

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar de Batna

Faculté des sciences
Département de Chimie



MEMOIRE
Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER
Option : Chimie Organique

Présenté par :
AGAGUENA AMEL

THEME

*Étude de la télomérisation
de l'acétate de vinyle :
Effet des agents de transfert*

Devant le jury :

M. BENKHALED, Pr

Université de Batna

Président

T. BENDAIKHA, Pr

Université de Batna

Rapporteur

B. DJELLOULI, Pr

Université de Sétif

Examineur

A. BENKOUIDER, M.C

Université de Batna

Examineur

Année 2010



Université Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des sciences
Département de Chimie

MEMOIRE
Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER
Option : chimie organique

THEME

*Étude de la télomérisation
de l'acétate de vinyle :
Effet des agents de transfert*

Devant le jury :

M. BENKHALED, Pr	Université de Batna	Président
T. BENDAIKHA, Pr	Université de Batna	Rapporteur
B. DJELLOULI, Pr	Université de Sétif	Examineur
A. BENKOUIDER, M.C	Université de Batna	Examineur

Année universitaire 2010

Année Universitaire 2010/2009

اللهم إني أسألك
علما نافعا
وعملا متقبلا
ورزقا طيبا

Dédicace

- ❖ *A mes très chers parents, qui sans eux*
- ❖ *Je ne serais ce que je suis aujourd'hui*
- ❖ *A mes chers frères Azzedine et Farouk*
- ❖ *A mes chères sœurs Linda, Loubna, Hanen,
Wafa, Lamia, Charihan, Chahrazed et Liela*
- ❖ *A tous ceux qui me sont chers dans ce monde...*

Je dédie ce travail....

Merci

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université de BATNA au laboratoire de Chimie et de Photochimie Macromoléculaire que dirige Monsieur le Professeur **Tahar BENDAIKHA**, Professeur de chimie à l'Université **Hadj Lakhdar de BATNA**.

Mes remerciements, avant tous, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

A Monsieur le Professeur **Tahar BENDAIKHA**, je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Son inlassable activité, sa puissance de travail et ses qualités humaines resteront pour moi un exemple. Qu'il soit assuré de notre entier dévouement et de notre respect le plus sincère.

*Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur le Professeur **Mohamed BENKHALED**. Je suis très sensible à la bienveillance qu'il me témoigne et je le remercie d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs : le Professeur **B. DJELOULI** de l'Université de **SETIF**, et le Docteur **A.BENKOUIDER** de l'Université de **BATNA** qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.*

*Je remercie également tous ceux qui ont facilité ce travail, mes collègues du laboratoire, **M^{me} S. BOUSAAD**, **M^{me} F. ABERKANE**,*

M^{elle} N.BENMESSAOUDA, M^{me} M.BOUTAMDJA, M^{me} S. BOUALI, WASSILA et NASSIRA.

Je remercie également tous les enseignants de l'Université de BATNA et particulièrement : Pr. A.DIBI, Pr. S. BENFARHI, M^{elle} K .OULMI Chargée de Cours, et Dr. H. HABA, Maître de conférence pour leurs conseils, aides et soutiens.

Je voudrais remercier très profondément Monsieur A. AZZOUGUE, Dr. HASSINA HARKAT, Maître de conférence, M^{elle}. W. BENAÏSSA, Dr. R MECHIAKH, Dr. R. BOULSSINA, Monsieur M. BENBICHA, Monsieur D.BAADACHE, WISSEM, SAMIR et TAREK pour leurs aides et soutiens

Enfin je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à toutes mes copines surtout qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance d'amitié.

Et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire de Magister, je voudrais remercier ici chacun, chacune, sincèrement.

LISTES DES ABREVIATIONS

AV	Acétate de vinyle
PAV	Poly (acétate de vinyle)
Télogène	Agent de transfert
Taxogène	Monomère
Télomère	Polymère à bas poids moléculaire
CCl₄	Tétrachlorure de carbone
CDCl₃	Chloroforme deutéré
TPO	Oxyde de 2, 4, 6 triméthylebenzoyl diphenyle phosphine
HOCH₂ CH₂ SH	Éthanol thiol ou 2-mercaptoéthanol
FT-IR	Infra rouge à transformée de fourrier
UV	Ultraviolet
RMN	Résonance magnétique nucléaire
MHz	Mégahertz
CIS	Conversion Inter Système
ml	Millilitre
g	Gramme
l	Litre
ppm	Partie par million
nm	Nanomètre
s	Seconde

min	Minute
cm	Centimètre
δ	Déplacement chimique en Hz
V_t	Vitesse de terminaison
V_p	Vitesse de polymérisation
V_a	Vitesse d'amorçage
Φ_a	Rendement quantique d'amorçage
I_a	Intensité lumineuse absorbée
I_0	Intensité lumineuse incidente
D_p	Degré de polymérisation
Da	Dalton

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciements

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 2

Chapitre I : Etude Bibliographiques

1.	Introduction.....	6
2.	Notions sur la polymérisation radicalaire.....	6
	2.1. Réaction de photoamorçage.....	7
	2.2. Réaction de propagation.....	10
	2.3. Réaction de terminaison.....	12
	2.4. Réaction de transfert de chaîne.....	13
	2.5. Détermination de la vitesse de photopolymérisation radicalaire	15
	2.6. Rendement quantique de photopolymérisation radicalaire.....	18
3.	La télomérisation radicalaire	18
	3.1. Notions sur la télomérisation.....	18
	3.1.1. La télomérisation radicalaire par le système redox.....	20
	3.1.2. La télomérisation radicalaire par les autres systemes.....	21
	3.2. Réactions de la phototélomérisation.....	22
	3.3. Les agents de transfert	22
	3.4. Cinétique de la télomérisation radicalaire.....	24
	3.5. Télomères, propriétés et applications.....	26
4.	Conclusion	27

Chapitre II : Méthodes expérimentales

1. Produits utilisés.....	30
1.1. Monomère.....	30
1.2. Photoamorceurs.....	31
1.3. Agents de transfert.....	32
1.4. Solvants.....	32
1.5. Préparation des échantillons.....	33
1.6. Technique d'irradiation	33
2. Dispositif d'irradiation.....	34
3. Méthode de détermination de l'intensité lumineuse	35
6. Méthode de mesure et d'analyse des produits de réaction.....	37
6.1. Gravimétrie.....	37
6.2. Spectroscopie FT-IR.....	37
6.3. Spectroscopie UV-Visible.....	37
6.4. RMN H ¹	38

Chapitre III : Etudes Cinétique de la Phototélomérisation de l'Acétate de Vinyle

1. Introduction.....	40
2. La photopolymérisation de l'acétate de vinyle.....	40
2.1. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT-IR.....	41
2.2. Détermination de la vitesse de la photopolymérisation	42
3. La phototélomérisation de l'acétate de vinyle.....	43
3.1. En présence du tétrachlorure de carbone.....	43
3.2.1. Mécanisme réactionnel proposé.....	44
3.2.2. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT-IR	46
3.2. En présence d'éthanol thiol.....	47

3.2.1. Mécanisme réactionnel proposé.....	47
3.2.2. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT-IR	49
4. Détermination de la vitesse de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle.....	50
4.1. En présence du tétrachlorure de carbone.....	50
4.2. En présence de l'éthanol thiol.....	52
5. Influence de la composition de la formulation.....	63
5.1. Influence de la concentration du monomère.....	64
5.2. Influence de la concentration du télogène.....	66
5.3. Influence de la nature du télogène.....	69
5.4. Influence de l'intensité d'irradiation	71
6. Conclusion.....	72
Conclusion générale.....	75
Références bibliographiques.....	77

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des 30 dernières années, le processus de photopolymérisation et la science de technologie des polymères ont développé des sujets de recherche de spécialité ésotérique dans les principaux domaines industriels. Ils sont maintenant d'une grande importance en science et technologie des polymères [1, 2, 3]. Le développement du procédé de photopolymérisation a donné naissance à une large gamme de produits, appartenant à des domaines variés allant de la chimie organique à la chimie macromoléculaire [4, 5, 6], à la microlithographie, au processus de revêtements, des peintures et à l'odontologie [4, 7], aux matériaux composites et nano composites, etc.....

La photopolymérisation en présence d'un agent de transfert en quantité suffisante est appelée la télomérisation photochimique. La télomérisation constitue un modèle particulièrement intéressant de synthèse des polymères à faible masse molaire (appelés télomères) qui permet de prévoir le degré de polymérisation, leur structure (tacticité, défauts d'enchaînement des motifs constitutifs) et le mécanisme de la réaction [8-12]. Les télogènes utilisés sont nombreux et permettent ainsi d'incorporer des fonctions clés à l'extrémité des chaînes de télomères. Ces divers composés sont déjà produits à l'échelle industrielle d'où leur utilisation comme des : tension actifs, mousses extinctrices, peintures et revêtements, fibres optiques (cœurs et gaines), joints d'étanchéité, membranes fluorées dans les piles à combustible [5, 8, 10].

Depuis l'application de la télomérisation radicalaire en 1940 pour la première fois, ce champ d'étude a été largement développé [13]. La télomérisation possède des intérêts importants pour les chimistes, le premier est le potentiel synthétique de la réaction en une étape unique d'une monoaddition, d'une diaddition, et l'obtention des composés polyfonctionnels. En outre, les études de télomérisation offrent une nouvelle approche à quelques problèmes généraux de chimie radicalaire, fournissant la perspicacité dans les modèles et les mécanismes régissant la substitution, la fragmentation, et l'isomérisation des radicaux aussi bien que des facteurs déterminant leur stabilité et leur réactivité. Encore un autre centre d'intérêt est l'utilisation de la réaction comme un processus modèle pour comprendre certains problèmes de chimie des polymères [13, 14].

En 1946, Peterson, Weber et Handford ont présenté la télomérisation, comme un processus réactif où la molécule YZ, appelée *télogène*, réagit sur un monomère M appelé *taxogène* pour former des télomères de formule générale $Y(M)_nZ$ avec n est inférieur à 100 dont les groupements terminaux peuvent être chimiquement réactifs [15, 16, 17]. Les réactifs de transfert peuvent être de nature différente et leur choix dépend des propriétés désirées [17, 18].

En 1948, Handford et Joyce ont défini la télomérisation comme une polymérisation radicalaire en présence d'un agent de transfert pour obtenir des produits de faible masse molaire nommées *oligomères* [10, 16].

En 1974, Starks a revu l'aspect important de la télomérisation radicalaire où il a montré les caractéristiques générales de la télomérisation, la réactivité et la cinétique selon les agents de transfert et les différents monomères utilisés [10,13]. Les télomères possèdent deux caractéristiques importantes dans l'application, d'une part le poids moléculaire bas du polymère, ce faible poids ne peut pas être obtenu en utilisant un autre processus de polymérisation, et d'autre part, la possibilité de fonctionnaliser les deux extrémités du télomère [10, 19, 20].

La polymérisation radicalaire classique et la télomérisation restent un moyen très puissants de synthèse de macromonomères qui sont d'excellents précurseurs de copolymères greffés [21, 22].

Les télomères ont été appliqués dans beaucoup de secteurs tels que des modificateurs de polyamide et d'autres fibres, des additifs pour les articles en caoutchouc flexible, des enduits protecteurs et d'application de stratification, de réulsif de l'eau, des agents tensioactifs pour les encres d'imprimerie, des télomères amphiphiliques pour l'application enduisante, et des additifs de carburant pour améliorer le fluage à froid [10, 14,22].

L'objectif de ce travail est l'étude cinétique de la télomérisation sous l'action de l'absorption de la lumière UV en présence d'un photoamorceur qui forme aussitôt à partir de son état excité triplet plus stable des radicaux libres qui réagissent avec les molécules du télogène pour produire des sites actifs qui réagissent ensuite sur les molécules de monomère pour amorcer la réaction de polymérisation en présence d'une tierce molécule qui va ensuite favoriser la réaction de transfert de chaîne (télomérisation).

Ce mémoire sera présenté en trois chapitres : le premier chapitre est consacré aux travaux antécédents sur la photopolymérisation, la télomérisation ainsi que les agents de transferts utilisés, en présentant la télomérisation avec les différents mécanismes, la nature du processus, ses caractéristiques.

Le deuxième chapitre porte sur la description du processus expérimental utilisé dans cette étude et à la méthode d'analyse employée pour l'évaluation du taux de télomérisation de l'acétate de vinyle au cours du temps d'irradiation.

Enfin, le troisième chapitre de ce travail est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus aux cours de l'étude cinétique de la télomérisation de l'acétate de vinyle sous l'action de la lumière ultraviolette et les effets des différents constituants du système sur la cinétique de télomérisation.

CHAPITRE I

Généralités sur la photopolymérisation et la télomérisation

1. Introduction

La polymérisation radicalaire en chaîne est la méthode la plus répandue pour la synthèse des polymères, et comme son nom l'indique, elle comporte l'addition successive et continue des unités de monomère au cours du processus de propagation de chaîne radicalaire. Le processus global peut être décrit séparément par trois étapes principales : *amorçage*, *propagation* et *terminaison*. Dans l'étape d'amorçage, des radicaux peuvent être formés par une variété de processus : méthode photochimique, thermique, système redox [23, 24,25], et radiations γ ou faisceaux d'électrons.

2. Notions sur la photopolymérisation radicalaire

La réaction de photopolymérisation est, par définition, une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique [24, 26]. Le principe d'une réaction de polymérisation photoinduite ou photopolymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères en exposant la formulation à un rayonnement ultraviolet ou visible. La nature de ces espèces actives dépend directement de la fonctionnalité du monomère (vinylique, acrylique ou époxy par exemple). La création de ces espèces actives est difficile à générer par excitation directe du monomère hors elle se fait facilement par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation photosensible, le photoamorceur [4]. Ce processus de réaction peut être décomposé en trois étapes successives [24, 27, 28] :

- Réaction de photoamorçage
- Réaction de propagation
- Réaction de terminaison

A coté des trois étapes principales, on trouve un certain nombre de réactions secondaires de la chaîne en croissance avec différentes espèces moléculaires présentes dans le système : l'amorceur, le monomère, le solvant et la chaîne en croissance qui sont appelées [23] :

➤ Réactions de transfert de chaîne

La **figure I.1** montre le mécanisme d'une réaction de photopolymérisation radicalaire sans tenir compte des réactions de transfert (**Figure I.1**).

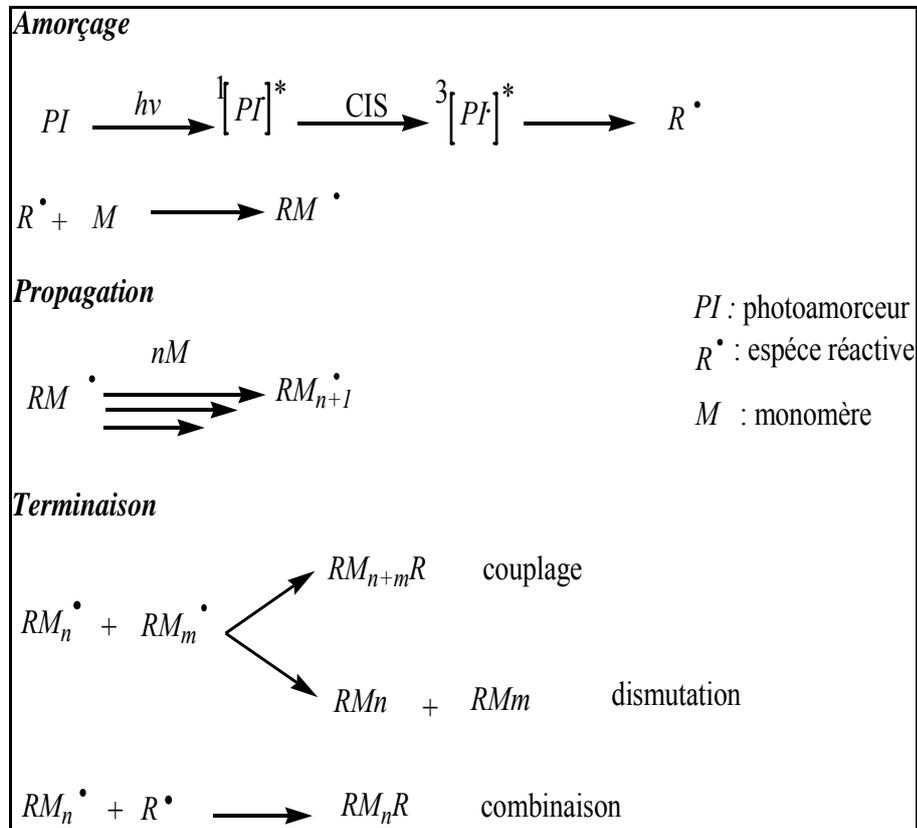
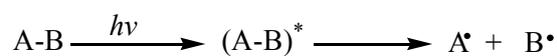


Figure I.1 : Représentation schématique des différentes étapes de photopolymérisation radicalaire.

2.1. Réaction de photoamorçage

L'amorçage photochimique est un processus qui peut résulter de plusieurs mécanismes. Dans le cas le plus simple, les radicaux sont produits par photolyse directe d'un amorceur [23, 29] :



A-B : photoamorceur

(A-B)* : état excité

Les espèces capables d'amorcer une polymérisation radicalaire par voie photochimique peuvent être classées en deux types selon leur mode de décomposition. [4, 26, 29]. Quelques uns de ces amorceurs sont représentés sur la *figure I.2* :

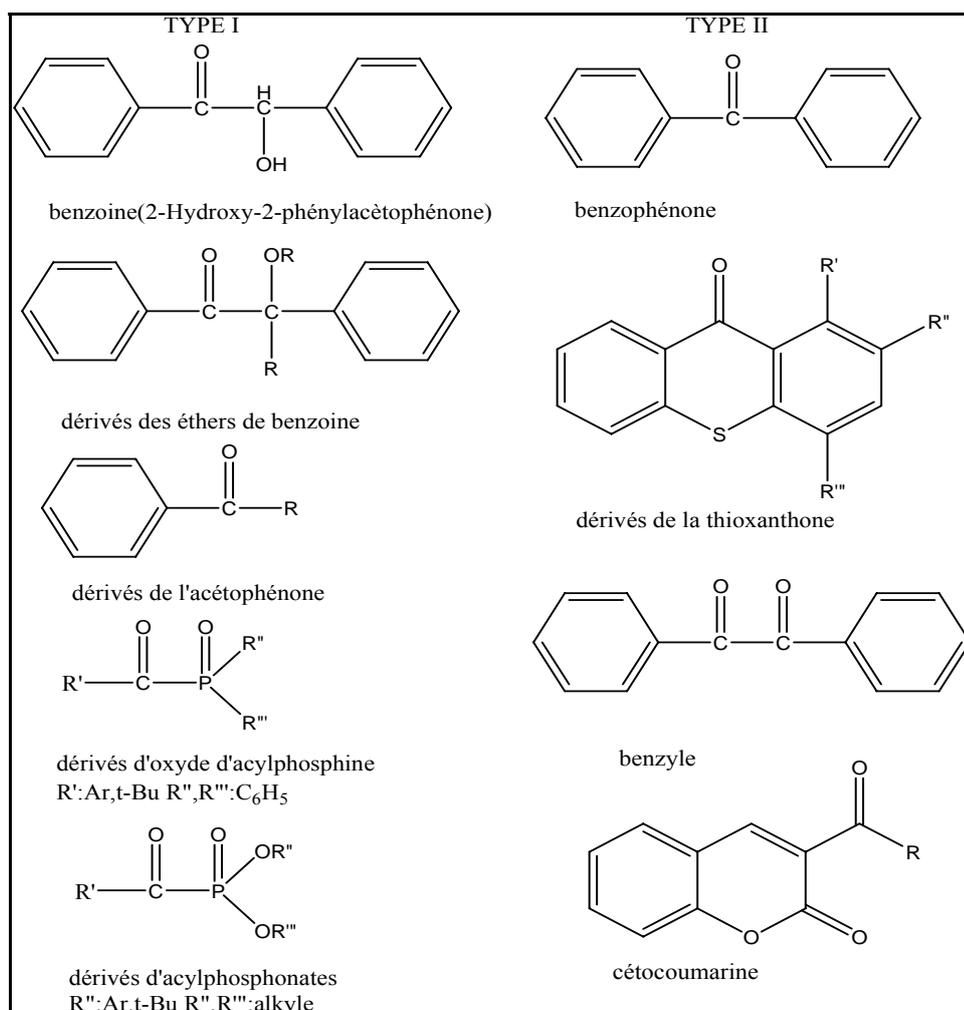


Figure I.2 : Différents types de photoamorceurs.

a. Photoamorceurs de TYPE I :

Ce sont les photoamorceurs qui génèrent des radicaux amorceurs par coupure homolytique d'une liaison σ dans un composé contenant le plus souvent un groupement carbonyle aromatique (un arylalkylcétone par exemple).

Deux types de coupure peuvent avoir lieu [25, 26, 29] :

- ❖ coupure en position α du carbonyle (**type Norrish I**) (*Figure I.3*):

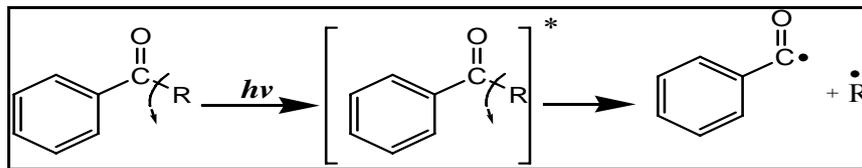


Figure I.3 : Formation de radicaux par coupure en position α du carbonyle.

Les photoamorçeurs les plus utilisés sont les dérivés de la benzoïne, de l'acétophénone qui absorbent à des longueurs d'onde comprise entre 320-330 nm. Plus récemment, les dérivés d'oxyde acylphosphine et d'acylphosphonates qui ont été développés peuvent absorber les rayonnements UV à des longueurs d'onde plus élevées, vers 380 nm, tel que les cétales benzylique, les phénones hydroxylalkyles [4, 26, 29] (*Figure I.2*).

- ❖ coupure en position β du carbonyle, [4] (*Figure I.4*):

Ce type de coupure est peu répandu et se produit principalement avec les composés α halogéno acétophénones et avec les composés contenant une liaison C-O ou C-S.

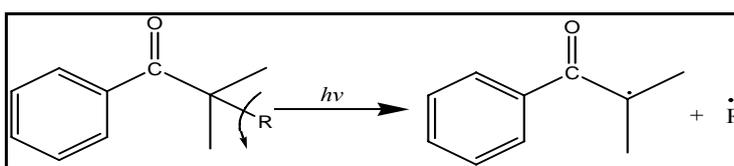


Figure I.4 : Formation de radicaux par coupure en position β du carbonyle.

b. Photoamorçeurs de TYPE II :

Les photoamorçeurs de **type II** génèrent des radicaux par arrachement d'un atome d'hydrogène d'une espèce tierce présente dans le milieu réactionnel. Dans les faits, les photoamorçeurs excités à l'état triplet tendent tout d'abord à former un complexe donneur-accepteur avec une espèce donneuse d'hydrogène tel que les

alcools, les thiols, ou un donneur d'électrons tel que les amines tertiaires présentes dans le milieu [25,26, 29]. Le complexe se désactive alors par la formation de radicaux provenant chacun d'une des deux molécules associées comme le montre la *figure I.5*.

La benzophénone, le thioxanthone et leurs dérivés respectifs entrent dans cette deuxième catégorie d'amorceurs comme on peut le voir sur la *figure I.2*.

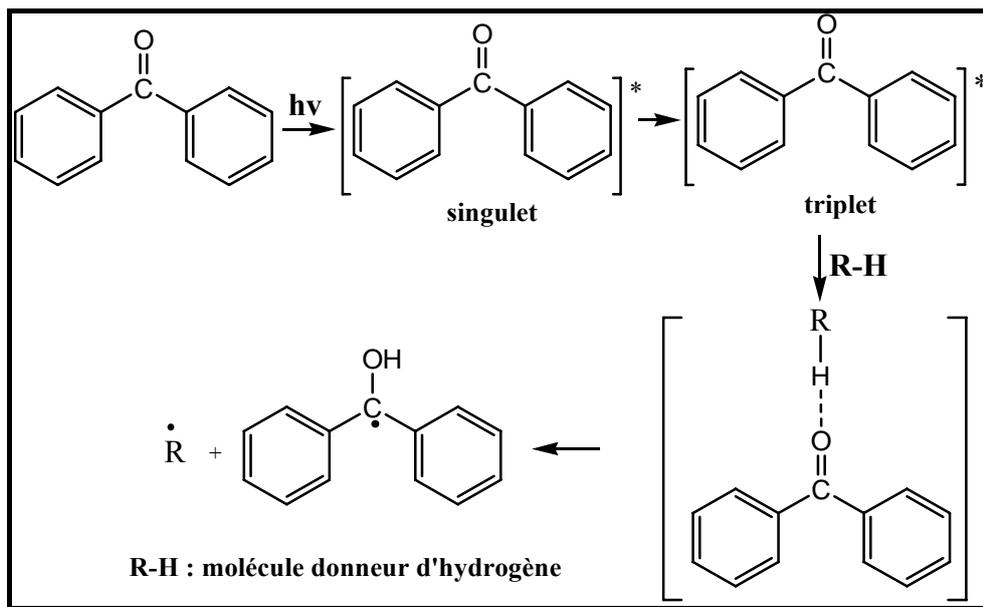
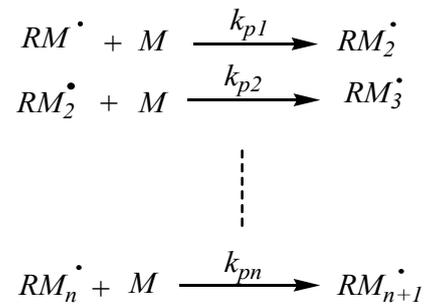


Figure I.5 : Photoolyse d'un amorceur radicalaire de TYPE II.

