TBAB (1,12 g) et le CH_2Cl_2 (100 ml) ont été agités à la température ambiante pendant 24 heures. Le solide formé a été filtré. Par l'évaporation de la phase organique, on a obtenu 5,82 g (85%) de produit brut, huile incolore. Le produit brut a été purifié par la distillation fractionnée (90-95°C à 2 mmHg). On a obtenu 4,90 g (71%) de produit pur.

A.E. ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$) C, H : calculé 60,59%, 7,12%

trouvé 60,43%, 7,07%

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 5,93-5,91 (2d, 7,2 Hz, 2H), 5,32 (m, 1,3H de CH-O), 5,24 (m, 0,7H, cis), 2,08 (m, 2,1H de cis), 2,06(s, 3,9H de trans), 1,88 (m, 5,2H, trans), 1,70 (m, 2,8H, cis)

IR (cm^{-1}) : 1735 (élongation C=O), 1459 (C-H de CH_2), 1454 et 1372 (C-H de CH_3), 1234 (C-O-C) et 791 (=C-H)

SM, DP : pic moléculaire absent, 139 (f, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{COO}$), 96 (i, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_3\text{CO}$), 79 (f, C_6H_7), 78 (C_6H_6), 77, 43

3. Préparation du diol, dihydroxy-3,6-cyclohexène-1, [Z-72]

Une solution de diacétoxy-3,6-cyclohexène-1 (10,07 g, 50,2 mmoles) dans le méthanol (260 ml) a été traitée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N (96 ml). Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 30

minutes. La solution a été concentrée par évaporation sous vide et le produit a été extrait dans le THF. L'huile obtenue a été purifiée par distillation fractionnée à une pression de 5 mmHg et une température de 90-100°C. On a obtenu 4,67 g de produit pur (81%), mélange de diastéréoisomères cis:trans = 45:55.

A.E. (C₆H₁₀)₂ C, H : calculé 63,14%, 8,83%

trouvé 63,25%, 8,89%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 5,86 et 5,81 (2d, 2H), 4,23 - 4,13 (m, 2H), 2,11- 1,78 (m, 4H), 1,68 (s, 1, 2H de 20H)

IR (cm⁻¹) : 3320 (élongation H-O), 1450 (C-H de CH₂), 1062 (C-O-), 742 (déformation =C-H)

SM, IE (m/e) : 114 (M⁺), 113 (M⁺-1), 96 (M⁺-H₂O), 86 (113-C₂H₄)

78 M⁺-2H₂O, 70 (M⁺-C₂H₄O), 57 (C₃H₅O)

II. 7. 6. Préparation du bis(α-hydroxyéthyle)-1,4-benzène [Z-156]

Une solution de diacétyl-1,4-benzène (8,10 g, 50 mmoles) dans le THF (100 ml), qui contient de l'eau 2% a été refroidie à 0-5°C. Le NaBH₄ (3,50 g, 109 mmoles) a été ajouté par petites portions. Le mélange réactionnel obtenu a été agité à la température ambiante pendant 24 heures. Le THF a été évaporé sous vide et le résidu traité avec 100 ml de H₂O-HCl 1%, a été extrait dans l'acétate d'éthyle (3 fois 80 ml). La phase organique lavée à l'eau et ensuite avec une solution aqueuse de NaHCO₃, a été séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide pour obtenir 6,80 g (82%) de solide blanc, pur (chromatoplaque, éluant : acétate d'éthyle-hexane : 30-60). Le produit a été recristallisé de l'hexane, le point de fusion du

produit étant de 86-87°C. Le produit pur a été caractérisé par l'analyse élémentaire et les analyses spectrales.

A.E. (C₁₀H₁₄O₂) C, H : calculé 72,26%, 8,49%
trouvé 72,49%, 8,43%

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆ (ppm) : 7,26 (d, 4H), 5,24 (d, 2H échangeables de OH, 4,70 (q, 2H), 1,29 (d, 6H)

IR, KBr (cm⁻¹) : 3327 (O-H), 1368 et 1303 (élongation de C=C_{arom.}), 1211 (déformation C-H), 1072 et 1007 (C-O-H), 831 (=C-H), 790 (C=C).

SM, IC (m/e) : 167 (M⁺), 152 (M⁺+1-CH₃), 134 (152 -H₂O), 122 (M⁺+1-CH₃CH₂O), 105 (C₆H₅CO), 91 (ion tropilium), 77 (phényle)

II. 7. 7. Synthèse de l'isophtaloyl-1,1'-diimidazole, 12⁽⁶⁹⁾, [Z-16]

A une solution de chlorure d'isophtaloyle (10,15 g, 50,0 mmoles) dans le THF (200 ml) distillé préalablement en présence de Na et de benzophénone on a ajouté l'imidazole (13,60 g, 200 mmoles). Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pendant 6 heures. Le solide formé a été lavé avec du THF chaud (2 fois 30 ml). Les filtrats combinés et évaporés ont donné 11,30 g (85%) de solide blanc, pur. Le produit a été séché sous vide à la température ambiante pendant 18 heures (le produit ne doit pas rester à la température ambiante en contact avec l'air, parce que son hydrolyse est possible).

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆ (ppm) : 8,58 (m, 1H), 8,26-8,15 (d, 1,4H), 7,92 (t, 1H), 7,58 (s, 2H), 7,25 (s, 2H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 1716 (C=O), 1609 (C=C_{arom.}), 1561 (-C=N), 1386-1302 (-C-N-), 1067, 894, 733 et 628 (C-C et -C-H)

SM, IE : 266 (m^+), 199 (M^+ -imidazole), 171 (199-CO), 143 (171-28), 104 ($\text{C}_6\text{C}_5\text{CO}^+$), 77 (phényle), 68 (imidazole), 41, 28

II. 7. 8. Préparation des polymères 13, sans solvant⁽⁶⁹⁾

1. Préparation du poly(isophthalate) 13a, [Z-29]

0,5853 g (2,2 mmoles) d'isophthaloyl-1,1'-diimidazole, 12, et 0,2555g (2,2 mmoles) de cyclhexène-1, dihydroxy-3,6, ont été chauffés à 140°C pendant 4-6 heures, sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est devenu très visqueux et l'imidazole libéré a sublimé et cristallisé sur les parois du ballon. Le mélange réactionnel refroidi a été lavé à l'eau pour enlever l'imidazole formé et ensuite dissout dans 25 ml de dichlorométhane. La solution obtenue a été lavée à l'eau, séchée sur le MgSO_4 , concentrée sous vide jusqu'à 5 ml et précipitée dans 150 ml de méthanol froid. Ainsi, 0,260 g de polymère, poudre blanche, a été obtenu, le rendement étant de 46%.

A.E. ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$), C, H : calculé 68,87%, 4,10%

trouvé 67,70%, 5,00%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 8,67 (s, 1H), 8,24 (d, 9Hz, 2H), 7,56 (t, 1H), 6,10 (s, 1, 2H), 5,66-5,54 (2s, 2H), 2,36; 2,16 et 1,98 (3m, 4H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 2954 (élongation C-H), 1720 (C=O), 1609 (C=C), 1497

(déformation C-H de cyclohexane), 1295 et 1249 (C-O-C), 1016, 837 et 729
(=C-H et C=C)

2. Préparation des poly(isophtalates) 13b-13i, [Z-19, [Z-21], [Z-17],
[Z-34], [Z-25], [Z-27], [Z-41]

La procédure de ces réactions est la même que celle de la préparation du 13a. Les conditions de réaction sont présentées dans le tableau 4. Les caractéristiques spectrales de ces polymères seront présentés dans le tableau 12.

3. Préparation du poly(isophtalate) 13a, en solution et en présence d'une quantité catalytique de Na, [Z-29],[Z-29A]

Une solution d'isophtaloyl-1,1'-diimidazole (5,2493 g, 19,73 mmoles) dans le 1,2-dichloroéthane sec (25 ml), sous azote, a été traitée avec une solution de cyclohexène-1, dihydroxy-3,6 (2,2551, 19,73 mmoles) et une quantité catalytique de Na et chauffée au reflux pendant 80 heures. Le mélange réactionnel est devenu très visqueux et la chromatoplaque indiquait la disparition complète des produits de départ et la formation de l'imidazole. L'agitation a été continuée pendant quelques heures additionnelles à 83°C.

La séparation du produit a été faite par la dilution du mélange réactionnel avec 150 ml de CH_2Cl_2 et l'élimination de l'imidazole par lavage avec de l'eau. La phase organique séchée sur le MgSO_4 et concentrée par l'évaporation du solvant sous vide, a été précipitée dans 600 ml de méthanol froid. Après la reprecipitation, le polymère a été lavé plusieurs fois avec du méthanol et séché sous vide à la température ambiante, pendant la nuit. 3,52 g (73%) de polymère, sous forme de poudre blanche, ont été

récupérés. Le polyester est soluble dans le chlorure de méthylène, dichloroéthane, chloroforme et THF; insoluble dans l'acétone, toluène et diéthyléther. Les analyses spectrales sont identiques à celles du polymère obtenu dans la préparation 1 de cette section ([Z-29]).

$$M_p = 7,6 \cdot 10^3, \quad M_n = 4,3 \cdot 10^3, \quad M_p/M_n = 1,8$$

4. Préparation du poly(isophtalate) 13a, à partir de l'acide isophtalique et le dihydroxy-3,6-cyclohexène-1, [Z-24]

A une solution d'acide isophtalique (1,6613 g, 10,0 mmoles) dans le THF distillé (15 ml) on a ajouté le carbonyl-1,1'-diimidazole (3,2440 g, 20,0 mmoles). Le mélange a été porté au reflux pour 1,5 heures (jusqu'au dégagement complet de CO₂). A ce mélange réactionnel on a ajouté une solution de dihydroxy-3,6-cyclohexène-1 (1,1430 g, 10,0 mmoles) dans le THF (2 ml) et une quantité catalytique de Na. Le reflux a été continué pendant 4 jours. Le THF a été évaporé sous vide et 150 ml de CH₂Cl₂ ont été ajoutés au résidu. La phase organique a été lavée à l'eau (3 fois 75 ml), séchée sur MgSO₄, concentrée et précipité dans le méthanol froid. Après la deuxième précipitation et l'élimination complète du solvant sous vide, à la température ambiante, on a obtenu 2,0 g (82%) de poudre blanche. Une augmentation du temps de réaction à 5 jours, a produit un rendement de 88%. Les analyses spectrales sont identiques aux précédentes.

Cette méthode a été appliquée ensuite pour la synthèse des autres polyesters de l'acide isophtalique et téréphtalique et même pour quelques polyesters aliphatiques. Le tableau 5 montre les conditions de réaction

des autres poly(isophtalates) et le tableau 8 contient des informations sur l'obtention des poly(téréphtalates). Leurs caractéristiques spectrales se trouvent dans le tableau 12.

5. Préparation du poly(isophtalate) 13a, de l'acide isophtalique et le dibromo-3,6-cyclohexène-1, (73), [Z-94]

A une solution d'acide isophtalique (1,6613 g, 10,0 mmoles), dans le THF distillé (10 ml), sous azote, on a ajouté une solution de dibromo-3,6-cyclohexène-1 (2,3984 g, 10,0 mmoles) dans le THF (5 ml). Sous une agitation forte et uniforme, on a ajouté le carbonate de sodium anhydre (4,5 g) et le catalyseur, l'éther 18-couronne-6 (0,16 g). Le mélange réactionnel a été porté au reflux et agité vigoureusement pendant 3 jours. La disparition complète des produits de départ a été observée après 24 heures de réaction, par l'intermédiaire de la chromatographie en couche mince. La séparation du produit a été faite par addition de 50 ml de dichlorométhane et filtration du solide en suspension. Le filtrat concentré a été précipité dans le méthanol. Après la reprécipitation à partir d'une solution dans le dichlorométhane, le polymère filtré a été lavé plusieurs fois avec du méthanol et séché sous vide, à la température ambiante pendant 24 heures. 2,050 g (84%) de poudre blanche ont été obtenus. Les analyses spectrales sont identiques à celles du polyester précédent, obtenu par la réaction de l'acide avec le diol correspondant. $M_p = 12,7 \cdot 10^3$, $M_n = 6,5 \cdot 10^3$, $M_p/M_n = 1,9$

6. Préparation du poly(isophthalate) 13b à partir de l'acide isophthalique et le dibromo-1,4-tetrahydro-1,2,3,4-naphtalène, [Z-99]

Ce polymère a été préparé par la même méthode que le 13a, sous les conditions de transfert de phase solide-liquide, à partir de 1,6613 g (10,0 mmoles) d'acide isophthalique et 2,9001 g (10,0 mmoles) en présence de 4,0 g de K_2CO_3 et 0,264 g de 18-couronne-6 dans 15 ml de THF. Le temps de la réaction a été de 4 jours et le rendement de 60% après la deuxième précipitation dans le méthanol froid. Les spectres RMN- 1H et IR sont identiques à ceux du même polyester obtenu par l'intermédiaire de l'isophthaloyl-1,1-diimidazole.

$$M_p = 7,0 \cdot 10^3, \quad M_n = 3,6 \cdot 10^3, \quad M_p/M_n = 1,9$$

7. Préparation des polyesters 13a-13d à partir de l'isophthalate de 4-nitrophényle (DNPI)

(Exemple pour 13d, [Z-42])

A une solution de cyclohexan-1,4-diol (0,5808 g, 5,0 mmoles) dans le 1,2 dichloroéthane (15 ml) on ajouté le DNPI, préparé par la méthode de Ueda et coll.⁽¹²⁾ (2,0420 g, 5,0 mmoles), le K_2CO_3 (2,0 g) et l'éther 18-couronne-6 (0,132 g). Le mélange réactionnel a été agité vigoureusement à 83°C pendant 48 heures. La chromatoplaque n'indique plus la présence des monomères. Le mélange refroidi à la température ambiante a été dilué avec 50 ml de dichlorométhane et le solide en suspension a été filtré. Le filtrat concentré a été précipité dans le méthanol. Après deux précipitations consécutives, on a obtenu 0,420 g de polyester (34%). Les caractéristiques spectrales de ce polymère correspondent à la structure attribuée.

Tableau 14. Caractéristiques spectrales des polymères 13a-13g

Polyester <u>13</u>	RMN- ¹ H ppm	IR cm ⁻¹
a	8,67 (s,1H)8,24 (d,9Hz,2H) 7,56(t,1H),6,10(s,1,2H) 5,66 et 5,54(2s,1,2H), 2,36, 1,98(m, 4H)	2954, 1720, 1609 1497, 1295,1249 1016, 837, 729
b	8,69(s,1H), 8,21(d,2H), 7,40 m,5H), 6,50-6,622(2s,1,2H) 2,50, 2,35, 2,05(m,4H)	2953, 1719, 1609 1294, 1236, 760 728
c	8,66(s,1H), 8,22(d,2H), 7,32 (t,1H), 5,74(q,9Hz,2H), 1,62(d,9Hz,6H)	2951, 1723, 1605, 1437, 1231, 1167 857, 730
d	8,65(s,1H), 8,24(d,2H), 7,58 (t,1H), 5,20(s,1,2H) 2,26-1,78(m,8H)	2950, 1718, 1605 1298, 1239, 1075 945, 730
e	8,62(s,1H), 8,18(d,2H), 7,30 (t,1H), 5,18(pic 1,2H) 1,78(m,4H), 1,34(d,6H)	3475(O-H), 2976 2934, 1720, 1602 1475, 1246, 1139
f	8,74(s,1H), 8,21(d,2H), 7,52 -7,38(m,5H), 5,36(s,4H)	2952, 1721, 1610 1454, 1302, 1234 971, 807, 725
g*	8,60(s,1H), 8,30-8,15(m,6H) 7,60(t,1H), 6,06;5,28 et 4,90(3q,2H), 1,90-1,40(4d, 6H).	2980, 2932, 1716 1609, 1253, 1018 810, 729

* - oligomère

II. 7. 9. Analyse thermogravimétrique des composés modèles

1. Décomposition thermique du bisbenzoate de cyclohexène-1, yl -3,6, 6e, [Z-147A]

Le diester 6e (13,017 mg) a été chauffé dans le four d'une balance thermogravimétrique, à un taux de chauffage de 20°C/min, sous atmosphère d'azote (pression contrôlée), de 45°C jusqu'à 120°C. Ensuite, l'échantillon refroidi, toujours sous atmosphère d'azote, a été réchauffé à la même vitesse de chauffage, jusqu'à 450°C. A cette température, le résidu de la décomposition est négligeable (0,064 mg).

La courbe de la variation de la masse de l'échantillon avec la température, indique une décomposition complète à 290°C.

2. Décomposition thermique des esters modèles 6d, 5'e, 6f, 5'f et 6g

Les décompositions thermiques de ces esters modèles ont été faites dans les mêmes conditions que celle de 6e. Les températures de décomposition et les quantités des résidus de la décomposition sont présentés dans le tableau II.

II. 7. 10. Analyse thermogravimétrique des polyesters

1. Décomposition thermique du poly(isophthalate) de cyclohexène-1, yl -3,6 13a, [Z-29A]

Un échantillon de polyester 13a (4,758 mg) a été chauffé dans le four de la balance thermogravimétrique à une vitesse de chauffage de 20°C/min., de 50°C à 150°C sous atmosphère d'azote. L'échantillon de masse inchangée, a été refroidi à 50°C et rechauffé à la même vitesse de chauffage jusqu'à

550°C. La décomposition a lieu à 265°C complètement, le résidu étant négligeable (0,099 mg). La courbe de décomposition étant montrée sur la figure 5.

2. Décomposition thermique de 13b, [Z-99A]

Le polyester 13b (9,673 mg) chauffé dans le four de la balance thermogravimétrique à une vitesse de chauffage de 20°C/min., sous N₂, se décompose à 220°C et 245°C. Le résidu de la décomposition étant nul.

3. Décomposition thermique des poly(isophthalates) 13 : c-, d et f.

La décomposition thermique de ces polyesters a été faite sous les mêmes conditions que celles de 13a. Les températures de décomposition sont présentées dans le tableau 7.

4. Décomposition thermique des poly(téréphtalates) 14 : a, b, c, d, e et g.

Les conditions de ces décompositions thermiques sont les mêmes que pour les poly(isophthalates). Les températures de décomposition sont données dans le tableau 9.

I. 7.11. Décomposition acidolytique de composés modèles

1. Acidolyse de bisbenzoate de tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène-1,4 6f, [Z-263A et B]

On a enregistré le spectre RMN-¹H d'une solution de diester 6f (50,0 mg, 0,134 mmole dans 0,5 ml de solution de CDCl₃) à la température ambiante (figure 8a). Cet échantillon a été traité avec de l'acide triflique (2,0

10^{-3} ml, 0,02 mmole) à la température ambiante. A dix minutes de l'addition de l'acide, le spectre a été enregistré de nouveau (figure 9b) pour obtenir seulement les spectres des composés de l'acidolyse : l'acide benzoïque et le naphthalène.

2. Acidolyse des poly(isophtalates) 13b, 13c, 13d et poly(téréphtalates)14b, 14e et 14g

Même) procédure que pour les composés modèles. Le temps de réaction a été plus long.

CHAPITRE III

POLYESTERS DES HYDROXYACIDES. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE LEUR DÉCOMPOSITION THERMIQUE ET ACIDOLYTIQUE

III. 1. Aspect général de la polymérisation des hydroxyacides

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et l'étude des polyesters des hydroxyacides qui possèdent un groupement hydroxyle attaché à un carbone tertiaire ou quaternaire. En général, les polyesters des hydroxyacides sont préparés par des procédures similaires à celles utilisées pour la synthèse des monoesters⁽⁸¹⁾.

Les catalyseurs sont nécessaires seulement pour augmenter la vitesse d'estérification. Des hydroxyacides aromatiques, surtout l'acide p-hydroxybenzoïque, ont été polymérisés en présence de diphénylchlorophosphate (DPCP) et le DMF⁽¹⁵⁾. Ces conditions de réaction ont donné des résultats remarquables pour la polycondensation des acides dicarboxyliques avec les diphénols ($M_p = 6,0 \cdot 10^4$). Dans plusieurs cas, les hydroxyacides ont une grande tendance à former des dimères cycliques, en particulier si des cycles de 5 et 6 membres peuvent être formés. Par exemple, l'acide hydroxyacétique, forme des glycolides^(82,83) polymérisables en présence de chlorure de zinc à une température élevée. L'acide lactique forme facilement un dimère, sous forme d'un cycle de 6 membres, qui polymérise à 250-275°C pour donner un polyester linéaire de masse moléculaire, M_p , de

$3,0 \cdot 10^3$, en présence des catalyseurs; tel que les acides de Lewis (par exemple, des oxydes métalliques, halogénures métalliques, acétates et stéarates), à des températures variables de 100 à 200°C^(25,84,85,86). En présence de carbonates, acétates et stéarates comme catalyseurs, la réaction de polymérisation a lieu à 140 - 150°C^(87,88). Les hydroxyacides se deshydratent souvent lorsqu'ils sont chauffés. Blaise et coll.⁽⁶⁾ ont rapporté de telles situations pour les β -hydroxyacides.

Les γ -hydroxyacides forment des γ -lactones et les δ -hydroxyacides conduisent à des lactones instables facilement convertibles en polyesters linéaires^(89,90,91). Quand le groupement hydroxyle se trouve placé à une distance de plus de 6 atomes du carbonyle, il y a seulement formation de polyesters linéaires^(92,93). Ainsi, l'acide ω -hydroxydécanoïque se polymérise pour former des polyesters de masse moléculaire variant entre 800 et 25000, selon les conditions de la réaction^(94,95,96).

En gardant en mémoire ces quelques problèmes reliés à la polymérisation des hydroxyacides nous avons choisi comme méthode de synthèse la même approche que celle abordée dans le chapitre précédent, par l'intermédiaire d'acylimidazole⁽⁹⁷⁾, à des températures inférieures à 100°C. L'activation employée doit rendre plus actives les fonctions entrant en jeu lors de la polycondensation et éviter la précipitation prématurée des chaînes croissantes, hors du milieu réactionnel. Malheureusement, cette méthode s'est avérée inadéquate pour les hydroxyacides. Les réactions du carbonyl-1,1'-diimidazole avec le groupement carboxyle et hydroxyle, deviennent deux réactions parallèles incontrôlables même pour la synthèse des monoesters⁽⁹⁷⁾. Ces conditions ont été favorables pour l'estérification d'un phénol, comme le rapportent Kamijo et coll.⁽⁷⁰⁾. Ils ont obtenu le 4-hydroxybenzoate de méthyle par l'intermédiaire du 4-

hydroxybenzoylimidazole, sans protection du groupement hydroxyle.

Notre objectif principal du travail de ce chapitre a été de synthétiser les polyesters des hydroxyacides dont le -OH appartient à un alcool secondaire ou tertiaire de structure benzylique. Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, les polyesters des diols benzyliques se décomposent thermiquement et en présence d'un catalyseur, tel qu'un acide de Brønsted, à des températures plus basses (le résidu étant souvent négligeable).

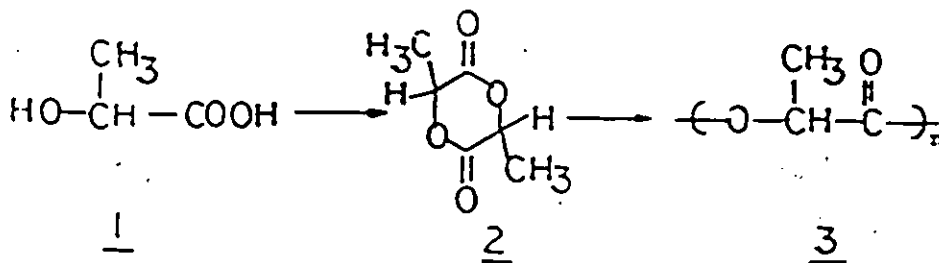
Ainsi, la décomposition thermique ou acidolytique des polyesters des hydroxyacides pourront fournir un monomère vinylique qui sera susceptible à une polymérisation thermique ou cationique. Nous avons orienté notre étude sur la polymérisation cationique de ces monomères vinyliques. Pour synthétiser ces polyesters, nous avons abordé une approche systématique en commençant par la préparation du polymère de l'acide lactique (l'acide hydroxy-2-propanoïque), ensuite de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque, et finalement des hydroxyacides dont le -OH est dans une position benzylique sur un carbone tertiaire ou quaternaire. Le choix du monomère de départ, a été fait selon deux critères:

- structure facilement décomposable soit thermiquement soit en présence d'un acide de Brønsted;
- structure qui permet l'obtention de monomères vinyliques susceptibles à la polymérisation cationique.

III. 2. Polymérisation de l'acide lactique

La polymérisation directe de l'acide lactique par l'intermédiaire de l'acylimidazole ou en présence de DCC et de DMAP, a été impossible, ainsi nous avons abordé la polymérisation des dilactides en présence d'oxyde de zinc^(87,88). La réaction de polymérisation des dilactides à la température de reflux du toluène en présence de dioxyde de zinc, sous N₂ et à la pression atmosphérique, nous a donné une polylactide de masse moléculaire, M_p, de 2,1.10⁴, valeur obtenue par la GPC. Le schéma 1 indique la préparation du polymère de l'acide lactique, 3.

Schéma 1



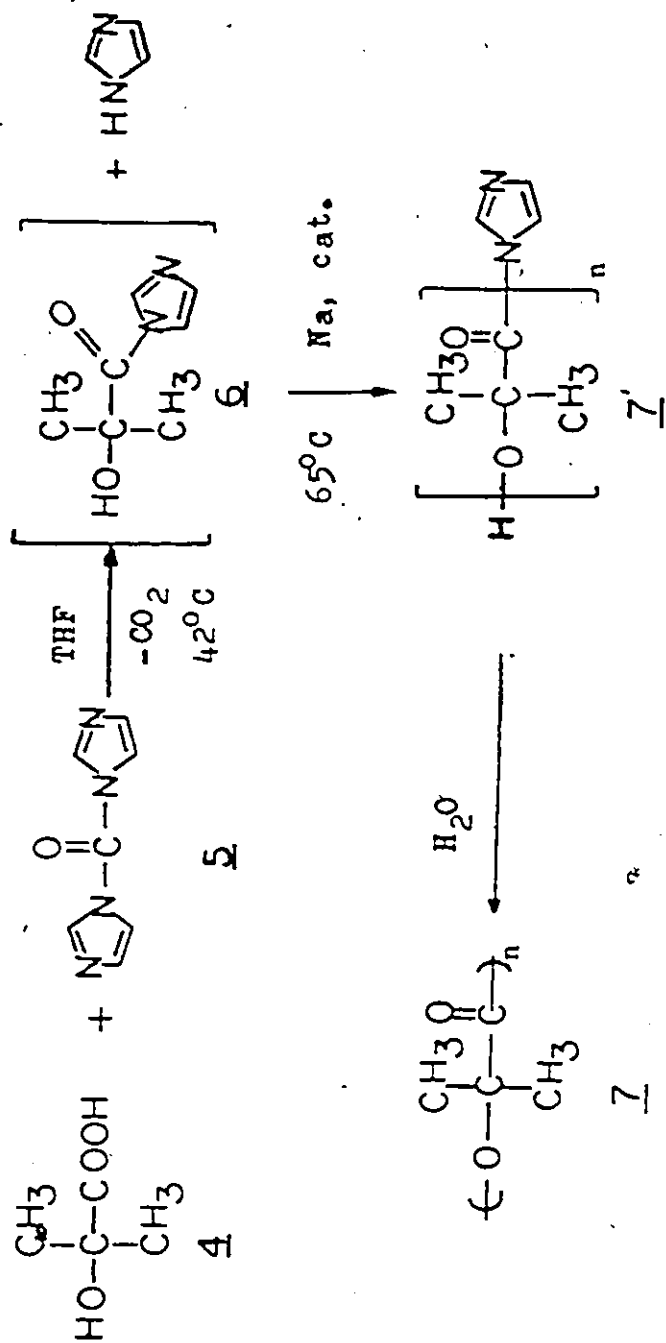
Pendant les vingt dernières années, ces polylactides et les copolyesters de l'acide lactique, ont connu un intérêt remarquable dans la fabrication des matériaux biodégradables^(98,99) pour des applications médicales et pharmaceutiques ce qui indique des propriétés physiques supérieures et en même temps une décomposition facile.

III. 3. Polymérisation de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque

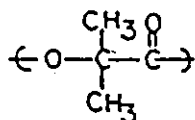
La polymérisation de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque s'est avérée plus délicate. Les effets stériques qui affectent le groupement hydroxyle rendent difficile la formation de la dilactone; la formation du cycle de 6 atomes étant très lente, la réaction d'élimination a lieu et le produit principal est l'acide méthacrylique. Ces résultats ont été obtenus quand l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque, 4, a été traité avec l'agent déshydratant $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ à 90-100°C, selon la méthode décrite par Billmeyer et coll.⁽¹⁰⁰⁾. L'essai de polycondensation en présence de DCC⁽¹⁰¹⁾ a conduit à des petits oligomères, selon le spectre de masse. La polymérisation thermique de l'acide hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque n'est pas possible, il se décompose complètement à 150°C.

Les meilleurs résultats que nous avons obtenu dans la polymérisation de l'acide hydroxy-2-méthyl-2-propanoïque a été un oligomère contenant jusqu'à six unités de monomère. Cet oligomère a été obtenu par la réaction de l'acide 4 avec le carbonyl-1,1'-diimidazole, comme l'indique le schéma 2.

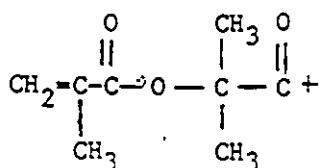
Scheme 2



L'oligomère 7, a été identifié par la spectrométrie de masse avec ionisation chimique et par le spectre de RMN-¹H. Dans le spectre de masse (figure 1), le fragment de masse 86, qui correspond à l'unité suivante:



est libéré 5 fois consécutives. Le pic de masse 635 perd le fragment de masse 86 pour donner les pics suivants : 549, 463, 377, 291, 205. Le pic de masse 516 correspond à l'oligomère formé de six unités de monomère; la perte d'une molécule d'eau après l'ionisation, donne le pic de masse 499 qui ensuite libère l'unité de masse 86 quatre fois en résultant le pic de masse 155, qui peut être attribué au fragment suivant:



Le spectre RMN-¹H indique trois pics entre 1,50 et 2,05 ppm qu'on peut les attribuer à trois types de -CH₃, et les pics caractéristiques à l'imidazole qui forme une extrémités de ces oligomères.

MS71A 0 21-MAR-88 CAL: CAL STR: A. 80 SCAN = 11
2-000-3 C1/ETHER

0:28

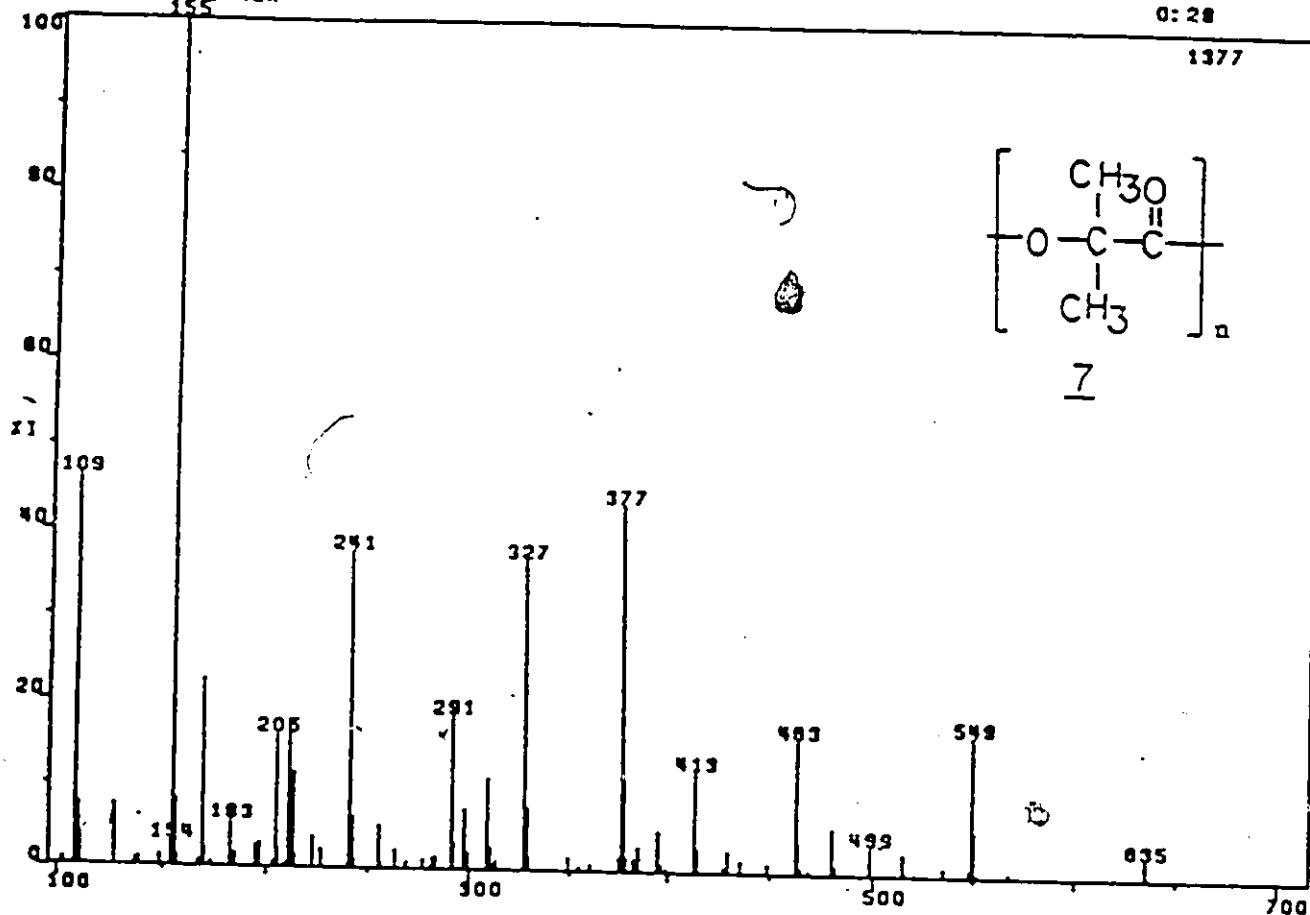
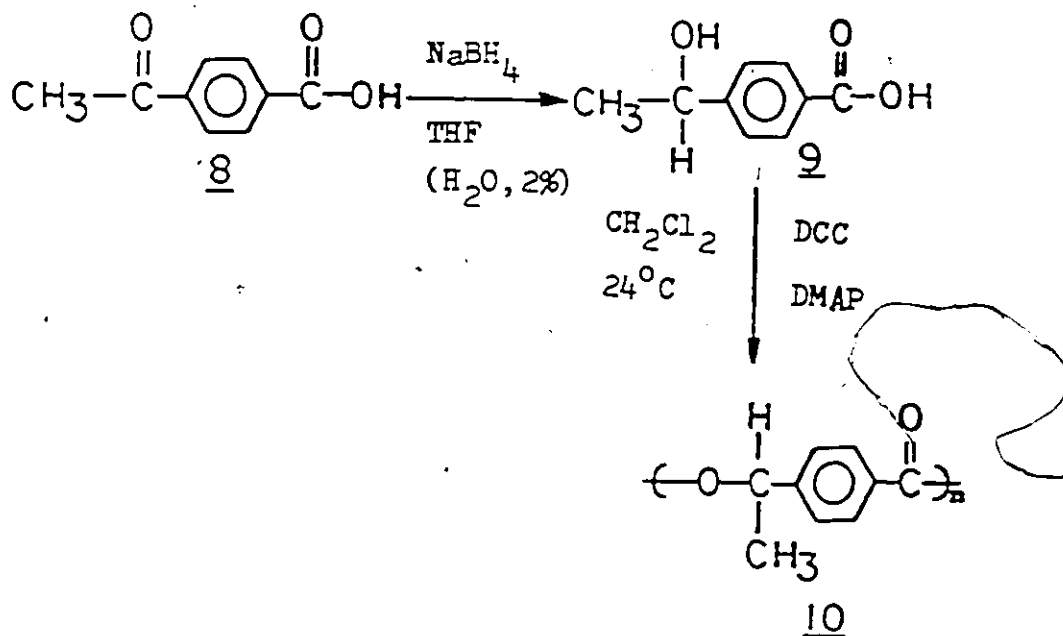


Figure 1. Spectre de masse, IC, de 3

III. 4. Polymérisation des acides hydroxybenzoïques

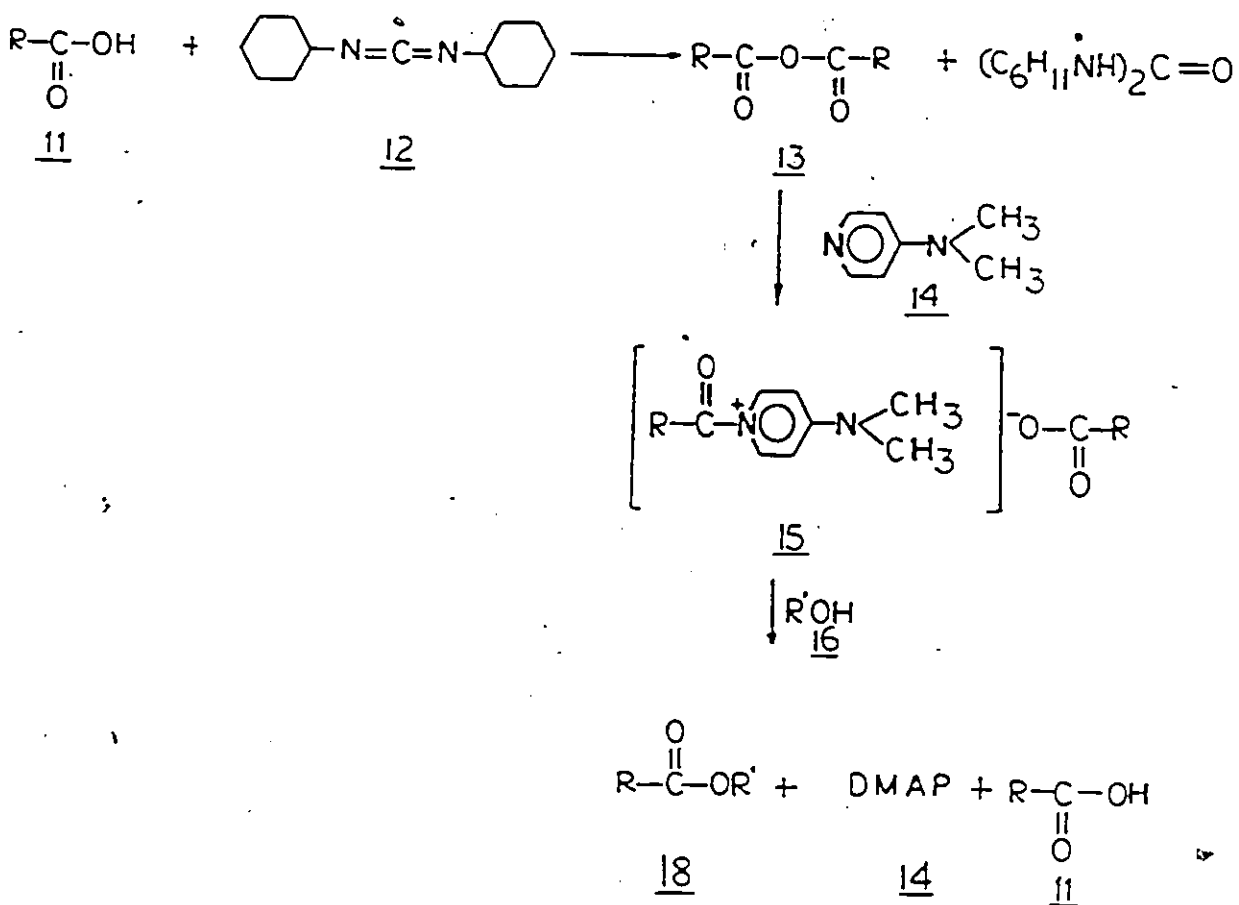
Les polymères des acides hydroxybenzoïques ont été obtenus à la température ambiante en présence d'un équivalent de carbodiimide (dicyclohexylecarbodiimide, DCC) et d'une quantité catalytique de diméthylamino-pyridine (DMAP), réaction bien connue pour l'estérification des alcools primaires et secondaires^(101,102) et des phénols^(103,104). Les réactions ont été faites dans le dichlorométhane sec sous atmosphère d'azote et sous pression atmosphérique. Le schéma 3 représente la préparation du polymère de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque. Le monomère a été obtenu par réduction de l'acide p-acétylbenzoïque en présence de NaBH₄.

