HAL
open science

Synthèse, caractérisation et durabilité de systèmes photostructurables destinés à l'holographie

Ecatarina Chilat

To cite this version:

Ecatarina Chilat. Synthèse, caractérisation et durabilité de systèmes photostructurables destinés à l'holographie. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21847 . tel-00730504

HAL Id: tel-00730504

https://theses.hal.science/tel-00730504

Submitted on 10 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 1847

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 522

THESE EN COTUTELLE

Avec l'Université d'Etat de Moldavie à Chisinau

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par

Ecaterina CHILAT
Master en Chimie Organique

Synthèse, caractérisation et durabilité de systèmes photostructurables destinés à l'holographie

Soutenance publique le 27 août 2008, devant la commission d'examen :

Présidente et rapporteur :	Dr. Christiane CARRE
Rapporteur :	Pr. Galina DRAGALINA
Examinateurs :	Pr. Ion ANDRIES
	Pr. Bénédicte MAILHOT
	Dr. Agnès RIVATON
	Dr. Stefan ROBU
Membres Invités :	Dr. Michèle BOLTE
	Dr. Jean-François PILICHOWSKI

Remerciements

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires : le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, France, et le Laboratoire de Chimie Organique de l'Université d'Etat de Moldavie. Je remercie vivement les deux directrices de laboratoire, Madame Claire Richard, Directrice de Recherche au CNRS, et Madame Galina Dragalina, Professeur associée, de m'avoir m'accueillie au sein de leur laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame le Professeur Bénédicte Mailhot, à Madame Agnès Rivaton, Directrice de Recherche au CNRS, à Monsieur le Professeur Nicanor Barba et à Monsieur le Professeur associé Stefan Robu, qui ont codirigé cette thèse. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance pour l'aide et les précieux conseils qu'ils m'ont toujours prodigués au cours de ce travail ainsi que pour l'attention et la confiance qu'ils m'ont toujours accordées.

Je remercie également Madame Christiane Carré, Chargée de Recherche au CNRS au Laboratoire FOTON de TELECOM Bretagne et Madame le Professeur Galina Dragalina, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.

J'associe à ces remerciements Monsieur le Professeur associé Ion Andries de l'Université d'Etat de Moldavie, Madame Michèle Bolte, Directrice de Recherche au CNRS et Monsieur Jean-François Pilichowski, Chargé de Recherche au CNRS, pour avoir examiné ce document et accepté de faire partie des membres de mon jury.

Je tiens à remercier Madame Michèle Bolte, Directrice de Recherche au CNRS, pour son enthousiasme, les encouragements et l'intérêt qu'elle a accordé à ce sujet.

Je ne manquerai pas de remercier également, Monsieur Laurent Frezet, Ingénieur d'Etude au CNRS, de m'avoir initiée à l'utilisation des appareils spectroscopiques, Monsieur Jean-François Pilichowski, Chargé de Recherche CNRS, pour les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire et ses leçons de la grammaire française et je terminerai par Messieurs

Vasile Rotaru, Arcadi Chirizza et Stefan Robu de l'Université d'Etat de Chisinau, pour leur collaboration concernant l'enregistrement holographique.

Je remercie vivement Madame Bernadette Lavédrine et Monsieur Guillaume Voyard, pour leur aide précieuse et leur gentillesse, ainsi que Madame Françoise Pariset et Monsieur Jean Philippe Debout pour leur disponibilité et leur amabilité.

Qu'il me soit permis d'associer à ces remerciements Mesdames Yaël Israeli, Sandrine Morlat-Thérias, Florence Jestin, Messieurs Mohamed Sarakha, Pascal Wong-Wah-Chung, Mohamed Baba et Pascal de Sainte-Claire qui m'ont apporté leurs précieux conseils.

Je souhaiterai exprimer ma sympathie à l'ensemble des étudiants, des membres et tous les stagiaires que j'ai côtoyé au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire. Je tiens à remercier Namrata, Fatima, Hana, Branislav, Anne, Michal, Lubomir, Viorica, Andrei, Marius, Sylvain, Mattieu, Freddy, Mayra, Pierre-Olivier, Radka, Yassine, Denis, Solène, Delphine, Christian, Marie, Audrey, Julien, Céline, Gisèle, Jean-François, Claire et Harout pour leur amitié et leur aide tout au long de mes études doctorales.

Enfin, et surtout, je dédie ce travail, avec toute mon affection et mon éternelle reconnaissance à mon père, ma belle-mère et à mon frère, à la mémoire de ma mère et à mes grands-parents.

Sommaire

A. Introduction 1

B. Etude bibliographique 5

1. L'holographie 5
1.1. Introduction 5
1.2. Stockage holographique de l'information 6
1.3. Enregistrement d'un hologramme 6
1.4. Lecture d'un hologramme 8
1.5. Les phénomènes optiques utilisés en holographie 9
1.5.1. Le phénomène d'interférence 9
1.5.2. Le phénomène de diffraction 11
1.6. Caractérisation optique des matériaux photosensibles 14

2. Les systèmes photosensibles 15
2.1. Les émulsions argentiques 15
2.2. Les cristaux photoréfractifs 16
2.3. Les systèmes photochromiques 16
2.4. Les photopolymères 17
2.4.1. Les systèmes photopolymérisables 17
2.4.2. Les systèmes photostructurables 17
2.4.3. Les systèmes photothermoplastiques 20

3. Les copolymères carbazoliques 21
3.1. Propriétés du PVK et des copolymères carbazoliques 21
3.2. Synthèse des polyacrylates et polyméthacrylates carbazoliques 22
3.3. Principe de la photoconductivité du carbazole 24
3.4. Les complexes à transfert de charge 27
3.5. Photostabilité des matériaux carbazoliques 31
3.5.1. Introduction 31
3.5.2. Mécanisme général de photooxydation des polymères 32
3.5.3. Photostabilité des poly(alkyl méthacrylates) 33
3.5.4. Photostabilité du poly(N-vinylcarbazole) 36
3.5.4.1. Comportement du PVK en absence d'oxygène 36
3.5.4.2. Comportement photooxydatif du PVK 36

C. Techniques expérimentales 39

1. Dispositifs d'irradiation 39
1.1. Enceinte de vieillissement artificiel accéléré 39
1.2. Montage holographique – Irradiation laser 40
1.3. Autres dispositifs d'irradiation 41

2. Les méthodes d'analyse spectroscopique 41
2.1. L'analyse par spectroscopie UV visible 41
2.2. L'analyse par spectroscopie de fluorescence 42
2.3. L'analyse par spectroscopie IR 43
2.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 44

3. Préparation des échantillons ... 46
3.1. Composition des solutions de départ ... 46
3.2. Dépôts par étirage ... 46
3.3. Dépôts par centrifugation ... 47
3.4. Pastilles de KBr ... 48
3.5. Courbes de calibration en épaisseur ... 48

4. Détermination de la fraction insoluble ... 50

5. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique ... 50

6. Analyse calorimétrique ... 51

7. Méthodes de dérivation ... 52
7.1. Traitement SF_4 ... 52
7.2. Traitement par l'ammoniac NH_3 ... 53
7.3. Irradiation sous vide ou en présence de gaz inerte ... 54

8. La Résonance Paramagnétique Electronique ... 55
8.1. Introduction ... 55
8.2. Comportement des matériaux dans un champ magnétique ... 55
8.3. Conditions de résonance paramagnétique électronique ... 56
8.4. Généralités sur les spectres RPE ... 58
8.5. Interactions magnétiques ... 59
8.6. Position de la raie et anisotropie ... 60
8.7. Origine de la forme et de la largeur de raie ... 61
8.8. Amplitude du signal RPE (A_{pp}) ... 61
8.9. Analyse quantitative ... 62
8.10. Identification de la nature des radicaux ... 64
8.11. Appareil RPE utilisé ... 64
8.12. Préparation des échantillons pour l'analyse RPE ... 65
8.13. Préparation des étalons et courbe de calibration pour l'analyse quantitative ... 65
8.14. Détermination des paramètres d'acquisition ... 67
8.14.1. Paramètres d'acquisition pour PVK ... 67
8.14.2. Vérification des étalons ... 68
8.14.3. Paramètres d'acquisition pour CEM:OMA ... 69
8.14.4. Puissance de saturation ... 69
8.15. Corrélation entre les vitesses de photodégradation ... 71
8.16. Irradiation laser RPE in situ ... 72

D. Synthèse et caractérisation des polymères carbazoliques ... 73

1. Généralités. Chimie du carbazole ... 73

2. Synthèse des précurseurs (alcools carbazoliques) ... 74

3. Synthèse des anhydrides méthacryliques ... 77

4. Synthèse des monomères ... 78
4.1. (N-carbazolyl)méthyl méthacrylate (CMM) ... 78
4.1.1. A partir de l'anhydride méthacrylique ... 78
4.1.2. A partir de l'anhydride acétométhacrylique ... 79
4.1.3. A partir du chlorure de l'acide méthacrylique ... 80
4.2. 2-(N-carbazolyl)éthyl méthacrylate (CEM) ... 84
4.3. Octylméthacrylate (OMA) ... 86

5. Préparation de copolymères carbazoliques par voie radicalaire 86
5.1. Copolymère CEM:OMA 60:40 87
5.2. Copolymère CMM:OMA 60:40 88

6. Caractérisation des précurseurs, monomères et copolymères obtenus 90
6.1. Problématique 90
6.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible 91
6.3. Analyse par spectroscopie RMN 91

7. Caractérisation des copolymères obtenus et du PVK (référence) 97

8. Conclusion 98

E. Vieillissement artificiel accéléré des polymères carbazoliques 99

1. Introduction 99

2. Rappels concernant le comportement photooxydatif du PVK 100

3. Evolution photochimique des copolymères carbazoliques non dopés 101
3.1. Caractérisation des polymères carbazoliques avant irradiation 101
3.2. Etude des fractions solubles et insolubles 102
3.3. Suivi de l'émission de fluorescence 103
3.4. Comparaison fluorescence/fraction insoluble 106
3.5. Suivi par spectroscopie infrarouge 107
3.5.1. Analyse des spectres 107
3.5.2. Suivi cinétique 111
3.5.3. Traitement chimique par l'ammoniac 113
3.6. Suivi par spectroscopie UV-Visible 116
3.7. Irradiation en absence d'oxygène 117
3.8. Analyse quantitative RPE des radicaux formés pendant l'irradiation 119
3.9. Conclusion 122

4. Evolution photochimique des films carbazoliques dopés avec du iodoforme 126
4.1. Comparaison spectrale des polymères dopés et non dopés avant irradiation 126
4.2. Suivi de la réticulation 127
4.3. Evolution des spectres de fluorescence 129
4.4. Suivi par spectroscopie infrarouge 131
4.4.1. Analyse des spectres IR du iodoforme 131
4.4.2. Analyse des spectres IR des copolymères carbazoliques 132
4.4.3. Identification du produit absorbant à 1690 cm^{-1} 134
4.4.4. Suivi cinétique 135
4.5. Analyse UV visible 140
4.6. Analyse quantitative RPE 142
4.7. Caractérisation par RPE des radicaux formés 144
4.7.1. Radicaux formés sous irradiation 144
4.7.2. Radicaux stables après la fin de l'irradiation 145
4.8. Conclusion 146

F. Photostructuration des films carbazoliques dopés avec du iodoforme 147

1. Introduction 147

2. Irradiation laser 147
2.1. Suivis par spectroscopie UV-Visible 147
2.1.1. Suivi « classique » 147

2.1.2. Suivi *in situ* (montage holographique) 149
2.1.3. Suivi *in situ* (spectromètre) 149
2.1.3.1. Suivi de P_P et P_C 150
2.1.3.2. Suivi "on/off" 150
2.1.3.3. Suivi à 405 nm 152
2.2. Suivi par spectroscopie infrarouge 152
2.2.1. Analyse des spectres 152
2.3. Analyse RPE des radicaux 155

3. Irradiation au monochromateur 155
3.1. Comparaison entre les systèmes d'irradiation à 405 nm 155
3.1.1. Suivi à 405 nm 155
3.1.2. Influence de la valeur d'éclairement 156
3.1.3. Suivi de P_P et P_C 157
3.2. Etude de la fraction insoluble 158
3.3. Suivi de l'émission de fluorescence 159
3.4. Conclusion 160

G. Enregistrement holographique 163

1. Enregistrement par photostructuration 163
1.1. Présentation du système 163
1.2. Résultats 163

2. Enregistrement par électrophotographie 164
2.1. Présentation du système 164
2.2. Influence de l'épaisseur des films 165
2.3. Influence de la dose 166
2.4. Analyse par microscopie 167
2.5. Conclusion 168

H. Conclusion générale 169

I. Annexe. Les réactions radicalaires 173

3. Introduction 173

4. Le contrôle enthalpique 173

5. Les effets polaires 175

6. Analyse orbitalaire 177

J. Liste des schémas 181

K. Liste des figures 183

L. Liste des tableaux 187

M. Références bibliographiques 189

A. Introduction

La société a pris conscience durant ces deux dernières décennies de l'importance que revêt l'information et du rôle que sa transmission joue dans le patrimoine mondial. Ce phénomène s'est encore accéléré avec l'apparition d'Internet qui met en jeu de nouveaux types de support multimédia. On attend de ces nouvelles technologies des solutions permettant d'accéder rapidement à l'information ainsi que des moyens pour stocker les données ; une demande très forte pour des capacités de stockage toujours plus grandes est actuellement observée. Dans ce cadre-là, des technologies nouvelles mettant en jeu l'enregistrement optique numérique, holographique ou non, apparaissent comme très prometteuses pour atteindre des capacités de stockage élevées, ainsi 10^{14} bites.cm^{-2} pour l'enregistrement holographiques et 10^{8} bites.cm^{-2} pour l'enregistrement sur CD ou DVD. Dans le cas des supports optiques, quelle que soit la capacité de stockage du système utilisé, l'information est codée sous forme d'une modification chimique du matériau dans lequel elle est enregistrée. Cette modification chimique se traduit par une variation de relief (ou « une variation d'épaisseur »), une variation d'indice de réfraction ou d'absorption qui est ensuite détectée par le laser de lecture. Les micro-cuvettes et les méplats sont lus de manière binaire et traduit par un « 0 » ou par un « 1 ». Le stockage holographique de l'information représente une des applications potentielles pour les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

L'image en trois dimensions que représente un hologramme est le résultat des interférences créées au sein du matériau photosensible par deux faisceaux lasers, le faisceau objet et le faisceau référence. La première étape est donc la réaction photochimique provoquée dans le matériau photosensible lors de l'absorption des photons. Un hologramme est "la mémoire de l'irradiation". Il est donc indispensable de connaître la réponse photochimique de la matrice afin de pouvoir la corréler à la qualité et aux performances du matériau ainsi élaboré. C'est à ce titre que, depuis les années 90, le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) a consacré une partie de ses activités de recherche à l'holographie. La recherche en holographie a débuté dans l'équipe de photochimie moléculaire avec les matériaux dopés au chrome, le but étant de comprendre le rôle de celui-ci dans l'enregistrement de l'hologramme. Les recherches ont été étendues à des matériaux dopés avec des molécules organiques telles que les fulgides et plus récemment à des copolymères carbazoliques. Une grande attention est accordée aux matériaux polymères,

simple matrice hôte ou prenant une part active dans l'enregistrement. Le travail a pour objectif, outre la compréhension des mécanismes chimiques qui se produisent lors de l'enregistrement, d'étudier la durabilité de l'hologramme et de son support.

Ce travail de thèse, effectué dans le cadre d'une cotutelle entre le LPMM et l'Université d'Etat de Moldavie à Chisinau, a pour but l'étude des phénomènes mis en jeu au cours de l'enregistrement d'hologrammes dans des copolymères carbazoliques. Afin de pouvoir enregistrer l'hologramme dans le domaine du visible, un photosensibilisateur tel que l'iodoforme peut être utilisé. L'enregistrement holographique met alors en jeu la formation sous irradiation laser (par exemple à 405 nm) d'un complexe à transfert de charge (CTC) entre le groupement carbazole et l'halogène de l'iodoforme, conduisant à une photostructuration de la matrice polymère.

Les copolymères étudiés dans le cadre de ce travail sont composés soit d'unités N-carbazolyléthylméthacrylate (CEM) soit d'unités N-carbazolylméthylméthacrylate (CMM) espacées par des groupements octylméthacrylate (OMA). La modification de la structure chimique du poly(N-vinylcarbazole) (PVK) a pour objectifs d'une part d'augmenter la mobilité des groupements carbazole pour faciliter la photostructuration du matériau (CEM, CMM), et d'autre part d'améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre des films (OMA).

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des copolymères. Après différents tests, deux copolymères ont retenu notre attention pour la suite du travail. La synthèse de ces deux copolymères a été effectuée par voie radicalaire le rapport molaire entre les monomères étant de 60 – monomère carbazolique, et 40 – octylméthacrylate. Les produits issus de ces synthèses – à savoir précurseurs, monomères, copolymères -, leur structure chimique et leur pureté ont été caractérisés par les techniques IR en transmission, RMN du proton et du ^{13}C, leur point de fusion, leur température de transition vitreuse et leur masse molaire (dans le cas des polymères).

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la stabilité photochimique des copolymères sous l'impact de la lumière dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré représentatif du vieillissement naturel. Dans ces conditions d'irradiation ($\lambda > 300$ nm), la lumière est absorbée par le groupe carbazole. Les copolymères carbazoliques CEM:OMA et CMM:OMA ont été irradiés dans les mêmes conditions que le PVK. En effet,

une étude fondamentale approfondie du photovieillissement du PVK ayant été réalisée précédemment au LPMM,[1,2] cette étude a servi de base pour la compréhension des phénomènes photochimiques qui interviennent avec les copolymères. Dans un second temps, nous avons étendu ces expériences de photovieillissement aux copolymères dopés avec 10% d'iodoforme. Ce pourcentage correspond à celui utilisé pour l'obtention des hologrammes. Il convient de noter cependant que les conditions d'irradiation $\lambda > 300$ nm ne sont pas représentatives de la formation des hologrammes. L'élucidation des mécanismes de phototransformation des matériaux polymères (sans et avec iodoforme) a été obtenue en caractérisant leur évolution chimique. Dans ce but, différentes méthodes spectroscopiques (spectroscopie infrarouge, UV-Visible et émission de fluorescence) permettant de caractériser, à l'échelle moléculaire, les modifications subies par le polymère au cours de l'irradiation ont été utilisées. Ces techniques présentent l'avantage de pouvoir être utilisées à l'état solide. De plus, elles sont non destructives, autorisant ainsi le suivi du même échantillon au cours de l'irradiation. Les analyses spectroscopiques des films irradiés ont été complétées par des analyses RPE de poudres irradiées in situ. Nous avons également suivi la réticulation des matrices (augmentation de la masse molaire et formation d'un réseau tridimensionnel) en effectuant une mesure des fractions solubles (par chromatographie d'exclusion stérique) et des fractions insolubles (par analyse gravimétrique). La fluorescence, sonde de la mobilité moléculaire locale des matériaux carbazoliques, a permis de confirmer la réticulation des substrats soumis à une irradiation polychromatique.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la photostructuration des polymères carbazoliques dopés sous irradiation monochromatique à 405 et 480 nm. Le groupement carbazole n'absorbe pas à ces longueurs d'onde, et seule la photoréactivité liée à la présence de l'iodoforme est mise en évidence. En effet, sous irradiation à 405 nm, seul le CTC absorbe la lumière ce qui entraîne une évolution chimique locale permettant d'enregistrer l'hologramme. Des montages permettant des enregistrements spectroscopiques in situ ont été réalisés. Ainsi, un suivi de l'absorbance à 405 nm a-t-il été effectué pendant l'irradiation avec le système holographique modifié (un seul faisceau). Des enregistrements de spectres UV-Visible et infrarouge ont été effectués en irradiant directement les échantillons dans le banc optique des spectromètres.

Les enregistrements prévus initialement à 405 nm n'ont pas pu être réalisés, mais la faisabilité des enregistrements holographiques par photostructuration a pu être démontrée à 480 nm. Nous présenterons également des enregistrements qui ont pu être réalisés avec une diode laser à 532 nm en utilisant les copolymères carbazoliques comme systèmes

thermoplastiques. Le copolymère est alors dopé avec un électrophotosensibilisateur, à savoir la 2,4,7-trinitrofluorénone qui absorbe entre 500 et 600 nm. Le grand intérêt des polymères carbazoliques est basé sur la photoconductivité du groupement carbazole. Ces systèmes sont donc photoconducteurs et l'enregistrement holographique entraîne la formation d'un relief à la surface qui peut être effacé par chauffage. Il est ainsi possible d'obtenir des hologrammes WRE (*Writing, Reading, Erasing*).

B. Etude bibliographique

1. L'holographie

1.1. Introduction

L'holographie est une technique photographique permettant de restituer une image tridimensionnelle d'un objet. Lorsqu'on photographie un objet de façon classique, on enregistre sur une plaque sensible la luminosité des différents points de cet objet. Autrement dit, seule l'amplitude des ondes lumineuses émises par cet objet est prise en compte. Lorsqu'on réalise un hologramme, on enregistre à la fois l'amplitude et la phase des ondes émises. Les informations de phase de l'onde objet sont conservées car elles sont contenues dans la figure d'interférences sous forme de variations d'intensité. C'est cette information de phase qui permet de restituer la profondeur de l'objet et de recréer la parallaxe grâce à la différence d'angle de vision entre les deux yeux.

L'holographie a été découverte par Dennis Gabor[3] en 1948 (Prix Nobel de Physique en 1972) alors qu'il souhaitait améliorer les performances du microscope électronique. Les moyens de l'époque ne lui permirent d'effectuer que quelques expériences rudimentaires, mais ses calculs montrèrent que le relief pouvait être restitué. L'objet doit être assez grand, il faut en effet que la longueur de cohérence de la lumière utilisée soit suffisante pour que le fond cohérent puisse interférer dans le plan de la plaque photographique avec la lumière diffusée par tous les points de l'objet. C'est pourquoi l'holographie n'a pu se développer qu'après 1961, date à laquelle les premiers lasers au rubis ont fait leur apparition. Il y eut aussi à la même époque, le développement des hologrammes restituables par la lumière blanche, avec le procédé en réflexion (par Denisyuk, 1961) et celui en transmission (par Benton, 1969). L'holographie en couleurs réelles et l'holovidéo commencent à se développer. On mentionne depuis 1973 (IBM Systems Journal), et à intervalles irréguliers depuis, la création expérimentale d'hologrammes par ordinateur, c'est-à-dire la réalisation directe d'un réseau calculé à partir d'un modèle numérique de l'image à obtenir.

L'holographie n'est pas seulement utilisée dans le domaine de l'imagerie tridimensionnelle d'objets divers, elle est aussi employée pour de nombreuses applications industrielles : contrôle qualité (déformations mesurées par interférométrie holographique), identifications spécifiques (billets de banques, cartes de crédit, badges d'accès), composants optiques compacts[4]…

Le domaine d'utilisation plus particulièrement visé par cette étude est le stockage de l'information.

1.2. Stockage holographique de l'information

Les technologies actuellement utilisées pour le stockage de masse d'informations sont basées sur un enregistrement bit à bit par modification des propriétés magnétiques ou de l'état de surface pour un disque optique. Ces deux méthodes sont aujourd'hui proches de leurs limites physiques. Une des solutions actuellement considérées pour augmenter les capacités du stockage optique consiste à tirer profit du volume du disque au lieu de se limiter à un stockage dans un ou plusieurs plans. En effet, l'holographie devrait permettre d'aller au delà de ces limites puisqu'elle ne correspond plus à une technique bidimensionnelle, mais à une technique tridimensionnelle d'enregistrement des données.[5]

C'est dans ce contexte que la société Inphase propose les disques HVD (*Holographic Versatile Disc*)[6] qui correspondent à une capacité théorique maximale de stockage de 3,9 téraoctets (To). C'est environ 6 000 fois la capacité d'un CD-ROM, 830 fois la capacité d'un DVD et 160 fois la capacité d'un disque Blu-ray simple couche, le tout sur un support de 12 cm de diamètre identique au DVD mais avec 3,5 mm d'épaisseur au lieu de 1,5 mm.[7] Les HVD actuels, dits de première génération (milieu 2007), peuvent posséder une capacité atteignant 300 Go avec un débit de 20Mo.s^{-1}.

1.3. Enregistrement d'un hologramme

L'onde lumineuse est caractérisée par une amplitude α, une phase φ et une pulsation ω. La phase φ de l'onde est une grandeur importante en holographie. Elle est reliée à la longueur d'onde λ de la lumière et au chemin optique parcouru Δ par la relation : $\boldsymbol{\varphi = 2\,\pi\,\Delta/\lambda}$.

Dans un milieu homogène, le chemin optique Δ est le produit de la longueur géométrique L parcourue par la lumière par l'indice de réfraction n du milieu dans lequel se propage la lumière : $\boldsymbol{\Delta = n\ L}$. Dans l'air stable, n est voisin de l'unité [n = 1,000293 à température ambiante (18 °C) et pression normale (1 atm)] de sorte que $\boldsymbol{\Delta = L}$.

Pour enregistrer un hologramme, il faut parvenir à coder sur un support l'amplitude et la phase de la lumière issue de l'objet considéré. Pour cela, on fait interférer deux faisceaux lumineux sur une plaque photographique. La source utilisée est un laser qui possède les propriétés adéquates pour la création d'interférences lumineuses de bon contraste, soit :

- une cohérence spatiale, c'est-à-dire une source ponctuelle. Le faisceau laser peut être focalisé en un spot lumineux très petit (tache de diffraction) ;

- une cohérence temporelle, c'est-à-dire que le laser émet un rayonnement quasi monochromatique. Plus le rayonnement est monochromatique, plus la cohérence est grande et plus les dimensions de l'objet pourront être importantes.

A la sortie du cube séparateur, le premier faisceau, appelé onde de référence, est envoyé directement sur la plaque. Le second, appelé onde objet, est envoyé sur l'objet à photographier, qui diffuse cette lumière en direction de la plaque photographique (Schéma 1.1).

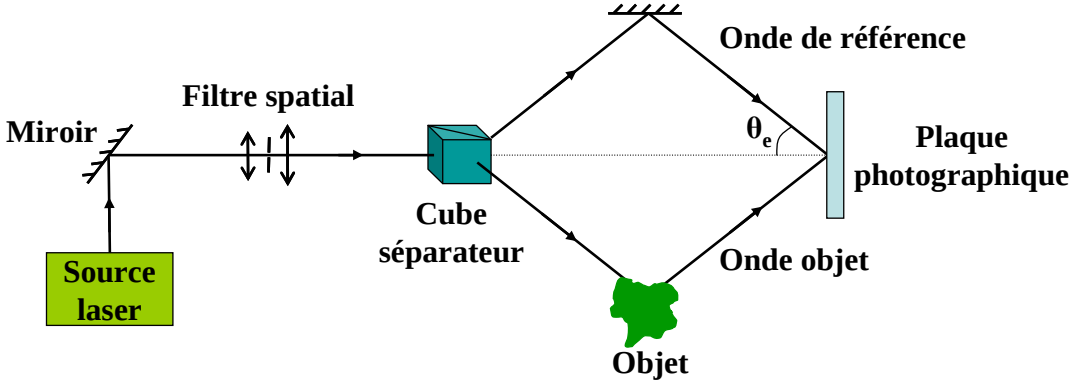


Schéma 1.1. Montage type d'enregistrement holographique.

Les ondes *objet* et *référence* interfèrent dans tout l'espace où elles se superposent. La plaque photographique enregistre une section de ce phénomène d'interférence. Ce phénomène d'interférence est à l'échelle microscopique, il correspond à la longueur d'onde de la lumière (ex : λ = 0,488 µm pour la lumière verte). La plaque photosensible placée dans la zone de superposition de ces deux ondes subit des modifications physiques et/ou chimiques qui dépendent de l'intensité lumineuse incidente en chaque point. **La figure d'interférences formée contient toutes les informations concernant l'amplitude et la phase de l'onde objet. Ainsi le support les mémorise-t-il sous forme de variations : soit d'absorption (réseau d'amplitude), soit d'indice de réfraction et/ou d'épaisseur du milieu (réseau de phase).**

Dans ces montages, le filtre spatial constitué d'un objectif de microscope ou d'une lentille de courte focale (ex : f = 1 mm) associé d'un trou circulaire de taille micrométrique (ex : $\Phi \approx 10$ µm) permet d'épurer et d'élargir le faisceau laser. Plus précisément, le rôle du trou microscopique est d'obtenir une source ponctuelle d'émission par réglage fin de sa position dans le plan focal de l'objectif de microscope. Est ensuite associée une lentille collimatrice, lentille convergente de plus grande distance focale (ex : f = 10 cm), permettant d'aligner l'ensemble des rayons lumineux parallèlement à l'axe optique du dispositif.

1.4. Lecture d'un hologramme

Pour lire l'hologramme, on éclaire la plaque holographique à l'aide d'une onde de lecture identique à l'onde de référence utilisée pour l'enregistrement holographique (faisceau parallèle ayant la même incidence sur la plaque) (Schéma 1.2). En pratique, on utilise souvent un laser de longueur d'onde différente de celle de l'enregistrement, l'angle d'incidence de lecture devant alors vérifier la relation de Bragg.[5]

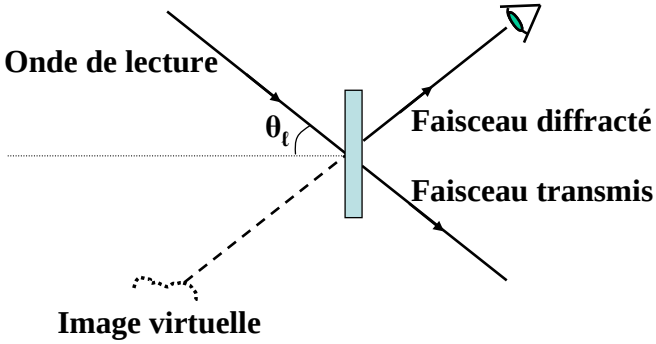


Schéma 1.2. Restitution d'un hologramme ; image virtuelle.[8]

Si un objet est illuminé par un faisceau de lumière cohérente, la forme des surfaces d'ondes diffractées est spécifique à cet objet. L'hologramme diffracte une onde Σ exactement semblable à l'onde qu'avait diffusée l'objet lors de l'enregistrement et dans la même direction. Pour l'observateur, tout se passe comme si l'objet était présent. L'œil intercepte une partie de cette onde. D'une position différente, l'œil intercepte une autre partie de la surface d'onde ; ainsi, en déplaçant l'œil, l'apparence de l'objet change légèrement. Ce phénomène est appelé parallaxe et c'est grâce à lui que nous percevons l'aspect tridimensionnel des corps solides. Même sans changer de position, nous pouvons percevoir la profondeur, car les yeux interceptent des parties différentes de la surface d'onde pour produire une vision stéréoscopique. C'est une vision subjective du relief (nous pouvons restituer une image tridimensionnelle à partir d'images planes). Le cerveau de l'observateur, à partir des deux images rétiniennes, calcule la position du point M'. L'image observée est dite virtuelle, comme représenté sur le schéma 1.2 en pointillé. La lumière suit les trajets en traits pleins.

Avec des hologrammes, il est également possible d'observer des images réelles. Pour ce faire, il suffit d'appliquer le principe du retour inverse de la lumière. Dans la pratique, on va éclairer l'hologramme avec une onde lumineuse se propageant en sens inverse de l'onde de référence (Schéma 1.3). L'hologramme diffracte une onde lumineuse qui forme dans l'espace une image lumineuse 3D réelle de l'objet à l'endroit exact où se trouvait l'objet lors de

l'enregistrement. On constate cependant que, cette fois, l'observateur voit au premier plan le fond de la scène. Le relief est inversé (grandissement axial = -1) : l'image est dite pseudoscopique. On peut obtenir une image réelle correcte (orthoscopique) en faisant l'hologramme de l'image réelle pseudoscopique. Ces procédés sont utilisés pour les hologrammes médiatiques (art, publicité...).

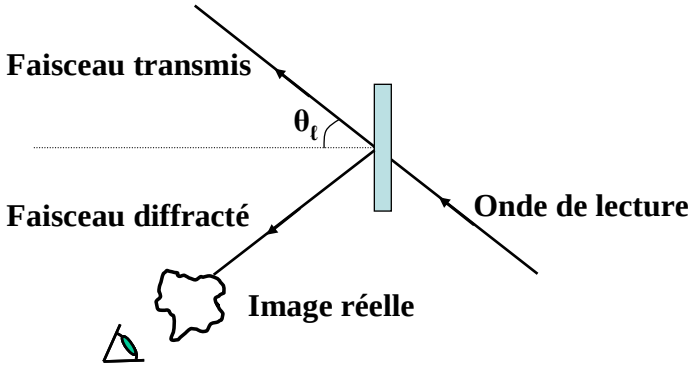


Schéma 1.3. Restitution ; image réelle.[8]

1.5. Les phénomènes optiques utilisés en holographie

1.5.1. Le phénomène d'interférence

L'interférence se produit lorsque les composantes parallèles de deux ou plusieurs faisceaux de même fréquence, cohérents temporellement et spatialement, se superposent dans une même région de l'espace. Ce phénomène d'interférence se caractérise par le fait que l'intensité lumineuse en chaque point de la figure d'interférences formée par deux trains d'ondes est la somme des intensités des deux ondes, plus un terme d'interférence. Celui-ci contient les informations concernant la phase relative des deux faisceaux incidents ; comme celle-ci dépend du point considéré, l'intensité présente une distribution spatialement inhomogène. Pour que ce terme d'interférence ne soit pas nul, il est nécessaire de travailler avec deux ondes planes dont les polarisations sont parallèles. Ceci permet d'obtenir une intensité optimale du phénomène d'interférence.[8]

C'est pourquoi nous allons étudier le cas particulier où l'on considère la superposition de deux ondes planes d'intensités I_1 et I_2, dont les polarisations sont parallèles.[9] Le schéma suivant représente le phénomène d'interférence de ces deux ondes planes ainsi que la distribution de l'intensité de ce phénomène :

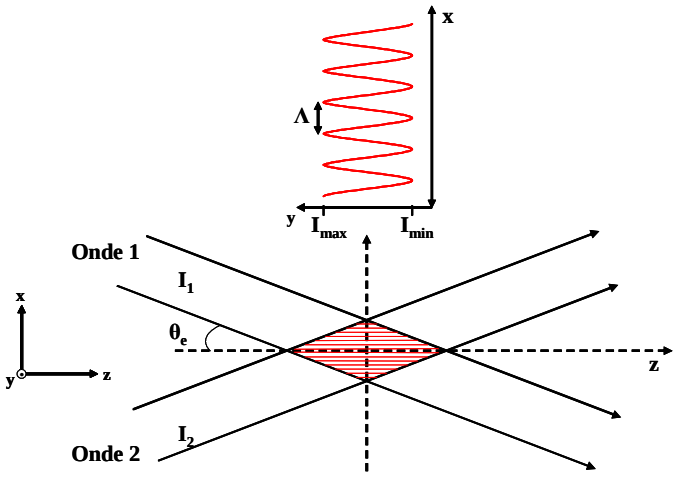


Schéma 1.4. Interférences de deux ondes planes.