Le radical primaire formé se fixe sur la double liaison du monomère M qui est transformée en centre actif. L'espèce radicalaire du photoamorceur est peu réactive et agit essentiellement pour la terminaison des chaînes en croissance par couplage ou par démérisation.

2.2. Réaction de propagation

La propagation se fait par l'addition successive de molécule du monomère M sur le centre actif à l'extrémité la moins substituée, conduisant à la formation de macroradicaux plus stables capables de produire des chaînes macromoléculaires.



$k_{p1}, k_{p2}, \dots, k_{pn}$: constantes de vitesse de propagation.

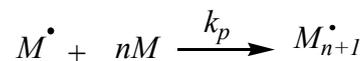
L'analyse cinétique de cette réaction dépend de l'application de l'hypothèse de l'état stationnaire qui considère que la concentration des radicaux propageants est constante au cours de la réaction, d'une part, et que leur réactivité est indépendante de la longueur de chaîne du polymère, d'autre part [29].

$$\frac{d[RM]}{dt} = \dots = \frac{d[RM_n]}{dt} = \frac{d[RM_{n+1}]}{dt} = 0$$

Avec :

$$k_{p1} = \dots = k_{pn} = k_p$$

La simplification des équations chimiques de propagation précédentes permet d'écrire l'équation chimique générale sous la forme suivante :



k_p : la constante de vitesse de propagation.

La vitesse de propagation V_p qui exprime la variation de la concentration du monomère au cours de l'avancement de la réaction est donnée par la relation :

$$V_p = - \frac{[dM]}{dt} = k_p [M][M^\bullet] \quad (1)$$

Dans laquelle $[M]$ représente la concentration du monomère et $[M\cdot]$ la concentration des radicaux propageants.

2.3. Réaction de terminaison

Cette réaction met en jeu deux macroradicaux en croissance. Dans cette étape les radicaux formés se détruisent en général par paire de divers types de radicaux selon un processus de recombinaison ou de dismutation :

➤ *Par combinaison des deux chaînes en croissance :*



k_{trc} : constante de vitesse de terminaison par combinaison.

➤ *Par dismutation :*



k_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation.

En général, le mode de terminaison dépend de la nature du monomère. Dans le cas du polystyrène la terminaison par recombinaison [32] prédomine tandis que pour le poly (acrylate de méthyle), la dismutation prédomine. Pour d'autres monomères, les deux processus de terminaison coexistent.

La vitesse de terminaison dans le cas d'une interaction bimoléculaire entre les radicaux est définie par la relation :

$$V_t = k_t [M\cdot]^2 \quad (2)$$

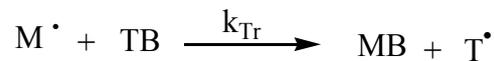
k_t : la constante de vitesse de terminaison globale.

Avec :

$$k_t = k_{trc} + k_{td}$$

2.4. Réaction de transfert de chaîne

Ce type de réaction joue un rôle important pour le contrôle de la masse moléculaire. Dans ce type de réaction, la chaîne matérielle est arrêtée et la chaîne cinétique est transférée sur une autre espèce moléculaire qui amorce une nouvelle chaîne matérielle [23, 24, 27]. Parmi les réactions de transfert, on distingue le transfert de chaîne à l'amorceur, au solvant, au monomère et au polymère.



k_{Tr} : constante de transfert de chaîne.

$$V_{Tr} = k_{Tr} [M \cdot] [TB] \quad (2)$$

Comme nous l'avons signalé auparavant, la décomposition induite de l'amorceur est en fait une réaction de transfert :

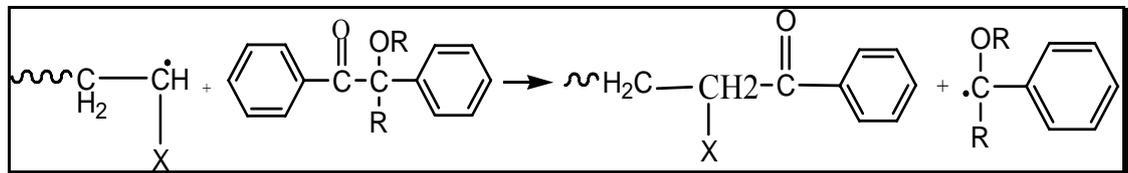


Figure I.6 : Réaction de transfert de chaîne à l'amorceur.

Le monomère peut également donner lieu à une réaction de transfert de chaîne. Le mécanisme n'est pas toujours connu avec précision. On admet en général le mécanisme suivant [14, 23, 24] :

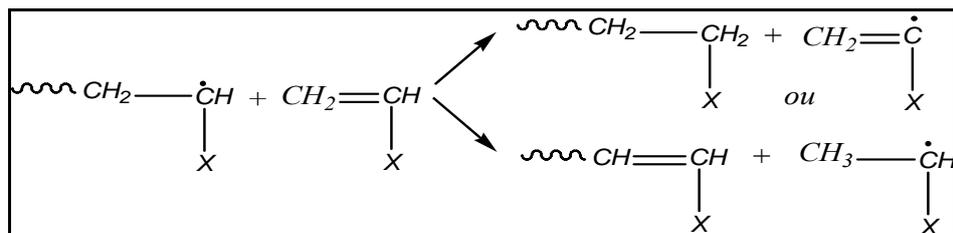
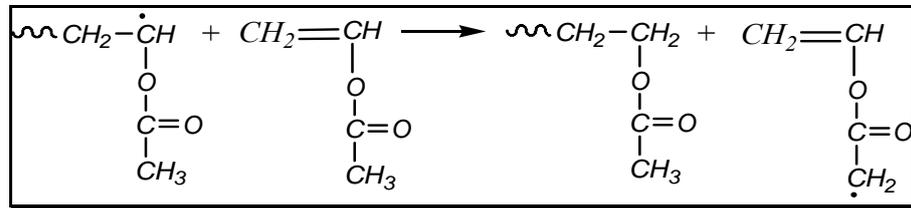
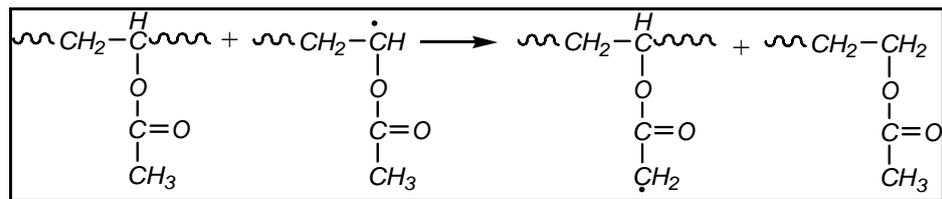


Figure I.7 : Réaction de transfert de chaîne au monomère.

Certains monomères, comme l'acétate de vinyle, donnent lieu à des mécanismes plus spécifiques comme le montre la **figure I.8**.

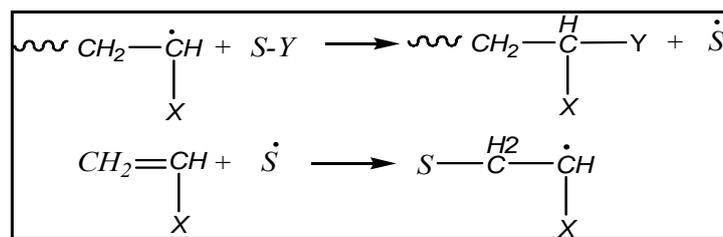
**Figure I.8 :** Réaction de transfert de chaîne de l'acétate e vinyle.

Une réaction de transfert de chaîne se produit également avec le poly (acétate de vinyle) ; dans ce cas, la macromolécule est réactivée et elle intervient à nouveau dans la réaction de polymérisation [23, 24] conduisant à une ramification :

**Figure I.9 :** Réaction de transfert de chaîne du poly (acétate de vinyle).

Cette réaction de transfert au polymère provoque la formation d'un site radicalaire sur la chaîne, et la polymérisation du monomère sur ce site entraîne la formation d'un polymère ramifié.

La réaction de transfert de chaîne au solvant se schématise de la manière suivante :

**Figure I.10 :** Réaction de transfert de chaîne au solvant.

Dans la première étape de ce mécanisme, il y a capture d'un atome Y du solvant par la chaîne en croissance et formation d'un nouveau radical $S\cdot$ suffisamment réactif pour réamorcer dans une seconde étape une nouvelle chaîne de polymère.

2.5. Détermination de la vitesse de la photopolymérisation

Comme la concentration du monomère disparaissant dans l'étape d'amorçage est négligeable par rapport à celle consommée dans la phase de propagation, la vitesse de polymérisations est pratiquement égale à la vitesse de propagation :

$$V_p = k_p [M][\dot{M}] \quad (3)$$

k_p : la constante de vitesse de propagation.

En général, la concentration des radicaux $[M\cdot]$ est difficile à mesurer directement et peut ainsi être déduite en admettant qu'elle reste constante au cours de la réaction de polymérisation ; la vitesse de formation de radicaux qui interviennent dans le processus d'amorçage est égale à la vitesse de disparition des radicaux par terminaison V_t (approximation de l'état stationnaire) [25,32].

$$\frac{[dM]}{dt} = V_a - k_t [\dot{M}]^2 = 0 \quad (4)$$

k_t : la constante de vitesse de terminaison.

V_a : la vitesse d'amorçage.

D'où :

$$[\dot{M}] = \left(\frac{V_a}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

En remplaçant la concentration des macroradicaux par leur valeur, l'expression de la vitesse de polymérisation sera donc :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] V_a^{1/2} \quad (6)$$

Cette expression est générale pour toutes les réactions de polymérisation radicalaire.

La quantité V_a représente la vitesse d'amorçage. Dans le cas d'un amorçage thermique, elle s'exprime par :

$$V_a = 2f \times k_d \times [A] \quad (7)$$

f : facteur de l'efficacité de l'amorceur.

k_d : la constante de vitesse de décomposition.

En cas d'un amorçage photochimique, V_a est reliée directement au rendement quantique Φ_a de formation de radicaux primaires et à l'intensité lumineuse absorbée I_a :

$$V_a = I_a \times \Phi_a \quad (8)$$

L'intensité lumineuse absorbée est liée à l'intensité lumineuse incidente I_0 par l'équation suivante :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-D_A}) \quad (9)$$

Où D_A représente la densité optique du photoamorceur. Selon la loi de **Beer-Lambert**, D_A est définie par la relation :

$$D_A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [A] \quad (10)$$

Dans lequel l représente l'épaisseur de l'échantillon irradié (cm),

$[A]$: la concentration initiale du photoamorceur ($mole.l^{-1}$).

ε_λ : le coefficient d'absorption molaire du photoamorceur à la longueur d'onde λ ($mole^{-1}.l. cm^{-1}$).

En combinant les équations 6, 8, 9, et 10, l'expression de la vitesse de photopolymérisation devient :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_a I_0 \left(1 - 10^{-\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [A]} \right) \right)^{1/2} \quad (11)$$

On constate que la vitesse de la photopolymérisation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière incidente dans le cas d'une terminaison biomoléculaire des chaînes macromoléculaires. Si la terminaison a lieu selon un processus mono moléculaire :

$$V_t = k_t [M \cdot]$$

V_p devient directement proportionnelle à I_0 .

Aux faibles concentrations en photoamorceur, la vitesse de polymérisation varie linéairement avec la concentration du photoamorceur $[A]$ puisque l'entité $(1 - 10^{-D_A})$ est assimilée à D_A pour des densités optiques faibles. Ainsi, la vitesse de polymérisation dans ce cas est exprimée sous la forme :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_a I_0 \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [A] \right)^{1/2} \quad (12)$$

Le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ est une caractéristique du système monomère. Il est indépendant du mode d'amorçage et mesure l'habilité du monomère à produire une réaction radicalaire en chaîne.

Dans les systèmes visqueux et solide, le processus de terminaison entre les radicaux est fortement affecté que la propagation. Ainsi, on remarque que le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ et la vitesse de polymérisation augmente considérablement au cours du processus de polymérisation conduisant à un effet d'autoaccélération [25, 29].

D'autre part, on notera que la réactivité du monomère dépend également du flux lumineux absorbé par l'amorceur :

$$\frac{V_p}{[M]} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\Phi_a I_a \right)^{1/2} \quad (13)$$

2.6. Rendement quantique de la photopolymérisation

La connaissance du rendement quantique est fondamentale en photochimie ; il traduit l'efficacité avec laquelle se produit une réaction photochimique par rapport à l'ensemble des processus de désactivation qui entre en compétition [25, 29, 33]. Dans le cas d'une photopolymérisation, le rendement quantique Φ_p correspond au nombre de doubles liaisons ayant polymérisé après absorption d'un photon :

$$\begin{aligned}\Phi_p &= \frac{\text{Nombre de fonctions polymérisées pendant un temps donné}}{\text{Nombre de photons absorbés pendant le même temps}} \\ &= \frac{V_p}{I_a}\end{aligned}\quad (14)$$

Pour Φ_p , il suffit donc de connaître la vitesse de la photopolymérisation V_p qui peut être déterminée quantitativement par spectroscopie IR ou d'autres techniques d'analyse [25, 29, 33] et I_a par actinométrie différentielle ou par radiométrie [33].

Pour la détermination des paramètres cinétiques, il est souhaitable que l'avancement de la réaction ne dépasse pas un taux de conversion de 10% afin de rester dans les mêmes conditions d'absorption d'une part et que les facteurs cinétiques restent constants, d'autre part [33].

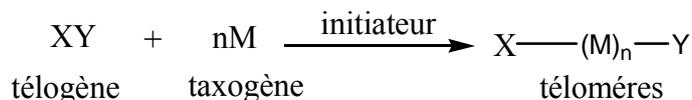
3. La télomérisation radicalaire

3.1. Notions sur la télomérisation

Lors de la polymérisation radicalaire en chaîne, une réaction secondaire nommée *le transfert de chaîne* se produit ; la réaction peut réduire fortement le poids moléculaire du polymère. Ce phénomène est dû à l'arrêt prématuré de la chaîne active croissante par un transfert d'atome d'un composé tel que le monomère, l'initiateur ou le solvant. Essentiellement, le radical est déplacé de la chaîne de polymère en propagation à une autre espèce produisant une macromolécule et un nouveau radical pouvant amorcer une nouvelle chaîne [23, 24, 28, 31].

Le transfert de chaîne est utilisé essentiellement pour contrôler le poids moléculaire et la multidispersion du polymère, en particulier, quand un composé spécial est employé comme agent de transfert de chaîne pendant la polymérisation conduisant à une série de produits à faible poids moléculaire. Ce type de polymérisation en présence d'un agent de transfert est appelé *télomérisation* [31].

Dans les années 40, Handford et Joyce ont défini la télomérisation comme le processus consistant à mettre en réaction dans les conditions de polymérisation une ou plusieurs molécules d'un composé polymérisable appelé Taxogène M et d'une molécule XY appelé télégène pour former des produits appelés télomères de la formule X (M)_nY, où (M)_n est un radical bivalent constitué par union chimique, avec la formation de nouvelles liaisons de carbone, de n molécules du taxogène. L'unité M s'appelant un taxogène, n étant un nombre entier plus grand que l'unité, et Y et X étant les fragments du télégène attachés aux extrémités du taxogène. La réaction est donnée par le mécanisme général suivant [10,13, 27, 36] :



De nos jours, le terme monomère est habituellement utilisé à la place du taxogène, le télégène est désigné généralement sous le nom d'agent de transfert de chaîne et le terme télomère peut être souvent remplacé par le polymère, ou l'oligomère. Il est généralement supposé que les macromolécules, qui incorporent quelques éléments de l'agent de transfert à chaîne dans leur structure, et dont le poids moléculaire inférieur à 5000 Da sont considérés comme des télomères [8,15, 17, 31].

Ainsi, un télomère diffère d'un polymère par son nombre plus réduit de motifs monomères dans la chaîne comportant des extrémités X et Y. Ces télomères fonctionnels jouent le rôle d'intermédiaires réactionnels originaux [8, 10, 15].

Il existe différents moyens d'amorcer une télomérisation radicalaire [27] :

- initiation photochimique ou thermique qui désigne la télomérisation radicalaire
- initiation par catalyse redox qui définit la télomérisation radicalaire par système redox.

3.1.1. La télomérisation radicalaire par système redox

L'utilisation des sels de métaux de transition comme catalyseurs de télomérisation radicalaire, appelée également catalyse redox, [12, 17]. Les sels de fer ou du cuivre comme le chlorure ferrique hydraté ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), [17] et le chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), [12] sont les plus utilisés dans ce procédé de télomérisation pour faciliter et accélérer la décomposition à température ambiante des peroxydes minéraux ou des hydroperoxydes [23]. Le mécanisme de télomérisation par catalyse redox est représenté par le schéma simplifié sur la *figure I.11*.

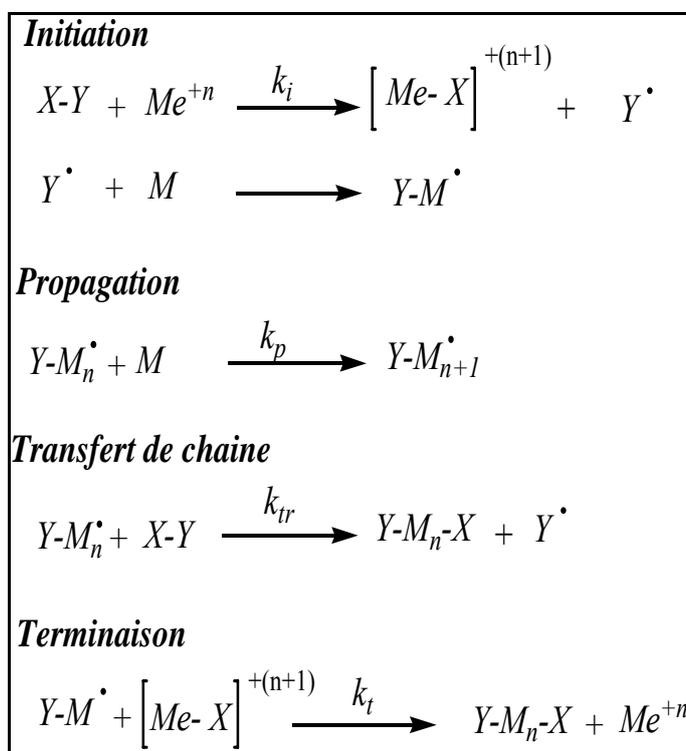


Figure I.11 : Représentation schématique du mécanisme de télomérisation radicalaire par catalyse redox.

3.1.2. La télomérisation radicalaire

La télomérisation peut avoir un caractère radicalaire, la réaction entre le monomère et l'agent de transfert étant amorcée par des radicaux libres résultant d'une décomposition thermique ou photochimique de l'amorceur [35].

Cette voie de préparation d'oligomère est la plus répandue et représentée par le mécanisme radicalaire de la *figure I.12* :

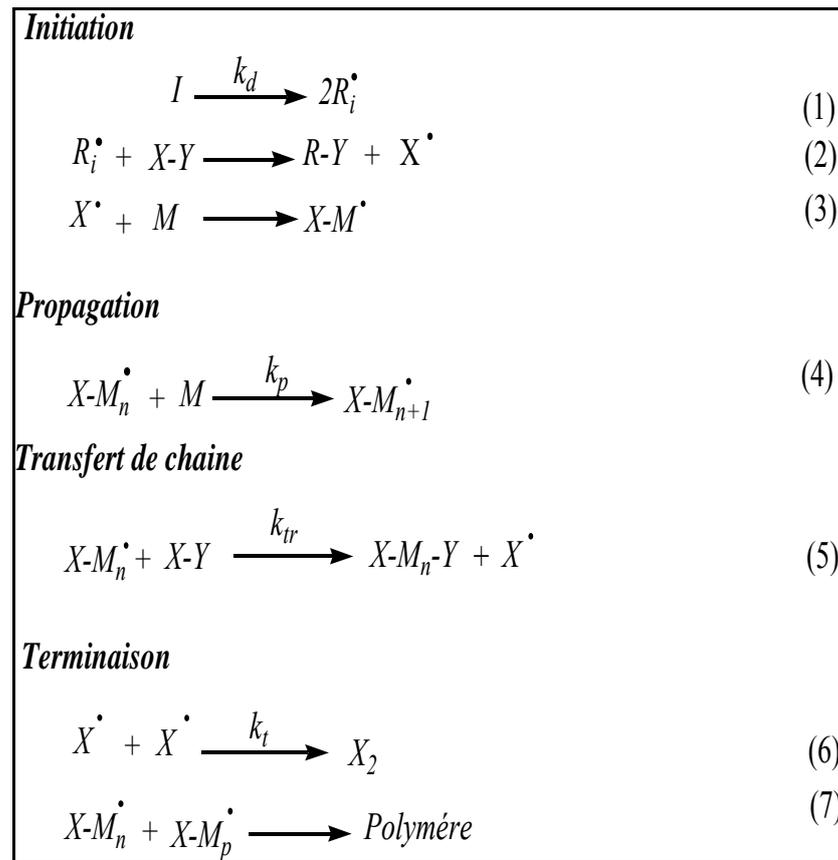


Figure I.12 : Représentation schématique des différentes étapes de télomérisation radicalaire classique

a. par amorçage thermique :

La dissociation homolytique par voie thermique des amorceurs est la méthode la plus couramment utilisée pour créer des radicaux amorceurs de polymérisation ou de télomérisation, [24].

b. par amorçage photochimique :

La télomérisation photochimique ou photoamorcée par des radicaux formés par irradiation ultraviolette ou visible d'un système réactionnel est appelé phototélomérisation. L'énergie absorbée provoque l'excitation d'un composé du système qui réagit avec le second composé, conduisant à la formation de radicaux libre.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur la télomérisation par vois thermique et par catalyse redox tandis que la télomérisation photochimique a été peu étudiée. Cette deuxième voie de télomérisation radicalaire est préférentiellement mise en œuvre car elle permet, contrairement à la télomérisation par catalyse redox, d'obtenir un télomère monofonctionnel très facile à purifier parce qu'il est exempt de sels métalliques.

3.2. Réactions de la phototélomérisation

Les étapes mécanistiques de la télomérisation radicalaire diffèrent peu de la polymérisation radicalaire en chaîne classique (*figure I.1* et la *figure I.12*). Le mécanisme est décrit dans la *figure. I.12* où l'initiation se fait par voie photochimique, ensuite, la croissance de chaîne commence par l'addition de radical de télomère au premier monomère (étape (3) de la *figure.I.12*), puis, le radical propageant peut subir un transfert de chaîne avec le télomère, produisant le premier télomère (étape (5) de la *figure.I.12*), on peut ajouter plus de molécule de monomère dans le télomère avant que le transfert de chaîne ne se produise (étape (4) de la *figure.I.12*).

En conclusion, le transfert de chaîne en croissance devrait avoir des taux de réaction qui diffèrent d'un ou deux ordres de grandeur moins (par exemple si $V_p \gg V_{tr}$ seulement les polymères sont formés, et si $V_p \ll V_{tr}$ seulement les télomères sont formés) [31], où V_p désigne la vitesse de propagation et V_{tr} est la vitesse de transfert.

3.3. Les agents de transferts

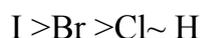
Beaucoup de composés peuvent être employés comme télogène ; les plus utilisés sont les halogénures et les mercaptans d'alkyles. Tous ont deux caractéristiques particulières :

- ❖ La capacité de réagir comme agent de transfert pendant la télomérisation
- ❖ la possibilité de fournir des extrémités fonctionnalisées.

En télomérisation, l'efficacité des télogènes vis à vis de la réaction de transfert est gouvernée par deux facteurs principaux :

- Le type d'atome transféré.
- L'effet des autres substituants du télogène sur la stabilisation du radical télogène résultant.

Pour l'atome transféré, l'échelle de réactivité est la suivante :



Cependant, des inversions de réactivité peuvent avoir lieu particulièrement entre H et Cl et entre H et Br. Seul un atome de chlore peut être transféré lorsqu'on utilise CCl_4 , $CCl_3CNCICN$, $CIBr_3C$ comme agent de télogène.