Schéma 3



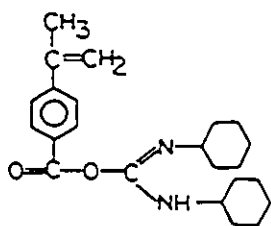
Il est nécessaire d'utiliser à la fois DCC et de DMAP dans la réaction de polymérisation de l'hydroxyacide 9. L'absence de catalyseur réduit considérablement le rendement, tandis que l'absence de DCC rend la réaction impossible. Le mécanisme de cette réaction a été expliqué par Hassner et coll.(105), pour la formation de monoesters (schéma 4). L'acide libéré dans la troisième étape de la réaction, réagit de nouveau avec le DCC restant.

Schéma 4

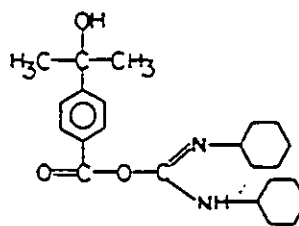


La réaction de polycondensation du monomère 9, a produit un polyester dont la masse moléculaire, M_p est de $2,54 \cdot 10^4$, avec un rendement de 83%, après deux précipitations consécutives dans le méthanol. La polycondensation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque a été faite aussi en présence de TsCl, de DMF et de la pyridine selon la méthode décrite dans la littérature^(106,107,108) pour l'acide p-hydroxybenzoïque. Le produit obtenu par cette méthode n'est cependant qu'un oligomère.

L'acide p-(hydroxyl-1-isopropyl)benzoïque a été polycondensé dans les mêmes conditions que l'acide 9. Le catalyseur, DMAP, a été ajouté dans un pourcentage de 10-15%. Le monomère, 19, a été préparé par la réaction de Grignard de l'acide p-acétylbenzoïque avec deux équivalents de bromure de méthylmagnésium. Le schéma 5 illustre la préparation du polymère 20. Un excès de DCC (plus d'un équivalent) et une quantité insuffisante de catalyseur, favorisent la réaction d'élimination. Dans ce cas les produits de la réaction, identifiés par les analyses spectrales, sont les suivants:



a)



b)

Le spectre de masse indique le pic de $M^+ = 386$ qui correspond à l'intermédiaire b) suggéré dans le mécanisme proposé par Smith et coll.⁽¹⁰⁹⁾, pour la réaction d'esterification en présence de DCC sans catalyseur. Cette polyesterification montrée dans le schéma 5, a eu lieu avec un rendement médiocre; après deux précipitations consécutives dans le méthanol froid, nous avons obtenu le polyester avec un rendement de 43%. La masse moléculaire, M_p , du polycondensat 20, déterminée par la GPC est de

$0,36.10^4$, le rapport entre M_p/M_n étant de 1,23. Ce faible rendement peut être interprété comme étant dû à la nature de l'alcool impliqué dans la réaction d'esterification. Un rendement semblable a été obtenu pour l'esterification de l'acide isobutyrique avec le t-butanol⁽¹¹⁰⁾. Les propriétés de ces produits de polycondensation sont présentés dans le tableau 1.

Les résultats de la décomposition thermique et acidolytique des polyesters 10 et 20, nous ont conduit à préparer les polyesters 25 et 33. Leur synthèse a été faite sous les mêmes conditions que pour les précédents. Le schéma 6 indique l'approche qu'on a abordée pour la préparation du polymère 25. Le produit de départ, le diacétylbenzène a été traité avec 1,1 équivalents de réactif de Grignard, le bromure de méthylmagnésium. Les produits de réaction obtenus sont le monoalcool 22 et le dialcool 23. Après la purification par la chromatographie sur colonne, le produit 22 a été obtenu avec un rendement de 31%. L'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque a été préparé par la méthode directe de Foreman et coll.⁽¹¹¹⁾. Le produit obtenu avec un rendement de 70%, a été soumis à une réaction de polycondensation en présence de DCC et DMAP, mais malheureusement la polymérisation n'a pas eu lieu. Les produits identifiés ont été des intermédiaires de la réaction du produit de départ avec le DCC et aussi le produit de déshydratation (composés analogues à a et b).

Cette désactivation totale est due aux effets stériques qui influencent l'alcool tertiaire situé en position méta. Une situation analogue a été rencontrée dans la polycondensation de l'acide isophtalique avec le diméthyl-2,5-hexan-2,5-diol ou avec le bis (hydroxy-1-éthyl)-1,4-benzène. Les résultats de l'esterification ont été seulement des oligomères de 7 et 8 unités.

Schéma 5

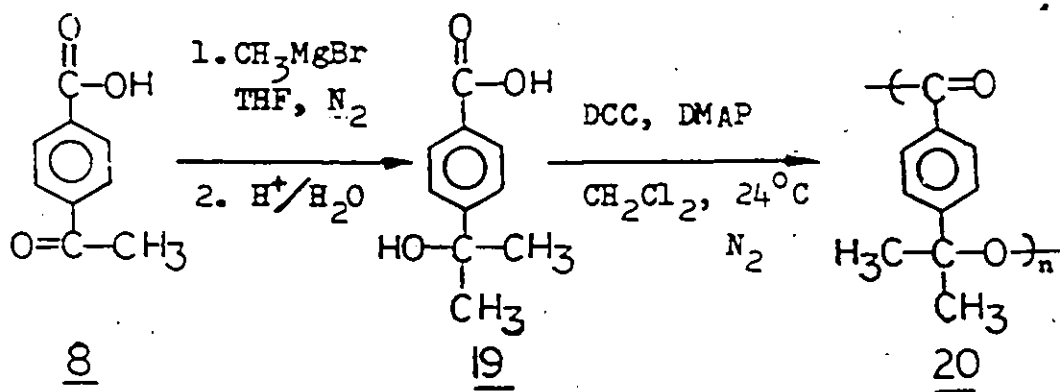
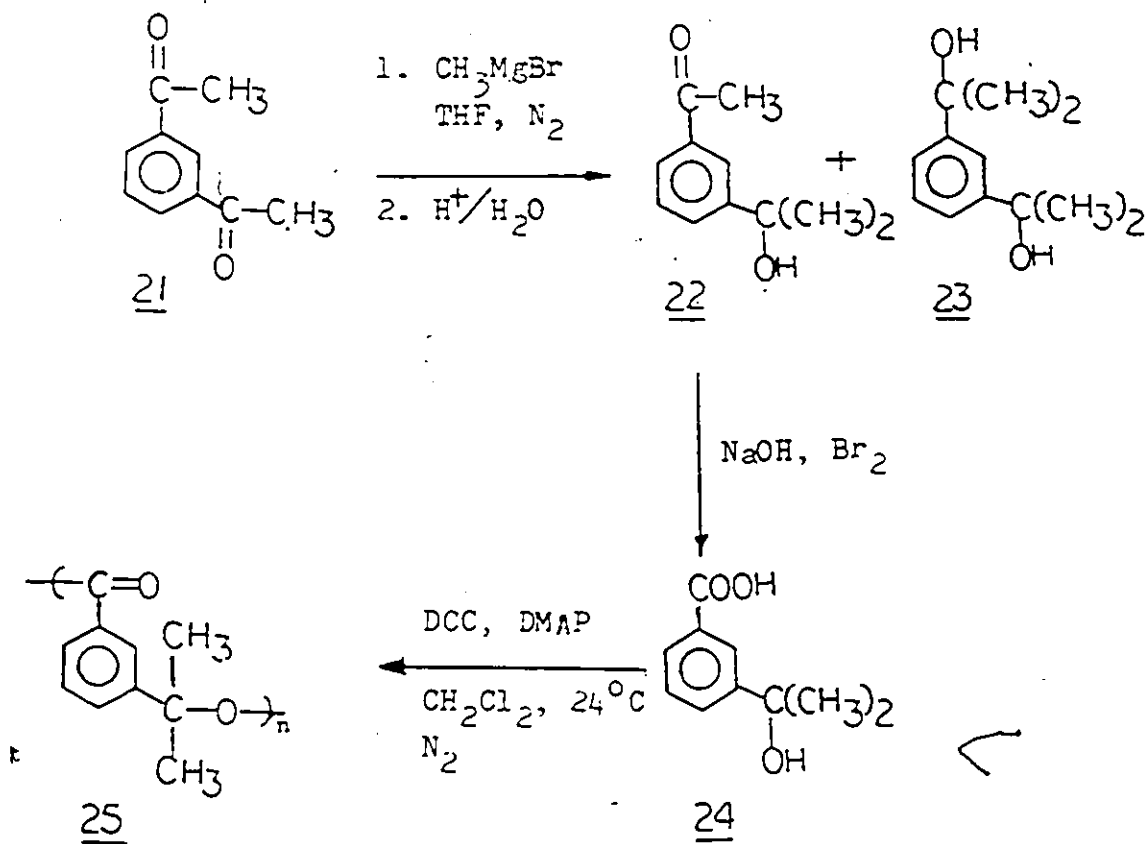


Schéma 6



III. 5. Polymérisation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, 32.

Nous avons synthétisé le polymère 33 en tentant de diminuer les effets électroniques du groupement carboxyle sur la réactivité du carbocation formé dans une position benzylique, lors de la réaction de polymérisation par amorçage cationique. L'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique a été obtenu en 4 étapes, à partir de l'acide phénylacétique, avec un rendement global de 13%.

L'acétylation du phénylacétate de méthyle est une réaction non sélective. La réaction de Friedel-Crafts faite dans le CS₂ nous a donné un mélange d'isomères méta- et para- dans un rapport d'environ 50:50. Les caractéristiques spectrales de ces isomères de position sont très similaires, ce qui rend difficile leur identification.

L'isomère para- a été séparé par recristallisation. La synthèse de cet acide est présentée sur le schéma 7. Les caractéristiques spectrales de l'hydroxyacide 32, surtout le spectre de RMN-¹H, qui montre deux doublets pour les protons aromatiques, correspondent à l'isomère para. L'hydroxyacide 32, a été polymérisé dans les mêmes conditions que les acides hydroxybenzoïques précédents, en présence de l'agent de déshydratation DCC, et du catalyseur DMAP. La réaction a été faite sous atmosphère d'azote, à la température ambiante. Le polymère a été purifié par la précipitation de dichlorométhane dans le méthanol. Après deux précipitations et séchage sous vide à la température ambiante, nous avons obtenu une poudre blanche dont les analyses spectrales et l'analyse élémentaire correspondent à celles du produit pur. Le polyester 33 a été obtenu avec un rendement de 73%. Les conditions de réactions et les propriétés de ce polyester sont présentés dans le tableau 1.

Schéma 7

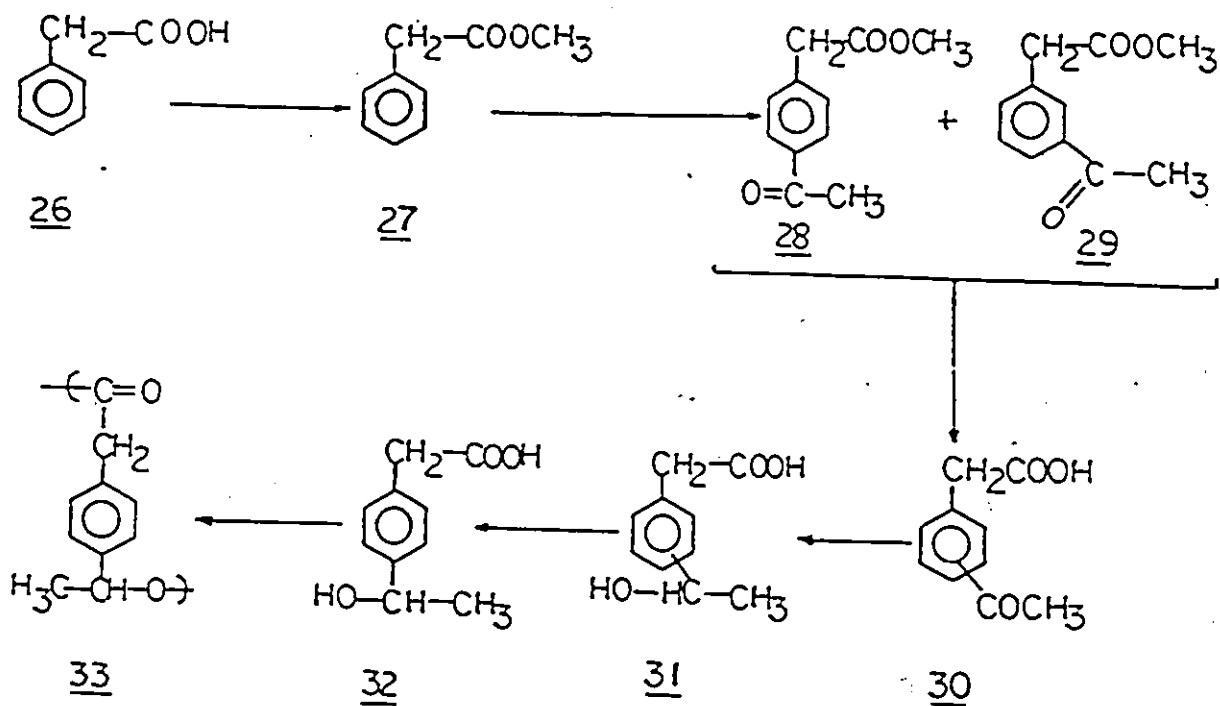


Tableau 1. Polyesters obtenus par la polycondensation des hydroxyacides

Polymère	Conditions de réaction		Cataly- seur	Rendo- ment %	P. f. θ °C (DSC)	T _g °C (DSC)	H _n (OxMO- analyse) (10 ⁴)	H _p (GPC) (10 ⁴)	H _n (GPC) (10 ⁴)	H _p /H _n
	Temps h	Temp. Solvant °C								
1	96	110	Toluène	73	170	47	1,91	2,06	1,80	1,14
2	60	65	THF	87	-	-	0,1160280	-	-	-
10	160	24	CH ₂ Cl ₂	83	-	160	-	2,54	1,32	1,92
20	144	24	CH ₂ Cl ₂	43	164	-	-	0,36	0,29	1,23
11	120	24	CH ₂ Cl ₂	73	-	150	-	0,57	0,42	1,37

III. 6. Préparation du polymère de l'acide méta- et para-
vinylphénylacétique, 37.

Les isomères méta et para de l'acide vinylphénylacétique ont été préparés par la réaction de Grignard à partir de chlorométhylstyrène. Le mélange de chlorométhylstyrène constitué de 60% d'isomère méta et 40% para commercialisé par la compagnie "Polysciences Inc.", a donné par la réaction de Grignard un mélange d'isomères méta et para. Ainsi, le mélange de chlorométhylstyrènes a été réagi avec le magnésium dans le THF sec, sous atmosphère d'azote. Ensuite, le complexe organomagnésien a été mélangé avec de la carboglace, à une température inférieure à 15°C. Le traitement avec de l'acide de ce dernier composé a donné le mélange d'acides méta- et para- vinylphénylacétique. La séparation de ces deux isomères s'est avérée difficile. La recristallisation à partir d'une solution diluée de ce mélange d'isomères dans le chloroforme a permis la séparation de l'isomère méta avec un rendement de 23%. Ce rendement faible peut être interprété comme étant dû à deux facteurs:

-la réaction de formation du réactif de Grignard n'est pas complète, la présence du groupement vinyle sur la molécule ne permet pas de chauffer le mélange réactionnel pour avoir une réaction complète;

-la formation du produit de couplage de Wurtz, 36, réduit la quantité de réactif de Grignard qui réagit avec le CO₂ pour former les acides 35.

Comme la séparation de l'isomère para n'a pas été possible, il a fallu synthétiser l'isomère para à partir du p-chlorométhylstyrène. Le p-chlorométhylstyrène préparé en suivant la méthode décrite par Kondo et coll.⁽¹¹²⁾ a été transformé en l'acide p-vinylphénylacétique sous les mêmes conditions de température que celles du mélange d'isomères méta et para, sous atmosphère de CO₂. Le produit pur a été isolé de la même manière que

les précédents, mais son rendement est plus faible (10%). Le changement des conditions de réaction (éther comme solvant) a permis l'augmentation du rendement de cette réaction à 43%. La réactivité du p-chlorométhylstyrène étant faible, le couplage de Wurtz est la réaction principale de cette transformation. Nous avons essayé de préparer le p-chlorométhylstyrène à partir de l'acide p-vinylbenzoïque. Ce dernier a été réduit à l'alcool, p-hydroxyméthylstyrène avec le LiAlH_4 dans le THF, avec un rendement de 90%. Ensuite, le p-hydroxyméthylstyrène a été traité avec le chlorure de thionyle pour le transformer en p-chlorométhylstyrène. Cette dernière réaction s'est avérée plus difficile, le produit principal étant un polymère.

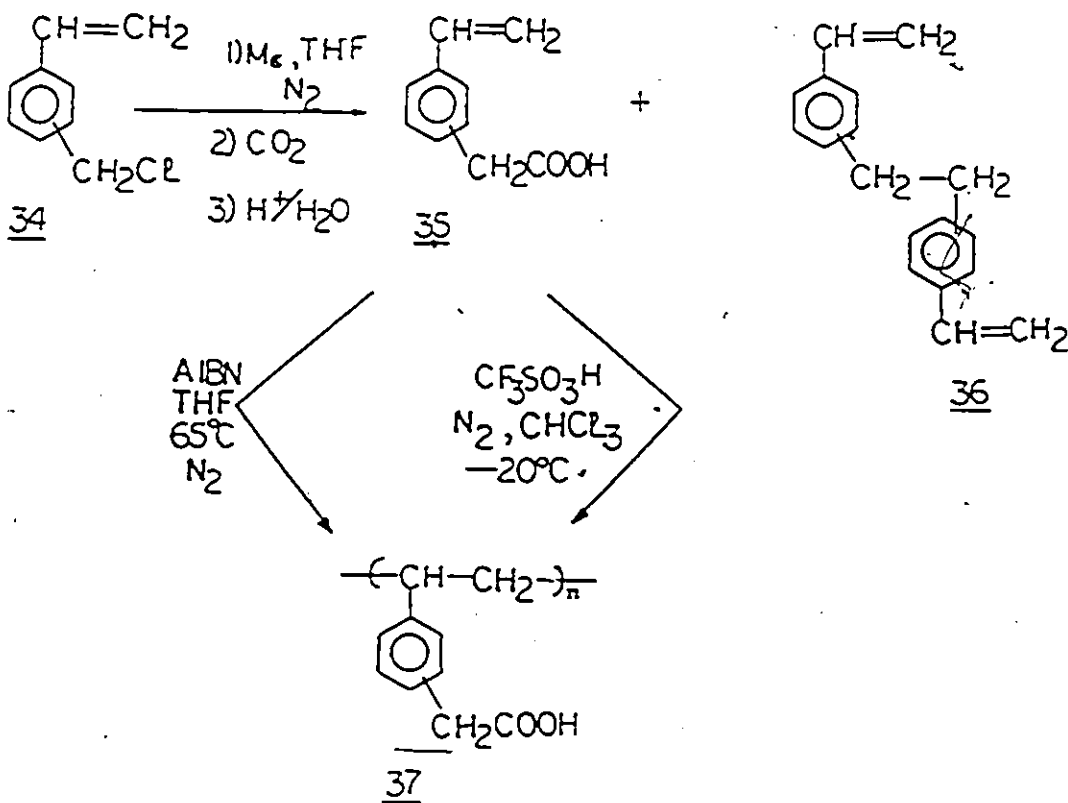
Ces monomères, les acides vinylphénylacétiques ont été polymérisés par amorçage radicalaire en présence d'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile (AIBN), dans le THF sec à 65° , sous azote. La polymérisation radicalaire faite dans une solution diluée, a donné le polymère 37 avec un rendement de 90% pour l'isomère méta et 86% pour l'isomère para. La masse moléculaire, M_p , déterminée par la GPC pour l'isomère méta est de $3,58 \cdot 10^3$ et pour le para, de $7,60 \cdot 10^3$. Les spectres de RMN- ^1H de ces polymères, mesurés dans le CDCl_3 et une petite quantité (0,050ml) de DMSO-d_6 , sont montrés sur la figure 2. La polymérisation radicalaire du monomère 35 a été aussi faite dans une solution plus concentrée comme l'indique la partie expérimentale. La masse moléculaire est beaucoup plus élevée, le polymère étant un peu réticulé. Ainsi, le M_p pour l'isomère méta est de $1,20 \cdot 10^5$ et de $1,22 \cdot 10^5$ pour l'isomère para. Cette réticulation peut être due à la possibilité de formation des radicaux en position benzylique ($\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$). Nous avons essayé de polymériser le monomère 35 en présence de peroxyde de benzoyle comme amorceur, mais, la réaction n'a pas marché.

Les mêmes monomères ont été polymérisés par amorçage cationique, en présence d'acide triflique comme agent d'amorçage, en maintenant le mélange à -20°C pour 3 heures et ensuite pour 20 heures à température ambiante, sous azote. Les produits obtenus avec un rendement de 80% pour méta et de 84% pour para, sont insolubles dans l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, le chloroforme et est soluble dans l'acétone, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide. Le spectre de RMN- ^1H dans le CDCl_3 et une petite quantité (0,050ml) de DMSO-d_6 sec indique la disparition des pics correspondants aux protons du groupement vinyle et la présence des pics d'un polymère styrénique (figure 3). Le spectre de l'isomère méta ([Z-257]) montre un pic à 4,05 ppm qui correspond à 0,5 proton. Cet excès de proton on le trouve aussi dans la région des protons de la chaîne latérale, entre 2,10-1,05 ppm. L'addition de THF au mélange réactionnel après l'évaporation du chloroforme peut être la source de ces protons. Le THF a été ouvert par les traces d'acide existentes encore dans le milieu réactionnel et additionné à la chaîne de l'oligomère vinylique. La masse moléculaire, M_p , déterminée par la GPC est de $2,62 \cdot 10^3$. Si le THF n'est pas ajouté au mélange réactionnel, le produit obtenu, un oligomère de sept unités possède encore des groupements vinyles (réactions Z-272 et Z-342). La masse moléculaire, M_p , déterminée par la GPC de l'isomère méta est de 919 et de 1178 pour l'isomère para. Le schéma 8 montre la préparation du polymère 37, par amorçage radicalaire et cationique. La réaction de polymérisation par amorçage cationique a été aussi faite à la température ambiante seulement. Les analyses spectrales montrent encore la présence du monomère de départ dans le mélange des produits formés, qui sont des petits oligomères.

Les groupements carboxyles des polymères 37 obtenus par les deux

méthodes précédentes ont été transformés en esters de méthyle par la réaction directe d'une solution de polymère avec le diazométhane. Les spectres de RMN-¹H du poly(vinylphénylacétate de méthyle) montrent la disparition du proton carboxylique et l'apparition d'un singulet large à 3,50 ppm, caractéristique aux protons du méthyle de l'ester. Mais, ce pic a le même déplacement chimique que le pic des protons benzyliques, comme l'indique la figure 4 (spectre de l'isomère para).

Schéma 8



Parallèlement nous avons polymérisé le styrène par amorçage cationique, sous les mêmes conditions de réaction que celles de l'obtention

du polymère 37. Les analyses spectrales et les propriétés physiques du produit obtenu indiquent la formation du polystyrène, 38, dont la masse moléculaire, M_p déterminée par la GPC et de $2,77 \cdot 10^3$. Cette dernière réaction indique la validité des conditions de réaction choisies. Les propriétés des polymères 37 et 38 sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Polymères obtenus par amorçage radicalaire et cationique.

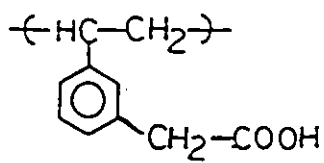
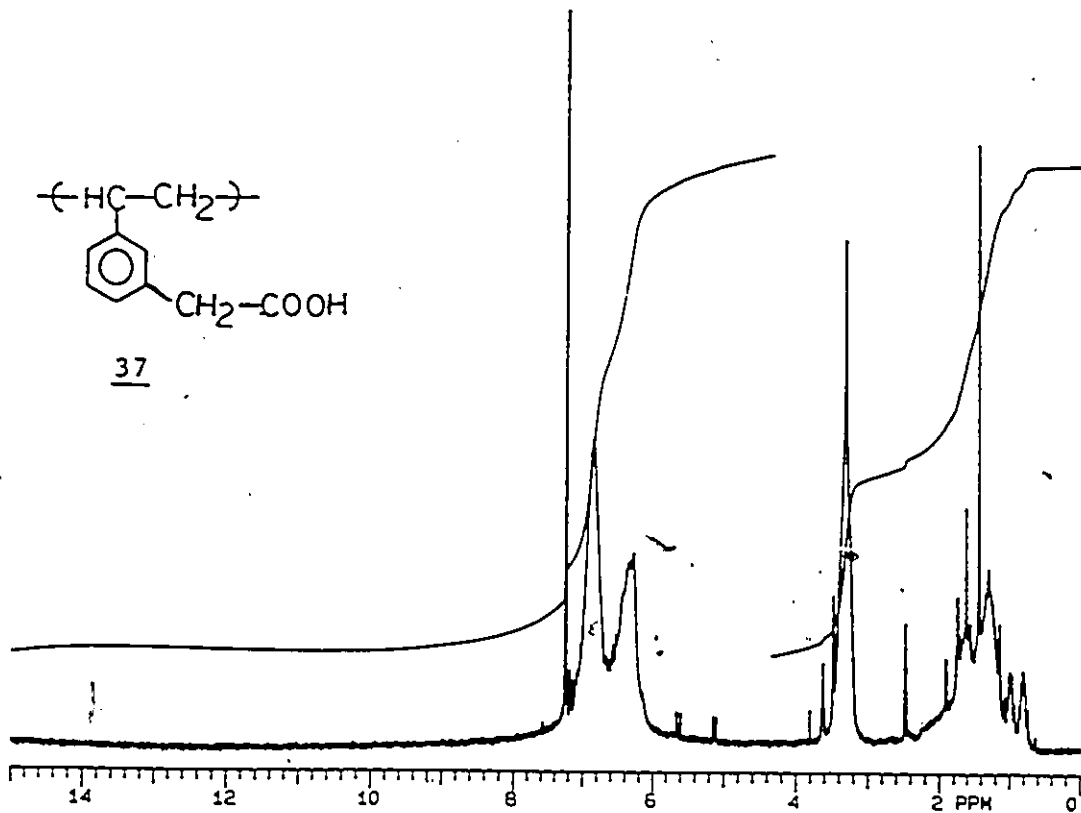
Poly- mère	Amor- ceur	Conditions de réaction			Rende- ment		T_g °C		M_p (10^3)		M_n (10^3)	
		Temps h	Temp. °C	Solv.	m.	p.	m.	p.	m.	p.	m.	p.
<u>37</u>	AIBN	16	65	THF	96	95	105	120	3,6	7,6	2,7	3,7
<u>37</u>	H^+	3	-20	$CHCl_3$	80	84	62	101	0,9	1,2	0,6	1,0
		20	24	$CHCl_3$								
<u>38</u>	H^+	3	-20	$CHCl_3$	88		99		2,8		1,9	
		20	24	$CHCl_3$								

H^+ = acide triflique (CF_3-SO_3H);

m. = isomère méta;

p. = isomère para.

A

37

B

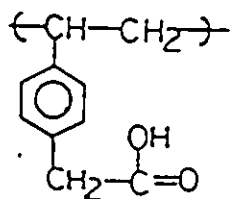
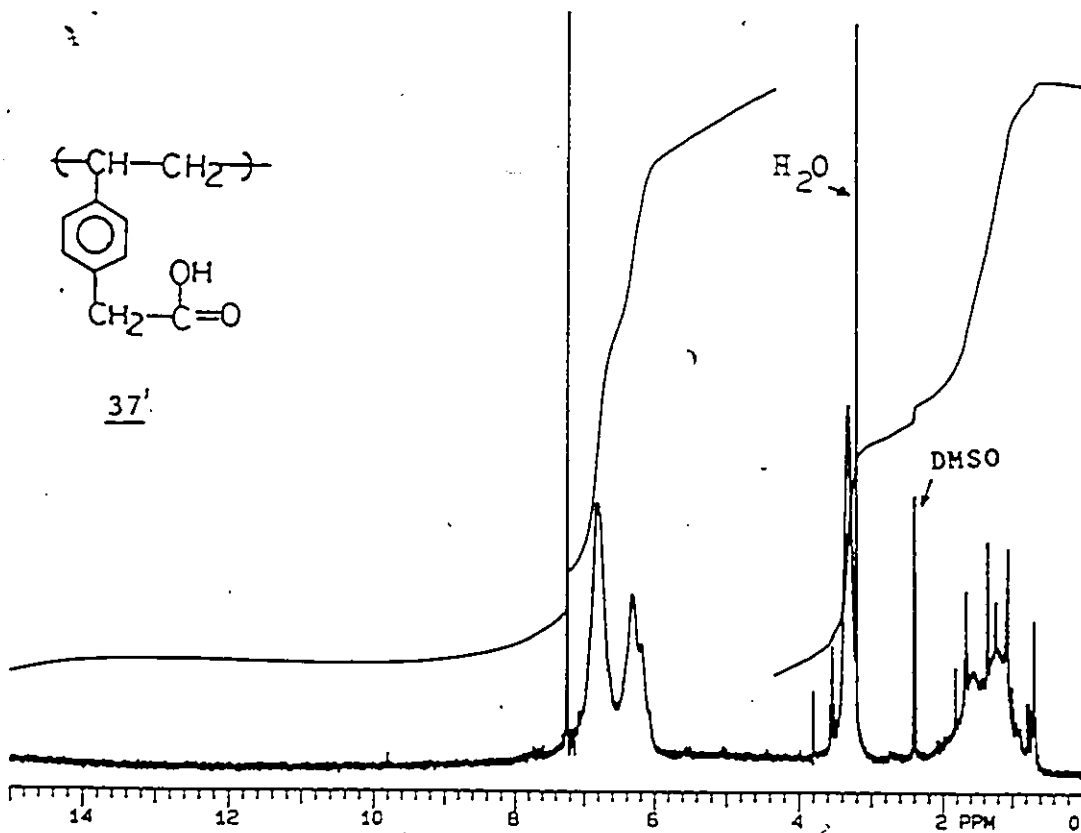
37'

Figure 2. Spectre RMN- ^1H du 37 dans le CDCl_3 et 0,050ml de DMSO-d_6

A- spectre de l'isomère méta,
B- spectre de l'isomère para.

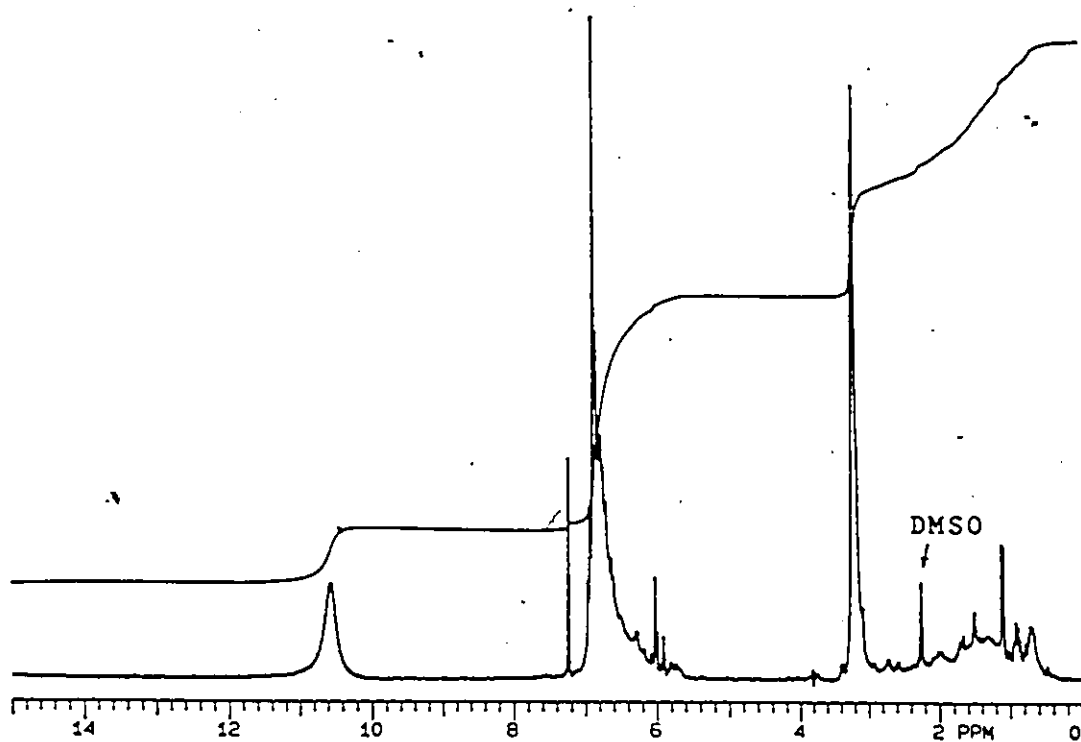


Figure 3. Spectre RMN-¹H du polymère 37, isomère para, obtenu par amorçage cationique, dans CDCl₃ et 0,050ml de DMSO-d₆.

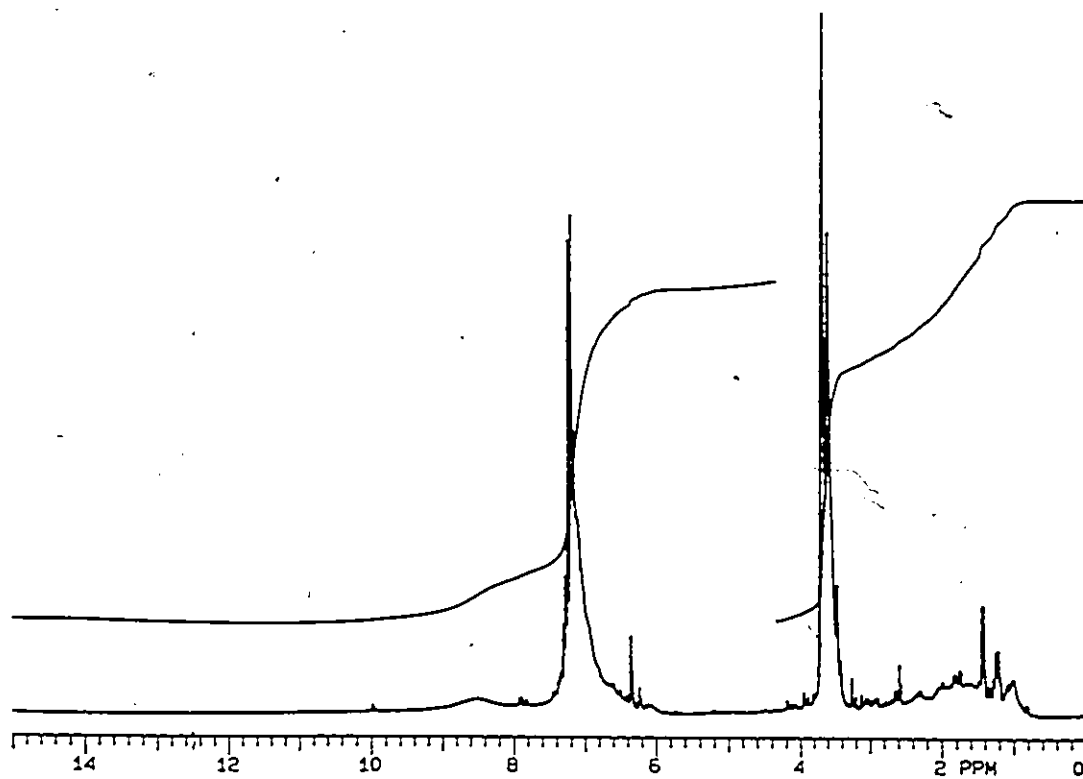


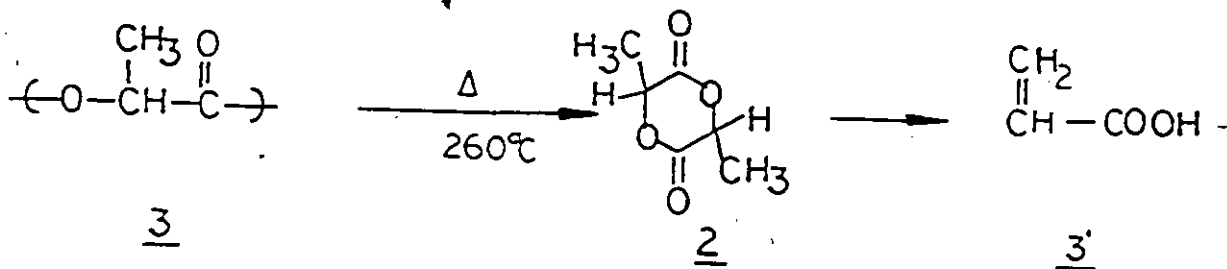
Figure 4. Spectre RMN-¹H du poly[(p-vinyl)phénylacétate de méthyle], dans le CDCl₃

III. 7. Décomposition thermique des polyesters préparés par la polycondensation des hydroxyacides

Les analyses thermogravimétriques des polymères 3, 10, 20 et 33, indiquent une dépolymérisation souvent complète à des températures caractéristiques selon leurs structures. Le polyester 20, qui provient d'un alcool tertiaire se décompose à 220°C, tandis que le polymère 10, qui provient d'un alcool secondaire se décompose aussi d'une façon complète, mais à une température un peu plus élevée soit 305°C.

Le polyester 3, le polylactide, se décompose complètement à 260°C, le résidu étant inférieur à 5%. L'analyse des produits de cette décomposition thermique par SM-CPG, indique la formation du dimère cyclique de six membres, le produit de départ du polyester 3 et l'acide acrylique. Carothers et coll.(89) ont trouvé que les lactones à cycle fermé de six membres polymérisent thermiquement pour donner un polymère linéaire et lors du chauffage à une température plus élevée que celle de polymérisation, la lactone monomère peut être distillée du mélange réactionnel. Cette transformation indique que la configuration spatiale du motif polymérique est similaire à celle du monomère de départ. Une étude cinétique de cette interconversion est rapportée par Stannett et Szwarc(113). La décomposition thermique du polyester 3 est présentée sur le schéma 9.

Schéma 9



Une étude comparative de la décomposition thermique du polyester 3 et son produit de départ est montrée sur la figure 5. Le dilactide se décompose complètement à 175°C, le produit de la décomposition étant volatil ce qui explique un résidu inférieur à 5%. Une décomposition complète, avec un résidu négligeable, est aussi indiqué par la courbe thermogravimétrique du polyester 3. Cette ressemblance de décomposition peut être une preuve de la formation du dilactide comme premier produit de décomposition thermique de 3.

Le polylactide 3 a une température de fusion, T_f , de 170° et le T_g de 47°C. Ces températures ont été déterminées ainsi: le polyester 3 a été chauffé de -15°C jusqu'à 200°C et ensuite refroidi brusquement dans l'azote liquide et de nouveau rechauffé de -15°C avec une vitesse de chauffage de 10° C/min., jusqu'à 200° C. La courbe de DSC est restée la même et indique un changement faible à 47°C, une température qui peut être associée au T_g et une forte transformation endothermique à 170°C, une température qui est associée au point de fusion du polyester 3. En refroidissant lentement l'échantillon chauffé à 200°C on a constaté la disparition du changement de la courbe DSC qui correspondait au T_g .

L'oligomère 7 se décompose thermiquement à 215°C, et son monomère, l'acide hydroxy-2-méthyl-2-propanoïque, à 150°C. Les courbes thermogravimétriques correspondantes sont montrées sur la figure 6.