La figure d'interférences que l'on observe présente des franges brillantes et sombres en fonction du phénomène d'interférence en chaque point. L'intensité est maximale quand les deux ondes sont en phase (frange brillante sur la figure d'interférences). L'intensité présente une distribution sinusoïdale dont l'**interfrange** (ou période) est donnée par :

$$\Lambda=\frac{\lambda_e}{2\sin\theta_e}$$

λ_e est la longueur d'onde dans le milieu de propagation de la lumière (longueur d'onde d'écriture) et θ_e et le demi-angle dans l'air entre les directions de propagation des deux ondes d'écriture.

Ex : si λ_e = 405 nm, θ_e = 11,7° alors $\underline{\Lambda = 1\ \mu m}$.

La différence de phase $\Delta\varphi=\varphi_1-\varphi_2$ est directement liée à la différence de chemin optique (δ) que parcourent les deux ondes[10] : $\Delta\varphi=\frac{2\pi\delta}{\lambda_e}$. La différence de phase entre deux franges consécutives (claire ou sombre) est 2π. Les interférences sont constructives si les deux ondes sont en phase (déphasage nul ou valeurs entières de δ/λ_e). L'intensité est alors maximale. Cette dernière est nulle dans les zones où les deux ondes sont en opposition de phase (valeur demi-entière de δ/λ_e). La différence de phase entre deux franges consécutives (claires ou sombres) est égale à 2π. Si $I_1 = I_2$, alors $I_{min} = 0$. En général, on obtient un meilleur hologramme si $I_{ref} > I_{objet}$, soit $I_{min} \neq 0$. La différence de marche δ entre les faisceaux doit être inférieure à la longueur de cohérence du laser.

La **résolution** (ou fréquence spatiale) représente le nombre de lignes par mm du réseau, soit dans le cas de l'exemple précédent avec un interfrange de 1 µm, on aura 1000 traits par mm, soit une résolution de 1000 mm^{-1}.

Un réseau sinusoïdal de phase ou d'amplitude, ayant les mêmes caractéristiques que le profil d'intensité incidente, peut être mémorisé par le support d'enregistrement holographique (exemple : PVK + iodoforme, figure 1.1).

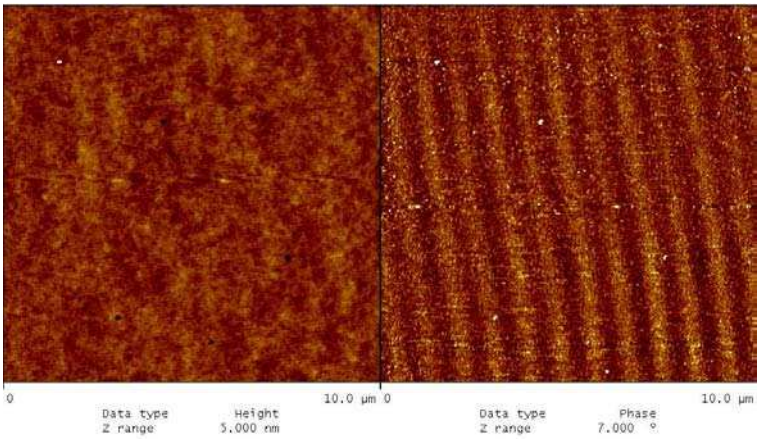


Figure 1.1. Réseau holographique sinusoïdal de phase d'un film de PVK dopé avec du iodoforme : mesure par AFM en mode hauteur (topographie de surface, à gauche) et en mode phase (à droite).

1.5.2. Le phénomène de diffraction

La diffraction est le comportement des ondes lorsqu'elles rencontrent un obstacle qui ne leur est pas complètement transparent. C'est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque point de l'objet. La notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique (réseau).[6]

Lorsqu'un réseau périodique créé par interférence entre deux ondes est éclairé par une onde plane, chaque frange agit comme un centre de diffraction. L'amplitude de l'onde diffractée est maximale lorsque l'angle du faisceau de lecture correspond exactement à celui de restitution de l'hologramme :

$\Lambda\ (\sin\theta_\ell + \sin\theta_r) = \Lambda\ 2\sin\theta_\ell = m\lambda_\ell$

m : ordre de diffraction (= 1, 2, 3, …)

λ_ℓ : longueur d'onde de lecture du réseau

θ_ℓ : angle d'incidence du faisceau de lecture

θ_r : angle du faisceau de restitution

Ex : λ_ℓ = 633 nm, Λ = 1 µm, m = 1 → $\underline{\theta_\ell = 18{,}5°}$, m = 2 → θ_ℓ = 39,3°.

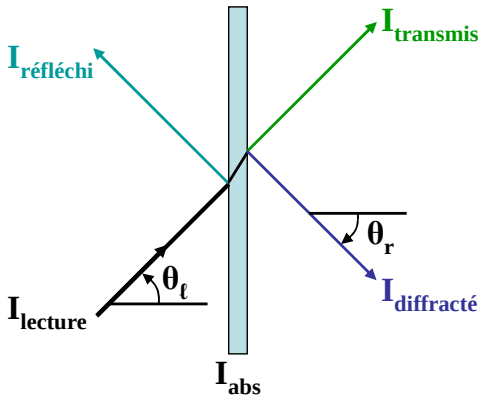


Schéma 1.5. Lecture de l'hologramme.

$$\mathbf{I_{lecture} = I_{réfléchi} + I_{transmis} + I_{diffracté} + I_{abs}}$$

Remarque : I_{abs} est déterminé à partir du spectre visible enregistré avant et près enregistrement de l'hologramme.

Le **rendement de diffraction** dans l'ordre m est défini par :

$$\eta_m = \frac{I_{D,m}}{I_\ell}$$

$I_{D,m}$: intensité diffractée à l'ordre m

I_ℓ : intensité de l'onde incidente

Remarque : Un rendement de diffraction important n'est pas toujours nécessaire. En effet, pour le stockage de données, un *switch* (lecture 0 et 1) ne nécessite pas un rendement élevé (quelques pourcents seulement).

Le **rendement de diffraction corrigé** est donné par :

$$\eta_c = \frac{I_{D,m}}{I_{D,m} + I_T}$$

I_T : intensité de l'onde transmise.

Cette dernière expression du rendement permet de déterminer la modulation d'indice de réfraction.

Le **facteur d'épaisseur Q** du réseau permet de différencier les hologrammes épais des hologrammes minces :

$$Q = \frac{2\,\pi\,\lambda_\ell\,e}{n\,\Lambda^2}$$

n : indice de réfraction du milieu d'enregistrement.

L'hologramme est considéré comme épais si Q ≥ 10 et mince si Q < 1. Dans les autres cas, c'est un régime intermédiaire.

Dans le cas des hologrammes épais, ou de volume, l'information est enregistrée dans l'épaisseur du matériau photosensible. Lorsque ces hologrammes, qualifiés de réseaux de Bragg, sont rééclairés par l'onde de référence et à condition qu'ils soient « sinusoïdaux », ils diffractent uniquement à l'ordre 1, dont la direction est celle du faisceau objet transmis au moment de l'enregistrement. Ils sont sélectifs angulairement et, s'ils sont éclairés à une autre longueur d'onde, les conditions de lecture doivent être en accord avec la loi de Bragg :

$$\Lambda = \lambda_\ell / 2\sin\theta_\ell$$

Exemple : Avec le PVK (n = 1,69)

λ_ℓ : 633 nm, Λ = 1 µm, Q ≥ 10 implique e ≥ 4,2 µm.

Remarque : L'épaisseur du réseau est supérieure à 4 fois le pas des franges. Il est important d'enregistrer dans toute l'épaisseur pour avoir uniquement des réflexions d'ordre 1.

Pour les hologrammes minces ou de surface, le réseau est considéré comme étant plan. Il diffracte simultanément la lumière dans un grand nombre d'ordres.

Exemple : Avec le PVK (n = 1,69)

λ_ℓ : 633 nm, Λ = 1 µm, Q < 10 implique e < 425 nm.

Le support photosensible peut être tout milieu capable d'enregistrer les interférences lumineuses. Nous verrons que ces milieux sont très variés (émulsions argentiques, films thermoplastiques, cristaux photoréfractifs, photopolymères...). Suivant les milieux, les interférences sont enregistrées sous différentes formes : variations de densité optique, d'épaisseur, d'indice de réfraction, et conduisent souvent à différents types d'hologrammes (hologrammes d'amplitude lorsqu'on a essentiellement des variations de densité optique, hologrammes de phase dans les autres cas). Quelquefois, plusieurs paramètres du support photosensible (plaque photographique, par exemple) varient en même temps et on essaie, par des traitements chimiques appropriés, de favoriser l'un ou l'autre de ces paramètres suivant le type d'application que l'on désire.

Les réseaux enregistrés au LPMM sont des réseaux à franges planes non inclinées, crées par interférences entre deux ondes planes. Les plans des franges sont perpendiculaires au plan d'incidence (plan xOz, schéma 1.4). Les éléments sont qualifiés d'hologrammes de phase puisqu'ils sont enregistrés dans le volume du film via une modulation d'indice de

réfraction et/ou d'épaisseur. De plus, ce sont des hologrammes par transmission, c'est-à-dire que les deux faisceaux d'écriture arrivent par le même côté de l'échantillon.

Si l'échantillon absorbe à la longueur d'onde de lecture (comme c'est le cas par exemple avec les polymères carbazoliques dopés avec du iodoforme), on obtient un hologramme d'amplitude et non de phase.

1.6. Caractérisation optique des matériaux photosensibles

Un critère de caractérisation des matériaux utilisés en holographie est l'énergie reçue par unité de surface du film photosensible.[10] Si E est l'éclairement et τ le temps de pose, la plaque reçoit la densité d'énergie :

$$W = E\,\tau$$

Ce produit est appelé ***Lumination*** par les photographes[8,11] ou encore ***Dose*** et est exprimé souvent en $mJ.cm^{-2}$. Sur la figure 1.2 est présenté le graphe de la densité photographique en fonction du logarithme de la lumination qui constitue le mode de description le plus largement utilisé des propriétés photosensibles du film ; il est communément appelé courbe de Hurter et Driffield.[11]

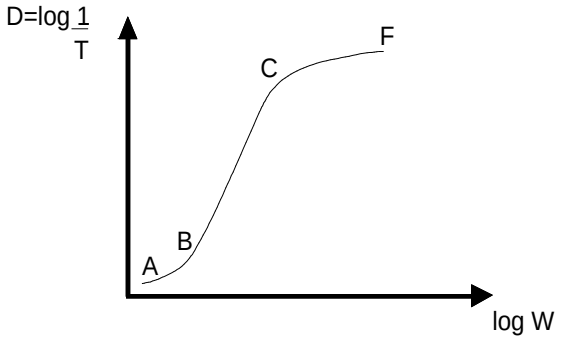


Figure 1.2. Courbe de Hurter et Driffield caractéristique d'une émulsion photographique.

D représente la densité optique ou absorbance et T la transmittance.

On remarque la présence d'une région rectiligne *BC* dite d'exposition normale. La région *AB* est celle de sous-exposition tandis que la région *CF* représente la surexposition. Cette courbe nous permet de choisir le temps optimal d'exposition du film photosensible pour enregistrer un bon hologramme.[4]

2. Les systèmes photosensibles

Dans ce paragraphe, nous allons présenter un panorama général des différents matériaux photosensibles utilisés pour l'enregistrement holographique et nous développerons plus particulièrement ceux qui ont été utilisés dans cette étude. Il existe un grand nombre de composés susceptibles de mémoriser un profil lumineux incident. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour caractériser un support d'enregistrement holographique : la sensibilité spectrale (le domaine de longueur d'onde dans lequel l'hologramme peut être écrit et reconstruit), la sensibilité énergétique (détermine les conditions minimales de puissance d'enregistrement par unité de surface), la résolution, l'efficacité diffractionnelle, la facilité de préparation des films photosensibles, le coût et leur caractère réversible.

Ces différents paramètres doivent pris en compte pour obtenir un réseau de bonne qualité en sachant qu'un compromis doit être fait car le réseau parfait n'existe pas.

Au début, le matériau le plus souvent utilisé pour l'enregistrement d'hologrammes fut l'émulsion argentique et les plaques à haute résolution commercialisées par Agfa-Gevaert et Kodak qui ont stoppé leur production depuis. Des matériaux à base de photopolymères ont été commercialisés par les sociétés DuPont (gélatine), Canon (poly(N-vinylcarbazole)) et Polaroid (les systèmes poly(éthylène imine/acrylate)).[12,13]

2.1. Les émulsions argentiques

Ces matériaux photosensibles sont composés de grains d'halogénure d'argent (en général des ions bromures) dispersés dans une gélatine. Le principe est identique à celui d'une plaque photographique. Ainsi, sous irradiation, il se forme une image latente. L'absorption de la lumière par les ions Br^- implique la libération d'un électron qui réduit un cation Ag^+ pour donner de l'argent métallique. Par répétition de ce processus, il se forme un agrégat d'atomes d'argent. Un développement par voie humide de l'image latente conduit à un hologramme d'amplitude, celui-ci pouvant être transformé en hologramme de phase par une étape de blanchiment. Il est possible d'enregistrer des hologrammes épais en volume, ainsi que des hologrammes en couche mince. La résolution spatiale de ces matériaux dépend de la taille des grains d'argent. Ce milieu est un des plus sensibles énergétiquement (5.10^{-4} à 5.10^{-2} $mJ.cm^{-2}$) et, du point de vue spectral, il est sensible entre 400 et 700 nm. Les principaux inconvénients de ce type de matériau sont qu'ils nécessitent des procédés chimiques complexes et qu'ils présentent un caractère non réversible (hologramme non effaçable).

2.2. Les cristaux photoréfractifs

Les cristaux photoréfractifs présentent un grand intérêt par leur vaste champ d'application dans l'optique non linéaire. Ils se présentent soit sous forme de plaques, soit en dispersion dans le verre ou dans une matrice polymère. Une condition nécessaire pour observer l'effet photoréfractif est que le cristal soit photoconducteur et électrooptique. Les hologrammes peuvent être effacés par un éclairement uniforme du cristal qui est alors prêt à recevoir de nouvelles données. Il est également possible d'effacer sélectivement l'une des images enregistrées en éclairant le matériau avec la figure d'interférences utilisée lors de l'enregistrement, mais en introduisant un déphasage supplémentaire uniforme de π sur le faisceau objet. Notons que les hologrammes peuvent être rafraîchis avant leur effacement total, ou fixés définitivement par un traitement thermique approprié du cristal.[6]

2.3. Les systèmes photochromiques

Il s'agit de matériaux organiques servant de matrice hôte d'une ou plusieurs espèces moléculaires dopantes. Sous l'action de la lumière, ils changent de couleur (photochromisme). Le processus est réversible, c'est à dire qu'il permet l'enregistrement et l'effacement rapide de l'information. Ils peuvent donc subir des cycles d'exposition d'où la notion de cycles WRE (*Writing/Reading/Erasing*). Les polymères dopés par les photochromes donnent naissance à des hologrammes d'amplitude présentant généralement un faible rendement de diffraction (<5%). Le stockage de ce type d'hologrammes peut durer de quelques minutes à plusieurs mois.

Le poly(méthyl méthacrylate) PMMA, le poly(vinyl carbazole) PVK et le poly(vinyl alcool) PVA sont couramment utilisés pour la matrice hôte. Un des avantages d'une matrice polymère inerte utilisée en tant que matériau d'enregistrement holographique est d'éviter toute contraction de volume ou gonflement du matériau lors de l'irradiation, ce qui est une qualité indispensable pour le stockage d'informations. La possibilité de travailler avec des épaisseurs de plusieurs mm (alors que l'épaisseur des autres matériaux est en général limitée à quelques centaines de micromètres) est une autre propriété remarquable.

Parmi les composés réversibles, les plus fréquemment utilisés sont les composés photochromiques tels que les spiropyranes, spirooxazines, certains colorants azoïques (azobenzène, méthyle orange…) ou les fulgides.

2.4. Les photopolymères

Le groupe des photopolymères se scinde en plusieurs catégories selon leurs propriétés photochimiques.[12,14] Les matériaux polymères utilisés en tant que support pour l'enregistrement holographique peuvent être classés en trois grandes familles : les polymères photopolymérisables, photostructurables et photothermoplastiques.

2.4.1. Les systèmes photopolymérisables

Les systèmes photopolymérisables sont basés sur la réactivité de monomères qui polymérisent sous irradiation. Ce sont des systèmes irréversibles impliquant une exposition généralement UV, éventuellement suivie d'un chauffage ou d'une post-irradiation. La création d'hologrammes met en jeu un changement de coefficient de réflexion et/ou de relief de la surface. Les matériaux photopolymérisables sont habituellement peu coûteux, faciles à utiliser, souvent non toxiques, autodéveloppants, stables dans le temps (avant et après enregistrement), peu sensibles aux chocs thermiques et mécaniques. Leurs propriétés optiques sont intéressantes : résolution élevée ($\approx 6000\ mm^{-1}$), modulation d'indice de réfraction importante ($10^{-3} \leq \Delta n \leq 10^{-1}$), rapport signal/bruit élevé. Ces supports d'enregistrement holographiques sont généralement constitués d'un ou plusieurs monomères, d'un photosensibilisateur et éventuellement d'une matrice polymère appelée "liant". Les monomères les plus fréquemment utilisés sont à base d'acrylate et/ou d'acrylamide. Par exemple, des mélanges commerciaux à base d'acrylate ont été développés par DuPont de Nemours et Polaroïd. Ils ont atteint 90% de diffraction pour une modulation d'indice de réfraction de 0,01. Colburn et Haines[15] ont étudié deux aspects importants de cette réaction : le mécanisme de polymérisation et la diffusion du monomère.

2.4.2. Les systèmes photostructurables

Ce sont des matériaux organiques donnant lieu à une réaction de complexation et/ou de réticulation dans le volume entraînant une modulation d'indice de réfraction ou de relief de surface. La réticulation consiste à transformer chimiquement les macromolécules linéaires en un réseau tridimensionnel. La photostructuration s'opère via l'ajout de d'ions métalliques (Cr (IV), Fe (III)...) dans de la gélatine (ou une autre matrice polymère), ou encore le polymère réticule photochimiquement en présence ou non d'un photosensibilisateur (fluorescéine, Eosine Y, Rose de Bengale...).

→ Parmi les composés photosensibles utilisés pour l'enregistrement holographique, la gélatine bichromatée demeure l'un des meilleurs matériaux bien qu'il soit l'un des plus

anciens. En effet, les réseaux enregistrés présentent des rendements diffractionnels élevés, des hauts rapports signal sur bruit,[16,17] des variations d'indice de réfraction importantes et une faible dispersion. Nous devons sa mise au point et son étude à Shankoff[18] qui développa en 1968 l'enregistrement d'hologrammes de phase. Bien que ce matériau soit très utilisé, le mécanisme exact de formation de l'hologramme est encore extrêmement mal compris. L'étude photochimique des films de gélatine bichromatée a permis de mettre en évidence le premier processus, à savoir la formation du chrome (V). Cette espèce, qui est intermédiaire dans la réduction du chrome (VI) de départ en chrome (III), est extrêmement stabilisée par la matrice de gélatine[19] par complexation, soit avec la chaîne peptidique, soit avec les groupes pendants de la gélatine tels que : -OH, $-NH_2$, -COOH, d'où la réticulation du matériau. Les régions éclairées par la lumière durcissent et deviennent insolubles tandis que les parties non-exposées sont partiellement dissoutes lors du lavage. Cette étape de rinçage permet de révéler l'hologramme en relief d'où les variations d'indice de réfraction du milieu. Ces variations peuvent atteindre 0,1 ce qui permet d'obtenir des efficacités de diffraction proches de 100% avec une résolution d'au moins 6000 mm^{-1}. Par contre ce matériau présente une faible sensibilité énergétique de quelques dizaines de $mJ.cm^{-2}$. Quant à la sensibilité spectrale, les réseaux peuvent être enregistrés entre 300 et 550 nm[20] mais ce domaine peut être étendu au rouge par ajout de bleu de méthylène. Ainsi, Cappola et collègues[21] ont réussi à atteindre une sensibilité de 48 $mJ.cm^{-2}$ à 633 nm. L'inconvénient majeur de ce matériau est le développement qui nécessite plusieurs étapes de lavage d'où l'impossibilité de suivre la formation de l'hologramme en temps réel.

Les autres polymères photoréticulables sont par exemple le Poly(AcideAcrylique) (PAA) ou l'alcool polyvinylique qui, lorsqu'il est dopé au bichromate d'ammonium (DCPVA) ou au chlorure de fer (FePVA), génère des rendements de 60 et 80%.[22]

→ Un autre matériau photoréticulable intéressant est le Poly(N-vinylcarbazole) (PVK), disponible notamment chez BASF. Par holographie sans développement, il permet d'obtenir des hologrammes épais de phase ayant une forte modulation d'indice de réfraction ($\Delta n \approx 0,32$) et un rendement de diffraction de l'ordre de 80 %.[23] Il possède l'avantage d'être stable à l'humidité.[24] Lim *et al.*[25] ont proposé des dispositifs monocouche de PVK, poly(2-(*N*-carbazolyl)éthyle méthacrylate) (PCzEM) et poly(9-(2-((4-vinylbenzyl)oxy)éthyle)-9*H*-carbazole) (PVBCz) pour l'enregistrement d'information de type « une fois écrit, plusieurs fois lus » (WORM – *Write Once Read More*). Dans ces composés, la photostructuration est généralement assistée par la présence d'un dérivé halogéné qui conduit à la formation d'un

complexe à transfert de charge avec le groupement carbazole et déplace l'absorption du mélange dans le domaine du visible. L'intérêt de la formation des complexes à transfert de charge entre les amines aromatiques et les halogènes ou les halogéno-alcanes est de pouvoir remplacer les matériaux argentiques tout en ayant les mêmes caractéristiques optiques.[26]

→ Du fait de leur principe de fonctionnement, les photoresists négatifs appartiennent aussi à cette catégorie. Les photoresists sont des matériaux photoréactifs qui permettent d'enregistrer l'information par création d'un relief après développement. Les régions éclairées se réticulent et deviennent insolubles au solvant adéquat, alors que celles non illuminées sont initialement solubles dans le même solvant. Ils sont sensibles essentiellement dans l'UV. Ce type de matériaux se structure en surface et donne naissance à des hologrammes minces en relief. Ils correspondent, en particulier, au support mis en jeu pour la production d'hologrammes en grand nombre par estampillage. Ils sont bien connus en photolithographie et présentent une grande diversité d'applications notamment dans le domaine de la microélectronique. Le processus de formation d'une image est présenté sur le schéma 2.1:

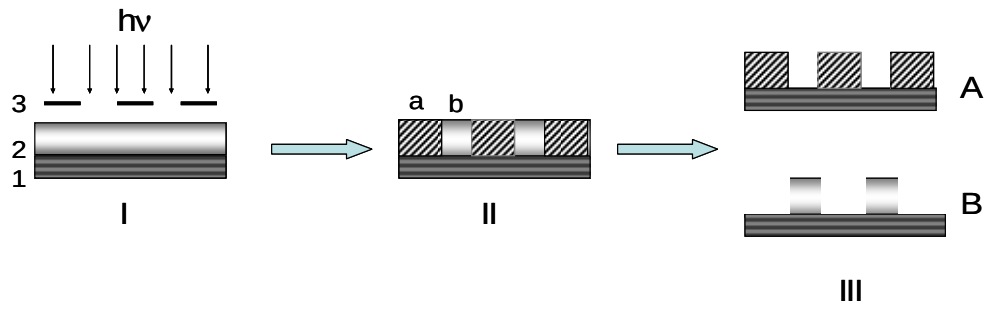


Schéma 2.1. Formation d'une image en photolithographie. 1 : film support ou plaque de verre, 2 : composé photoréactif, 3 : masque ; A : photoresist positif, B : photoresist négatif.

Dans les matériaux carbazoliques, la séquence photo-exposition puis traitement thermique permet de réaliser des photoresists négatifs ou positifs.[27,28] C'est le cas par exemple de la gélatine contenant du monomère N-vinylcarbazole et du CBr_4 dispersé dans la matrice avec une taille de particules de 0,5 à 20 µm. Les polymères carbazoliques (comme PVK, poly(9-(2,3-époxypropyl)-carbazole (PEPCz) etc.) sensibilisés avec CHI_3 sont de type photoresist négatif.

2.4.3. Les systèmes photothermoplastiques

Les systèmes photothermoplastiques sont des matériaux photoconducteurs avec lesquels l'enregistrement holographique entraîne la formation d'un relief à la surface qui peut être effacé par chauffage. Cette méthode, utilisée avec les copolymères carbazoliques, permet ainsi d'obtenir des hologrammes WRE. Le grand intérêt des polymères carbazoliques est basé sur la photoconductivité du groupement carbazole découverte par H. Hoegl[12] avec le PVK. Plus tard, il a montré que le PVK devenait sensible en présence d'accepteurs d'électrons et que ce matériau présentait alors une photoconductivité plus élevée. Les formulations contenant le groupement carbazole sont donc attrayantes pour leurs propriétés photoconductrices. Ces matériaux sont capables de transporter la charge électronique en raison de la présence du groupe carbazolyle qui génère facilement un cation-radical relativement stable (Cf. paragraphe sur la photoconductivité).

Une couche de copolymère contenant un électrophotosensibilisateur (par exemple 10% de 2,4,7-trinitrofluorénone, absorption entre 500 et 600 nm) est déposée sur une fine couche de métal (Cr, Ni, SnO_2), le tout sur un support transparent (PET, verre). La surface du polymère est chargée électrostatiquement, en absence de lumière, par un traitement Corona (Schéma 2.2). Ce traitement consiste à utiliser une électrode reliée à un générateur à haute fréquence et haute tension alternative. Cette électrode émet une décharge électrique sous forme d'effluves (étincelles bleues avec émission d'ozone). Durant le traitement Corona, les chromophores ont tendance à orienter leurs moments dipolaires parallèlement au gradient de champ. L'orientation persiste après l'arrêt du traitement.[29]

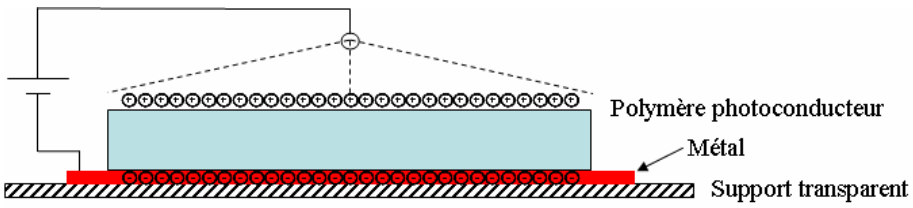


Schéma 2.2. Système photothermoplastique. 1ère étape : Traitement Corona.

Lorsque l'échantillon est irradié, les groupements carbazoliques et la fluorénone forment un complexe à transfert de charge (Cf. paragraphe sur ces complexes). L'expérience est réalisée à une température supérieure à la Tg du polymère. Dans les zones éclairées, le matériau devient photoconducteur, les charges migrent et s'annulent. La création d'un relief à la surface de l'échantillon chauffé est due à la présence de forces électrostatiques locales (Schéma 2.3). On effectue ensuite un refroidissement brusque pour figer l'hologramme.

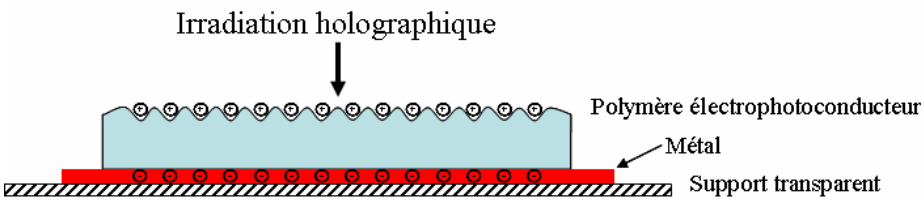


Schéma 2.3. Système photothermoplastique. 2ème étape : Enregistrement holographique.

Des images holographiques avec des propriétés satisfaisantes ont été obtenues avec ce procédé d'enregistrement holographique en temps réel (0,1-1,0 s) même avec un champ faible appliqué, efficacité de diffraction de 10–12%, résolution jusqu'à 500 lignes/mm, sensibilité de 10^{-5} à 10^{-6} $J.m^{-2}$).[30] Les reliefs peuvent ensuite être effacés par simple chauffage de l'échantillon thermoplastique.[31,32]

3. Les copolymères carbazoliques

3.1. Propriétés du PVK et des copolymères carbazoliques

Ces dernières années, une nouvelle classe de composés carbazoliques est apparue. Cela est parti du constat que le poly(N-vinylcarbazole) (PVK) présente de nombreux avantages physicochimiques : c'est un polymère thermoplastique transparent, avec une bonne stabilité thermique et chimique. Il a une température de ramollissement aux alentours de 150°C, une température de transition vitreuse aux alentours de 210°C pouvant varier en fonction de sa tacticité et une température de décomposition thermique proche des 300°C. Le PVK possède également un indice de réfraction élevé de 1,69. Cependant, il est rigide, fragile et difficile à mettre en œuvre. Donc pour avoir les avantages du PVK et simplifier sa mise en œuvre, une classe de matériaux moins rigides s'est développée dans les dernières années. Il s'agit de copolymères du PVK contenant des unités polyacrylates ou polyméthacrylates. Différentes classes de polymères carbazoliques sont décrites dans l'article de Biswas et Das.[33] Ils sont filmogènes et possèdent la photoconductivité du PVK.

Les autres avantages des polymères carbazoliques sont les suivants :

- divers groupes peuvent être facilement introduits sur le noyau carbazolique au moyen de réactions de chimie organique, telle que la réaction de substitution ;

- une stabilité thermique et photochimique importante ;

- le carbazole, obtenu à partir de la distillation du goudron de charbon, est une matière première de faible coût.

Ces matériaux ont trouvé un domaine large d'applications dans l'industrie, surtout dans le domaine de l'électronique. Dès 1938, le PVK fut utilisé pour la xérographie inventée par Carlson[34] et ses propriétés photoconductrices et photoréfringentes lui ont donné un intérêt pour des domaines tels que l'holographie, l'optoélectronique, l'électroluminescence, l'optique non linéaire et le stockage électronique de données.[12,35-37]

Dans ce travail sont présentés et caractérisés les copolymères carbazoliques avec octylméthacrylate.

3.2. Synthèse des polyacrylates et polyméthacrylates carbazoliques

Grazulevicius *et al.*[38] ont dressé un bilan de l'ensemble des matériaux carbazoliques connus. Les polyacrylates et polyméthacrylates carbazoliques sont obtenus par différentes voies et les synthèses sont bien décrites dans la littérature scientifique.[39-41] Un mode de synthèse assez général est présenté sur le schéma 3.1.

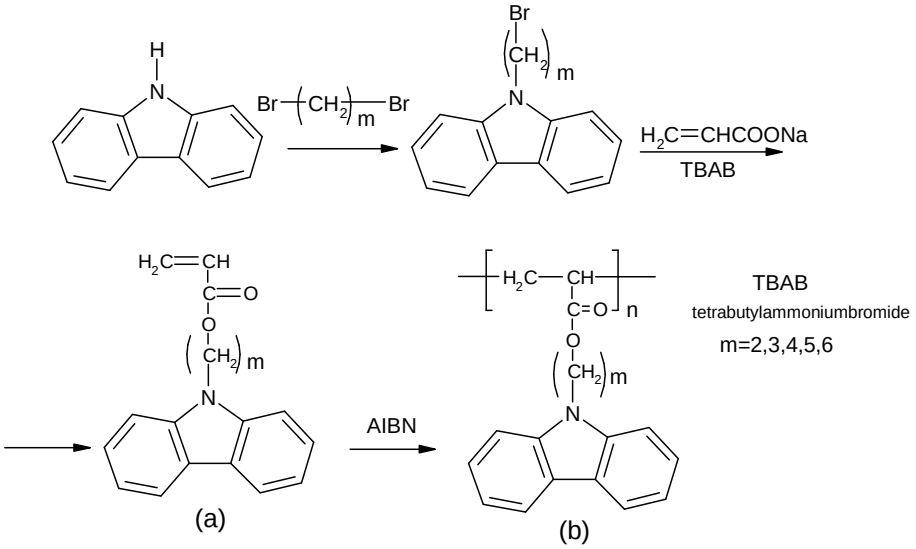


Schéma 3.1. Synthèse de polyacrylates carbazoliques.

Dans les polymères obtenus, les groupes carbazole sont liés à la chaîne polymère par des espaceurs de type alkyle. Les polymères obtenus ont une masse moléculaire comprise entre 5000 et 20000 g.mol^{-1}.[38]

Deux voies de synthèse ont été comparées[38] : la synthèse directe et la synthèse « polymère-analogue » (schéma suivant).

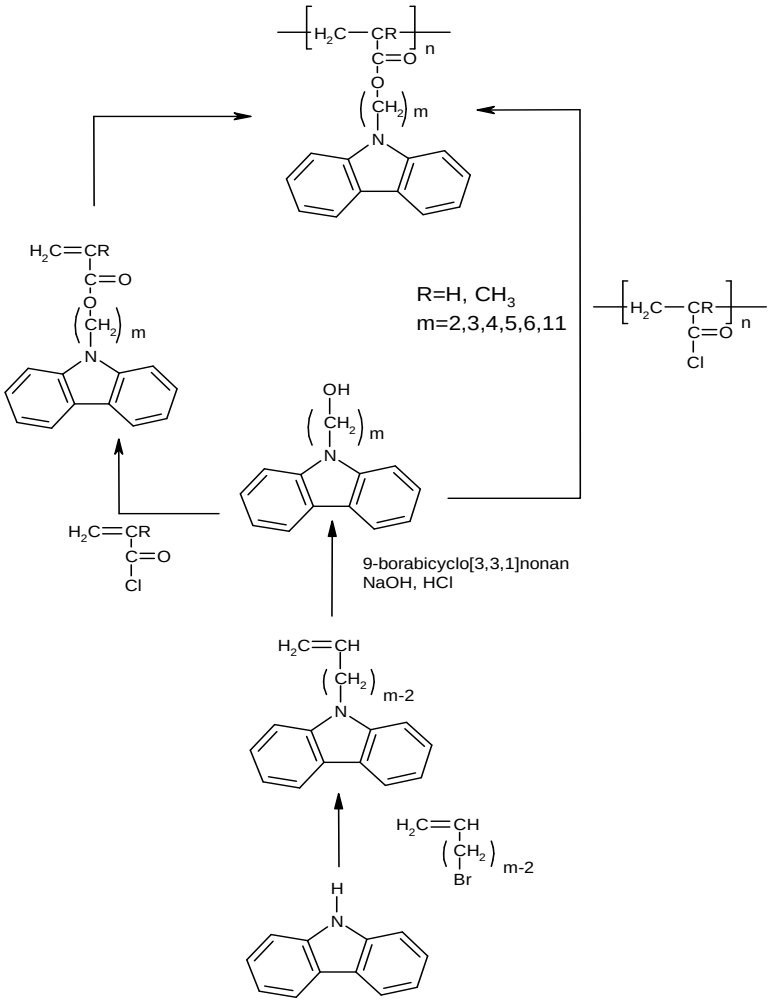


Schéma 3.2. Synthèse de polyacrylate et polyméthacrylate par la voie directe (à gauche) et indirecte « polymère-analogue » (à droite).

Un bon rendement de polymère a été obtenu dans le cas de la synthèse par la voie indirecte « polymère-analogue ». La synthèse directe a donné un produit peu soluble.