Généralement, les télomères bi-fonctionnels et monofonctionnels s'appellent respectivement téléchiliques et semitéléchiliques, [31, 38].

Les principaux types de réactions de transfert avec les agents de télogène les plus connus sont les suivants :

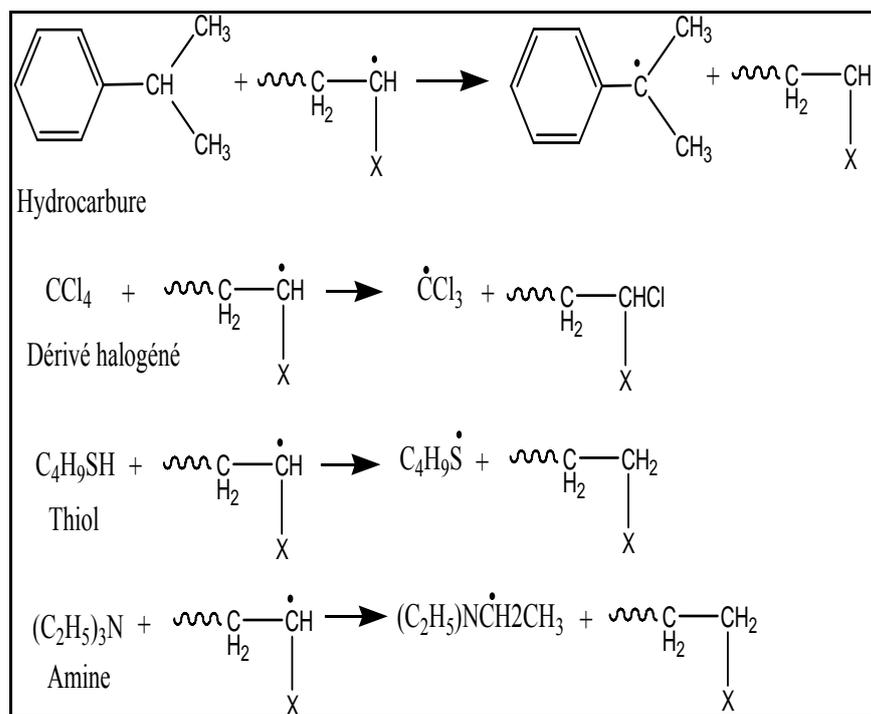


Figure 1.13 : Réactions de transfert de chaîne les plus connues.

3.4. Cinétique de la télomérisation radicalaire

La cinétique d'une réaction de télomérisation est extrêmement compliquée. Beaucoup d'études ont été réalisées pendant les vingt dernières années. La complexité des équations du taux de télomérisation vient du grand nombre de constantes qui doivent être incluses, [35, 39].

Elle diffère de la polymérisation normale où les coefficients généralisés du taux de transformation reflètent la réactivité des chaînes radicales croissantes, tandis que dans la télomérisation la tendance est plutôt pour mesurer le rapport de la constante de taux de conversion plutôt que leurs valeurs absolues. Selon l'équation de Mayo mentionné ci-dessous, est assurément utilisé dans la télomérisation pour déterminer la constante de la chaîne transférée et le rapport typique d'un couple de monomère et de télogène donné [40].

$$\frac{1}{Dp_n} = \frac{V_t}{V_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (15)$$

En présence du télogène l'équation devient :

$$\frac{1}{Dp_n} = \frac{V_t}{V_p} + C_M + C_T \frac{[T_A]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (16)$$

Dans laquelle $[T_A]$, $[S]$, $[I]$ et $[M]$ sont les concentrations de l'agent de transfert, du solvant, de l'initiateur et du monomère et V_p , V_t sont les vitesses de propagation et de terminaison, respectivement.

La constante de transfert du télégène est définie par le rapport suivant :

$$C_T = \frac{K'_{tr,T}}{K_p} \quad (17)$$

Quant à la définition de C_S , C_I et C_M sont les constantes de transfert au solvant, à l'initiateur et au monomère. Ces constantes leur faibles valeurs peuvent être négligées par rapport au télégène, l'équation (16) peut être simplifiée à :

$$\frac{1}{Dp_n} = \frac{1}{(DP_n)_0} + C_T \frac{[T_A]}{[M]} \quad (18)$$

La constante du télégène C_T d'un système de télomérisation donné peut être obtenue par la représentation graphique de la courbe $1/Dp_n$ en fonction du rapport molaire de la concentration du télégène à celle du monomère au début de la réaction pour une série de télomérisation. La pente de la partie linéaire de la courbe donnera directement le C_T désirée, ceci doit être appliquée au début de la réaction quand la conversion de monomère est faible, (en-dessous de 10%).

O'Brien et coll ont proposé une autre méthode pour le calcul de la constante de transfert de chaîne C_T dans laquelle la concentration du télégène est directement reliée au degré d'avancement de la réaction.

D'après la définition du D_{P_n} et en considérant que la réaction de terminaison est produite seulement par le transfert au télégène, l'équation d'O'Brien est définie par [31]:

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{dM/dt}{dT_A/dt} = \frac{k_p \cdot [M] \cdot [P_n^\bullet]}{k_{tr} \cdot [T] \cdot [P_n^\bullet]} \quad (19)$$

La définition de C_T (équation 17) et le réarrangement de l'équation 19 nous donne :

$$\ln \frac{[T_A]_0}{[T_A]} = C_T \ln \frac{[M]_0}{[M]} \quad (20)$$

Ici, C_T est obtenu en traçant les logarithmes de la consommation de télogène en fonction de la consommation du monomère pendant une expérience de télomérisation simple [56]. Il faut considérée également que dans l'équation de Mayo, la constante de transfert de chaîne est considérée comme indépendante du degré de polymérisation, mais pour de nombreux télogène le degré de polymérisation influe sur la valeur de la constante de transfert à chaîne comme cela a été montré dans beaucoup d'études [42,43]. Plusieurs équations de transfert de chaînes doivent être utilisées pour expliquer les différences imposées par le degré de polymérisation variable [43,44].

3.4. Télomères, propriétés et applications

Les télomères sont des produits de synthèse organiques résultant d'une réaction de télomérisation dans laquelle un composé organique insaturé M appelé "taxogène" réagit en présence d'initiateurs thermique ou photochimique avec un autre composé XY appelé "télogène" pour conduire à la formation d'une séquence de n maillons bivalents M, et la division du télogène XY en deux parties qui viennent s'accrocher aux extrémités de la séquence pour donner un produit de formule générale : X-(M)_n-Y appelé télomère. Celui-ci peut, à son tour, servir d'agent télogène pour un autre taxogène M'.

Les degrés de polymérisation des télomères obtenus sont faibles, en général inférieur à 100, et maîtrisables, les deux caractéristiques principales des télomères sont :

- Les masses molaires moyennes sont faibles $1 < n < 100$ et très souvent $n < 10$.

- Les extrémités de chaînes **X** et **Y** sont chimiquement réactives, c'est à dire peuvent être utilisées ensuite pour accéder à des polymères ou à des copolymères.

Ceci nous permet de placer sur les extrémités de chaîne divers groupements qui sont utiles sur un plan applicatif [45].

Aussi si X et Y ne sont pas fonctionnels chimiquement on obtient des télomères non fonctionnels utilisables comme huiles ou lubrifiants (particulièrement dans le cas des composés fluorés) [46, 47].

Si X est non fonctionnel et Y est fonctionnel, on entend ici des groupes acides, alcools ou amines, on obtient des télomères monofonctionnels [46, 48, 49] utilisables pour créer des macro-monomères ou des greffons pour des polymères fonctionnels (accès aux polymères greffés) [50].

Si X et Y sont fonctionnels, on obtient des télomères téléchéliques utilisables en polycondensation [51].

Il faut cependant noter que l'on peut introduire pour les monomères ou les comonomères des fonctions réactives susceptible d'accéder à des télomères plurifonctionnels réticulables soit directement, soit après transformation chimique [52, 53]

On a donc une très grande variété de produits qui sont accessibles grâce à ce procédé de télomérisation qui est un type particulier de polymérisation et qui peut servir à la préparation de polymères à architecture contrôlée.

4. Conclusion

Le contrôle de la télomérisation est probablement l'un des dispositifs les plus importants de cette technique de polymérisation. En fait, le degré de la polymérisation (et donc le poids moléculaire du télomère) peut être contrôlé en ajustant le rapport des concentrations initiales du télomère et du monomère [54]. Pour tirer profit de cela, on doit savoir le comportement cinétique d'un couple donné de télomère / monomère et en particulier de leur constante de transfert de chaîne C_T . Peu d'études cinétiques sur la télomérisation ont été rapportées, la plupart du temps

par l'équipe du professeur Boutevin [16]. Ils ont étudié le comportement de divers télogènes et leurs influences sur la télomérisation de quelques acrylates et méthacrylates qui a une relation avec le thème traité dans ce mémoire en utilisant un autre monomère, l'acétate de vinyle.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Les télomères ont été obtenus par une réaction de télomérisation photochimique d'un monomère vinylique en présence de différents agents de transfert. La formulation du système étudié comprend quatre constituants : un monomère insaturé, un solvant, un agent de transfert, et un photoamorceur. Ce dernier génère des espèces réactives (radicaux libres) sous l'action du rayonnement ultraviolet (UV).

La télomérisation de l'acétate de vinyle a été étudiée par différents auteurs [15, 19, 27, 58]. Mais ces études portent essentiellement sur l'obtention de polymère à bas poids moléculaire (degré de polymérisation égal à 1, 2, 3 et 5) dans une réaction radicalaire amorcée par catalyse redox ou thermique.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la préparation de télomère de l'acétate de vinyle par voie photochimique. Nous avons étudié de façon systématique l'influence de différents paramètres de la réaction à savoir : le rapport R_0 de la concentration du taxogène à celle du télogène ; le rapport de la concentration du photoamorceur à celle du taxogène avec deux agents de transfert, le tétra chlorure de carbone et l'éthanol thiol.

Dans cette partie, nous allons examiner les différents composés employés ainsi que les techniques de mesure. Donc, UV-visible pour l'enregistrement du spectre d'absorption dans le cas du photoamorceur, la spectroscopie infrarouge FT-IR pour suivre les différentes fonctions des télomères obtenus, la méthode gravimétrique pour l'évaluation du taux de conversion du monomère et la spectroscopie RMN du proton pour l'évaluation du nombre des unités monomères dans les télomères formés.

1. Produits utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des polymères et des télomères sont :

1.1. Monomères

L'acétate de vinyle (*AV*), stabilisé par l'hydroquinone, commercialisé par la société « *ALDRICH* » à 99% de pureté, se présente sous la forme d'un liquide incolore.

La formule chimique de ce monomère est illustrée dans *la figure II.1*

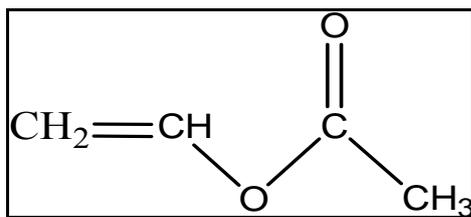


Figure II.1: Structure Chimique de l'Acétate de Vinyle (AV).

1.2. Photoamorceurs

Dans la plupart des formulations étudiées, nous avons utilisé l'oxyde de 2, 4, 6 triméthylebenzoyl diphenyle phosphine (TPO) qui présente une bande d'absorption dans l'UV-visible située vers (350 nm-420 nm) avec un maximum à 379 nm (*figure II-3*). La réaction photochimique pour la production des radicaux amorceurs pour les divers amorceurs repose essentiellement sur une coupure homolytique de **type Norrish I** de la liaison covalente carbonyle-carbone [29]. Sa formule chimique est représentée ci-après (*figure II-2*).

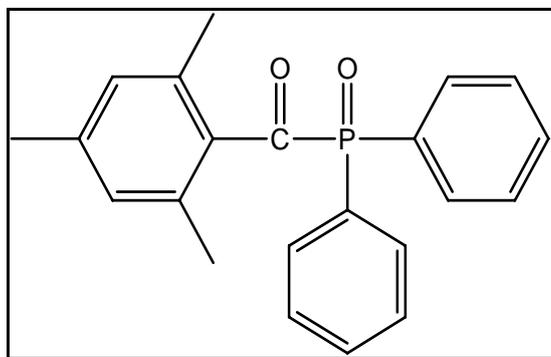


Figure II. 2: Structure chimique du Photoamorceur.

Le spectre d'absorption UV-visible du photoamorceur a été réalisé dans le chloroforme et illustré sur la *figure II-3*

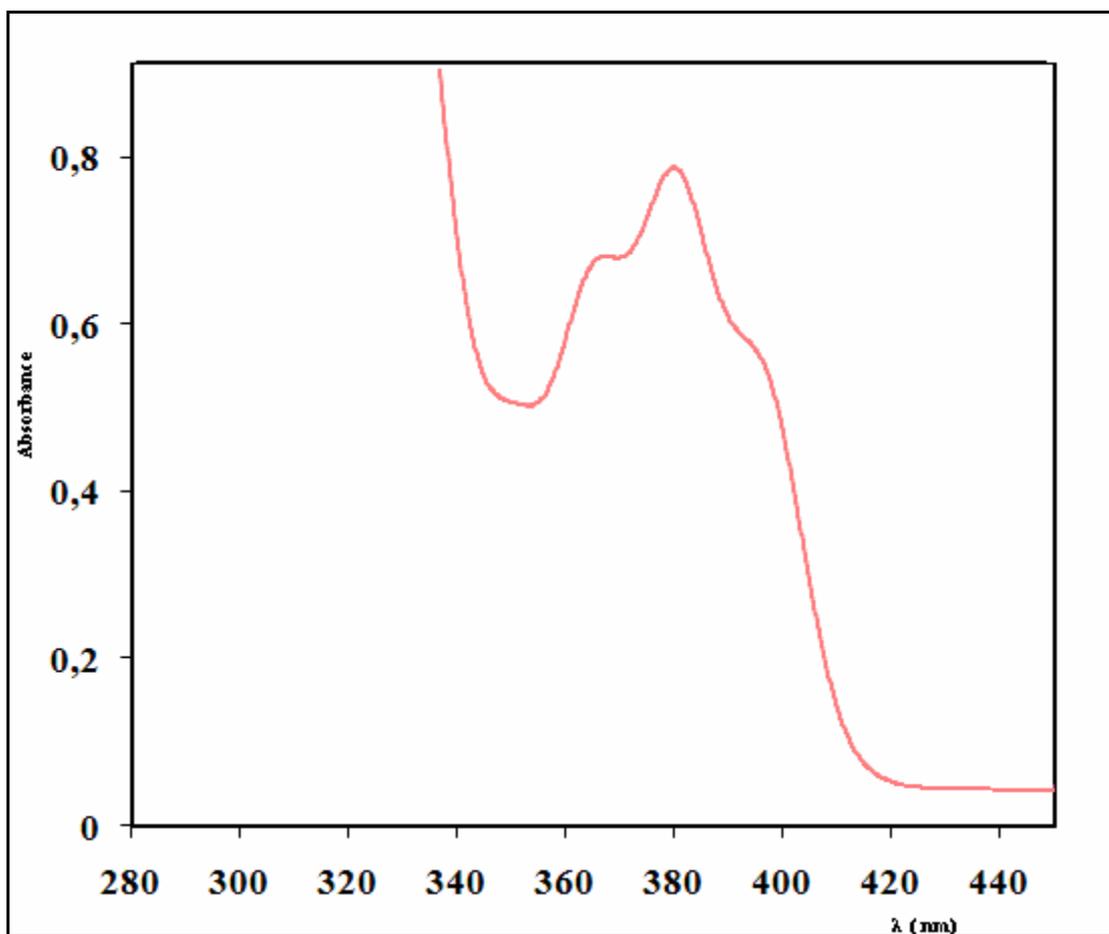


Figure II.3 : Spectre UV-visible de la TPO dans le chloroforme à concentration faible (10^{-3} mole.l⁻¹).

1.3. Agents de transfert

Les agents de transfert sont des composés qui ont une liaison fragile, ils sont également nommés comme des régulateurs de chaînes. Les agents de transfert utilisés dans notre étude sont :

- Un halogénure : Tétrachlorure de carbone CCl₄ (*Riedel de Haën*, 99%) ;
- Un mercaptan : Ethanol thiol HO-CH₂-CH₂-SH ;

1.4. Solvants

Les solvants utilisés sont l'acétonitrile (*Riedel-de Haën*, 99.5%), Le chloroforme (*Riedel-de Haën*, 99.5%) et l'acétone (*PROLABO*, 99.5%).

1.5. Préparation des échantillons

Dans un erlenmeyer enveloppé de papier aluminium et bien fermé pour éviter les réactions avec la lumière diffusée du visible, on introduit 5g ($5 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acétate de vinyle, 10 ml ($2 \cdot 10^{-1}$ mole) d'acétonitrile et 0.348g (10^{-3} mole) de photoamorceur (*TPO*) et le télogène avec des rapports R_0 variables. Avant chaque irradiation, on introduit une quantité du mélange préparé initialement prélevé à l'aide d'une pipette pasteur dans un tube à essai en verre pyrex à une hauteur bien déterminé de telle façon que toute la solution soit soumise au champ d'irradiation. Avant l'irradiation on fait passer un courant d'azote pendant 10 à 15min dans le mélange pour dégager l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel, ensuite on ferme le tube et on le soumet à l'irradiation.

1.6. Technique d'irradiation

Les échantillons ont été exposés aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression de type (*PHILIPS HPK 125W*) placée à une distance de 3cm. Cette source lumineuse émet les raies d'émission qui recouvrent un domaine de longueurs d'onde situé entre 248 nm et 578nm (*figure II. 4*). Les tubes de verre pyrex laissent passer les radiations de longueur d'onde supérieures à 290 nm. Afin de suivre la cinétique de la réaction de phototélomérisation, les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie FT-IR et par gravimétrie après chaque temps d'exposition aux rayonnements UV et également par RMN du proton pour évaluer le degré de polymérisation.

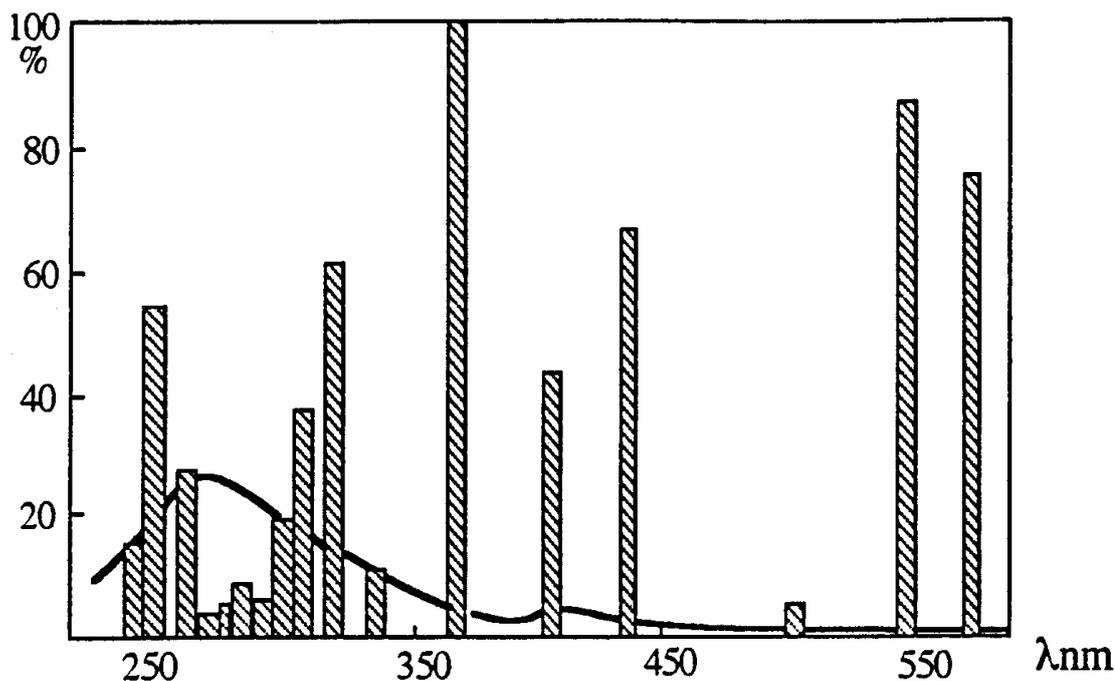


Figure II. 4 : Répartition spectrale de la lampe HPK 125.

2. Dispositif d'irradiation

Le dispositif expérimental d'irradiation est représenté sur la *figure II.5*. Pour éliminer l'effet de la température de réaction et éviter la surchauffe du système d'irradiation, la lampe à vapeur de mercure est placée dans une enveloppe en quartz dans laquelle circule en continu l'eau de refroidissement du robinet. Le tout est recouvert d'un cylindre en laiton avec une fente pour la protection de l'utilisateur. L'alimentation de cette lampe est réalisée au moyen d'un stabilisateur de courant de tension **220 volts**. Le support de l'échantillon à irradier est fixé à différentes distances de la source d'irradiation. Pour chaque distance, l'intensité lumineuse a été déterminée.

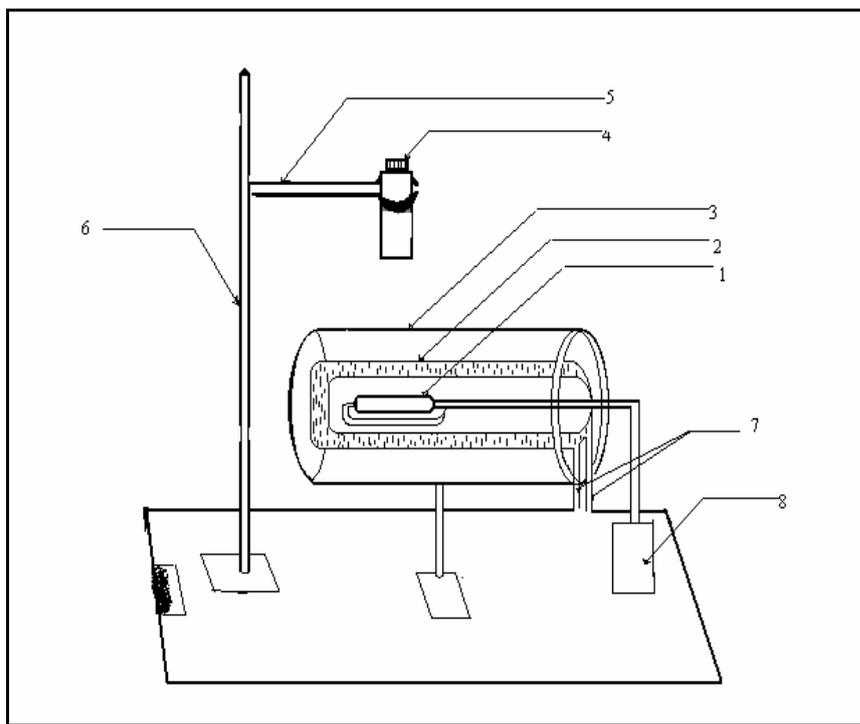


Figure II. 5 : Dispositif d'irradiation utilisé pour les réactions de photopolymérisation

- 1 : Lampe à vapeur de mercure.
- 2 : Fente.
- 3 : Cylindre de protection en laiton.
- 4 : Cellule d'irradiation.
- 5 : pince.
- 6 : support.
- 7 : Entrée et sortie de l'eau de refroidissement.
- 8 : Alimentation.

3. Méthode de détermination de l'intensité lumineuse

L'intensité du rayonnement incident I_0 est mesurée expérimentalement par actinométrie au ferrioxalate de potassium $K_3 [Fe (C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, en déterminant au préalable le flux photonique incident P_0 :

$$I_0 = \frac{P_0 \cdot l}{V \cdot N_A} \quad (\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

Où :

N_A est le nombre d'Avogadro, l représente le trajet optique et V le volume irradié.

Cette méthode est basée sur l'exposition de l'actinomètre aux radiations UV pendant un certain temps conduisant à la réduction photochimique des ions ferriques en ions ferreux selon la réaction suivante :



La quantité d'ions ferreux formés est déterminée par spectrophotométrie visible en mesurant l'absorption à 510 nm du complexe formé par ces ions avec la phénanthroline-1,10.