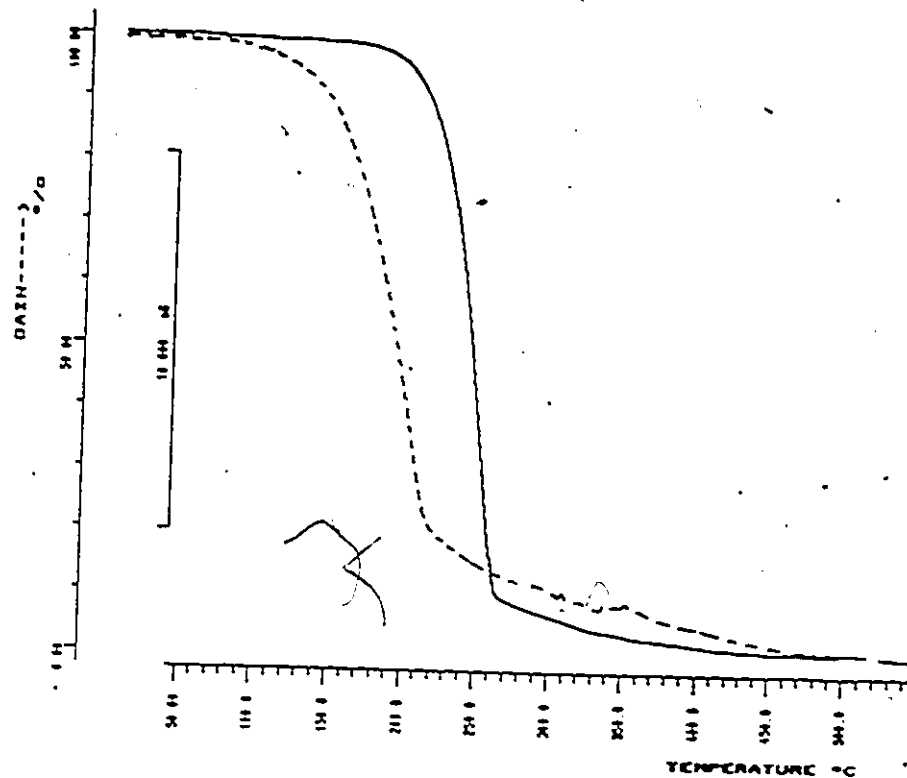


Figure 5. Courbe thermogravimétrique de 2 et 3.
 - - dilactide 2,
 — polyester 3

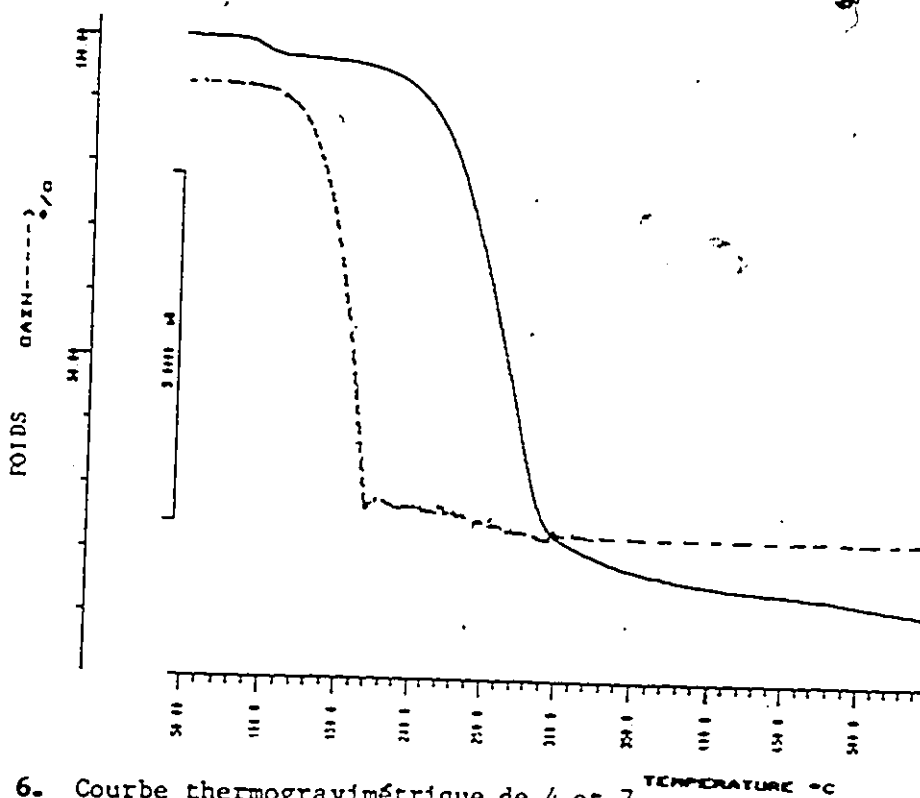


Figure 6. Courbe thermogravimétrique de 4 et 7
 - - -l'acide hydroxyl-2-méthyl-2-propionique,
 — oligomère 7.
 (10°C/min., sous azote)

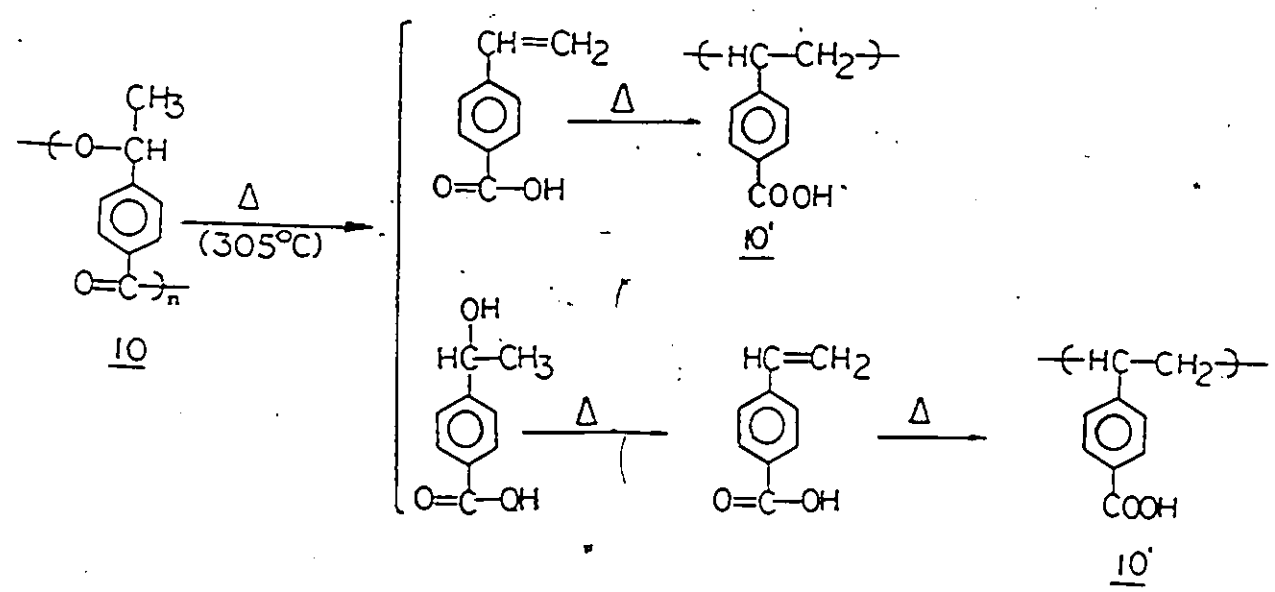
Le polyester 10 se dépolymérise thermiquement à une température plus élevée. La pente de la courbe d'analyse thermogravimétrique, change à un point correspondant à une perte de masse d'environ 62% (figure 7), à une température de 305°C. À 400°C, la courbe thermogravimétrique indique une perte de 85% de la masse initiale. L'allure de la courbe peut être interprétée ainsi:

- le polyester 10 commence à se décomposer à 305°C en formant le monomère, l'acide p-vinylbenzoïque, qui peut se polymériser thermiquement pour former l'acide poly(p-vinylbenzoïque). Celui-ci se décompose ensuite, à environ 400°C. L'acide p-vinylbenzoïque a été identifié comme étant le produit principal de la réaction de décomposition thermique du polyester 10, faite avec une quantité appréciable de polymère (0,50 g), dans une installation adéquate [2-297]. 62% de l'acide p-vinylbenzoïque formé s'évapore et le restant se polymérise thermiquement. La courbe thermogravimétrique de l'acide p-vinylbenzoïque (figure 7) indique une perte de masse de 6%, à 140°C, qui correspond à la formation de l'anhydride intermoléculaire. Une deuxième perte de masse se produit à 400°C qui correspond à la décomposition thermique de l'acide poly(p-vinylbenzoïque). L'analyse de SM-CPG des produits de la pyrolyse du polyester 10 (tableau 3) indique aussi la formation d'un hydroxyacide dont l'origine peut être le bout de la chaîne polymérique. Ainsi, les réactions probables, qui accompagnent la transformation thermique du polyester 10, sont montrées sur le schéma 10.

La courbe thermogravimétrique de l'acide poly(p-vinylbenzoïque) indique une première perte de masse à 330-340°C, correspondant à la formation de l'anhydride intramoléculaire⁽¹¹⁴⁾. Le polymère deshydraté, se décompose complètement à 400°C. La courbe TGA du polymère 10 a une forme similaire à celle du polymère précédent, sur l'intervalle de température 330-550°C.

Ce changement de structure peut être confirmé par l'analyse-thermodifférentielle, DSC, figure 8. Il y a une transformation endothermique à 305°C, suivie d'une forte transformation exothermique que nous avons associée à la réaction de polymérisation du monomère vinylique pour former l'acide poly(p-vinylbenzoïque) de stabilité thermique connue⁽¹¹⁴⁾. La figure 8 présente les courbes DSC du polymère 10 et de l'acide p-vinylbenzoïque, produit attendu à la suite de sa décomposition thermique.

Schéma 10.



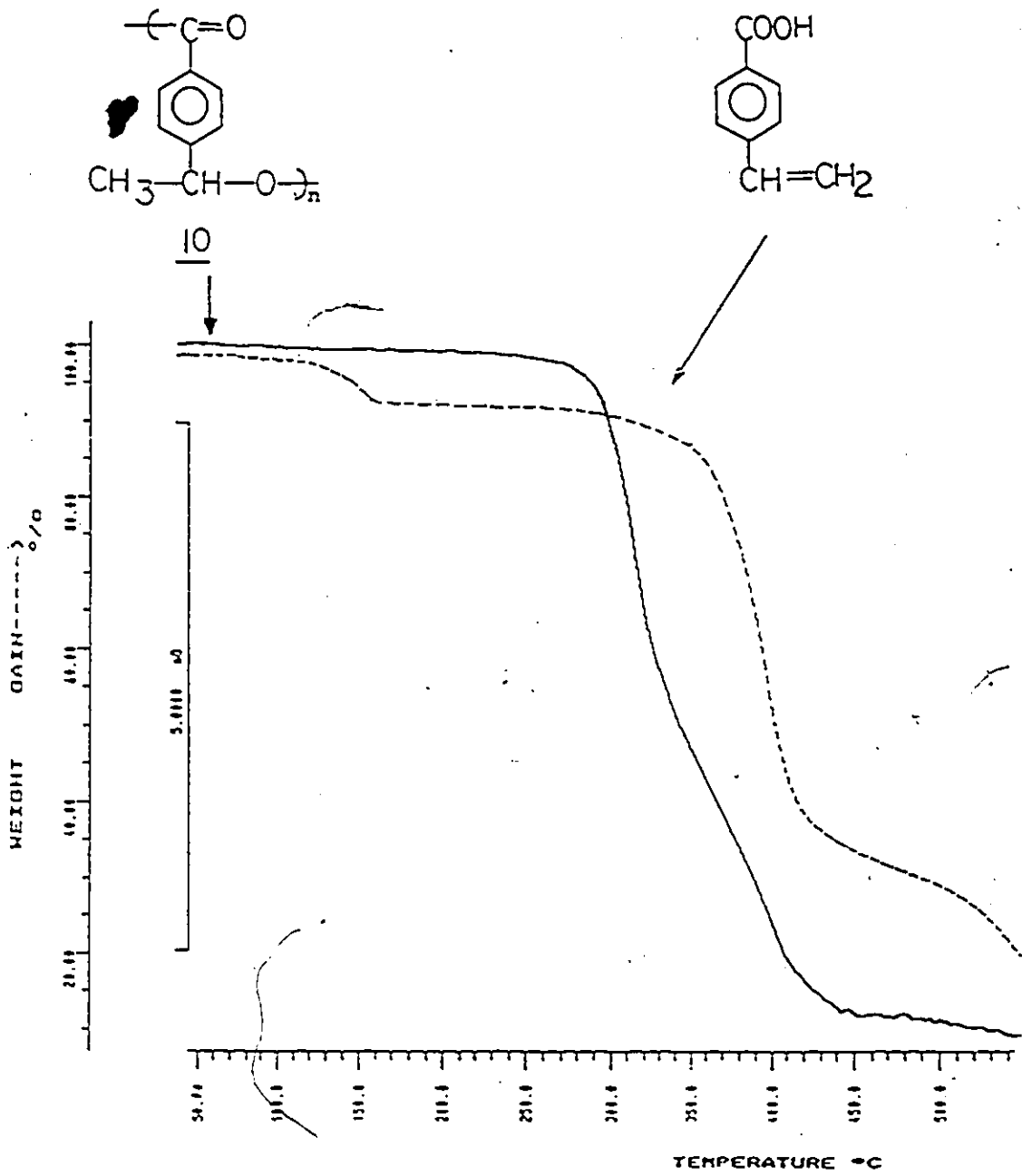


Figure 7. Courbe thermogravimétrique de 10 et de l'acide p-vinylbenzoïque.
 - - l'acide p-vinylbenzoïque,
 — le polyester 10
 (20°C/min., sous azote)

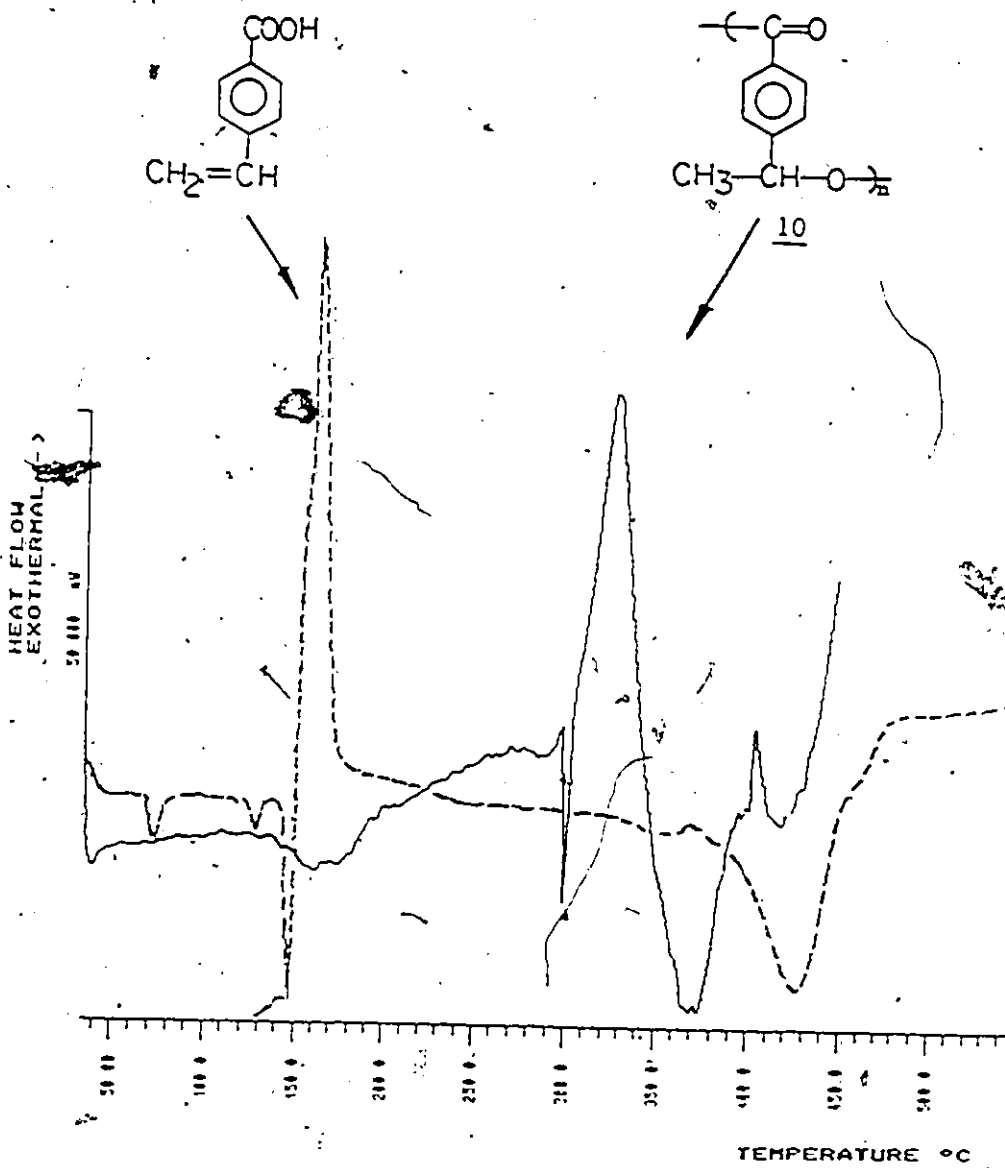
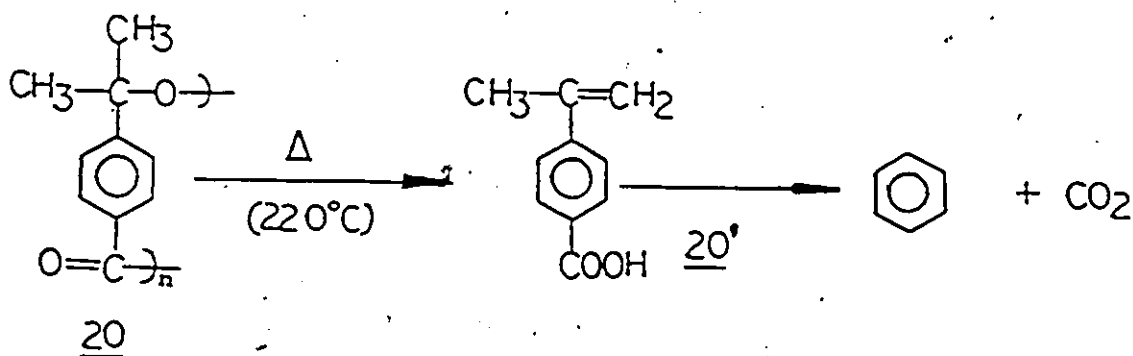


Figure 8. Courbe DSC de 10 et de l'acide p-vinylbenzoïque
 - - l'acide p-vinylbenzoïque,
 — le polyester 10
 (10°C/min., sous azote)

Le polyester 20 se décompose nettement à 220°C, avec une perte de masse de 85% (figure 9). Son monomère, l'acide p-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque se décompose à 200°C, la perte de masse étant de 70%. Le T_g du polyester 20 n'est pas visible, la courbe DSC n'indique pas de changement thermique pouvant être associé à la température de transition vitreuse. A 164°C, il y a une transformation endothermique, le T_f, suivie de la décomposition de ce polyester à 220°C (figure 10). L'analyse de SM-CPG des produits de la pyrolyse du polyester 20 (tableau 3) indique la présence d'une série de composés qui peuvent être formés par des réactions d'addition. Le schéma 11 montre les composés possibles de la thermolyse du polyester 20, selon le mécanisme de décomposition thermique des polyesters.

Schéma 11



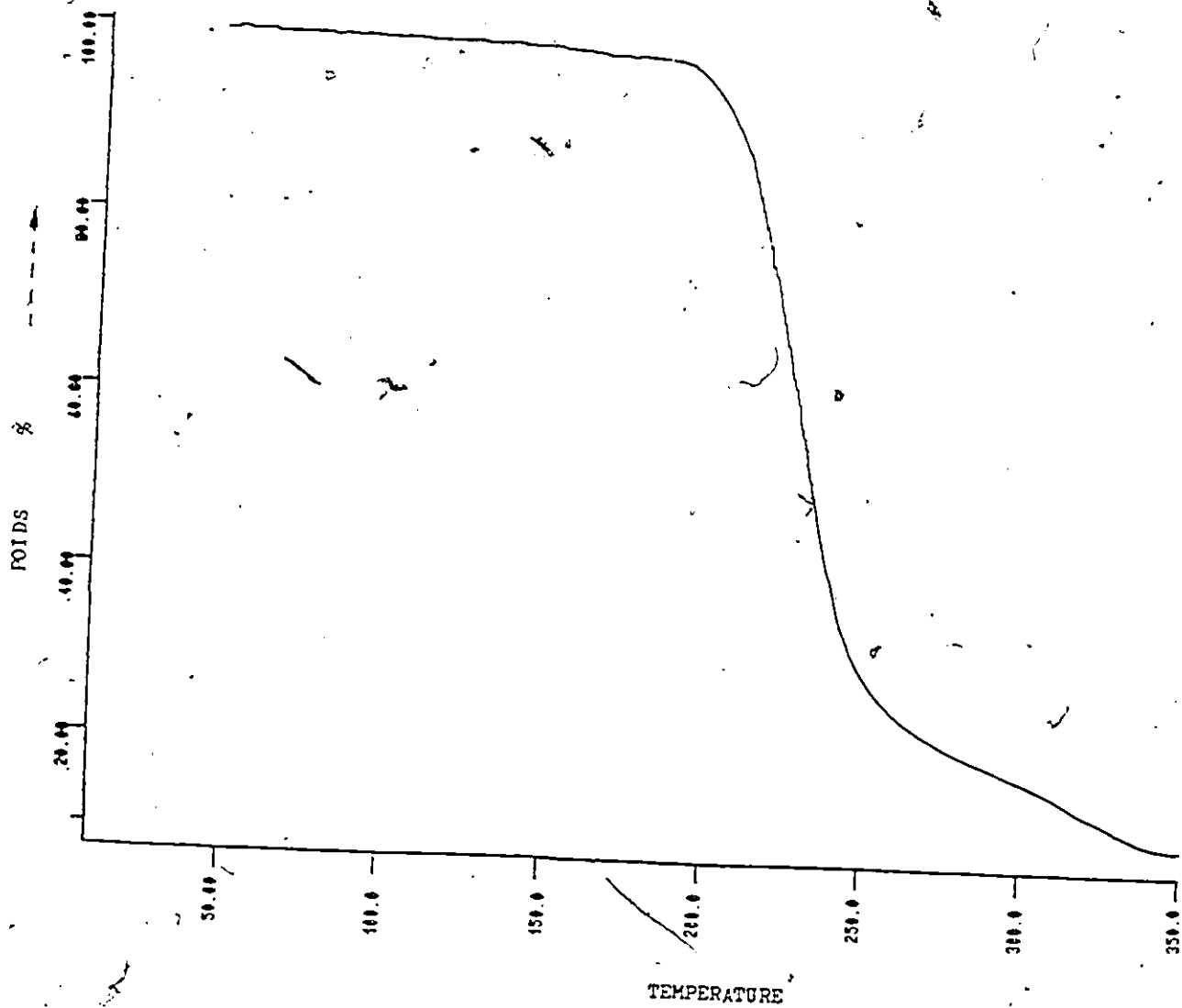
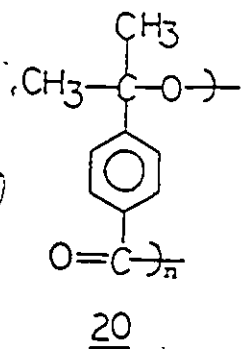


Figure 9. Courbe thermogravimétrique de 20
 (10° C/mfn. , N₂)

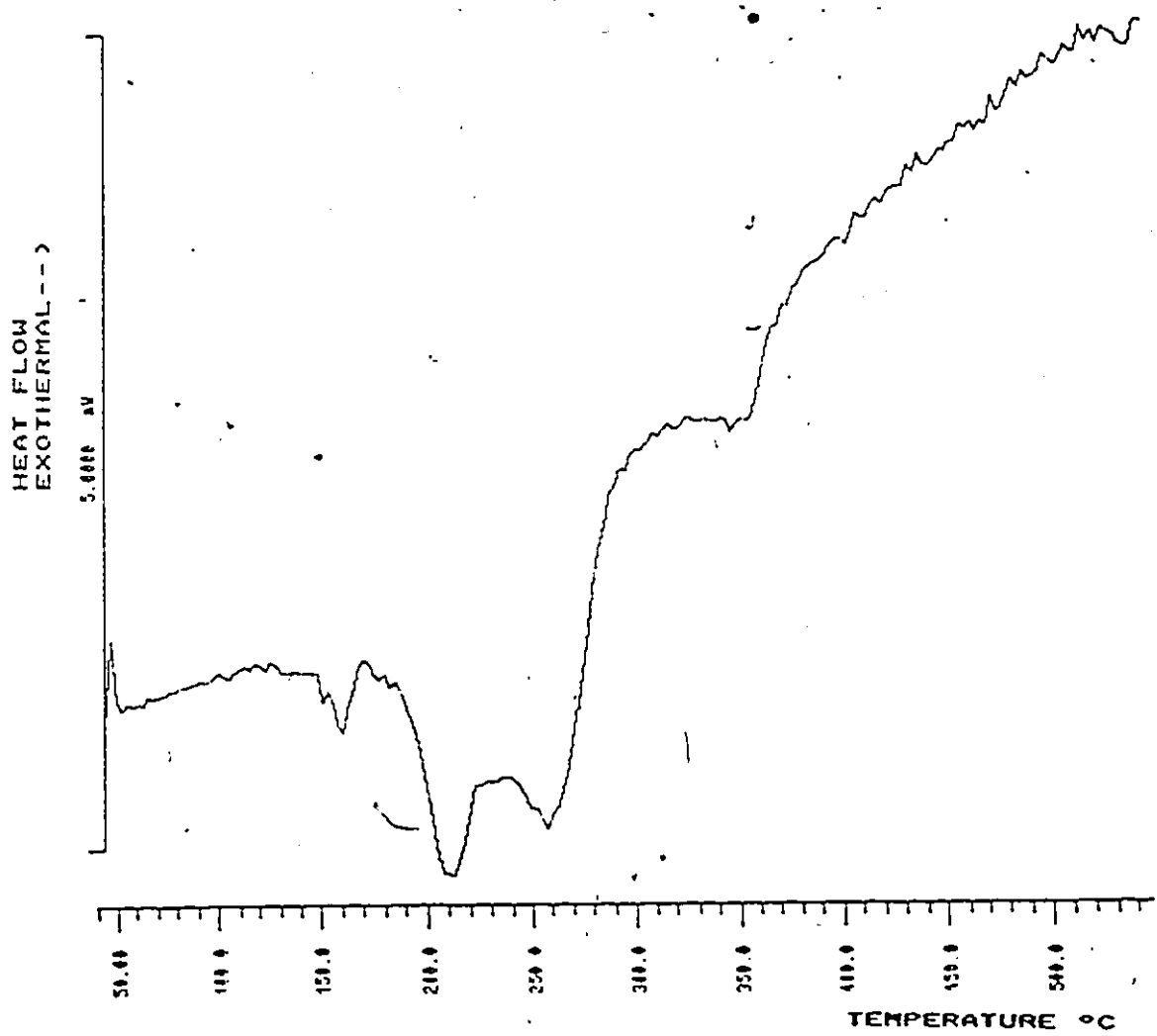
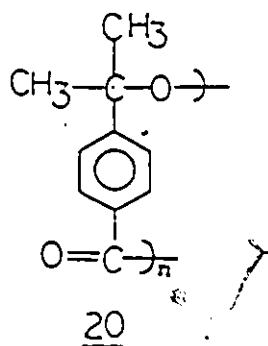
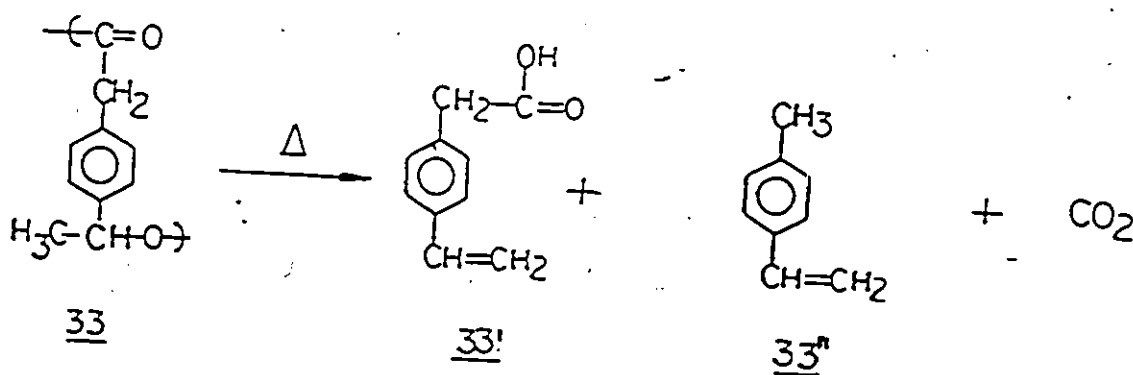


Figure 10. Courbe DSC de 20.
(10° C/min, N₂)

Le polyester 33, se décompose à 270° C avec une perte de masse de 50% et la partie restante à 410°C. Nous avons attribué la première température de décomposition à la thermolyse du polyester et la deuxième, à la décomposition du composé formé par la transformation thermique du monomère vinylique obtenu par la thermolyse de 33. La figure 11 montre les courbes thermogravimétriques du polymère 33 et de l'acide p-vinylphénylacétique, monomère vinylique principal formé par la décomposition du polyester 33. Les courbes DSC du polyester 33 et de l'acide p-vinylphénylacétique sont présentées sur la figure 12. La courbe DSC de l'acide p-vinylphénylacétique montre une transformation endothermique à 93°C, température attribuée à son point de fusion et une transformation exothermique à 300°C qui a été associée à une réaction de polymérisation. La courbe DSC du polymère 33 présente une forte transformation exothermique entre 250 et 310°C et une transformation endothermique à 385°C qui correspond à la décomposition finale de ce polymère. En considérant ces observations et les résultats de l'analyse de SM-CPG des produits formés lors de la pyrolyse du polyester, on schématise la décomposition thermique de 33 ainsi:

Schéma 12



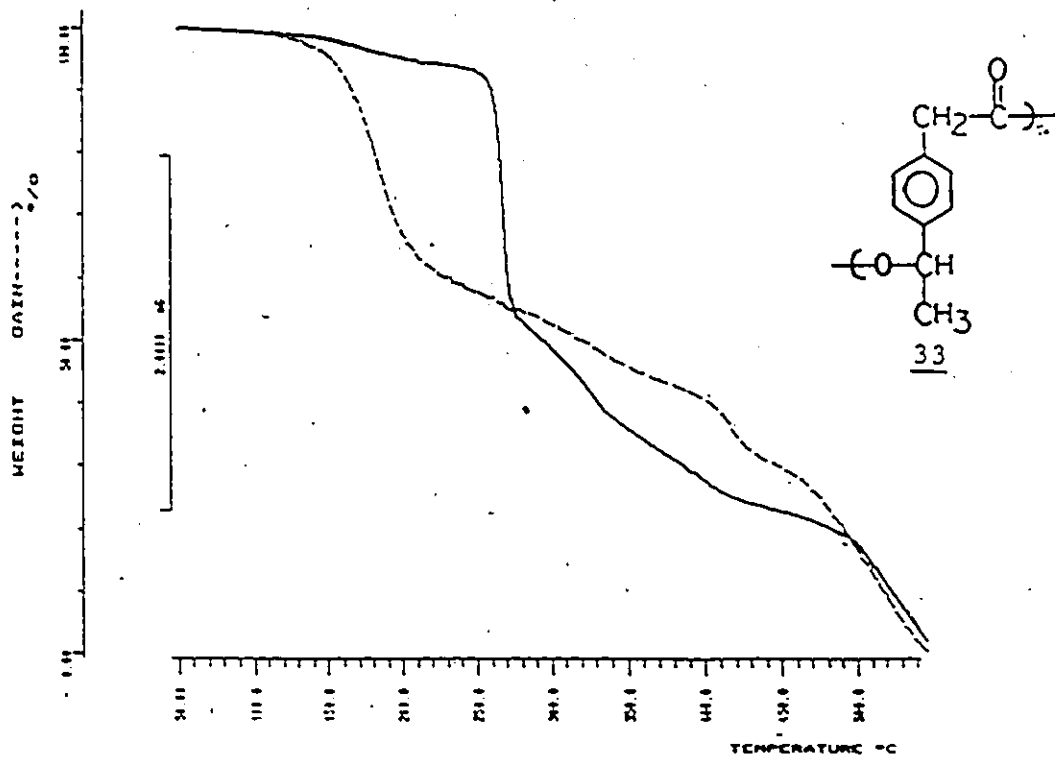


Figure 11. Courbe thermogravimétrique de 33 et de 35
 - - l'acide p-vinylphénylacétique,
 — le polyester 33 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, sous azote)

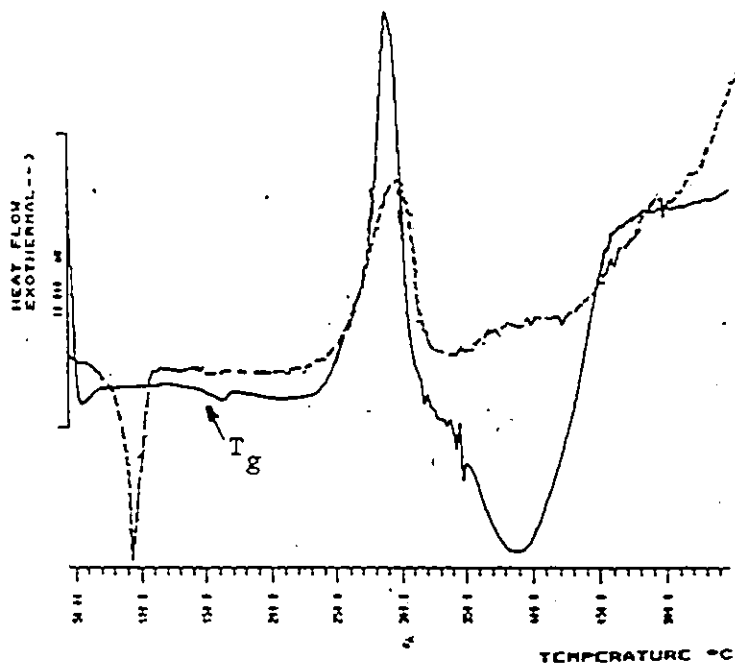
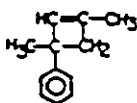


Figure 12. Courbe DSC de 33 et 35
 - - l'acide p-vinylphénylacétique,
 --- le polyester 33 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, sous azote)

Les produits de la décomposition thermique des polyesters 3, 10, 20 et 33, ont été identifiés et analysés par la spectrométrie de masse (Pyrolyse-SM-CPG et TMS-CPG). L'addition de hexaméthylidisilazane aux produits de la pyrolyse des polymères, nous a permis d'identifier les composés formés, moins volatils, qui contiennent le groupement -OH ou -COOH. Les produits obtenus ont été analysés ensuite, par la technique de SM-CPG et les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 3.

La décomposition thermique des polymères 10, 20 et 33 donne comme produit principal, le monomère attendu, un acide aromatique qui a en position para un groupement vinyle. Aussi, on constate la formation du benzène, du dioxyde de carbone et d'une série de produits d'addition [2+2]. Le composé majeur d'addition, observé surtout lors de la décomposition thermique du polyester 20, a la masse molaire de 158, ce qui correspond à un produit d'addition [2+2],



celui-ci étant le produit de départ d'une série de réactions en chaîne qui peuvent expliquer tous les composés identifiés par SM-CPG, de pic moléculaire 158. Donc, on peut conclure que la décomposition du polyester 10 donne l'acide p-vinylbenzoïque, celle du polyester 20, l'acide p-isopropénylbenzoïque et celle de 33, l'acide p-vinylphénylacétique.

Nous avons aussi étudié la décomposition thermique du polymère 37, obtenu à partir de l'isomère méta et para (figure 13 et 14). Leurs courbes de décomposition thermique sont similaires. Les deux isomères commencent à se décomposer à 350°C. L'isomère para se décompose complètement à 410°C (figure 14); tandis que le méta donne un résidu de 30% à 550°C (figure 13).