Barba *et al*[42] ont proposés la synthèse d'un copolymère de type : acrylate et méthacrylate pour l'électrophotographie (Schéma 3.3).

Les copolymères obtenus sont caractérisés ont une masse moléculaire de l'ordre de 7 000 à 10 000 g.mol^{-1} et une température de transition vitreuse de l'ordre de 80 °C. Les films à base de ces copolymères ont montré une photosensibilité entre 7.10^{-4} et 1.10^{-3} lx^{-1}.s^{-1}.

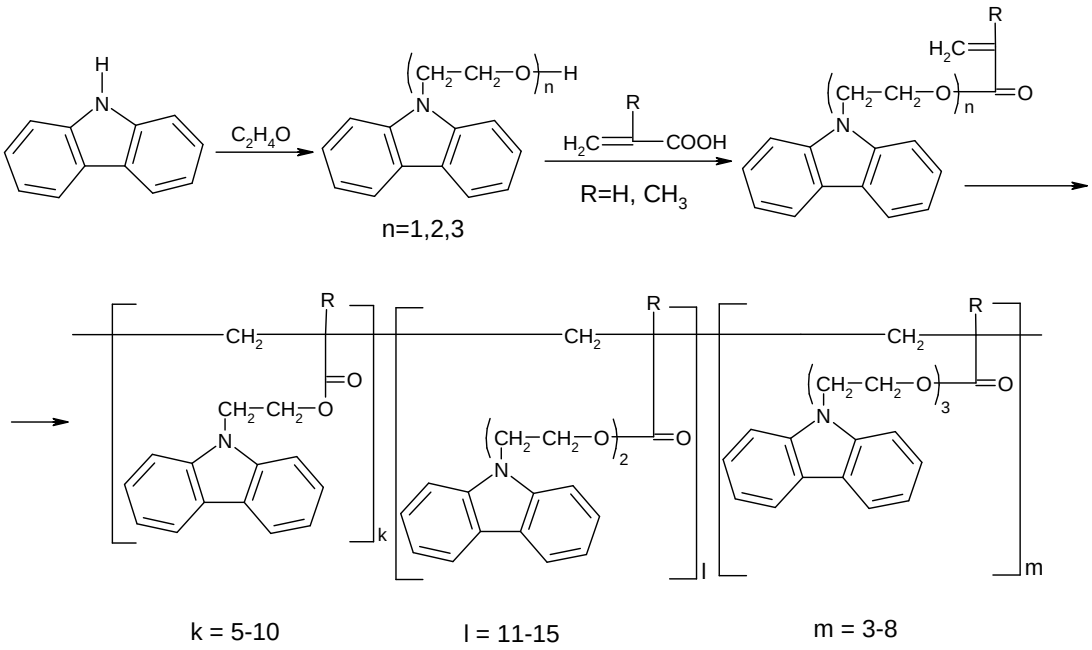


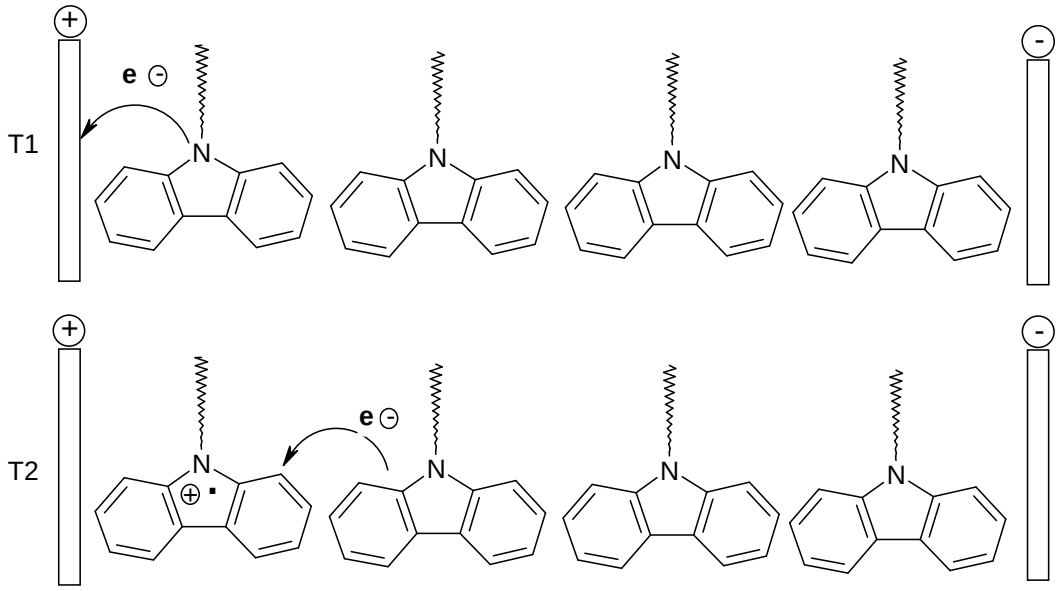
Schéma 3.3. Synthèse de copolymères carbazoliques acrylate et méthacrylate.

3.3. Principe de la photoconductivité du carbazole

Dans ce processus, les étapes suivantes sont mises en jeu :

- absorption des photons et formation d'excitons ;
- génération du transfert de charge ;
- transfert de la charge et recombinaison.

Ces étapes sont représentées sur le schéma 3.4 :



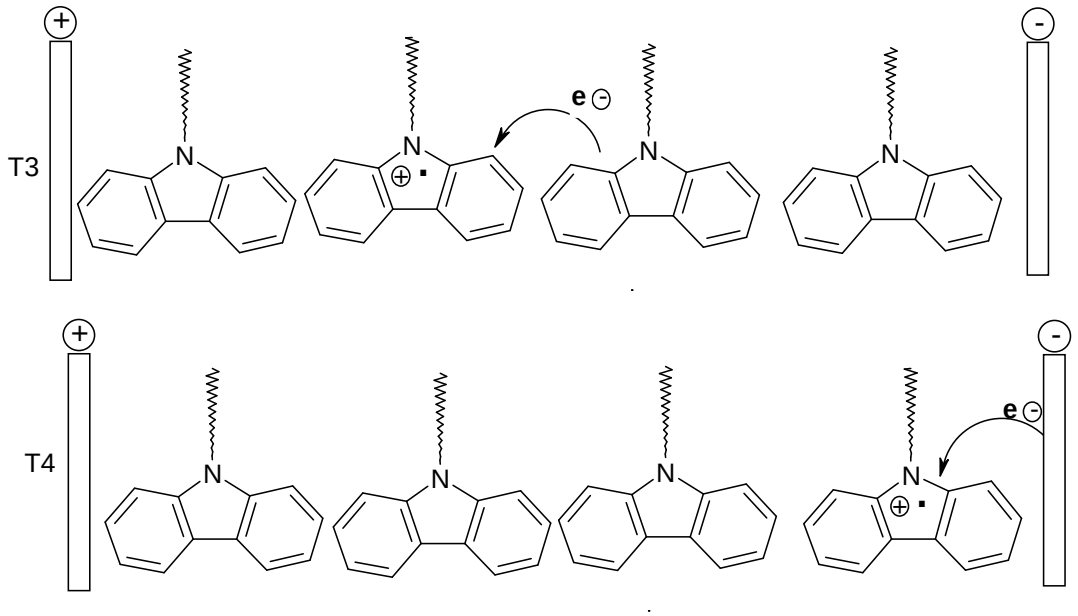


Schéma 3.4. Principe de la photoconductivité dans les polymères carbazolique.[38]

Des unités carbazoliques oxydées peuvent aussi posséder une certaine photoconductivité (Schéma 3.5).[28,43]

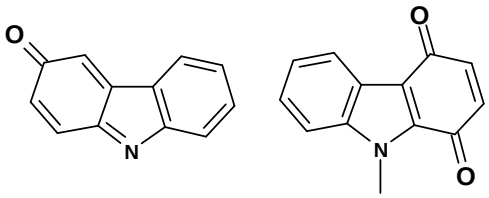
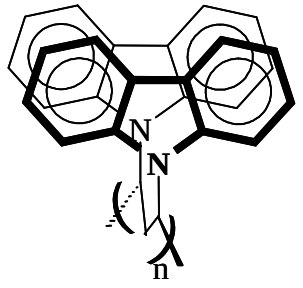


Schéma 3.5. Exemples d'unités oxydées carbazoliques dans le PVK.

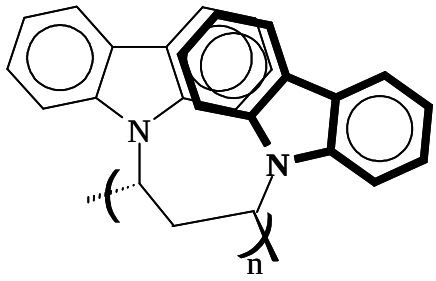
Le PVK est le plus étudié des polymères carbazoliques. Pour comprendre le phénomène de photoconductivité, ses propriétés physicochimiques ont été largement analysées. Les propriétés photoconductrices sont caractérisées principalement par le rendement quantique, la dépendance spectrale, les paramètres de relaxation, c'est à dire tout ce qui détermine la formation de particules chargées et leur comportement dans la matrice polymère.

Dans un article revue consacré à la photophysique du PVK, De Schryver *et al.*[44] reportent que l'émission de fluorescence d'un PVK isotactique est de type « excimère » faisant intervenir une interaction entre les systèmes π de deux chromophores carbazole, l'un à l'état fondamental et l'autre à l'état excité. Cette fluorescence est centrée à 420 nm et nécessite que deux groupes carbazole adjacents appartenant à des séquences isotactiques d'une même chaîne macromoléculaire se mettent en conformation « sandwich ». Ce recouvrement total des groupes carbazole implique une rotation de 120°C autour des liaisons

C-C. Dans le cas du PVK syndiotactique, une deuxième fluorescence centrée à 375 nm peut être mise en évidence, fluorescence correspondant au recouvrement partiel de deux cycles benzéniques de deux unités carbazole successives (Schéma 3.6). Dans le cas du PVK isotactique, aucune fluorescence de type syndiotactique à 375 nm et/ou de type « monomère » n'est observée.



Fluorescence d'excimère à 420 nm
Recouvrement total en deux unités carbazole



Fluorescence d'exciplexe à 375 nm
Recouvrement partiel de deux unités benzéniques

Schéma 3.6. Les différents types de fluorescences du PVK.

En considérant un polymère à l'état solide sous forme de film dans des conditions où la migration d'énergie ne peut se produire que par l'intermédiaire de groupements carbazoliques liés à la chaîne principale, seul un groupe carbazolique sur mille va pouvoir former l'excimère. Il en résulte que l'électron doit parcourir une distance de 200 Å. Dans les films de PVK, la fluorescence peut être présentée comme une somme des spectres d'excimère « sandwich » (λ_{max} = 420 nm) et d'exciplexe (λ_{max}= 375 nm).[28]

En étudiant des polymères carbazoliques ayant une structure modifiée, Ledwith *et al.*[45] ont conclu que les polymères ayant des groupements carbazolyle pendants n'ont pas de fluorescence d'excimère, sauf ceux où le groupe carbazole est directement lié à la chaîne polymère. Cette hypothèse a été confirmée par les résultats expérimentaux,[46] en passant des homopolymères carbazoliques aux copolymères où la composition en groupements de carbazole est réduite. La difficulté de formation des excimères intramoléculaires est due à l'espacement par les esters aliphatiques qui ne participent pas à la formation d'excimères.[28]

Les polyacrylates et méthacrylates dans lesquels le groupement carbazolyle est le plus éloigné de la chaîne principale ont la photoconductivité la plus faible.[38]

La photoconductivité de polymères carbazoliques dépend considérablement de :

- la taille du groupe pendant : le polyacrylate de 2-(N-Carbazolyl)EthylAcrylate (CEA) obtenu avec une masse moléculaire Mn = 96 000 g.mol^{-1} (Schéma 3.1, m = 2) a une photoconductivité plus élevée que ses homologues supérieurs.

- l'arrangement spatial : Oshima et Uryu[40,41] ont montré que la tacticité du polymère joue également un rôle important sur la photoconductivité : un polymère isotactique a une mobilité des charges six fois plus élevée qu'un polymère atactique.

- la présence d'impuretés (Schéma 3.5, II, III) : celles-ci augmentent la photoconductivité des polymères carbazoliques. Cependant, même si différents auteurs[40] ont montré une croissance de la mobilité, ces résultats doivent cependant être interprétés avec précaution.[43]

3.4. Les complexes à transfert de charge

L'introduction d'accepteurs d'électrons dans le PVK augmente considérablement les propriétés photoconductrices du matériau. H. Hoegl[12] a étudié plusieurs systèmes donneurs – accepteurs. Dans son travail, il a décrit les complexes à transfert de charge entre le PVK et différents accepteurs tels que les composés cyano-, nitro-, quinoïques et anhydrides des acides carboxyliques.[12] Les compositions deviennent alors sensibles à la lumière visible.

La morphologie du polymère à l'état solide est déterminante dans la formation des complexes à transfert de charge (CTC), dans leur photodissociation et les étapes suivantes avec la formation des ions radicaux. Dans le polymère donneur/accepteur d'électrons, la constante de formation du complexe est plus grande que dans le cas du composé moléculaire correspondant. Ceci peut être expliqué par l'arrangement compact des motifs donneurs (ou accepteurs) dans le polymère et la formation des espaces libres, qui correspond aux dimensions de molécule d'accepteur. Autrement dit une structure coplanaire formée permet de recouvrir les orbitales des composants. Litt et Summers[28] ont observé une augmentation de l'ordre 2 à 50 de la constante de la formation de complexe entre le tétracyanoéthylène (accepteur) et polymère donneur.

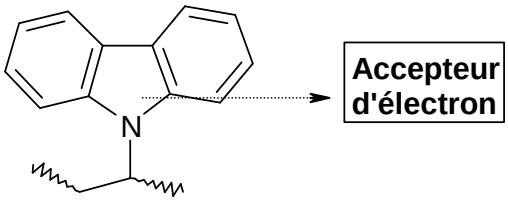


Figure 3.1. L'interaction entre PVK (donneur) et l'accepteur d'électrons.

La présence des accepteurs dans la matrice polymère provoque un changement considérable du spectre de fluorescence. La première étude a été faite par W. Klopffer.[47] Un des dopants les plus efficaces pour augmenter la photoconductivité des polymères carbazoliques est la 2,4,7-trinitrofluorénone (TNF). Les mélanges de copolymères avec la TNF ou ses dérivés ont été très étudiés.[48-54] Des analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) de ces systèmes PVK / TNF ont été faites en présence d'acide trichloracétique.[55] La corrélation entre l'intensité du signal RPE et la formation des anions radicaux, ainsi que la croissance de la photoconductivité a été expliquée par la formation des cations radicaux du donneur. Il a été conclu que la croissance de l'intensité du signal RPE est liée à la phototransformation de la matrice polymère (Schéma 3.7, structure I). Des analyses RMN ont permis de proposer également une structure de type « système conjugué quinoïque » (Schéma 3.7, structure II).

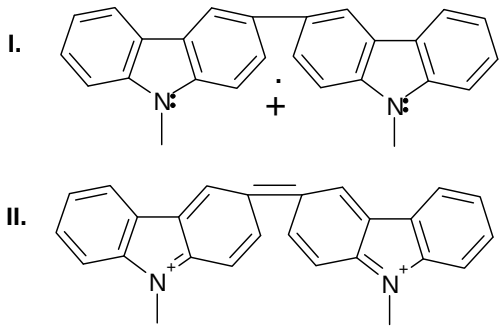


Schéma 3.7. Structuration du PVK.[55]

La solubilité de l'oxygène dans la matrice polymère peut jouer un rôle important dans les réactions photochimiques par transfert d'énergie vers l'état triplet du complexe à transfert de charge et ainsi endommager les caractéristiques optiques des hologrammes enregistrés.[28]

Les réactions photochimiques dans les copolymères carbazoliques incluant des complexes à transfert de charge avec des dérivés halogénés, permettent à ces systèmes d'être utilisés dans l'élaboration de matériaux photosensibles destinés à l'enregistrement de l'information. Le mode d'interaction des composés halogénés du carbone a été décrit par Hatano et Ito,[28] qui ont étudié l'influence de la structure des donneurs participant au CTC. Dans la formation du complexe entrent en jeu les orbitales p et d hybridées des halogènes et les électrons non partagés du donneur.

La littérature décrivant la photochimie des complexes avec des accepteurs comme CBr_4 et CHI_3, halogénoéthanes, sulfones halogénées[48,56] et des donneurs d'électrons comme des amines aromatiques, des composés N-hétérocycliques est très détaillée.

Les compositions avec CBr_4 et CHI_3 ont attiré plus d'attention grâce à leur constante de formation de complexe avec des polymères carbazoliques, tels que poly(N-vinylcarbazole) PVK, poly(*N*-epoxypropyle-carbazole) (PEPK), poly((2-(*N*-carbazolyl)éthyle méthacrylate) PCEM et leurs copolymères.[27]

Les halogéno-alcanes sont connus par leur instabilité sous exposition à la lumière et formation de radicaux[57,58] selon :

$$CHI_3 \xrightarrow{h\nu} {}^{\bullet}CHI_2 + I^{\bullet}$$

En étudiant l'influence de CHI_3 sur le noyau du carbazole dans l'éthanol, B. Zelent[59] a proposé les structures et le mécanisme de formation des photoproduits (Schéma 3.8). La participation des radicaux dans les différentes étapes du processus conduit à la formation de photoproduits avec un rendement quantique élevé. Les différents produits formés ont pu être identifiés par spectroscopie RMN.

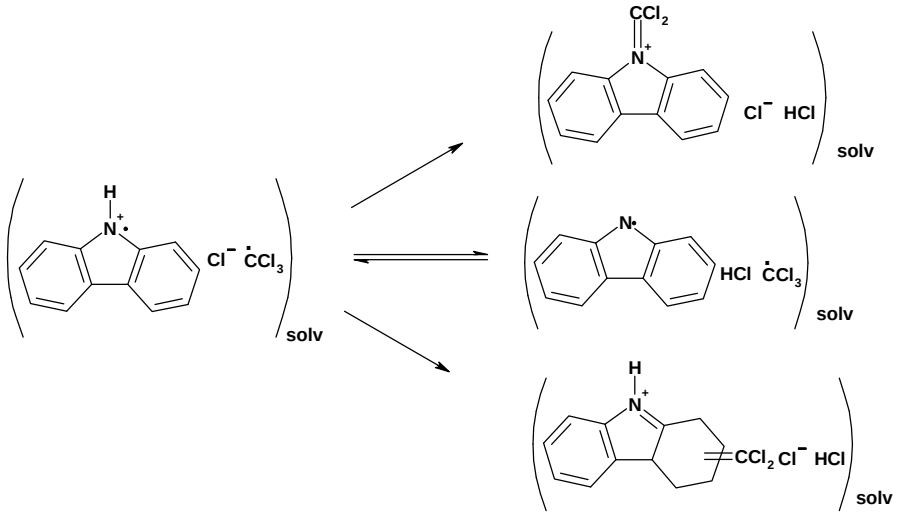


Schéma 3.8. Photostructuration du carbazole dans l' éthanol.[59]

Les phototransformations en présence de dérivés halogénés sont irréversibles. Dans des conditions de phototransfert d'électron, le processus radicalaire spontané change la couleur des films de polymère.

Safoula *et al.*[60-69] ont étudié l'influence de la présence d'un halogène ou d'un dérivé halogéné sur la matrice PVK par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ils ont observé que la conductivité du CTC dépend de la nature de l'halogène.[63] Il a été suggéré que le mécanisme de transformation de la matrice fait intervenir un halogénure intramoléculaire (Schéma 3.9).

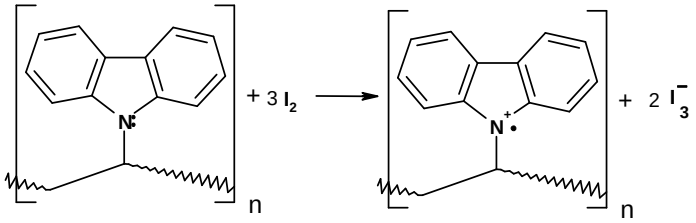


Schéma 3.9. Formation d'un iodure intramoléculaire à température ambiante.[62]

Gonzalez *et al.*[70] ont remarqué que la photostructuration a lieu en position 3,3' du noyau carbazole (Schéma 3.10) :

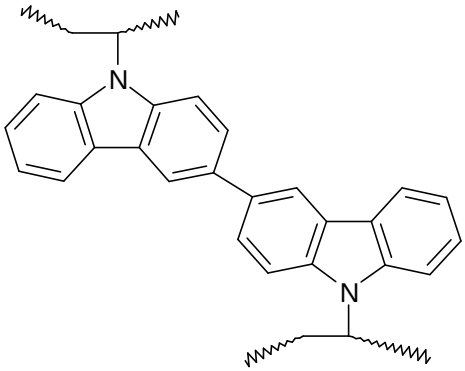
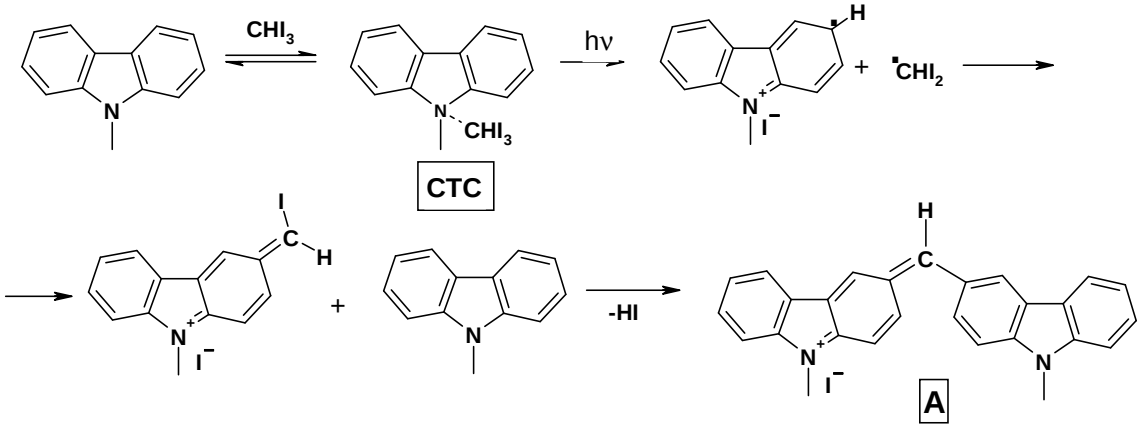


Schéma 3.10. Structuration du PVK en position 3, 3'.[70]

La formation des complexes à transfert de charge entre le PVK et les dérivés halogénés a été étudiée par Kolninov.[27] La constante de formation du complexe a pu être déterminée dans le cas du mélange PVK / CHI_3. Cependant, le mécanisme de phototransformation du complexe à transfert de charge n'est pas clairement élucidé. A partir de méthodes spectroscopiques, les auteurs ont suggéré les étapes suivantes de photodissociation du complexe à transfert de charge :



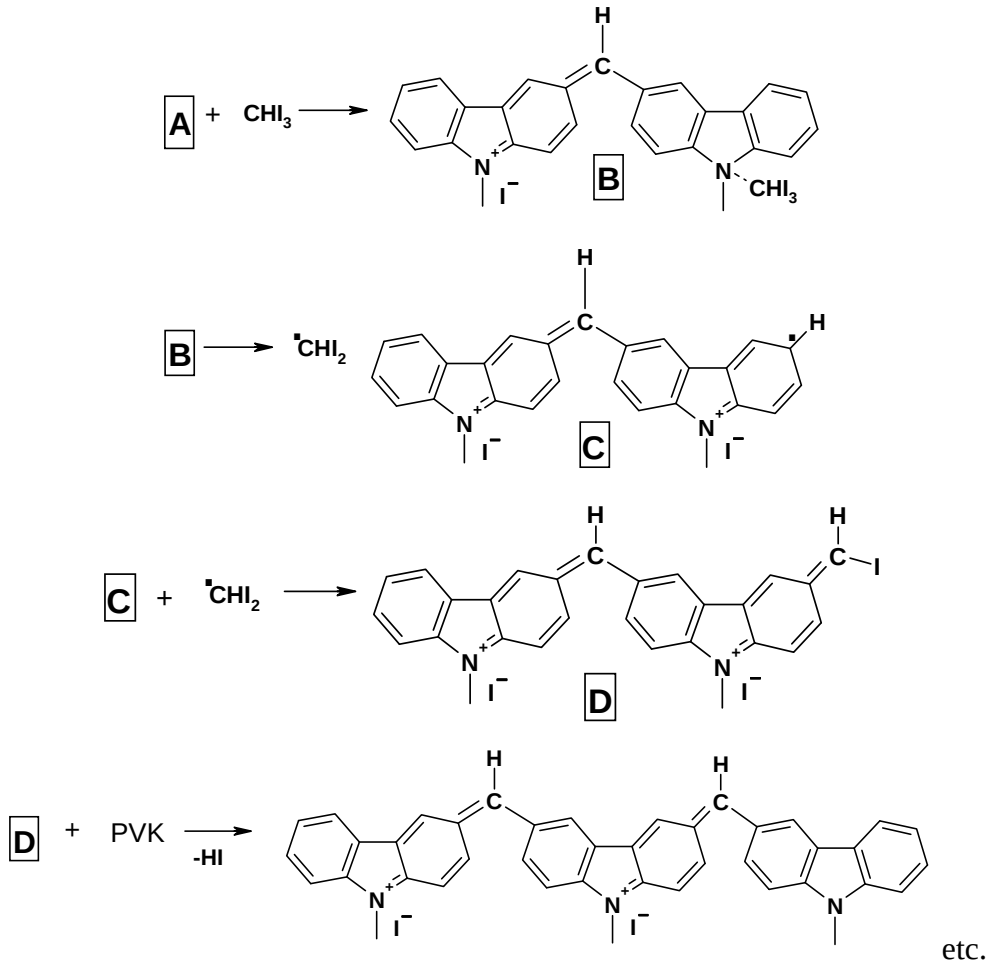


Schéma 3.11. Photostructuration d'un polymère carbazolique en présence d'iodoforme, en solution dans le dichlorométhane.[27]

3.5. Photostabilité des matériaux carbazoliques

3.5.1. Introduction

L'action conjuguée de la lumière naturelle, de l'oxygène et de la température entraîne une perte des propriétés d'usage des polymères résultant de la modification de la structure chimique des chaînes macromoléculaires. Le comportement photochimique dépend de l'absorption du matériau aux longueurs d'onde d'irradiation. Les substrats peuvent être classés selon leurs propriétés photochimiques :

- polymères « non absorbants » dont la photooxydation est amorcée par des défauts de structure chromophores. Leur évolution photochimique résulte de transformations photoinduites ;

- polymères « absorbants » qui portent leurs propres chromophores. Ils présentent généralement des doubles comportements photochimiques : direct résultant de l'absorption par les chromophores intrinsèques, induit dans le cas où l'énergie est absorbée par des défauts

de structures chromophores. Ces deux voies de phototransformation peuvent être séparées en jouant sur les conditions d'excitation.

Le mécanisme de photovieillissement des polymères est donc relativement complexe dans la mesure où il met en jeu de nombreuses réactions : au réarrangement interne de la matrice polymère qui n'implique que la lumière, s'ajoutent les réactions d'oxydation de la chaîne principale et des groupes pendants (dans notre cas : le groupe carbazole, les esters carbazoliques et aliphatiques). Le mécanisme rendant compte de cette oxydation amorcée par voie photochimique peut être décrit par plusieurs types de réactions entraînant soit des coupures de chaîne, soit la formation de liaisons covalentes entre les chaînes, c'est à dire la réticulation du matériau. Ces deux processus sont concomitants et l'évolution des propriétés physiques du matériau, comme la perte de transparence due au photojaunissement ou les propriétés mécaniques, va dépendre du mécanisme prépondérant mis en jeu.

3.5.2. Mécanisme général de photooxydation des polymères

Les mécanismes de photooxydation des polymères ont fait l'objet de nombreuses études. Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère (PH) fait intervenir un processus radicalaire. Il peut être décrit par une suite de séquences mettant en jeu quatre étapes : amorçage, propagation, terminaison et ramification (Schéma 3.12).

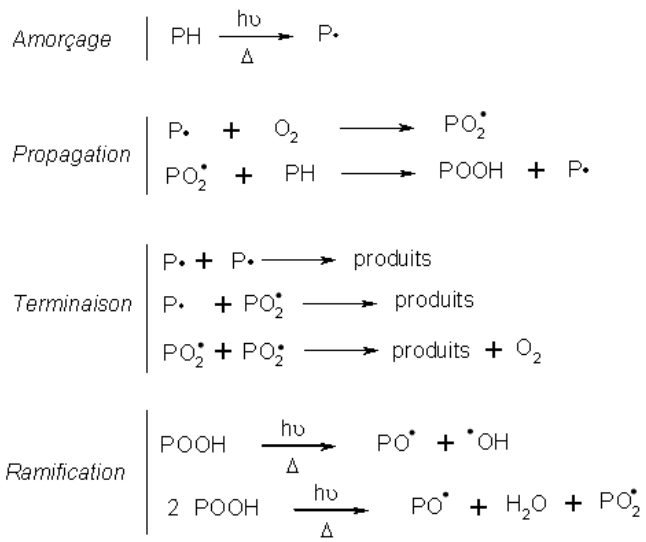


Schéma 3.12. Mécanisme standard d'oxydation en chaîne.

Une description plus détaillée du processus de réaction radicalaire est donnée en annexe.

3.5.3. Photostabilité des poly(alkyl méthacrylates)

Après polymérisation, les fonctions acrylate des monomères génèrent des fonctions ester au sein de la macromolécule. Les groupements $-CH_2-$ en position α de ces esters sont des sites photooxydables. Nous allons prendre pour exemple le comportement photooxydatif du poly(butylène téréphtalate) (PBT) et du poly(éthylène téréphtalate) (PET).[71,72]

Les radicaux issus des réactions de phototransformation directe du PET et du PBT sont susceptibles d'amorcer l'oxydation de la partie aliphatique de la matrice en arrachant les atomes d'hydrogène labiles portés par les groupes CH_2 en α de la fonction ester. Le macroradical alkyle ainsi formé va, en présence d'oxygène, s'oxyder rapidement suivant un mécanisme classique d'oxydation photoinduite. Le mécanisme réactionnel rendant compte de l'oxydation photoinduite fait intervenir les principales étapes suivantes (Schéma 3.13).

$\rightarrow$ Le macroradical alkyle réagit avec l'oxygène pour former un macroradical peroxy qui va conduire à la formation d'hydroperoxydes après arrachement d'un atome d'hydrogène au polymère.

$\rightarrow$ Les groupements hydroperoxydes formés sur les carbones secondaires ne s'accumulent dans la matrice qu'en faible concentration du fait de leur photo- et thermo-instabilité. L'homolyse de la liaison O–O des hydroperoxydes donne naissance à un macroradical alkoxy et à un radical hydroxyle $HO^{\bullet}$. L'évolution photochimique du macroradical alkoxy secondaire peut intervenir suivant trois voies :

- la principale voie d'évolution est une réaction en cage qui conduit à la formation d'anhydride et d'eau ;
- par arrachement d'un atome d'hydrogène, une structure instable de type céto-hémiacétal est formée ;
- par réaction de coupure en β sont formés un aldéhyde aliphatique et un radical carboxy.

Ces photoproduits secondaires sont photo- et thermo- instables et l'oxydation des radicaux carboxy intervient. Ces réactions d'oxydation rendent compte de la formation d'ester, de perester, et d'extrémités de chaînes de type acide aliphatique, acide benzoïque, de benzaldéhyde et d'alcool aliphatique, détectés par spectroscopie infrarouge associée à des réactions chimiques de dérivation.

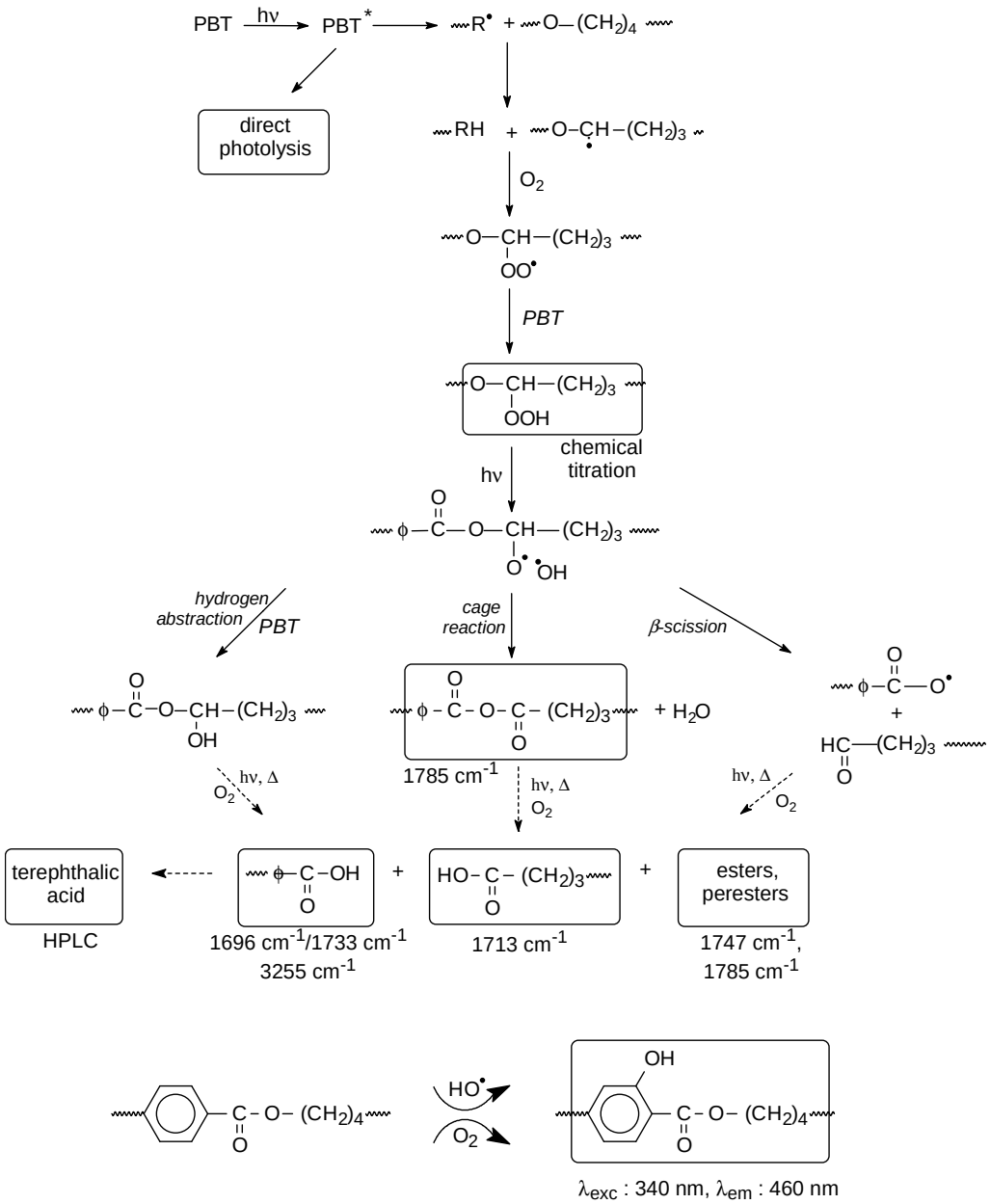


Schéma 3.13. Photooxydation du PET et du PBT.