Ainsi, le flux photonique incident P_0 peut être calculé en utilisant la relation [28] :

$$P_0 = \frac{\Delta n_{Act}}{\Phi_{Act} \cdot t} = \frac{N_A \cdot \Delta D_{510} \cdot V_3 \cdot V_1}{10^3 \cdot l \cdot \varepsilon_{510} \cdot \Phi_{Act}} \quad (\text{photon } s^{-1}) \quad (2)$$

Avec :

- N_A : Nombre d'Avogadro.
- l : épaisseur de la cuve d'irradiation (cm).
- ε_{510} : coefficient d'extinction molaire du complexe formé à 510 nm entre les ions ferreux et la phénanthroline 1.10 ($\varepsilon_{510} = 11100 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- Φ_{Act} : le rendement quantique du ferrioxalate de potassium ($\Phi_{Act} = 1.1$).
- t : le temps d'irradiation de la solution du ferrioxalate de potassium (sec).
- V_1 : le volume de la solution actinométrique irradiée (cm^3).
- V_2 : le volume prélevé de la solution actinométrique irradiée. dans notre étude, nous avons pris $V_1 = V_2$.
- V_3 : le volume de la solution contenant le complexe (cm^3).
- ΔD_{510} : différence entre la densité optique à 510 nm de la solution actinométrique irradiée et de la solution témoin non irradiée.

La combinaison des relations (1) et (2) permet de calculer l'intensité d'irradiation I_0 ; à 3cm de la source lumineuse, $I_0 = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

6. Méthode de mesure et d'analyse

Les produits obtenus sont analysés par différente méthode d'analyse,

6.1. Gravimétrie

Le taux de conversion et le rendement de la réaction de photo-polymérisation et de la photo télomérisation sont évalués au cours de la polymérisation par l'augmentation du poids du télomère ou bien du polymère :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%$$

Où m_0 et m représentent le poids du monomère initial dans la réaction et le poids du monomère restant, respectivement.

6.2. Spectroscopie IR

Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre FT-IR de marque (*JASCO FT/IR-4100*). Cette technique s'avère plus précise et plus fiable que les autres méthodes d'analyse. Elle est facile à mettre en œuvre et s'applique à tout monomère qui présente une absorption caractéristique dans le domaine spectral infrarouge [28].

6.3. Spectroscopie UV -Visible

Le spectromètre UV visible (*SHAMADZU 10600 PC*) a été utilisé pour l'enregistrement du spectre UV visible du photoamorceur utilisés pour déterminer le domaine d'activité par rapport au spectre d'émission de la source d'irradiation. Le spectre est enregistré dans le chloroforme à une concentration faible ($10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$) dans une cellule de 1cm de trajet optique.

Par ailleurs, le spectrophotomètre UV visible (*PERKIN-ELMER, Lambda I*) a été utilisé pour mesurer la densité optique à *510 nm* du complexe formé lors de la détermination des intensités incidentes de la source d'irradiation d'une part, et de la lumière absorbée par la formulation étudiée, d'autre part.

6.4. RMN ¹H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été réalisés au laboratoire de phytochimie de l'Université Mentouri de Constantine sur un spectromètre à transformée de Fourier *BRUKER AVANCE* (250MHz pour le proton).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence. Les constantes de couplage *J* sont exprimées en Hertz (Hz). Le chloroforme deutéré est le solvant utilisé pour enregistrer les spectres RMN des produits synthétisés.

Dans ce chapitre, nous avons défini les conditions expérimentales et les techniques d'analyse utilisées pour cette étude. De plus, les réactifs qui serviront ensuite à la synthèse des polymères et des télomères, et plus particulièrement les télomères de l'acétate de vinyle, ont été décrits.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA PHOTOTELOMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE

1. Introduction

Dans le cadre des processus de télomérisation définis précédemment au chapitre I, il est possible de préparer des produits ayant des structures et des caractéristiques très différentes, dépendant du taxogène du télogène utilisés et du processus de télomérisation.

Parmi les travaux cités dans la littérature, on trouve ceux rapportés par HERMANN et HAEHNEL ; ces derniers ont réussi à préparer les premiers polymères d'acétate de vinyle en 1924. Depuis, de très nombreux travaux ont été consacrés à ce monomère [15, 27, 59, 60]. L'intérêt qu'il suscite est largement motivé par les multiples applications des poly (acétate de vinyle) et surtout des alcools polyvinyliques qui en dérivent. Donc, les auteurs se sont intéressés à la copolymérisation d'acétate de vinyle, ainsi qu'à sa télomérisation par catalyse rédox ou par initiation thermique [27].

De nombreux télomères ont été synthétisés jusqu'à présent, mais peu ont été produits à partir des esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle par voie photochimique [27].

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à étudier la photopolymérisation de l'acétate de vinyle afin de déterminer les conditions optimales pour la phototélomérisation de l'acétate de vinyle.

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse des télomères à partir de l'acétate de vinyle par voie photochimique. Ainsi, nous avons étudié la cinétique de cette réaction en présence de deux agents de transfert et l'effet des différents paramètres sur la phototélomérisation de l'acétate de vinyle.

2. la photopolymérisation de l'acétate de vinyle

La télomérisation photoamorcée du monomère acétate de vinyle est peu étudiée, il nous a donc semblé intéressant d'apporter notre contribution à l'étude cinétique par ce procédé de synthèse et d'identifier les produits obtenus ainsi que l'influence des principaux facteurs sur la réaction de phototélomérisation de l'acétate de vinyle.

La réaction de photopolymérisation du mélange est effectuée dans des tubes en verre pyrex. Le mélange réactionnel est dégazé au préalable par un barbotage d'un courant d'azote pour chasser l'oxygène dissous avant chaque irradiation.

2.1. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT-IR du Poly (acétate de vinyle)

Le spectre de transmission infrarouge du Poly (acétate de vinyle), pris comme référence, présente les bandes caractéristiques suivantes (*figure III.1*) :

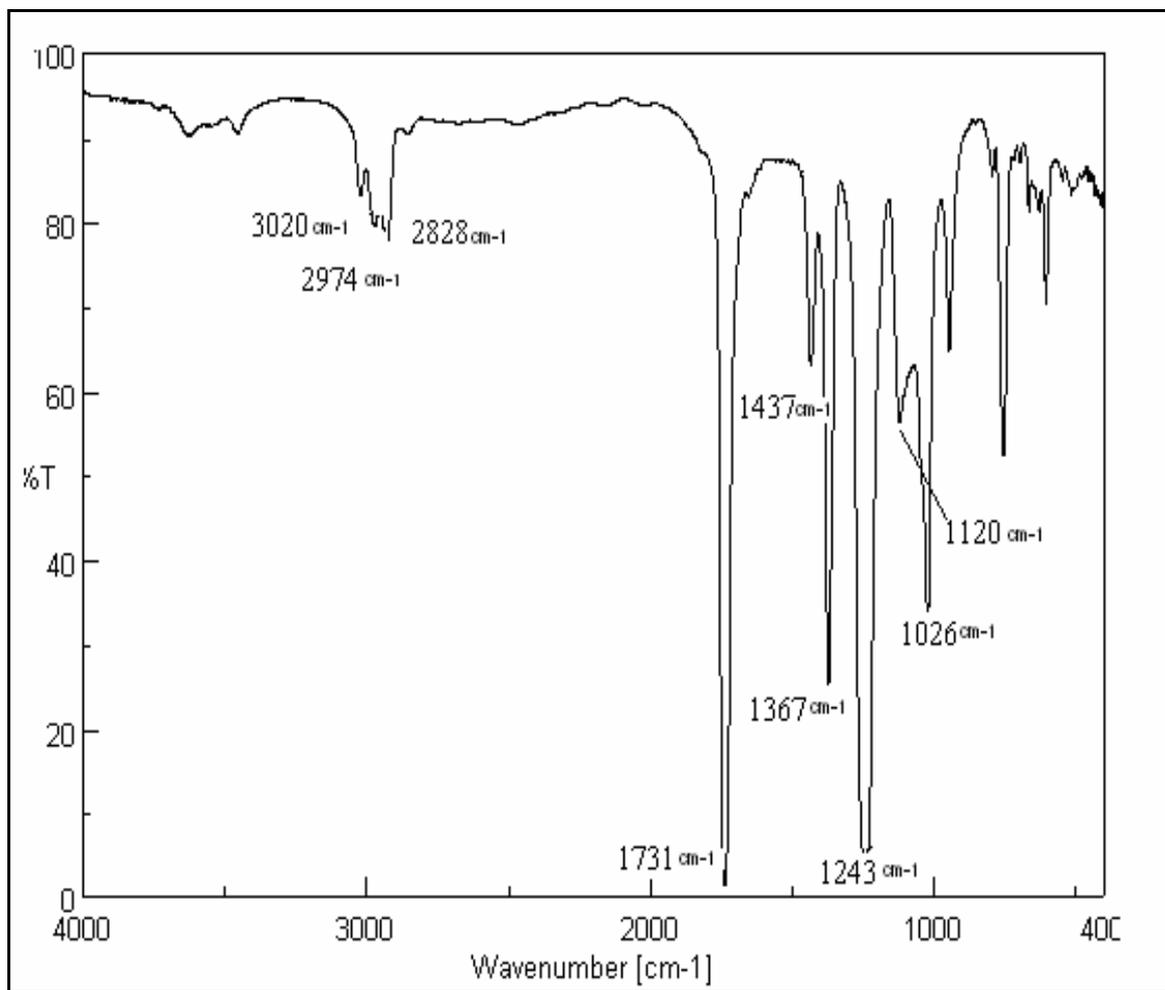
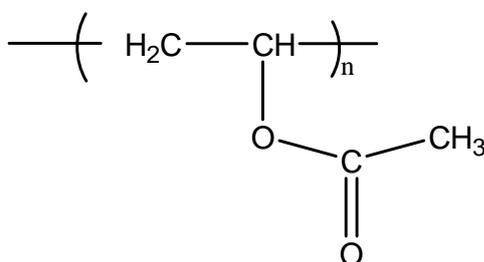


Figure III. 1 : spectre infrarouge du Poly (Acétate de vinyle).

- l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la vibration de valence de la fonction acétate C=O, situé à 1731 cm^{-1} .

- Une bande d'absorption asymétrique située à 1243 cm^{-1} , caractéristiques de la liaison C-O-C.
- La bande d'absorption de vibration de valence de CH_2 située à 2828 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorption de vibration de valence de CH_3CO sont situées à 2900 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} .
- La bande d'absorption de déformation de CH_3CO est située à 1367 cm^{-1} .
- une bande d'absorption symétrique à 1016 cm^{-1} attribuée à la liaison acétate C-O-C.
- Une bande à 3024 cm^{-1} est attribuée au CH du noyau aromatique du radical amorceur.

Donc on peut constater que la structure du produit obtenu d'après les composés de départ et les résultats de l'analyse par spectrométrie FT-IR a la forme suivante :



2.2. Détermination de la vitesse de la photopolymérisation

La vitesse de la photopolymérisation de l'acétate de vinyle est suivie quantitativement afin de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction ; elle est déterminée à partir de la tangente de la partie linéaire d'une courbe étalée obtenue point par point.

La cinétique de la réaction de la photopolymérisation de l'acétate de vinyle a été suivie par la mesure du taux de conversion, après chaque temps d'exposition au rayonnement ultra - violet.

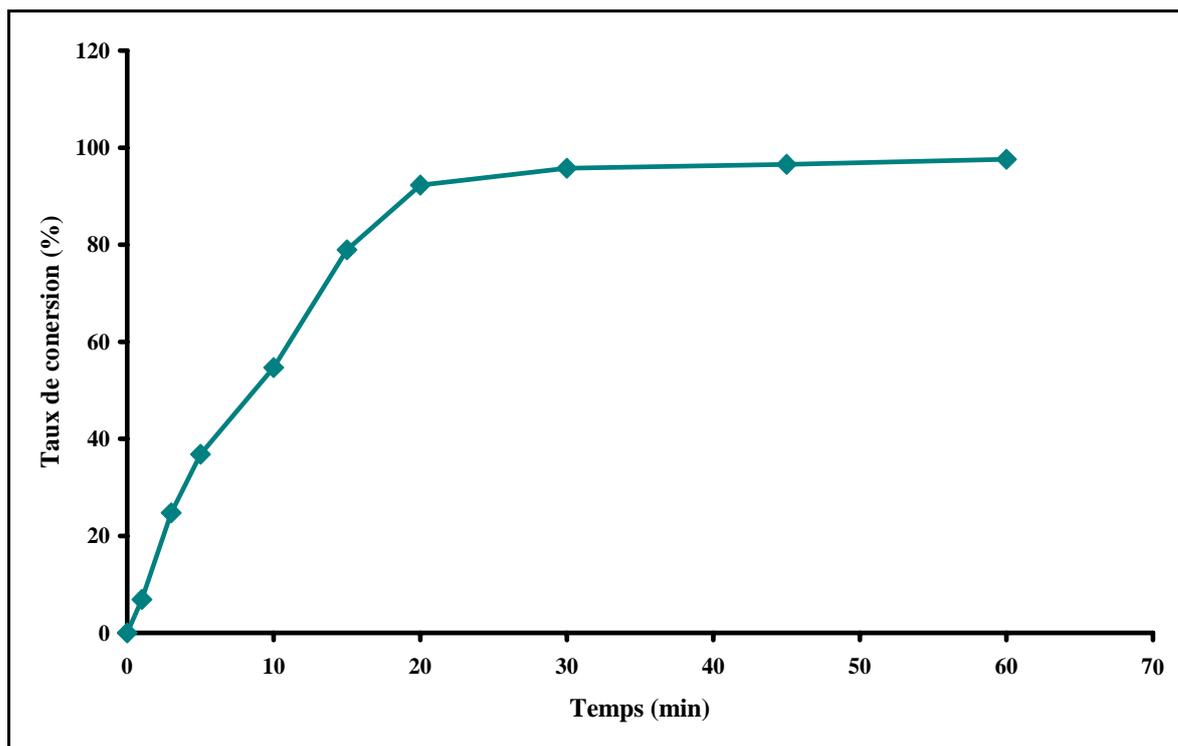


Figure III.2 : cinétique de la photopolymérisation de l'acétate de vinyle.

Sur cette figure, on observe que la photopolymérisation se développe rapidement dans le milieu réactionnel sans période d'inhibition, résultant du traitement par dégazage à l'azote des solutions à irradier. On distingue clairement que les taux de conversion de la photopolymérisation augmentent régulièrement avec le temps d'exposition au rayonnement UV. Ce taux de conversion de la photopolymérisation est de l'ordre de 36% après 5min d'irradiation et atteint 97% après 20 min d'exposition comme cela est illustré sur la courbe cinétique (*figure III.2*).

La vitesse de la photopolymérisation de l'acétate de vinyle calculé à partir de la partie linéaire de cette courbe est de 4.2×10^{-2} mol/l.min.

3. La phototélomérisation de l'acétate de vinyle

3.1. En présence du tétrachlorure de carbone

La télomérisation de l'acétate de vinyle en présence du tétrachlorure de carbone a fait l'objet de nombreux travaux [61], mais peu d'études ont été réalisées

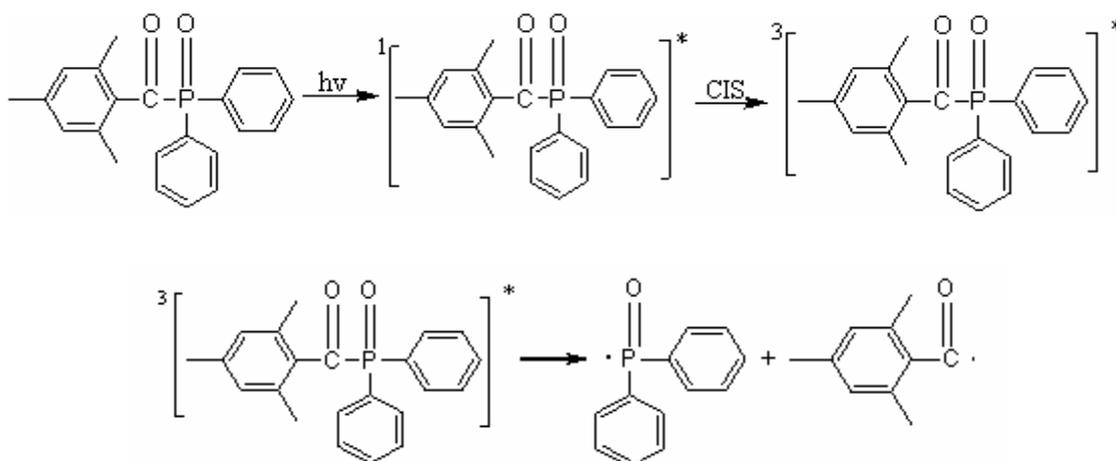
par voie photochimique. Nous avons préparé des télomères à base d'acétate de vinyle en présence de tétrachlorure de carbone comme agent télogène. La réaction a été suivie par spectroscopie infrarouge et par RMN du proton pour déterminer les structures et les mécanismes proposés.

La phototélomérisation de l'acétate de vinyle est amorcée par les radicaux primaires formés par la rupture homolytique des molécules du photoamorceur l'oxyde de 2, 4, 6 triméthylbenzoyl diphenyle phosphine (*TPO*), qui réagit sur les molécules de CCl_4 en donnant les radicaux trichloro qui amorce la télomérisation. Le photoamorceur est excité par absorption dans le proche UV ($350 \text{ nm} - 420 \text{ nm}$) à un état singulet, dont la durée de vie est courte ($\sim 10^{-9} \text{ s}$), puis il se transforme rapidement en un état triplet par conversion inter système (*CIS*). Ensuite la rupture homolytique de CCl_4 au contact du radical benzoyl donne le radical $\cdot\text{CCl}_3$ qui s'additionnent sur l'acétate de vinyle et amorce la réaction de télomérisation.

3.1.1 Mécanisme réactionnel proposé

Le mécanisme proposé pour la phototélomérisation de l'acétate de vinyle amorcé par l'oxyde de 2, 4, 6 triméthylbenzoyl diphenyle phosphine et en présence de tétrachlorure de carbone comme télogène sans tenir compte des réactions secondaires de transfert au photoamorceur au monomère et au solvant peut être décrit comme suit :

Photoamorçage:



3.1.2 Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie IR :

La spectroscopie FT-IR a été utilisée pour caractériser les groupements fonctionnels fixés sur les extrémités des taxogènes et pour suivre l'avancement de la réaction de phototélomérisation.

Le spectre de transmission infrarouge du télomère d'acétate de vinyle en présence de tétrachlorure de carbone CCl_4 comme agent de transfert après 20 min d'irradiation montre les bandes d'absorptions suivantes (*figure III.3*):

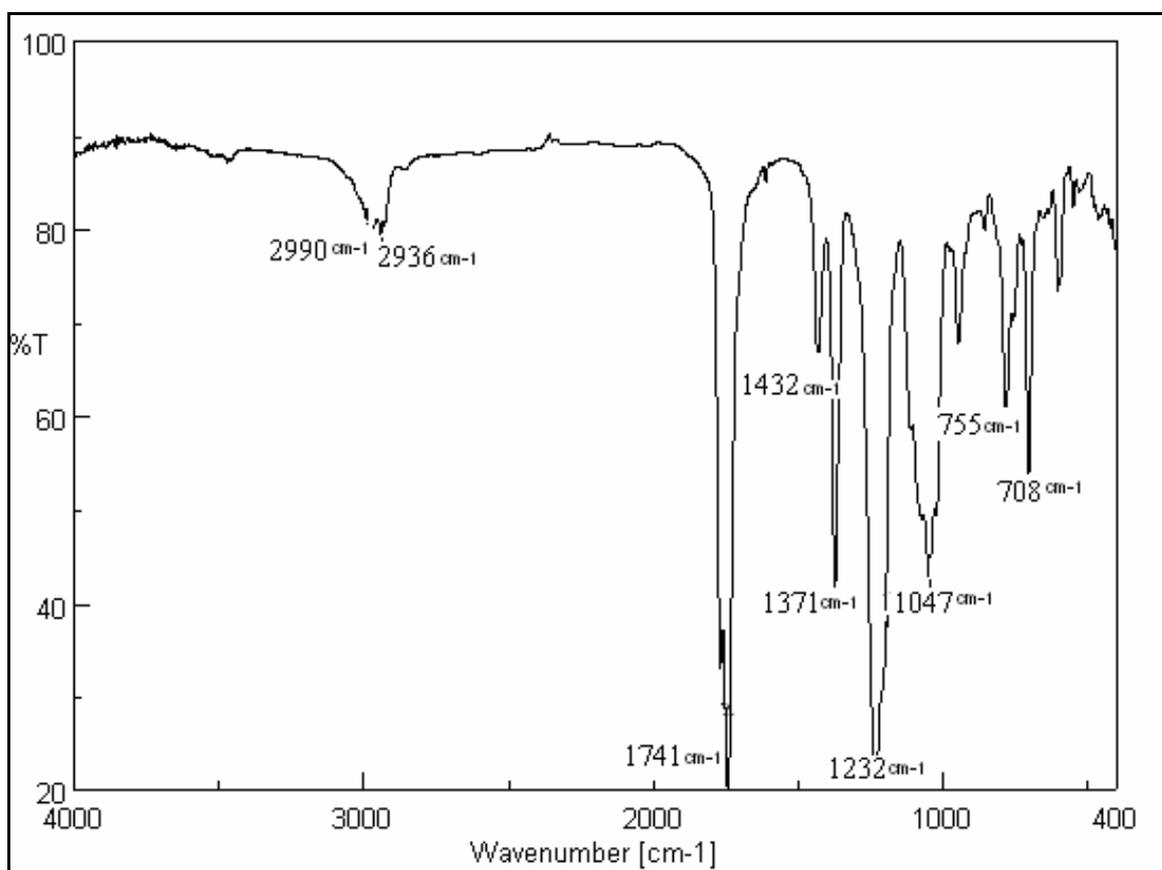


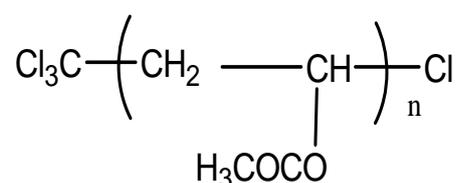
Figure III.3 : spectre infrarouge du télomère d'acétate de vinyle en présence de tétra chlorure de carbone pour $R_0 = 3$ après 20 min d'irradiation.

- Une bande d'absorption de forte intensité située à 1741 cm^{-1} , caractéristique de la fonction acétate C=O.
- Une bande d'absorption asymétrique située à 1232 cm^{-1} , caractéristique de la liaison acétate C-O-C.

- L'apparition du groupement fonctionnel à l'extrémité du télomère C - Cl₃ situé entre 700-800 cm⁻¹
- Une bande d'absorption symétrique située à 1047 cm⁻¹ du groupement fonctionnel C-O-C-Cl

Il faut signaler que la bande d'absorption du groupement carbonyle de l'acétate croît continuellement au cours d'irradiation, et se sature après 20 minutes d'exposition à la source d'irradiation.