Tableau 3. Décomposition thermique des polyesters 10, 20 et 33;
Analyse des produits de thermolyse par SM-CPG et SM-TMS-CPG

Polyère	Temp. de décomp. °C	% de décomp.	Monomère ^{a)} obtenu	Pics caractéristiques	Monomère-TMS ^{b)} obtenu	Pics caractéristiques
1	260	95	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{R}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$ $-(\text{O}-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})-\text{O})_2$	91 (M ^a + 1) 144 (M ^a)	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{R}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	162 (M ^a , faible), 147, 132, 73;
12	305 400	62 85	C_7H_{14} C_6H_6 CO_2	98 (M ^a), 83, 69, 55 42, 39, 27. 125, 97, 82, 69, 54, 41 39, 27. 78 (M ^a) 44 (M ^a)	$-\text{C}(\text{OR})=\text{C}(\text{OR})_2$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	220 (M ^a), 205, 161, 131, 103, 77, 73; 310 (M ^a), 295, 251, 221, 193, 103, 73;
22	220	95	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_2 \\ \quad \\ \text{HC}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ C_6H_6 CO_2	156 (M ^a), 145, 126, 118 103, 91, 77, 65, 39. 78 (M ^a) 44 (M ^a)	$-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	222 (M ^a), 207, 163, 133, 103, 77; 234 (M ^a), 219, 175, 145, 91; 236 (M ^a), 221, 177, 147, 91, 73; 310 (M ^a), 295, 251, 221, 193, 103, 73;
33	270	20	$\text{C}_5-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OR})-\text{C}_2$ CO_2	118 (M ^a), 91, 65, 39, 28. 44 (M ^a)	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OR})-\text{C}_2-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ $-\text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}(\text{OR})-\text{C}(\text{OR})_2 \\ \\ \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	208 (M ^a), 193, 119, 91, 65, 39, 28; 235 (M ^a), 220, 146, 118, 103, 91;

a) -monomères obtenus par la pyrolyse (30 minutes à la température de décomposition);

b) -composés obtenus par l'addition d'hexaméthylidisilazane

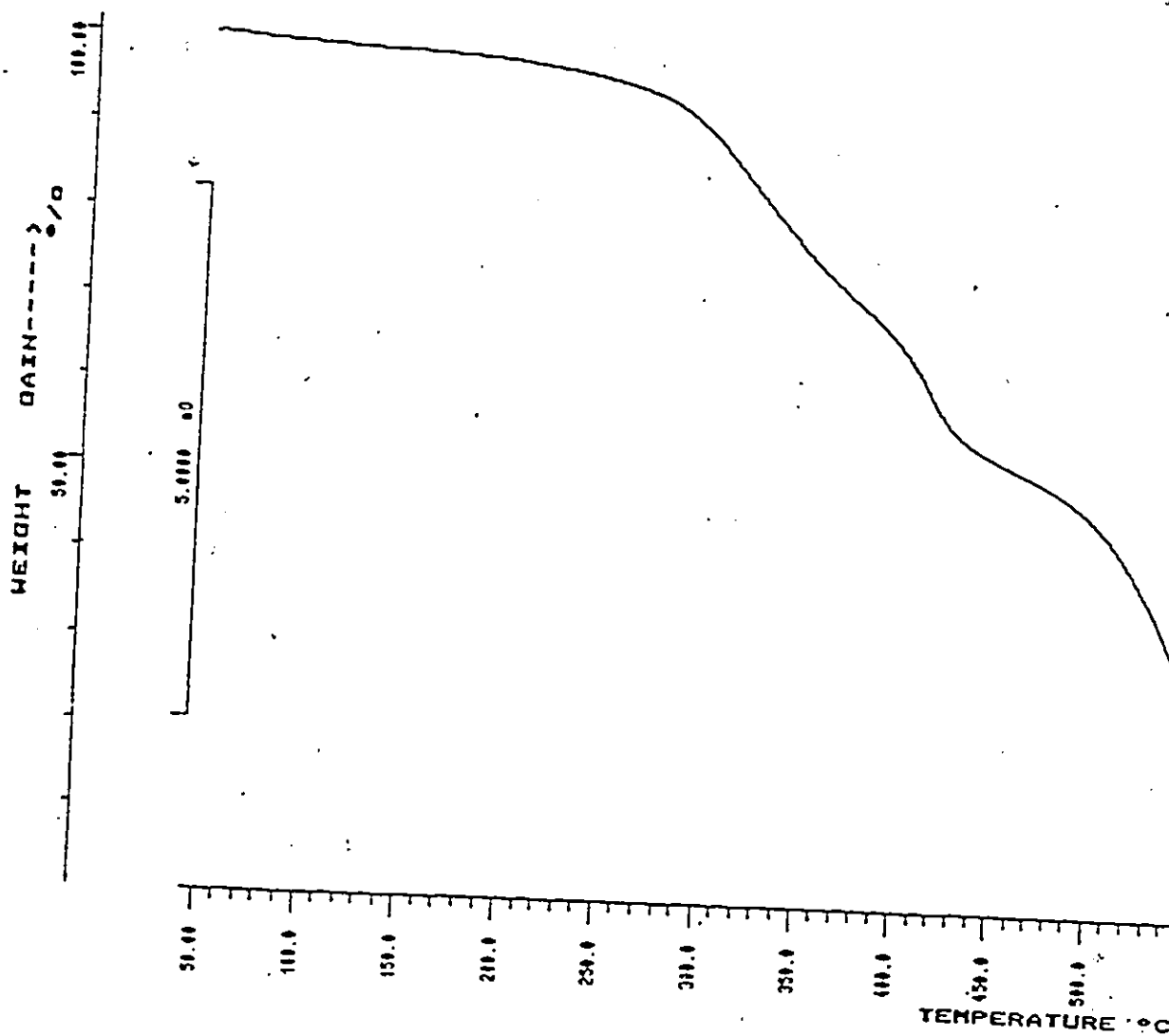
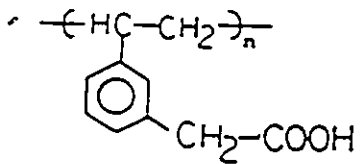


Figure 13. Courbe thermogravimétrique du polymère 37, isomère méta.
(10°C/min., sous N₂)

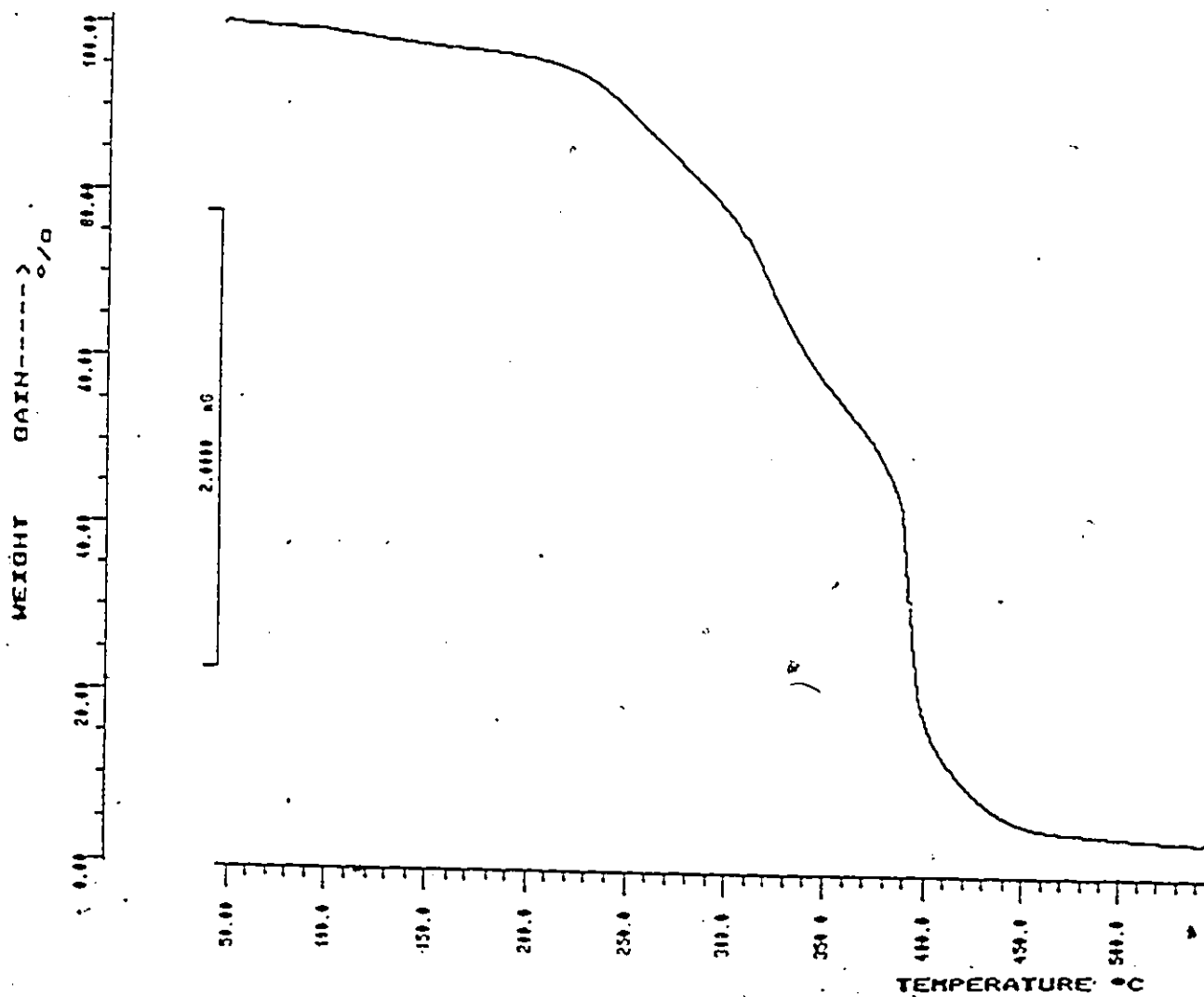
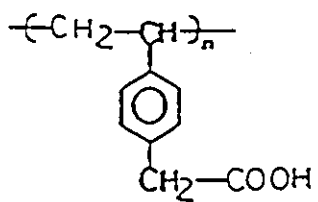


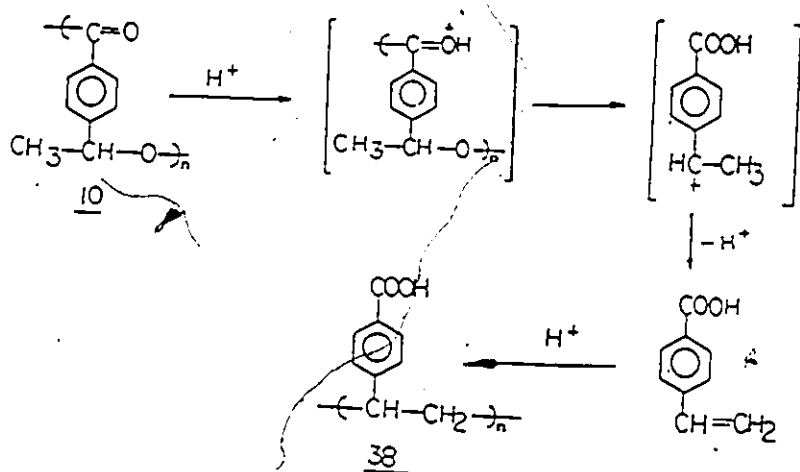
Figure 14. Courbe thermogravimétrique du polymère 37, isomère para. (10°C/min., sous N₂)

III. 8. Décomposition acidolytique de polyesters 10, 20, 33

Ces polyesters obtenus par la polycondensation des hydroxyacides se décomposent en présence d'un acide de Brønsted fort, non nucléophile et forment un monomère qui contient les groupements carboxyle et vinyle.

Il est connu que les monomères vinyliques (le styrène⁽¹¹⁵⁾, l' α -méthylstyrène⁽¹¹⁶⁾, le p-méthoxystyrène, p-méthoxy- α -méthylstyrène⁽¹¹⁷⁾, etc.) se polymérisent par amorçage cationique, en présence d'un acide fort, par exemple, l'acide triflique ou un hyperacide. Le mécanisme de la polymérisation cationique dans ces conditions est encore très peu connu. La réactivité élevée du carbocation rend difficile l'étude cinétique de ce type de polymérisation. Jusqu'à date, la littérature rapporte la formation d'oligomères seulement. Ainsi, nous avons étudié l'acidolyse des polyesters que nous avons préparés et l'éventuelle polymérisation cationique des monomères vinyliques formés lors de l'acidolyse. Nous avons envisagé une transformation en chaîne, d'un polymère de polycondensation en un polymère vinylique, en présence d'une quantité catalytique d'acide triflique. Par exemple, si l'on considère le polymère 10, ces transformations peuvent être représentées comme l'indique le schéma 13.

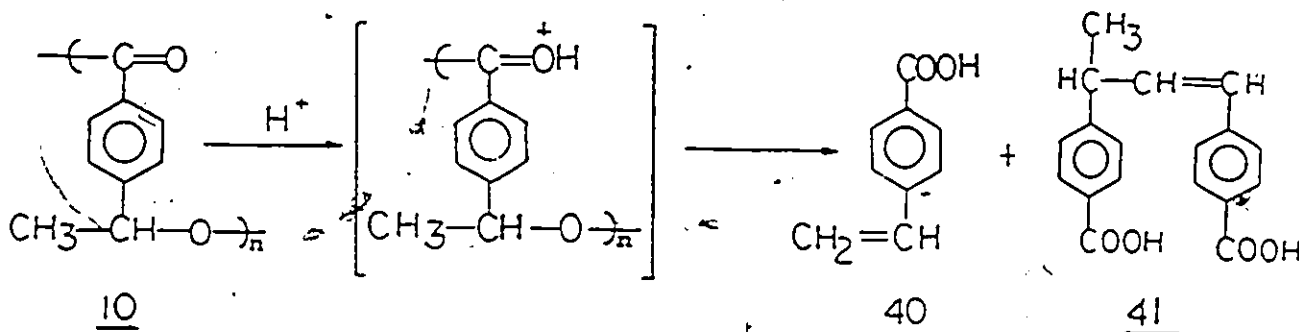
Schéma 13



Une telle transformation rendra applicable le polyester 10 par exemple, comme photoresist positif ou négatif selon la nature du révélateur utilisé. Nous avons commencé l'étude du comportement de ce type de polyester en présence de l'acide triflique. La transformation acidolytique de ces polyesters a été suivie premièrement en solution, par l'intermédiaire de RMN-¹H, comme dans le chapitre précédent.

L'étude par la spectroscopie de RMN-¹H de l'acidolyse du polyester 10 (figure 15), suggère que l'acide p-vinylbenzoïque est formé comme produit principale de la réaction de l'acidolyse du polyester et aussi, la présence du dimère, 41 (schéma 14). Ce dimère a été aussi identifié par la spectrométrie de masse. La réaction a été faite avec plusieurs concentrations d'amorceur et les résultats ont montré que la réaction évolue exclusivement vers la formation d'un dimère linéaire (l'acide di(p-benzoïque)-1,3-butène). La formation de ce dimère, peut s'expliquer en admettant l'existence de la réaction de transfert de charge positive au monomère, avec élimination d'un proton, pour former une double liaison en tête de la chaîne linéaire. Une situation similaire est rapportée dans la littérature pour la polymérisation par voie cationique du bis(indényl-1)d,1(118).

Schéma 14



A la température ambiante, après 24 heures de réaction, en présence de 70% moles d'acide triflique, le spectre de RMN-¹H du mélange réactionnel indique le produit de la décomposition attendue et le dimère. L'analyse du spectre est présentée dans le tableau 4. Le spectre n'indique aucun produit de polymérisation cationique. Une quantité d'acide triflique inférieure à 70% rend l'acidolyse très lente et incomplète.

L'étude de la cinétique de l'acidolyse de ce polyester, 10, a été réalisée par l'intermédiaire de la spectroscopie de RMN-¹H, en suivant la diminution d'intensité du quadruplet caractéristique au proton benzylique, de déplacement chimique de 6,12 ppm. La figure 15a illustre la conversion du polyester 10 et l'influence de la masse moléculaire sur la vitesse d'acidolyse. La vitesse d'acidolyse diminue avec la diminution de M_n du polyester. Le temps de 50% de conversion du polyester de M_n de $1,32 \cdot 10^4$ est de 960 secondes, pour le polyester de M_n de $0,61 \cdot 10^4$ est de 2400 secondes et pour une masse moléculaire M_n de $0,44 \cdot 10^4$, de 4800 secondes. Nous observons que l'acidolyse est plus rapide initialement. La diminution de la vitesse de réaction peut s'expliquer par l'intervention d'autres réactions de protonation soit du carbonyle de l'acide p-vinylbenzoïque produit par l'acidolyse du polyester, soit de la double liaison pour former le composé 41.

La variation du temps de 50% de conversion en fonction de degré de polymérisation est non-linéaire.

Tableau 4. Propriétés spectroscopiques principales des polymères 10, 20, 33 et de leurs produits de décomposition acidolytique.

Polymère	IR cm ⁻¹	RMN- ¹ H ppm	Produits de la décomposition acidolytique	IR, cm ⁻¹	RMN- ¹ H ppm
10	1721 (C=O) 1613 (C=C) 1264 (C-O-C)	8,18(d, 2H) 7,43(d, 2H) 6,12(q, 1H) 1,62(d, 3H)	1) <chem>CH2=CH-C6H4-COOH</chem> 2) <chem>CH3-CH=C(C6H4-COOH)-C6H4-COOH</chem>	1682(C=O) 1607(C=C) 1277(C-O-C)	8,20 et 7,58 (2d, 4H arom.) 6,68 (m, 1H de CH) 6,10 (d, 1H, trans de CH ₂ , J=17,6 Hz) 5,49 (d, 1H, cis de CH ₂ , J=11,0 Hz)
20	1720 (C=O) 1610 (C=C) 1265 (C-O-C)	7,92(d, 2H) 7,39(m, 2H) 1,84(s, 6H)	<chem>H3C-C=CH2-C6H4-COOH</chem>	1683(C=O) 1607(C=C) 1277(C-O-C)	8,51 et 7,50 (2m, 8H arom.) 6,59, 6,48 et 6,41 (3d, 2H de -CH=CH-) 3,83 (m, 1H de CH) 1,47 (d, 3H de CH ₃)
33	1732 (C=O) 1604 (C=C) 1256 (C-O-C)	7,22(m, 4H) 5,88(q, 1H) 3,62(m, 2H) 1,48(d, 2H)	<chem>-(CH-CH2)-C6H4-COOH</chem>	1709(C=O) 1605(C=C) 1260(C-O-C)	12,26 (s, 1H de -COOH) 7,32-7,02 (m, 4H arom.) 3,54 (s, 2H) 2,08-1,02 (2m)

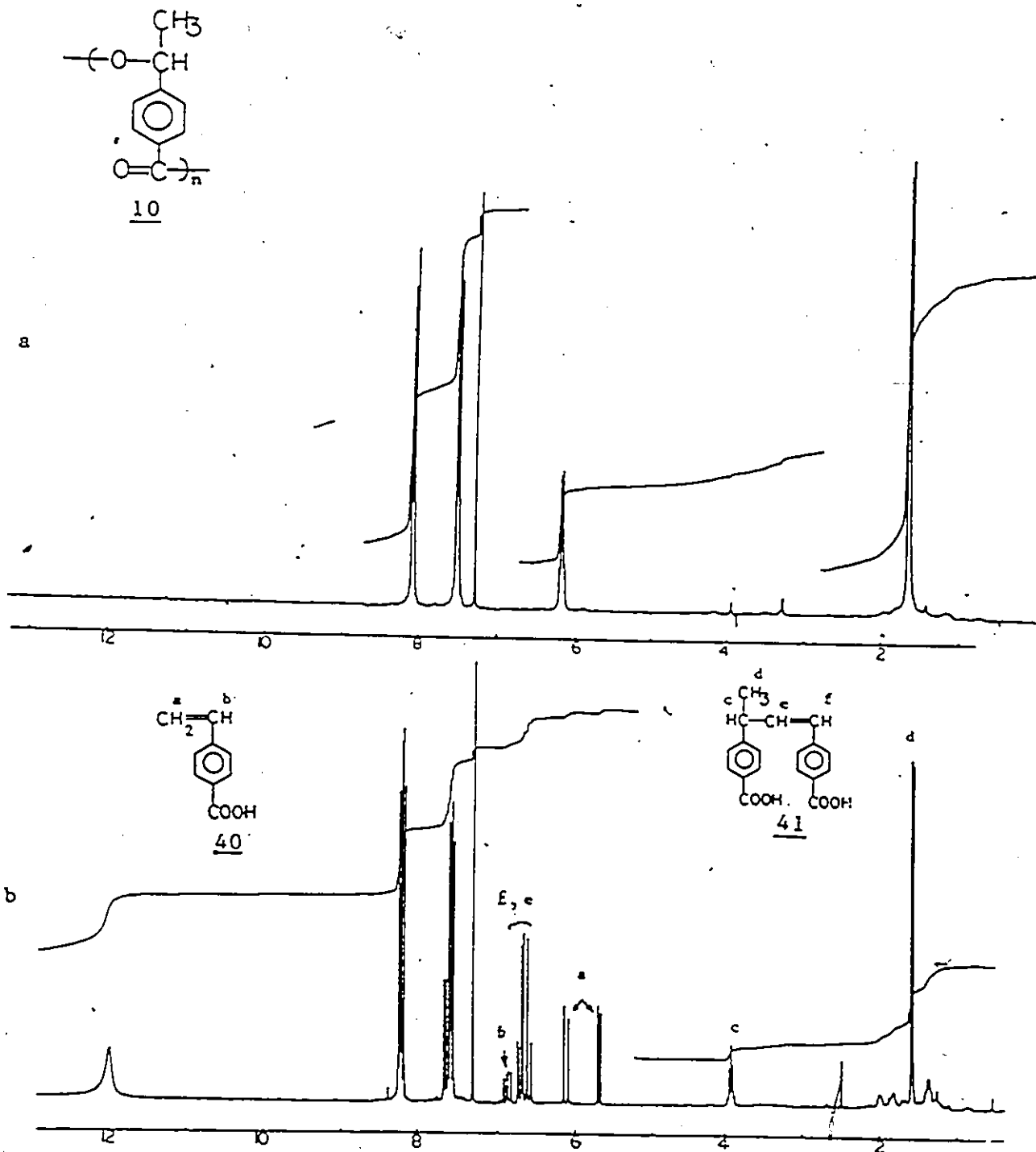


Figure 15. a) Spectre RMN- ^1H du polymère 10
 b) Spectre RMN- ^1H des produits de l'acidolyse de 10 en présence de l'acide triflique, après 24 heures de réaction

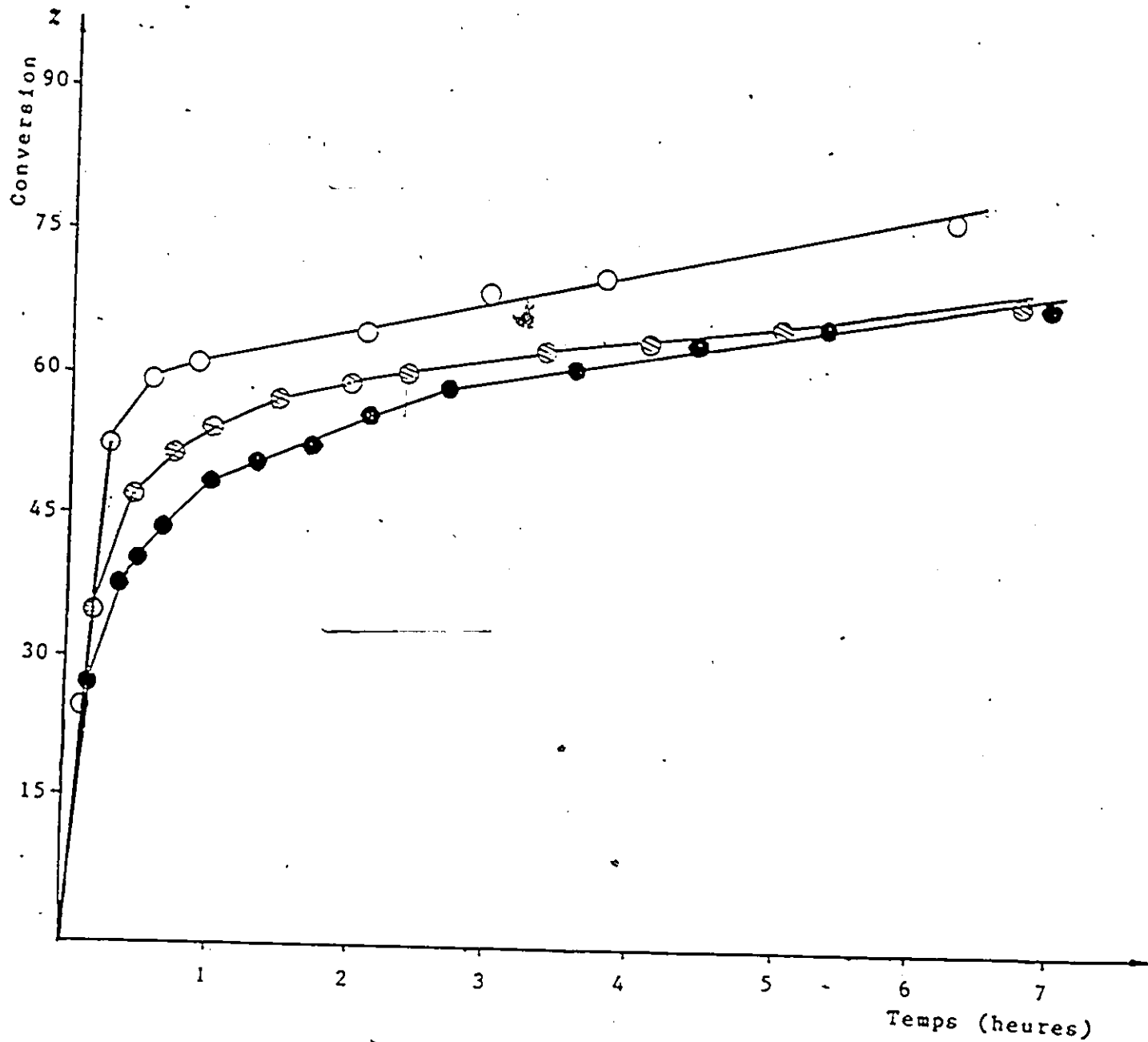
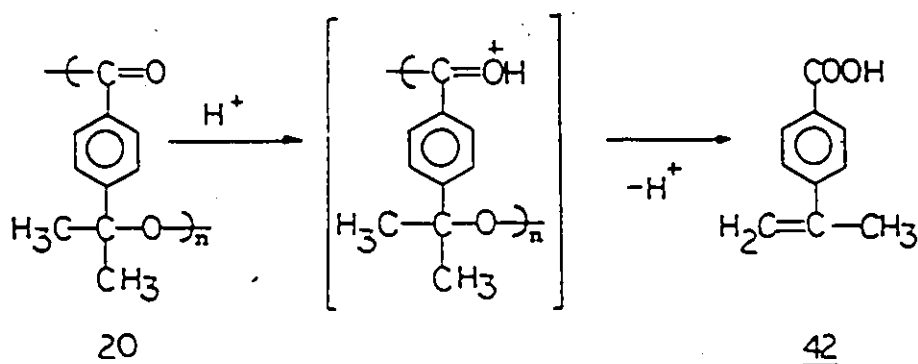


Figure 15a. Cinétique de l'acidolyse du polyester 10, à $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$

- - polyester de $M_n = 1,32 \cdot 10^4$
- ◐ - polyester de $M_n = 0,61 \cdot 10^4$
- - polyester de $M_n = 0,44 \cdot 10^4$

Le polymère 20 a été soumis au même traitement que 10. La solution du polymère dans le CDCl_3 , a été traitée avec de l'acide triflique (70% moles d'acide). Après 6 heures de réaction à la température ambiante la décomposition est complète et le seul produit de la réaction est l'acide p-(α -méthylvinyl)benzoïque; la transformation possible est montrée sur le schéma suivant:

Schéma 15



Les pics du spectre RMN- ^1H (figure 16) sont interprétés dans le tableau 4. Ni le dimère et ni un autre oligomère n'a été observé.

L'absence d'une éventuelle polymérisation cationique peut être expliquée ainsi:

- a) -la présence d'un groupement carboxyle en position para défavorise la formation du carbocation;
- b) -les conditions de réaction (tube de RMN, solvant, température etc.) ne sont pas propices pour une polymérisation cationique.

La raison a), étant due à la structure du monomère reste valable pour 10 et 20. Mais, avant de l'accepter, nous avons essayé d'améliorer

les conditions de réaction. Ainsi, nous avons essayé la polymérisation de l'acide p-vinylbenzoïque pur en présence d'acide triflique dans un domaine de concentration de 5.10^{-5} à 0,35 M, la concentration du monomère étant de 0,5 M, à une température variant de -20°C à la température ambiante⁽¹¹⁹⁾. Les résultats de ces réactions ont été similaires aux résultats obtenus dans le tube de RMN, après 24 heures de réaction du polyester 10 avec 70% moles d'acide triflique, le produit principal étant le dimère, 41. En ce qui concerne le polymère 20, le dimère n'est pas observable dans le spectre de RMN-¹H, le carbocation tertiaire étant plus stable, il se réarrange pour former l'acide p-(α -méthylvinyl)benzoïque.

L'effet désactivant du groupement carboxyle de la position para par rapport au site de formation de carbocation a été enlevé en orientant nos études sur des polyesters de l'acide m-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque et p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique. Malheureusement, le polyester de l'acide m-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque n'a pas été obtenu, l'échec de cette polycondensation a été discuté dans la section III. 4.

Ainsi, nous avons concentré nos études sur le polyester de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique. Nous avons étudié l'acidolyse du polymère 33 dans les mêmes conditions que celles des polyesters précédents. Après 24 heures de réaction, le spectre de RMN-¹H du mélange réactionnel indiquait la formation d'un composé nouveau, dont les pics peuvent être attribués à un polymère vinylique, comme l'indique le schéma 16.

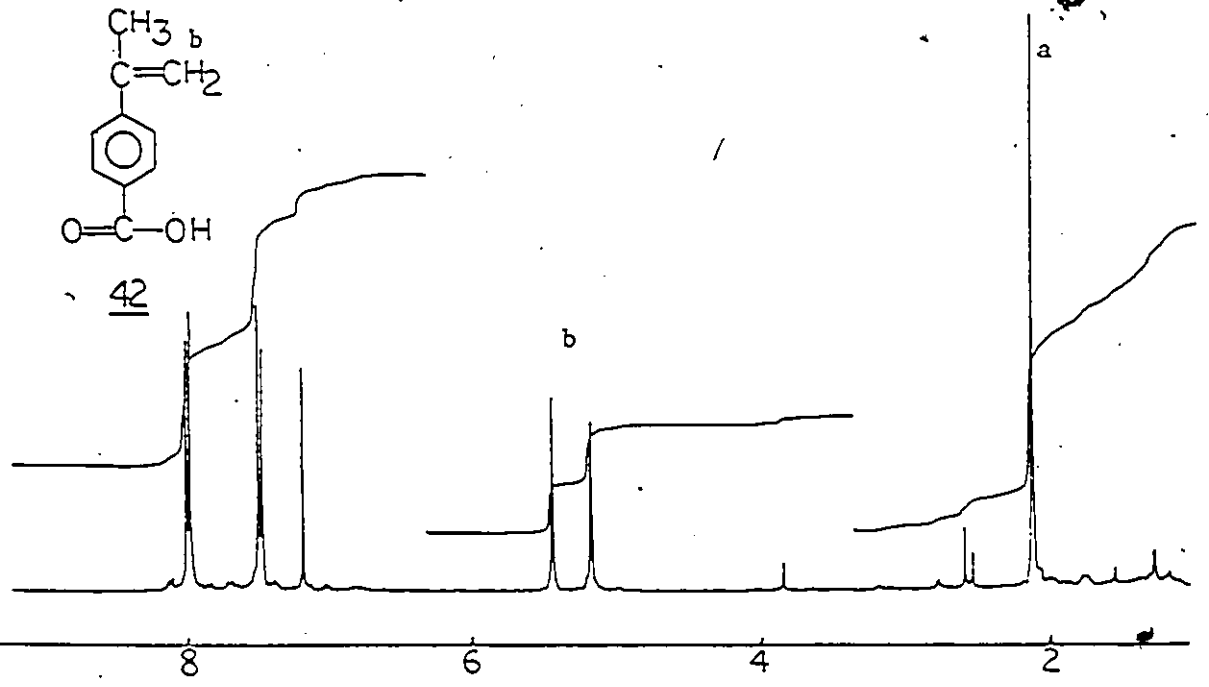
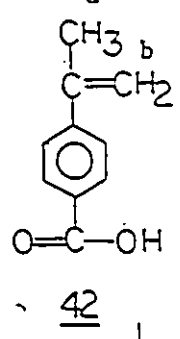
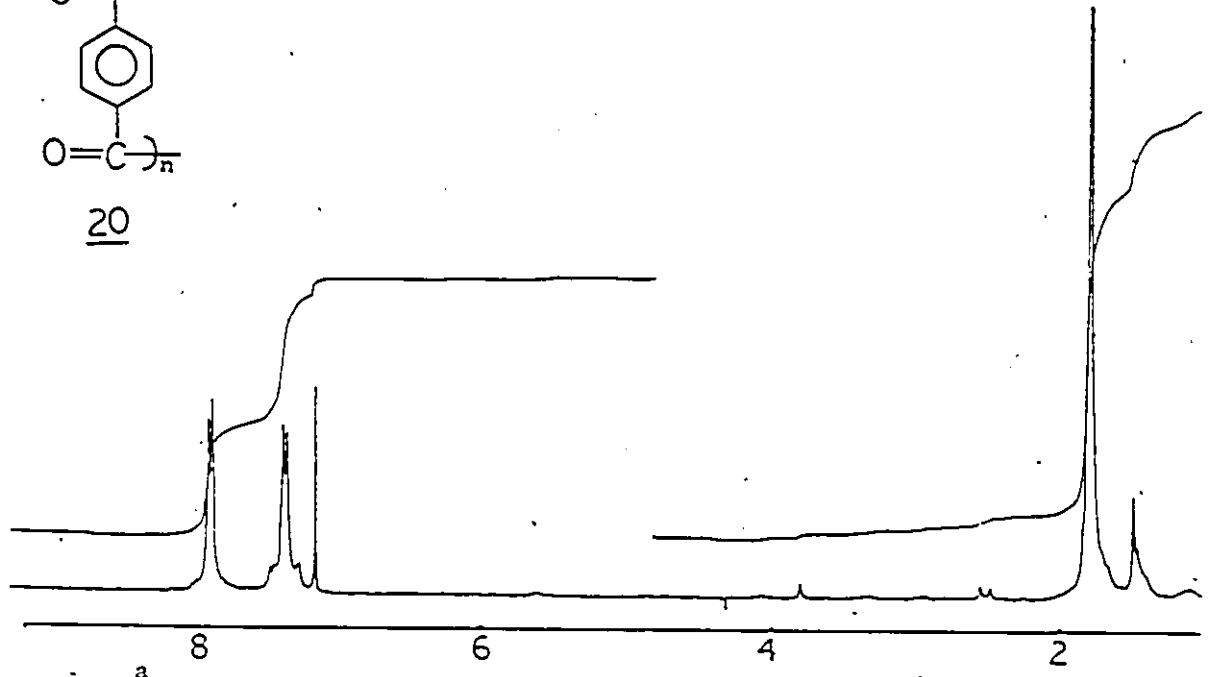
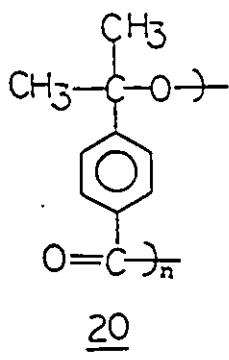
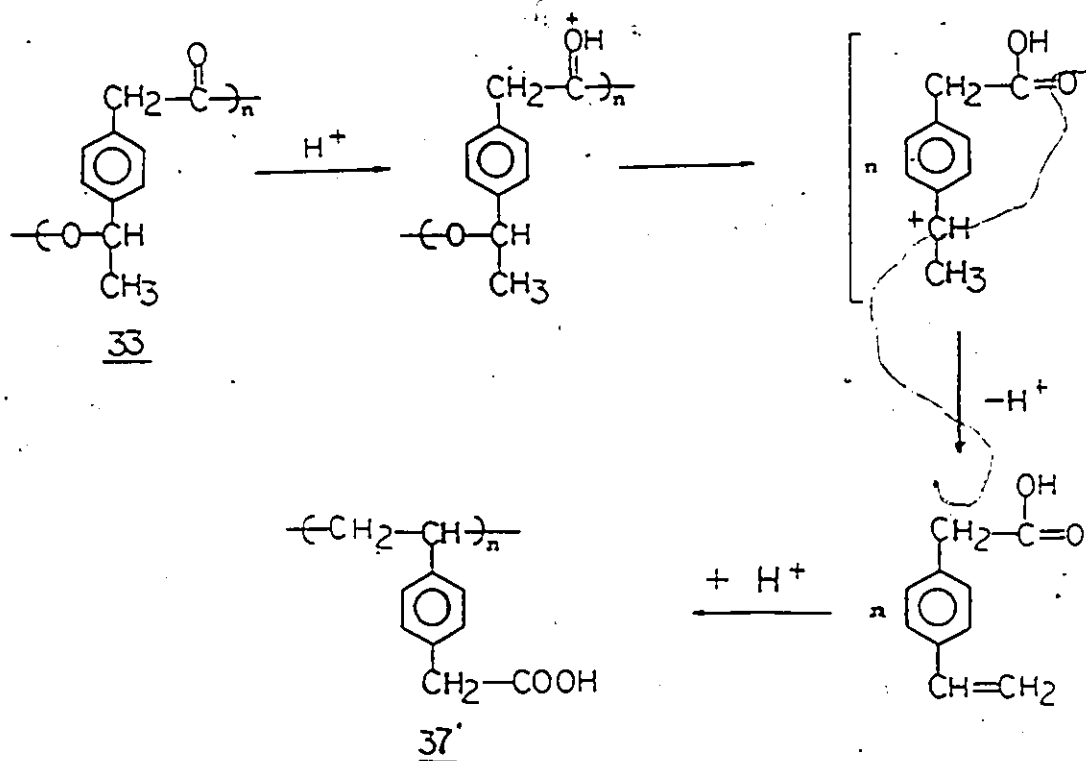
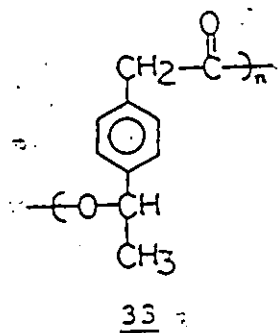


Figure 16. a) Spectre RMN-¹H du polyester 20
 b) Spectre RMN-¹H du produit de l'acidolyse de 20 en présence de l'acide trifluorométhanesulfonique, après 6 heures de réaction.

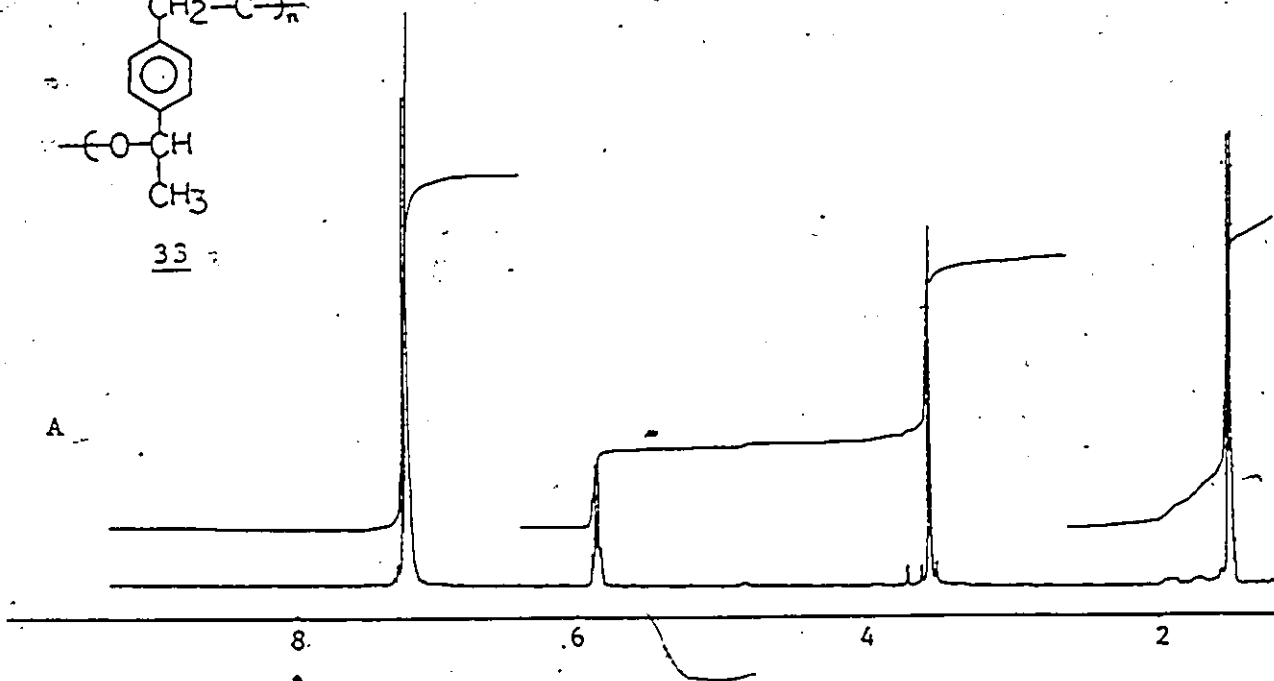
Schéma 16



Cette transformation peut être confirmée par les spectres de RMN- ^1H , montrés sur la figure 17.



A



B

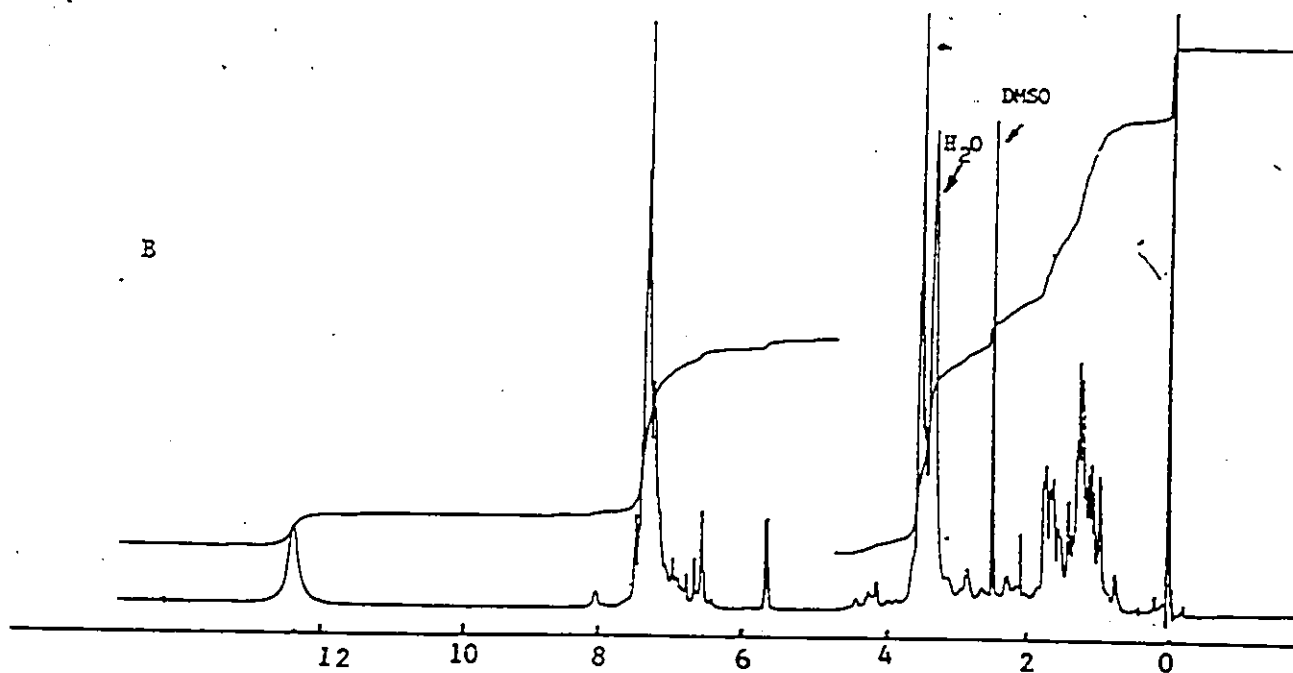


Figure 17. A) Spectre RMN-¹H du polymère 33

B) Spectre RMN-¹H du produit, 37', de l'acidolyse du polyester 33 en présence de l'acide triflique .