Un composé fluorescent de type ester salicylate résultant de la monohydroxylation des cycles aromatiques a été détecté. Un mécanisme probable de formation du composé monohydroxylé met en jeu une réaction d'hydroxylation directe des noyaux aromatiques à partir du radical hydroxyle issu de l'homolyse des hydroperoxydes. L'oxydation du radical phényle, après arrachement d'un atome d'hydrogène aux cycles aromatiques par les macroradicaux primaires issus des réactions de Norrish I a aussi été invoquée.

Différents auteurs[73-77] ont étudié la photodégradation des poly(alkyl méthacrylates) : le poly(méthyle méthacrylate) (PMMA), le poly(éthyle méthacrylate), poly(n-butyle méthacrylate) et poly(n-hexyle méthacrylate) (PHMA). Les processus de dégradation de la

chaîne principale et la dépolymérisation sont plus prononcés dans le cas des polyméthacrylates de méthyle et d'éthyle. Dans le cas des polyméthacrylates de butyle et d'hexyle, le mécanisme de photodégradation (à température ambiante, irradiation à λ=254 nm) conduit à une oxydation de la chaîne principale (avec ou sans rupture de celle-ci) ainsi que des groupes latéraux[74] (Schémas 3.14 et 3.15).

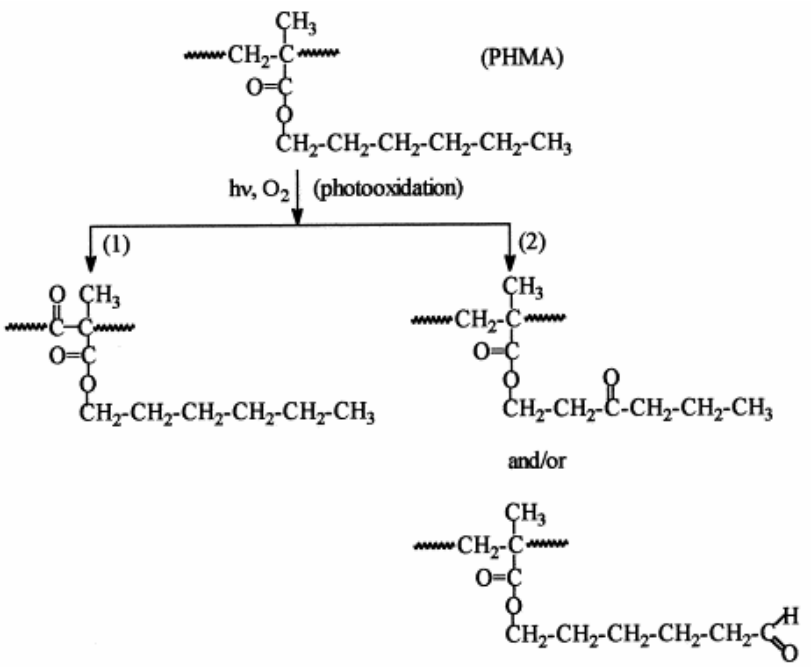


Schéma 3.14. Photooxydation du poly(hexyle méthacrylate) (PHMA) (première partie).

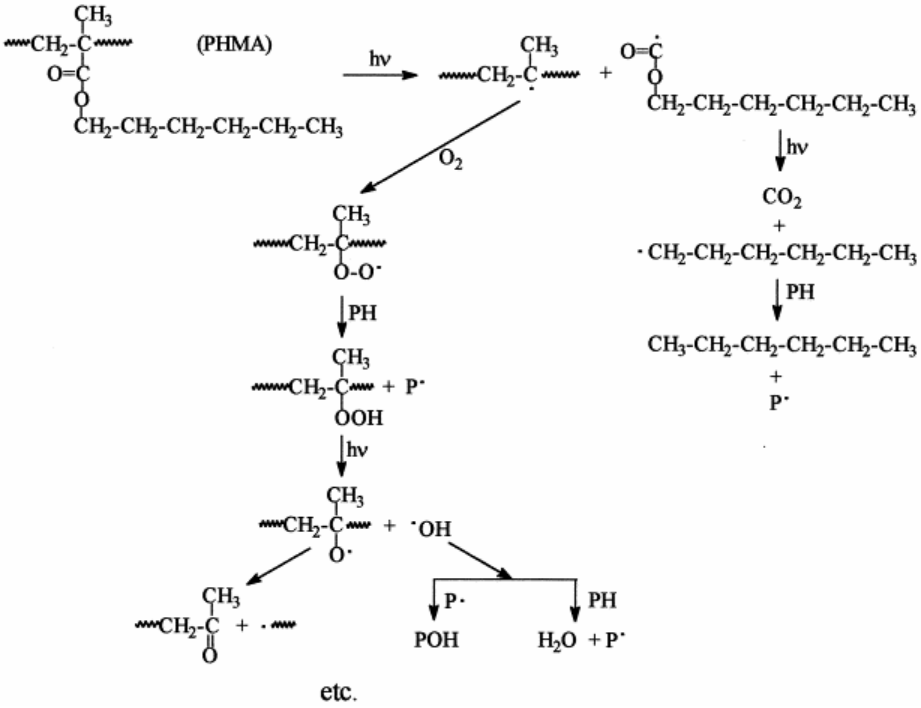


Schéma 3.15. Photooxydation du poly(hexyle méthacrylate) (PHMA) (deuxième partie).

Il a été observé que la photooxydation est plus rapide avec les polyméthacrylates de butyle et d'hexyle qu'avec les polyméthacrylates de méthyle et éthyle. Après rupture de la liaison ester entraînant le départ du groupe latéral, (Schéma 3.15) les radicaux formés réagissent facilement avec l'oxygène atmosphérique pour conduire à de nombreux produits moléculaires et macromoléculaires.

3.5.4. Photostabilité du poly(N-vinylcarbazole)

3.5.4.1. Comportement du PVK en absence d'oxygène

Des études précédentes[1,2,78] ont montré que l'irradiation du PVK en absence d'oxygène (échantillon sous vide irradié à $\lambda > 300$ nm) provoque la coupure de la liaison N-C (Schéma 3.16). Un des modes d'évolution du radical amynile est l'arrachement d'un atome d'hydrogène labile au polymère pour conduire à la formation de carbazole moléculaire. Les radicaux alkyles formés parallèlement se recombinent, créant ainsi des liaisons entre les chaînes macromoléculaires entraînant la réticulation du film irradié.

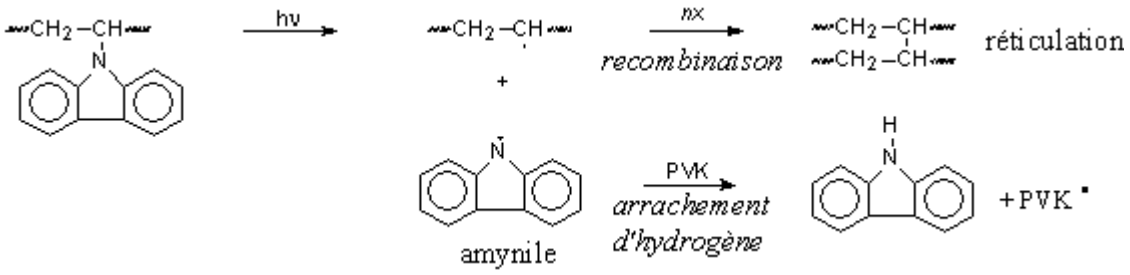


Schéma 3.16. Mécanisme de phototransformation du PVK en absence d'oxygène.

La vibration de la liaison N-H du carbazole piégé dans la matrice irradié est observée à 3417 cm^{-1}. Il a été possible d'extraire le carbazole moléculaire du film irradié par une extraction au méthanol, de l'identifier et de le doser par analyse CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance) de la solution d'extraction. Il est alors envisageable que les radicaux alkyles formés parallèlement se recombinent.

3.5.4.2. Comportement photooxydatif du PVK

Le mécanisme de photooxydation du PVK est relativement complexe dans la mesure où il met en jeu de nombreuses réactions : au réarrangement interne de la matrice polymère qui n'implique que la lumière, s'ajoutent les réactions d'oxydation de la chaîne aliphatique et du groupe carbazole en présence de lumière.[1,78]

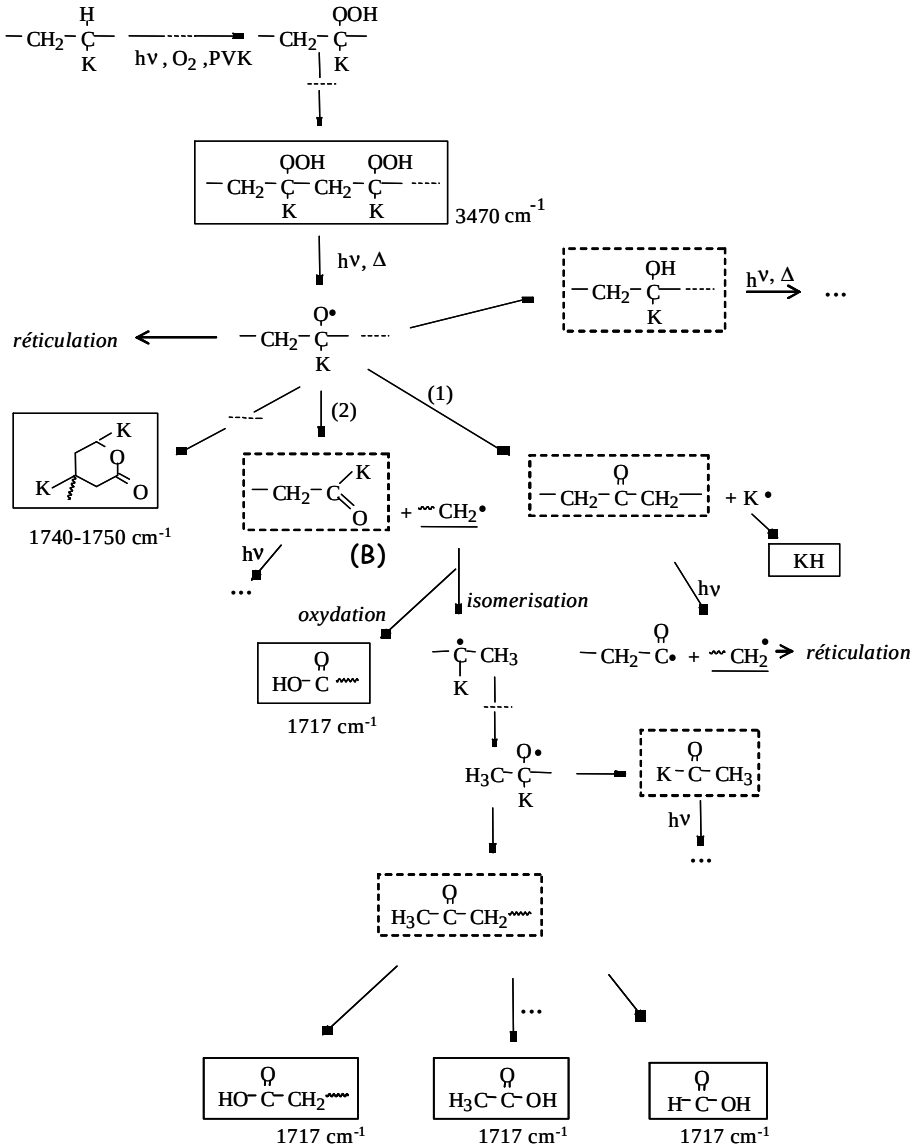


Schéma 3.17. Mécanisme d'oxydation photoinduite de la chaîne aliphatique, K = groupe carbazole.

L'évolution du spectre infrarouge dans le domaine des carbonyles a révélé que la photooxydation du PVK conduit à la formation de nombreux photoproduits. En couplant l'analyse infrarouge à des traitements chimiques et physiques in situ, il a été possible d'identifier les principaux photoproduits formés et de proposer alors un mécanisme global de photodégradation du PVK mettant en jeu deux processus :

→ L'oxydation photoinduite de la chaîne aliphatique (Schéma 3.17) suivant un mécanisme classiquement observé dans le cas de polymères possédant un atome d'hydrogène labile porté par un carbone tertiaire.

→ L'oxydation directe du groupe carbazole K (Schéma 3.18) qui met en jeu une éjection d'électrons du carbazole à l'état excité vers l'oxygène.

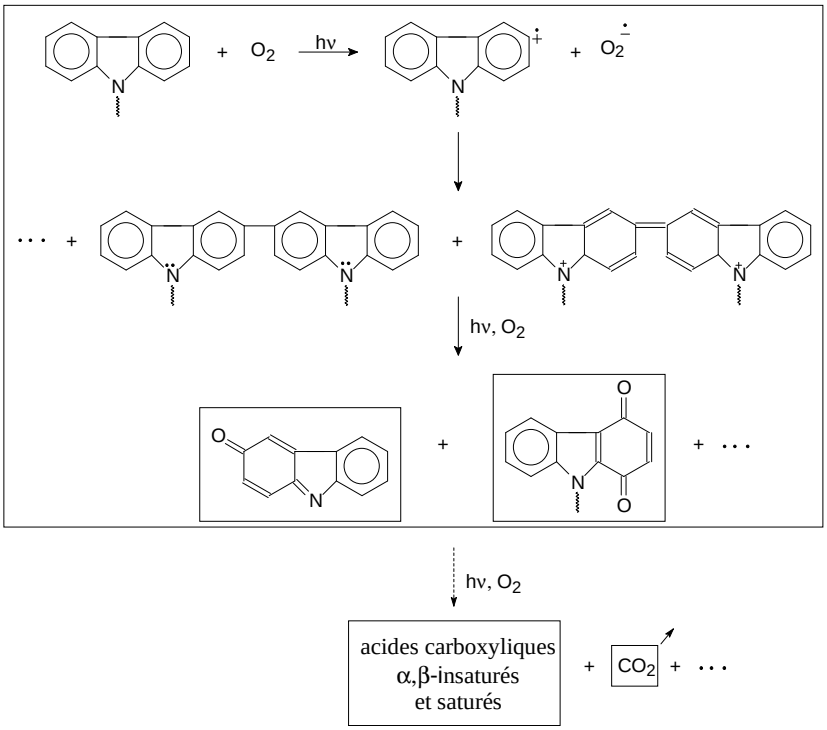


Schéma 3.18. Mécanisme d'oxydation directe du groupe carbazole

Le processus de phototransformation du PVK a été complété dans une étude récente,[2] permettant alors de proposer un mécanisme de photovieillissement du PVK en présence et en absence d'oxygène selon le schéma 3.19 :

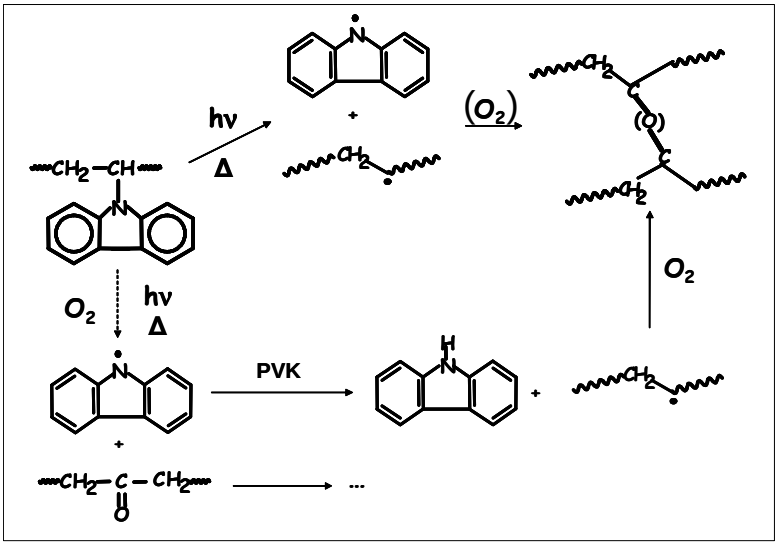


Schéma 3.19. Mécanisme simplifié de la photo dégradation du PVK en absence ou en présence d'oxygène.

C. Techniques expérimentales

1. Dispositifs d'irradiation

1.1. Enceinte de vieillissement artificiel accéléré

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 12-24 de marque Atlas, à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, dans des conditions représentatives du spectre solaire. L'enceinte SEPAP 12-24 se compose d'une chambre de forme parallélépipédique à base carrée au centre de laquelle se trouve une tourelle servant de porte-échantillons. Quatre lampes à vapeur de mercure (Hg) moyenne pression de marque Mazda (400 W) situées à chaque coin de la chambre viennent compléter le système (voir schéma 1.1). Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies (figure 1.1) et l'irradiance fournie est de 150 $W.m^{-2}$ entre 300 et 400 nm.[79] L'enveloppe des lampes est constituée de verre borosilicaté permettant de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

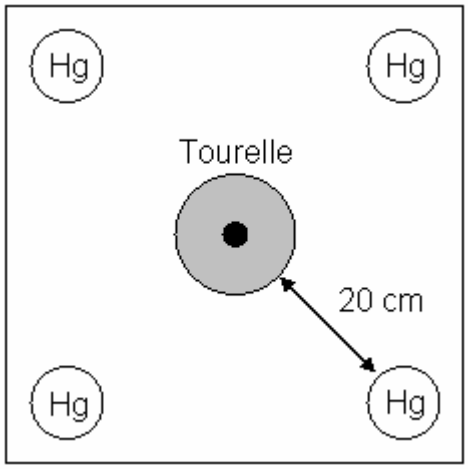


Schéma 1.1. Schéma d'une enceinte SEPAP 12-24.

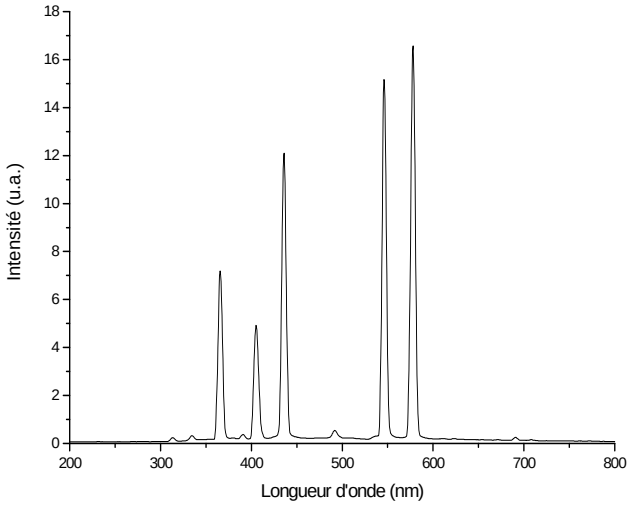


Figure 1.1. Spectre des lampes utilisées dans les enceintes SEPAP 12-24

La tourelle au centre de l'enceinte, d'une capacité de 48 échantillons, tourne sur son axe de manière uniforme à la vitesse de 4 $tours.min^{-1}$. La distance entre l'axe d'une lampe et la surface d'un échantillon disposé sur la tourelle est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée par l'intermédiaire d'une sonde platine (Pt 100) en contact avec un film de polyéthylène sonde fixé sur la tourelle. La régulation de la température est assurée par un ventilateur équipé d'une résistance chauffante. Le ventilateur fonctionne en continu et la température est modifiée par la résistance chauffante qui s'allume

ou s'éteint en fonction de la différence entre la température de consigne et la température mesurée par la sonde. Ce système de chauffage/refroidissement permet de faire varier la température de 40°C à 80°C au degré près. Dans le cas de notre étude, la température a été fixée à 60°C.

1.2. Montage holographique – Irradiation laser

Le montage holographique utilisé dans les études est un montage d'optique comprenant un laser bleu à 405 nm aligné (avec une puissance 13 mW), un filtre spatial (objectif de microscope, *pinhole*), une lentille, un cube séparateur et un système de miroirs (Schéma 1.2). Le faisceau cohérent monochromatique issu de laser (1) passe à travers le filtre spatial (2, 3). Le faisceau est ensuite élargi par la lentille (4). Le cube séparateur (5) divise le faisceau en deux faisceaux cohérents, objet et référence. Grâce aux deux miroirs (6) les deux faisceaux sont envoyés vers la plaque holographique (7) où est enregistrée l'image d'interférence. En éclairant simultanément le réseau en cours de formation à 632,8 nm (longueur d'onde inactinique, puissance émise d'1 mW), il est possible de suivre en temps réel sa formation dans le milieu photosensible. La mesure du rendement de diffraction au cours de l'irradiation est effectuée grâce à une photodiode (9), placée sur le trajet du faisceau rouge diffracté.

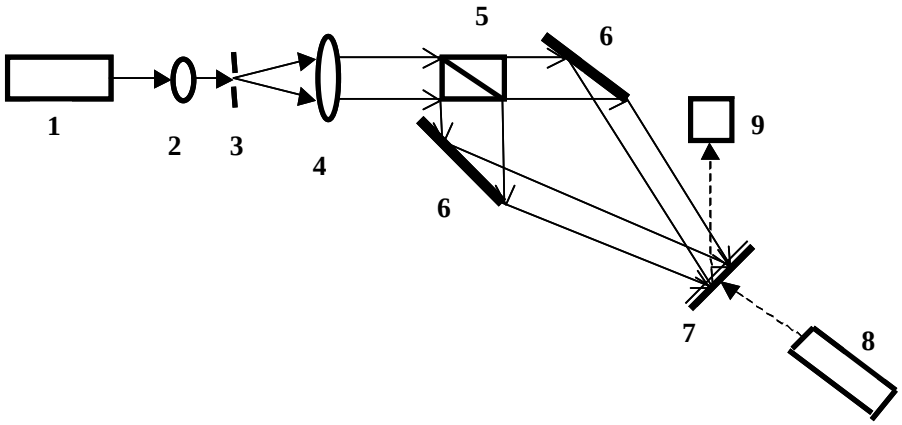


Schéma 1.2. Schéma de montage holographique. 1-laser à 405 nm (DL 100 Toptica), 2 -objectif de microscope, 3 -*pinhole*, 4 -lentille, 5 -cube séparateur, 6 - miroirs, 7 -plaque holographique, 8 -laser 632,8 nm (Melles Griot), 9 -photodiode (Si 100 Eutek).

Pour étudier les évolutions résultant de l'irradiation laser et ainsi les comparer à celles obtenues sous irradiation conventionnelle (lumière polychromatique, en SEPAP), le montage holographique a été transformé en montage d'irradiation simple afin que toute la surface de l'échantillon soit irradiée (environ 1 cm^2).

1.3. Autres dispositifs d'irradiation

Nom	Source d'irradiation	Domaine de longueur d'onde	Type de montage	Eclairements utilisés (mW/cm^2)
RPE	Lampe Xe-Hg	avec filtre : 310 nm	Voir p. 64	
	Laser Toptica (13 mW)	405 nm	Voir p. 72	
Irradiation in situ Spectro UV-visible (p.42)	Laser Toptica (13 mW)	405 nm	Irradiation homogène (1 faisceau)	0,38 mW/cm^2
Suivi in-situ Montage holographique (p. 149)	Laser Toptica (13 mW)	405 nm	Irradiation homogène (1 faisceau)	1,47 mW/cm^2
Monochromateur (p.155)	Lampe Hg	405 nm	lampe + monochromateur	0,10 mW/cm^2
Enregistrement holographique (p.163)	Laser Ar-Kr	480 nm	Montage interférométrique	9,5 mW/cm^2
Electrophotographie (p.164)	Diode laser	532 nm	Montage interférométrique	

2. Les méthodes d'analyse spectroscopique

2.1. L'analyse par spectroscopie UV visible

En règle générale, la transmission des polymères dans le visible est diffuse. De ce fait, afin de pouvoir analyser la transmission totale de la lumière (directe + diffuse), une sphère d'intégration est utilisée.[80] La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est recouvert d'une couche d'un composé réfléchissant dans le domaine UV-Visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et se place dans le compartiment échantillon du spectrophotomètre.[80] La source lumineuse est une lampe halogène dans la partie visible. Dans le domaine spectral inférieur à 350 nm, on utilise une lampe au deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 nm et 400 nm.

Dans le cas de notre étude, les spectres sont enregistrés en transmittance entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu 2200 équipé d'une sphère d'intégration.

Lors des irradiations avec la diode laser, il est rapidement apparu que les échantillons irradiés évoluaient pendant l'espace de temps compris entre la fin de l'irradiation et les diverses analyses spectroscopiques. Un suivi in situ a donc été réalisé pour caractériser les

réactions secondaires. Le faisceau laser a été envoyé de façon à pouvoir en même temps irradier un échantillon avec la diode laser et l'analyser. Dans ce cas, le spectrophotomètre UV visible Shimadzu 2200 a été complété avec un montage optique. Les figures 2.1 A et B montrent les diverses parties du montage : le laser bleu (1), l'objectif du microscope (2), une lentille (3), un système de miroirs (4-6) et le porte- échantillon. Pour rendre compatibles irradiation et analyse UV, le spectromètre fonctionne en faisceaux parallèles (référence et échantillon), c'est-à-dire sans sphère d'intégration.

Le faisceau passe au travers de l'objectif de microscope (2). Il est élargi par la lentille (3) et le faisceau parallèle à 405 nm ainsi obtenu est dirigé grâce à un jeu des miroirs (4, 5) orientés à 45° (Figure 2.1B). Le faisceau laser est ensuite réfléchi par le miroir (6) qui l'envoie directement sur le support (7) de l'échantillon analysé par spectroscopie UV-Visible. Pour ne pas endommager le détecteur UV visible, le faisceau laser est envoyé entre les détecteurs référence et analyse du spectrophotomètre UV visible.

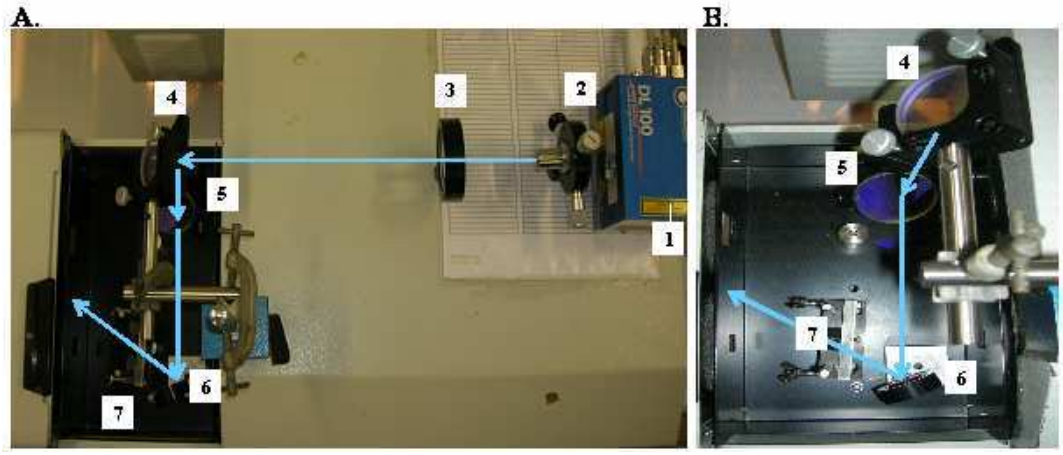


Figure 2.1. A. Irradiation in situ dans le spectrophotomètre UV visible.
B. Zoom sur la cavité d'analyse : 1 – laser, 2 – objectif de microscope ; 3 – lentille ; 4, 5, 6 – miroirs ; 7 – porte-échantillon (vues de dessus).

2.2. L'analyse par spectroscopie de fluorescence

Les mesures d'émission de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer LS 55 équipé d'une lampe Xénon à décharge. Les échantillons peuvent être analysés soit sous forme de dépôt sur substrat de verre, soit en solution dans une cuvette en quartz de dimension 1 cm × 1 cm. Lors des analyses, la longueur d'onde d'excitation variait entre 300 et 500 nm. La détection s'effectue à un angle de 90° par rapport au faisceau d'excitation (Schéma 2.1).

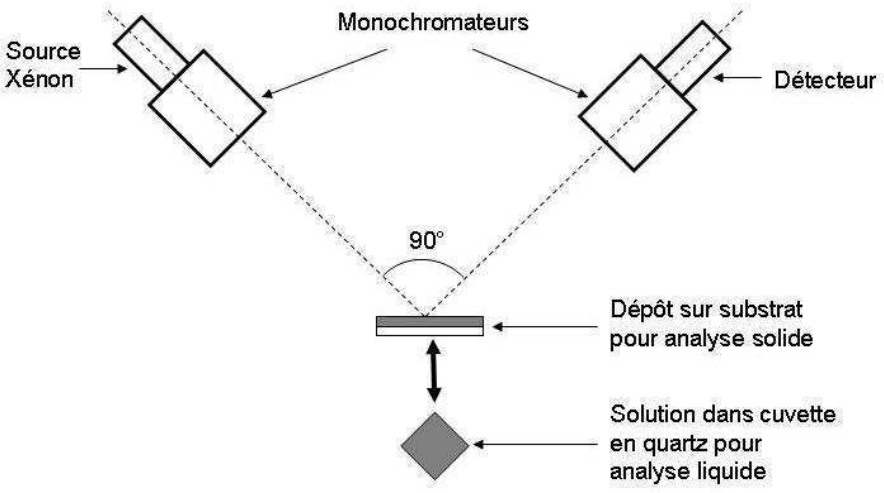


Schéma 2.1. Schéma de fonctionnement de la spectroscopie de fluorescence.

2.3. L'analyse par spectroscopie IR

La spectrométrie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et quantitative. Les spectromètres mesurent l'atténuation de la puissance de la radiation absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}), permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilisé est un spectromètre Nicolet 760 Magna IR (analyse en transmission) dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} pour 32 accumulations. L'appareil est équipé d'un détecteur DTGS à large gamme spectrale (surface du Détecteur composée de Sulfate de Triglycine Deutériée).

Pour réaliser des irradiations in situ, la fenêtre en polycarbonate de la cavité d'analyse du spectromètre IR a été remplacée par une plaque de verre qui nous a permis d'avoir moins de perte d'énergie du faisceau tout en conservant la possibilité de dégazer la cavité d'analyse avec de l'air sec. Le faisceau du laser est réfléchi par le miroir (2) et est envoyé vers le miroir (5), en passant au travers des éléments optiques : objectif de microscope (3) et lentille (4) qui sont montés sur un banc d'optique (Figure 2.2). Par le miroir (5) le faisceau est envoyé dans la cavité d'analyse. Il est réfléchi par un miroir (6) et arrive alors sur le porte-échantillon (7).

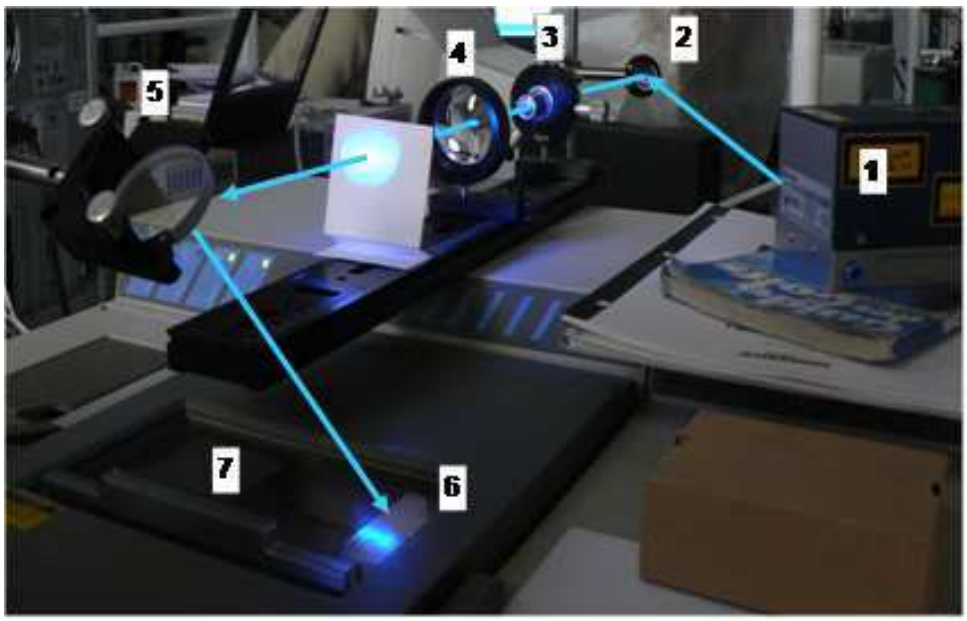


Figure 2.2. Irradiation in situ dans le spectrophotomètre IR. 1 – laser, 3 – objectif de microscope ; 4 – lentille ; 2, 5, 6 – miroirs ; 7 – porte-échantillon.

2.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique de noyau (RMN) et la résonance paramagnétique électronique (RPE) sont deux méthodes spectroscopiques permettant d'étudier la structure et la dynamique des molécules, des radicaux et des ions. Les méthodes RMN et RPE sont basées sur le même phénomène d'absorption de radiofréquences émises par les systèmes (RMN : moment magnétique du noyau, RPE : moment magnétique d'électron) portant des spins non appariés qui sont placés dans le champ magnétique. La théorie et les conditions expérimentales concernant la spectroscopie RPE seront développées dans un paragraphe ultérieur.

Le principe de la RMN est basé sur le fait que les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, ont un spin nucléaire intrinsèque. L'analyse consiste à utiliser un champ magnétique pour orienter les "spins" nucléaires des atomes, à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins. Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques des protons et neutrons d'un atome. A ce spin nucléaire est associé un nombre quantique I. La RMN des produits organiques (molécules simples ou polymères) concerne essentiellement les noyaux avec un

nombre de spin = 1/2 (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P). Cette méthode permet, à condition de disposer d'une substance parfaitement pure et en quantité suffisante, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il est possible d'utiliser la RMN du proton (^{1}H-RMN), celle du carbone (^{13}C-RMN) ou celle du phosphore (^{31}P-RMN). La faible abondance du ^{13}C dans la nature (1% environ) fait que la RMN du carbone est peu sensible.

La RMN du proton analyse les composés dissous dans un solvant deutérié, afin d'éviter l'enregistrement des signaux correspondants au solvant. L'appareil fonctionne par accumulation successive de spectres individuels afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Ceci permet d'obtenir des spectres valables avec de faibles quantités d'échantillon. Le spectre contient un certain nombre de signaux correspondant aux différents protons de la molécule et il convient alors de l'interpréter.

Le signal d'un proton est donc caractérisé par son déplacement chimique δ (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents : la présence de substituants comme des -OH, =O, ou celle de liaisons insaturées (C=C) affectent de façon caractéristique la valeur du déplacement chimique. Par ailleurs, les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages, qui se traduisent par une multiplicité du signal : le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet (avec deux protons d'un triplet etc.) et la largeur de ce doublet (exprimée en Hertz) dépend de la valeur des angles dièdres entre les liaisons C-H. La mesure des constantes de couplage permet donc de définir à la fois le nombre des voisins et la stéréochimie de la molécule.

L'utilisation de techniques de RMN à deux dimensions (^{1}H-^{1}H ou ^{13}C-^{13}C) permet « d'éclater » le spectre et facilite grandement l'identification des protons ou des carbones couplés. L'analyse en couplage ^{1}H-^{13}C permet d'établir la correspondance entre les protons et les atomes de carbone. Ces approches nécessitent toutefois des temps d'accumulation nettement plus longs.