Donc, la structure des produits obtenus a pour formule :



3.2. En présence d'éthanol thiol

Les thiols sont de bons agents de transfert qui possèdent généralement des constantes de transfert C_T relativement très élevées [36]. La constante de transfert est définie par la relation suivante :

$$1/(\text{DP}_n) = C_T[\text{T}] / [\text{M}] \quad \text{où} \quad R = [\text{T}] / [\text{M}]$$

[T] : la concentration du télomère

[M] : la concentration du monomère

Dp_n : Degré de polymérisation

3.2.1 Mécanisme réactionnel proposé

Le mécanisme réactionnel proposé de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle (AV) en présence d'éthanol thiol (HOCH₂CH₂SH) comme agent de transfert est représenté dans le schéma suivant :

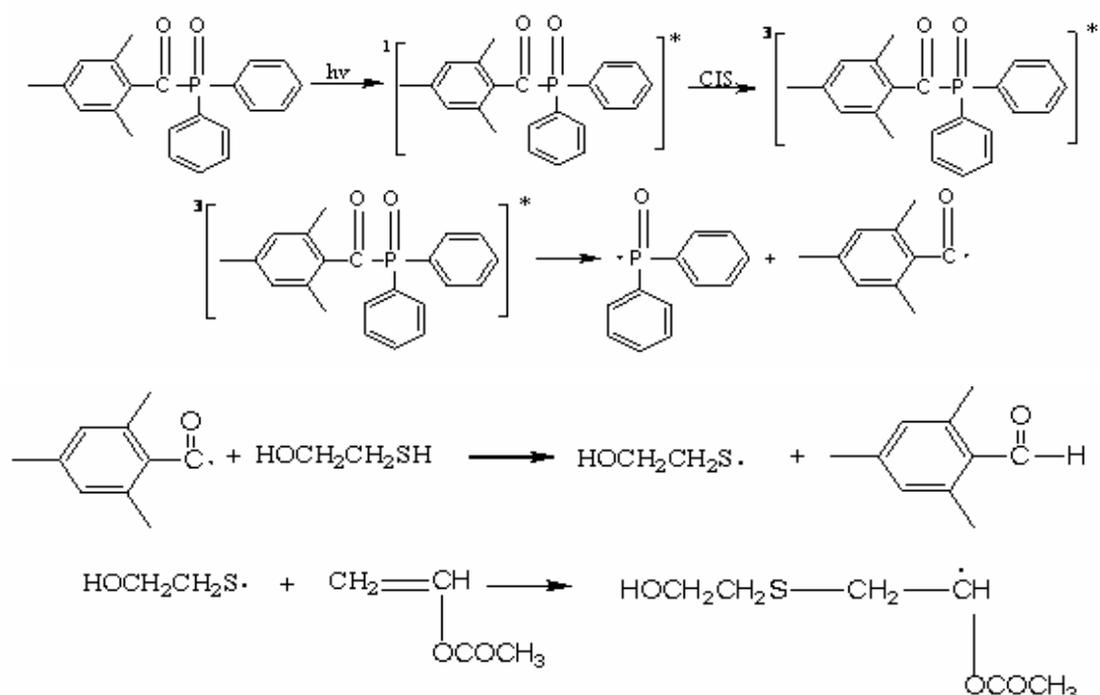
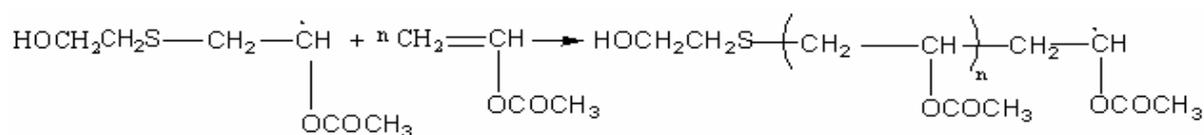
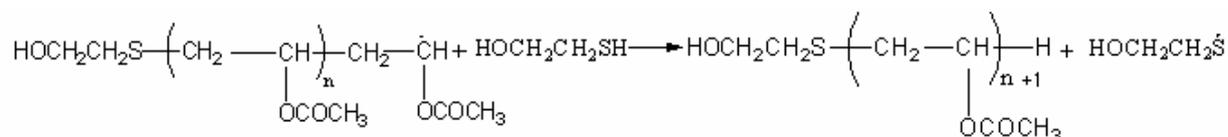
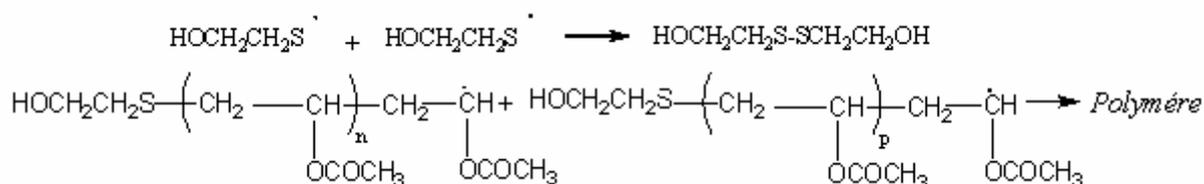
Photoamorçage:**Propagation:****Transfert de chaîne:****Terminaison:**

Schéma III.2 : Mécanisme réactionnel proposé de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence d'éthanol thiol.

3.2.2 Caractérisation des groupes fonctionnels par IR

On distingue sur le spectre infrarouge la présence des bandes d'absorption des liaisons suivantes (*Figure III.4*):

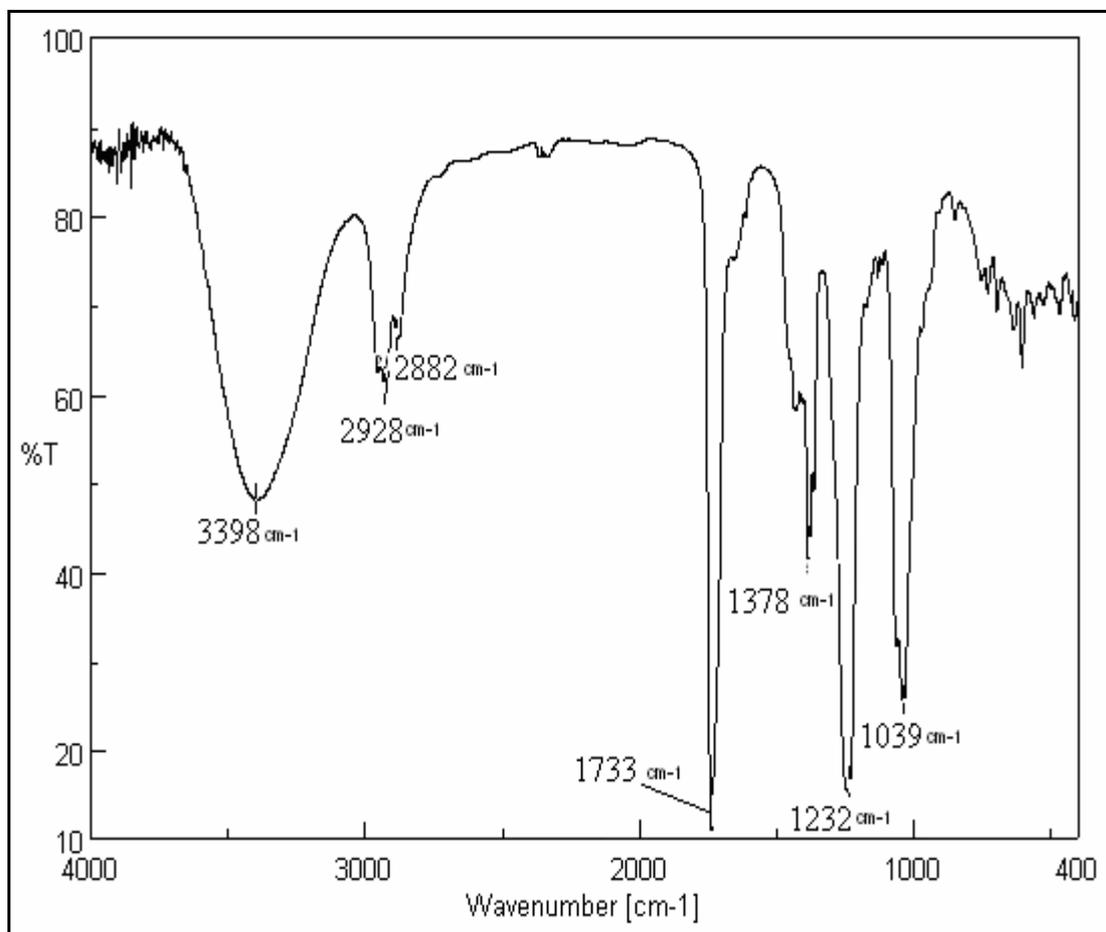


Figure III.4 : spectre infrarouge du télomère acétate de vinyle en présence d'éthanolthiol.

- l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la vibration de valence de la fonction acétate C=O, située à 1733 cm^{-1}
- Une bande caractéristique à 3398 cm^{-1} pour la fonction alcool lié par liaison hydrogène du télomère.
- Une bande d'absorption de vibration de valence de CH₂ et CH₃ est située à 2882 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} .

- Une faible bande d'absorption de la liaison S-C située à $700-600\text{ cm}^{-1}$.

4. Détermination de la vitesse de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle

4.1. En présence de tétrachlorure de carbone

La cinétique de la réaction de phototéomérisation de l'acétate de vinyle (AV) a été suivie quantitativement par la variation de la quantité du télomère obtenu après chaque temps d'exposition aux rayonnements ultraviolets à l'aide d'une balance analytique de précision d'une part, et par spectroscopie infrarouge pour le contrôle de l'apparition et la croissance de la bande caractéristique de la vibration de valence de la fonction carbonyle du groupement acétate, et également les groupes fonctionnels (télogène) fixés sur les deux extrémités du télomère formé au cours de la réaction d'autre part.

On observe sur la *figure III.5* que la photopolymérisation se déroule rapidement dans le milieu réactionnel ainsi que la phototéomérisation ; cette dernière se développe avec une vitesse plus faible et conduit à des taux de conversion moins élevés pour $R_0 = 3$ ($R_0 = n\text{ Télogène} / n\text{ Monomère}$). Sur la *figure III.5*, on constate clairement que le taux de conversion de la phototéomérisation augmente avec le temps d'exposition au rayonnement UV et atteint une saturation après 20 min d'exposition.

Le pourcentage de la phototéomérisation se stabilise et atteint une conversion de 56 % tandis que dans la photopolymérisation celui-ci est de l'ordre de 97%. Cette différence dans la réactivité entre les deux processus provient probablement de la différence de réactivité des radicaux amorceurs.

Le radical trichloro carbone est stabilisé par résonance ; par conséquent il est moins réactif par rapport au radical benzoyl.

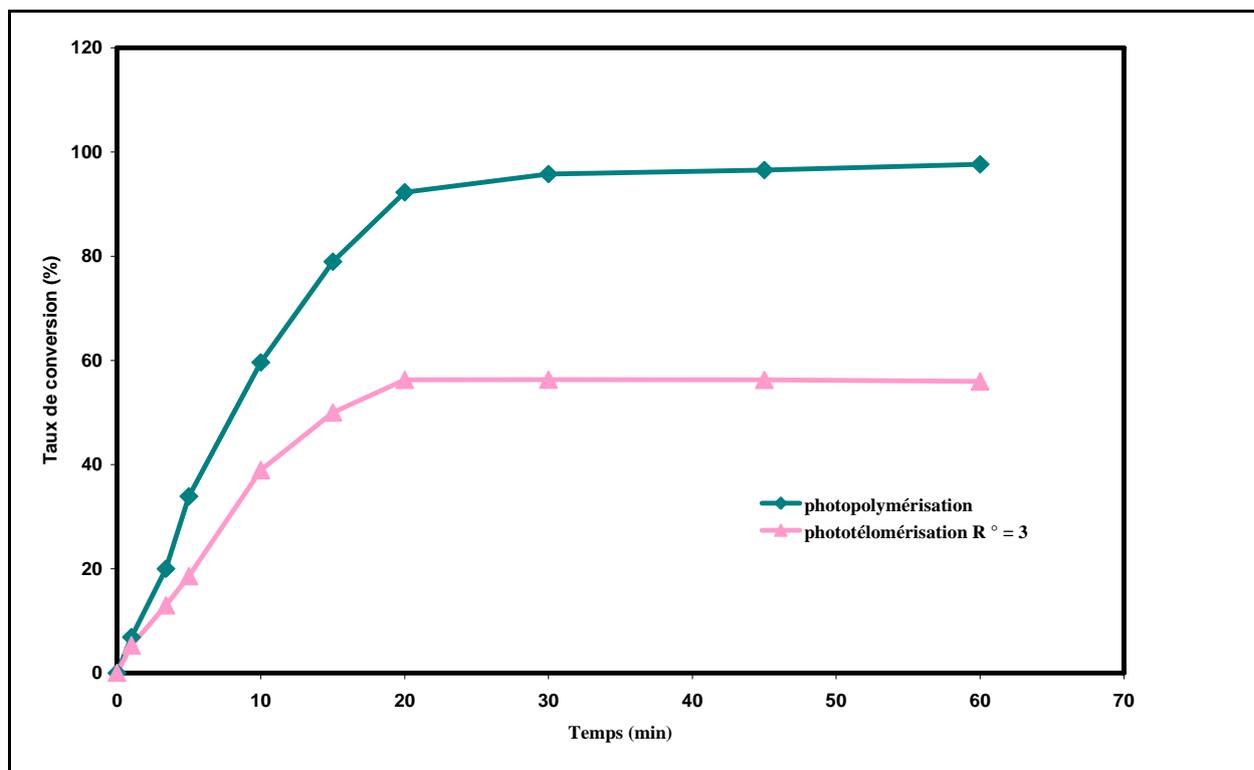


Figure III.5 : Evolution du taux de photopolymérisation et phototéomérisation en fonction du temps d'irradiation.

La vitesse maximale de la phototéomérisation V_p est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe expérimentale obtenue. Cette vitesse décroît au fur et à mesure de la progression du processus de réaction et se stabilise après 20 min d'irradiation. Ce là est dû à la présence de l'agent de transfert CCl_4 en quantité suffisante qui arrête la propagation de la réaction de la photopolymérisation, d'une part, de la diminution de la concentration de monomère dans le mélange réactionnel et de l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel qui réduit fortement la mobilité des molécules monomères vers les sites actifs, d'autre part. Par ailleurs, la vitesse de téomérisation dépend de la quantité de l'agent de transfert utilisé. Elle est d'autant plus lente quand la concentration du téogène est grande (*figure III.6*).

Cette vitesse est peu différente de celle obtenue pendant la photopolymérisation (*Tableau III.1*). Il faut souligner que la conversion atteint rapidement le plateau résultant des réactions de transfert conduisant à la formation de radicaux peu réactifs et à des réactions de terminaison qui réduisent la concentration des radicaux propageants.

Tableau III.1 : vitesse de photopolymérisation et de phototéomérisation en présence du télogène CCL_4 avec un rapport $R_0 = 3$.

Processus de réaction	$V \text{ (min}^{-1}) \times 10^{-2}$
Photopolymérisation	4.2
Phototéomérisation avec $R_0 = 3$	3.9

4.2 En présence de l'éthanol thiol

Le suivi de l'avancement de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence de l'éthanol thiol $HOCH_2CH_2SH$ montre que la cinétique se développe rapidement dans le milieu réactionnel conduisant à des taux de conversion supérieurs à ceux obtenus en photopolymérisation du même mélange réactionnel; ce qui est en contradiction avec la théorie. Ceci nous a incités à étudier la réaction de téomérisation en présence de l'éthanol thiol sans photoamorceur (*figure III.6*):

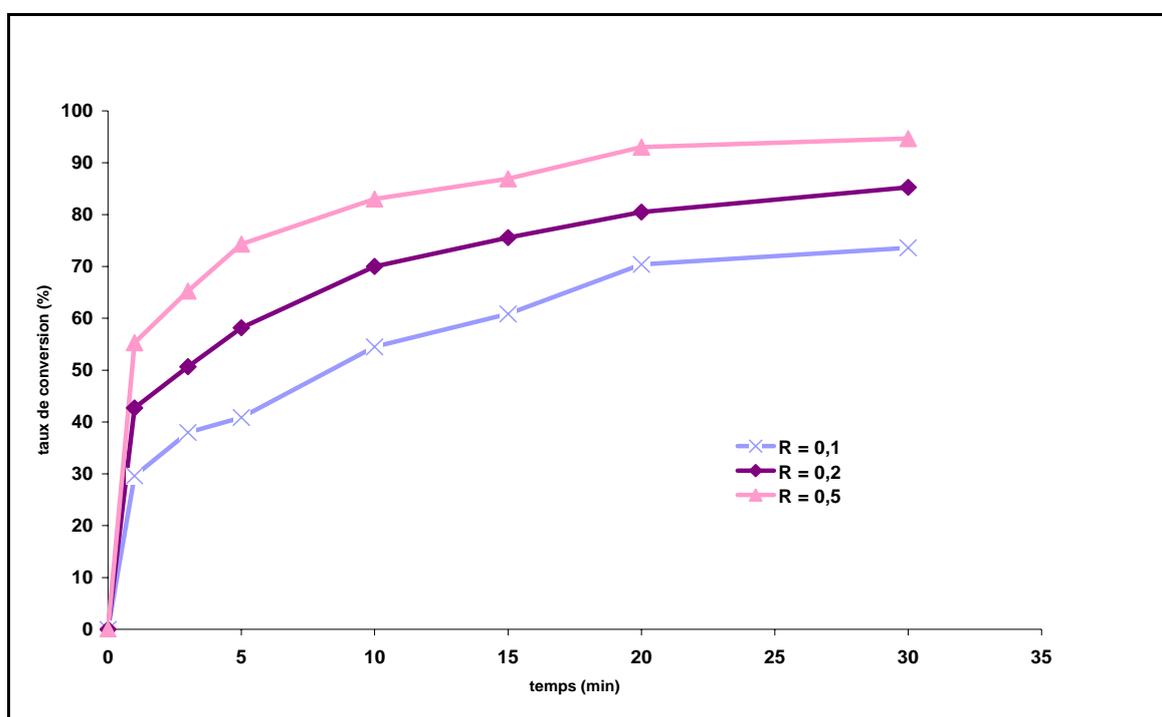


Figure III.6 : Effet du rapport des concentrations Télogène/ Taxogène sur la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence de l'éthanol thiol et du photoamorceur.

Dans le *tableau III.2*, on observe que les vitesses de la phototélomérisation de l'acétate de vinyle en présence de l'éthanol thiol comme télégène avec le photoamorceur augmentent régulièrement avec l'augmentation du rapport R_0 . Cette nette augmentation résulte probablement de la formation d'un plus grand nombre de radicaux amorceurs qui déclenchent l'amorçage d'une quantité importante de chaîne macromoléculaire. Toutefois, il faut noter que la saturation est atteinte rapidement en raison des réactions de transfert et de terminaison qui consomment les radicaux en croissance, et diminuent la vitesse de télomérisation. L'augmentation du taux de conversion et de la vitesse de réaction dans la télomérisation par rapport aux paramètres cinétiques obtenus dans la photopolymérisation sous agent de transfert révèle la participation de l'éthanol thiol dans le processus d'amorçage des chaînes télomères. Cette activation croît avec l'augmentation de la concentration de l'éthanol thiol.

Tableau III.2 : Variation de la vitesse de phototélomérisation de l'acétate de vinyle en présence du télégène 2-mercaptoéthanol :

R_0 (n télégène/ n monomère)	V (mol/l.min) $\cdot 10^{-2}$ avec TPO	V (mol/l.min) $\cdot 10^{-2}$ sans TPO
0.1	2.8	2
0.2	3.7	2.6
0.5	4.8	3.8

Le *tableau III.2* montre que la vitesse de la phototélomérisation de l'acétate de vinyle en présence d'éthanol thiol comme télégène et sans photoamorceur est moins élevée que celle de la phototélomérisation avec le photoamorceur, comme par exemple dans le cas de la phototélomérisation pour un rapport $R_0 = 0.2$ où la vitesse est 3.7×10^{-2} mol/l.min tandis que dans l'autre cas, elle est de l'ordre de 2.6×10^{-2} mol/l.min.

Les courbes cinétiques obtenues de la phototélomérisation de l'acétate de vinyle en présence uniquement de l'éthanol thiol montrent que ce dernier peut également se comporter comme un photoamorceur. Son efficacité augmente considérablement avec la concentration dans le mélange réactionnel. Pour confirmer cette hypothèse nous avons

analysé les produits obtenus en absence de l'oxyde de 2, 4, 6 triméthylebenzoyl diphenyle phosphine (*TPO*) par spectroscopie FT-IR et RMN H ¹. Ainsi, nous avons montré que les produits obtenus sont des télomères de différents degrés de polymérisation.

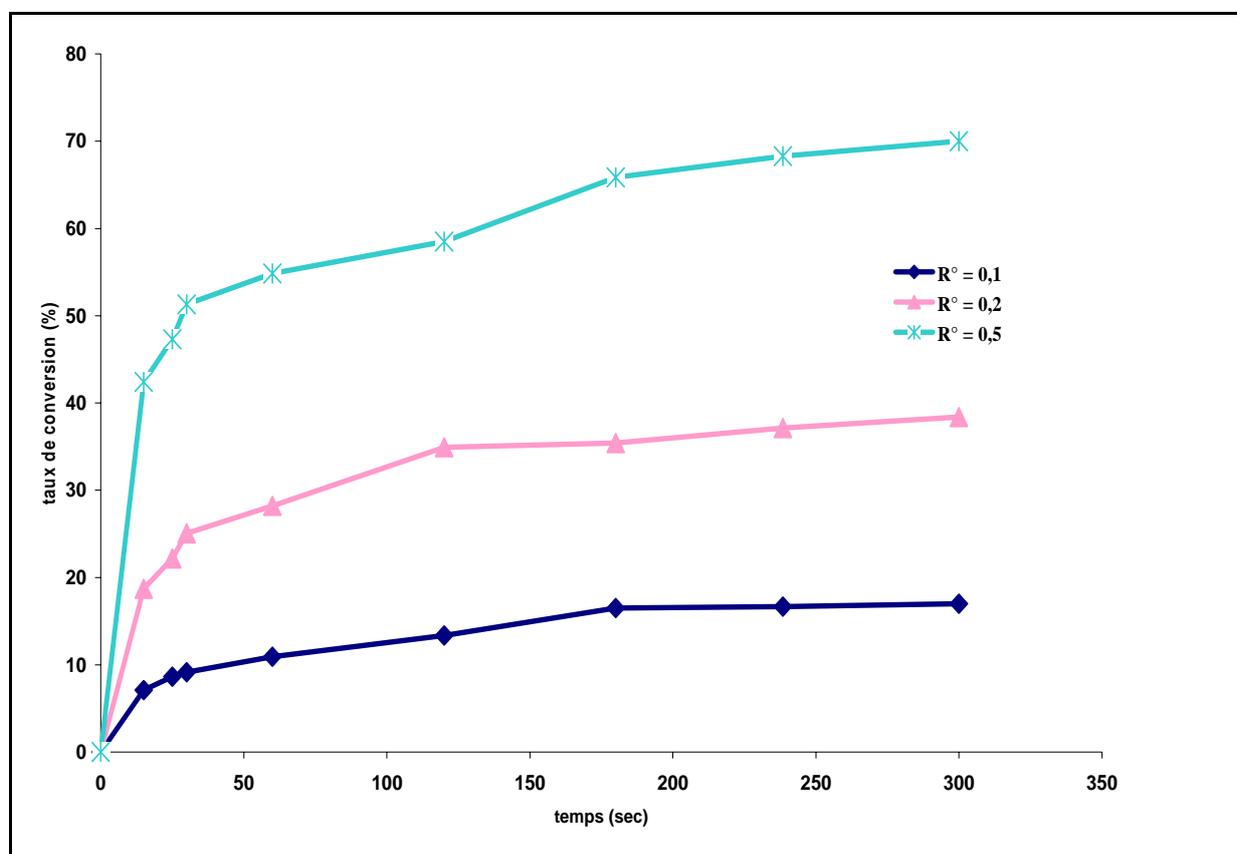


Figure III.7 : Evolution du taux de conversion de la phototélomérisation de l'acétate de vinyle avec l'éthanol thiol sans TPO en fonction du temps d'irradiation

L'activation photochimique de l'éthanolthiol est confirmée par la réaction de télomérisation sans photoamorceur qui permet d'obtenir des conversions importantes (*figure II.7*). Cette activation résulte probablement de l'absorption de la lumière par le mercaptoéthanol conduisant à la rupture homolytique de la liaison soufre-hydrogène très fragile et à la formation de deux radicaux actifs capable d'amorcer et de propager la télomérisation. Ceci est observé sur le spectre IR (*figure III.10*) où le pic d'absorption du groupe hydroxyle du 2- mercaptoéthanol est présent dans le squelette des télomères formés.

La **figure III.8** montre le spectre infrarouge du télomère acétate de vinyle obtenu avec l'éthanol thiol sans photoamorceur dans les mêmes conditions opératoires :

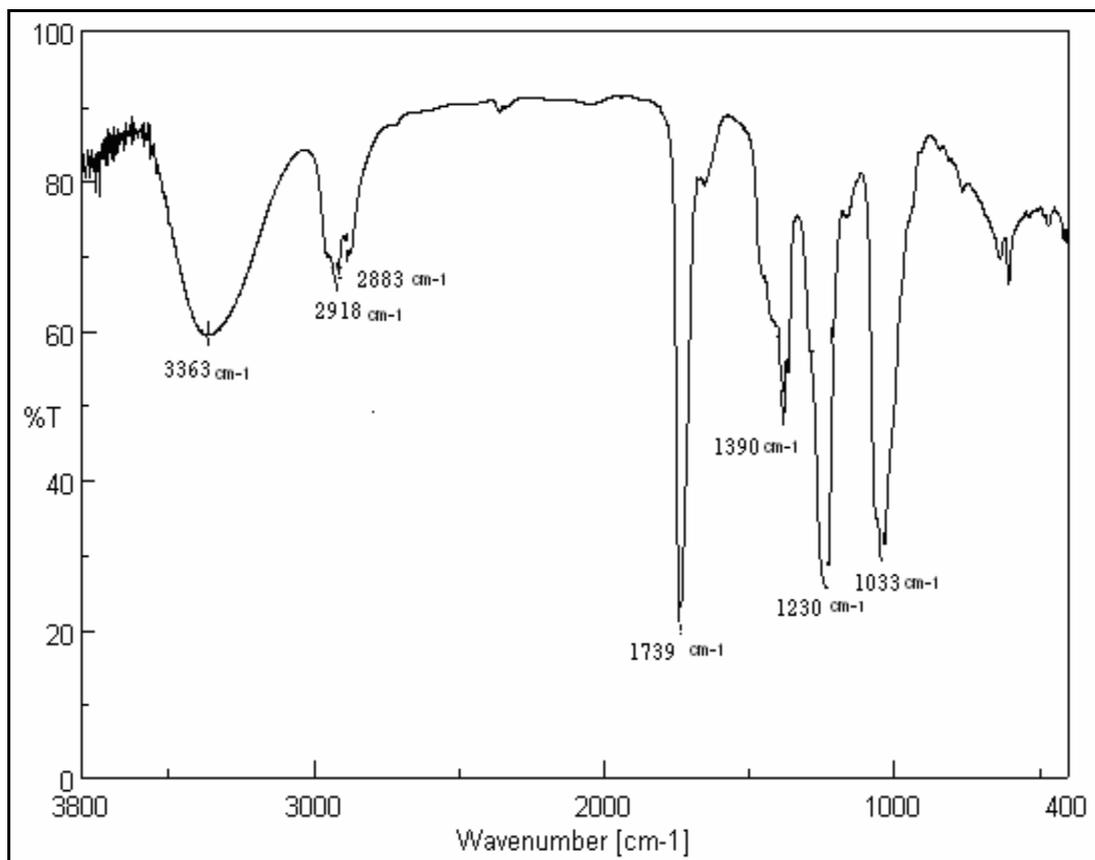


Figure III.8 : spectre infrarouge du télomère acétate de vinyle en présence de 2-mercaptoethanol avec un rapport $R_0 = 0.1$ sans photoamorceur.