Les pics majeurs du spectre 17B ont été attribués au polymère 37'. Les caractéristiques spectrales de ce produit obtenu par la dégradation acidolytique de 33, ont été comparées à celles de 37 (l'isomère para) obtenu par la polymérisation radicalaire et cationique comme l'indique le schéma 8. Les spectres de RMN-¹H de 37 et 37' contiennent les mêmes pics principaux (figure 3 et 17B).

L'analyse des spectres d'infra-rouge de 37 et 37', indique la présence du même composé (figure 18). Le pic correspondant au groupement carbonyle apparait à la même fréquence sur les trois spectres (1709 cm⁻¹). Le spectre d'infra-rouge du monomère 35, l'acide p-vinylphénylacétique, montrait le pic du carbonyle à 1700 cm⁻¹ et celui du polyester 33, à 1732 cm⁻¹. Le spectre montre aussi la perte du groupement vinyle du monomère 35, dont la fréquence caractéristique était à 1630 cm⁻¹ et la présence des pics larges entre 1050 et 850 cm⁻¹ correspondants aux liaisons C-H de la chaîne polymérique.

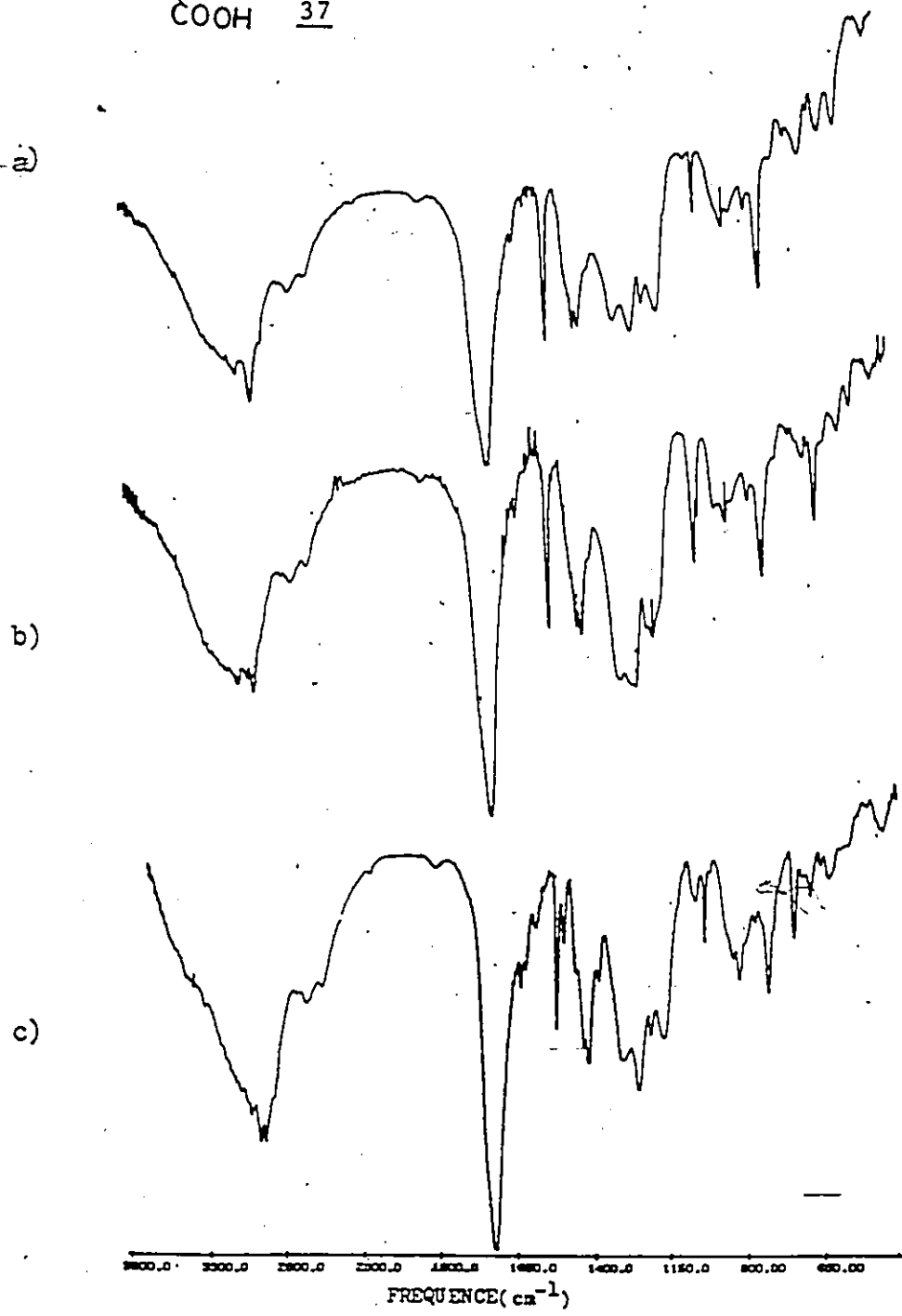
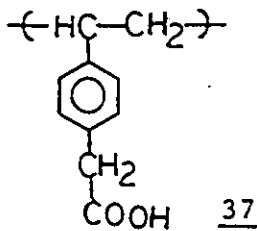
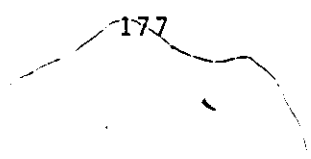


Figure 18. Spectre IR de 37 et 37'

- a) 37 obtenu par amorçage radicalaire;
- b) 37 obtenu par amorçage cationique
- c) 37' obtenu par l'acidolyse de 33

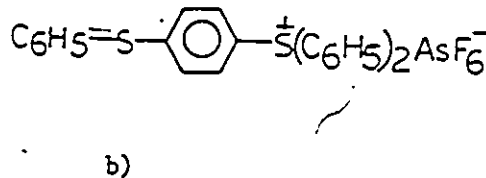
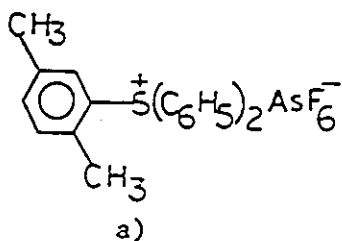


III. 9. Décomposition thermique des polyesters 10, 20 et 33 en présence de sels d'onium

Les polyesters des hydroxyacides benzyliques absorbent en général, dans la région UV à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ainsi, le choix du sel utilisé comme catalyseur a été très délicat parce que les sels d'onium absorbent principalement au même endroit que nos polyesters, 10, 20 et 33. Cependant, les sels d'onium qui possèdent des radicaux phényles substitués en position ortho et para absorbent suffisamment de lumière pour qu'ils se décomposent à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, où le polymère a une transmission de 100%. Un exemple de ce genre de sel considéré dans nos études est le $p(C_6H_5-S)-C_6H_4-S^+(C_6H_5)_2AsF_6^-$. A 313 nm ($\epsilon = 20\ 000$, dans le méthanol)⁽¹²⁰⁾ ce sel absorbe la lumière nécessaire pour qu'il se décompose. Le spectre UV de ce sel d'onium est montré sur la figure 19. Sur le même système d'axes on peut voir le spectre d'absorption du polyester 20.

La décomposition thermique de ces polyesters, en présence de sels d'onium, a été faite de même manière que pour les polyesters de type AA+BB+..., décrits au chapitre II.

Le polyester 10, absorbe fortement à des longueurs d'onde inférieures à 258 nm, avec un maximum d'absorbance à 239 nm et plus faiblement entre 258 et 270 nm. Les sels d'onium qui se sont avérés efficaces pour catalyser la décomposition du polyester 10 sont:



La transformation a été suivie par la spectrométrie infra-rouge ; la figure 20 montre la disparition complète des pics caractéristiques du polyester de départ et l'apparition d'un acide, dont le pic du carbonyle apparaît à 1686 cm^{-1} et de C-O-C à 1295 cm^{-1} .

La décomposition thermique catalysée du polyester 20, à des températures facilement abordables, le rend applicable à la préparation des couches minces pour la microlithographie, comme photoresists positifs.

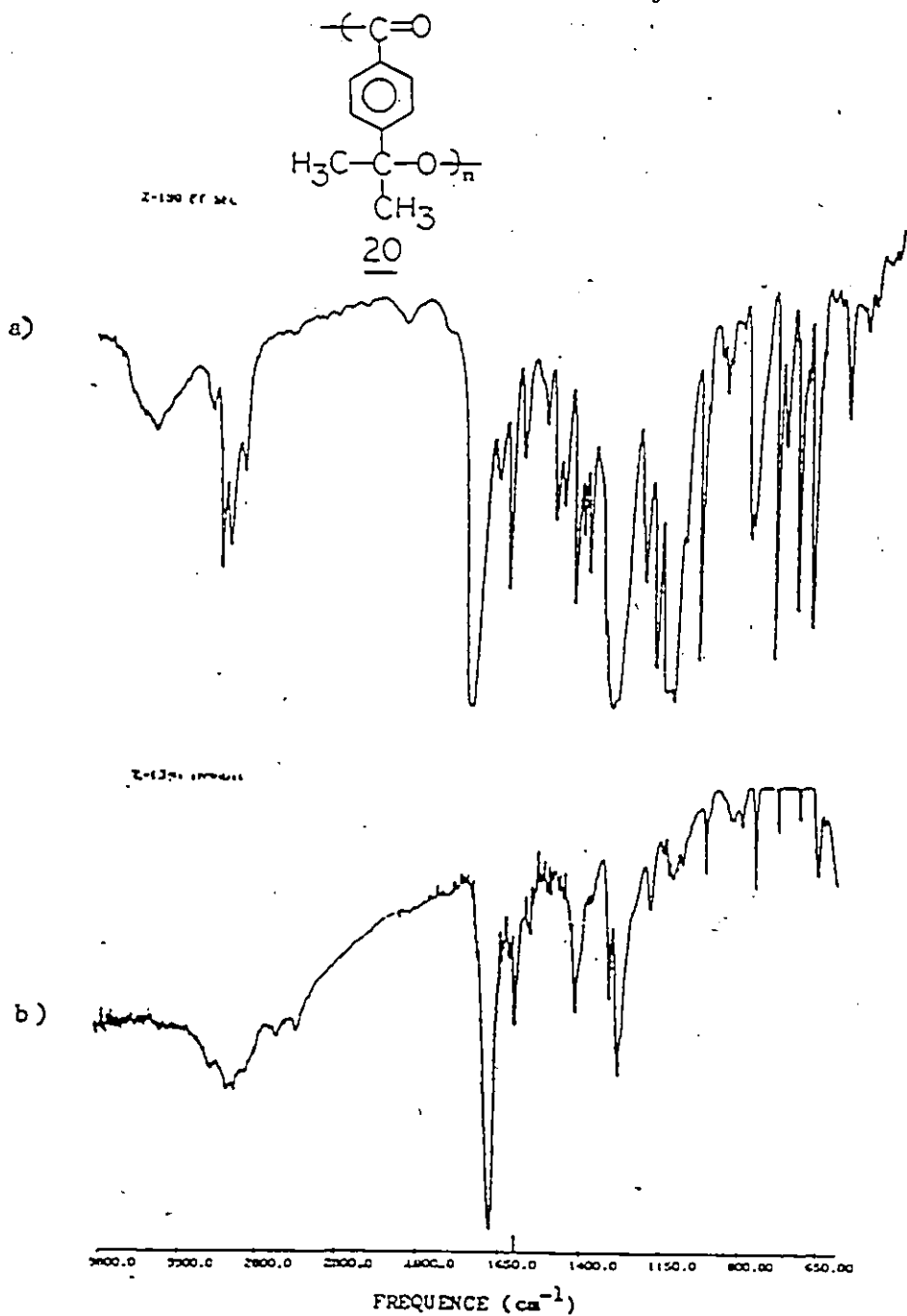


Figure 20. a) Spectre IR du polyester 20 et 10% sel d'onium
 b) Spectre IR du même film de 20 et sel, irradié et chauffé à 60° C pour 5 minutes.

En ce qui concerne le polyester 33, la transformation thermique en présence de sels d'onium n'a pas été complétée, mais l'étude de l'acidolyse en solution (figure 17) et du produit isolé de l'acidolyse (figure 18), nous indique que la dégradation a lieu complètement , à la température ambiante, pendant 24 heures, avec formation d'un composé qui a les mêmes caractéristiques spectrales que les polymères vinyliques 37. Ces résultats indiquent la transformation du polymère de polycondensation, 33, en polymère vinylique, 37. Ces transformations successives produites en présence du même catalyseur, l'acide trifluorométhane sulfonique, offre au polymère 33, la qualité de resist positif ou négatif selon la nature du révélateur utilisé pour le développement, et de la qualité des images obtenues. L'acide poly p- vinylphénylacétique a une meilleure stabilité thermique et une polarité supérieure à celle du polyester 33 ce qui augmenta la qualité des images négatives obtenues à partir de ce dernier polyester.

III. 10. PARTIE EXPERIMENTALE

III. 10.1. Préparation de l'acide polylactique⁽⁸⁷⁾, 3, [Z-131, Z-131A]

Le dilactide (7,20 g, 50,0 mmoles) dissous dans le toluène (60 ml) et le ZnO (0,20 g) ont été chauffés à 110° C pendant 4 jours, sous azote. Le mélange est devenu très visqueux. Le produit de réaction refroidi à la température ambiante, a été filtré et précipité dans le méthanol froid. La poudre blanche obtenue, a été dissoute dans le THF et précipitée dans l'eau, pour obtenir 3,29 g (73%) de solide blanc. Les analyses spectrales indiquent la présence du produit attendu.

RMN-¹H , 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : 5,12 (q, 1H), 1,54 (d, 3H)

RMN-¹³C , 75,41 MHz, CDCl₃, (ppm) : 169,38 - 168,88 (pic large, C=O),
69,38-68,98 (pic large, CH), 16,73 (CH₃)

IR , KBr (cm⁻¹) : 2992, 2946 et 2881 (C-H), 1754 (C=O), 1457 (C-H,
CH₃), 1275, et 1190 (C-O-C)

GPC : M_p = 2,10.10⁴, M_n = 1,80.10⁴,

M_p/M_n = 1,14

Osmométrie : M_n = 1,90.10⁴

TGA : 260°C

Tg : 47°C

III. 10.2. Polymérisation de l'acide hydroxy-2-méthyl-2-propionique, 7, [Z-64].

L'acide hydroxy-2-méthyl-2-propionique (1,0511g, 10,0 mmoles) dissout dans le THF sec (20ml) a été traité avec une solution de carbonyl-

1.1'-diimidazole (3,2430 g, 10,0 mmoles) sous azote et le mélange a été agité à la température ambiante pendant une heure (jusqu'au dégagement complet de CO_2). Le mélange hétérogène a été chauffé à 42°C pendant 30 minutes. Une quantité catalytique de Na a été ajoutée et l'agitation a été continuée pendant 70 heures à la température ambiante et 48 heures à 65°C . Après l'évaporation du solvant, le résidu dissout dans le CH_2Cl_2 a été lavé à l'eau, séché et évaporé sous vide. 0,70 g d'une huile visqueuse a été obtenu.

Analyses spectrales

RMN- ^1H , 60MHz, CDCl_3 , (ppm) : 2,05-1,50 (4 pics, s)

S.M. IC, (m/e) : 634 (M^+), 548 [634-(-O-C(CH₃)₂-CO- =86), 462 (548-86), 376 (462-86), 290 (376-86), 204 (290-86), 118 (204-86).

III. 10.3. Préparation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque, 9, [Z-104, Z-104A, B, et C, Z-253]

L'acide p-acétoxybenzoïque (4,9248 g, 30,0 mmoles) dissout dans le THF, 2% H_2O (150ml) à la température ambiante a été traité avec du NaBH_4 (2,400 g, 63 mmoles) ajouté par des petites quantités. Le mélange a été agité à la température ambiante pendant 18 heures. Le solide en suspension a été dissout par l'addition d'une solution aqueuse de HCl à 5% (30 ml) et le produit a été extrait dans le THF après l'addition d'une solution saturée de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$. La phase organique évaporée a donné 4,81 g (96%) de solide blanc. Le produit recristallisé a un point de fusion de $174-175^\circ\text{C}$.

A.E. ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$) C, H : calculé : 65,05%, 6,07%
trouvé : 64.89%, 5,83%.

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆, (ppm) : 7,90 et 7,40 (2d, 4H), 4,85 (q, 1H),
1,49 (d, 3H).

RMN-¹³C, 75,41 MHz, DMSO-d₆, (ppm) : 167,4 (C=O), 152,5; 129,3; 129,2;
125,5 (C_{arom.}), 49,0 (CH), 46,8 (CH₃).

IR, KBr, (cm⁻¹) : 3291 (O-H), 2982, 2961 (C-H), 1695 (C=O), 1612,
1575 (C=C), 1320, 1293 (C-O-C), 1062, 858.

SM, IC, (m/e) : 167 (M⁺+1), 149 (167-H₂O), 131 (149-H₂O), 105, 103.

III. 10.4. Polymérisation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque (polymère 10), [Z-111, Z-111A, Z143, Z-173, Z-293]

Une solution d'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque (1,6630 g, 10,0 mmoles) dans le CH₂Cl₂ sec (30 ml), à la température ambiante, sous atmosphère d'azote, est traitée par une solution de DCC (2,0633 g, 10,0 mmoles) dans le CH₂Cl₂ sec (5 ml) et finalement le catalyseur, le DMAP (0,125 g) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pendant 7 jours. Après addition de 50 ml de CH₂Cl₂, le solide en suspension a été filtré et le filtrat lavé à l'eau, avec une solution aqueuse d'acide acétique, 5% et de nouveau à l'eau et finalement avec une solution aqueuse de NaHCO₃, 10%, séché et concentré sous vide, puis précipité dans le méthanol. Après une deuxième précipitation et séchage sous vide, on a obtenu 1,23 g (83%) de poudre blanche, dont les caractéristiques spectrales suivent:

A.E. (C₉H₈O₂) C, H : calculé 72,96%, 5,44%

trouvé : 72,69%, 5,82%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : 8,18 (d, 2H), 7,43 (d, 2H), 6,12 (q, 1H),
1,62 (d, 3H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 2978 et 2880 (C-H), 1719 (C=O), 1613 (C=C), 1267; 1107 (C-O-C), 1060, 1017, 854, 770, 702

GPC : $M_p = 2,54 \cdot 10^4$, $M_n = 1,32 \cdot 10^3$,

$M_p/M_n = 1,92$

$T_g = 120^\circ\text{C}$

TGA = 305 et 400°C

III. 105. Synthèse de l'acide p-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque, 19, [Z-138, Z-197, Z-197A]

Une solution d'acide p-acétylbenzoïque (4,900 g, 30,0 mmol) dans le THF sec (100ml) à $0-5^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'azote, est traitée avec le réactif de Grignard, CH_3MgBr (21,63 ml, 65,0 mmol), goutte à goutte. Le mélange hétérogène obtenu a été agité à la température ambiante pendant 2 heures. Ensuite, une solution aqueuse de HCl (5%) a été ajoutée sous agitation et à une température inférieure à 15°C . Le produit a été extrait dans l'acétate d'éthyle. La phase organique lavée à l'eau et avec une solution diluée de NaHCO_3 , séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide, a donné 4,52 g (84%) de produit solide jaune. Le produit recristallisé a les caractéristiques et la constitution élémentaire suivants:

A.E. ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) C, H : calculé 66,65%, 6,74%
: trouvé 66,77%, 6,66%

RMN- ^1H , 60 MHz, DMSO- d_6 , (ppm) : 8,0(d, 2H), 7,5(d, 2H), 1,5(s, 6H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 3264 (O-H), 1696 (C=O), 1607 et 1426 (C=C), 1293(C-O-C)

SM, PD (m/e) : 180(M^+), 179(M^+-1), 165 (180- CH_3), 149 (166-17), 123(149- C_2H_2), 105($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 91, 77, 63, 59, 43

III. 106. Synthèse du polymère 20, [Z-139, Z-139A, Z-192, Z-199 Z-199A
et Z-278

A une solution d'acide p-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque (0,5401, 3,0 mmoles) dans le dichlorométhane sec (15ml) on a ajouté une solution de DCC (0,6189 g, 3,0 mmoles) dans le dichlorométhane sec (3ml) et le DMAP (0,054, 10%) à la température ambiante sous azote. Le mélange réactionnel a été agité sous ces conditions pendant 6 jours.

Ensuite, 25 ml additionnels de CH_2Cl_2 ont été ajoutés et le solide en suspension a été filtré. La phase organique lavée à l'eau et séchée sur MgSO_4 a été concentrée sous vide à un volume final de 10 ml de solution et cette solution précipitée dans le méthanol. Après 2 précipitations consécutives et séchage sous vide, la poudre blanche obtenue pesait 0,210 g (43%). Les analyses spectrales indiquent la présence du produit désiré.

(La réaction a été refaite plusieurs fois; les analyses complètes ont été faites pour la réaction rapportée).

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 7,92 (d, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 7,39(m, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 1,84 (s, 6H)

RMN- ^{13}C , 75,41 MHz, CDCl_3 (ppm) : 164,62 ($\text{C}=\text{O}$), 150,84; 129,49; 124,22; ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 81,55 ($\text{C}_{\text{quat.}}$), 28,75 (CH_3)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1610 ($\text{C}=\text{C}$), 1265 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1112, 1092, 1016

$M_p = 3,54 \cdot 10^3$, $M_n = 2,89 \cdot 10^3$, $M_p/M_n = 1,23$

TGA : 220°C

III. 10. 7. Synthèse de l'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque, 24,
[Z-125].

A. Préparation du m-(hydroxy-1-isopropyl)acétylbenzène, 22,
[Z-123].

Une solution de 1,3-diacétylbenzène (8,1095 g, 50,0 mmoles), dans l'éther anhydre (150ml), sous N₂ à une température de 0-5°C, a été traitée avec du bromure de méthyle magnésium (18,33 ml, 55 mmoles). Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pendant 24 heures puis une heure à reflux. La chromatoplaque (hexane-acétate d'éthyle, 50:50) indiquait des faibles traces de produit de départ et deux produits plus polaires. Le produit de polarité intermédiaire est le cétoalcool attendu. Le produit plus polaire est le diol, 1,3-di(hydroxy-1-isopropyl)benzène.

Les produits de la réaction ont été séparés en ajoutant 150 ml d'éther au mélange réactionnel et ensuite, en le traitant avec une solution aqueuse de HCl, à 5%. La phase organique séparée, lavée à l'eau et séchée sur MgSO₄, a été évaporée sous vide. Le produit brut a été purifié par la chromatographie (chromatotron) en utilisant un éluant formé d'acétate d'éthyle-hexane, 25:75.

Ainsi, 2,76 g (31%) de produit pur ont été obtenus. Les analyses spectrales et l'analyse élémentaire correspondent au bon produit. Le point de fusion est de 53⁶ C.

A.E. (C₁₁H₁₄O₂) C, H : calculé 74,13%, 7,92%

trouvé 73,50%, 7,56%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : 8,25 (s, 1H), 7,82 et 7,66 (2d, 2H), 7,45 (t, 1H), 2,80 (s, 3H), 1,59 (s, 6H)

IR, KBr, (cm⁻¹) : 3461 (O-H), 1684(C=O), 1603(C=C), 1426(C-H de CH₃),

1274(C-O-C).

SM, PD, (m/e) : 178(M⁺, faible), 163(M⁺-15), 145(163-H₂O), 121[164-(CH₃-C=O)], 105, 91, 77, 65, 59, 43, 28

B. Préparation de l'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque, 24, [Z-125].

Une solution d'hyprobromite de sodium a été préparée dans un ballon à 3 cols, de 500 ml, à partir de Br₂ (7,429 g, 46 mmoles) et de NaOH (5,108 g, 106 mmoles) dans un mélange de H₂O (43ml) et de dioxane (31 ml) a été refroidie à 0° C. A cette solution on a ajouté le cétoalcool 22 (3,560 g, 20,0 mmoles) dissout dans le dioxane (5 ml). Le mélange a été agité à la température de 0° C pendant 2 heures. La progression de la réaction a été suivie par la chromatoplaque; la formation d'un produit plus polaire avec la disparition complète du produit de départ indique la fin de la réaction. La solution a été acidifiée avec en excès de HCl jusqu'à ce que le pH soit de 1. Après avoir saturé la solution de NaCl, le produit a ensuite été extrait dans l'acétate d'éthyle (3 fois 75 ml). La phase organique a été lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et ensuite évaporée sous vide. Le produit a été cristallisé à partir d'une solution concentrée de CH₂Cl₂. Ainsi, nous avons isolé 2,52 g (70%) de solide d'hydroxyacide. Les analyses spectrales correspondent au produit attendu.

A.E. (C₁₀H₁₂O₃) C, H : calculé 66,65%, 6,74%

trouvé 66,54%, 6,64%

RMN-¹H, 60 MHz, DMSO-d₆, (ppm) : 8,0(d, 2H), 7,5(d, 2H), 1,55(s, 6H)

RMN-¹³C, 75,41 MHz, DMSO-d₆, (ppm) : 166,67 (COOH), 133,42; 131,29; 129,25; 128,11; 127,09; 125,48 (C_{arom.}), 70,61 (C-OH), 31,86 (CH₃)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 3325(O-H), 1685(C=O), 1602(C=C), 1415(C-H de CH_3),
1284(C-O-C)

SM, PD, (m/e) : 180(M^+), 165(M^+-15), 149(181-OH), 123(149- C_2H_2),
105($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 91,77,63,59,43

III. 10.8. Essai de préparation du polymère 25, [Z-126].

L'acide m-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque a été traité par une solution de DCC dans le CH_2Cl_2 et une quantité catalytique de DMAP dans les mêmes conditions que les hydroxyacides 8 et 19. Après 6 jours, le produit de la réaction a été l'intermédiaire formé entre le groupement carboxyle et le DCC, et aussi le produit d'élimination de l'eau de l'alcool tertiaire.

III. 10.9. Synthèse de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, 32, [Z-215], Z-215A, Z-215B, Z-285, Z-285A, Z-285B]

A. Préparation du phénylacétate de méthyle, 27, [Z-205, Z-205A, Z-281]

A une solution d'acide phénylacétique (13,615 g, 100,0 mmoles) dans 100 ml de benzène sous agitation magnétique, on a additionné le méthanol (5,4 ml, 150 mmoles) et l'acide paratoluènesulfonique (0,891 g, 5,3 mmoles, 5,3%). Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 48 heures dans un système prévu avec un appareil Dean Stark. La réaction n'est pas complète, la chromatoplaque indiquant toujours la présence d'une quantité faible de produit de départ, après 48 heures de réaction. Après l'évaporation du benzène, le résidu a été dissout dans l'acétate d'éthyle

(50 ml). La phase organique lavée à l'eau et avec une solution de NaHCO_3 et de nouveau à l'eau a été séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide, pour donner 12,7 g (85%), d'huile incolore, pure.

RMN- ^1H , 60 MHz, CDCl_3 , (ppm) : 7,20 - 7,40 (s, $5\text{H}_{\text{arom.}}$), 3,50 - 3,80 (s, 5H).

IR (cm^{-1}) : 3030 et 2953 (C-H), 1740 (C=O, ester), 1603 (C=C), 1497, 1455 et 1435 (C-H de CH_3 et CH_2), 1255 et 1160 (C-O-C 1012, 704, 690 (=C-H et C=C)

B. Préparation de p-acétylphénylacétate de méthyle, 28, [Z-208A, Z-208B, Z-208C, Z-284]

Le chlorure d'acétyle (6,258 ml, 6,909 g, 88 mmoles) a été ajouté à une suspension de chlorure d'aluminium (11,734 g, 88 mmoles) dans le sulfure de carbone (60 ml) agitée mécaniquement. Le mélange réactionnel a été chauffé à reflux (46°C) pendant 20 minutes. Le phénylacétate de méthyle a été ajouté goutte à goutte de telle sorte que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 46°C . Le mélange devenu de couleur foncée, a été chauffé à reflux pendant 4 heures et ensuite versé sur un mélange d'eau et de glace (300 g). La solution a été acidifiée avec HCl jusqu'au pH=1 (papier pH) et extraite avec de l'acétate d'éthyle (2 fois, 150 ml). La phase organique lavée avec une solution de NaOH, 2% (3 fois 75 ml) et avec de l'eau (2 fois 100 ml) a été séchée sur le MgSO_4 . Après l'évaporation sous vide, le résidu a été distillé avec une colonne Vigreux (10 cm), sous pression réduite. Une huile incolore, 5,0 g (65%) a été recueillie.

RMN- ^1H , 60 MHz, CDCl_3 , (ppm) : 7,70 (m, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 7,42 (m, $2\text{H}_{\text{arom.}}$), 3,70 (s, 5H), 2,55 (s, 3H)

IR (cm^{-1}) : 3004 et 2955 (C-H), 1735 (C=O, ester), 1683 (C=O, cétone),

1607 (C=C), 1436 et 1415 (C-H de CH₃), 1265 et 1254 (C-O-C)

SM, IC (m/e) : 192(M⁺), 177(M⁺ - CH₃), 149(192-CH₃CO), 133(177-CO₂), 118 (133-CH₃), 89, 77, 63, 43, 39.

C. Préparation de l'acide p-acétylphénylacétique, 29, [Z-210, Z-210A, Z-210B, Z-285]

L'ester, p-acétylphénylacétate de méthyle (23,0 g, 120 mmoles) a été chauffé à reflux dans une solution acide de HCl-H₂O, 20%, pendant 16 heures. L'avancement de la réaction a été suivi par la chromatographie en couche mince, et considéré complet quand l'ester n'est plus visible sur la plaque. La solution aqueuse a été neutralisée avec de NaHCO₃ solide et le produit en suspension a ensuite été extrait dans l'acétate d'éthyle (2 fois, 200 ml). La phase organique lavée à l'eau (3 fois, 100 ml) et avec une solution de NaHCO₃ diluée, a été séchée et évaporée sous vide. Le produit brut, 20,3 g (95%), a été recristallisé à partir d'une solution concentrée de CH₂Cl₂. Les analyses spectrales et l'analyse élémentaire indiquent la présence du produit désiré en mélange avec l'isomère méta.

A.E. (C₁₀H₁₀O₃) C, H : calculé 67,41%, 5,66%

trouvé 67,67%, 5,67%

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : mélange de méta et para 50 : 50

para : 7,80 (d, 2H), 7,23 (d, 2H), 3,60(s, 2H), 2,44(s, 3H)

méta : 7,77(m, 3H), 7,27 (s, 1H), 3,60(s, 2H), 2,44(s, 3H)

IR (cm⁻¹) : 3060 (C-H), 1723 (C=O, acide), 1650 (C=O, cétone), 1605 (C=C), 1417 (C-H, CH₂), 1209, 1172 (C-O-C)

SM, IE, (m/e): 178 (M⁺), 177(M⁺-1), 163 (178-CH₃), 134(177-CH₃-CO), 77, 69, 43, 28

D. Préparation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, 33,
[Z- 215, Z-215A, Z-215B; Z-285A, Z-285B]

A une solution de NaBH_4 (6,990 g, 105 mmoles) dans THF- H_2O (98-2 ml) on a ajouté une solution d'acide p-acétylphénylacétique (6,3072 g, 35 mmoles) dans le THF (5 ml) et le mélange a été agité à la température ambiante pendant 24 heures. La réaction a été suivie par la chromatographie en couche mince (acétate d'éthyle -hexane : 40-60). La réaction a été considérée comme étant complète, lorsque le produit ayant le R_f plus élevé a disparu. Le mélange réactionnel a été traité avec une solution aqueuse de NaOH, 10%, pour décomposer l'ester borate et agité vigoureusement jusqu'à la dissolution complète du précipité. Une solution saturée de NaCl_{aq} (50 ml) a été ajoutée au mélange et le produit a été extrait dans le THF (2 fois, 50 ml). L'évaporation de la phase organique a donné 5,25 g (83%) de solide blanc qui est un mélange de deux isomères méta et para. La recristallisation d'une solution diluée de CH_2Cl_2 a donné 1,5 g (24%) d'isomère para, le p.f.=138-139° C.

A.E. ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) C, H : calculé 66,65%, 6,71%
trouvé 66,43%, 6,42%

RMN- ^1H , 300 MHz, DMSO-d_6 , (ppm) : 7,25 (d, 2H), 7,16 (d, 2H) 4,67 (4, 1H), 3,51(s, 2H), 1,28(d, 3H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 3242 (O-H), 1688 (C=O), 1302 et 1139 (C-O-C), 1081 (C- H_{arom} . voisin)

SM, IC, (m/e) : 165 (M^+-CH_3), 137 (165-CO, ou M^+-COCH_3), 119 (137- H_2O), 91, 77, 65, 43, 39

III. 10.10. Préparation du polymère à partir de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique, 33, [Z-218, Z-218A, Z-218B, Z-286, Z-286A, Z-286B]

L'hydroxyacide 32 (0,540 g, 3 mmoles), le DCC (0,680 g, 3,3 mmoles) et le DPAM (0,030 g) dans le CH_2Cl_2 sec (20 ml), sous azote, ont été agités à la température ambiante pendant 5 jours. Le mélange réactionnel est devenu visqueux. 50 ml additionnels de CH_2Cl_2 ont été ajoutés et le solide en suspension a été filtré. Le filtrat lavé à l'eau, séché sur MgSO_4 et concentré sous vide à 5 ml, a été précipité dans le méthanol (500 ml). Le précipité filtré et séché a donné 0,356 g (73%) de poudre blanche. Le polymère est soluble dans CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, DMSO et DMF.

A.E. ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$) C, H : calculé 74,06%, 6,21%
trouvé 73,32%, 6,53%

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 , (ppm) : 7,22 (m, 4H), 5,88 (q, 1H), 3,62 (s, 2H), 1,48 (d, 3H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 1732 (C=O), 1604, 1517 ($\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1256 (C-O-C)

TGA : 270°C (décomposition de 50%) et 410°C (résidu de 12%)

GPC : $M_p = 5,74 \cdot 10^3$, $M_n = 4,18 \cdot 10^3$, $M_p/M_n = 1,37$

III. 10.11. Synthèse des acides m- et p-vinylphénylacétique, 35

A. Synthèse de l'acide m-vinylphénylacétique, [Z-240 et Z-254, Z-254A, Z-274, Z-298]

A un mélange de Mg (2,4 g, 100 mmoles) dans le THF préalablement distillé (80 ml), refroidi à une température de 10-15°C, sous azote, une solution de chlorométhylstyrène (méta et para, 60:40, 7,62 g 50,0 mmoles) dans le THF sec (10 ml) a été ajoutée goutte à goutte sous une forte

agitation. Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pendant une heure; il devient vert foncé. Il est important de maintenir la température du mélange autour de 25° C (l'augmentation de la température favorise la polymérisation du monomère vinylique, avant la réaction de Grignard). La solution verte a été versée sur la carboglace (4,0 g) et la pâte blanche obtenue a été traitée avec une solution aqueuse de HCl, 5% (30 ml) à une température inférieure à 15° C. Le mélange amené à la température ambiante a été extrait dans l'acétate d'éthyle (2 fois, 40 ml). L'évaporation de la phase organique lavée à l'eau et avec une solution de NaHCO₃ et séchée, a donné 4.0 g d'une huile jaune, qui est un mélange d'acide 35 et de dimère 36. L'acide 35 a été extrait dans une solution de NaOH, 20% et précipité avec l'acide chlorhydrique concentré, à un pH = 1 et à une température inférieure à 15° C. Le précipité, obtenu sous la forme de plaquettes blanches, brillantes, a été filtré et séché sous vide. La recristallisation de chloroforme a donné 1,85 g (23%) de l'acide m-vinylphénylacétique.

p.f. = 100,4-101,1°C.

A.E. (C₁₀H₁₀O₂) C, H : calculé 74,06 %, 6,21%

trouvé 73,89%, 6,09%

RMN -¹H, 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : 7,17-7,33 (m, 3H), 7,15 (d, 1H), 6,65 (q, 1H), 5,73 (d, 1H), 5,24 (d, 1H), 3,63 (s, 2H)

RMN-¹³C, 75,41 MHz, CDCl₃, (ppm) : 177,53 (C=O), 137,87; 133,33; 128,72; 128,66; 127,18; 125,12 (C_{arom.}), 136,33 (CH=CH₂), 114,24 (HC=CH₂), 41,04 (CH₂)

IR (cm⁻¹) KBr : 1700 (C=O), 1258 et 1223 (C-O-C)

SM, IC, (m/e) : 163 (M⁺ + 1), 162 (M⁺), 117 (M⁺ - 45), 145 (163 - H₂O), 103 (117 - CH₂)

B. Synthèse de l'acide p-vinylphénylacétique, [Z-304, Z-305, Z-321]

a) Préparation du chlorure de p-(bromo-2-éthyl)benzyle, [Z-300, Z-311]

Le bromure de phényl-2-éthane (296,0 g, 1,60 moles) a été dissout dans le disulfure de carbone (200 ml) dans un ballon à trois cols prévu avec un système d'agitation et raccordé à un cylindre d'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorure de zinc (34 g) et la paraformaldéhyde (40,0 g) ont été ajoutés en fractions égales au mélange réactionnel en trois étapes, au cours de la réaction. L'acide chlorhydrique gaz a été barboté dans le mélange réactionnel sous agitation rapide pendant 12 heures, à 35-40°C. Ensuite, le mélange réactionnel refroidi à la température ambiante a été traité avec de l'eau (100 ml). La phase organique séparée a été lavée à l'eau (2 fois 150 ml), avec une solution de bicarbonate de sodium et de nouveau à l'eau (2 fois 150 ml). Le produit de la réaction, un mélange d'isomères ortho- et para-, a été distillé à 90-95°C sous une pression de 4 mmHg. Le distillat a été dissout dans l'éther de pétrole et gardé dans le réfrigérateur pendant la nuit. Le solide filtré et lavé avec de l'éther de pétrole, 206 g (49%) est le produit désiré. p.f. = 48-50°C (même valeur que celle rapportée par la littérature⁽¹¹²⁾).
RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃, (ppm) : 7,34 (d, 2H), 7,17 (d, 2H), 4,57 (d, 2H), 3,56 (t, 2H), 3,16 (t, 2H)
SM, DP (m/e) : 234 (M⁺+2), 232 (M⁺), 198 (M⁺+2-HCl), 196 (M⁺-HCl), 154 (M⁺+2-HBr), 153 (M⁺-HBr), 151; 141; 139; 117, 104, 103, 91; 77; 63; 58; 51; 39; 38; 36; 28; 27.,

b) Préparation du p-chlorométhylstyrène, [Z-301, Z-315]

9,20 g(400 mmoles) de sodium ont été ajoutés par des petites quantités à 700 ml de t-butanol chauffé à 50°C. Quand tout le métal a été transformé, le mélange réactionnel a été refroidi à la température ambiante et le chlorure de p-(bromo-2-éthyl)benzyle (93,4 g, 400 mmoles) a été ajouté. Le mélange obtenu a été agité à 35°C pendant 2 heures, et ensuite refroidi à la température ambiante et traité avec 2 litres d'eau. Le produit a été extrait dans l'éther. La phase organique séchée sur le sulfate de magnésium et concentrée sous vide a été distillée en présence de traces de p-tert-butylcatechol. La fraction distillée à 80-81°C et 2 mmHg, 41,3 g, est le produit attendu. Le rendement a été de 68%.

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 7,39 et 7,31 (2d, 4H), 6,67 (q, 1H), 5,76 (d, 1H), 5,24 (d, 1H), 4,56 (s, 2H)

RMN-¹³C, 75,41 MHz, CDCl₃ (ppm) : 137,12; 136,89; 128,93; 126,51 (4C_{arom.}), 136,79 (CH=CH₂), 114,32 (CH=CH₂), 26,00 (CH₂-Cl)

IR, KBr (cm⁻¹) : 1630 (C=C), 1260 (CH₂-Cl), 900-910 (CH=CH₂)

c) Préparation de l'acide p-vinylphénylacétique, [Z-321, Z-325 Z-341]

Une solution de p-chlorométhylstyrène (9,15 g, 60 mmoles) dans l'éther anhydre (10 ml) a été ajoutée goutte à goutte à un mélange de Mg (1,45 g, 60,47 mmoles) et d'éther (10 ml), sous atmosphère de CO₂. Le mélange réactionnel a été agité à la température de reflux pendant une heure.