Les produits synthétisés à l'Université d'Etat de Moldavie ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques telles que ^{1}H, ^{13}C–RMN. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz à transformée de Fourier. L'échantillon à analyser est

mis en solution dans un solvant deutérié : le chloroforme ($CDCl_3$). Le standard utilisé pour la calibration des spectres du proton est le tétraméthylsilane (TMS). Le triplet du chloroforme à 77,0 ppm sert de standard interne ; cela permet de calibrer l'appareil pour l'acquisition des spectres ^{13}C RMN.

3. Préparation des échantillons

3.1. Composition des solutions de départ

Les échantillons préparés pour l'étude du photovieillissement et l'enregistrement holographique sont obtenus à partir de solutions de polymère dopé ou non avec du iodoforme.

Les détails des compositions des solutions sont reportés dans le tableau 3.1.

Rappel : PVK : poly(N-vinylcarbazole)

CEM : unités N-carbazolyléthylméthacrylate

OMA : unités octylméthacrylate

Tableau 3.1. Composition des solutions pour la préparation des dépôts.

Polymère	m (CHI_3) (g)	m (polymère) g	Solvant utilisé	V (solvant) mL	substrat
PVK	—	0,6	Dichlorométhane	10	KBr
CEM:OMA	—	0,2	Dichlorométhane	3	KBr
PVK	0,06	0,6	Dichlorométhane	10	KBr
CEM:OMA	0,02	0,2	Dichlorométhane	3	KBr
PVK	0,05	0,5	Chlorobenzène	5	verre
CEM:OMA	0,25	2,5	Chlorobenzène	5	verre

3.2. Dépôts par étirage

Des films libres de PVK sont aisément obtenus en étalant la solution sur une plaque du verre. Pour décoller le film de la plaque, il suffit de le passer sous l'eau puis de le faire sécher dans une étuve sous vide. Par cette méthode, les films libres de copolymère sont plus difficiles à réaliser (seuls des fragments sont obtenus) car la masse moléculaire est faible et la présence du motif d'octylméthacrylate dans la chaîne polymère augmente l'adhésion de celui-ci sur le substrat de verre. Nous avons donc opté pour des dépôts sur plaques de KBr. En effet, KBr présente l'avantage d'être transparent en IR et en UV et d'être inerte chimiquement et photochimiquement. Afin de travailler dans les mêmes conditions avec PVK et CEM:OMA, des dépôts sur KBr ont donc été réalisés dans les deux cas. Pour effectuer les dépôts, il faut placer la plaque de KBr sur laquelle on veut déposer la solution à plat avec une lame de verre au-dessus et une en dessous (voir schéma 3.1). Une goutte de solution est déposée sur la lame

du dessus et est étirée avec le bout d'une pipette Pasteur sur toute la surface de la plaque de KBr. Les dépôts doivent être réalisés le plus vite possible puis placés à l'abri total de la lumière.

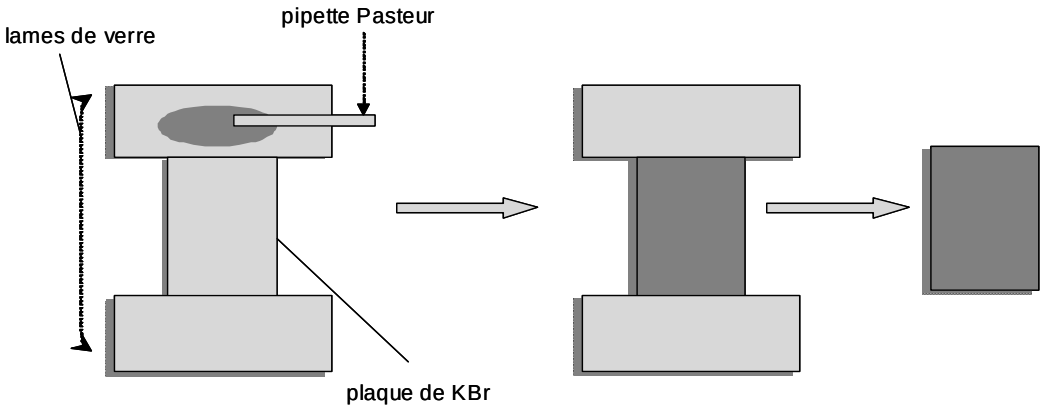


Schéma 3.1. Obtention de dépôts de polymère sur une plaque de KBr.

3.3. Dépôts par centrifugation

Les dépôts sur plaques de verre de CEM:OMA et de PVK ont été préparés par la méthode de centrifugation avec un appareil communément appelé « tournette ». Le matériel utilisé est une tournette de type G3P-8 *Spincoat* de marque *Cookson Electronics Equipment*. Cette méthode consiste à utiliser une solution du polymère dans un solvant assez volatil. De la viscosité de la solution dépend l'épaisseur finale de la couche. Ainsi, plus la concentration du polymère dans un solvant donné est élevée plus le dépôt sera épais. Le substrat est maintenu par aspiration sur un élément rotatif appelé « *chuck* ». Quelques gouttes de la solution sont déposées sur celui-ci alors qu'il est encore à l'arrêt puis la rotation démarre. Lors de la phase de rotation, plusieurs forces s'opposent (la force centrifuge, les forces de frottements et la viscosité) pendant que le solvant s'évapore. Cette méthode permet d'obtenir des couches homogènes d'épaisseur pouvant varier de 50 nm à 2 microns (Schéma 3.2). Les conditions choisies sont présentées dans le tableau 3.2.

Il est indispensable d'éliminer toute trace de solvant avant irradiation. Les dépôts obtenus par étirage ou centrifugation sont donc placés dans une enceinte sous vide permettant d'éliminer les dernières traces de solvant. Après 72 heures sous vide et à température ambiante, l'absence de solvant résiduel est confirmée en faisant un spectre infrarouge. Pour pouvoir utiliser les échantillons (irradiation, analyses spectroscopiques), il suffit ensuite de les intercaler entre des supports métalliques.

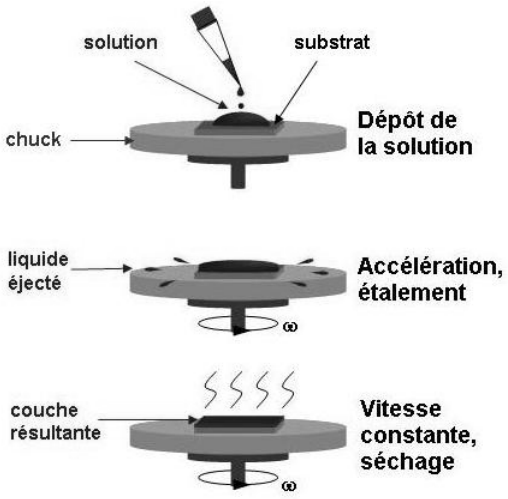


Schéma 3.2. Schéma de fonctionnement d'une « tournette ».

Tableau 3.2. Paramètres pour les dépôts par centrifugation.

Phase	Vitesse ($tr.min^{-1}$)	Accélération ($tr.min^{-1}.s^{-1}$)	Durée (s)
I	1500	500	60
II	3000	500	60

3.4. Pastilles de KBr

Nous avons également réalisé des pastilles de iodoforme dans du KBr à l'aide d'une presse hydraulique dans le but de faire le spectre IR du iodoforme (1 mg de iodoforme dans 100 mg de KBr). Pour suivre l'évolution sous irradiation, nous irradions tout d'abord la poudre d'iodoforme puis nous en faisons des pastilles avec KBr afin d'enregistrer le spectre infrarouge.

3.5. Courbes de calibration en épaisseur

Le comportement photochimique des polymères PVK et CEM:OMA dépend en partie de la quantité de groupements chromophores présente aux longueurs d'ondes d'irradiation. Les unités ester et les groupes octyle sont non-chromophores, c'est à dire transparents à la lumière incidente $\lambda > 300$ nm. Le même chromophore est présent dans les deux polymères : le groupement carbazole. Nous avons choisi de travailler à même absorption du flux de photons incident. Aussi, nous avons réalisé des dépôts présentant des quantités de fonctions carbazoliques identiques. Le taux de fonctions carbazoliques est contrôlé par infrarouge : nous avons choisi de travailler avec une absorbance de 0,6 à 1598 cm^{-1} (bande vibration de valence C=C du noyau aromatique). Cette absorbance correspond à une épaisseur de 15 µm pour PVK et de 35 µm pour CEM:OMA. Il est important de contrôler précisément l'épaisseur de l'échantillon.

Dans un premier temps, l'épaisseur des dépôts est déterminée à l'aide d'un micromètre en mesurant, d'une part l'épaisseur du support et d'autre part, l'épaisseur « support + dépôt ».

D'après la loi de Beer-Lambert, $A=\varepsilon \times c \times l$ (A absorbance, ε coefficient d'absorption molaire, c concentration et ℓ épaisseur), l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur de polymère. Les échantillons pouvant présenter des hétérogénéités en épaisseur, il est nécessaire de réaliser une calibration. Pour cela, il convient de tracer la variation de l'absorbance mesurée sur les spectres IR à un nombre d'onde donné, en fonction de l'épaisseur des films mesurée au micromètre. Pour la calibration des films déposés sur KBr, nous avons choisi la bande d'absorption à 1598 cm^{-1} (vibration de valence C=C du noyau aromatique). Les droites de calibration ainsi obtenues pour les dépôts de PVK et CEM:OMA sur KBr sont respectivement reportées sur les figures 3.1 et 3.2.

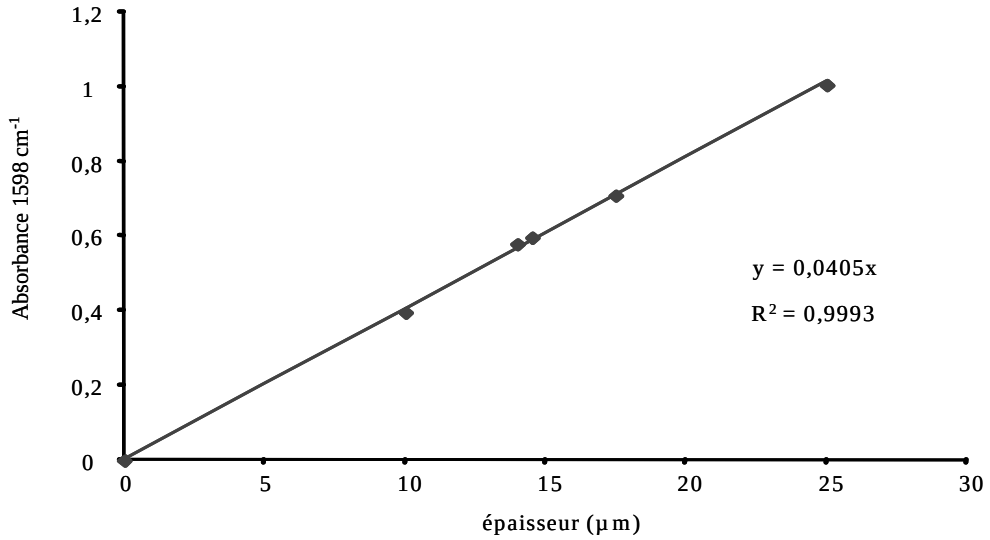


Figure 3.1. Droite de calibration du PVK à 1598 cm^{-1} (vibration de valence C=C) en fonction de l'épaisseur.

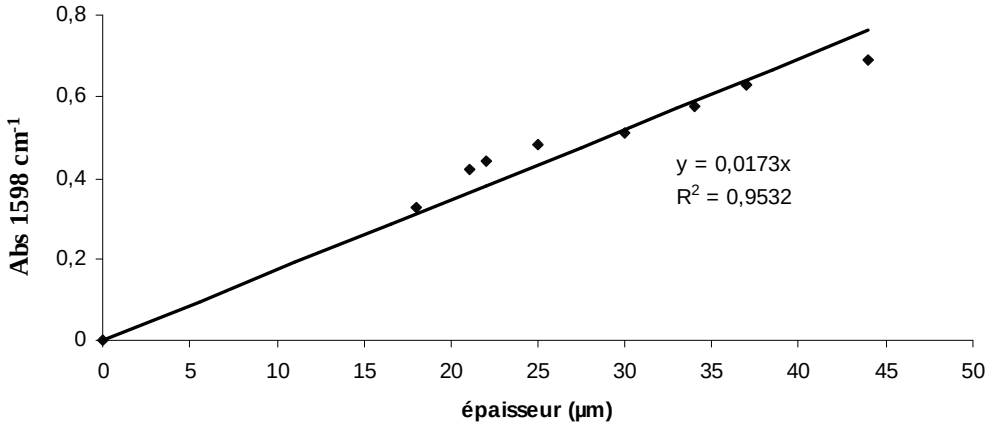


Figure 3.2. Droite de calibration du CEM:OMA à 1598 cm^{-1} (vibration de valence C=C) en fonction de l'épaisseur.

Pour ce qui est des films déposés sur plaque de verre, nous avons dû choisir une autre bande d'absorption du polymère, puisque le verre est opaque en dessous de 2200 cm^{-1}. Pour le

PVK, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la bande à 3060 cm^{-1} (vibration de valence C–H) ; pour le CEM:OMA, c'est la bande à 2927 cm^{-1} (vibration de valence C–H) qui a permis d'obtenir la meilleure courbe de calibration.

Tableau 3.3 : Equations de calibration.

	PVK 3060 cm^{-1}	**CEM:OMA 2927 cm^{-1}**
Absorbance = f (épaisseur)	y = 0,0144 x	y = 0,0354 x

4. Détermination de la fraction insoluble

Cette technique permet de mettre en évidence et de suivre le phénomène de réticulation au cours du vieillissement du polymère. On appelle *gel* un polymère réticulé dans lequel est inclus un solvant. La dénomination de gel peut cependant aussi bien désigner le matériau obtenu par réticulation des chaînes en présence de solvants, que le matériau préparé à l'état condensé et gonflé ultérieurement. Le gonflement des polymères réticulés est un phénomène étroitement lié à leurs propriétés élastiques. Les polymères réticulés sont insolubles dans tous les solvants, y compris ceux qui dissolvent le polymère linéaire de départ.

Le *point de gel* correspond à l'instant où se forme par réticulation un réseau tridimensionnel qui conduit à la formation d'une fraction insoluble de polymère appelée *gel*. La fraction soluble est quant à elle appelée *sol*. La fraction insoluble correspond au pourcentage de polymère réticulé après irradiation.

$$\mathrm{Ins} = \left(\frac{M_{\mathrm{insoluble}}}{M_{\mathrm{totale}}} \right) \times 100\%$$

5. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (*Size Exclusion Chromatography*) est une technique qui permet de déterminer plusieurs types de masse molaire (dont M_n, masse molaire moyenne en nombre et M_w, masse molaire moyenne en poids) ainsi que la polydispersité I (égale à M_w/M_n) de l'échantillon considéré. Cette technique conduit à un fractionnement des espèces macromoléculaires selon leur taille, c'est-à-dire selon le volume hydrodynamique en solution. Cette technique consiste en effet à éluer une solution d'un échantillon de polymère dans une colonne qui comporte une phase stationnaire constituée par un gel présentant une structure poreuse. La séparation est basée sur un effet d'exclusion stérique dans les pores de la phase stationnaire. Les espèces dissoutes sont éluées par ordre décroissant des masses moléculaires.[81]

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type VISCOTEK muni d'une colonne linéaire TSK de type GMHXL. L'appareil est étalonné à l'aide d'échantillons standard de polystyrène de différentes masses molaires. Il est équipé de plusieurs types de détecteurs : réfractomètre (Viscotek VE 3580) pour la concentration, UV-Visible (Viscotek S3210) et viscosimètre (Viscotek TriSec Model 270). Les films minces déposés sur lame de verre sont analysés après vieillissement. Ils sont dissous dans 2 ml de THF. La solution est ensuite filtrée en utilisant un filtre Nylon à 0,2 µm. Les volumes injectés sont de 100 µl. La température du système est la température ambiante.

Dans le cadre de notre étude, cette méthode d'analyse a été utilisée pour observer l'évolution de la masse molaire du polymère en fonction du degré de vieillissement. En effet, le vieillissement peut entraîner la scission de liaisons chimiques et/ou la réticulation du polymère. De telles modifications de la structure chimique peuvent provoquer l'insolubilité partielle du matériau et seule la partie soluble du polymère pourra être analysée par SEC.

6. Analyse calorimétrique

La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant *x* mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermique (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon ; elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères.[82] L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la figure 6.1.

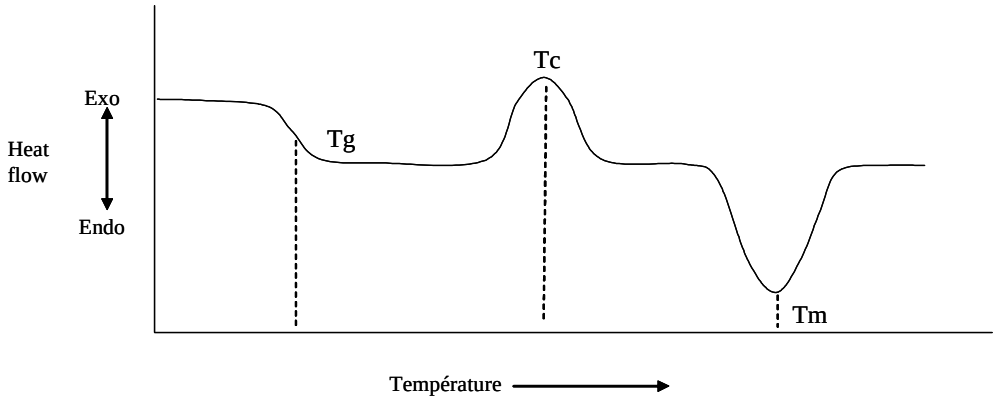


Figure 6.1. Transitions d'un polymère déterminées par DSC. Tg transition vitreuse, Tm : fusion, Tc : cristallisation.

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822 équipé d'un système de refroidissement « *intracooler* » permettant de descendre jusqu'à -65°C. Ce calorimètre est géré par le logiciel STARe qui permet d'acquérir et de traiter les données récupérées. La DSC a été étalonnée à l'aide de l'indium (Tf = 156°C), du zinc (Tf = 420°C) et de l'eau (Tf = 0°C).

Pour l'étude de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du photovieillissement, 10 mg de polymère vieilli ont été placés dans une cuve de 140 µL en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée était de 10°C.min^{-1} sous un flux d'azote gazeux.

7. Méthodes de dérivation

Les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques de la matrice polymère par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits d'oxydation en modifiant leur fonctionnalité. Ces traitements, associés à l'analyse par spectrophotométrie infrarouge, contribuent efficacement à l'identification des produits issus de la dégradation. En effet, le traitement fait diminuer l'absorbance des photoproduits qui réagissent avec le composé utilisé et entraîne la formation de nouvelles bandes, appelées « bandes de dérivation », qui correspondent aux fonctions nouvellement créées. En fonction de la sélectivité des réactifs utilisés, la nature des produits d'oxydation peut être révélée de manière qualitative.

7.1. Traitement SF_4

Le tétrafluorure de soufre est un agent de fluoration qui permet de substituer les groupes -OH par des atomes de fluor.[83-86] Cependant, dans nos conditions d'utilisation (température et pression ambiantes), SF_4 ne réagit qu'avec les acides, les alcools et les hydroperoxydes mais ne réagit ni avec les cétones, les aldéhydes, les esters ou les lactones.[83-85,87]

Le traitement permet de mettre en évidence les fonctions acides carboxyliques qui sont transformées en fluorures d'acide selon la réaction suivante (Schéma 7.1) :

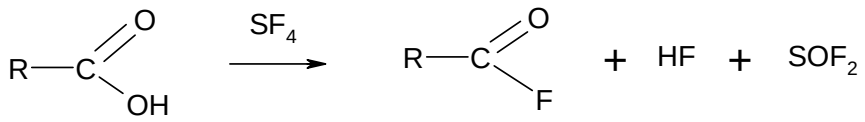


Schéma 7.1. Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques en fluorures d'acides.

La fréquence de vibration des fluorures d'acides dépend du degré de substitution sur le carbone en α de la fonction carbonylée ainsi que de la nature du polymère.[87] La réaction de dérivation permet principalement d'apporter des précisions quant à la structure des acides présents dans le matériau en différenciant les acides saturés des acides α,β-insaturés ou aromatiques. Après traitement, la disparition totale de l'absorption IR entre 3800 et 3100 cm^{-1} correspondant aux produits hydroxylés (alcool, acides, hydroperoxides) permet de vérifier que la réaction est totale.

Tableau 7.1. Vibrations IR des fluorures dérivés d'acides carboxyliques.

	Acide carboxylique (sous forme dimère)	**Fluorure d'acide correspondant**
Vibration IR C=O	*Acide saturé : 1710 – 1720 cm^{-1}*	*Fluorure d'acide saturé : ~1840 cm^{-1}*
Vibration IR C=O	*Acide α,β-insaturé/aromatique : ~1695 cm^{-1}*	*Fluorure d'acide insaturé/aromatique : ~1810 cm^{-1}*

Lors de cette étude, nous avons utilisé le mode opératoire suivant. L'échantillon est placé dans un réacteur en Téflon. Un dégazage de 5 min à l'azote est effectué avant de faire circuler SF_4 pendant 2 min. Après cette étape, le réacteur est scellé. Après 24h de traitement, le réacteur est purgé à l'aide d'un courant d'azote pendant 5 min. L'excès de SF_4 est piégé dans une solution de soude. L'échantillon est analysé par spectrophotométrie infrarouge immédiatement après traitement.

7.2. Traitement par l'ammoniac NH_3

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium. Il peut également réagir avec les esters pour former des amides[88] (Schéma 7.2, Tableau 7.2).

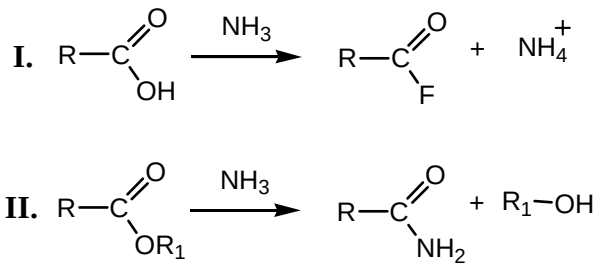


Schéma 7.2. Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques (1) et des esters/formiates (2) par l'ammoniac

L'échantillon est placé dans un réacteur qui est ensuite purgé par un flux d'azote pendant 5 min. Puis on fait circuler le courant d'ammoniac dans le réacteur pendant toute la

durée de la réaction. Dans le cas de nos expériences, elle a été déterminée à 30 minutes. Après le traitement, le réacteur est purgé à l'aide d'un courant d'azote pendant 5 min. L'excès de NH_3 est piégé dans de l'eau. Les sels d'ammonium formés étant particulièrement instables, l'analyse du film doit être effectuée rapidement.

Tableau 7.2. Vibrations IR des produits dérivés résultant du traitement par NH_3.

	Produit de départ	**Produit de dérivation correspondant**
Vibration C=O	*Acide carboxylique saturé : 1710 – 1720 cm^{-1}*	*Sel d'ammonium quaternaire : 1540 – 1650 cm^{-1}*
Vibration C=O	*Ester saturé/conjugué: 1715 – 1760 cm^{-1}*	*Amide : 1630 – 1695 cm^{-1}*
Vibration C=O	*Formiate : 1710 – 1740 cm^{-1}*	*Formamide : ~1680 cm^{-1}*

7.3. Irradiation sous vide ou en présence de gaz inerte

Cette technique a été utilisée dans le cadre de deux types d'étude. Tout d'abord, elle a permis d'étudier le comportement d'échantillons non dopés au cours du vieillissement photochimique en absence d'oxygène. Ensuite, utilisée sur des échantillons préoxydés, elle a permis de mettre en évidence l'instabilité photochimique de certains produits d'oxydation. En effet, il est connu que les cétones sont instables photochimiquement alors qu'elles sont stables thermiquement.[89,90] En irradiant ces molécules dans leur bande d'absorption, il peut se produire une réaction de Norrish (Schéma 7.3).[89]

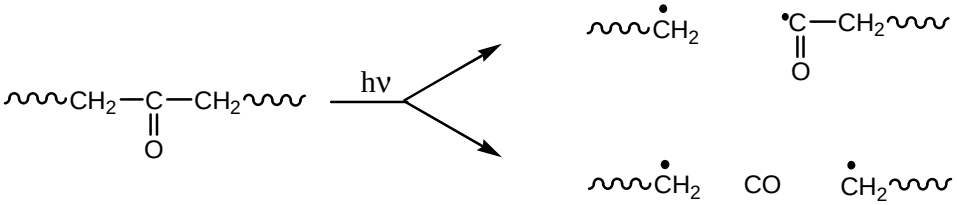


Schéma 7.3. Réaction de Norrish Type I.

Les hydroperoxides absorbent eux aussi dans le domaine UV-Visible, leur photolyse peut conduire de la même façon à l'homolyse de la liaison O-O de ces espèces.

Les échantillons sont placés dans des tubes de verre borosilicatés scellés sous vide (Pyrex). Le tube scellé est placé dans une enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 12-24 décrite précédemment.

8. La Résonance Paramagnétique Electronique

8.1. Introduction

Un des domaines dans lequel la RPE a trouvé de vastes applications est celui de l'étude de l'action des radiations électromagnétiques ou corpusculaires sur la matière. Sous irradiation, la rupture de certaines liaisons chimiques a lieu, ce qui entraîne la formation de radicaux libres ou électrons célibataires.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) peut être observée pour toute substance contenant au moins un électron célibataire (électron non apparié). Les espèces suivantes satisfont cette condition :

- les radicaux libres en phase solide, liquide ou gazeuse ;
- les biradicaux, c'est à dire les molécules qui contiennent deux électrons célibataires éloignés de telle sorte que l'interaction des deux centres radicalaires devient faible ;
- les systèmes à l'état triplet (deux électrons célibataires) ;
- les ions de métaux de transition dont la configuration électronique fait apparaître des états de spin différents de zéro.

8.2. Comportement des matériaux dans un champ magnétique

En général, les électrons forment dans les atomes des paires de spins opposés, de telle sorte que leur moment magnétique total est nul. Tout matériau subit une aimantation quand il est soumis à de forts champs magnétiques. On classe les matériaux selon leurs propriétés de magnétisation :

- matériaux diamagnétiques,
- matériaux paramagnétiques,
- matériaux ferromagnétiques.

Les <u>matériaux</u> <u>diamagnétiques</u>, de susceptibilité magnétique χ négative, développent un moment magnétique dans la direction opposée au champ magnétique H_0 et sont repoussés par un aimant. Le diamagnétisme est une propriété qui s'explique par les moments magnétiques moléculaires ou atomiques associés aux moments orbitaux des électrons. Dans un champ extérieur, leurs orbites sont légèrement déformées et leur moment cinétique change.

Les <u>matériaux</u> <u>paramagnétiques</u>, de susceptibilité magnétique χ positive, réagissent de manière inverse aux matériaux diamagnétiques. Le paramagnétisme repose sur l'existence d'un moment magnétique intrinsèque des électrons (particules avec spin). Quand les électrons dans un atome ne sont pas couplés en paires de spins opposés, l'atome a un dipôle magnétique total. Dans le cas d'un très grand nombre d'atomes, ces dipôles sont orientés au hasard en

raison du mouvement thermique. Les champs magnétiques des dipôles élémentaires se compensent et le corps n'a pas de champ magnétique résultant. Si l'on place ces matériaux paramagnétiques dans un champ magnétique, les atomes s'alignent plus ou moins avec le champ extérieur, le corps s'aimante. L'aimantation cesse dès que le champ extérieur est supprimé.

Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur.

8.3. Conditions de résonance paramagnétique électronique

L'électron possède un moment magnétique :

$$\vec{\mu} = -\vec{S} g \mu_B \quad (1)$$

avec $\vec{S}$, le moment angulaire intrinsèque de spin de l'électron, g - le facteur de Landé,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2)$$

μ_B - magnéton de Bohr (e la charge et m_e la masse de l'électron).

Considérons le cas simple d'un ensemble de centres paramagnétiques possédant un électron non apparié. En **l'absence de champ magnétique (**$H_0 = 0$), l'électron non apparié se trouve à un niveau énergétique E_0 (les spins électroniques sont orientés de façon aléatoire). En présence **d'un champ magnétique statique** ($H_0 > 0$), le spin électronique de valeur S=1/2 ne peut donc connaître que 2S+1 $\Rightarrow$ soit 2 niveaux énergétiques possibles : soit les spins électroniques s'orientent de manière parallèle au champ (dans le même sens), soit ils s'orientent de manière antiparallèle. Dans ce cas, seuls deux niveaux énergétiques peuvent être décrits : le niveau N_1 (m_S= -1/2) le plus stable et le niveau N_2 (m_S=1/2) d'énergie plus élevée (Figure 8.1).

Cette levée de dégénérescence des niveaux d'énergie sous l'influence d'un champ magnétique intense est dénommée effet Zeeman. L'énergie d'un niveau s'écrit :

$$E = -\vec{\mu} H_0 \quad (3)$$

avec $\mu = m_S g \mu_B$, et la différence d'énergie entre ces deux niveaux s'écrit :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g \mu_B H_0 \quad (4)$$

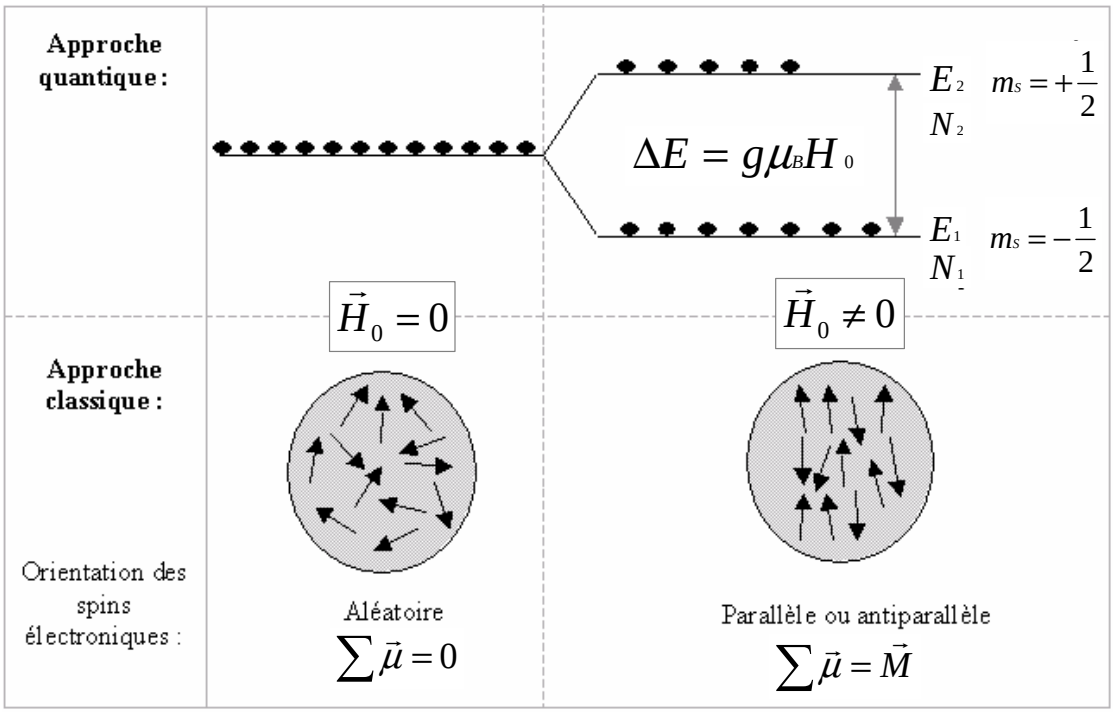


Figure 8.1. Organisation des niveaux d'énergie pour un spin électronique s=1/2 en présence d'un champ magnétique.[91]

Le principe de la RPE consiste à induire une transition entre les deux niveaux d'énergie d'un système paramagnétique soumis à un champ magnétique H_0 par l'absorption d'une onde hyperfréquence. La condition de résonance entre le champ statique H_0 et la fréquence de l'onde ν du champ hyperfréquence s'écrit :

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H_0 \quad (5)$$

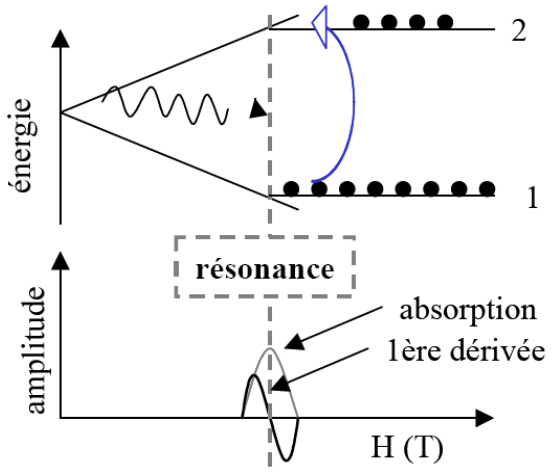


Figure 8.2. Phénomène de résonance.

Pour pouvoir observer une absorption de la micro-onde, le peuplement du niveau inférieur doit être supérieur à celui du niveau supérieur. La répartition des spins entre les deux populations N_1 et N_2 est régie par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (6)$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température absolue (K).

La population de spins est légèrement plus élevée sur le niveau N_1 par rapport au niveau N_2 et cette distribution dépend de la température.

Dans le cas d'une puissance de la micro-onde trop importante, l'écart des populations des niveaux 1 et 2 tend à s'annuler, ce qui supprime le transfert d'énergie. On observe alors un phénomène de saturation.

Le retour de spins à leur position d'équilibre, à la fin de l'excitation par l'impulsion de la micro-onde, s'effectue par un phénomène de relaxation. Il existe deux types de phénomène de relaxation (Figure 8.3). On oppose la relaxation longitudinale ou spin réseau, définie par le temps T_1, à la relaxation transversale ou spin-spin, définie par le temps T_2. La relaxation spin-réseau est due à l'interaction des spins avec le milieu dans lequel ils se trouvent. Les spins excités rendent leur surplus d'énergie par collision avec les atomes voisins. La relaxation spin-spin est due à l'interaction des spins entre eux, sans échange d'énergie qui reste constante mais se répartit différemment entre les spins.[92]

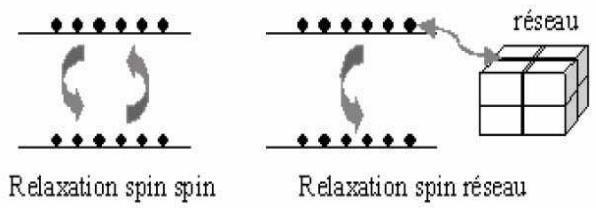


Figure 8.3. Les deux types de relaxation.

8.4. Généralités sur les spectres RPE

Le signal de résonance dans le spectre de RPE est enregistré sous forme de première dérivée de spectre d'absorption en fonction de champ magnétique. Cela permet de mieux révéler la structure de spectre RPE. Le spectre RPE est caractérisé par sa forme, sa position, sa largeur (ΔH_{pp}) et son amplitude (A_{pp}) (Figure 8.4). Un spectre RPE peut comporter plus d'une raie d'absorption. Ceci s'explique par différentes interactions magnétiques entre l'électron et son environnement. Plusieurs données peuvent être obtenues à partir d'un spectre

RPE : la position de la raie permet de déduire le facteur g et donc le couplage entre l'électron et le champ magnétique ; la largeur ΔH_{pp}, la forme et l'amplitude A_{pp} de la raie donnent quant à elles des informations sur le type d'interaction et le mouvement des spins.