L'analyse du spectre infrarouge confirme l'ensemble de ces résultats et l'on peut observer les mêmes bandes caractéristiques que celle de la **figure III.4**. Ainsi, on peut affirmer que la réaction photochimique s'est produite en absence du photoamorceur classique. Par conséquent, on retrouve :

- la bande caractéristique à 1739cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation au carbonyle du groupement acétate.
- La bande à 3363 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} qui correspondent à l'absorption du groupe hydroxyle lié à l'extrémité de la chaîne du télomère.

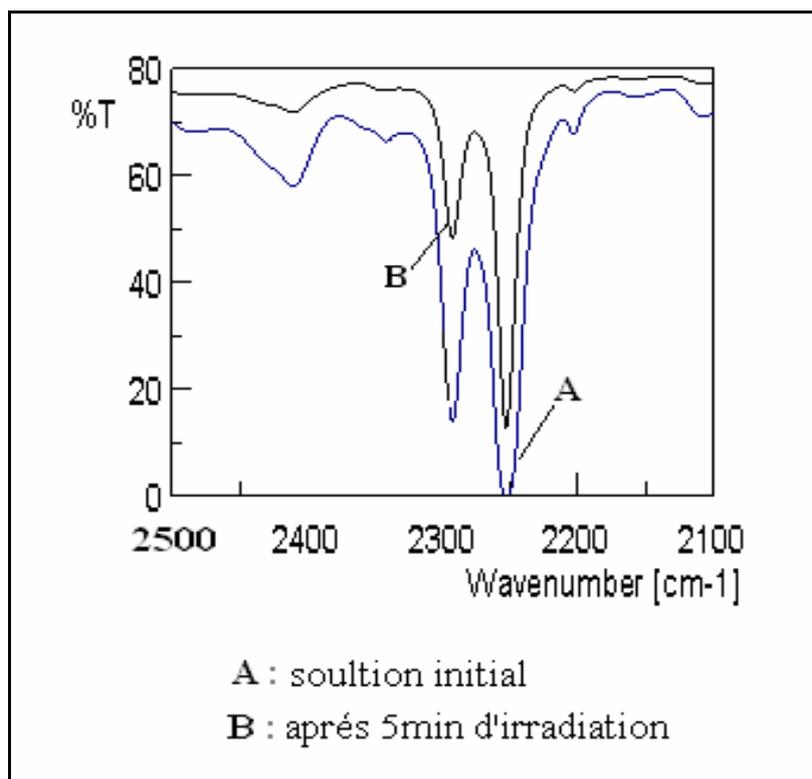


Figure III.10 : Spectre infrarouge du télomère témoin et télomère acétate de vinyle en présence de 2-mercaptoethanol pour un rapport $R_0 = 0.5$ après 5 min d'irradiation sans TPO.

La **figure III.10** montre que l'agent de transfert, l'éthanolthiol disparaît au cours de l'irradiation. Donc, le spectre IR confirme que les molécules d'éthanolthiol subissent une coupure homolytique de la liaison (S-H) conduisant à la formation des radicaux thiols qui amorcent la formation des chaînes de télomères.

Le spectre de la **figure III.9** confirme que les deux produits obtenus avec et sans photoamorceur sont des télomères de structure similaire.

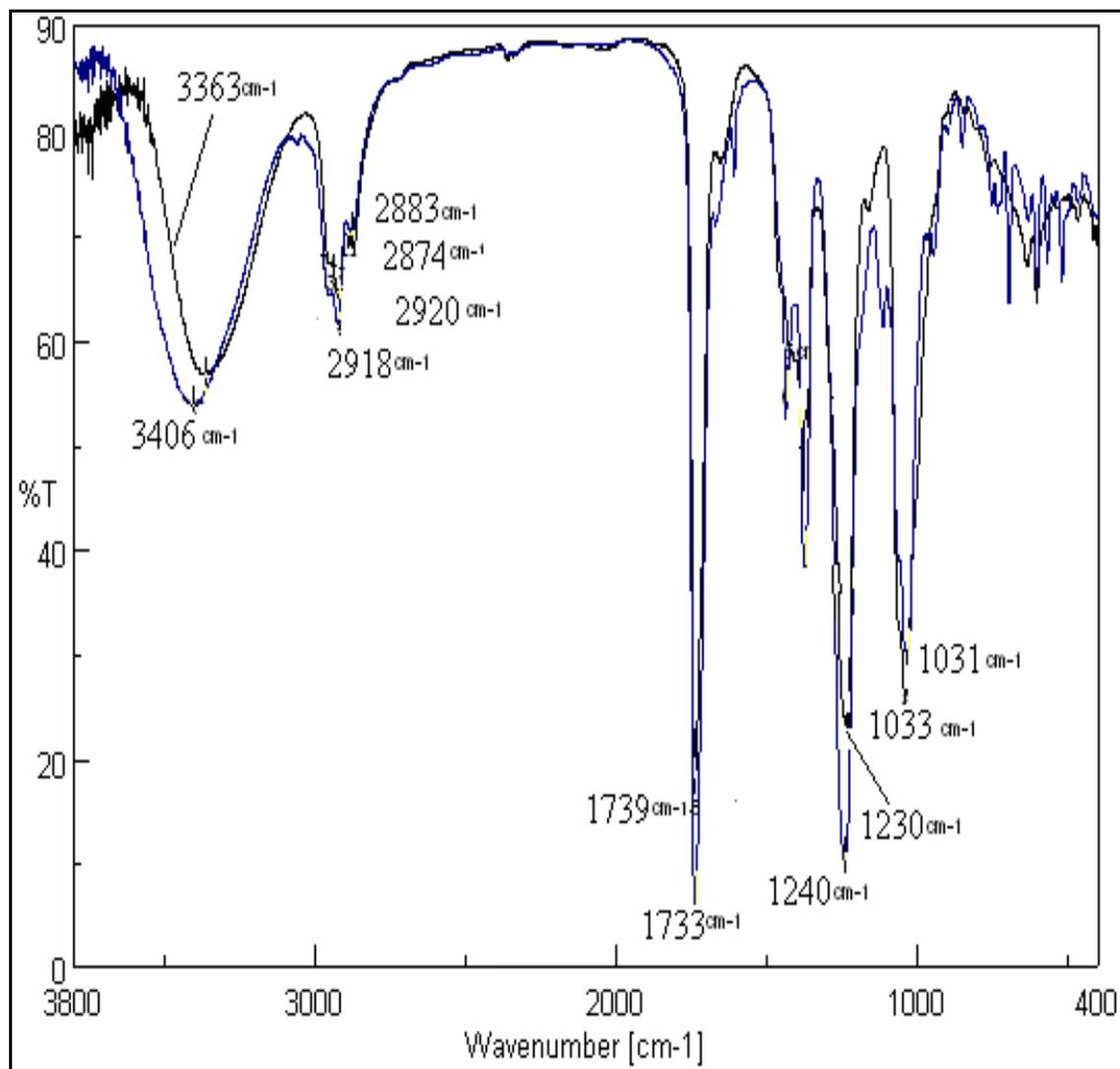
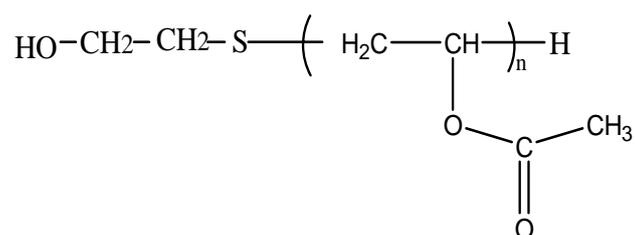


Figure III.9 : spectre infrarouge du télomère acétate de vinyle en présence de 2-mercaptoethanol pour un rapport $R_0 = 0.1$ avec et sans TPO.

Les composés obtenus dans la phototéomérisation de l'acétate de vinyle avec l'éthanolthiol comme télogène et en absence du photoamorceur ont donc les structures suivantes :



Ainsi, notre étude a montré que le télogène 2-mercaptoéthanol peut être utilisé comme un photoamorceur dans la réaction de la téomérisation photoinduite de l'acétate de vinyle.

Le spectre UV de l'éthanol thiol montre que ce dernier absorbe dans les domaines d'émission de la lampe ultraviolette à vapeur de mercure (*figure III.11*). Celui-ci est plus efficace lorsque sa concentration est élevée dans le mélange réactionnel comme cela est illustré sur *la figure III.7*.

Ceci constitue un résultat important qui permet de ne plus utiliser les photoamorceurs classiques puisque l'éthanol thiol se comporte à la fois comme un photoamorceur et comme un télogène.

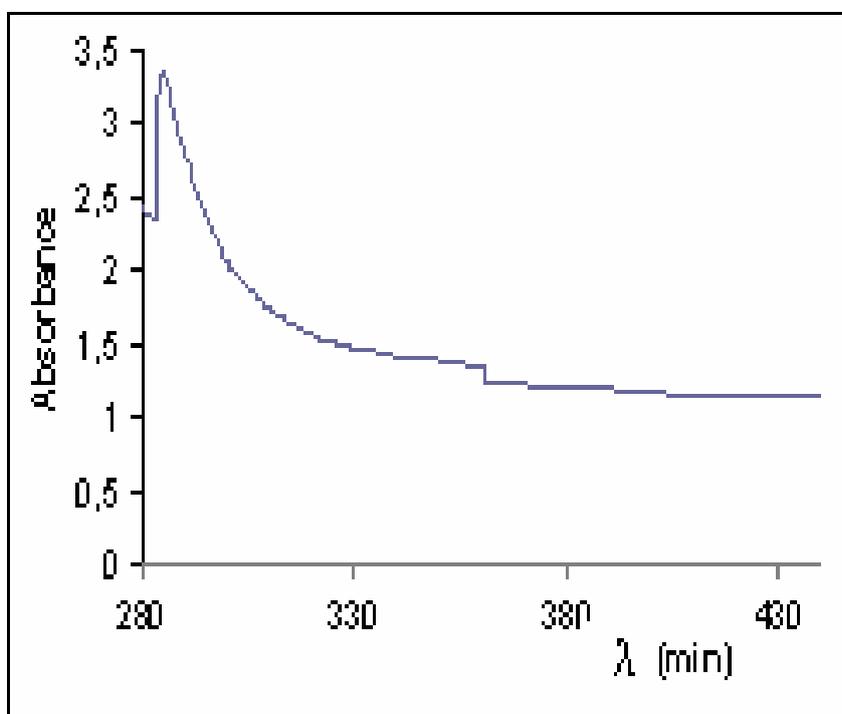


Figure III.11 : Spectre UV-Visible du télogène éthanol thiol.

Pour déterminer la structure chimique des téloères formés au cours de l'irradiation, nous avons analysé les produits obtenus par la spectroscopie RMN du proton pour évaluer le nombre d'unités monomères dans les chaînes de téloères.

Le spectre RMN ^1H (*figure III.11*) enregistré à 250 Hz dans le CDCl_3 montre les signaux suivants :

- Un signal à 4.8 ppm caractéristique du proton méthynique (D) : $-\underline{\text{CH}}-\text{O}-\text{COCH}_3$.
- Un signal sous forme de triplet à 4.2 ppm d'intégration de 2H, avec une constante de couplage $J = 6.8$ Hz correspondant au groupement méthylène (H) de l'extrémité de chaîne $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}-\text{OCOCH}_3$.
- Un signal à 3.7 ppm sous forme de triplet avec une constante de couplage $J = 6.28$ Hz qui correspond au groupement $-\underline{\text{CH}}_2-\text{OH}$.
- Un signal sous forme de massif à 2.7 ppm d'intégration 4H correspondant aux deux groupements méthylènes (B et C) lié à l'atome de soufre $-\underline{\text{CH}}_2-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-$.

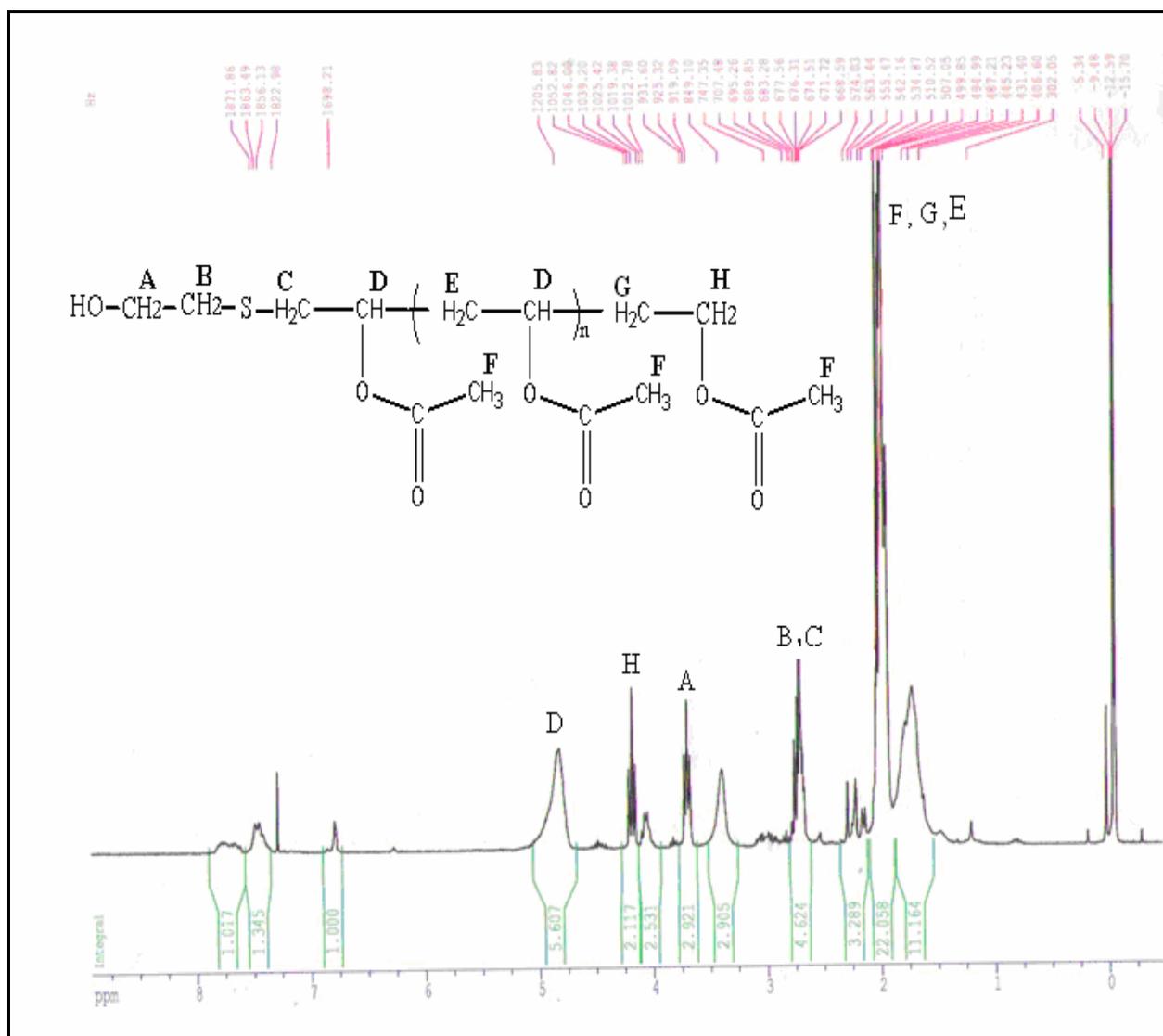


Figure III.12 : spectre RMN H^1 du télomère acétate de vinyle en présence du 2-mercaptoethanol en présence du TPO pour $\mathcal{R}^\circ = 0.1$, après 20 min d'irradiation UV.

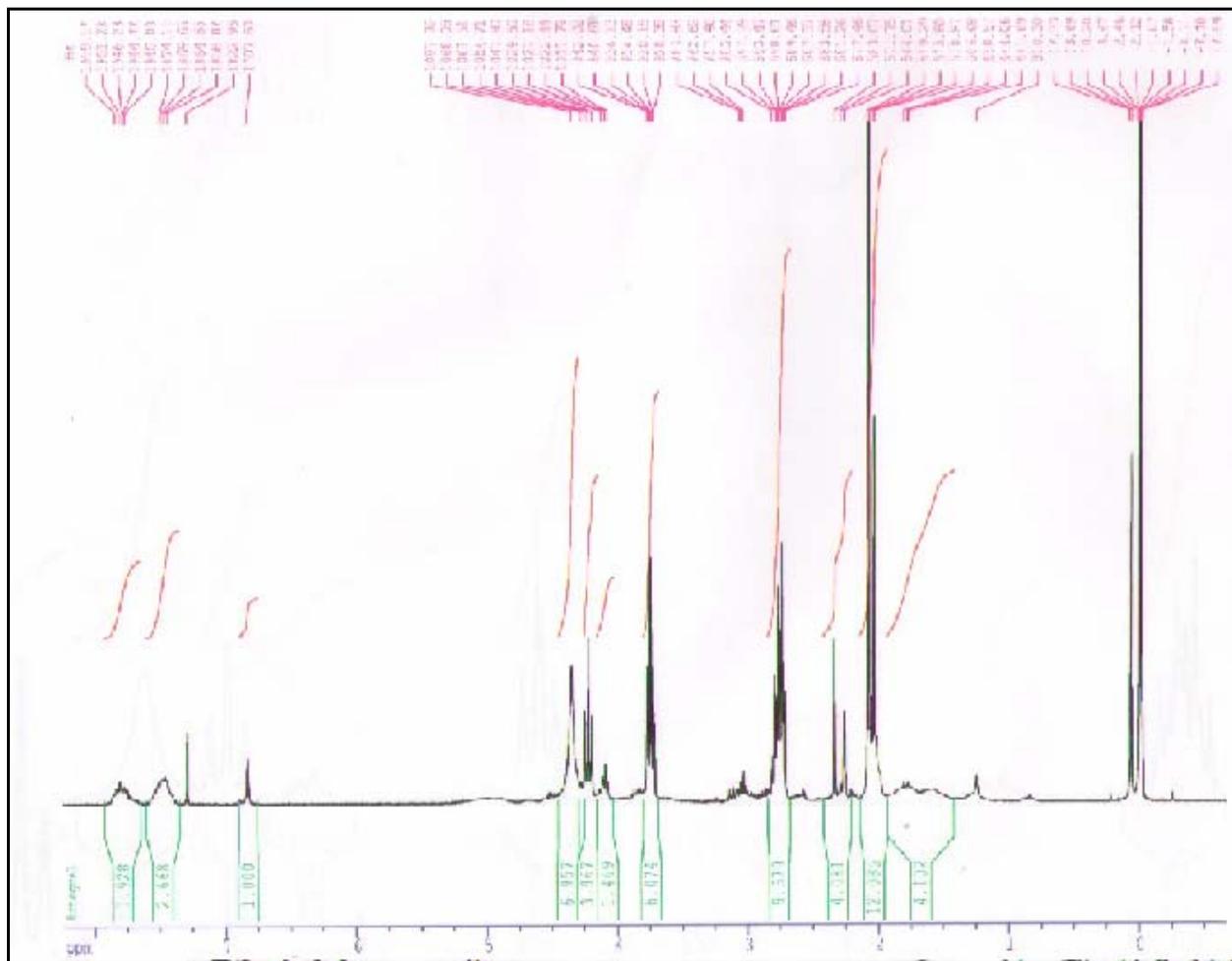


Figure III.13 : spectre RMN^1H du télomère acétate de vinyle avec le 2-mercaptoethanol en présence du TPO pour $R^\circ = 0.1$, après 3 min d'irradiation UV.

Afin de calculer n le nombre d'unités de monomères répétées dans la chaîne télomère, nous avons utilisé le spectre RMN^1H , en comparant le rapport des intensités des signaux des protons méthynes (D) de groupement vinyle acétate des unités répétitives et du proton méthylène(H) du groupe acétate situé à l'extrémité de la chaîne.

En effet, nous avons :

$$D_{p_n} = \frac{2I_D}{I_H}$$

Avec :

I_D et I_H : intensités des signaux du proton méthylène de groupement vinyle acétate des unités répétitives et des protons du groupe acétate situé à l'extrémité de la chaîne.

Ainsi, les valeurs des Dp_n pour les produits obtenus et analysés sont respectivement :

- $Dp_3 = 3$
- $Dp_{20} = 5$

Par conséquent, la masse moléculaire moyenne en nombre peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$Dp_n = \frac{M_n - M_{\text{exp}}}{M_0}$$

Avec :

M_n : est la masse moléculaire moyenne en nombre.

M_{ex} : est la masse des groupes fixés aux deux extrémités.

M_0 : représente la masse molaire du monomère.

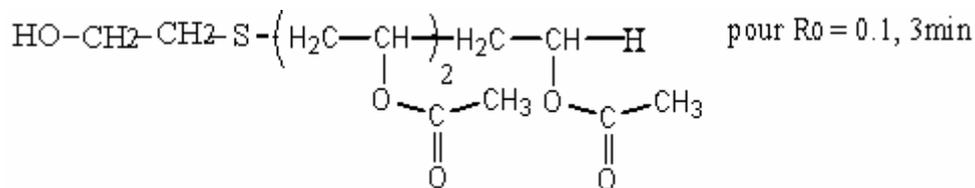
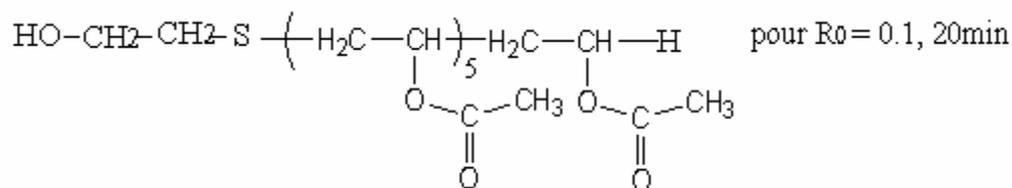
$$\bar{M}_n = M_0 Dp_n + M_{\text{exp}}$$

$$M_{n_3} = 336 \text{ g/mol}$$

$$M_{n_{20}} = 508 \text{ g/mol}$$

Ainsi, la spectroscopie RMN H^1 constitue une technique valable pour la détermination du degré de polymérisation et de la masse moyenne en nombre pour les télomères.

La *figure III.12* et la *figure III.13* représentent les spectres RMN 1H du télomère acétate de vinyle en présence d'éthanol thiol avec le photoamorceur pour un rapport $R_0=0.1$ après 20 min et 3min respectivement, donc les structures des télomères obtenus sont :



Ces deux produits, de faible masse molaire, sont obtenus sous forme de liquide visqueux.