Ensuite, le CO₂ a été barboté dans le mélange réactionnel pendant deux heures. Le produit insoluble dans l'éther a été traité avec 30 ml de solution aqueuse de HCl, 5%, à une température inférieure à 15°C. Le produit a été extrait dans l'acétate d'éthyle (3 fois 50 ml). La phase organique lavée, séchée et évaporée a donné 8,75 g d'huile jaune qui

contient 2 composés. L'acide a été extrait dans une solution de NaOH, 20% et précipité avec de l'acide chlorhydrique concentré à un pH=1 et une température inférieure à 5°C. Le précipité obtenu sous forme des plaquettes brillantes 1,21 g (21%) a été le produit attendu. Dans la réaction Z-341 le solide insoluble dans l'éther a été séparé de l'éther, lavé avec de l'éther deux fois et ensuite traité avec HCl à 6M, les étapes suivantes étant les mêmes que celles de la procédures précédente. Le rendement a été de 43%.

p.f. = 93-94°C

A.E. (C₁₀H₁₀O₂) C, H : calculé 74,06%, 6,21%

trouvé : 73,87%, 6,39%

RMN¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 11,50 (s, 1H), 7,16 (d, 2H), 7,05 (d, 2H), 6,48 (q, 1H), 5,53 et 5,25 (2d, 2H), 3,39 (s, 2H)

RMN-¹³C : 75,41 MHz, CDCl₃ (ppm) : 177,81 (COOH), 136,62; 132,82; 129,47; 126,39 (6C_{arom.}), 136,28 (CH=CH₂), 113,90 (CH₂=CH), 40,99 (CH₂-COOH)

IR, KBr (cm⁻¹) : 1700 (C=O), 1630 (C=C), 1420 (C-H), 1253 et 1195 (O-C-O), 895-915 (CH=CH₂)

SM, DP (m/e) : 162 (M⁺), 117 (M⁺-45), 91 (117-C₂H₂), 77, 65, 58, 39, 27

III. 10.12. Préparation du polymère de l'acide m-vinylphénylacétique, par amorçage radicalaire, 37, [Z-256, Z-292, Z-319]

A) [Z-256]. A une solution d'acide m-vinylphénylacétique (0,324 g, 2 mmoles) dans le THF sec (15ml), à la température de reflux, sous atmosphère inerte d'azote, le AIBN (0,010 g) a été ajouté et le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 16 heures. Le mélange visqueux obtenu a été dilué avec 5 ml de THF et précipité dans l'eau (300 ml). La deuxième précipitation a donné 0,312 g (96%) de poudre blanche séchée sous

vide à la température ambiante. Les analyses spectrales et l'analyse élémentaire correspondent au polymère attendu. Les conditions de polymérisation de cette préparation, ont été choisies ainsi, pour obtenir un polymère de faible masse molaire, comparable au polymère obtenu à partir du même monomère par amorçage cationique.

A. E. $[(C_{10}H_{10}O_2)_n]$, C, H : calculé 74,06%, 6,21%
trouvé 73,82%, 6,40%

RMN- 1H , 300 MHz, CD_3COCD_3 , (ppm) : 12,02 (s, 1H), 7,00-6,58 (2 pics larges, 4H), 3,44 (s, 2H), 1,90-1,30 (2m, 3H)

RMN- ^{13}C , 75,41 MHz, CD_3COCD_3 , (ppm) : 173,93 (COOH), 146,32; 134,83; 129,66; 128,95; 127,38 et 126,68 (6 $C_{arom.}$), 41,39-40,68 (CH-CH₂, CH₂ et CH₂-CH)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 3025 et 2928 (C-H), 1709 (C=O), 1605 (C=C_{arom.}), 1260 (C-O-C), 903, 734 et 706(=C-H_{arom.} isolé - isomère méta).

TGA = 340°C (33%) et 412°C (37%)

T_g = 105°C

GPC : $M_p = 3,58 \cdot 10^3$, $M_n = 2,72 \cdot 10^3$

$M_p/M_n = 1,31$

B [Z-319]. Une solution d'acide m-vinylphénylacétique (0,810 g, 5,0 mmoles) dans le THF sec (5 ml), à la température de reflux, sous atmosphère d'azote, le AIBN (0,008 g) a été ajouté et le mélange obtenu a été chauffé au reflux pendant 16 heures. Le mélange refroidi a été dilué avec 5 ml de THF et précipité dans l'eau. Après une deuxième précipitation dans l'hexane (500 ml) à partir d'une solution de polymère dans le THF (5ml), on a obtenu 0,729 g (90%) de poudre blanche. Les analyses spectrales sont identiques à celles du polymère précédent.

GPC : $M_p = 1,20 \cdot 10^5$, $M_n = 0,42 \cdot 10^5$, $M_p/M_n = 2,85$

III. 10. 13. Préparation du polymère de l'acide p-vinylphénylacétique, par amorçage radicalaire, 37, [Z-330 et Z-335]

A. Z-330. Une solution d'acide p-vinylphénylacétique (0,810 g, 5 mmoles) dans le toluène (1 ml) chauffée à 75°C a été traitée avec l'AIBN (0,008g). Le mélange réactionnel a été chauffé à 75-80°C pendant 16 heures, sous atmosphère d'azote. Le polymère formé précipité dans le mélange réactionnel a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle. Ce précipité a été dissout dans le THF (5 ml) et reprécipité dans l'hexane (700 ml). La poudre blanche a été séchée sous vide pendant 24 heures. Après séchage le polymère est devenu insoluble dans le THF et très peu soluble dans le DMSO.

IR, KBr (cm^{-1}) : 3321-2925 (O-H et C-H), 1709 (C=O), 1237 (O-C-O).

TGA = 340°C (25%), 392°C (résidu 8%)

B. [Z-335] Une solution d'acide p-vinylphénylacétique (0,486 g, 3,0 mmoles) dans le THF sec (5 ml) chauffée à 65°C a été traitée avec 4,0 mg de AIBN sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 16 heures. La solution visqueuse obtenue a été refroidie à la température ambiante et le polymère a été précipité dans l'hexane, 700 ml. Ainsi, on a obtenu 0,460 g (95%) de solide blanc soluble dans le THF, le CH_3OH , l'acétone, et le DMSO.

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 et DMSO-d_6 (0,05 ml de DMSO-d_6 dans 0,5ml de CDCl_3 et 3,0 mg de polymère) :

RMN- ^{13}C , 75,41 MHz, CD_3COCD_3 , (ppm) : 173,67 (COOH), 145,02 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132,65 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129,75 ($2\text{CH}_{\text{arom.}}$), 128,37 ($2\text{CH}_{\text{arom.}}$), 41,02 (CH-CH_2 , CH_2 , $\text{CH}_2\text{-CH}$)

IR, KBr (cm^{-1}) : mêmes fréquences que pour le précédent (figure 18).

GPC : $M_p = 1,22 \cdot 10^5$, $M_n = 0,87 \cdot 10^5$, $M_p/M_n = 1,40$

$T_g = 120^\circ\text{C}$

TGA = 340°C et 400°C .

III. 10.14. Préparation des polymères des acides m- et p-vinylphénylacétique, par amorçage cationique, 37, [Z-257, Z-272, Z-342 et Z-343]

A. [Z-257] A une solution d'acide m-vinylphénylacétique (0,324 g, 2 mmol) dans le CHCl_3 sec (4 ml), refroidie à -20°C on a ajouté 0,3 ml de solution $1,1 \cdot 10^{-1}$ M de $\text{F}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ dans le CHCl_3 , sous N_2 . La concentration du monomère dans la solution finale étant de 0,5 M, le rapport entre le monomère et le catalyseur a été de 61. Le mélange réactionnel a été agité à la température de -20°C pendant 3 heures et à la température ambiante pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est devenu hétérogène, le produit de la réaction cationique étant insoluble dans le chloroforme. Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide et le résidu dissout dans le THF et lavé avec une solution aqueuse de NaCl. L'évaporation du solvant a donné 0,300 g de mousse (93%). La mousse a été lavée avec de l'acétate d'éthyle et agitée dans le hexane pendant 4 heures. Ainsi, nous avons obtenu une poudre blanche, 0,260 g, (80%), insoluble dans le CHCl_3 et le CH_2Cl_2 , étant soluble dans l'acétone, le THF et le DMSO.

A.E. $[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2)_n]$, C, H : calculé 74,06%, 6,21%

trouvé 72,15%, 6,32%

$\text{RMN-}^1\text{H}$, 300 MHz, DMSO-d_6 , (ppm) : 12,32 (s, 1H), 7,21-6,79 (pic 4H), 4,05 (s, 0,5), 3,40 (s, 2H), 2,10-1,05 (2 pics larges 3,5H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 3342(O-H), 3024, 2928(=C-H), 1709(C=O), 1605(C=C), 1297 et 1250(C-O-C), 1013, 938, 739, 706

TGA = $320-410^\circ\text{C}$ (décomposition de 75%)

GPC : $M_p = 2,62 \cdot 10^3$, $M_n = 1,47 \cdot 10^3$, $M_p/M_n = 1,77$

B. [Z-342] A une solution d'acide p-vinylphénylacétique (0,405 g, 2,5 mmoles) dans le CH_2Cl_2 sec (2,5 ml), refroidie à -20°C on a ajouté 2,5 ml de solution d'acide trifluorométane sulfonique, à 0,025 M, dans le CH_2Cl_2 , sous atmosphère d'azote. La concentration du monomère dans la solution finale étant de 0,5 M et le rapport monomère /catalyseur de 40. Le mélange réactionnel a été agité à la température de -20°C pendant 3 heures et à la température ambiante pendant 20 heures (la couleur du mélange réactionnel était jaune pâle). Ensuite, le CH_2Cl_2 a été évaporé sous vide et le résidu lavé à l'eau. L'huile obtenue, soluble dans le THF ne précipite pas dans l'hexane. Ainsi, les solvants ont été évaporés sous vide et la mousse obtenue agitée dans l'hexane pendant 3 heures pour obtenir, 0,330 g (81%) de poudre blanche.

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 et DMSO-d_6 (0,050ml), (ppm) : 10,50 (s, 1H), 7,10-6,05 (pic large, 4H), 6,04-5,88 (m, 0,2H), 3,30 (s, 2H), 2,10-0,65 (m, 3H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : similaire à celui du produit précédent)

TGA = 320°C (22%), 440°C (30%) et 485 (résidu 0%)

C. [Z-343]. L'acide m-vinylphénylacétique a été polymérisé et séparé sous les mêmes conditions que l'isomère para. Le rendement de cette réaction a été de 74%.

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 et DMSO-d_6 (0,050 ml) (ppm) : 10,50 (1H), 7,10-6,75 (s, 1, 4H), 6,25 (q, 0,15H), 5,50-5,20 (2d, 0,30H), 2,21-0,90 (m, 3H)

(le groupement vinyle de l'extrémité de la chaîne apparaît dans ce spectre à un pourcentage de 7%).

TGA = 320°C (24%), 410°C (15%) et 490°C (résidu 17%)

III. 10.15. Préparation du polystyrène par amorçage cationique, 38,
[Z-259]

A une solution de styrène (1,04g, 100 mmoles) dans le chloroforme sec (20 ml), refroidie à -20°C , nous avons ajouté 1,5 ml de solution $1,1 \cdot 10^{-1}$ M de $\text{F}_3\text{C-SO}_3\text{H}$ dans le CHCl_3 , sous atmosphère d'azote. La concentration du monomère dans la solution finale étant de 0,5M, le rapport entre le monomère et le catalyseur a été de 61. Le mélange réactionnel a été agité à -20°C pendant 3 heures et à la température ambiante, pendant 20 heures. Le chloroforme a été évaporé sous vide et le résidu dissout dans le CH_2Cl_2 . La solution organique a été lavée à l'eau, séchée sur MgSO_4 et concentrée sous vide. Après sa précipitation dans le méthanol, nous avons obtenu 1,00 g de poudre blanche. Le produit reprécipité dans le méthanol de CH_2Cl_2 , a donné 0,92 g (88%) de polymère pur selon les analyses spectrales et l'analyse élémentaire.

A. E. (C_8H_8) C, H : calculé 92,25%, 7,75%

trouvé 92,50%, 7,89%

RMN- ^1H , 300 MHz, CDCl_3 , (ppm) : 7,02 (pic large, 5H), 6,52 (pic large 1,5H), 2,40-1,24 (2 pics larges, 4,5H)

IR, KBr, (cm^{-1}) : 3123, 3025, 2924, 2851 (C-H), 1601(C=C), 1493 - 1452 et 1375-1040 (2 bandes larges), 751, 692.

$T_g = 99^{\circ}\text{C}$

TGA = 405°C

GPC : $M_p = 2,77 \cdot 10^3$, $M_n = 1,89 \cdot 10^3$, $M_p/M_n = 1,45$

III. 10.16. Préparation du poly(vinylphénylacétate de méthyle),
[Z-276, Z-346]

A. Préparation du diazométhane⁽¹²¹⁾

Le méthyl-1, nitro-3, nitroso-1-guanidine (MNNG) (0,133 g, 1 mmole) a été introduit dans le tube intérieur du microappareil destiné à la préparation du diazométhane. 3 ml d'éther anhydre ont été introduits dans le tube intérieur et le tout a été refroidi à 0°C. Une solution basique (0,6 ml de NaOH, 5N) a été injectée lentement dans le tube contenant le MNNG. Une réaction rapide est déclenchée et l'éther commence à devenir jaune. Après 30 minutes, la réaction est terminée.

B. Préparation de l'ester du polymère 37, isomère para [Z-346].

A une solution de polymère 37 (0,162g, 1,0 mmole) dans 6 ml de CH₃OH, à la température ambiante, on a ajouté la solution de diazométhane préparée dans la section A (10 fois). Le poly (p-vinylphénylacétate de méthyle) précipite sous la forme d'un solide blanc. La décantation de la phase liquide et le séchage sous vide, à la température ambiante, a donné 110 (65%) mg de poudre blanche soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane et le THF. Les analyses spectrales correspondent au produit attendu.

- L'ester du polymère 37 obtenu par l'amorçage radicalaire :

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl₃ (ppm) : 6,98 et 6,44 (2 pics larges, 4H H_{arom.}),
3,60 et 3,42 (2 pics larges, 5H de -CH₂- et -CH₃), 2,06 - 1,22 (pic très large, 3H de -CH-CH₂-)

IR , KBr (cm^{-1}) : 2950 et 2926 (C-H), 1740 (C=O), 1606 (C=C), 1488 et 1436 (C-H de CH_3), 1260 et 1157 (C-O-C), 1014 (C-H_{arom.} voisin), 799, 706

- L'ester, du polymère 37, isomère para, obtenu par amorçage cationique:

RMN-¹H, 300 MHz, CDCl_3 (ppm) : 7,22 -6,75 (pic très large, 4H_{arom.}), 3,30-3,80 (2 pics superposés, 5H de $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$), 2,10-1,10, 3H).

IR , KBr (cm^{-1}) : 2,954 et 2929 (C-H), 1738 (C=O), 1605 (C=C), 1488 et 1436 (C-H), 1257 et 1155 (C-O-C), 1016, 706

III. 10.17. Décomposition thermique du polymère 10, [Z-173, Z-297A, Z-297B]

A. [Z-173]. Le polymère 10 (7,2020 mg) a été chauffé dans le four de la balance thermogravimétrique, à un taux de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min.}$, sous atmosphère d'azote (pression contrôlée), de 45° jusqu'à 150°C . Ensuite, l'échantillon refroidi sous atmosphère d'azote, a été rechauffé à la même vitesse de chauffage, jusqu'à 550°C . Une première décomposition a été observée à 305°C (62%) et la deuxième à 400°C . Le résidu de la décomposition est de 15%.

B. [Z-297B]. 500 mg (3,4 mmoles) de polymère 10 ont été chauffés à $300-310^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes. Le produit de la décomposition a été isolé par distillation. Ainsi, on a séparé 250 mg de solide blanc, dont les analyses spectrales correspondent à l'acide p-vinylbenzoïque. Le résidu, produit brun est soluble dans le méthanol, le THF, l'acétone et DMSO. Il ne migre pas sur la plaque TLC et le spectre de masse montre la présence de deux produits de masse supérieure à 148 (masse de l'acide p-vinylbenzoïque).

III. 10.18. Décomposition thermique du polyester 20, [Z-139B].

La décomposition thermique du polyester 20 a été faite dans les mêmes conditions que pour le polyester 10, le taux de chauffage étant de 10°C/min. Le polymère se décompose complètement à 220°C, le résidu de la décomposition étant de 5%.

III. 10.19. Décomposition thermique du polyester 33, [Z-218 B].

Nous avons utilisé la même méthode que pour les polyesters précédents. Un échantillon de 7,0860 mg a été chauffé dans le four de la balance thermogravimétrique à une vitesse de chauffage de 20°C/min. Il se décompose dans un pourcentage de 50% à 270°C, la deuxième température de décomposition étant de 410°C, le résidu final est de 12%.

III. 10.20. Décomposition thermique du polymère 37, [Z-256A, Z-257A, Z-335, Z-342 et Z-343].

A. Un échantillon de polymère 37, [Z-256] (9,2270 mg) a été chauffé dans le four de la balance thermogravimétrique à une vitesse de chauffage de 20°C/min. jusqu'à 550°C. La décomposition faite sous azote indique une première perte de masse de 33% à 340°C, la deuxième diminution de masse enregistrée étant à 412°C, le résidu de la décomposition est de 30%. On a obtenu le même résultat pour l'échantillon [Z-319].

B. Un échantillon de composé 37, Z-257A (5,9820 mg), a été décomposé thermiquement sous azote, à un taux de chauffage de 20°C/min. La courbe de

la variation de masse en fonction de température indique une perte de masse de 75% entre 320-410°C, le résidu étant de 25%. Cette décomposition a été suivie jusqu'à 550°C.

C. Des échantillons de composé 37, [Z-335, Z-342] ont été décomposés dans le four de la balance thermogravimétrique sous les mêmes conditions que celles des échantillons précédents. Ils se décomposent complètement, le résidu étant négligeable.

III. 10.21. L'acidolyse du polymère 10

A. [Z-111, Z-164B]. Une solution (0,5 ml) préparée dans le tube de RMN à partir de 5,0 mg (0,034 mmole) de polymère 10 et le CDCl_3 a été traitée avec $2,0 \cdot 10^{-3}$ ml (0,023 mmole) d'acide triflique. La transformation étant suivie par la spectroscopie de RMN- ^1H , à 20,0°C, après 24 heures de réaction nous avons constaté une transformation complète du polymère 10. Les déplacements chimiques des produits de l'acidolyse sont présentés dans le tableau 4. Ils ont été attribués à deux composés:

- l'acide p-vinylbenzoïque,
- l'acide di(p-benzoïque)-1,3 butène.

B. [Z-164 et Z-164A]. Le polymère 10 (50,0 mg, 0,24 mmole) dissout dans dans le CH_2Cl_2 sec (5 ml) a été traité avec l'acide triflique (0,015 ml). La solution obtenue a été agitée à la température ambiante sous azote, pendant 24 heures. Le dichlorométhane a été évaporé et le résidu extrait dans le chloroforme. Le spectre RMN- ^1H dans le CDCl_3 de cette fraction

indique la présence de l'acide p-vinylbenzoïque et de traces de produit de départ. La partie insoluble dans le chloroforme a été analysée par RMN-¹H dans le DMSO-d₆, IR et SM.

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆ -tableau 4.

IR, KBr (cm⁻¹) : 1687 (C=O), 1607 (C=C), 1223 et 1178 (C-O-C)

SM, DP (m/e) : 296 (M⁺), 279 (M⁺-17), 278 (M⁺-H₂O), 251 (279-CO), 234 (252-H₂O), 207 (252-COOH), 104, 103, 102, 91, 77, 69, 65, 39, 28.

III. 10.22. L'acidolyse du polymère 20, [Z-187]

A 0,5 ml de solution obtenue à partir de 5,0 mg (0,031 mmole) de polymère 20 et le CDCl₃ on a ajouté 1,9.10⁻³ ml (0,021 mmole) d'acide triflique. La réaction a été suivie par RMN-¹H. Après 6 heures de réaction le spectre de RMN-¹H indiquait la disparition complète du polymère 20. Les déplacements chimiques du nouveau produit sont présentés dans le tableau 4.

III. 10. 23. L'acidolyse du polymère 33

A. [Z-228]. 0,5 ml de solution de polymère 33 (4,0 mg, 0,025 mmole) dans le CDCl₃ ont été traités avec 1,5.10⁻³ ml d'acide triflique. Comme dans les cas précédents, la réaction a été suivie par RMN-¹H. La transformation a été complète après 24 heures de réaction. Les déplacements chimiques sont indiqués dans le tableau 4.

B. [Z-228A]. 3,0 ml de solution de polymère 33 dans le CH₂Cl₂ sec, 0,41M (0,200g) traitée avec 0,080ml d'acide triflique a été agitée à -20°C pendant

2 heures. Le mélange réactionnel ne montrait aucun changement. Le mélange réactionnel a été chauffé à la température ambiante et l'agitation continuée pendant 24 heures. Le produit de la réaction étant insoluble dans le dichlorométhane, il a été dissout dans le DMSO et précipité dans l'eau.

Analyses spectrales

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆ (ppm) : 12,26 (s, 1H de -COOH), 7,32 -7,02 (m, 4H arom.), 3,54 (s large, 2H), 2,08-1,02 (2 m, 3H)

IR, KBr (cm⁻¹) : 1709(C=O), 1291, 1238, 1153 (C-O-C)

GPC : M_p = 827, M_n = 600 et M_p/M_n = 1,38

CHAPITRE IV

AGENTS DE RETICULATION DECOMPOSABLES PAR THERMOLYSE OU ACIDOLYSE.

IV. 1. Aspect général

Les polymères réticulés sont largement utilisés pour la préparation des matériaux polymériques adsorbants, de grande stabilité thermique et mécanique et d'une grande surface spécifique, avec des larges pores. Par exemple, le polystyrène réticulé est utilisé à la préparation des supports pour les résines échangeuses d'ions, pour le remplissage des colonnes pour la chromatographie, supports pour les catalyseurs, etc.

La méthode générale de préparation de ces polymères est la polymérisation par amorçage radicalaire, en solution et surtout en suspension⁽¹²²⁾, en présence d'un agent de réticulation comme le divinylbenzène (DVB) ou les diacrylates.

La polymérisation en suspension est une des techniques les plus employées pour la polymérisation radicalaire dans l'industrie^(123,124). La méthode consiste à maintenir le monomère en suspension dans un solvant non-miscible, pendant le processus de polymérisation. Le milieu de suspension agit comme agent de transfert de chaleur et ainsi, une vitesse élevée de polymérisation assure un temps de réaction assez court. Les aspects de base de la polymérisation en suspension sont présentés par Hohenstein et Mark⁽¹²⁵⁾. La cinétique de la polymérisation en suspension est similaire à celle de la polymérisation en solution par amorçage radicalaire, et dépend de la présence du solvant pendant la polymérisation. Les facteurs, comme la température, la structure et la quantité d'initiateur, affectent les

propriétés du polymère. Le degré de réticulation de ces polymères est déterminé par la quantité de monomère bifonctionnel participant à la réaction de polymérisation. Ces polymères sont préparés en présence de 2 à 20 moles% d'agent de réticulation, la conversion étant souvent élevée. Des problèmes de diffusion et stériques^(126,127) peuvent aussi apparaître et influencer les propriétés de ces polymères.

Il semble utile de développer des agents de réticulation qui peuvent être coupés ultérieurement, si nécessaire, pour transformer le polymère réticulé en polymère soluble. Ainsi, on a préparé des polymères dont l'agent de réticulation est un diester contenant un motif benzylique ou allylique. Certains esters allyliques et benzyliques se décomposent thermiquement d'une façon propre et complète à des températures inférieures à 300°C. Ce comportement est caractéristique aux esters allyliques et benzyliques qui possèdent une structure permettant une réaction d'élimination avec formation d'une alcène conjuguée et un acide carboxylique (structures étudiées dans le chapitre II). Cette facilité de décomposition thermique du groupement ester obtenu à partir des alcools allyliques et benzyliques nous l'avons employée à la transformation des polymères réticulés, complètement insolubles dans tous les solvants, en polymères de structure linéaire, solubles dans une série de solvants polaires.

Le changement de structure de ces polymères est accompagné par un changement important de leurs propriétés physiques et mécaniques. La fonction ester se décompose thermiquement en libérant l'acide carboxylique qui rend la molécule d'un polymère vinylique plus polaire et d'une stabilité thermique supérieure. En général, la température de transition

vitreuse, T_g , augmente. Ainsi, en connaissant le comportement thermique des esters allyliques et benzyliques, nous avons préparé par amorçage radicalaire, des polymères vinyliques, réticulés, ayant des températures de transition vitreuse élevées (supérieure à 100°C). Les monomères bis-vinyliques contenant des esters allyliques et benzyliques ont été polymérisés en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) en solution ou en suspension.

Par polymérisation en suspension, nous avons préparé des copolymères du styrène avec le monomère bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2 (4%). Dans cette procédure, les monomères ont été dispersés par agitation rapide dans une phase aqueuse additionnée d'un agent stabilisateur (polymère hydrosoluble, l'alcool polyvinylique, PVA). Avant la dispersion, les monomères ont été additionnés d'un amorceur soluble dans la phase organique. Les monomères dispersés ont été polymérisés en chauffant le réacteur à une température comprise entre $75-80^\circ\text{C}$. A la fin de la réaction le copolymère se retrouve sous forme de billes. Ces billes ont été bien lavées pour éliminer l'agent de stabilisation. Les billes obtenues ont de dimensions variables selon les conditions de polymérisation, surtout la vitesse d'agitation du réacteur.

Le comportement thermique de ces polymères et copolymères a été étudié par analyse enthalpique différentielle et analyse thermogravimétrique. L'acidolyse des ponts de réticulation des esters allyliques et benzyliques a été constatée par l'analyse spectrale des produits obtenus par la réaction des polymères réticulés avec de l'acide triflique. Les spectres de ces produits d'acidolyse ont été comparés à des composés de structures identiques obtenus par la polymérisation de l'acide p-vinylbenzoïque et par sa copolymérisation avec le styrène.

IV. 2. Synthèse des polymères réticulés à partir de bis (p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2 (1 et 2)

Le poly[bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2],1, a été préparé par la polymérisation radicalaire du monomère bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2, comme l'indique le schéma 1. Le polymère réticulé, obtenu avec un rendement de 83-94%, sous la forme de poudre blanche, est complètement insoluble. Il est thermiquement stable à des températures inférieures à 230°C.

Le monomère bis(vinylique) (6'e) a été préparé par les deux méthodes présentées dans le chapitre II:

- par l'esterification de l'acide p-vinylbenzoïque avec des diols allyliques et benzyliques en présence du carbonyl-1,1'-diimidazole;
- par la condensation des dibromures allyliques et benzyliques avec l'acide p-vinylbenzoïque, sous les conditions de transfert de phase. Cette méthode s'est avérée plus rapide, le dérivé dibromé étant le précurseur dans notre méthode de préparation des diols allyliques et benzyliques.

Le monomère bis(vinylique), 6'e, a été aussi copolymérisé avec le styrène, par la polymérisation en suspension en présence d'alcool polyvinylique (Polyviol, Wacker Chemie) et d'azobisisobutyronitrile comme amorceur (schéma 2). La réaction de copolymérisation a été faite dans un réacteur de type Buchi BEP 280, avec une vitesse d'agitation préalablement établie. La vitesse de 270 tours/min. a permis d'obtenir des billes de diamètre de 400-500 μ m, l'agent de réticulation, 6'e, représentant 4% du mélange de monomères. Après lavage répété avec du méthanol et de l'eau et séchage sous vide, on a obtenu le polymère réticulé sous la forme des billes transparentes, avec un rendement de 71%.

Schéma 1

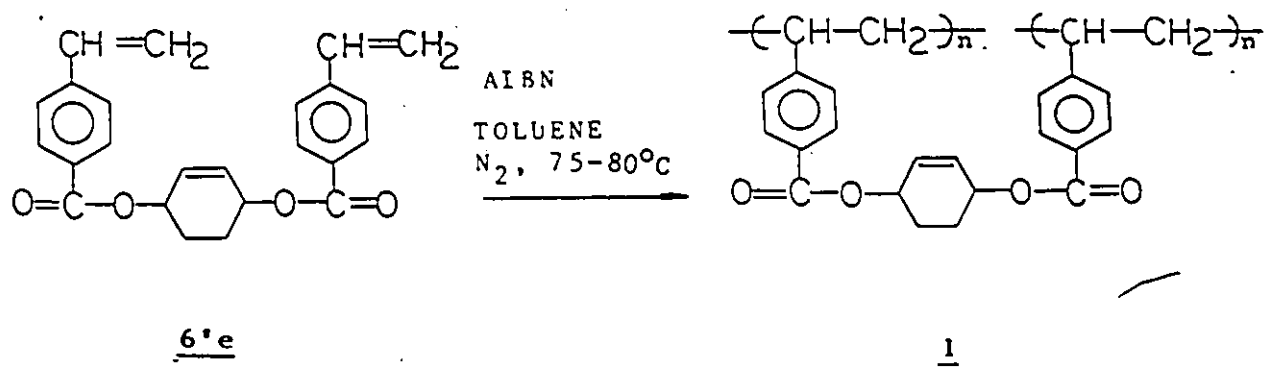
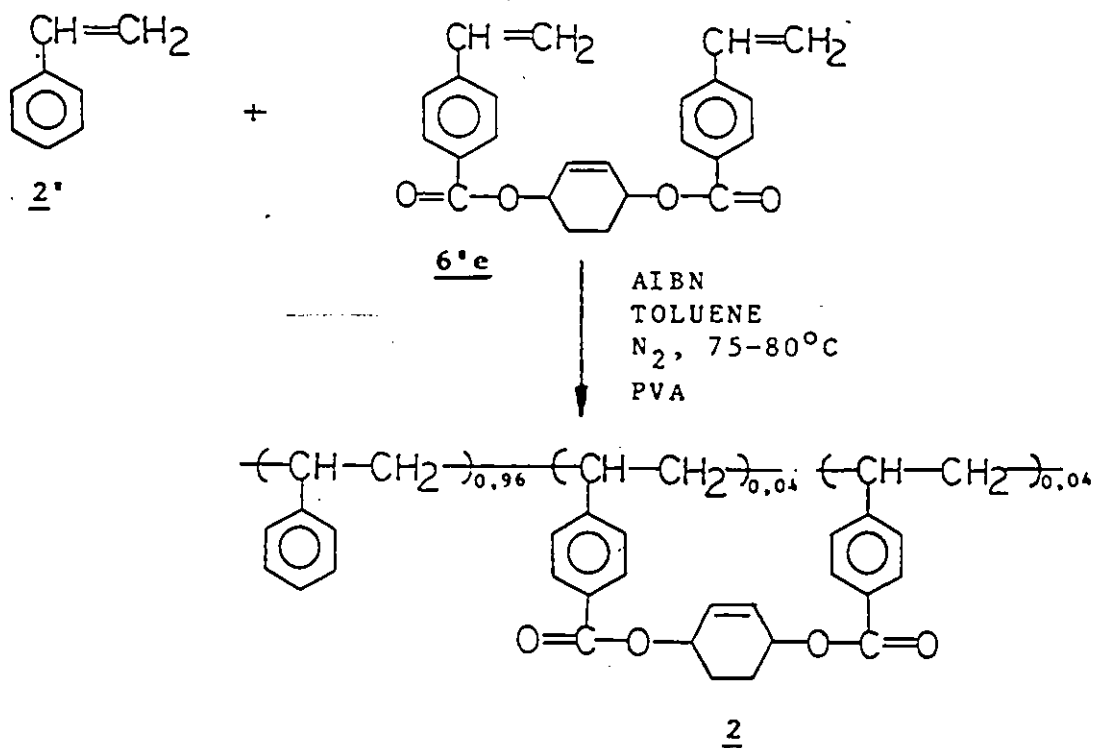


Schéma 2



IV. 3. Synthèse des polymères réticulés à partir de bis(p-vinylbenzoate) de tétrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, 3 et 4.

Le bis(poly-p-vinylbenzoate) de tétrahydro-1,2,3,4-naphtalényl-1,4, 3, a été préparé par amorçage radicalaire, en solution, en présence d'azobisisobutyronitrile. Le polymère a été obtenu avec un rendement de 95%. Le monomère 6'f a été aussi copolymérisé avec le styrène, en solution et avec AIBN comme amorceur radicalaire. La copolymérisation a eu lieu avec un rendement de 86%, le degré de réticulation étant de 20% molaire (50% en poids, selon le mélange des produits de départ). Ce copolymère présente des propriétés physiques supérieures à celles du polystyrène (par exemple, le T_g), il est insoluble et stable à des température inférieures à 210°C. Les schémas 3 et 4 présentent la synthèse de ces polymères réticulés. La caractérisation de ces polymères est limitée aux spectres infra-rouge, le solide étant analysé sous la forme de pastilles de KBr.

Schéma 3

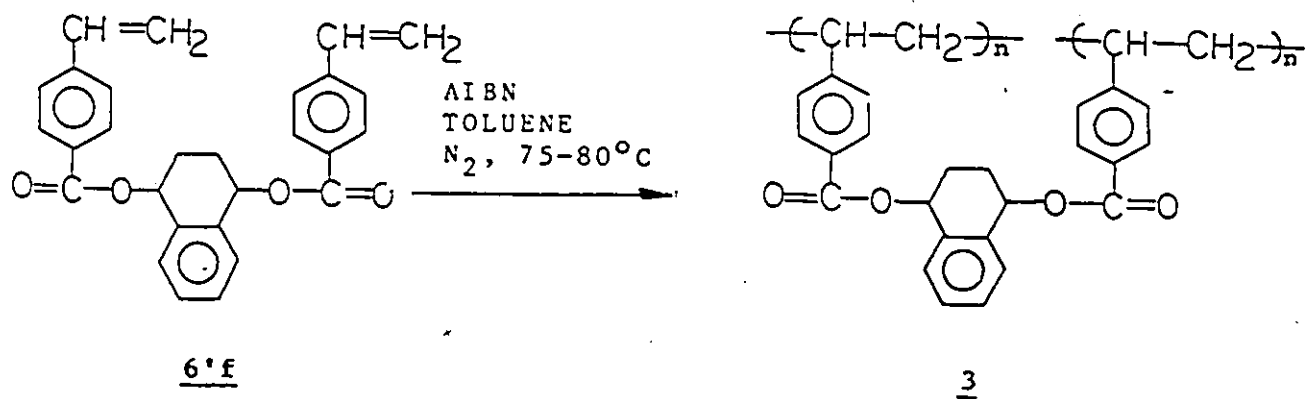
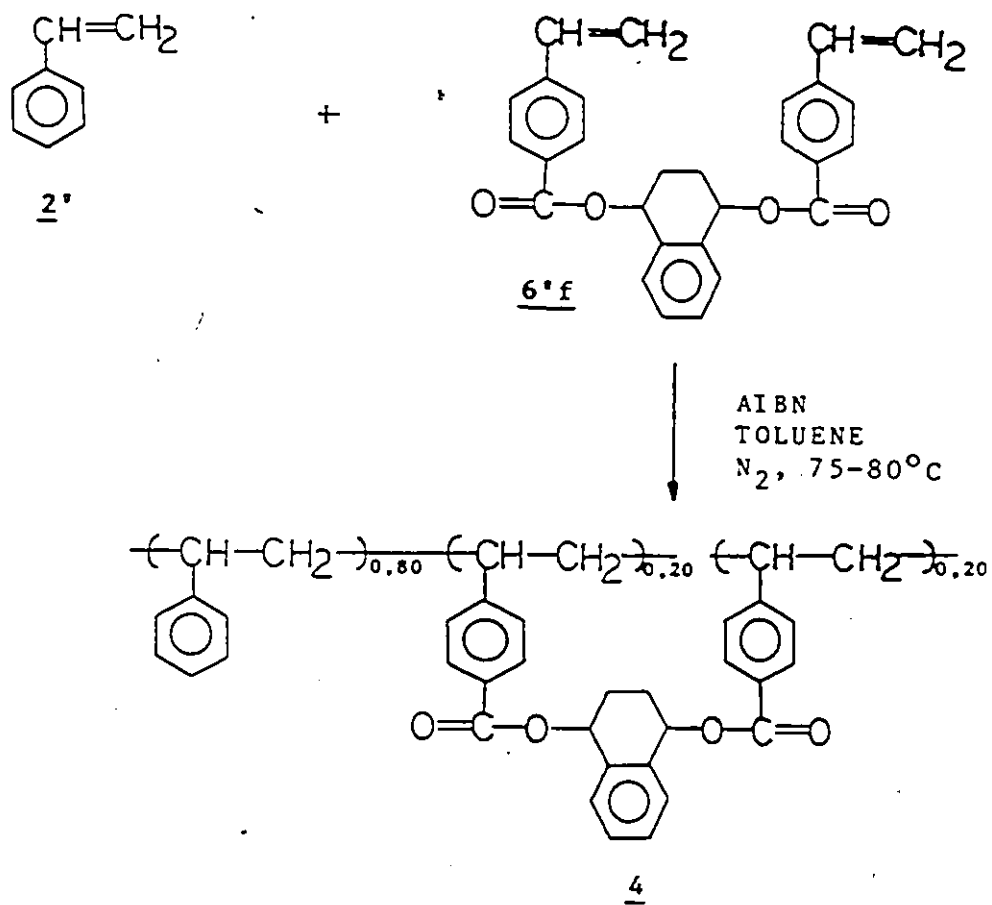


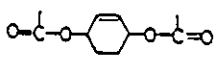
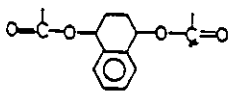
Schéma 4



IV. 4. Décomposition thermique des polymères réticulés, 1, 2,3,4

L'analyse thermogravimétrique des polymères réticulés 1 et 3 et de leurs copolymères avec le styrène, indique une facilité à la décomposition thermique des esters allyliques et benzyliques plus élevée que pour le même genre de polyesters linéaires. Le substituant de la position para du groupe ester et la structure réticulée du polymère peuvent être les causes de cette différence. Le tableau 1 indique les températures de décomposition de ces polymères, valeurs obtenues par l'analyse thermogravimétrique, sous les mêmes conditions que celles de polyesters linéaires.

Tableau 1. Décompositions thermique des polymères réticulés

Polymère	Agent de rétic.	% de rétic. (en mole)	Temp. de décomp. du monomère, °C	% de décomp. du monomère,	Temp. de décomp. du polymère, °C	% de décomp. du polymère
<u>1</u>		100	260 400	21 76	240 390	22 70
<u>2</u>	-'-	4	-'-	-'-	290 395	5 95
<u>3</u>		100	240 390	30 80	170 400	28 65
<u>4</u>	-'-	20	-'-	-'-	250 370	23 94

Les polymères réticulés qui contiennent l'ester allylique comme agent de réticulation se décomposent à une température plus élevée que ceux qui contiennent l'ester benzylique comme agent de réticulation (une différence de 70°C entre les polymères réticulés à 100%). Une différence de 20°C a déjà été rencontrée dans la décomposition des monomères diesters allyliques et benzyliques, composés modèles. Pour chaque type d'ester, la température de décomposition varie avec les propriétés physiques de la molécule. Ainsi, on peut constater que le polymère réticulé à 100% se décompose à des températures plus basses que le monomère, tandis que les polymères qui contiennent l'agent de réticulation dans des faibles pourcentages, se décomposent à des températures plus élevées. L'augmentation du degré de réticulation entraîne une diminution de la température de décomposition. Ce comportement nous l'avons expliqué par l'intermédiaire de l'entropie moléculaire. Les molécules rigides, réticulées à 100% ont une entropie faible, positive. Ainsi, les changements conformationnels sont limités et l'énergie donnée à la molécule lors du chauffage augmentera l'énergie libre de la molécule. Le ΔH étant négatif et d'une valeur appréciable, la molécule se décompose à une température plus basse.

La figure 1 présente la décomposition thermique du monomère qui contient comme agent de réticulation un ester allylique et de ses polymères réticulés (100% réticulation, 1 et 4% réticulation, 2). La décomposition dans les trois cas est complète (le résidu étant négligeable pour les polymères et faible pour les monomères). Pour les trois courbes la décomposition complète a lieu autour de 400°C, température caractéristique de la décomposition thermique de l'acide poly(p-vinylbenzoïque). Ainsi, on

peut conclure que le produit principal de la décomposition thermique de l'agent de réticulation du polymère 1 est l'acide poly(p-vinylbenzoïque), qui ensuite se décompose à 400-410°C. Pour le polymère 2, le produit principal de la décomposition de l'ester est le polystyrène. La courbe de décomposition thermique du monomère 6'e est similaire à celui de 1, ce qui signifie que l'acide p-vinylbenzoïque formé lors de la décomposition du monomère, courbe a, se polymérise thermiquement pour former l'acide poly(p-vinylbenzoïque).