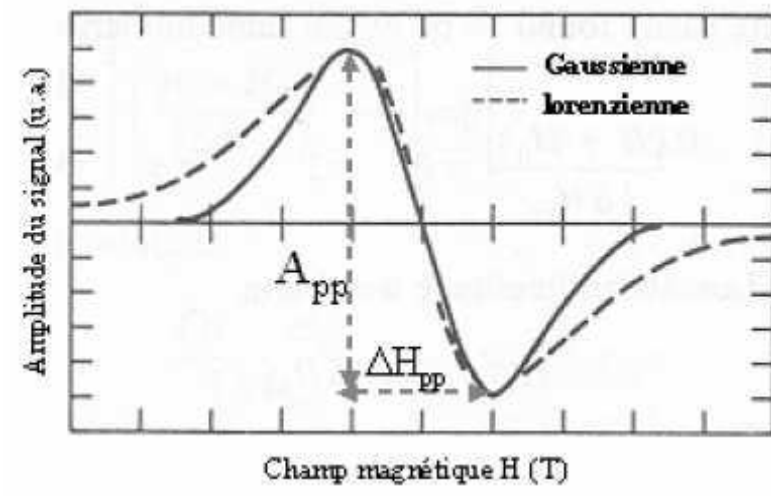


Figure 8.4. Spectre RPE : amplitude A_{pp} et largeur ΔH_{pp} du spectre.[93]

8.5. Interactions magnétiques

Un signal de RPE peut présenter une structure complexe résultant de différentes interactions magnétiques. Les niveaux d'énergie électronique sont perturbés et de nouvelles transitions apparaissent. Celles-ci se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de raies supplémentaires. Dans un système paramagnétique placé dans un champ magnétique, un électron non apparié peut interagir avec l'induction magnétique (effet Zeeman électronique), avec les spins nucléaires du radical les plus proches (*interactions hyperfines*) ainsi qu'avec les spins nucléaires des atomes ou des ions les plus proches du radical (*interaction superhyperfine*) ou avec un autre électron (*interaction dipolaire*). Lorsque le composé paramagnétique possède plus d'un électron célibataire, le couplage spin-orbite entraîne l'apparition de niveaux d'énergie même en l'absence de champ externe (*interaction fine*). Les spins nucléaires du système peuvent interagir avec le champ appliqué donnant l'interaction Zeeman nucléaire. Nous observons sur les spectres des matériaux étudiés l'interaction hyperfine. Nous allons donc décrire ce phénomène (Figure 8.5).

A l'intérieur d'une molécule, les électrons célibataires interagissent avec les protons et autres atomes les plus proches. Cette interaction entraîne une multiplicité des raies spectrales. La constante de couplage hyperfin représente la mesure de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires. Cette constante varie selon le type de noyau. Le nombre de raies hyperfines correspond aux transitions permises.

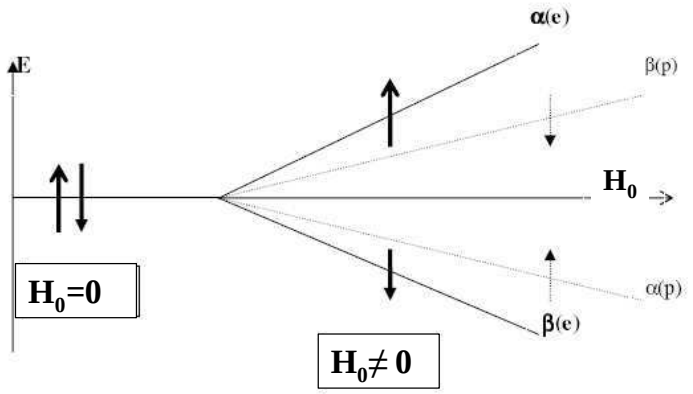


Figure 8.5. Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire I= ½. [94]

L'analyse du nombre de raies, de leur intensité relative et de l'intervalle qui les sépare (couplage) peut permettre de déterminer le nombre et le type de spins nucléaires qui interagissent avec l'électron et donc la structure du radical. Le nombre de raies et l'intensité relative de chaque raie dépend du nombre de noyaux dans la molécule. Le couplage entre le spin électronique et le spin nucléaire résulte d'une interaction entre les moments magnétiques, entraînant une structure hyperfine.[95] Par exemple, les spectres RPE présentant des raies dont le rapport d'intensité est de 1:1, 1:2:1 ou 1:3:3:1 résultent de l'interaction entre un électron célibataire et 1, 2 ou 3 noyaux de spin nucléaire I = 1/2 respectivement. L'interaction Zeeman électronique est l'interaction prépondérante tandis que les autres interactions sont des termes dits de perturbation.

8.6. Position de la raie et anisotropie

La position de la raie est définie par le facteur g qui dépend uniquement de la structure électronique de l'espèce paramagnétique et de son environnement local. Cette position est définie par la condition de résonance : $\mathbf{h\nu = g\,\mu_B\,H_0}$. Dans le cas général, un électron peut être délocalisé sur plusieurs atomes donc appartenir à plusieurs orbitales. Si l'électron possède à la fois un spin et un moment angulaire orbital, le facteur g n'est plus une constante, c'est un tenseur anisotrope g dépendant de l'orientation du champ par rapport aux molécules. La structure atomique du matériau anisotrope crée un champ magnétique interne qui est pris en compte dans le facteur g.

Pour une structure cristalline générale, le champ interne sera différent le long de l'axe principal du cristal. Dans ce cas, g dépendra de l'orientation du cristal en fonction du champ magnétique externe et s'exprimera en fonction de g_x, g_y, g_z. Dans le cas d'un monocristal avec une symétrie axiale deux valeurs sont identiques : $g_x = g_y = g_\perp$ et $g_z = g_\parallel$.

Dans un cristal à symétrie cubique (isotrope), les trois valeurs sont identiques et aucun effet d'orientation n'est observé. Les interactions auxquelles est soumis l'électron peuvent donc être indépendantes de l'orientation du système par rapport au champ externe (isotropie) ou dépendre fortement de l'orientation du système par rapport au champ extérieur (anisotropie).

8.7. Origine de la forme et de la largeur de raie

La forme (gaussienne ou lorentzienne) et la largeur ΔH_{pp} de la raie sont des paramètres importants. L'augmentation de la largeur d'une raie découle principalement des phénomènes de relaxation ou de recouvrement de raies. La probabilité d'interaction Zeeman électronique n'est différente de zéro qu'au voisinage de la fréquence de résonance, sur un intervalle de fréquence qui est à l'origine de la largeur de raie. La largeur de raie est fonction de l'inverse des temps de relaxation. En effet, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg on peut écrire : $\Delta H_{\frac{1}{2}} \geq \frac{\hbar}{2g\mu_B \Delta t}$ (7) avec $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ la largeur de la raie à mi-hauteur et Δt la durée d'excitation des spins qui dépend de T_1 et de T_2.

A la largeur de raie due à l'interaction Zeeman électronique, viennent s'ajouter d'autres contributions qui peuvent modifier la raie de façon homogène et/ou de façon inhomogène.

L'élargissement homogène de la raie RPE (forme lorentzienne) peut être dû à la délocalisation des spins qui dépend du couplage des spins entre eux mais aussi avec celui du réseau. L'élargissement inhomogène de la raie RPE (forme gaussienne) est dû principalement à l'interaction hyperfine. L'interaction dipolaire entre spins dans une structure hétérogène ou en présence d'un champ magnétique extérieur H_0 inhomogène entraîne des résonances à des fréquences légèrement différentes et contribue à l'élargissement inhomogène de la raie. Dans la plupart des cas, la largeur de raie résulte des contributions homogène et inhomogène. La forme gaussienne ou lorentzienne de la raie peut être déterminée à partir du rapport entre la largeur de raie à mi-hauteur (H_{mh}) sur la largeur de raie pic à pic (H_{pp}).

8.8. Amplitude du signal RPE (A_{pp})

L'évaluation de l'intensité du signal RPE radio-induit peut être obtenue par la méthode de double intégration du spectre d'absorption ou la méthode pic-à-pic. La méthode de double intégration consiste à intégrer deux fois le spectre RPE différentiel mesuré sur l'intervalle entier. La méthode pic à pic consiste à mesurer la différence entre le maximum et le minimum

associés ou entre le maximum et la ligne de base déterminée à partir du spectre entier et symétrique.[96] La méthode la plus rigoureuse pour obtenir une valeur qui soit proportionnelle à la concentration de spins est la méthode de double intégration qui consiste à intégrer deux fois le spectre différentiel RPE d'origine sur tout l'intervalle. Cependant cette méthode donne une valeur qui est proportionnelle à la concentration totale de spins dans l'échantillon, elle ne permet donc pas de distinguer les espèces radicalaires. De plus la procédure nécessite une correction de la ligne de base. La méthode pic-à-pic est la méthode la plus fréquemment utilisée pour déterminer l'amplitude du signal RPE. Elle utilise le spectre différentiel enregistré. Cependant dans le cas de superposition de plusieurs signaux sensibles au rayonnement, de largeur de raie comparable et de symétrie différente, aucune paire d'extrema ne peut généralement être due uniquement (ou d'une manière prédominante) à une seule espèce radicalaire.[96] Cela résulte d'un mélange d'informations de plusieurs espèces radicalaires. La superposition est moins problématique dans les matériaux purs, où la composition chimique et la nature du signal sont généralement bien connues, à la différence des produits naturels ou industriels.

8.9. Analyse quantitative

La détermination de nombre de spins ou de radicaux libres[97] N_x a été utilisée pour l'étude des cinétiques de phototransformation.

$$N_x \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_X(H)dH \quad (8) \qquad\qquad N_X = \int_{-\infty}^{+\infty}\int I'_X(H)dHdH \quad (9)$$

I(H) est l'intensité d'absorption, c'est une fonction du champ magnétique H_0. L'intégrale est proportionnelle au nombre de radicaux dans le système étudié N_x, soit l'intégrale double de la dérivée première (Figure 8.6).

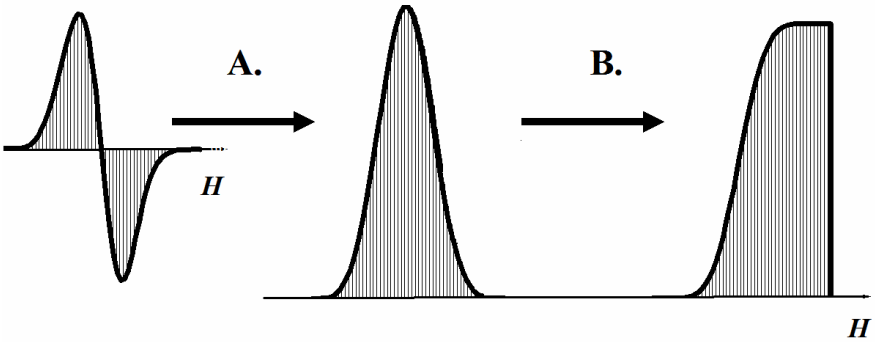


Figure 8.6. L'illustration de la méthode graphique. (A) Première intégrale du spectre enregistré. (B) Intégrale double.

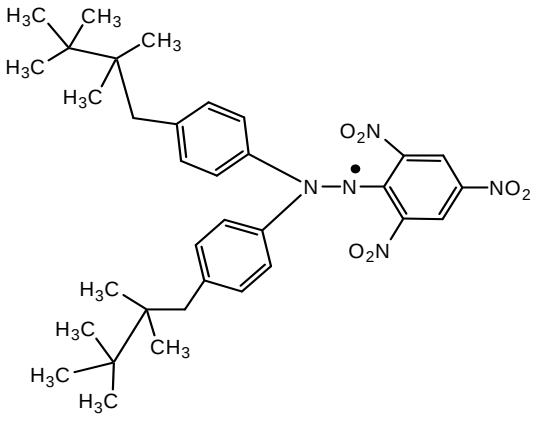
Le nombre de radicaux libres N_x dans un échantillon analysé peut être déterminé en RPE après une calibration à l'aide d'un étalon dont la densité de spin est connue N_w. Toutes les autres conditions d'acquisition doivent être identiques (puissance, modulation d'amplitude, gain …).

$$N_X = N_W \frac{(I_0 \Delta H_{1/2})_X}{(I_0 \Delta H_{1/2})_W} \quad (10) \qquad\qquad N_X = N_W \frac{(I_0^{'} \Delta H_{msl}^2)_X}{(I_0^{'} \Delta H_{msl}^2)_W} \quad (11)$$

La concentration des radicaux libres peut être définie aussi par la méthode de l'intégration graphique.

$$N_X = N_W \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_X(H)dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_W(H)dH} = N_W \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int I_X^{'}(H)dHdH}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int I_W^{'}(H)dHdH} \quad (12)$$

Une analyse quantitative RPE nécessite donc un composé de référence. Nous avons choisi comme étalon un analogue du DPPH (α,α'-diphényl-β-picryl-hydrazyle), à savoir un composé nommé 2,2-di(4-tert-octylphényl)-1-picryl-hydrazyle que nous appellerons DTOPPH. Ce produit a une masse moléculaire de 619,5 g.mol^{-1} et un maximum d'absorption dans le visible à $\lambda = 531$ nm. Sa structure chimique est présentée sur le schéma 8.1. Le DTOPPH porte un seul radical libre stable par molécule. Le spectre RPE obtenu pour ce radical à l'état solide est un signal formé d'une seule courbe de résonance légèrement asymétrique avec un facteur g anisotrope proche de celui de l'électron libre.



M = 619,5 g.mol^{-1}

Schéma 8.1. Structure chimique du radical 2,2-di(4-tert-octylphényl)-1-picryl-hydrazyle (DTOPPH).

Lors de l'exploitation des résultats concernant la quantité de radicaux libres formés sous irradiation, il est important de tenir compte du rapport entre la vitesse de production des radicaux libres et leur vitesse de recombinaison.

8.10. Identification de la nature des radicaux

Il faut tenir compte du fait que les radicaux formés sont très réactifs et parfois prendre des mesures en vue de leur stabilisation étant donné leur durée de vie généralement courte. L'identification de la nature des radicaux formés est possible si on utilise la méthode des marqueurs de spin. Cette méthode consiste à piéger un radical ($P^{\bullet}$) par une petite molécule diamagnétique (S) pour former un composé stable ($P\text{-}S^{\bullet}$) qui peut être détecté par RPE en solution et à température ambiante.[98] Les pièges sont souvent des composés de type nitrone (Schéma 8.2) et C-nitroso (Schéma 8.3) donnant après addition un radical aminoxyle détectable.

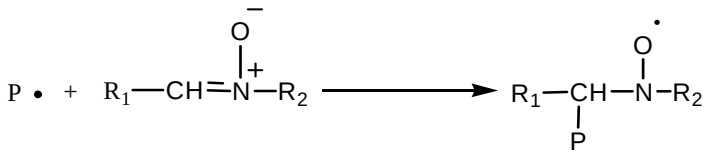


Schéma 8.2. Piégeage par un composé de type nitrone.

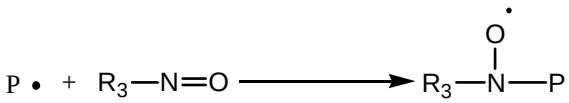
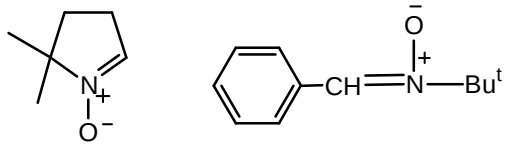


Schéma 8.3. Piégeage par un composé de type nitroso.

Les pièges le plus souvent utilisés sont le 5,5-diméthyl-1-pyrroline-1-oxyde (DMPO) et le phényl*ter*butylnitrone (PBN), le DMPO présentant l'avantage de pouvoir founir des renseignements sur le radical piégé.



DMPO PBN

Figure 8.7. Structure chimique de marqueurs de spin.

8.11. Appareil RPE utilisé

Pour l'enregistrement des spectres RPE un spectromètre Bruker EMX de bande X continu (9,8 GHz) a été utilisé avec une cavité optique (ER 4104 OR). Le spectromètre est équipé d'un résonateur optique permettant d'exposer les échantillons à un rayonnement UV, issu d'une lampe Xe–Hg (Xenovia 1000, 1000W), dont le flux traverse un filtre passe haut coupant à 310 nm. Nous avons travaillé à température ambiante.

8.12. Préparation des échantillons pour l'analyse RPE

Les échantillons (polymères, mélanges) étudiés sont placés dans un capillaire avec un diamètre externe 1,54 mm. Ces capillaires sont scellés à une extrémité avant d'être remplis. Pour avoir des mélanges homogènes de polymère carbazolique et d'iodoforme, de l'hexane a été ajouté au mélange. L'hexane est un solvant organique, volatil, qui ne dissout pas le polymère et permet de redistribuer uniformément les particules de iodoforme dans le mélange.

L'analyse RPE est réalisée en plaçant l'échantillon dans une position déterminée dans la cavité optique du spectromètre. Le niveau de la poudre dans le tube capillaire est d'environ 1,5 cm, ce qui permet d'irradier et d'analyser une surface importante. La masse de l'échantillon est environ exactement 10 mg.

Nous allons voir par la suite que les paramètres d'acquisition des spectres RPE ne sont pas les mêmes pour le PVK et le CEM:OMA. Nous présentons tout d'abord la courbe de calibration de la RPE avec les conditions d'enregistrement adéquates pour le PVK, puis pour le CEM:OMA.

8.13. Préparation des étalons et courbe de calibration pour l'analyse quantitative

L'analyse RPE d'un étalon est nécessaire pour calibrer le spectromètre et déterminer ensuite la quantité de radicaux formés dans les polymères irradiés sous forme de poudre. Dans ce but, des concentrations variables en DTOPPH et donc en nombres de spin ont été utilisées. Le chlorure de potassium KCl étant inactif dans le champ magnétique, nous l'avons donc utilisé pour diluer le DTOPPH. Le KCl utilisé est fourni par Aldrich ; c'est une poudre incolore, avec une masse moléculaire de 74,55 $g.mol^{-1}$ et une haute pureté 99%. KCl étant un sel hydrophile, il faut éliminer l'eau avant utilisation en le plaçant dans une étuve à 100°C.

Les premiers tests réalisés en RPE sur les mélanges DTOPPH/KCl ont montré des problèmes de reproductibilité dus à une hétérogénéité du mélange. Afin de mieux disperser DTOPPH dans le KCl, nous avons préparé une solution mère de DTOPPH dans le toluène, de concentration de $3{,}45.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Des prélèvements de 1 mL de cette solution à l'aide d'une pipette graduée sont ensuite mélangés à une quantité définie de KCl anhydre broyé au préalable dans un mortier. Le toluène utilisé est de qualité HPLC, Aldrich, >99%. L'opération est réalisée dans un pilulier. Pour éviter des pertes de DTOPPH, l'excès de toluène est extrait en deux étapes : l'une lente (2h) sous pression atmosphérique, à température ambiante et en condition ventilée (sorbonne), l'autre plus complète dans une étuve sous vide, toujours à température ambiante et pendant 24h.

Dans chaque prélèvement de 1 mL de solution mère, on a N_{spins} = 2,08.10^{18} spins (ou électrons célibataires). Les concentrations finales en nombre de spins des mélanges obtenus dans KCl sont reportées dans le tableau 8.1 :

Tableau 8.1 Données de préparation des mélanges.

Mélanges	mKCl (g)	Volume de DTOPPH (mL)	Nombre spins de DTOPPH/mg de KCl
1	1,251	1	3,7.10^{15}
2	1,504	1	3,90.10^{15}
3	1,754	1	4,20.10^{15}
4	2,006	1	4,35.10^{15}
5	3,002	1	4,90.10^{15}
6	4,001	1	5,20.10^{15}

Les mélanges étalons pouvant être hétérogènes en composition, il est nécessaire de réaliser une calibration. La courbe de calibration, qui représente l'intensité du signal RPE en fonction du nombre de spins, est reportée sur la figure 8.8. Cette courbe a été réalisée sur une période de un mois. L'incertitude a été déterminée en regardant l'évolution de quatre échantillons de mélange 1. Cette étude préalable montre bien la nécessité de calibrer et d'attendre la stabilisation d'appareil (environ 1h) avant chaque étude quantitative.

Les résultats obtenus avec le mélange 1 présentent la meilleure reproductibilité. De plus, le nombre de spins dans le mélange 1 est proche de celui analysé dans les polymères. Avant chaque analyse quantitative des polymères sous irradiation, 4 échantillons du mélange 1 sont systématiquement analysés de manière à vérifier cet étalonnage.

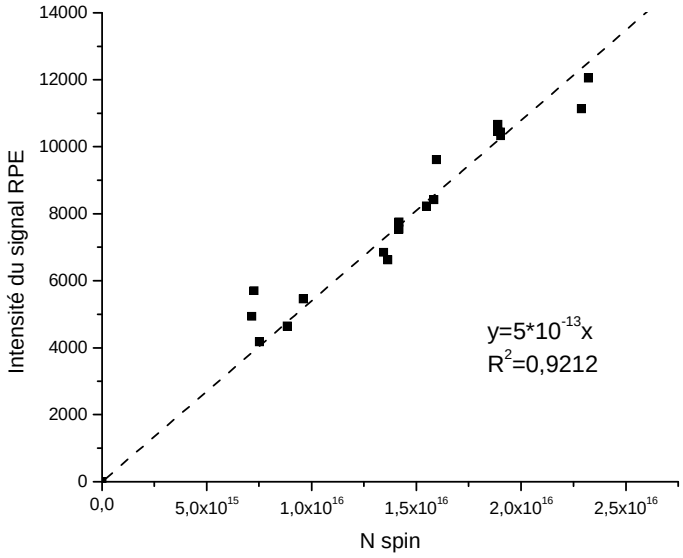


Figure 8.8. Droite de calibration acquise avec les paramètres du PVK. L'intensité du signal en fonction du nombre de spins dans l'échantillon.

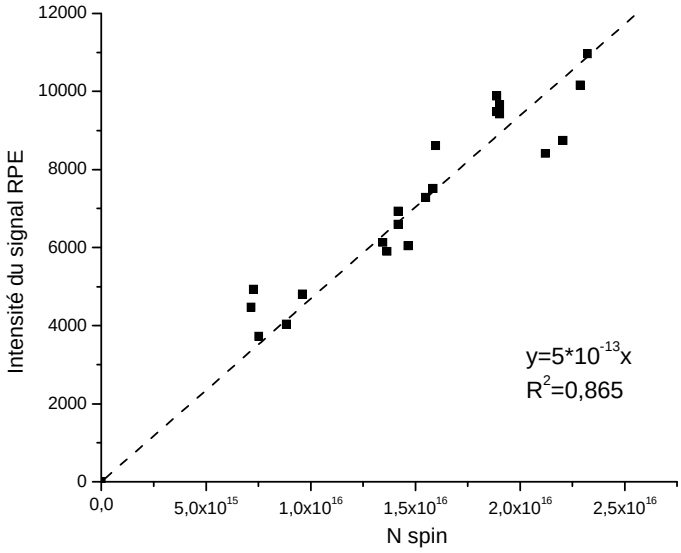


Figure 8.9. Droite de calibration acquise avec paramètres du CEM:OMA représeantant l'intensité du signal en fonction du nombre de spins dans l'échantillon.

8.14. Détermination des paramètres d'acquisition

Sachant que le spectromètre RPE ne détecte aucun signal avec le polymère non irradié et que certains radicaux formés sont stables dans le temps après irradiation, nous avons utilisé un échantillon de polymère préalablement irradié pour déterminer les conditions d'acquisition optimales que ce soit pour les analyses qualitatives ou quantitatives. Les paramètres d'acquisition ont été optimisés pour chaque polymère, les étalons sont analysés dans les mêmes conditions.

8.14.1. Paramètres d'acquisition pour PVK

Un exemple de spectre obtenu avec un seul balayage dans le cas de l'analyse cinétique de PVK sous irradiation est donné sur la figure 8.10 avec les paramètres d'acquisition. Le rapport entre la constante de temps et le temps de conversion a été choisi de façon à pouvoir enregistrer un spectre bien résolu pendant l'irradiation.

La constante de temps filtre le bruit en intégrant partiellement la réponse du spectromètre. Lorsque la constante de temps augmente, le niveau de bruit s'abaisse. Si la constante de temps choisie est trop longue par rapport à la vitesse de balayage, le signal RPE peut être distordu ou même filtré. S'il est nécessaire d'utiliser une constante de temps longue pour voir un faible signal, la vitesse de balayage doit être diminuée en proportion. Le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre RPE doit être en moyenne dix fois plus long que la constante de temps.[99]

Le temps de conversion est le temps nécessaire au convertisseur analogique-numérique pour intégrer une valeur de champ donnée avant de passer à une autre. Si le temps de conversion est trop court les plus petits signaux sont perdus dans l'étape de la numérisation.[99]

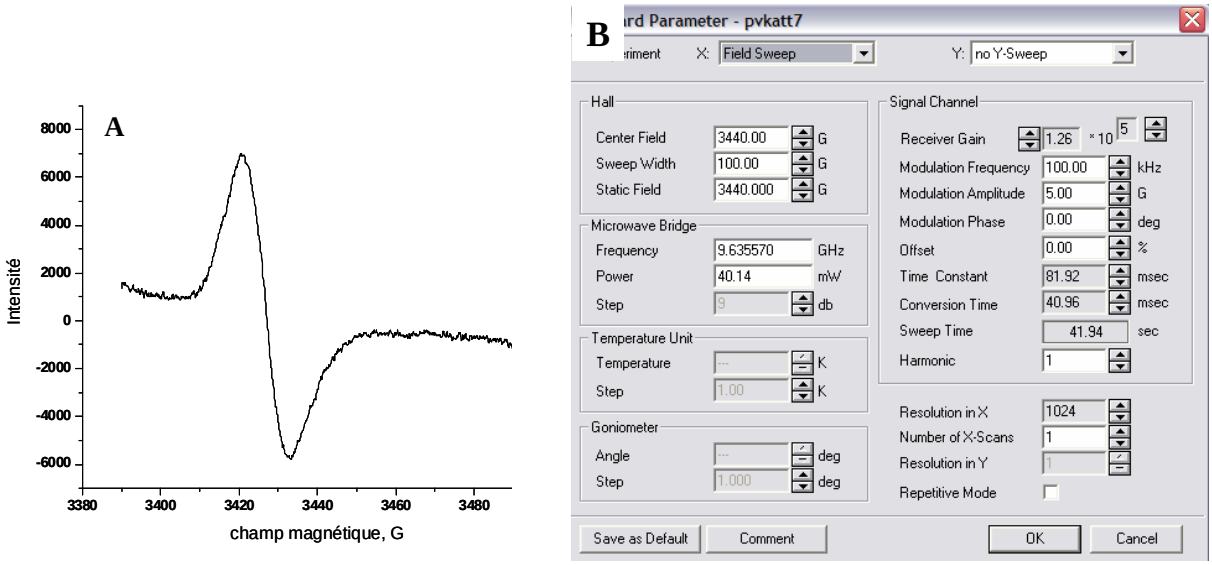


Figure 8.10. Spectre RPE (A) du PVK avec ses paramètres d'acquisition (B).

8.14.2. Vérification des étalons

Nous avons vérifié que les paramètres d'acquisition pour PVK sont également utilisables pour enregistrer les spectres des mélanges étalons. Sur la figure 8.11, sont repportés les spectres des mélanges DTOPPH/KCl à quatre concentrations différentes, accumulés dans les mêmes conditions que PVK. L'absence de signal parasite nous permet de vérifier sur cette figure que toute trace du solvant est éliminée.

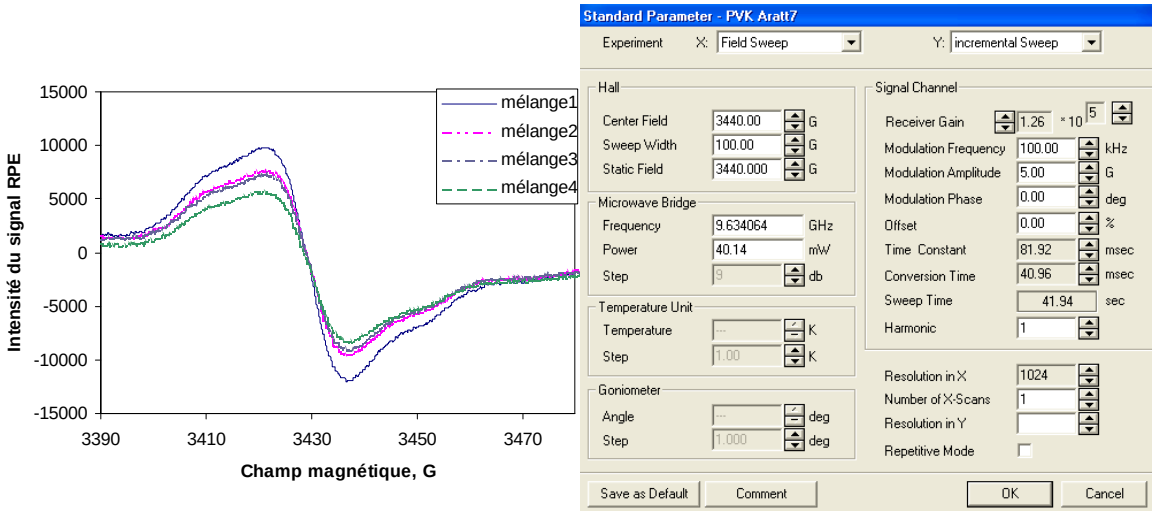


Figure 8.11. Spectres RPE de mélanges DTOPPH/KCl avec leurs paramètres d'acquisition.

8.14.3. Paramètres d'acquisition pour CEM:OMA

Les paramètres d'acquisition déterminés pour PVK ne sont pas adéquats pour l'étude du CEM:OMA. Les paramètres déterminés et le spectre du CEM:OMA irradié sont présentés sur la figure 8.12.

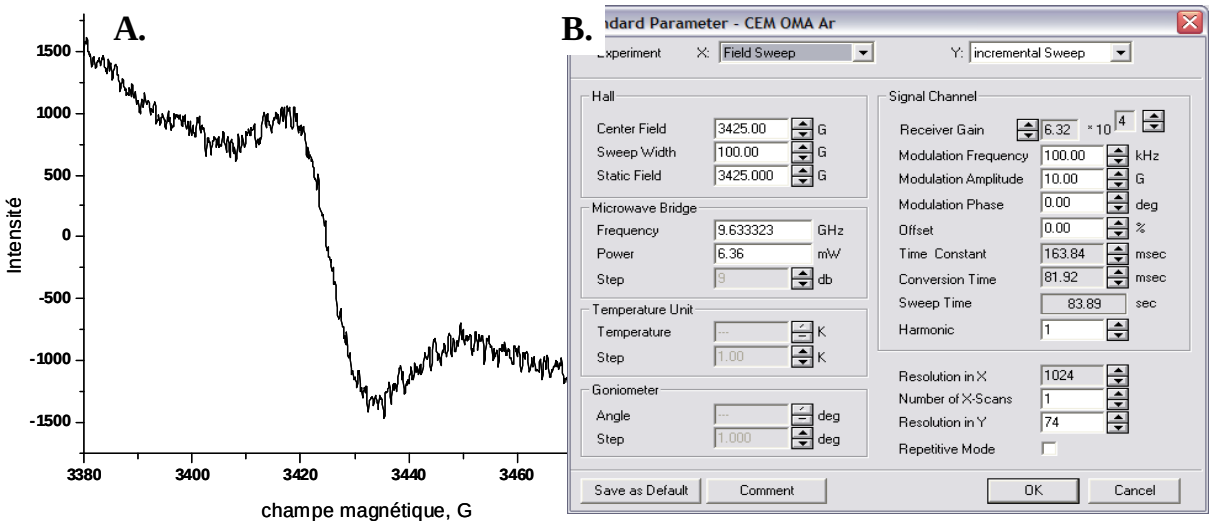


Figure 8.12. Spectre RPE (A) du copolymère avec ses paramètres d'acquisition (B).

La figure 8.12 A présente le spectre mal résolu du copolymère irradié, le signal a un rapport signal/bruit élevé. Nous n'avons pas trouvé de meilleures conditions.

8.14.4. Puissance de saturation

La puissance de la micro-onde est un des paramètres les plus importants. Il est à optimiser afin d'avoir le meilleur rapport signal sur bruit. Aux faibles puissances, l'amplitude du signal RPE augmente proportionnellement avec la racine carrée de la puissance. A puissance plus élevée, le signal diminue et l'élargissement des raies apparaît. Cet effet est appelé saturation. Afin d'éviter la saturation, nous utilisons une puissance optimale définie dans la zone de linéarité en dessous de la puissance de saturation. L'équation comporte le paramètre d'homogénéité ε introduit par Innes et Brudvig.[100] Cette équation permet de tracer la courbe théorique de saturation en puissance et d'obtenir la puissance de saturation.

$$A_{pp} = \frac{a\sqrt{P}}{\left(1+P/P_{sat}\right)^{\varepsilon}}$$

A_{pp} est l'amplitude pic à pic du signal RPE, a un coefficient de proportionnalité, P_{sat} la puissance de la micro-onde qui caractérise le comportement de saturation du signal et ε le paramètre d'homogénéité variant de $\varepsilon = 0{,}5$ pour des raies inhomogènes (gaussienne) à $\varepsilon = 1{,}5$ pour des raies homogènes (lorentzienne).

La position de l'échantillon est restée inchangée lors de l'expérience afin de s'assurer que tous les spectres soient enregistrés dans des conditions similaires. Les courbes de saturation en puissance ont été obtenues à partir de mesures réalisées dans un intervalle de puissances comprises entre 0,1 et 100 mW. Nous avons également tracé la courbe représentant la largeur ΔH_{pp} de la raie principale en fonction de la puissance, avec une modulation d'amplitude constante, afin d'observer à quelle puissance apparaît l'élargissement des raies.

En faisant varier la valeur de la puissance micro-onde (atténuation entre 3 et 9) nous avons enregistré les spectres qui sont présentés sur la figure 8.13. Le spectre enregistré avec l'atténuation 3 est large et déformé, par contre les spectres accumulés avec les atténuations 7 et 9 ont la même allure.

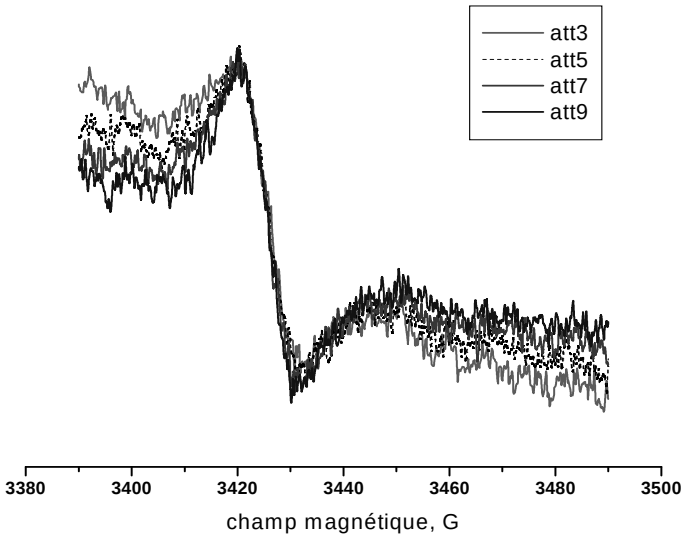


Figure 8.13. Spectres RPE du PVK irradié, enregistrés à différentes valeurs de l'atténuation.