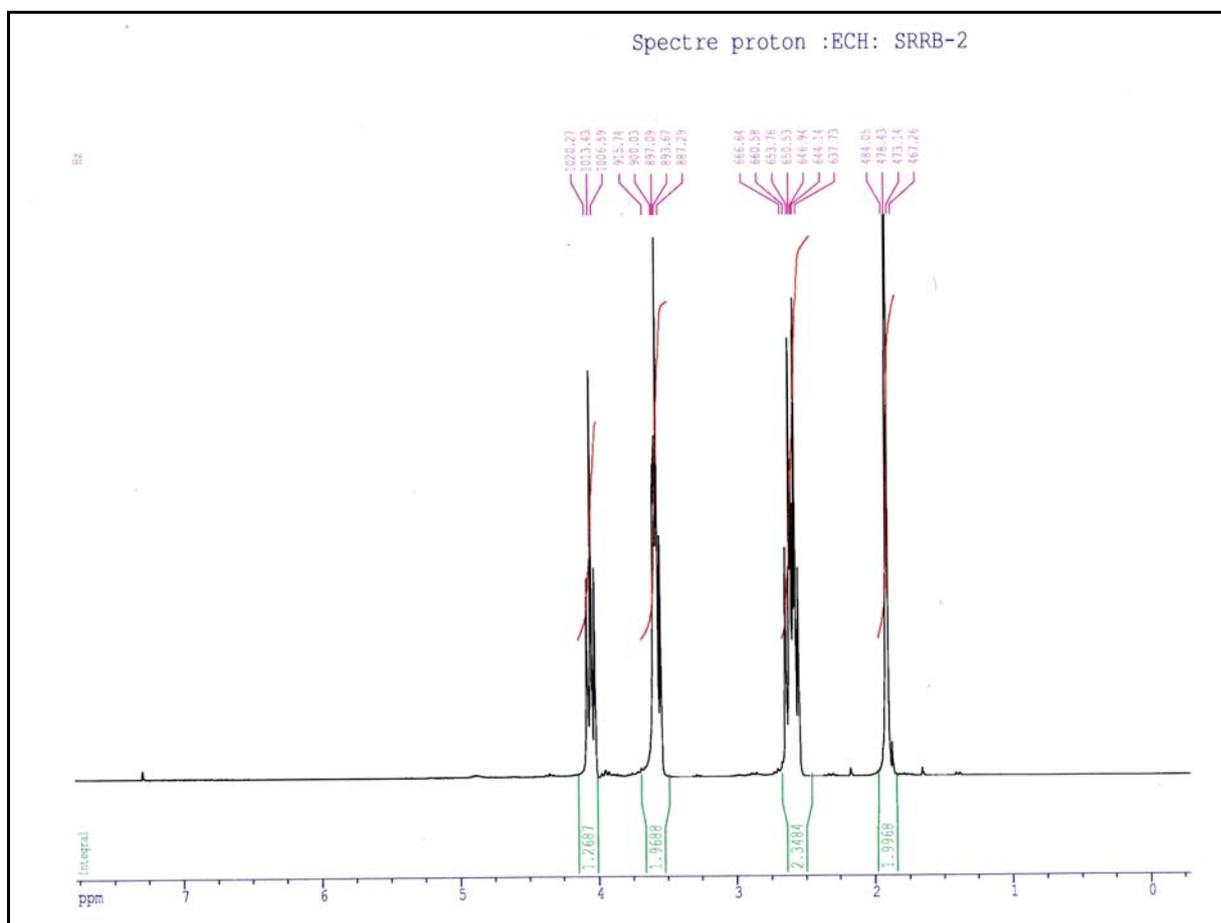
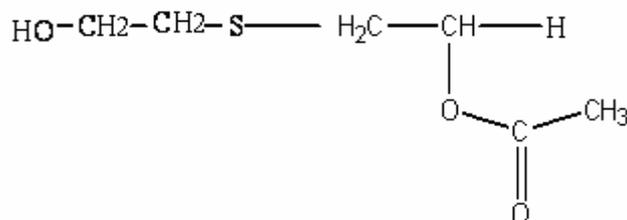


Figure III.14 : spectre RMN ^1H du télomère acétate de vinyle avec le 2-mercaptoéthanol en absence du TPO pour $R_0 = 0.2$, après 20 min d'irradiation UV.

Le spectre RMN ^1H de la *figure III.14* du produit obtenu en absence du photoamorceur enregistré à 250 MHz dans le chloroforme deutéré, permet de confirmer sa structure sans aucune ambiguïté. En effet on observe :

- deux signaux sous forme de triplet résonnant à 4.1 ppm avec une constante de couplage $J = 6.84$ Hz et à 3.6 ppm avec $J = 6.82$ Hz d'intégration 2H chacun, les valeurs de déplacements chimiques montrent bien que ces deux groupements méthylènes sont liés à un atome d'oxygène.
- On retrouve également deux autres triplets à 2.6 ppm avec une constante de couplage $J = 6.31$ Hz et à 2.6 ppm avec une constante $J = 6.82$ Hz d'intégration 2H chacun ; correspondant aux deux groupements méthylènes liés à l'atome de soufre.
- Un signal d'intégration 3H attribuable au méthyle du groupement acétate.

Donc, les composés obtenus dans la phototéomérisation de l'acétate de vinyle avec le 2-mercaptoéthanol en absence du photoamorceur pour un rapport $R_0 = 0.2$ après 20min d'irradiation ont la structure suivantes :



5. Influence de la composition de la formulation

La réaction de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de l'agent de transfert, la concentration du monomère, la concentration du télogène, du rapport R_0 et l'intensité de la source lumineuse. L'étude de l'influence de ces paramètres sur la phototéomérisation nous a permis de définir les conditions les plus performantes.

5.1. Influence de la concentration du monomère

La *figure III.14* présente l'effet de la concentration du monomère sur le taux de conversion de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle. Au cours du processus, nous avons observé un accroissement substantiel du taux de conversion avec le temps d'irradiation.

La figure montre clairement que l'augmentation de la concentration de l'acétate de vinyle dans la solution mère accélère la réaction de phototéomérisation en donnant des taux de conversion plus élevés. Ce ci provient essentiellement du rapprochement des espèces réagissantes dans le mélange réactionnel ; plus la quantité du monomère dans le mélange réactionnel est importante, plus le taux de conversion est élevé et par conséquent, une vitesse de téomérisation plus grande.

On remarque que les courbes cinétiques augmentent rapidement pendant les cinq premières minutes d'irradiation puis la vitesse chute progressivement et le taux de conversion se stabilise en raison du changement de la viscosité du milieu réactionnel et des réactions de transfert qui intervient.

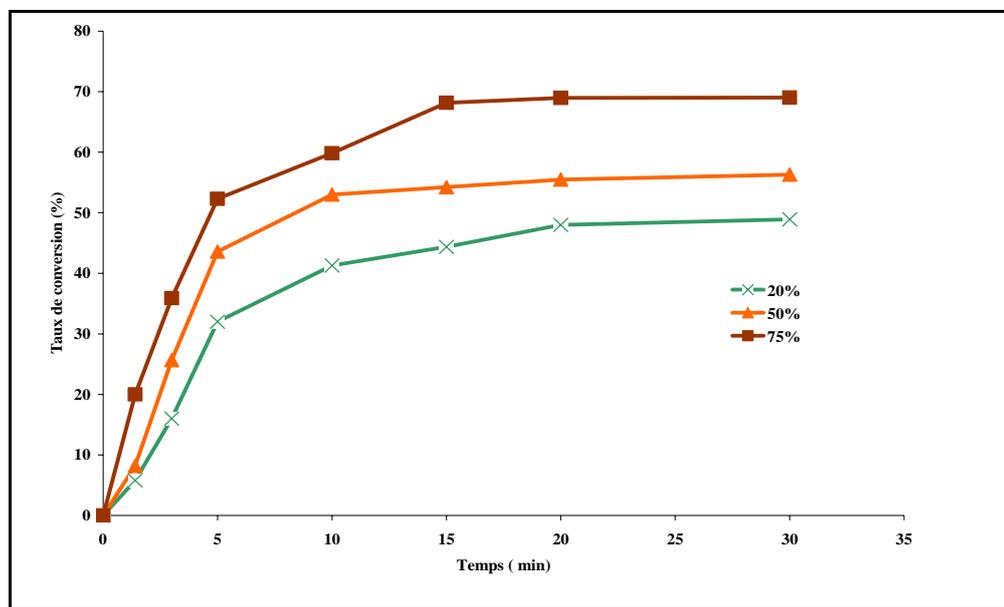


Figure III.14: Effet de la concentration du monomère sur le taux de conversion de la phototéomérisation de l'AV en présence de CCl_4 comme agent de transfert.

A partir de ces courbes cinétiques, nous avons pu évaluer les vitesses initiales de phototéomérisation en utilisant la partie linéaire de ces courbes (entre 0 et 5min d'irradiation). Nous avons remarqué que la vitesse croit considérablement lorsque la quantité du monomère passe de 20 à 75%. La vitesse est multipliée par un facteur vingt deux (22). Ce donnés confirme que les molécules d'acétate de vinyle sont très réactives en présence de radicaux libres propageants (*Tableau III.3*).

Tableau III.3: Effet de la concentration du monomère sur la vitesse de phototéomérisation en présence de CCl_4 comme agent de transfert.

Concentration du monomère (%)	V (min^{-1})
20%	4.1×10^{-2}
50%	5.6×10^{-2}
75%	9×10^{-1}

5.3. Influence de la concentration du télogène

En réalisant nos essais de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle avec l'oxyde de 2, 4, 6 triméthylebenzoyl diphenyle phosphine (TPO) comme photoamorceur et en présence du télogène le tétrachlorure de carbone pour des rapports R_0 ($R_0 = n \text{ Télogène} / n \text{ Monomère}$) compris entre 1 et 5, les résultats obtenus son présentés sur la *figure III.15*. Cette figure montre la variation des taux de conversion en fonction des temps d'irradiation pour différents rapports.

La concentration du télogène influe sur le rapport molaire mais elle a un effet très faible sur la vitesse de téomérisation tandis qu'elle a un effet sur les taux de conversion.

Pour toutes les courbes, on remarque que le taux de conversion tend vers une valeur limite quelque soit le rapport molaire ;ce ci résulte probablement d'un changement de viscosité du milieu réactionnel après 20 min d'irradiation et de la diminution de la quantité du monomère dans le mélange réactionnel, ce qui minimise le contact entre les chaînes propageantes actives et les molécules de monomère par rapport à l'agent de

transfert qui favorise les réactions de transfert puisque ce dernier conduit à un intermédiaire stabilisé par résonance :

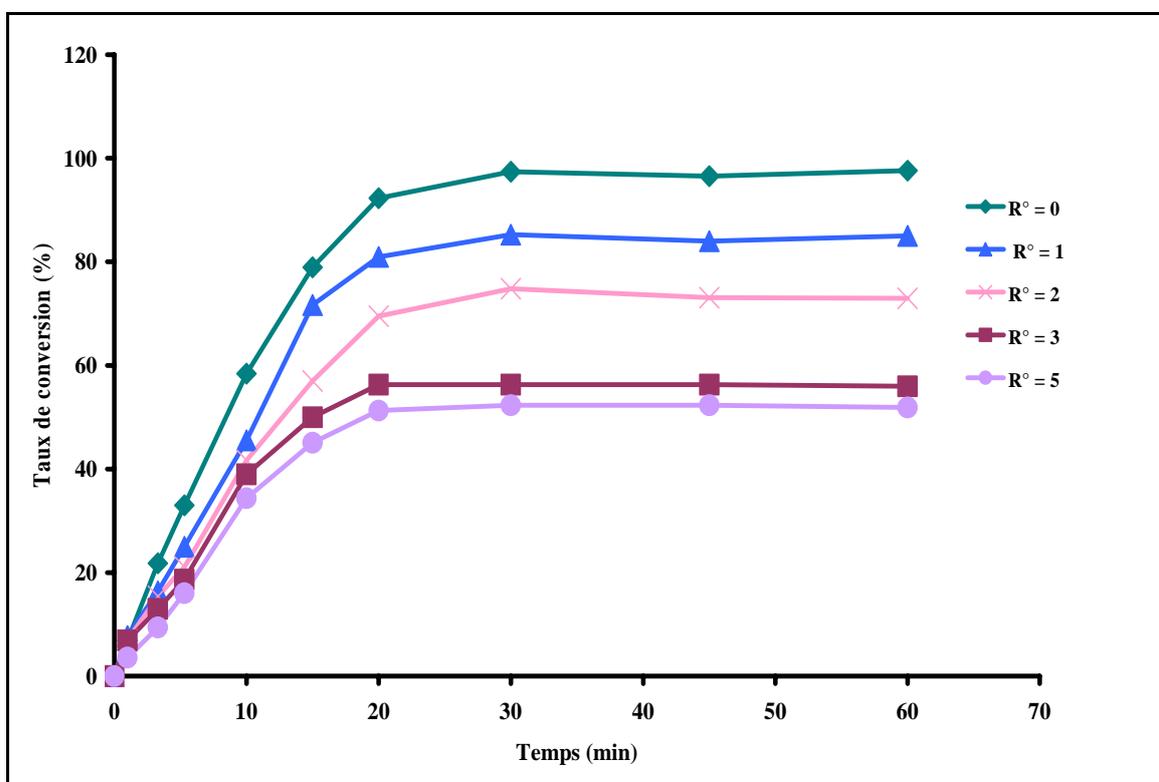
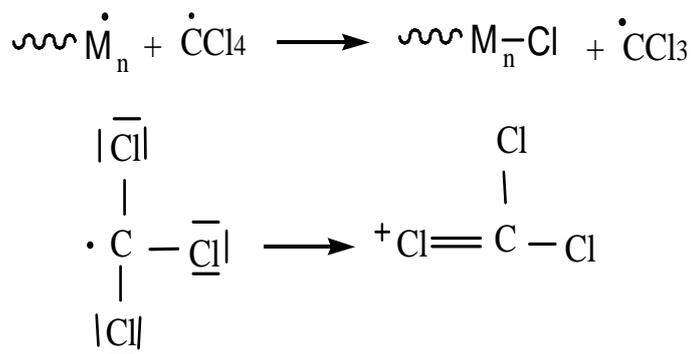


Figure III.15 : Effet du rapport molaire sur les courbes cinétiques de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle avec CCl_4 Pour $R_0 = 0, 1, 2, 3$ et 5 .

On a observé qu'en augmentant la concentration du télogène, les taux de conversion diminuaient, résultant du transfert de chaîne qui devient de plus en plus important lorsque la quantité du télogène augmente. La différence est plus significative pour des temps de réaction supérieure à dix minutes.

Tableau III.4 : Effet de la concentration du télogène sur la vitesse de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence de CCl_4 pour différents rapports R_0 .

R_0 (télogène sur monomère)	V_p (mol/l.min) $\times 10^{-2}$
$R_0 = 0$	4.6
$R_0 = 1$	4.3
$R_0 = 2$	4.1
$R_0 = 3$	3.9
$R_0 = 5$	3.2

On constate que la vitesse de phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence du tétrachlorure de carbone diminue légèrement avec l'augmentation du rapport molaire R_0 (Télogène/ n Monomère).

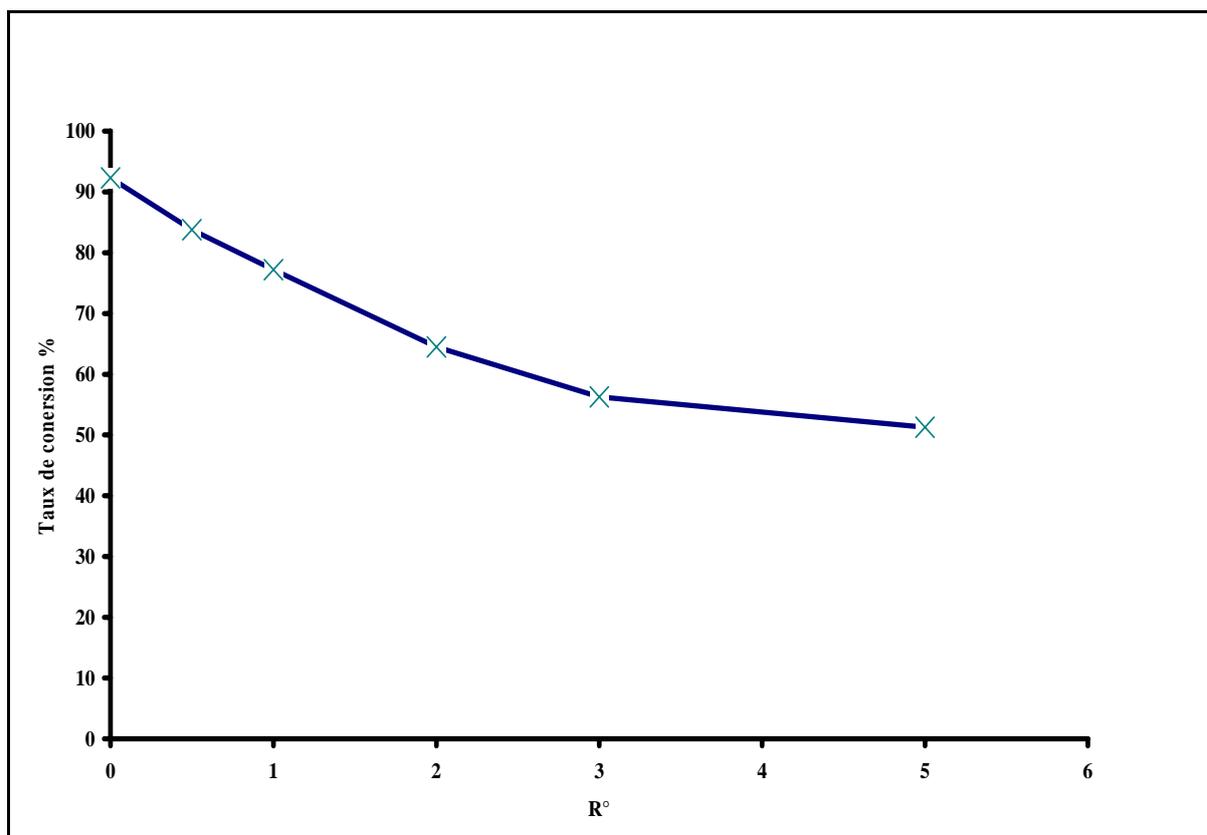


Figure III.16 : Effet de la concentration du Télogène sur le taux de conversion à $t = 20\text{min}$.

La courbe sur *la figure III.16* montre que l'augmentation de la concentration de l'agent de transfert conduit à une décroissance continue du taux de conversion du monomère vinylique.

5.4. Influence de la nature du Télogène

Dans le cas de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence d'un halogénure le tétrachlorure de carbone, nous avons obtenus des télomères d'une extrémité CHCl(OAc) qui se dégrade avec le temps, ceci est peut être du à la stabilité de l'extrémité $-\text{CHCl(OAc)}$ qui est facilement déshydrohalogénée.

La *figure III.17* montre le spectre infra-rouge du télomère obtenu de l'acétate de vinyle en présence du tétrachlorure de carbone comme télogène pour un rapport $R_0 = 1$ ($R_0 = n \text{ Télogène} / n \text{ Monomère}$) après six jours.

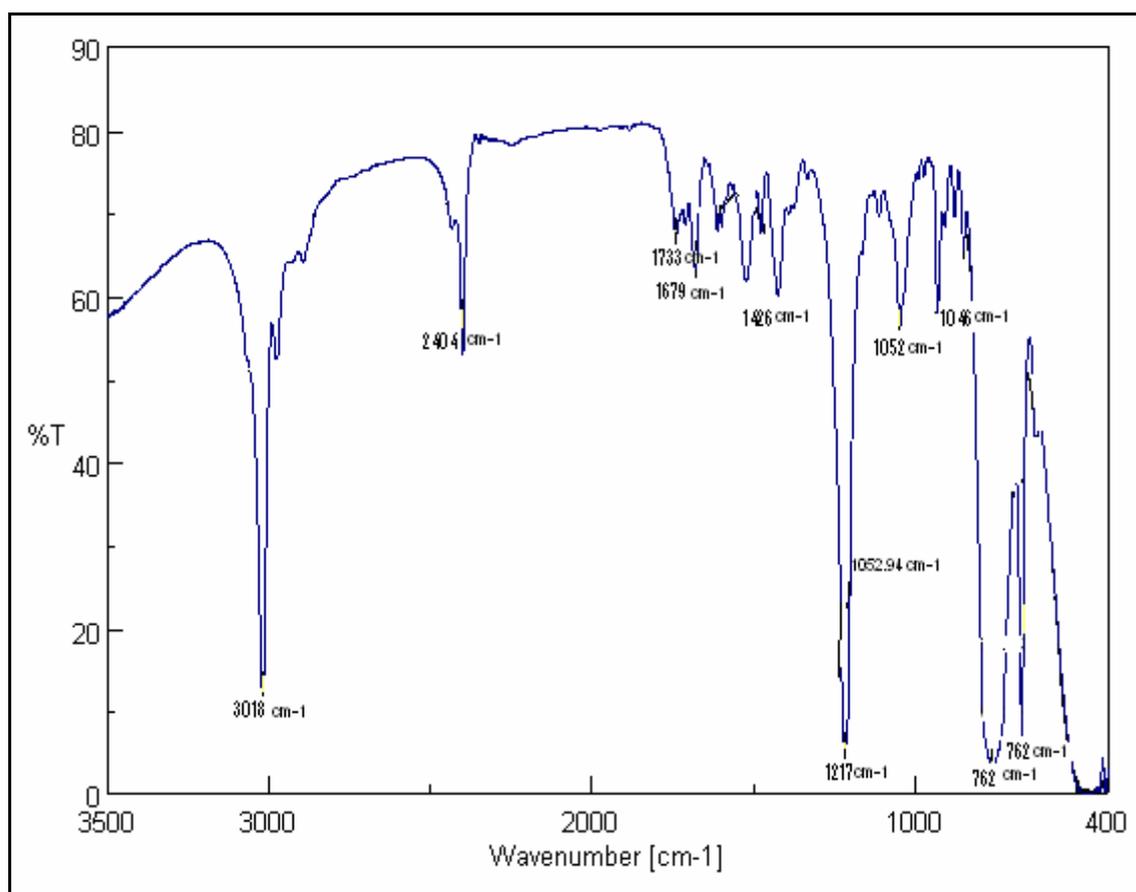


Figure III.17: spectre infrarouge du télomère acétate de vinyle avec le tétrachlorure de carbone pour un rapport $R_0 = 1$ obtenu après six jours.

Donc, les modifications apportées aux produits obtenus au départ (*figure III.13*) montre clairement qu'il y a une disparition du pic à 1733 cm^{-1} de la fonction carbonyle C=O de l'acétate ; une disparition du pic de C-Cl à 1369 cm^{-1} du groupement -CHCl(OAc) et une apparition du pic à 2404 cm^{-1} d'une triple liaison.

Les auteurs ont constaté que la vitesse de polymérisation n'est pas influencée par la nature du télogène mais par sa concentration. Dans le cas du CCl_4 , on constate que son addition provoque une diminution de la vitesse de téomérisation de l'acétate de vinyle ; le *Tableau III.4* montre que pour un rapport $R_0 = 1$ la vitesse est de l'ordre 4.6×10^{-2} mol/l.min et pour un rapport $R_0 = 5$ la vitesse est égale à 3.2×10^{-2} mol/l.min, tandis que dans le cas de l'éthanol thiol on a observé une augmentation dans la vitesse de la phototéomérisation pour des concentration plus élevés (*Tableau III.3*).

Ainsi, on a observé que l'ajout du 2-mercaptan éthanol doit être utilisé à de faibles concentrations pour que le télogène joue son rôle, par contre dans le cas du tétrachlorure de carbone les concentrations doivent être plus élevées que le premier pour obtenir une meilleur efficacité puisque les constantes de transfert sont beaucoup plus élevées dans le cas des thiols.

Pour la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence de l'éthanol thiol montre que ce dernier ne comporte pas comme un télogène avec des concentrations élevées.

La *figure III.18* montre clairement que les produits obtenus ont une structure similaire .le maxima des différentes bandes d'absorption sont légèrement déplacés par rapport au spectre sans TPO.

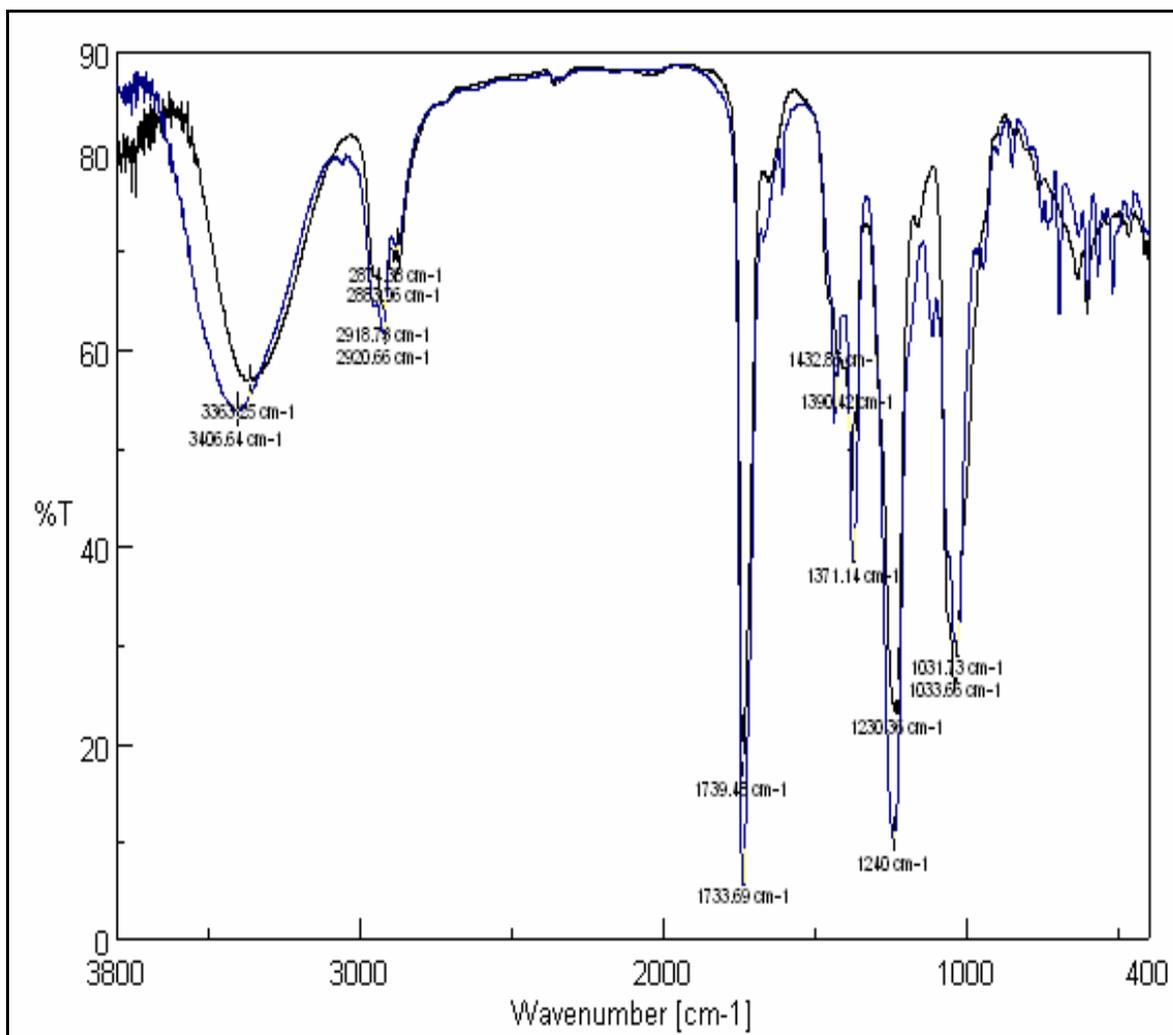


Figure III.18 : spectre infra-rouge du télomère acétate de vinyle avec l'ethanol thiol pour un rapport

$R_0 = 0.1$ en présence de TPO e sans TPO.