Le schéma 5 montre les décompositions thermiques des polymères 1 et 2 et de leur monomère, 6'e.

Les analyses enthalpiques différentielles des polymères 1, 2 et de l'acide poly(p-vinylbenzoïque) sont montrées sur la figure 2. La courbe DSC du polymère 1, réticulé à 100%, montre une transformation exothermique à 240°C qui correspond à la réaction de thermolyse du groupement ester, l'agent de réticulation. Une deuxième transformation endothermique a lieu autour de 390-410°C, ce qui correspond à la décomposition finale des produits formés lors de la thermolyse.

Le polymère 2, réticulé à 4% molaire, dont la flexibilité de la chaîne polymérique confère à l'ensemble de la macromolécule une plus grande mobilité, a une température de transition vitreuse plus basse (visible sur la courbe DSC), évaluée à 107°C (température correspondante à la demi-hauteur du saut de ΔH accompagnant la transition vitreuse). La transformation thermodynamique qui accompagne la thermolyse de l'agent de réticulation du polymère 2 n'est pas visible sur la courbe DSC (c), la différence d'énergie entre les liaisons rompues et formées étant négligeable.

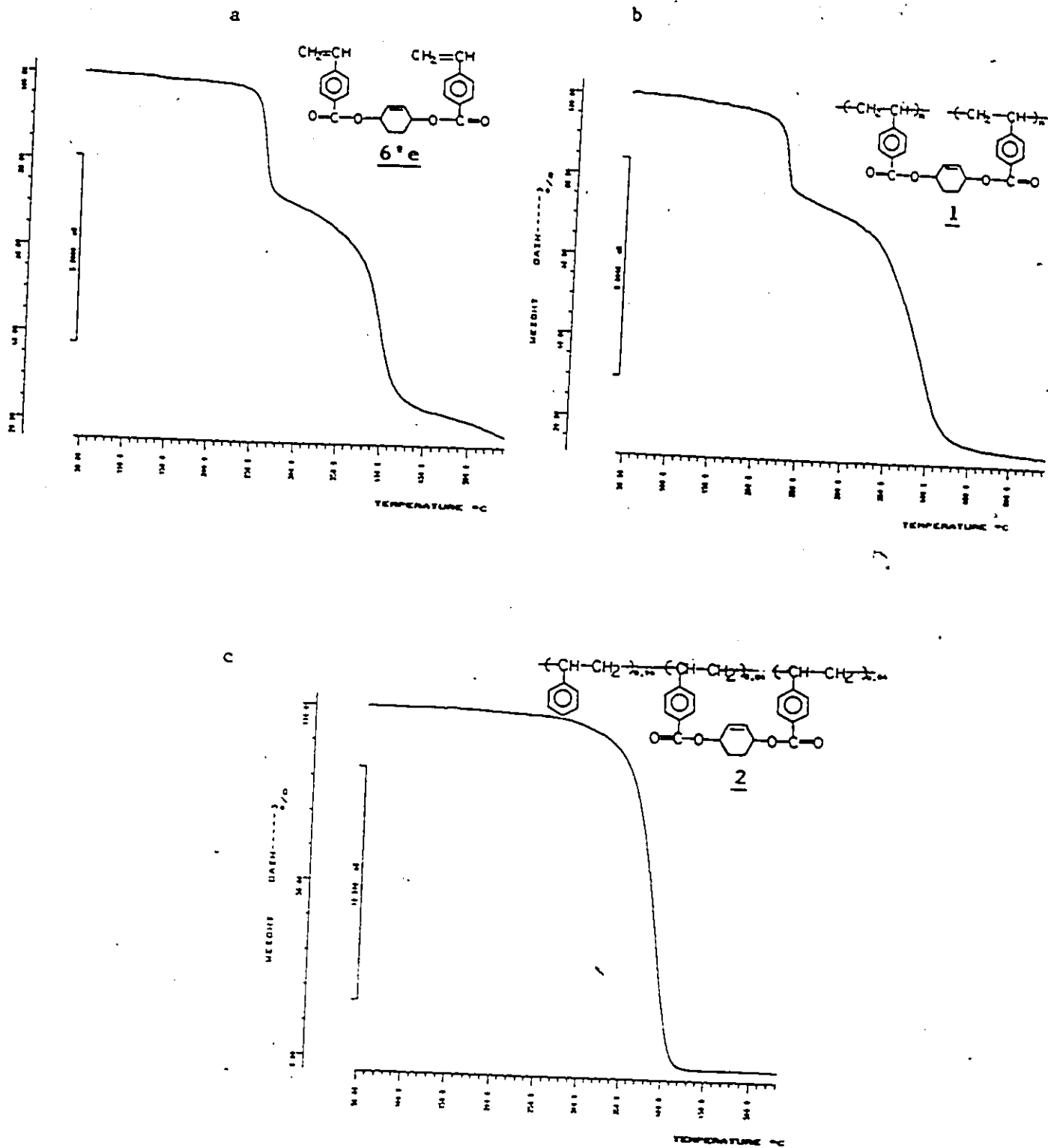
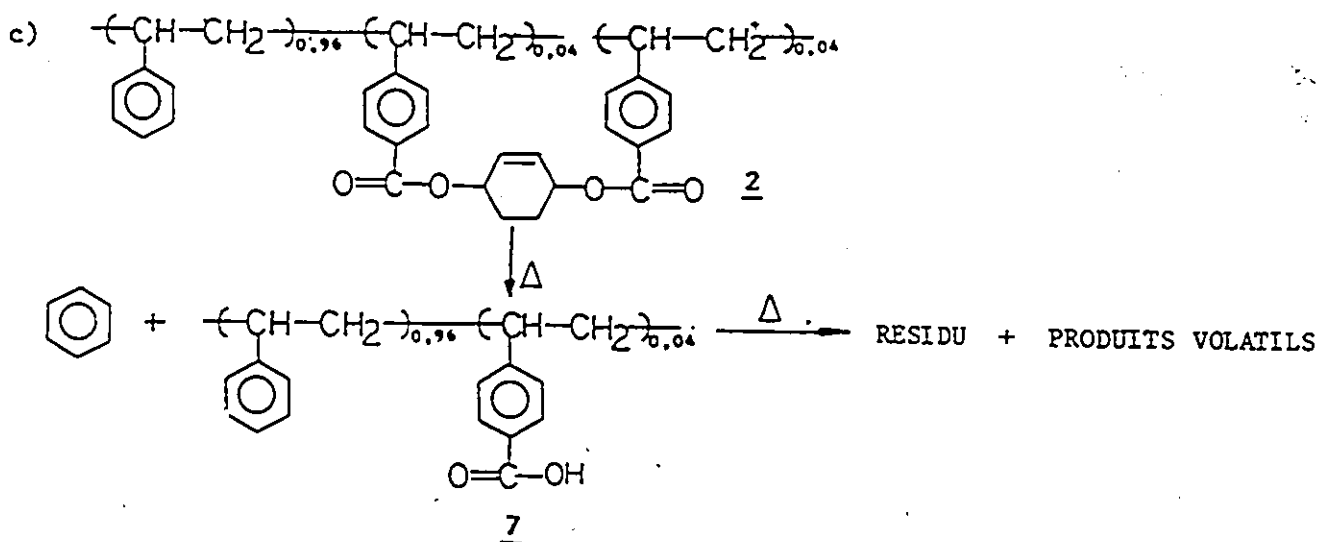
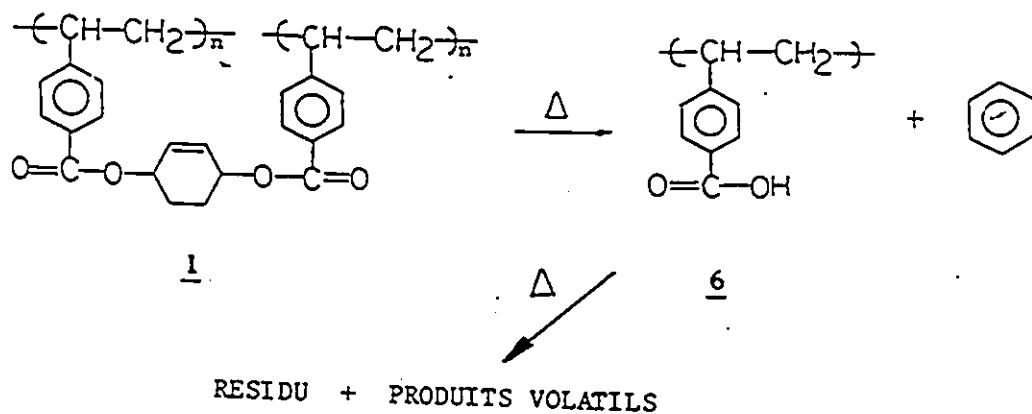
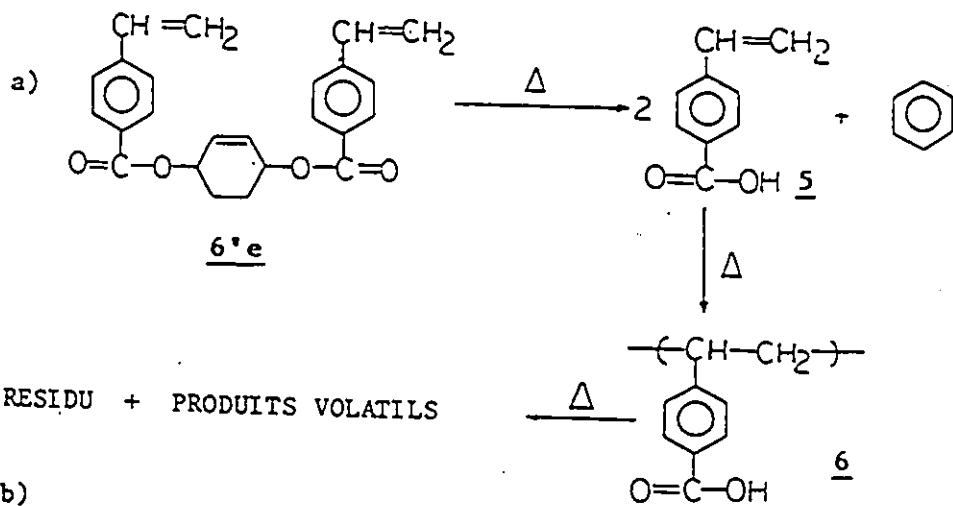


Figure 1. Courbe thermogravimétrique de 1, 2 et du monomère 6'e ($20^\circ\text{C}/\text{min.}$, N_2)
 a) - monomère 6'e,
 b) - polymère 1,
 c) - polymère 2.

Schéma 5



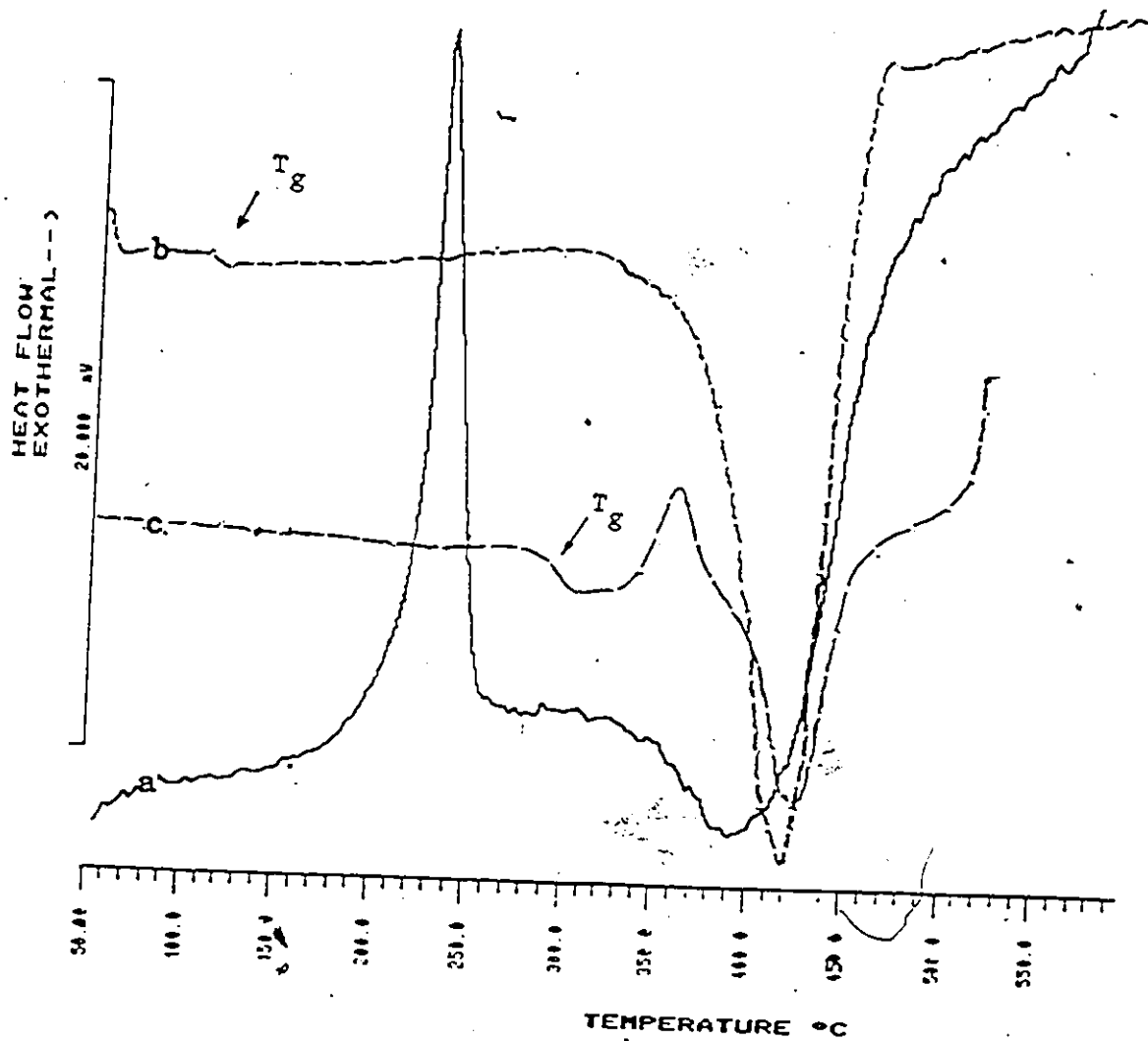


Figure 2. Courbe DSC de 1, 2 et de l'acide poly(p-vinylbenzoïque)
 (20°/min., N₂),
 a) - polymère 1,
 b) - polymère 2,
 c) - acide poly(p-vinylbenzoïque)

La figure 3 représente la décomposition thermique des polymères dont l'agent de réticulation est un ester benzylique. Les trois courbes de décomposition indiquent que la perte de masse a lieu en deux étapes. Le pourcentage de masse perdue dans la première étape correspond à la quantité théorique de naphthalène qui pourra être formée par la décomposition complète de la fonction ester. Cette décomposition a été interprétée d'une façon générale comme l'indique le schéma 6, en comparant la thermolyse du monomère, a), avec celles des polymères 3 et 4.

La figure 4, montre l'analyse enthalpique différentielle des polymères 3, 4 et l'acide poly(p-vinylbenzoïque). La température de transition vitreuse de ces polymères réticulés n'est pas visible. Les transformations exothermiques correspondant à la thermolyse de l'ester, couvrent les changements brusques de la valeur de chaleur enregistrée, en rendant non-visible les Tg des polymères 3 et 4. Par contre, le produit principal de la thermolyse de la fonction ester du polymère 3, indique la même valeur de Tg, que l'acide poly(p-vinylbenzoïque).

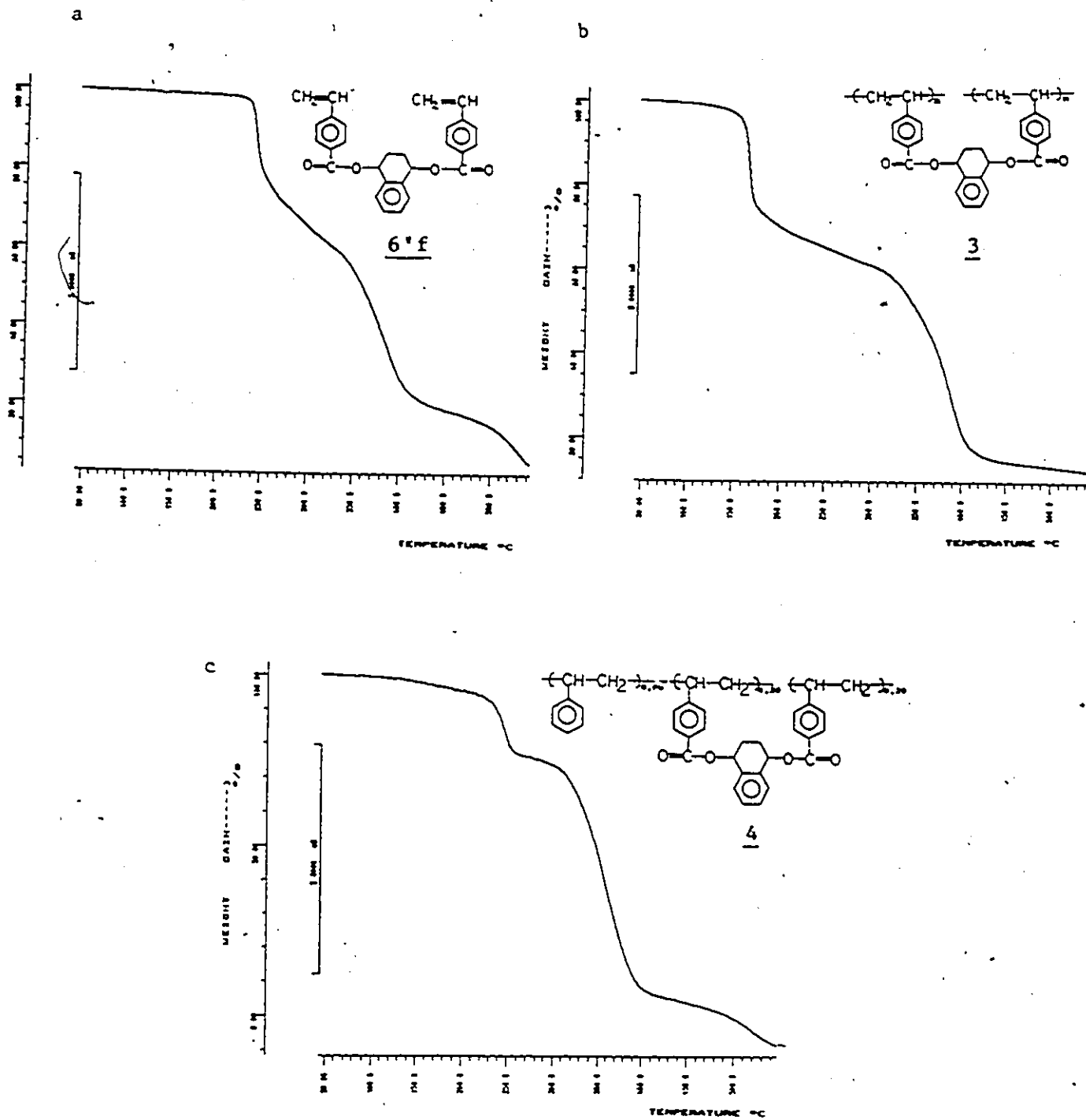
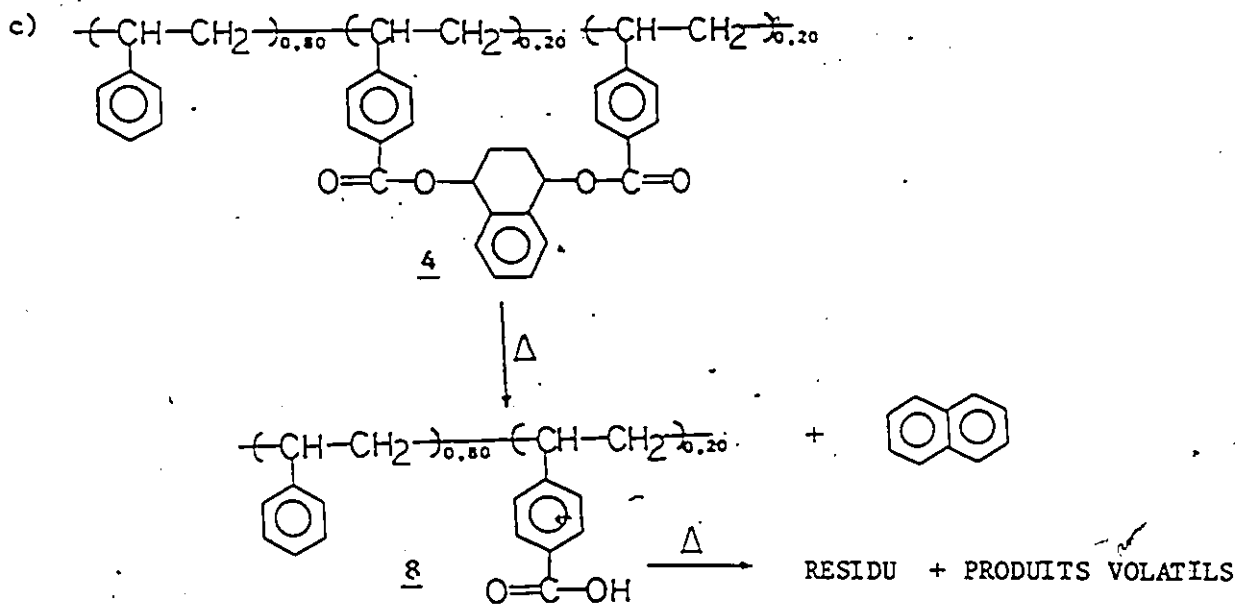
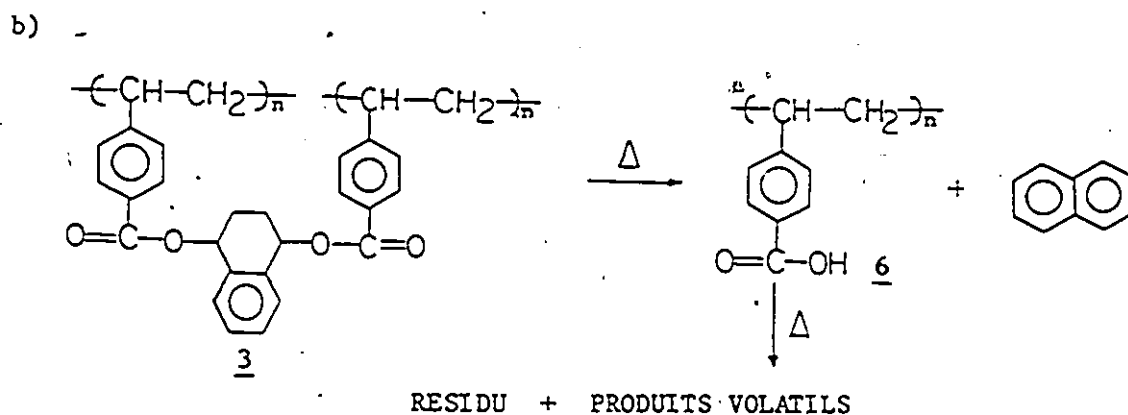
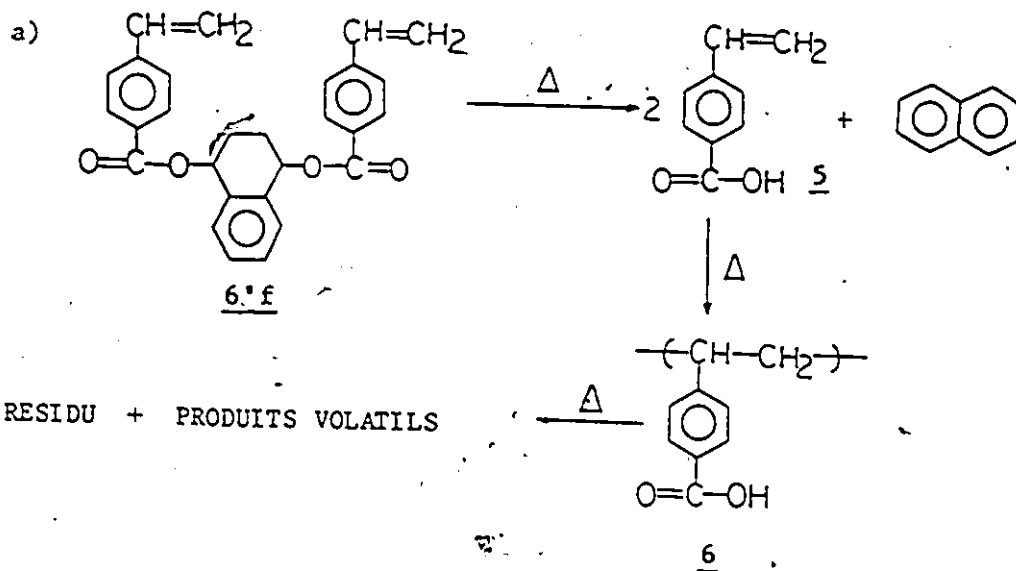


Figure 3. Courbe thermogravimétrique de 3, 4 et du monomère 6'f
 (20°C/min., N₂)
 a) - monomère, 6'f,
 b) - polymère 3,
 c) - polymère 4

Schéma 6



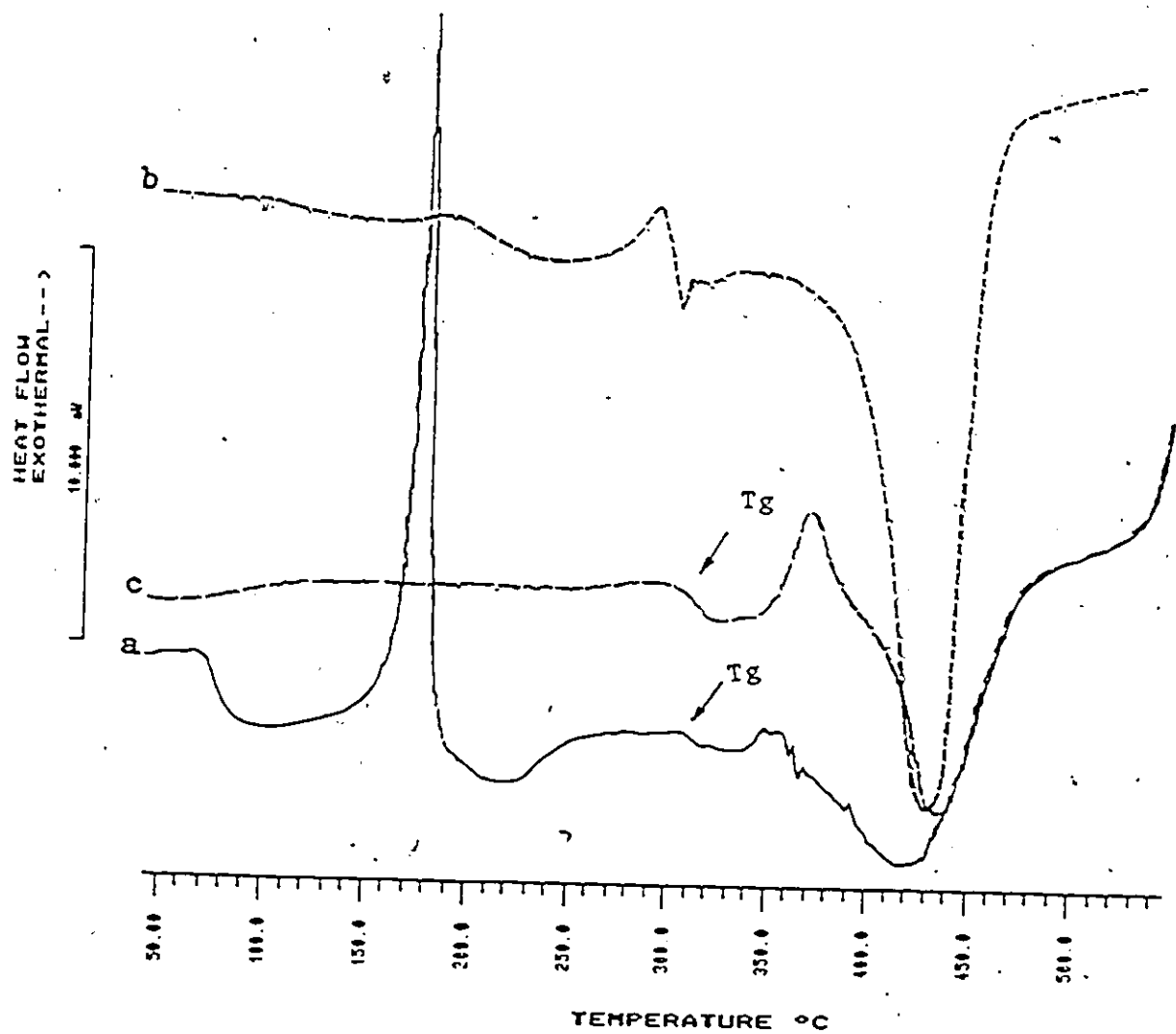


Figure 4. Courbe DSC des polymères 3, 4 et de l'acide poly(p-vinylbenzoïque), à une vitesse de chauffage de 20°C/min., sous N₂
 a) - polymère 3,
 b) - polymère 4,
 c) - acide poly(p-vinylbenzoïque)

Le polymère 3 a été chauffé à 180°C pendant 10 minutes sous atmosphère d'azote. Le naphthalène libéré lors de la décomposition thermique de l'ester a sublimé sur les parois du ballon et le produit principal de la décomposition, 6, présente des caractéristiques spectrales identiques à celles de l'acide poly(p-vinylbenzoïque). La figure 5a indique le spectre RMN-¹H de ce produit, 6, identique au spectre RMN-¹H (figure 5b) de l'acide poly(p-vinylbenzoïque) obtenu par polymérisation radicalaire du monomère pur.

Le spectre IR du produit 6, comme on le décrit dans la partie expérimentale, indique seulement la présence d'acide, avec le pic du carbonyle à 1689 cm⁻¹ et les pics de faible intensité entre 2880-3000cm⁻¹. L'analyse thermogravimétrique de 6, figure 6, indique deux étapes de décomposition, comme l'acide poly(p-vinylbenzoïque) authentique.

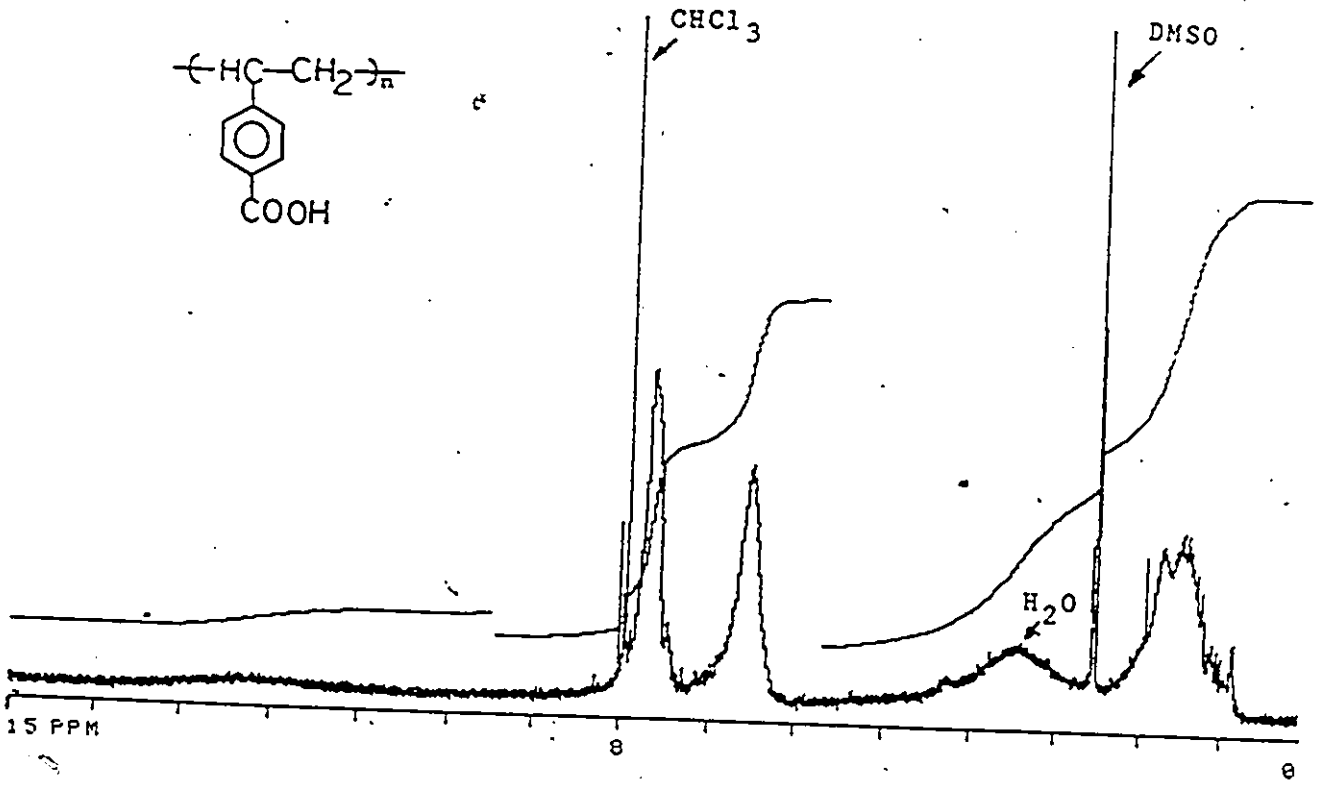
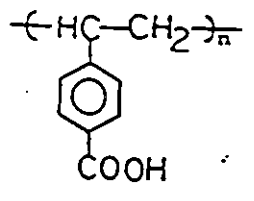
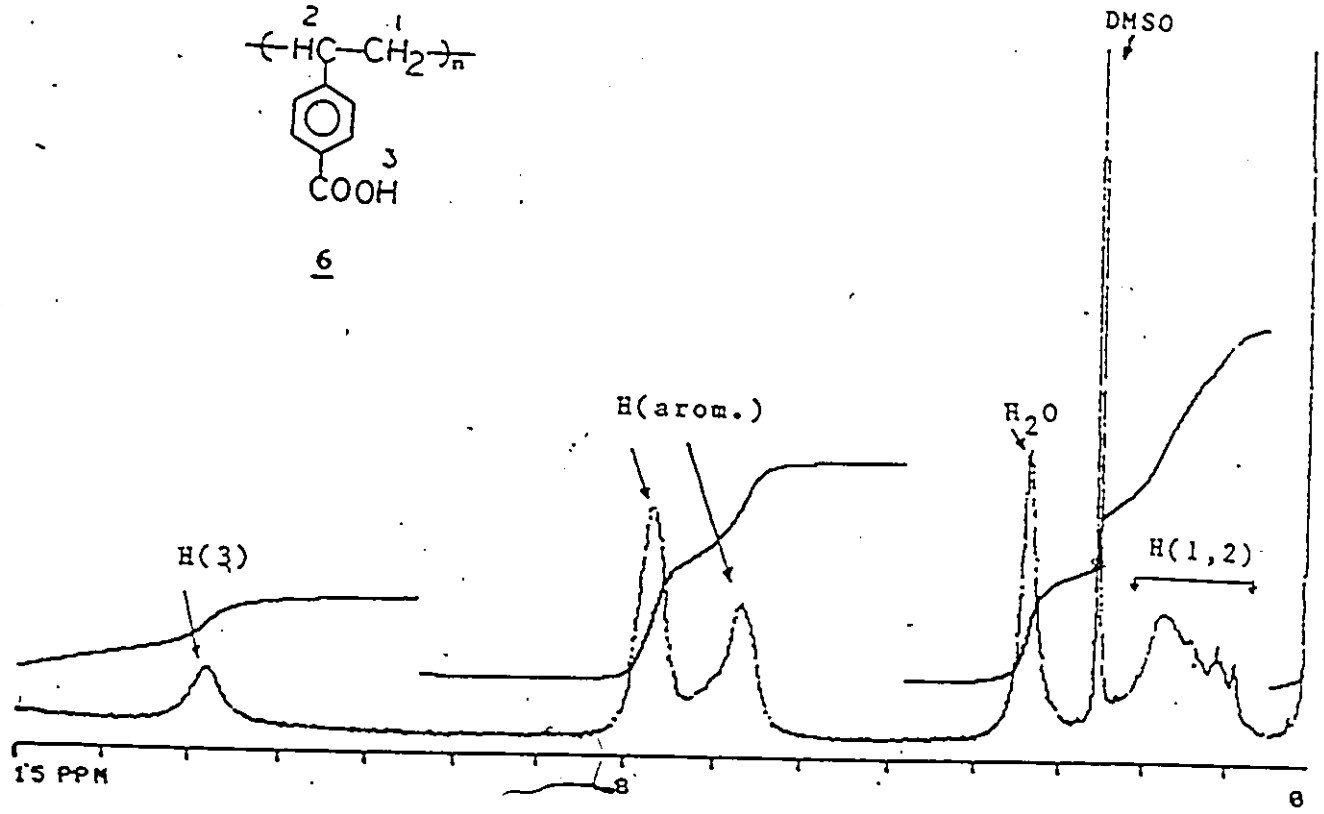
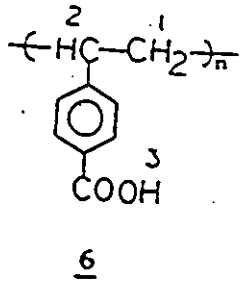
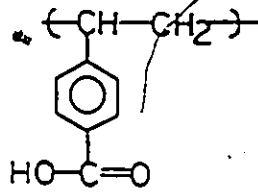


Figure 5. Spectre RMN-¹H de 6 et de l'acide poly(p-vinylbenzoïque) (dans DMSO-d₆).



6

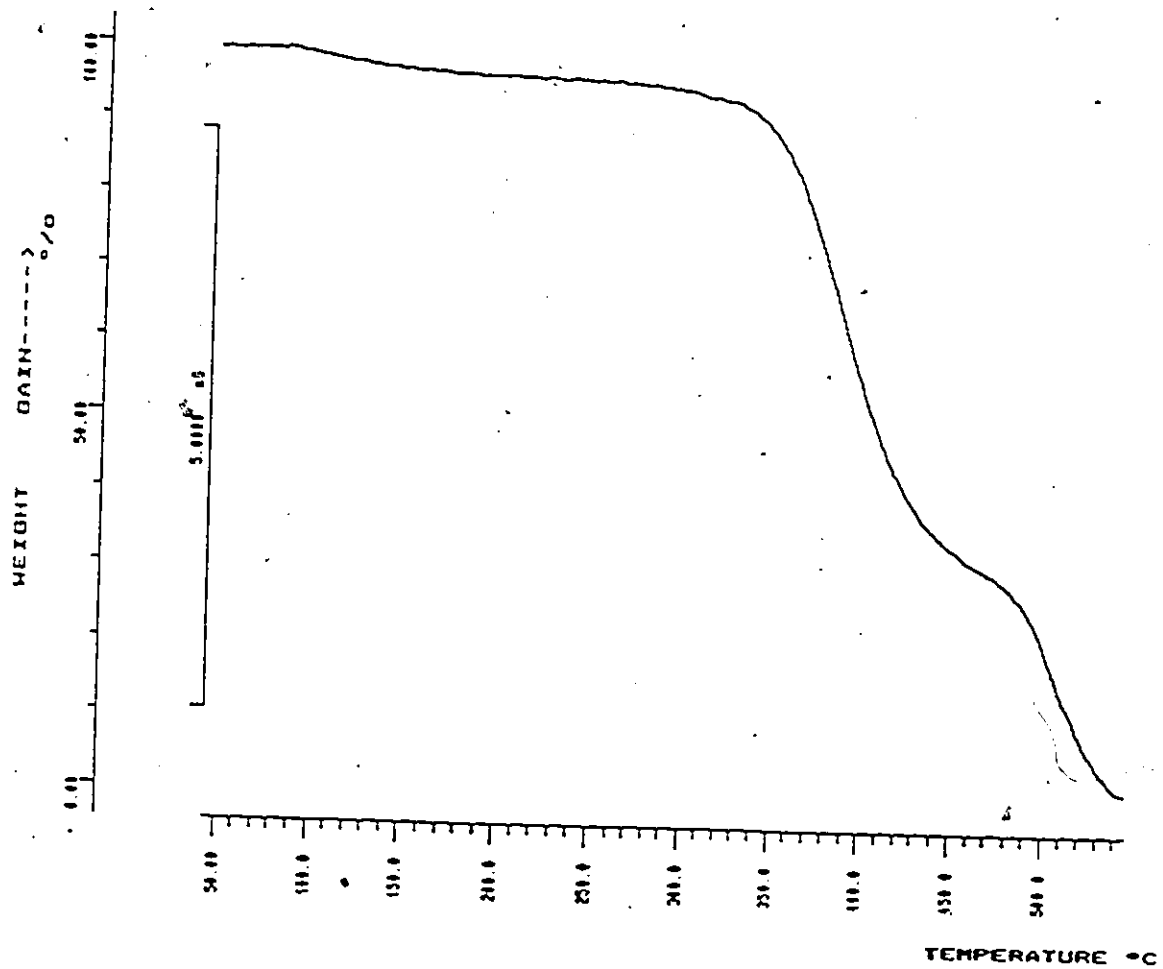


Figure 6. Courbe thermogravimétrique de 6, vitesse de chauffage 20°C/min., sous azote.