Les courbes de saturation de la RPE avec les paramètres d'acquisition du PVK et du CEM:OMA ont été déterminées avec le mélange 1 qui est le plus concentré. La figure 8.14 présente l'évolution de l'amplitude du signal A_{pp} en fonction de la racine de la puissance micro-onde.

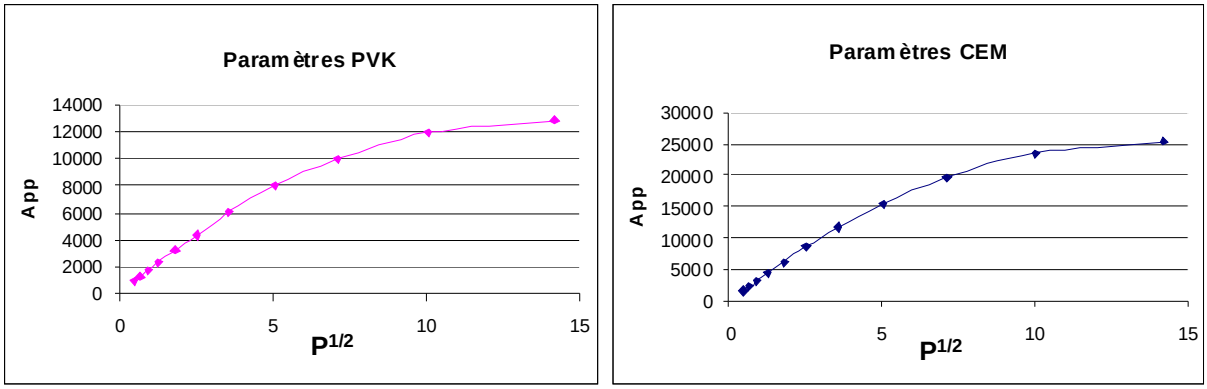


Figure 8.14. Courbes de saturation réalisées à partir du mélange 1 de DTOPPH/KCl en utilisant les paramètres du PVK et du CEM:OMA respectivement.

Aux faibles puissances, nous pouvons observer sur cette figure que l'amplitude du signal RPE augmente proportionnellement à la racine carrée de la puissance. Au delà d'un certain seuil, la linéarité n'est plus observée. Afin d'éviter la saturation, nous avons donc utilisé une puissance optimale définie dans la zone de linéarité en dessous de la puissance de saturation. Aucun plateau de saturation n'est observé avec les mélanges pour des puissances inférieures à 16 mW. Dans ce domaine, ces courbes nous indiquent que les paramètres d'acquisition comme le gain, la modulation d'amplitude, les temps « constant » et « de conversion » sont donc adéquats pour le mélange étalon.

8.15. Corrélation entre les vitesses de photodégradation

Dans le but de comparer les résultats obtenus au cours du photovieillissement dans l'enceinte SEPAP 12.24 et ceux obtenus lors des irradiations dans la cavité de la RPE avec la source Xénon équipée d'un filtre à 305 nm, il était nécessaire de comparer d'un point de vue « actinométrique » les deux dispositifs. La comparaison a été obtenue en irradiant un film de PVK de 15 µm directement dans la cavité RPE à la place du tube. Sur la figure 8.15 ci-dessous nous avons reporté l'augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} pour les films de PVK irradiés respectivement dans l'enceinte SEPAP 12.24 et dans la cavité de la RPE. Il est possible de constater que 3h d'irradiation dans la cavité RPE correspond à 1h en SEPAP 12.24.

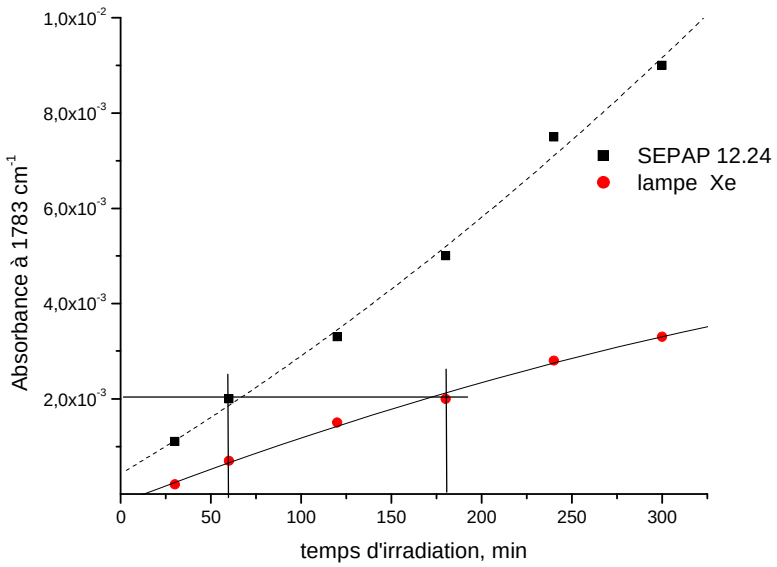


Figure 8.15. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} de films de PVK irradiés.

8.16. Irradiation laser RPE in situ

Pour la RPE, les irradiations in situ ont testées à l'aide d'un montage (Figure 8.16) installé en face de la cavité d'analyse (5). Il comprend : le laser bleu (1), l'objectif du microscope (2), la lentille (3), le banc d'optique (4). Les éléments optiques (2, 3) sont montés sur une règle dans le but de fixer leur position. Le faisceau laser (1) passe au travers de l'objectif de microscope (2) puis de la lentille (3). Il est envoyé ensuite vers la cavité où est placé l'échantillon.

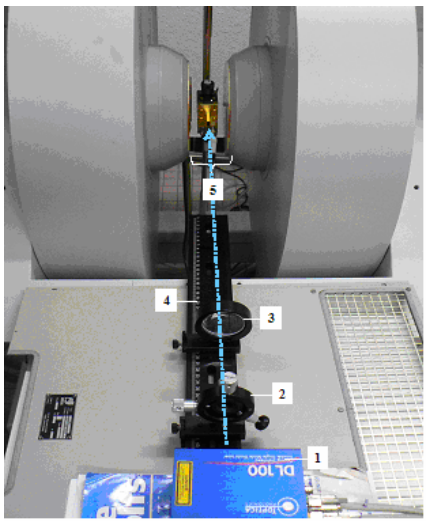


Figure 8.16. Spectromètre RPE et le montage optique pour faire des irradiations laser in situ. 1 – laser, 2 – objectif de microscope ; 3 – lentille ; 4 – banc d'optique, 5 – cavité d'analyse.

D. Synthèse et caractérisation des polymères carbazoliques

1. Généralités. Chimie du carbazole

Le carbazole, ou dibenzopyrrole ($C_{12}H_9N$) a été découvert par C. Graebe et C. Glaser en 1872 comme sous-produit de l'industrie du goudron de houille.

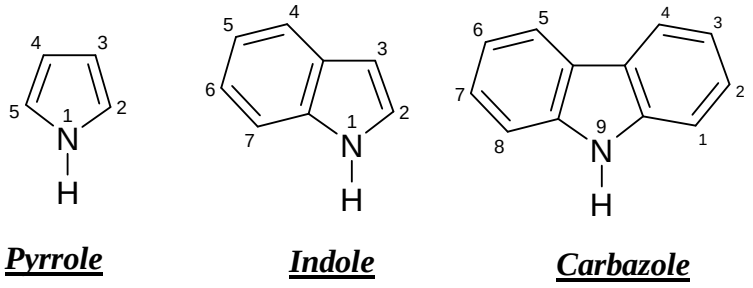


Schéma 1.1. Structures chimiques d'hétérocycles azotés.

Le carbazole moléculaire pur se présente sous forme d'un produit cristallin blanc ayant une masse molaire de 167,21 g.mol^{-1} et un point de fusion de 246 °C. Il est soluble dans l'acétone et la pyridine après un chauffage doux, moins soluble dans l'éther éthylique et l'éthanol. Il est peu soluble dans le chloroforme, l'acide acétique, le tétrachlorométhane et le sulfure de carbone.

L'aromaticité du carbazole est conditionnée par la présence d'un système conjugué avec participation du doublet libre de l'atome d'azote. Comme tous les composés aromatiques, les substitutions électrophiles sur le noyau carbazolique que ce soit par halogénation, nitration ou sulfonation, se font tout d'abord sur les positions 3- et 6-. Les dérivés substitués en 1,3,6- et à fortiori en 1,3,6,8- sont formés dans des conditions plus rigoureuses.[101-102]

D'autre part, le carbazole est un composé hétérocyclique (dérivé dibenzoïque du pyrrole), qui contient une liaison N–H caractéristique des amines secondaires. Comme le pyrrole, le carbazole est une base faible. Dans la série : pyrrole – indole – carbazole, c'est le carbazole qui manifeste les plus faibles propriétés basiques. Pour tous ces composés les valeurs de dissociation de la liaison N-H sont proches. Les valeurs de pKa pour le pyrrole — l'indole — le carbazole sont respectivement : 19,9 - 20,95 - 23,05. Le carbazole peut réagir directement avec les hydroxydes de métaux alcalins : la substitution de l'hydrogène de la liaison N–H conduit à la formation de sels de carbazolyle.[103] L'alkylation des carbazolyles de sodium ou de potassium a lieu en position 9, sur l'atome d'azote.[104] C'est d'ailleurs grâce à cette propriété que sont obtenus les précurseurs des monomères carbazoliques utilisés dans ce travail.

Les produits issus de ces synthèses, leurs structures chimiques et leurs puretés ont été caractérisés par les techniques IR en transmission, RMN du proton et du ^{13}C, leur point de fusion, leur température de transition vitreuse, leur masse molaire (dans le cas des polymères).

2. Synthèse des précurseurs (alcools carbazoliques)

→ ***N-(2-hydroxy)-éthylcarbazole (HEC)***

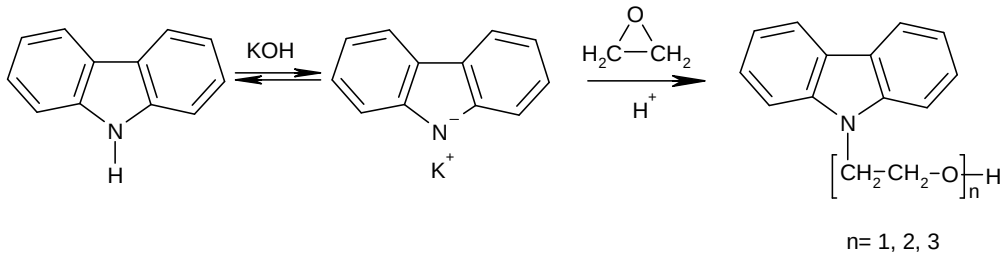


Schéma 2.1. Schéma de synthèse du HEC.

Dans une ampoule de verre sont placés 16,7 g (0,1 mol) de carbazole, 5,6 g (0,1 mol) de KOH en poudre et 35 mL de butanone. Au mélange refroidi au-dessous de 0 °C, sont ajoutés 4,8 g (0,109 mol) d'oxyde d'éthylène. L'ampoule soudée est chauffée à 50 °C pendant une heure en agitant périodiquement. Le mélange est ensuite versé dans de l'eau acide. La phase organique est extraite par du benzène, puis séchée avec sulfate de sodium anhydre. Le solvant est ensuite distillé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice. Le point de fusion obtenu de 82°C correspond avec celui de la littérature. On obtient 17g d'un composé sous forme de cristaux blancs (η=80 %).

Les spectres IR et RMN sont présentés sur les figures 2.1 et 2.2.

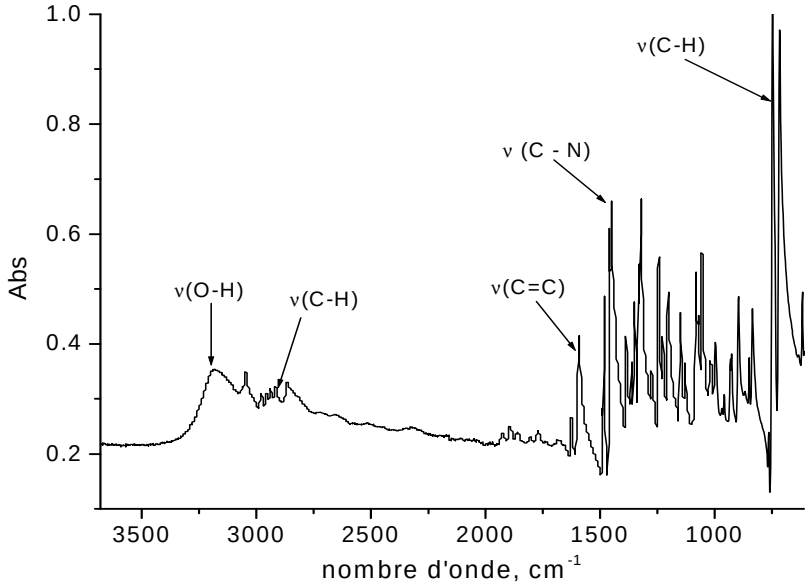


Figure 2.1. Spectre IR du N-(2-hydroxy)-éthylcarbazole (HEC).

IR-transmission (cm^{-1}) : 3184 (νO–H) ; 2978, 2865 (νC–H) ; 1894 (ν cycle aromatique) ; 1625, 1590 (νC=C aromatique) ; 1450 (νC–N) ; 764, 748 (νC–H aromatique).

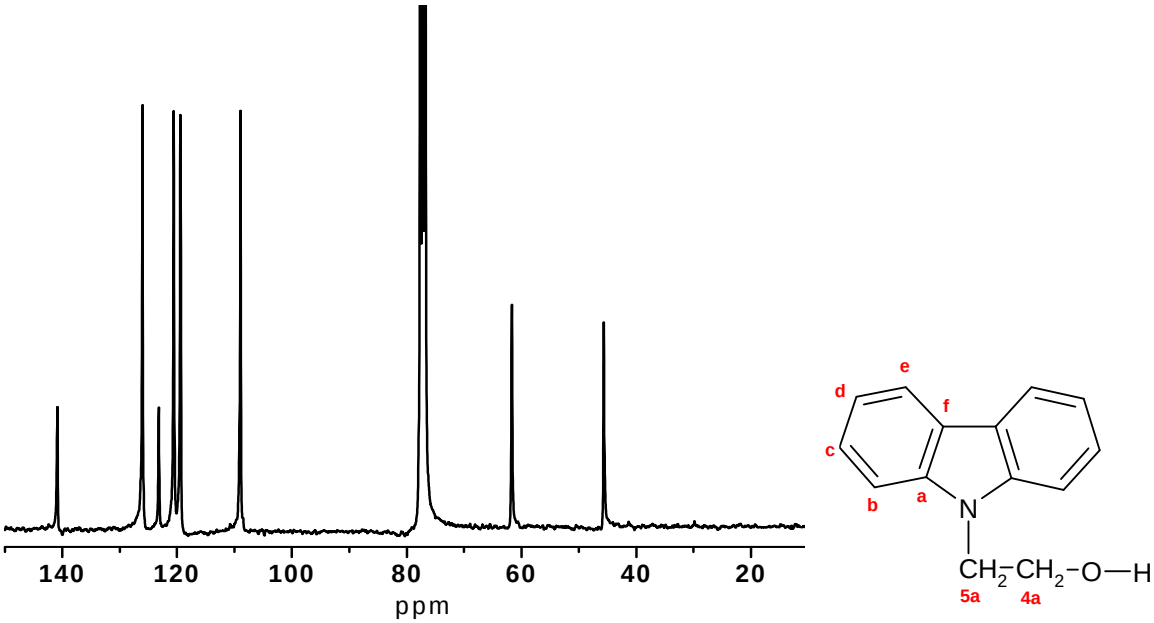


Figure 2.2. Spectre ^{13}C du précurseur N-(2-hydroxy)éthylcarbazole.

^{1}H RMN (ppm) : 1,84 (1H, s, OH) ; 4,22 (2H, m, 5a – CH_2) ; 4,65 (2H, m, 4a – CH_2) ; 7,46 (2H, m, c) ; 7,65 (2H, s, d) ; 8,28 (4H, d, J=7.78 Hz, b, e).

^{13}C RMN (ppm) : 45,6 (5a, -CH_2) ; 61,7 (4a, -CH_2) ; 109 (b) ;119,4 (d) ; 120 (e) ; 123,1 (f) ; 126 (c) ; 140,8 (a).

→ ***N-hydroxyméthylcarbazole (HMC)***

Le N-hydroxyméthylcarbazole est un homologue du N-(2-hydroxy)-éthylcarbazole, qui a été proposé pour simplifier l'étape de séparation des produits finaux. La proximité entre l'atome d'azote et l'accepteur provoque des changements considérables des propriétés physiques et chimiques.

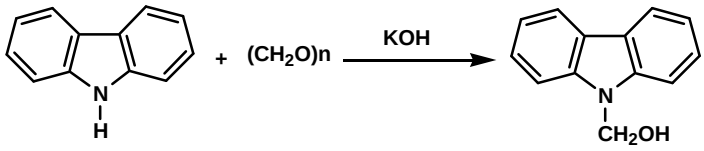


Schéma 2.2. Synthèse du N-hydroxyméthylcarbazole (HMC).

Dans 30 mL de toluène sont ajoutés 10,02 g (0,06 mol) de carbazole et 0,12 mL d'une solution de KOH 5 % (dans le n-butanol). Le mélange est chauffé à 95 °C. Après une heure de réaction sont ajoutés 2,1 g (0,07 mol) de paraformaldéhyde. Le mélange est ensuite laissé deux heures à la même température. La solution est refroidie et le produit solide est filtré. La

recristallisation du HMC dans l'éthanol permet d'obtenir des cristaux blancs aculéiformes. Le point de fusion trouvé de 135°C correspond avec celui donné dans la littérature.[105] Le rendement est de 93 % (m=11g).

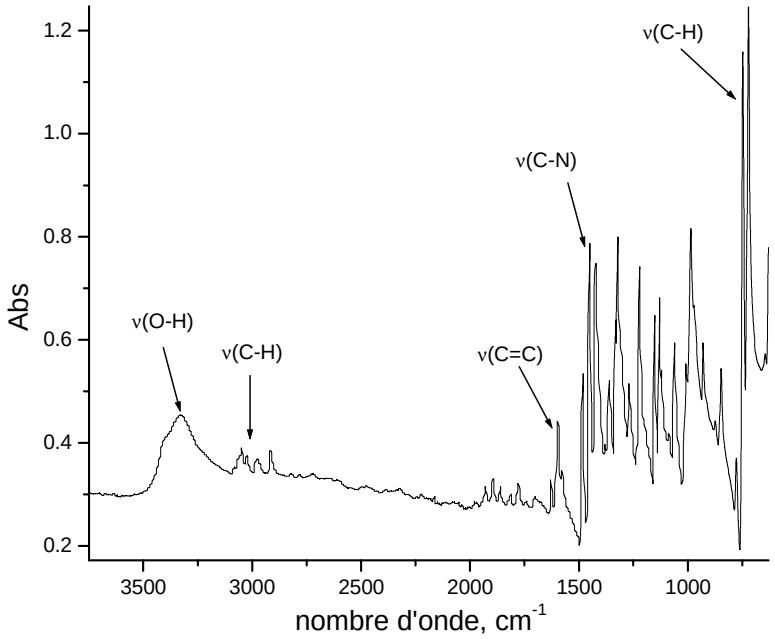


Figure 2.3. Spectre IR du N-hydroxyméthylcarbazole (HMC).

IR-transmission (cm^{-1}) : 3330 (O–H) ; 3048, 2977 (νC–H), 1894 (ν cycle aromatique) ; 1699, 1627, 1598 (νC–H aromatique) ; 1451 (νC–N), 778, 748, 722 (νC-H aromatique).

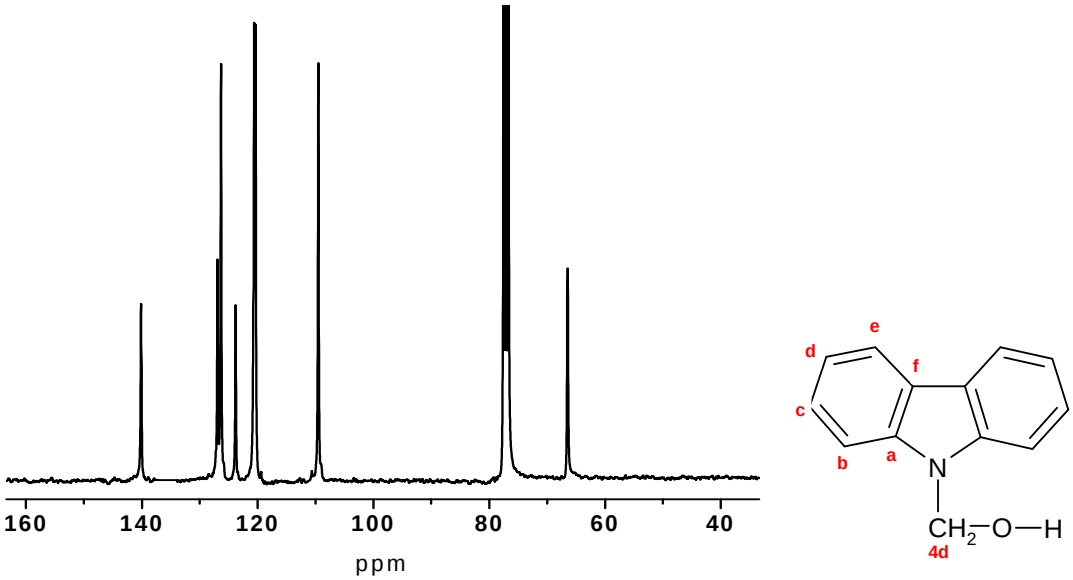


Figure 2.4. Spectre RMN ^{13}C de HMC (N-hydroxyméthylcarbazole).

^{1}H RMN (ppm) : 1,53 (1H, s, -OH) ; 5,74 (2H, m, 4d) ; 7,3 – 7,56 (6H, m, b, c, d) ; 8,12 (2H, m, e).

^{13}C RMN (ppm) : 70,28 (4d) ; 109,63 (b) ; 120,18 (c) ; 120,32 (d) ; 123,79 (f) ; 126,07 (e) ; 140,38 (a).

3. Synthèse des anhydrides méthacryliques

Nous avons synthétisé des anhydrides car ils réagissent facilement avec une grande variété d'agents nucléophiles, pour conduire à la formation des esters correspondants.

→ ***Anhydride acétométhacrylique***

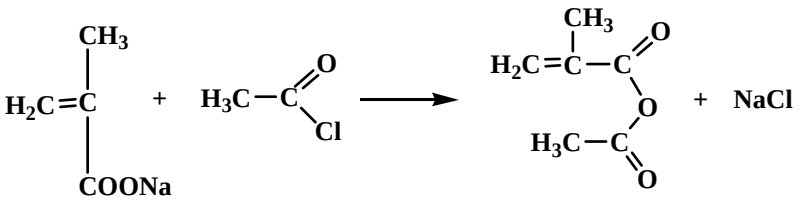


Schéma 3.1. Synthèse de l'anhydride acétométhacrylique.

A une suspension de méthacrylate de sodium 10,8 g (0,1 mol) dans le chloroforme sont ajoutés 8 g (0,1 mol) de chlorure d'acide acétique. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à 60 °C. Le mélange est essoré et rincé avec du chloroforme. Le solvant est éliminé et le résidu est soumis à une distillation fractionnée sous vide. La fraction à 69-70 °C, 1–2 mm Hg est collectée. Elle correspond au produit attendu, purifié (7,5 g ; η= 59 %).

→ ***Anhydride méthacrylique***

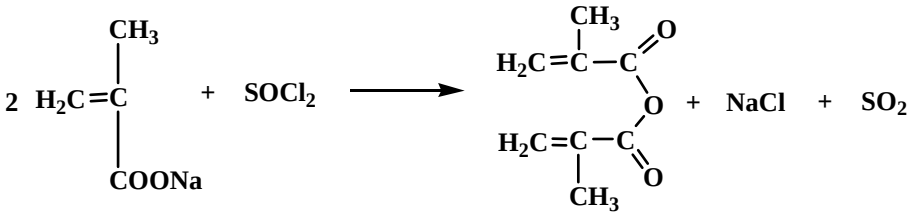


Schéma 3.2. Préparation de l'anhydride méthacrylique.

A une suspension de méthacrylate de sodium (27 g ; 0,25 mol) dans le chloroforme 30 mL sont ajoutés 11,9 g (0,1 mol) de chlorure de thionyle. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure à 60 °C. Le mélange est essoré et rincé avec du chloroforme. Le solvant est éliminé et le résidu est purifié par distillation fractionnée sous vide. La fraction à 77-79 °C, 1 à 3 mm Hg, est collectée. La masse de l'anhydride est de 10,8 g (η= 28,5 %).

→ ***Chlorure de l'acide méthacrylique***

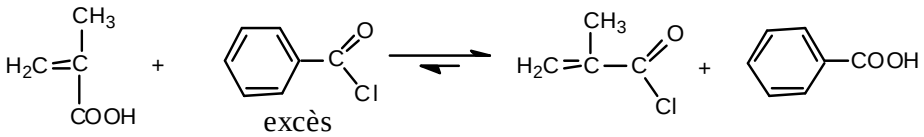


Schéma 3.3. Préparation du chlorure de l'acide méthacrylique.

Aux méthodes classiques de préparations des chlorures d'acides nous avons préféré celle de Brown,[106] pour la préparation du chlorure de l'acide méthacrylique à partir de l'acide correspondant : la réaction d'échange avec le chlorure du benzoyle en excès (Schéma 3.3) suivi d'une distillation permet d'obtenir un produit pur, avec d'excellents rendements.

Pratiquement, après chauffage du mélange réactionnel on recueille la fraction distillant entre 95° et 96° C. Le rendement est de 96%.

4. Synthèse des monomères

4.1. (N-carbazolyl)méthyl méthacrylate (CMM)

La nature de l'agent basique et de l'anhydride sera discutée sur l'exemple de préparation du (N-carbazolyl)méthyl méthacrylate (CMM). L'acylation de N-hydroxyméthylcarbazole avec les anhydrides méthacryliques en présence de divers catalyseurs basiques est décrite ci-dessous.

4.1.1. A partir de l'anhydride méthacrylique

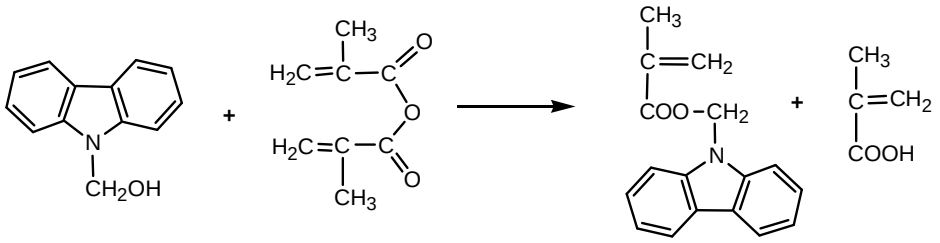


Schéma 4.1. L'interaction entre HMC et l'anhydride méthacrylique.

a) En abscence de base

A une solution de 0,2 g (0,001 mol) de N-hydroxyméthylcarbazole dans le benzène est ajouté 0,154 g (0,001 mol) d'anhydride méthacrylique. Le mélange résultant est chauffé à 80˚C pendant une heure. Un précipité se forme dès les premières minutes. Ces cristaux blancs sont filtrés et lavés avec du benzène. On recueille 0,161 g (61 %) de produit (p.f. 250 ˚C).

La phase liquide est lavée avec une solution aqueuse (NaOH 1N) puis reprise avec du benzène. La phase organique est séchée et le solvant évaporé. Le méthacrylate est purifié par chromatographie sur alumine (éluant – hexane). On recueille 0,04 g de CMM ($\eta \approx 14$ %).

b) Avec la triéthylamine

A une solution benzénique, contenant 0,2 g (0,001 mol) de N-hydroxyméthylcarbazole, est ajouté 0,26 mL (0,001 mol) de triéthylamine et 0,154 g (0,001 mol) d'anhydride méthacrylique. Le mélange est chauffé à 80˚C pendant une heure. La formation du

méthacrylate est suivie par chromatographie sur couche mince. La purification est similaire à celle qui est décrite dans la méthode ci-dessus. On obtient 0,17 g de méthacrylate, η= 64 %.

En respectant la méthode décrite ci-dessus et en faisant varier le rapport entre le N-hydroxyméthylcarbazole (HMC), l'anhydride méthacrylique (AM) et le triéthylamine (Et_3N), on obtient une modulation du rendement. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Influence des conditions expérimentales sur la réaction d'estérification de HMC par l'anhydride méthacrylique (AM).

№	HMC	AM	Et_3N	Solvant	Durée, min	Température, °C	Rendement, %
1.	1	1	—	benzène	60	80	14,6
2.	1	1	1	benzène	60	80	64,3
3.	1	1	2	Et_3N	30	60	72
4.	1	1	3	Et_3N	60	20	81
5.	1	1	3	Et_3N	30	40	82

Note : Les monomères méthacryliques sont instables notamment à température élevée et conduisent à la formation d'oligomères. Pour éviter ces réactions indésirables, il faut éviter de chauffer longtemps à haute température, sans inhibiteur de polymérisation. D'autre part la formation d'une molécule d'acide méthacrylique augmente l'acidité du milieu, ce qui favorise la formation de sous-produits (produits de polycondensation, éthers). Ces sont les deux désavantages de cette méthode de préparation. Pour réduire la formation d'acide méthacrylique, un anhydride mixte a été utilisé.

4.1.2. A partir de l'anhydride acétométhacrylique

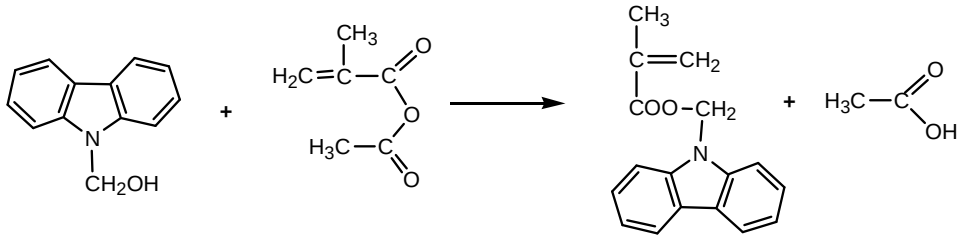


Schéma 4.2. Réaction entre HMC et l'anhydride mixte acétique-méthacrylique.

A une solution de 0,2 g (0,001 mol) de N-hydroxyméthylcarbazole dans la triéthylamine est ajouté 0,128 g (0,001 mol) d'anhydride mixte acétique-méthacrylique. Le mélange est laissé à 20 ˚C pendant 4 heures. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate du sodium, puis extrait avec du benzène. La solution préalablement séchée (Na_2SO_4) est concentrée et le produit est purifié par chromatographie

sur alumine (éluant – hexane). On obtient 0,12 g de méthacrylate attendu. Le rendement est de 45 %.

Pour augmenter le rendement du méthacrylate et réduire le temps réactionnel, le rapport des réactifs étant conservé, la température est amenée à 60 ˚C. Un produit secondaire est détecté par chromatographie sur couche mince (CCM). Le mélange est lavé avec une solution aqueuse du bicarbonate du sodium. On extrait avec du benzène. Après séchage, la solution est concentrée. Le mélange est chromatographié sur alumine (éluant – hexane). Le premier produit collecté est le méthacrylate attendu. On obtient 0,16 g (η=58 %). Le deuxième produit obtenu (0,034g ; η = 13 %), fond à 80 ˚C. C'est probablement du N-carbazolylméthyl acétate.

Dans ces conditions, deux esters (acétate et méthacrylate) sont obtenus parallèlement. En augmentant température et durée de réaction, le rendement en acétate devient plus important. Les conditions et le rendement du produit final sont précisés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Les conditions d'estérification du HMC avec l'anhydride mixte acétique-méthacrylique.

№	HMC	anhydride	Et_3N	Solvant	Durée, h	Température, °C	Rendement, %
1.	1	1	1	Benzène	4	20	43,0
2.	1	1	1	Et_3N	2	60	58,7

4.1.3. A partir du chlorure de l'acide méthacrylique

Les chlorures des acides carboxyliques, tout comme les anhydrides, réagissent facilement avec divers agents nucléophiles. Dans les réactions d'acylation en particulier les chlorures réagissent généralement plus vite que les anhydrides.

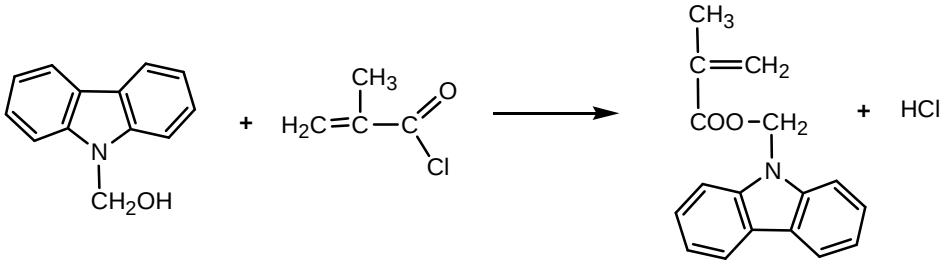


Schéma 4.3. Réaction de condensation de HMC sur le chlorure de l'acide méthacrylique.

Différents essais ont été tentés :

1) A une solution d'acétate de sodium 0,082 g (0,001 mol) et 0,2 g (0,001 mol) N-hydroxyméthyle carbazole dans du diméthylformamide (DMF) est ajouté 0,1 mL (0,001 mol) de chlorure de l'acide méthacrylique. Le mélange formé est agité périodiquement à

température ambiante pendant 2 heures. L'analyse chromatographique montre que le méthacrylate n'est pas formé dans ces conditions.

2) A la température de 40 ˚C, le rendement de méthacrylate est de η= 24 % (0,064 g), cependant le N-hydroxyméthyle carbazole initial est toujours présent.

3) Si le mélange de réactionnel est porté à 70 ˚C pendant une heure, le produit de condensation est formé avec un rendement de η= 42 % (0,12 g). Pour réduire la formation des produits secondaires (Schéma 6.1), différents agents basiques ont été utilisés.

4) En présence de bicarbonate du sodium ($NaHCO_3$)

Le N-hydroxyméthylcarbazole 0,2 g (0,001 mol) est dissous dans le benzène. Dans le même ballon, on rajoute une solution aqueuse de bicarbonate du sodium qui contient 0,084 g de $NaHCO_3$. La suspension résultante est placée sous agitation et portée à 40°C. On y ajoute goutte à goutte le chlorure de l'acide méthacrylique. La formation de la N-carbazolylméthyl méthacrylate est observée après 20 minutes (CCM). Par contre des cristaux blancs d'un sous-produit sont apparus après une heure de réaction ; ce produit a un point de fusion élevé et est insoluble dans le solvant. Ce sédiment est filtré et la solution est lavée avec une solution aqueuse du bicarbonate du sodium. Après extraction avec du benzène puis séchage, la solution est concentrée et le produit est purifié par chromatographie sur alumine (éluant – hexane). L'ester (CMM) est obtenu avec un rendement 11,4 % (0,03 g).