5.2. Influence de l'intensité d'irradiation

Indépendamment des conditions de l'environnement et de la composition de la formulation, la photopolymérisation est très affectée par les conditions d'irradiation. Un choix judicieux d'une source lumineuse appropriée avec un domaine d'émission qui doit recouvrir le domaine d'absorption de l'amorceur pour assurer un bon amorçage est important et nécessaire [29]. De plus, une intensité lumineuse élevée permet d'effectuer la phototéomérisation avec un maximum d'efficacité.

L'étude de l'influence de l'intensité lumineuse incidente sur la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence du tétrachlorure de carbone comme télogène a été réalisée en faisant varier la position de l'échantillon par rapport à la source d'irradiation. Les courbes cinétiques qui en découlent pour les différentes intensités, sont représentées sur la *figure III.19*.

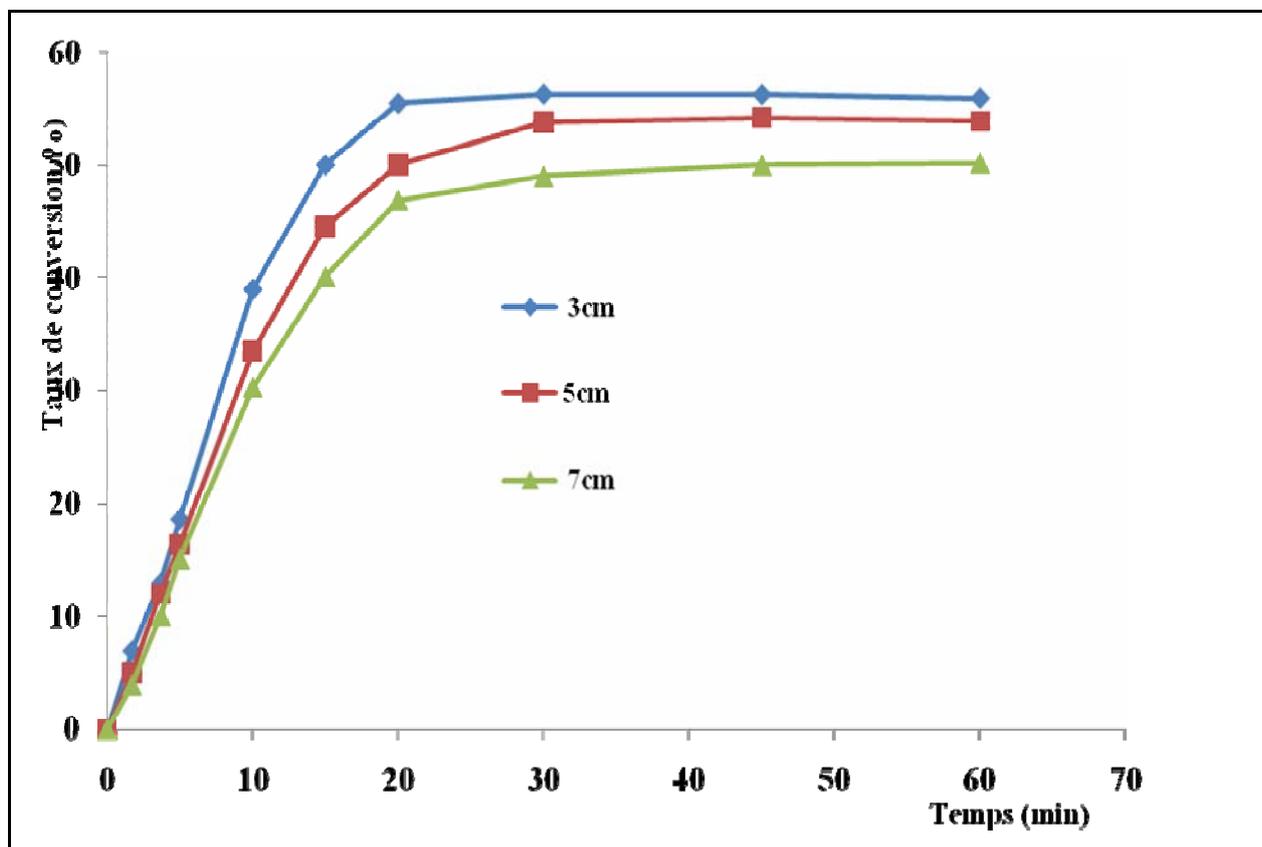


Figure III.19 : Effet de l'intensité de la lampe sur le taux de conversion de la phototéomérisation de l'acétate de vinyle en présence de CCl_4 pour $R_0 = 3$.

Cette figure révèle un comportement légèrement différent du même système polymérisable lorsqu'on déplace la position de l'échantillon, c'est-à-dire lorsqu'on diminue l'intensité de la source d'irradiation, (7cm).

Ainsi, lorsque l'intensité d'irradiation augmente, on observe une légère augmentation de la vitesse de phototéomérisation.

6. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons réalisé la télomérisation photochimique de l'acétate de vinyle avec l'éthanolthiol et le tétrachlorure de carbone en présence de la TPO comme photoamorceur, les résultats obtenus montrent, clairement que le télogène conduit à des chaînes courtes de polymères, les produits obtenus sont liquides.

Nous avons constaté l'éthanol thiol, en plus de son efficacité de transfert peut également se comporter comme un photoamorceur puis que des conversions relativement importantes sont obtenus avec des formulations sans photoamorceur.

L'étude quantitative de l'influence des divers paramètres (intensité d'irradiation, nature et concentration du monomère et la nature du télogène sur la cinétique de la télomérisation photoamorcée a permis de définir les conditions d'efficacité du processus de phototélomérisation des monomères vinyliques tel que l'acétate de vinyle.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié la télomérisation photochimique de l'acétate de vinyle en présence de deux agents de transfert, le tétrachlorure de carbone et l'éthanol thiol.

Nous avons montré que l'éthanol thiol donne des taux de conversion plus élevés que le CCl_4 bien que sa constante de transfert est beaucoup plus élevée que celle du CCl_4 . ce qui montre que le radical thiol est plus réactif que le trichloro carbone plus stable.

Pour le tétrachlorure de carbone la vitesse de la phototélomérisation diminue avec l'augmentation de la concentration du télogène tandis que dans le cas de l'éthanol thiol, les résultats ont montré que la vitesse de la phototélomérisation augmente avec la concentration du télogène

En outre, nous pouvons noter une transformation élevée de l'acétate de vinyle avec l'éthanol thiol pour des temps de réaction courts aussi bien en présence du photoamorceur et en absence du photoamorceur. Les résultats obtenus montrent que ce télogène avec peut également jouer le rôle d'un photoamorceur au cours de la réaction de télomérisation en donnant des taux de conversion moins élevé par rapport au photoamorceur utilisé.

Enfin, il est intéressant de noter que cette technique permet d'obtenir des composés bien définis, par une méthode de mise en œuvre simple, ne nécessitant pas de purification préalable des produits utilisés et conduit à des taux de conversion relativement importants pour des temps de réaction courts.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-Allen, N. S, Photopolymerisation Chemistry, *J. Photochem & Photobio A: Chemistry*. 159,102, **2003**.
- [2]-Allen, N. S, Polymer Photochemistry- Photochemistry, © *The Royal Society of Chemistry*. 36,288, **2007**.
- [3]-Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N.S, Freeradical macrophotoinitiators: an overview on recent advances, *J. Photochem & Photobio A: Chemistry*.159, 103, **2003**.
- [4]-Davinko, N.; Peniche, C.; Diaz, J.M.; San Roman, J.; Sastre, R, Photopolymérisation of acrylic acid and chitosan gels (I). Influence of preparation method on the formation and kinetic behaviour of interpenetrating complexes, *Lat. Am. App. Res.* 37, 247-253, **2007**.
- [5]-Valdebenito, A.; Encinas, M. V, Chain transfer agent in vinyl polymerization photoinduced by bimolecular photoinitiators, *J. Photochem & Photobio. A: Chemistry*. 194, 206-211, **2008**.
- [6]-Decker, C.; Elzaouk, B, Photopolymérisation de monomères multifonctionnels-VII. Evaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison, *J. Eur. Polym.* 31(12), 1155-1163, **1995**.
- [7]-Segurolo, J.; Allen, N. S.; Edge, M.; Parrondo, A.; Roberts, I, Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of several types II: commercial photoinitiators in acrylated prepolymers, *J. Photochem & Photobio. A: Chemistry*. 122, 115-125, **1999**.
- [8]-Améduri, B. ; Boutevin, B, Le monde fascinant des polymères fluorés, *Les Lettres du Département Sciences Chimiques du CNRS*. 77, 9-10, **2002**.
- [9]-Skinner, W. A.; Johnston, J. D.; Fisher, M, Telomerization of Ethylene with Methyl Bromoacetate, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (21), 5790–5792, **1957**.
- [10]-Chung, I, Monte Carlo simulation of free radical telomerisation, *Polym.* 41, 5643-5651, **2000**.
- [11]-Shefer, A.; Grodzinsky, A. J.; Prime, K. L.; Busnel, J. P, Telomerization of ethylene and carbon tetrachloride, *Macromol.* 26, 2240-2245, **1993**.

- [12]-Raynal, S. ; Gautier, J. C. ; Gourp, M, Telomerization de l'isoprene en catalyse redox avec CCl_4 , *J. Eur. Polym. 15*, 317-322, **1979**.
- [13]-Freidlina,R.K.;Terentév, A.B, Free-Radical Rearrangements in Telomerization, *Acc. Chem. Res. 10* (1), 9–15, **1977**
- [14]-Uglea, C.V.; Negulescu, I.I, Synthesis and Characterization of oligomers, London: CRC press, Boca Raton, FI, **1991**.
- [15]-Semsarzadeh, M.A.; Mirzaei, A, Telomerization of Vinyl Acetate in Chloroform and Block Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate via Atom transfer Radical Polymerization, *J. Iran. Polym. 12* (1), 67-75, **2003**.
- [16]- Boyer, C.; Boutevin, G.; Robin, J. J.; Boutevin, B, Study of he telomerization of dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) with mercaptoethanol. Application to the synthesis of a new macromonomer, *Polym. 45*, 7863-7876, **2004**
- [17]-Raynal, S. ; Gautier, J. C. ; Christol, F, Telomerisation de l'isoprène en catalyse redox : influence de la nature du telogene, *J. Eur. Polym. 15*, 31-315, **1979**
- [18]-Zahangir Alam, M. d.; Ohmachi, T.; Oata, T.; Nonaka, A.; Kurihara, S, Synthesis thermal and photochemical properties of liquid crystalline telomers, *Polym. 46*, 2175-2182, **2005**.
- [19]- Boutevin,B.;Deiss,W. J.; Pietrasanta, Y.; Maliszewicz, M, photo-crosslinkable telomers and production method thereof, *WIPO Handbook*, 00336, **1983**.
- [20]-Peditto, F, Phptopolymerized micro- and nano-composites: interface chemistry and its role on interfacial adhesion. *Thèse d'état.*; L'école doctorale de LYON,**2004**.
- [21]-Bechkok, A. ; Belbachir, M. ; Guyot, B. ; Boutevin, B, Télomérisation des mercaptans fonctionnels avec le styrène, *J. Eur. Polym, 35*, 413-421, **1999**.
- [22]-Duc, M.; Ameduri, B.; David, G.; Boutevin, B, Kinetics of radical telomerization of vinylidene fluoride in the presence of CCl_3Z chain transfer agents, *J. Fluor. Chem., 28*, 144-149, **2007**.
- [23]-Mercier, J. P. ; E. Maréchal, Chimie Des Polymères : Synthèse, réaction, dégradations. Ed. *Press Poly.Uni. Rom*, Lausanne- Suisse, *13*, 25, **1999**.

- [24]-O'dian, G, Principles of polymerization. 4th Ed, New York: John Wiley & Sons, Inc, **2004**.
- [25]- Bendaikha, T, *Thèse d'état* : Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels, université Haute-Alsace, Mulhouse, **1986**.
- [26]-Pelletier, H, *Thèse d'état* : Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis d'imprimerie, Institut national polytechnique de Grenoble, **2005**.
- [27]-Rigaud, J. P, *Thèse* : Cinétiques de polymérisation et télomérisation de l'acétate de vinyle, l'université de NIAMEY, **1983**.
- [28]- Mercier, J.P, Polymérisation des monomères vinyliques, Press. Polytec. Rom.
- [29]-Boussaad, S, *Mémoire de magister* : Synthèse des matériaux polymères interpénétrés par photopolymérisation des systèmes acrylates dans une matrice polymère, Université de Batna, **2004**.
- [30]-Allen, N. S.; Corrales, T.; Catalina, M. Ede, F.; Peinado, C.; Blanco-Piar, M.; Ree,A, Photochemistry and photopolymerization activities of novel alkylthiobenzophenone. *J. Eur. Polym.* 34, 303-308, **1998**.
- [31]-Costioli, M, *Thèse d'état*, Université de Lausanne, **2004**.
- [32]-Zehouily, K, *Thèse* : Photoamorceurs de polymérisation radicalaire : photochimie, propriétés, interactions, Université Haute-Alsace, Mulhouse, **1994**.
- [33]-Braun, A.M. ; Maurette, M.T. ; Olivios, E, Technologies Photochimiques, *Press. Polytec. Rom*, Lausanne Suisse, **1986**
- [34]-Decker, C, 20^{ème} *Colloque National* : Polymères et Rayonnement, Montpellier, p.5, **1990**.
- [35]- Starks, C.M, Free radical telomerization, New-York: Academic Press, Inc, **1974**.
- [36]- Pucci, B. ; Guy, E. ; Vial-Reeillon, F. ; Pavia, Pavia, A, Télomères et cotélomères d'intérêt biologique et biomédical. Etude de la télomérisation radicalaire de monomères type, *J. Eur. Polym.*24 (11), 1077-1086, **1988**.

- [37]- Guiot, J.; Alric, J.; Améduri, B.; Rousseau, A.; Boutevin, B, Synthesis of fluorinated telomers. Part 6. Telomerization of chlorotrifluoroethylene with methanol, *J. New. Chem.* 25, 1185-1190, **2001**.
- [38]- Boutevin, B, From telomerization to living radical polymerization, *J. Polym. Sci. Chem.* 38, 3235-3243, **2000**.
- [39]- Boutevin, B. ; Pietrasanta, Y. ; Baudin., G, Cinétique de télomérisation, 1. Détermination des lois applicables à la synthèse des télomères à Dp_n moyens en télomérisation radicalaire, *Makromol. Chem.*, 186, 283-295, **1985**.
- [40]- Mayo, F.R.; Gregg, R.A.; Matheson, M.S, Chain transfer in the polymerization of styrene. VI. Chain transfer with styrene and benzoyl peroxide; the efficiency of initiation and the mechanism of chain termination, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1691, **1951**.
- [41]- O'Brien, J.; Gornick, L.F, Chain Transfer in the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Transfer with Monomer and Thiols. The Mechanism of the Termination Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4757-4763, **1955**.
- [42]- Boutevin, B.; Maubert, C.; Pietrasanta, Y.; Sierra, P, Telomerization kinetics by redox catalysis. A: study of reactions leading to telomers with low degrees of polymerization, *J. Polym. Sci. Chem.* 19, 511-522, **1981**.
- [43]- Barson, C.A.; Mather, R.R.; Robb, J.C, Telomerization of styrene with bromotrichloromethane *Trans. Faraday Soc.* 66, 2585-2589, **1970**.
- [44]- Barson, C.A.; Luxton, A.R.; Robb, J.C, Telomerization of methylmethacrylate with bromotrichloromethane, *Trans. Faraday Soc.*, 68, 1666- **1972**.
- [45]- Swanson, Al, Photoactivatable chain transfer agents and semi-telechelic photoactivatable polymers prepared, *US Patent*. No.5-942-555, 24, **1999**.
- [46]- Boutevin, B. ; Pietrasanta, Y, Télomérisation du mono chlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone, *Tetrahedron Letters.* 12, 887. **1973**.
- [47]- Boutevin, B. ; Pietrasanta, Y, Télomérisation par catalyse redox IV. Télomérisation du chlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone, *J. Eur. Polym.* 12, 219, **1975**.

[48]-Boutevin, B. ; Pietrasanta, Y. ; Taha M, Télomères monofonctionnels du chlorure de vinyle. Partie III. Cinétique par catalyse redox, *Makromol. Chem.* 183, 2985, **1982**.

[49]-Pietrasanta, Y. ; Taha, M, Télomères monofonctionnels du chlorure de vinyle. Partie I. Synthèse et caractérisation d'étalons de télomères du chlorure de vinyle, *J. Eur. Polym.* 18, 675, **1982**.

[50]- Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Taha, M.; Elsarraf, T, Synthesis of Macromers of Vinylchloride and Vinylidene Chloride from Telomers, *Polym. Bull.* 10,157,**1983**.

[51]- Henriouille-Grandville, J. M.; Boutevin, B.; Robin, J.J, Telechelic Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, *Prog. Polym. Sci.* 16, 837, **1991**

[52]- Baudin, G. ; Boutevin, B. ; Mistral, J.P. ; Parisi, J.P. ; Pietrasanta, Y, Synthèse de composés photoréliculables.VII. Télomères des acides acrylique et méthacrylique greffés par le méthacrylate d'époxy-2,3 propyle, *Makromol. Chem.*188, 1055. **1987**.

[53]-Boutevin, B. ; Pietrasanta, Y. ; Parisi, J.P, Synthèse de télomères photoréliculables. Partie VIII. Greffage d'acide acrylique sur les télomères du méthacrylate de glycidyle avec des thiols, *Makromol. Chem.*188, 1621, **1987**.

[54]- Bajpai, M.; Shukla, V.; Kumar, A, Film performance and UV curing of epoxy acrylate resins, *Por. Or. Coat.*44, 271-278, **2002**.

[55]-Bertrais, H. ; B. Boutevin. ; Maliszewicz, M. ; Vernet, J.L, Telomeres photoreticulables-1 : synthèse de télomères photoreticulables à partir de cinnamate et de l'acétate de vinyle, *J. Eur. Polym.*18, 779-784, **1982**.

[56]-Boutevin, B. ; Snoussi, M. H. ; Taha, M, Télomérisation radicalaire du méthacrylate de lyceryle avec le benzene thiol et le dodecane thiol, *J. Eur. Polym.* 21(5), 445-447, **1985**.

[57]- Balagué, J. ; Boutevin, B. ; Guyot, B, Étude de la télomérisation par catalyse rédox de l'acide méthacrylique avec le tétrachlorure de carbone, *J. Eur. Polym.*31 (12), 1169-1174, **1995**.

[58]-Destrac, M.; Boutevin, B.; Pascal, T.; Kappler, P, Method for making copolymers with controlled architecture and resulting, *U.S Patent, 11055, 2000*.

[59]-Jocheska, N. ; Petrov, G, Étude cinétique de copolymérisation de l'acrylonitrile et de l'acétate de vinyle dans un solvant mixte. *J. Eur. Polym.31 (5), 405-408, 1995*.

[60]- Mesquita, A. C. ; Mori, M. N. ; Vieira, J. M. ; Andrade, L.G. ; Silva, Vinyle acétate polymérisation by ionizing radiation, *Rad Physics Chem. 63, 465-468, 2002*.

[61]- Boutevin, B. ; Hugon, J. P. ; Pietrasanta, Y. ; Sideris, A, Télomérisation par catalyse redox—XIII. Synthèse d'alcools fluores a partir des télomères des acétates de vinyle et d'allyle avec des télogènes fluores. *J. Eur. Polym. 14, 353-356, 1978*.

Résumé

Dans ce travail présent, nous avons étudié l'effet de l'addition de l'agent de transfert sur la production de télomères fonctionnalisés pouvant être employés comme des précurseurs dans diverses applications (modifications des fibres synthétiques, agents tensioactifs, additifs de carburants, etc...). La réaction de phototélomérisation est peu étudiée par rapport à l'amorçage thermique et par des systèmes redox.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à quantifier l'influence des principaux paramètres de télomérisation tels que le rapport de la concentration du télogène à celle du taxogène, en utilisant deux types d'agents de transfert, le tétrachlorure de carbone et l'éthanol mercaptan.

Dans cette étude, nous avons montré que l'éthanol mercaptan se comporte comme un photoamorceur efficace dans la télomérisation de l'acétate de vinyle au delà d'une certaine concentration. La spectroscopie IR et la spectroscopie RMN H^1 ont été utilisées comme technique d'analyse pour suivre l'avancement de la réaction et pour contrôler le degré de polymérisation.

Mots clés : photopolymérisation, télomérisation, agent de transfert, télogène, taxogène, télomère, photoamorceur, etc...

Abstract

In this present work, we studied the effect of the addition of the agent of transfer on the production of functionalized, which can be employed like precursors in various applications (modifications of synthetic fibres, surface-active, additive agents of fuels, etc.....the reaction of phototelomerization is studied little compared to the thermal starting and by systems redox.

For our part, we were interested to quantify the influence of the principal parameters of telomerisation such as the ratio of the concentration of the telogene to that of the taxogen, by using tow types of transfer agents for, carbon tetrachloride ethanol mercaptan.

In this study, we showed that the ethanol mercaptan behaves like an effective photoamorcoc in the telomerisation of the vinyl acetate beyond a certain concentration. The IR spectroscopy and spectroscopy NRM H^1 were used as technical analysis to follow the advance of the reaction and to control the degree of polymerization.

Keywords: photopolymérisation, télomérisation, agent de transfert, télogen, taxogen, télomér, photoamorcoc, etc...

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير إضافة عامل التحويل على تحضير التيلوميرات الوظيفية التي يمكن استعمالها كمحفزات في مختلف التطبيقات (تغيير الألياف الصناعية, ... الخ

تفاعلات التلمرة الضوئية جد محدودة مقارنة بالتنشيط الحراري التنشيط عن طريق الأكسدة إرجاع. في عملنا هذا خصصنا اهتمامنا لتحديد تأثير العوامل الأساسية للتلمرة مثل نسبة تركيز عامل التحويل بالنسبة لتركيز المونومير باستعمال نوعين من عوامل التحويل وهي: رباعي كلور الكربون و الايثانول ثيول.

في هذه الدراسة وجدنا أن الإيثانول ثيول يعمل كمنشط ضوئي فعال في التلمرة الضوئية لاسيتات الفينيل إبتداء من تركيز محدد.

حركية التلمرة الضوئية تم تتبعها عن طريق مطيافية تحت الحمراء حيث قمنا بدراسة تأثير عدة عوامل على مسار التفاعل. في مختلف الشروط من أجل تحديد العناصر الحركية و تأثير طبيعة عامل التحويل على التيلوميرات الناتجة. من بين هذه المؤثرات طبيعة التيلوجين أو عامل التحويل, تركيزه وكذا تأثير شدة الإشعاع الضوئي فوق البنفسجي المستعمل للتنشيط.

يمكن القول أن الدراسة الحركية تحت تأثير مختلف العوامل سمحت بتحديد الروابط و الظروف الملائمة لتحضير تيلوميرات وظيفية مختلف.

كلمات مفتاحية: البلمرة الضوئية، التلمرة، عامل التحويل، التيلوميرات، المنشط الضوئي،...