IV. 5. Décomposition acidolytique des polymères réticulés

La décomposition acidolytique de l'agent de réticulation, l'ester allylique ou benzylique, s'est avérée très difficile pour les polymères 1-4. L'acidolyse en présence de quantités catalytiques d'acide triflique n'est pas complète. Une transformation complète du polymère réticulé en polymère linéaire, a été obtenue seulement quand l'acide triflique a été ajouté en excès (plus qu'un équivalent). Des meilleurs résultats ont été obtenus en présence de 62% d'excès d'acide triflique. Le produit de l'acidolyse est soluble dans le méthanol, le DMF et DMSO. Le spectre RMN-¹H dans le DMSO-d₆ est identique à celui du produit 5.

Le spectre IR du produit d'acidolyse du polymère 1, figure 7b, indique la présence de l'acide, le carbonyle étant à 1696 cm⁻¹.

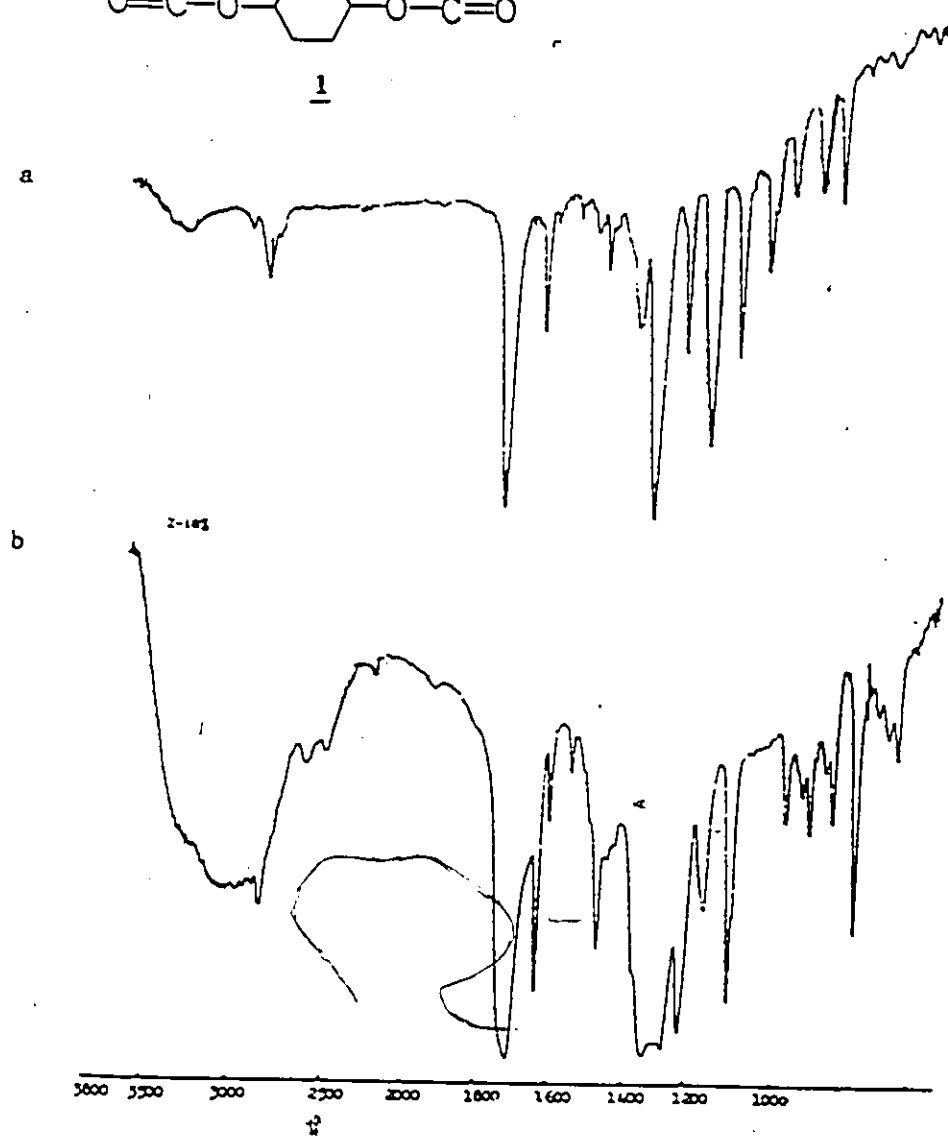
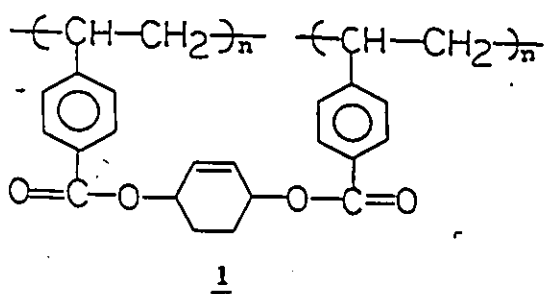


Figure 7. Spectre IR du polymère 1 et de son produit d'acidolyse
 a) - polymère 1,
 b) - produit d'acidolyse de 1.

IV. 6. Partie expérimentale
Synthèse des polymères et copolymères réticulés

IV. 6.1. Préparation du poly[bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2, 1
[Z-134, Z-134A, Z-134B et Z-206].

A une solution de bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2 (1,8720 g, 5,0 mmoles) dans le toluène (3,0 ml) chauffée à 70-80°C sous atmosphère d'azote, on a ajouté l'amorceur radicalaire AIBN (0,037 g, 2%). Le mélange réactionnel a été chauffé à 75°C pendant 16 heures. Un gel insoluble dans le toluène a été formé. Le toluène a été évaporé sous vide et le gel lavé avec du CH₂Cl₂. Le précipité obtenu dans le CH₂Cl₂ a été filtré, lavé avec du méthanol, de l'eau et de nouveau avec du méthanol et finalement séché sous vide pendant 24 heures. Ainsi, on a obtenu 1,55 g (83%) de polymère réticulé. Le polymère a été analysé par la spectroscopie IR.

IR, KBr (cm⁻¹) : 2939 (C-H), 1719 (C=O), 1603 (C=C), 1266 (C-O-C), 1100, 1020, 850 (=C-H et C=C)

TGA : 240°C et 390°C

Tg , °C : non-visible

(La synthèse du monomère 6'e a été présentée dans le chapitre II)

IV. 6.2. Préparation du copolymère du styrène avec le bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2, 2, [Z-140]

A une solution de 2% PVA (alcool polyvinylique, Polyviol, Wacker Chemie) dans l'eau (90 ml), agitée à 40°C pendant 16 heures, on a ajouté une solution de: styrène (12,0 g) fraîchement distillé, AIBN (0,20g) et bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2 (0,50g) dans le toluène(11,0 g),

sous N_2 , à la température ambiante. Le mélange obtenu a été agité dans un réacteur Buchi BEP-280 avec une vitesse d'agitation de 300-350 tours/min. à température ambiante pendant 30 minutes et à $80^\circ C$ pendant 16 heures. Le produit en suspension a été filtré, lavé à l'eau, plusieurs fois avec du méthanol et de nouveau à l'eau. Le polymère filtré à travers un tissu, est obtenu sous la forme de billes de diamètres variables entre 50-200 μm . Ainsi, on a isolé 5,2 g (43%). La réaction a été refaite pour réduire la distribution des dimensions des billes du polymère, comme l'indique la section suivante.

IV. 6.3. Préparation du polymère 2, [Z-165]

A une solution de 1% de PVA dans l'eau (90 ml), agitée à $40^\circ C$ pendant 16 heures, on a ajouté une solution de styrène (12,0 g) fraîchement distillé, dans toluène qui contenait le AIBN (0,12 g) et le bis(p-vinylbenzoate)-1,4-cyclohexène-2 (0,50 g) sous azote, à la température ambiante. Ce mélange a été transféré dans le réacteur Buchi BEP-280 et agité avec une vitesse de rotation de 265-270 tours/min., à la température ambiante pour 30 minutes et à $80^\circ C$ pendant 16 heures. Le produit formé, le polymère en suspension, a été filtré à travers un tissu, lavé à l'eau, plusieurs fois avec du méthanol et de nouveau à l'eau et ensuite séché sous vide. 8,90 g (71%) de produit sous la forme de billes ont été obtenus. Le diamètre de ces billes est compris entre 400-500 μm (figure 8).

Analyse du produit

A.E. $[(C_8H_8)_{0,96}-(C_{24}H_{22}O_4)_{0,04}]$ C,H : calculé 91,64%, 7,68%
trouvé 91,37% 7,64%

IR, KBr (cm^{-1}) : 3026, 2926, 2851 (C-H), 1714 (C=O), 1601 (C=C), 1493 et 1453 (C-H de CH et CH_2), 1269 et 1108 (O-C-O), 757 et 698 (C=C et =C-H)

TGA : 290°C et 395°C

Tg : 107°C

IV. 6.4. Préparation de poly[bis(p-vinylbenzoate)de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalènyl-1,4], 3, [Z-207]

Une solution de bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalènyl-1,4 (4,240 g, 10,0 mmoles) dans le toluène (60 ml) a été chauffée à 75 °C, sous atmosphère d'azote. L'amorceur (0,085 g, 2%) a été ajouté et l'agitation a été continuée pendant 16 heures à 75°C. Le toluène a ensuite été évaporé sous vide et le gel obtenu a été agité dans le CH_2Cl_2 à la température ambiante pendant 2 heures. Le solide filtré a été lavé avec du méthanol, de l'eau et de nouveau avec du méthanol. Après filtration et séchage sous vide, on a obtenu 4,01 g (95%) de poudre blanche.

A.E. ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$), C, H : calculé 79,23% 5,70%
trouvé 76,83% 5,94%

IR, KBr (cm^{-1}) : 3033, 2934, 2877 (C-H), 1717(C=O), 1608(C=C), 1456, 1418 (C-H de CH_2), 1270, 1179 (C-O-C), 1101, 1017, 853, 770, 707(-C=C-, =C-H)

TGA : 170°C et 400°C

Tg °C : non-visible

IV. 6.5. Synthèse du copolymère du styrène avec le bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalènyl-1,4, 4, [Z-269]

Le mélange de styrène, fraîchement distillé, (0,416 g 4,0 mmoles) et de bis(p-vinylbenzoate) de tetrahydro-1,2,3,4-naphtalènyl-1,4 (0,424 g 1 mmole) dans le THF sec (2 ml), chauffé à 65°C, a été traité avec une

quantité catalytique d'amorceur radicalaire, AIBN (0.01 g, 1,2%). Le mélange a été agité à la température de 65°C pendant 17 heures. Le polymère formé, insoluble dans le THF, a été séparé du solvant par évaporation sous vide et lavé avec du méthanol, de l'eau et de nouveau avec du méthanol. La poudre blanche obtenue après le séchage sous vide, représente 0,720 g (86%).

IR, KBr (cm^{-1}) : 3029; 2924, 2851 (C=C), 1719 (C=O), 1608 (C=C), 1494, 1453 (C-H de CH_2), 1266, 1179 (C-O-C), 1099, 1018, 758 et 698 (=C-H, C=C)

TGA : 250°C, 370-405°C

Tg, °C : non-visible

IV. 6.6. Décomposition thermique du polymère 3, [Z-268]

Le polymère 3 (0,500 g, 1,18 mmoles) a été chauffé à 180°C sous atmosphère d'azote pendant 20 minutes. La poudre est devenue légèrement jaune et le naphthalène a sublimé sur les parois du ballon. Le produit de la réaction a été lavé avec de l'acétate d'éthyle plusieurs fois et ensuite a été dissout dans le méthanol et précipité dans de l'eau froide. Après séchage sous vide pendant 24 heures, on a obtenu 0,34 g (97%) de solide blanc, dont les analyses confirment la présence de l'acide poly(p-vinylbenzoïque), 6.

RMN- ^1H , 300 MHz, DMSO-d_6 (ppm) : 12,82 (s, 1H), 7,74 (s1, 2H), 6,68 (s1, 2H), 2,20-1,80 (2 pics larges, 3H)

IR, KBr (cm^{-1}) : 3046, 2925 (=C-H), 1689 (C=O), 1608 (C=C), 1285 et 1179 (C-O-C), 1105 et 900 (C=C)

TGA : 350°C et 410°C

Tg : 230°C

IV. 6.7. Décomposition acidolytique du polymère 1, [Z-198]

L'acide triflique (0,15 ml, 0,254 g, 1,69 mmoles) a été ajouté à une suspension de polymère réticulé, 1 (0,400 g, 1,07 mmoles) dans toluène (15 ml). Le mélange réactionnel a été agité à la température ambiante pendant 16 heures, sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel de couleur rouge-brune a été traité avec 50 ml d'eau et le produit en suspension a été filtré. Le précipité lavé avec de l'acétate d'éthyle et séché sous vide a donné 0,285 g (90%) de solide blanc. Les spectres RMN-¹H, RMN-¹³C et IR de ce produit, indiquent la présence de l'acide poly(p-vinylbenzoïque).

RMN-¹H, 300 MHz, DMSO-d₆ (ppm) : 12,80 (s, 1H), 7,90-6,50 (2s1, 4H), 2,50-1,60 (pics larges, 3H)

RMN-¹³C, 75,41 MHz, DMSO-d₆ (ppm) : 166,88(C=O), 149,87(C_{arom.} quat.), 137,14-124,30 (C_{arom.}), 31,23-21,17 (CH et CH₂)

IR, KBr (cm⁻¹) : 3035, 2926 (=C-H), 1696 (C=O), 1603 (C=C), 1279, 1180 (C-O-C), 1030, 850 (=C-H, C=C)



Figure 8. Aspect du polymère 2, obtenu par la polymérisation en suspension, avec une vitesse de rotation de 265-270 tours/min.

CHAPITRE V.

CONCLUSION

Le but principal de ce travail était la synthèse, l'étude des propriétés et la décomposition thermique et acidolytique de certains polyesters benzyliques et allyliques préparés à des températures inférieures à 100°C.

Trois classes de méthodes d'accélération des réactions de polycondensation ont été examinées:

- méthodes dites d'activation, dans lesquelles un agent d'activation employé en quantité stoechiométrique par rapport aux réactifs, forme avec l'un de ceux-ci un complexe plus actif que le monomère de départ. Ces réactions ont été réalisées à des températures assez basses permettant en général un bon contrôle des structures et l'accès à des produits de faible stabilité thermique. Ces méthodes ne peuvent pas être considérées comme catalytiques, puisque l'agent d'activation est transformé irréversiblement en une forme non activée.
- méthodes catalytiques. La faible quantité de catalyseur introduite n'entraîne pas, en général, d'altération du polymère préparé.
- méthodes de polycondensation sous les conditions de transfert de phase.

Nous avons d'abord préparé des modèles de condensation, des monoesters et diesters de structure allylique et benzylique. Ces modèles d'estérification ont été appliqués avec succès dans des synthèses de poly(isophtalates) et poly(téréphtalates). Comme nous l'avons prévu, ces polyesters ont des masses moléculaires suffisamment élevées pour qu'ils

puissent être utilisés à la préparation des couches minces.

Les composés modèles-monoesters ont été obtenus avec des rendements compris entre 70-95%. L'esterification des alcools tertiaires s'est avérée plus lente (par exemple, le temps d'esterification de l'alcool t-butylque a été trois fois plus long que celui de l'esterification du cyclohexanol). Les diols tertiaires n'ont qu'une faible réactivité due à leur encombrement stérique, par exemple, le rendement d'esterification de diméthyl-2,5-dihydroxy-2,5-hexane n'a été que de 10%. Pour les composés modèles (diesters) les rendements ont été 66-81%, sauf pour le diester obtenu à partir du t-butanol et l'acide isophtalique (15%).

Les poly(isophtalates) ont été obtenus avec des rendements de 53-93%, selon la nature du diol impliqué dans la réaction de polycondensation. Les diols substitués en position α par des groupements volumineux n'ont donné que des oligomères de 2-8 unités. En absence de solvant et de catalyseur, les rendements des poly(isophtalates) ont été encore plus faibles, allant de 40 à 69%.

Les poly(téréphtalates) ont été obtenus avec des rendements compris entre 48-78%. La solubilité réduite des poly(téréphtalates) favorise la précipitation du polymère dans le milieu réactionnel en diminuant le rendement et le degré de polymérisation.

Malheureusement, les méthodes de polycondensation étudiées n'ont pas donné de polyesters pour des diols tertiaires.

Dans le chapitre III, nous avons préparé des polyesters des hydroxyacides dont le groupement hydroxyle représente un alcool secondaire ou tertiaire. Les méthodes de polycondensation étudiées dans le chapitre II se sont avérées non-applicables pour ce type de monomères. L'acide

hydroxy-2 méthyl-2-propanoïque se condense en présence du carbonyldiimidazole et forme seulement un oligomère de 6 motifs de monomère. La polymérisation de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)benzoïque a donné un polyester de degré de polymérisation de 92 avec un rendement de 83%.

Les polyesters obtenus de l'acide p-(hydroxy-1-isopropyl)benzoïque et de l'acide p-(hydroxy-1-éthyl)phénylacétique sont de masse moléculaire plus faible, leur DP n'étant que de 22 et 35.

La synthèse des polymères et copolymères réticulés dont l'agent de réticulation est un diester benzylique ou allylique susceptible d'élimination est présentée dans le chapitre IV. Ces produits ont été obtenus avec des rendements de 71-95%. Ces réactions ont été faites en solution. L'utilisation d'un pourcentage de 4% d'agent de réticulation (6'e) a permis l'obtention par la polymérisation en suspension d'un polymère sous la forme de billes de diamètre de $4,0-5,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

En conclusion, les méthodes d'activation doivent être réservées surtout à la préparation de polymères à propriétés hautement spécifiques (de finalité biologique, médicale ou microélectronique), polymères qui ne doivent contenir aucun résidu métallique, polymères de haut Tg et de masse moléculaire moyenne.

L'étude de la décomposition thermique de ces polymères, a montré que les polyesters de structure benzylique se décomposent à des températures plus basses [225°C pour les poly(isophtalates) et 235°C pour les poly(téréphtalates)]. Si l'ester benzylique est un pont de réticulation, la décomposition de la fonction ester a lieu à une température encore plus basse, de 165-170°C. La décomposition est complète et les produits obtenus sont ceux prévus, un diacide et un alcène. Les polyesters 13b et 14b se décomposent thermiquement en acide isophtalique ou téréphtalique et

le naphthalène. Les polyesters de structure allylique se décomposent à des températures un peu plus élevées [256°C pour le poly(isophtalate) et 275°C pour les poly(téréphtalates)]. Le pont de réticulation diester allylique se décompose à 240°C.

Les poly(isophtalates) et poly(téréphtalates) obtenus des diols secondaires non-allyliques et non-benzyliques se décomposent à des températures qui varient de 285°C à 322°C. Le poly(isophtalate) obtenu à partir d'un diol primaire se décompose à 385°C.

Les polyesters des hydroxyacides se décomposent thermiquement à des températures inférieures à 310°C. Le polyester 10, un polyester de structure benzylique obtenu d'un alcool secondaire se décompose à 305°C et produit l'acide p-vinylbenzoïque. Le polyester 20 obtenu à partir d'un hydroxyacide dont l'alcool est tertiaire se décompose à 220°C et produit l'acide p-(méthyl-vinylbenzoïque). Le polymère 33 obtenu à partir d'un alcool secondaire dont le carboxyle est sur une position benzylique se décompose à 270°C.

L'étude de l'acidolyse montre la décomposition des poly(isophtalates) en acide isophtalique et un alcène différente selon la nature du polyester. La décomposition du polyester 13b est complète après deux heures de réaction à la température ambiante. Le temps nécessaire pour effectuer l'acidolyse des autres polyesters étudiés est de 24 heures ou plus. L'acidolyse des téréphtalates a été limitée par leur solubilité.

L'étude de la décomposition thermique catalysée montre une décomposition complète du polyester 13b à une température inférieure à 100°C. Ce comportement l'a rendu applicable à la préparation de couches

minces, comme l'indique les figures 14-18 montrées dans le chapitre II.

Les polyesters des hydroxyacides se décomposent aussi en présence d'un acide de Brønsted et forment un monomère vinylique. L'intermédiaire de l'acidolyse étant un carbocation, la formation d'un dimère ou même un oligomère plus grand a été possible. La grandeur de l'oligomère est reliée à la nature du monomère vinylique libéré lors de l'acidolyse. La présence du groupement carboxyle en position para du carbocation défavorise la polymérisation cationique. L'introduction d'un groupement méthylène entre le cycle aromatique et le groupement carboxyle a rendu possible la polymérisation cationique du monomère vinylique obtenu par l'acidolyse du polyester 33. Le produit de cette polymérisation cationique a été comparé au produit obtenu par la polymérisation de l'acide p-vinylphénylacétique. Leurs caractéristiques spectrales sont identiques. Malgré notre grand intérêt à transformer un polymère de condensation en polymère vinylique, il nous semble qu'en milieu cationique cette réaction se limite à l'enchaînement de quelques motifs monomériques.

On peut conclure que les polyesters se décomposent thermiquement pour former un diacide et une diène (pour les polyesters de type AA + BB + ...) ou un acide vinylique (pour les polyesters de type AB + AB + ...). La température de décomposition des polyesters est influencée par la nature de l'alcool impliqué dans la polymérisation. Ainsi, l'ordre décroissant des températures de décomposition des polyesters étudiés est le suivant:

polyesters primaires > polyesters secondaires > polyesters tertiaires
(sec. non-spécifiques > sec. allyliques > sec. benzyliques)

Le tableau 1 présente les températures de décomposition thermique des polyesters étudiés (1.), de leurs monomères de départ (2.) et des monomères obtenus par la thermolyse (3.).

Tableau I. Températures de décomposition des polyesters étudiés, de leurs monomères de départ et des monomères obtenus par la décomposition thermique.

1.

Polyester	Type d'alcool polymérisé	Type d'acide polymérisé	Tempér. de décomp. °C	Perte de masse %	Résidu de décomp. %
<u>13a</u>	sec. allylique	arom.	256	98	2
<u>13b</u>	sec. benzylique	arom.	225 245	44 56	0
<u>13c</u>	sec. acétylénique	arom.	285	63	37
<u>13d</u>	sec. cyclique	arom.	320	100	0
<u>13f</u>	primaire	arom.	385	77	23
<u>14a</u>	sec. allylique	arom.	275 320	32 65	3
<u>14b</u>	sec. benzylique	arom.	235 320	45 55	0
<u>14c</u>	sec. acétylénique	arom.	280 320	25 45	30
<u>14d</u>	sec. cyclique	arom.	322	92	8
<u>14e</u>	sec. acyclique	arom.	315	100	0
<u>14g</u>	sec. benzylique	arom.	260 320	25 70	5
<u>3</u>	hydroxyacide aliphatique secondaire		260	95	5
<u>7</u>	hydroxyacide aliphatique tertiaire		215	85	15
<u>10</u>	hydroxyacide arom. secondaire		305 400	62 23	15
<u>20</u>	hydroxyacide arom. tertiaire		220 340	85 10	5
<u>33</u>	hydroxyacide aliphatique -OH benzylique		270 410	50 38	12

2.

Monomère de départ	Type de monomère	Tempér. de décomp. °C	Perte de masse %	Résidu de décomp. %
Acide isophtalique	diacide	245	100	0
Acide téréphtalique	diacide	320	100	0
<u>2</u>	lactone	175	95	6
<u>4</u>	hydroxyacide	150	75	25
<u>9</u>	hydroxyacide	165	8	30
		230	20	
		400	42	
<u>19</u>	hydroxyacide	200	70	25
		340	15	
<u>32</u>	hydroxyacide	210	42	34
		300	11	
		405	13	

3.

Monomère de décomp.	Type de monomère	Tempér. de décomp. °C	Perte de masse %	Résidu de décomp. %
<u>2</u>	lactone	175	95	5
<u>44</u>	acide p-vinylbenzoïque	140	6	32
		400	62	
<u>35</u>	acide p-vinylphénylacétique	170	45	30
		405	25	

BIBLIOGRAPHIE

1. Berzelius J., Rapp. Annu., 1847, 26, 1
2. Lorentzo V.A., Ann. Chim. Phys., 1863, (2), 67, 293
3. Carothers W.H., High Polymers, Ed. H. Mark et G. S. Whitby, Interscience, New York, 1940, 1
4. Whinfield J.M., Nature (London), 1946, 158, 930
5. Agarwal S.K., Indian Chem. J., 1970, 5, 25
6. Blaise L.E., Marcilly L., Bull. Soc. Chim. Fr., 1904, 3, (31), 308
7. Economy J., Nowak B.E., Cottis S.C., Polym. Preprints, 1970, 11, 332
8. Economy J., Nowak B. E., Cottis S. C., Sample J., 1970, 6, 21
9. Economy J., Storm R. S., Markovich V.I., Cottis S.G., Nowak B. E., J. Polym. Sci. Chem. Ed., 1976, 14, 2207
10. Gilding D.K., Reed M. A., Polymer, 1979, 20, 1459
11. Heller J., Biomaterials, 1980, 1, 51
12. Ueda M., Sato A., Imai Y., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1974, 17, 783
13. Ueda M., Oikawa H., Teshirogi T., Synthesis , 1983, 908
14. Higashi F., Hoshio A., Kiyoshige J., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1983, 21, 3241
15. Higashi F., Yamada Y., Hoshio A., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1984, 22, 2181
16. Higashi F., Mashimo T., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 2999
17. Higashi F., Mashimo T., Takahashi I., J. Polym. Sci. Polym.

- Chem. Ed., 1986, 24, 97
18. Soga K., Hosoda S., Ikeda S., J. Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 517
 19. Imai Y., Ueda M., Li M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 85
 20. Morgan P. W., "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965, Chapter 8.
 21. Cameron G.G., Buchan G.M., Law K.S., Polymer, 1981, 22, 558
 22. Cameron G.G., Law K.S., Polymer, 1981, 22, 272
 23. Gresham T.L., Jansen J.E., Shaver F.W., J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 998
 24. Thiebault R., Fischer N., Etienne Y.P.M., Coste J., Industries Plastiques Modernes, 1962, 2, 1
 25. Voyer R., Prud'homme R.E., Jérôme R., Teyssie P., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1988, 26, 117
 26. Ouhadi T., Hamitou R., Jérôme R., Teyssie P., Macromolecules, 1976, 9, 927
 27. Ivin K.J., Saegusa T., "Ring Opening Polymerization, Vol. 1, Chapter 7, Elsevier Ed., New York, 1984
 28. Bowden M.J., O'Donnell J.H., "Development in Polymer Degradation", N. Grassie Ed., 1985, 6, p.21
 29. Flory P.J., "Principles of Polymer Chemistry", 1953, Ithaca, N.Y.
 30. Maccoll A., "The Chemistry of Alkenes", S. Patai Ed., Wiley, New York, 1964, p. 2031
 31. Taylor R., "Chemistry of the Functional Groups" Supplementary Volume B : Acid derivatives, S. Patai Ed., Wiley, London, 1979, 859

32. Trischler F.D., Hollander J., J. Polym. Sci. Part A-1, 1969, 7, 971
33. Grassie N., Scott G., "Polymer Degradation and Stabilisation", Cambridge University Press, 1985, p. 42
34. Grassie N., "The Pyrolysis of Acrylonitrile Homopolymers and Copolymers, Development in Polymer Degradation", Ed. N. Grassie, App. Pub., London, 1977, 1
35. Taylor R., J. Chem. Soc. Perkin II, 1979, 1730, et 1973, 1025
36. Taylor R., J. Chem. Soc. Perkin II, 1978, 1255
37. Taylor R., J. Chem. Soc. Perkin II, 1976, 799
38. Taylor R., J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 165
39. Taylor R., J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, 911
40. Barroeta N., de Santis V., Rincon M., J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, 911
41. Bender M.L., Ladenheim H., Chen M.C., J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 123
42. Bender M.L., Chen M.C., J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 30
43. Yates K., Acc. Chem. Res., 1971, 4, 136
44. Olah G.A., Halpern Y., J. Org. Chem., 1971, 36, 2354
45. Crivello J.V., Lam J.H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979, 17, 977
46. Yates K., Modro T.A., Acc. Chem. Res., 1978, 11, 190
47. Dubois J.C., Gazard M., Revue Technique Thomson-CSF 5, 1973, 4, 841
48. Willson C.G., "Introduction to Microlithography. Organic Resist Materials - Theory and Chemistry, Chapter 3 ", ed. par L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden, A. C. S. Symposium Series American Chemical Society, Washington DC, 1983

49. Dubois C.J., Eranian A., Datamanti E., 8th Int. Conf. - Electron and Ion Beam Sci. and Techn., Seattle, 1978, 940
50. Ku H.K., Scala L.C., J. Electrochem. Soc., 1969, 116, 980
51. Willson C.G., Ito H., Fréchet J.M.J., Houlihan F., Proceedings of the "28th IUPAC Macromolecular Symposium, Amherst, 1982, 448
"Introduction to Microlithography" ed. par L.F. Thompson, C.G. Willson et M.J. Bowden, Ed. ACS Symposium Series American Chemical Society, Washington DC, 1983
52. Thompson L.F., Feit E.D., Heidenreich R.D., Polym. Eng. Sci., 1974, 14 (17), 529
53. Crivello J.V., Lee J.L., Polym. J., 1985, 17, 73
54. Willson C.G., Ito H., Fréchet J.M.J., Proceeding Microcircuit Engineering, Grenoble 261, 1982
55. Ito H., Willson C.G., "ACS Symposium Series", 1983, 242, 11
56. Fréchet J.M.J., Bouchard F., Eichler E., Houlihan F.M., Iizawa T., Kryczka B., Willson C.G., Polym. J., 1987, 19, 1, 31
57. Taylor R., J. Electrochem. Soc., 1980, 127, 2665
58. Hiraoka J.H., J. Electrochem. Soc., 1981, 128, 1065
59. Barzynski H., Sanger D., Angew. Makromol.Chem., 1981, 93, 131
60. Fréchet J.M.J., Ito H., Willson C.G., "Sensitive Deep UV Resist Incorporating Chemical Amplification " Proceedings Microcircuit Engineering, Grenoble, France , 1982, 260
61. Fréchet J.M.J., Ito H., Willson C.G., U.S. Patent 4, 491, 628, 1985
62. Bowden M.J., Thompson L.F., Fahrenholtz S.R., Doerrier E.M., J. Electrochem. Soc., 1981, 128, 1304
63. Bowden M.J., Thompson L.F., US Patent 4,289, 845, 1981

64. Cheng Y.Y., Grant B.D., Pederson L.A., Willson C.G.,
US Patent 4,398, 001, 1983
65. Staab H.A., Angew. Chem. int. ed., 1962, 1, 351
66. Staab H.A., Liebigs Ann. Chem., 1957, 75, 609
67. Staab H.A., Eendel K., Chem. Ber., 1960, 93, 2910
68. Birkofer, Richter P., Ritter A., Chem. Ber., 1950, 93, 2804
69. Staab H.B., Chem. Ber., 1957, 90, 1326
70. Kamijo T., Harada H., Iizuka K., Chem. Pharm. Bull., 1984, 32,
5044
71. Buergi B.H., Lehn J.M., Wipff G., J. Am. Chem. Soc., 1974, 96,
1956
72. Hatch L.F., Bachmann G., Chem. Ber., 1964, 97, 132
73. Gaubin I., Palomeo C., Synthesis, 1986, 1, 52
74. Kwart H., Slutsky J., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, 552, 1182
75. Smith G.G., Jones D.A.K., Brown D. F., J. Org. Chem., 1963, 28, 403
76. Smith G.G., Jones D.A.K., J. Org. Chem., 1963, 28, 3496
77. Audier H.E., Milliet A., Bull. Chim. Soc. Fr., 1980, II, 571
78. Olah G.A., O'Brien D.H., White A.M., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89,
5694
79. Olah G.A., White A.M., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1884
80. Willson C.G., Clecak N., Fréchet J.M.J., Résultats non-publiés
81. Sandler S.R., Karo W., "Organic Functional Group Preparation", Vol.
1, Chapter 10, Academic Press, New York, 1968
82. Bischoff A.C., Walden P., Chem. Ber., 1893, 26, 262;
83. Bischoff A.C., Walden P., Justus Liebigs Ann. Chem., 1894, 45, 279
84. Kleine J., Kleine H.H., Makromol. Chem., 1959, 15, 23

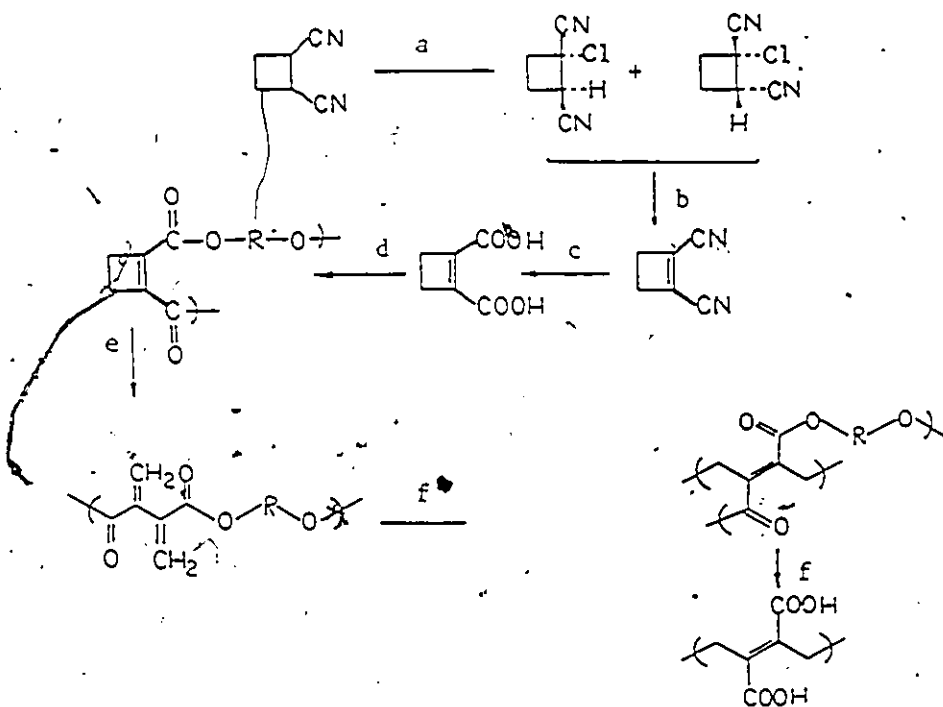
85. Vasanthakumari R., Pennings A.J., *Polymer*, 1983, 24, 175
86. Dittrich W., Schulz C.R., *Makromol. Chem.*, 1971, 27, 109
87. Dunsing R., Kricheldorf R. H., *Polym. Bull.*, 1985, 14, 491
88. Kricheldorf H.R., Serra A., *Polym. Bull.*, 1985, 14, 497
89. Carothers W.H., Dorough G.L., Van Natta F.J., *J. Am. Chem.Soc.*, 1932, 54, 761
90. Fichter F., Beisswenger A., *Chem. Ber.*, 1903, 36, 1200
91. Adam W., Baeza J., Liu J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2000
92. Chuit P. Hansser J., *Helv. Chem. Acta*, 1929, 12, 463
93. Lycan W.H., Adams R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 625 et 3450
94. Carothers W.H., Van Natta F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4714
95. Nicolaou K.C., *Tetrahedron*, 1977, 33, 683
96. Masamune S., Bates G.S., Corcoran J.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Chem.*, 1977, 16, 585
97. Staab H.A., Bräunling H., *Liebigs Ann. Chem.*, 1962, 654, 119
98. Albertsson A.C., Ljungquist O., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1986, A-23(3), 393
99. Fields R.D., Rodriguez F., "Microbial Degradation of Aliphatic polyesters" in *Proc. 3rd Int. biodeg. Symp.* (J.M. Sharpley and A.M. Kaplan, Eds.), Applied Science Publishers London, 1976, 775
100. Zavaglia E.A., Billmeyer F.W.Jr., Mosher A.W., *J. Paint Technol.*, 1965, 33, 229
101. Lu C.X., Ji A. Overberger C.G., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 269
102. Zalipsky S., Gilon C., Zilkha A., *J. Makromol. Sci. Chem.*, 1984, A 21 (6, 7), 839

103. Holmberg K., Hanser B., Acta Chem. Scand., 1979, B 33, 410
104. Kovacs J., Kisfaludy L., Ceprini M.Q., Johnson R.H., Tetrahedron, 1969, 25, 2555
105. Hassner A., Krepski L., Alexanian V., Tetrahedron, 1978, 34, 2069
106. Higashi F., Akiyama N., Koyamo T., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1983, 21, 3233
107. Higashi F., Takahashi I., Akiyama N., Chang T.C., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1984, 22, 3607
108. Higashi F., Mihara Y., Takahashi I., Chen W.H., Chang T., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 2851
109. Smith M., Moffatt J.G., Khorana G.H., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 6204
110. Hassner A., Alexanian V., Tet. Lett., 1978, 46, 4475
111. Foreman E.L., McElvain M.S., J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1435
112. Kondo S., Ohtsuka T., Ogura K., Tsuda K., J. Macromol. Sci. Chem. A 1979, 13 (6), 767
113. Stannett V., Szwarc M., J. Polym. Sci., 1952, 6, 587
114. Ito H., Willson C.G., Fréchet J.M.J., Research Report, 1987, IBM Almaden Research Center, San Jose, California
115. Kunitake T., Takarabe K., Macromolecules, 1979, 12, 1061
116. Cotrel R., Sauvet G., Vairon J.P., Sigwalt P., Macromolecules, 1976, 9, 931
117. Moreau M., Matyjaszewski K., Sigwalt P., Macromolecules, 1987, 20, 1456
118. Sanchez J.Y., Nicolet P., Abadie M.J.M., Bull. Soc. Chim. Fr., 1984, II, 438

119. Masuda T., Sawamoto M., Higashimura T., Makromol. Chem., 1976, 177, 2981
120. Crivello J.V., Lam J.H., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1980, 18, 2697
121. Black T. H., Aldrichimica Acta, 1983, 16 (1), 3
122. Arshady R., Ledwith A., Reactive Polymers, 1983, 1, 159
123. Hodg P., Sherrington D.C., "Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis", Ed. John Wiley and Sons Chichester, 1980
124. Mathur N.K., Narang C.K., Williams R.E., "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1980
125. Hohenstein W.P., Mark H., "Polymerisation of olefins and diolefins in suspension and emulsion", J. Polym. Sci., 1946, 1 (2), 127
126. Challa G., Tan Y.Y., Pure Appl. Chem., 1981, 53, 627
127. Shappiro A., Pure Appl. Chem., 1981, 53, 693

Suggestion de recherche future reliée au sujet de cette thèse

Synthèse d'autres polymères thermoréversibles. Le schéma suivant présente la synthèse:



a - PCl_5 , CHCl_3 , CCl_4

b - $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, C_6H_6 .

c - 50%, H_2SO_4

d - im-CO-im, HO-R-OH ou Br-R-Br, K_2CO_3 , 18-Cr-6

e - réaction thermique ou photochimique

f - décomposition thermique