5) Utilisation d'un excès de $NaHCO_3$

En utilisant un léger excès de $NaHCO_3$ (1,2 pour 1) dans les mêmes conditions expérimentales par ailleurs on obtient 0,04g de produit purifié avec un meilleur η = 15 %.

6) En présence de base organique

A un mélange de 0,14 mL (0,001 mol) de triéthylamine et 0,102 mL (0,001 mol) de chlorure de l'acide méthacrylique est ajouté une solution benzénique de N-hydroxyméthylcarbazole 0,2 g (0,001 mol). Le mélange résultant est chauffé à 80˚C pendant une heure. Les solvants sont distillés, le reste est lavé avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$. L'extraction est faite avec du benzène et la solution est séchée. Le reste organique est purifié par chromatographie sur alumine (éluant–hexane), le CMM est obtenu avec un rendement de 72 % (0,19 g).

7) 0,14 mL (0,001 mol) de triéthylamine est mélangé avec 0,1 mL (0,001 mol) de chlorure d'acide méthylacrylique. Le sel obtenu est solubilisé dans 0,6 mL de chloroforme. À la solution obtenue est ajouté 0,2 g (0,001 mol) de N-hydroxyméthylcarbazole. Le mélange est placé à température ambiante pendant 30 minutes. Le solvant est distillé, le reste est lavé avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$. L'extraction est faite avec du benzène et la solution est séchée. Le reste organique est purifié par chromatographie sur alumine (éluant–hexane). Le CMM est obtenu avec un rendement de 42 % (0,11 g). Du N-hydroxyméthylcarbazole initial était toujours présent.

8) En augmentant la température à 60 ˚C, le rendement de CMM est de 52 %, mais le produit de condensation est formé avec un rendement de 48 %.

9) En augmentant le rapport entre N-hydroxyméthylcarbazole/chlorure d'acide méthacrylique / triéthylamine et en chauffant à 60 ˚C, le CMM est obtenu avec un rendement de 87,92 % (0,233 g).

10) A 1 mL de triéthylamine est ajouté 0,102 mL (0,001 mol) de chlorure d'acide méthacrylique et une solution de triéthylamine qui contient 0,2 g (0,001 mol) de N-hydroxyméthylcarbazole. Le mélange réactionnel est chauffé à 50 °C pendant une heure. La fin de réaction est déterminée par chromatographie couche mince. Le mélange est lavé avec de l'eau et filtré. Après extraction avec du benzène, la solution est séchée avec du sulfate de sodium. La solution est concentrée après distillation de solvant. La séparation et la purification du produit final sont faites par chromatographie sur alumine (éluant – hexane). La masse de produit final est 0,24 g et le rendement de 90 %.

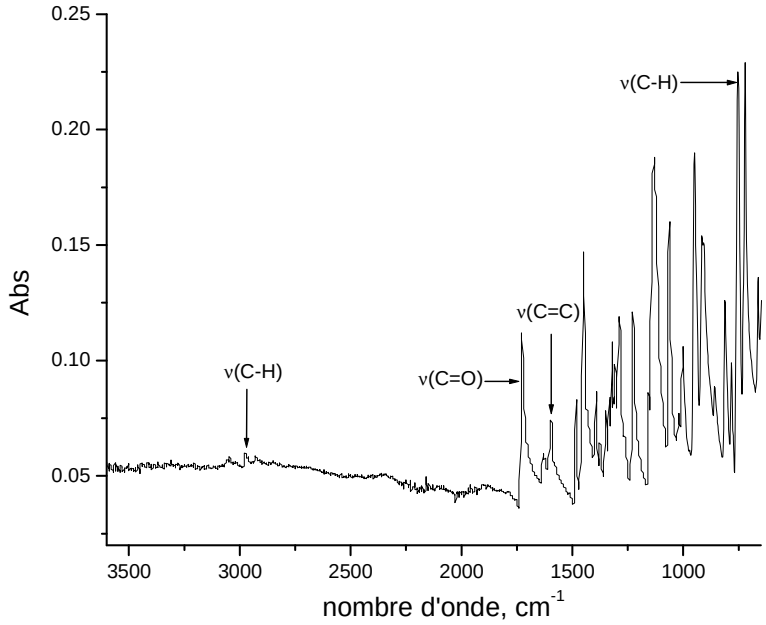


Figure 4.1. Spectre IR du (9-carbazolyl)méthyl méthacrylate (CMM).

IR transmission (cm^{-1}) : 3046, 2976 (νC–H), 1728 (νC=O ester), 1632, 1596 (νC=C aromatique), 949, 915 (νC=C alcène), 782, 753, 721 (νC–H aromatique).

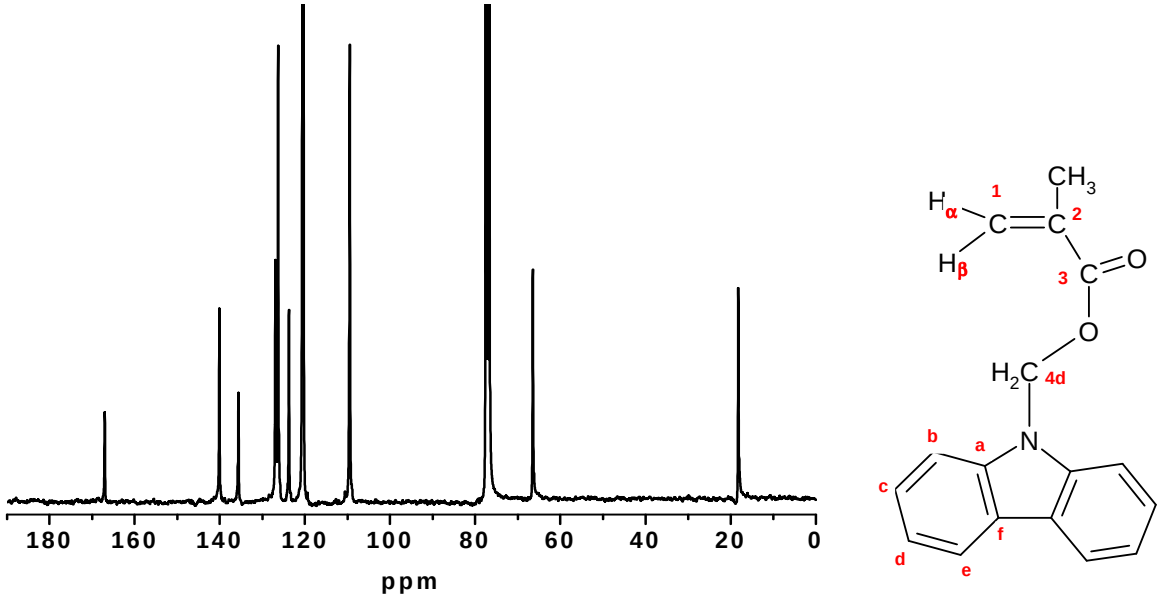


Figure 4.2. Spectre RMN ^{13}C du monomère CMM.

^{1}H RMN (ppm) : 2,00 (3H, s, CH_3) ; 6,49 (2H, s, 4d) ; 5,64 (1H, t, J=1,51 Hz, $1H_\beta$) ; 6,19 (1H, s, $1H_\alpha$) ; 7,39 (2H, td, J=0,908; 7,064 Hz; b) ; 7,59 (2H, td, J=1,11 ; 7,064 Hz ; c) ; 7,75 (2H, d, J=8,174 Hz, d) ; 8,17 (2H, d, J=7,67 Hz, e).

^{13}C RMN (ppm) : 18.21 (CH_3) ; 66,46 (4d) ; 109,49 (b) ; 120,36 (c) ; 120,61 (d) ;126,3 (e) ; 126,3 (1) ; 126,93 (f) ; 135,65 (2) ; 140,1 (a) ; 167,01 (3).

Tableau 4.3. Conditions expérimentales d'estérification du HMC.

№	Le rapport			solvant	Temps, min	Température, °C	Rendement, %
	HMC	CAM	CH_3COONa				
1.	1	1	1	DMF	120	25	—
2.	1	1	1	DMF	60	40	24
3.	1	1	1	DMF	60	70	42
				$NaHCO_3$			
4.	1	1	1	benzène	60	40	11,4
5.	1	1	1,2	benzène	60	40	15,1
				Et_3N			
6.	1	1	1	benzène	60	80	72
7.	1	1	1	chloroforme	30	60	52
8.	1	1	2	benzène	60	60	87,92
9.	1	1	1	chloroforme	30	20	42
10.	1	1	excès	Et_3N	50	60	90

CAM : Chlorure de l'acide méthacrylique.

4.2. 2-(N-carbazolyl)éthyl méthacrylate (CEM)

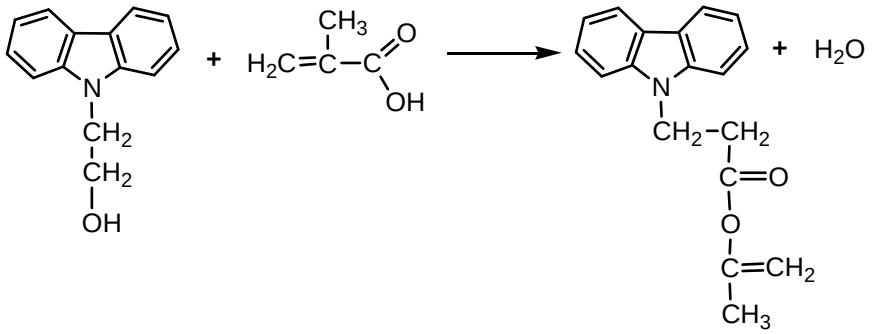


Schéma 4.4. Préparation du 2-(N-carbazolyl)éthyl méthacrylate.

Dans un ballon bicol à fond rond, muni d'un piège Dean-Stark et d'un réfrigérant, sont introduits 19,11 g (0,12 mol) de N–(2-hydroxy)éthylcarbazole, 10,44 g (0,12 mol) d'acide méthacrylique, 0,15 g d'acide p-toluène sulfonique, 0,1485 g d'hydroquinone, 0,05 g d'acide sulfurique et 30 mL de toluène. La solution est chauffée à 110 °C pendant 3,5 h. La fin de réaction est contrôlée par le volume d'eau accumulée dans le piège Dean-Stark. Pour éliminer l'hydroquinone, la solution résultante est lavée avec une solution d'hydroxyde de sodium. La phase organique est séchée (Na_2SO_4), le solvant évaporé. La purification du 2-(N-carbazolyl)éthylméthacrylate est effectuée par recristallisation dans le benzène. Le point de fusion 80°C est en bon accord avec celui de la littérature.[42] Le produit final (22 g) est obtenu avec un rendement η=92 %.

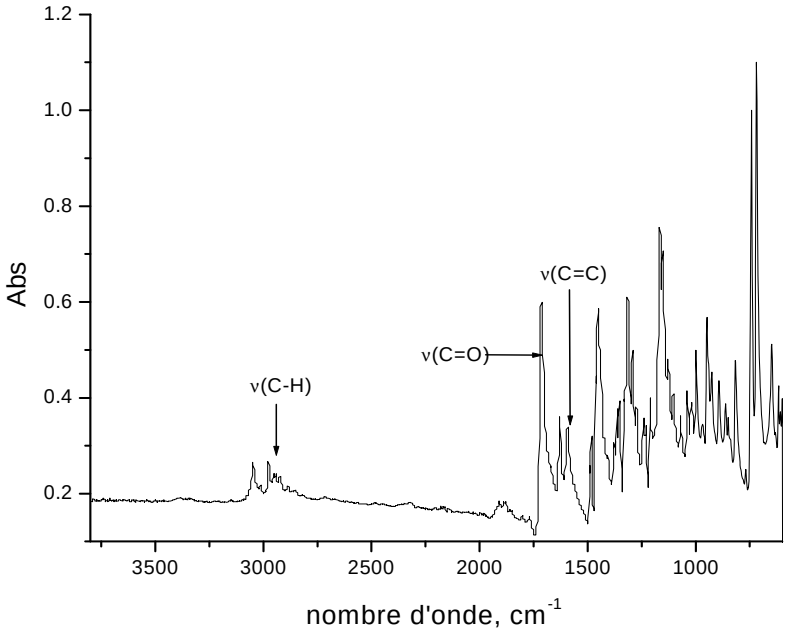


Figure 4.3. Spectre IR du monomère CEM.

IR transmission (cm^{1}) : 3048, 2976, 2952 (νC–H), 1714 (νC=O), 1628, 1595 (νC=C cycle aromatique), 968, 949, 926 (νC=C alcène), 767, 742, 716 (νC–H aromatique).

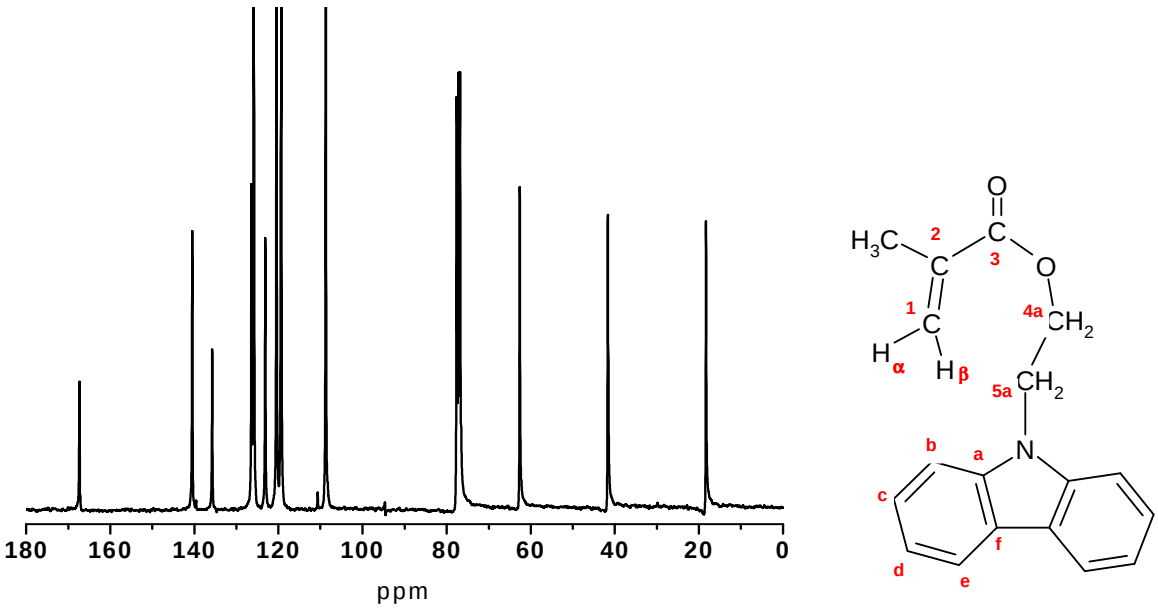


Figure 4.4. Spectre RMN ^{13}C de monomère CEM, carbazolyléthylméthacrylate.

^{1}H RMN (ppm) : 1,85 (3H, s, $-CH_3$) ; 4,56 (4H, m, 4a, 5a) ; 5,50 (1H, t, J=1.51Hz, H_β) ; 5,98 (1H, s, H_α) ; 7,33 (2H, m, b) ; 7,47 (4H, m, c,d) ; 8,14(2H, d, J=7,67 Hz, e).

^{13}C RMN (ppm) : 18,3 ($-CH_3$) ; 41,6 (5a) ; 62,6 (4a) ; 108.7 (b) ; 119,4 (d) ; 120,5 (e) ; 123,1 (f) ; 125,9 (c) ; 126,4 (1) ; 135,7 (2) ; 167,3 (3) ; 140,5 (a).

4.3. Octylméthacrylate (OMA)

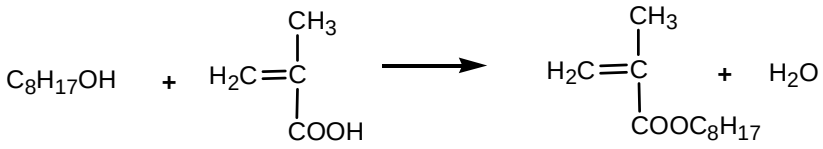


Schéma 4.5. Synthèse de l'octylméthacrylate OMA.

On utilise des conditions expérimentales proches de celles décrites pour la préparation de CEM, à partir de 34,4 g (0,4 mol) d'acide méthacrylique et de 39 g (0,3 mol) n-octanol. Après réaction et extraction classique, l'octylméthacrylate est isolé et purifié par distillation fractionnée sous vide. Le produit désiré est collecté à la température de 80 °C sous 3 mm Hg. Le produit final est obtenu 52,54 g avec le rendement de η=88 %.

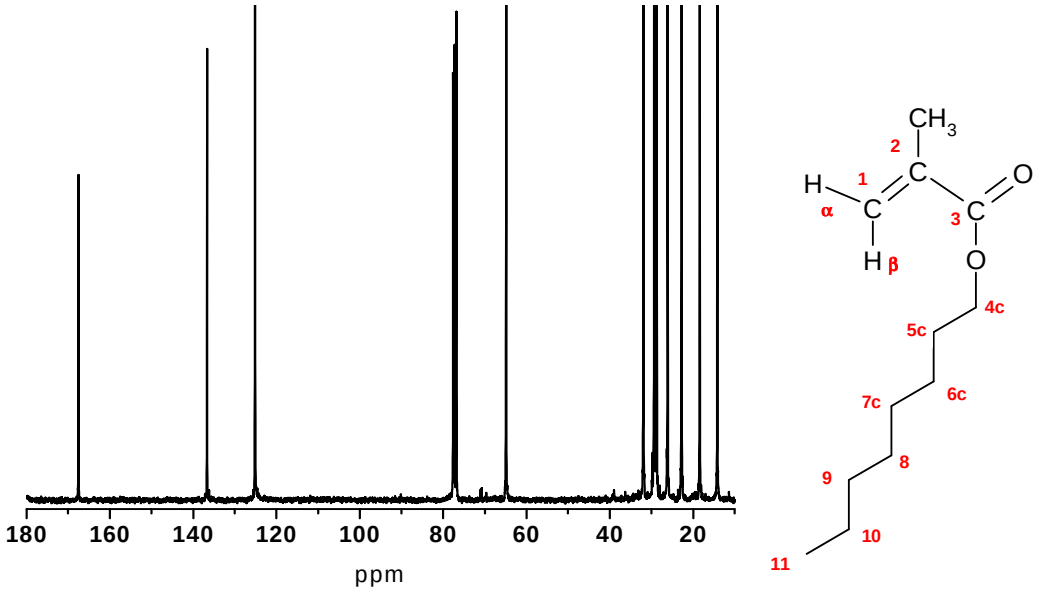


Figure 4.5 Spectre RMN ^{13}C de monomère octylméthacrylate (OMA).

^{1}H RMN (ppm) : 0,85 (3H, m, 11) ; 1,25 (10H, m, 6c – 10) ; 1,64 (2H, m, 5c) ; 1,91 (3H, m, CH_3) ; 4,1 (2H, t, j=6,69 Hz, 4c) ; 5,5 (1H, t, J=1,637 Hz, $1H_\beta$) ; 6,06 (1H, s, $1H_\alpha$).

^{13}C RMN (ppm) : 14,2 (11) ;18,4 (CH_3) ; 22,8 (10) ; 26,1 (6c) ; 28,7 (5c) ; 29,3 (7c,8) ; 31,9 (9) ; 64,9 (4c) ; 125,1 (1) ; 136,7 (2) ; 167,6 (3).

5. Préparation de copolymères carbazoliques par voie radicalaire

Les copolymères carbazoliques sont préparés par voie radicalaire. La polymérisation radicalaire permet d'obtenir les polymères à partir de petites molécules (monomères) par réaction en chaîne des espèces actives, les radicaux. Elle est constituée de trois étapes : l'amorçage (génération de radicaux), la propagation et la terminaison. Avec une

copolymérisation impliquant deux ou plusieurs monomères de nature différente, les produits obtenus sont des copolymères.

Deux copolymères carbazoliques ont été synthétisés par voie radicalaire. Le rapport molaire entre les monomères : monomère carbazolique/octylméthacrylate est de 60:40.

5.1. Copolymère CEM:OMA 60:40

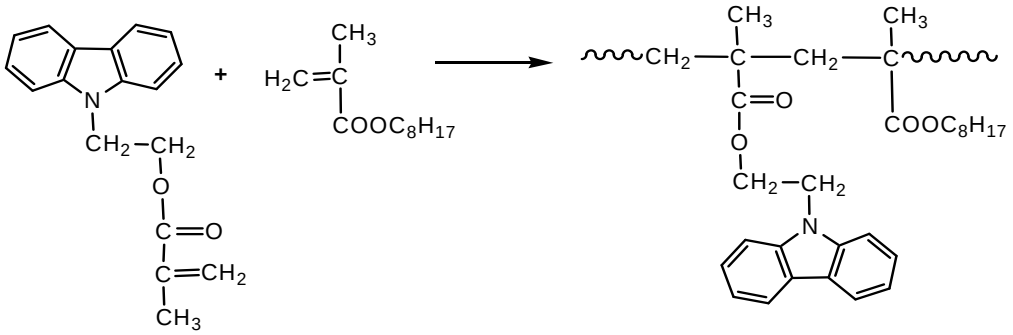


Schéma 5.1. La copolymérisation radicalaire de CEM et OMA.

Dans une ampoule sont introduits 0,328 g de AIBN (azo-*bis*-izobutyronitrile), 16,4 g (0,06 mol) de carbazolyléthylméthacrylate et 8,16 g (0,04 mol) d'octylméthacrylate (OMA), puis le toluène (15 mL). La solution est ensuite dégazée sous pression réduite et l'ampoule est remplie avec de l'argon. Une fois scellée, l'ampoule est thermostatée à 80 °C pendant 6 heures. L'ampoule est cassée et la solution est précipitée dans le méthanol. Le copolymère est obtenu avec un rendement de 95 %.

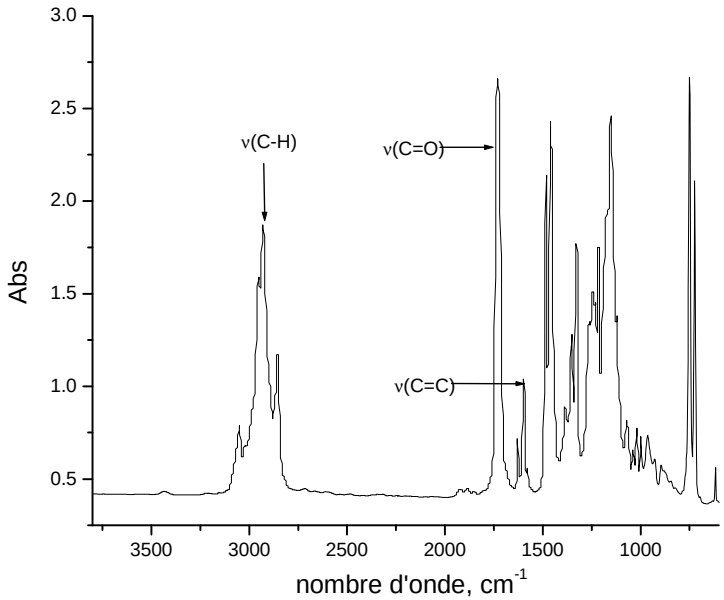


Figure 5.1. Spectre IR du copolymère CEM:OMA 60:40.

IR transmission (cm^{-1}) : 3050, 2924, 2853 (νC–H aliphatique), 1887 (élongation du cycle aromatique), 1721(νC=O), 1627, 1598 (νC=C cycle aromatique), 1485, 1453 (ν déformation du cycle aromatique), 1227 (ν C–N–C), 1170 (ν C-O-C), 1064, 1024 (ν C–O), 748, 721 (ν C–H aromatique).

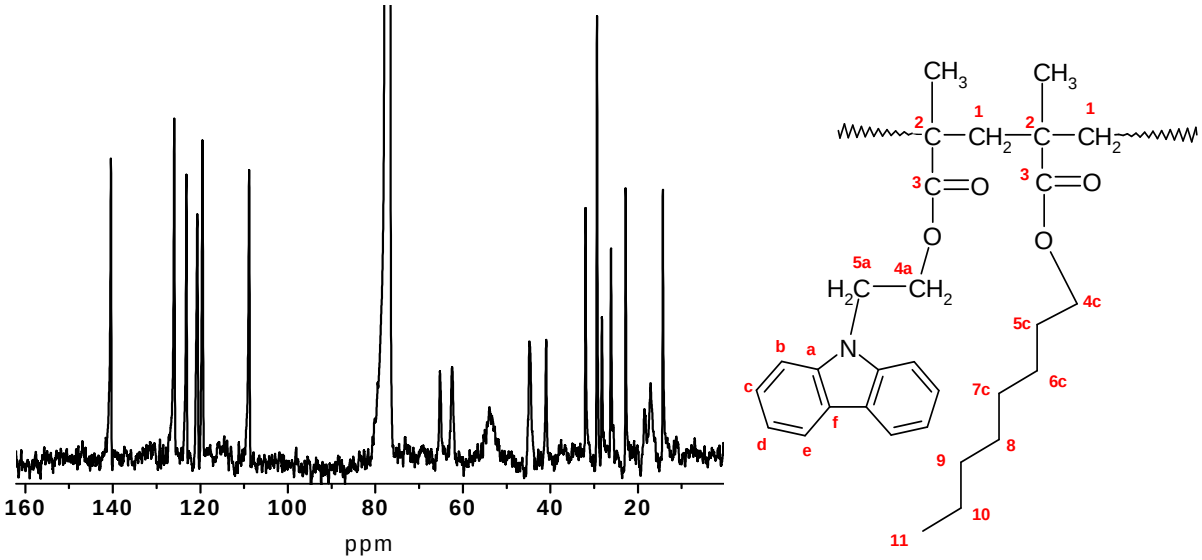


Figure 5.2. Spectre ^{13}C du copolymère CEM:OMA.

^{1}H RMN (ppm) : 0,2-1,3 (6H, m, CH3, 11) ; 1,1-1,6 (12H, m, 5c, 6c, 7c, 8, 9, 10) ; 3,7 - 4,7 (8H, m, 1, 4a, 4c, 5a) ; 7,3-7,5 (6H, m, b,c,d); 8,1 (2H, s, e).

^{13}C RMN (ppm) : 14,2 (11) ; 17,1/18,4 (CH3) ; 21,6 (10) ; 22,7 (9) ; 26,1 (6c) ; 28,3 (8) ; 29,3 (7c) ; 31,9 (5c) ; 41 (a) ; 44,6 (2) ; 54,1 (1) ; 62,4 (4a) ; 65,2 (4c) ; 108,7 (b) ; 119,4 (d) ; 125,9 (c) ; 120,6 (e) ; 123,1 (f) ; 140,3 (a) ; 177,2 (3).

5.2. Copolymère CMM:OMA 60:40

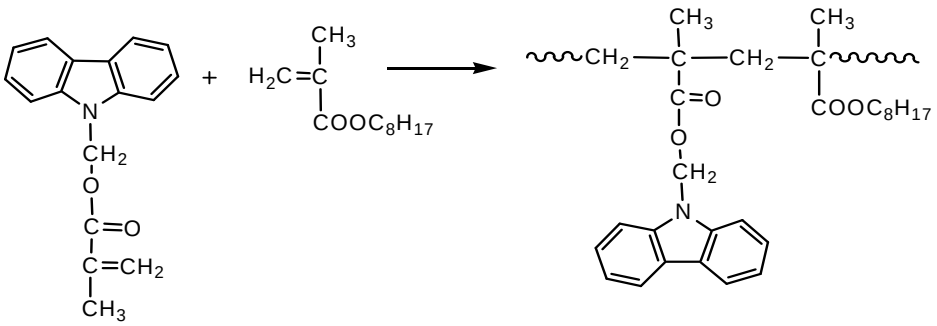


Schéma 5.2. La copolymérisation radicalaire du CMM:OMA.

On utilise des conditions expérimentales proches de celles décrites pour le CEM:OMA, à partir de 0,0205 g d'amorceur AIBN (2 % en masse de monomères), 0,99 g (3,7 mmol) de carbazolylméthylméthacrylate, 0,495 g (2,5 mmol) d'octylméthacrylate et de toluène (0,5 mL). L'ampoule scellée est thermostatée à 80 °C pendant 6 heures. Le produit final est purifié par précipitation dans le méthanol. Le copolymère est obtenu avec un rendement de 97 %.

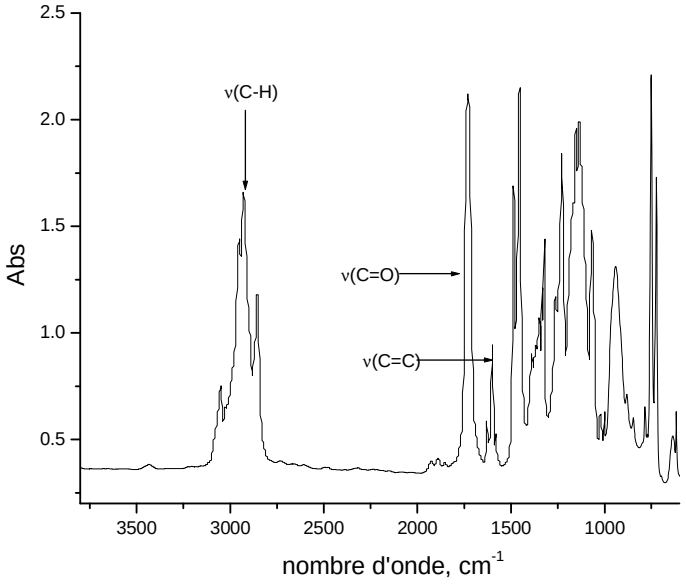


Figure 5.3. Spectre IR du copolymère CMM:OMA 60:40.

IR transmission (cm^{-1}) : 3049, 2924, 2853 (νC–H aliphatique), 1885 (élongation du cycle aromatique), 1721 (νC=O), 1626, 1598 (νC=C cycle aromatique), 1484, 1453, (ν déformation du cycle aromatique), 1214 (ν C–N–C), 1144, 1063 (ν C–O), 746, 720 (ν C–H aromatique).

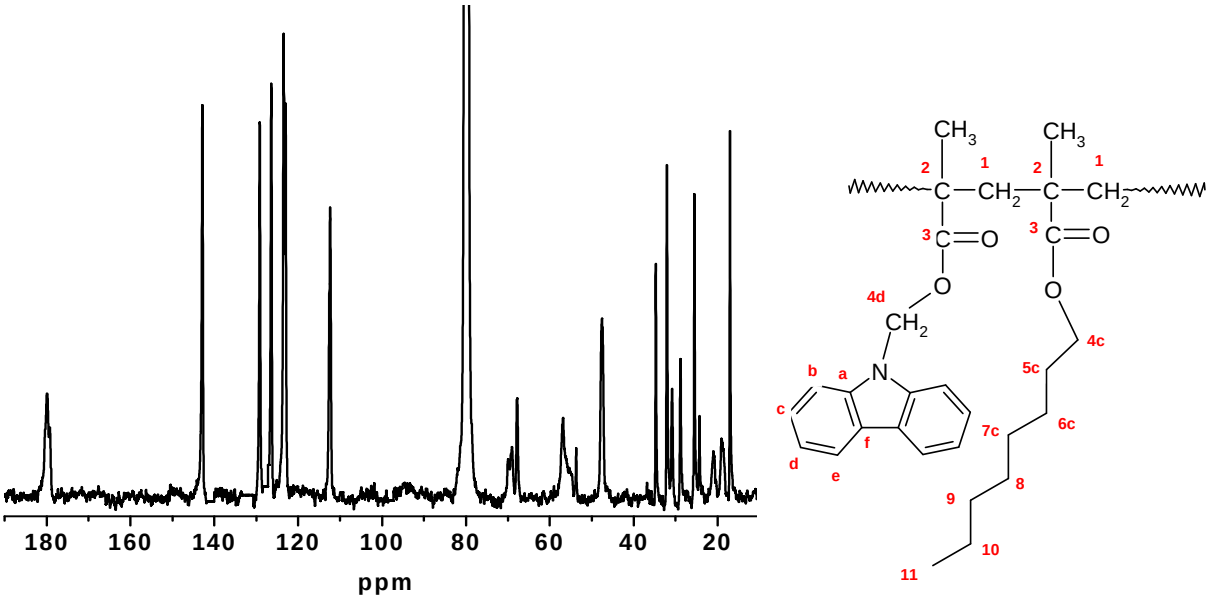


Figure 5.4. Spectre RMN ^{13}C copolymère CMM:OMA.

^{1}H RMN (ppm) : 0,89 (6H, m, CH_3, 11) ; 1,26 (14H, m, 4c,5c, 6c, 7c, 8, 9,10) ; 3,47 (4H, m, 1, 4d) ; 7,18 - 7,42 (6H, m, b,c,d) ; 7,94 (2H, m, e).

^{13}C RMN (ppm) : 14,2 (11) ; 16,2/18,2 (CH_3) ; 21,5 (8) ; 22,7 (10) ; 26,0 (7c) ; 28,0 (6c) ; 29,3 (9) ; 31,9 (5c) ; 44,7 (2) ; 54,0 (1) ; 65,0 (4c) ; 66,2 (4d) ; 109,6 (b) ; 120,6 (c) ; 123,6 (d) ; 126,3 (e) ; 129,1 (f) ; 140,0 (a) ; 177,0 (3).

6. Caractérisation des précurseurs, monomères et copolymères obtenus

Les étapes de la préparation précurseur – monomère – polymère ont été caractérisées par spectroscopie RMN, UV-Visible et IR en transmission.

6.1. Problématique

La préparation du N-(hydroxyméthyl)carbazole (HMC) a été proposée pour éviter la longue étape de purification nécéssaire dans le cas de HEC. Comme cela a été décrit,[42] le rapport entre le carbazole et l'oxyde d'éthylène utilisé détermine la nature des produits finaux obtenus, à savoir : 9-(2-hydroxyéthyl)carbazole (HEC-1), 2-(2-(9H-carbazol-9-yl)éthoxy) éthanol (HEC-2), 2-(2-(2-(9H-carbazol-9-yl)éthoxy)éthoxy)éthanol (HEC-3). L'étape de purification et de séparation chromatographique de ces produits de réaction étant particulièrement délicate, il est important de bien ajuster le rapport carbazole/oxyde d'éthylène afin de minimiser le nombre et la quantité de produit indésirables formés.

Le N-hydroxyméthyle carbazole a été proposé comme homologue du HEC-1, car le produit final HMC ne nécessite pas de purification, le produit étant unique. La méthode de purification est une simple précipitation. La modification structurale du précurseur conduit à des changements des propriétés physico-chimiques. L'instabilité du HMC en milieu acide a nécessité une méthode d'estérification différente : elle a été faite en présence d'un agent basique comme catalyseur.

Les solutions dont le pH est inférieur à 7 provoquent la réaction du HMC, en formant l'éther bis (N,N'–méthylcarbazole) (a) ou des produits de condensations (b). Leurs structures chimiques sont présentées sur le schéma 6.1. Les produits formés ont un point de fusion très élevé (~250°C) et sont insolubles dans les solvants organiques.[105]

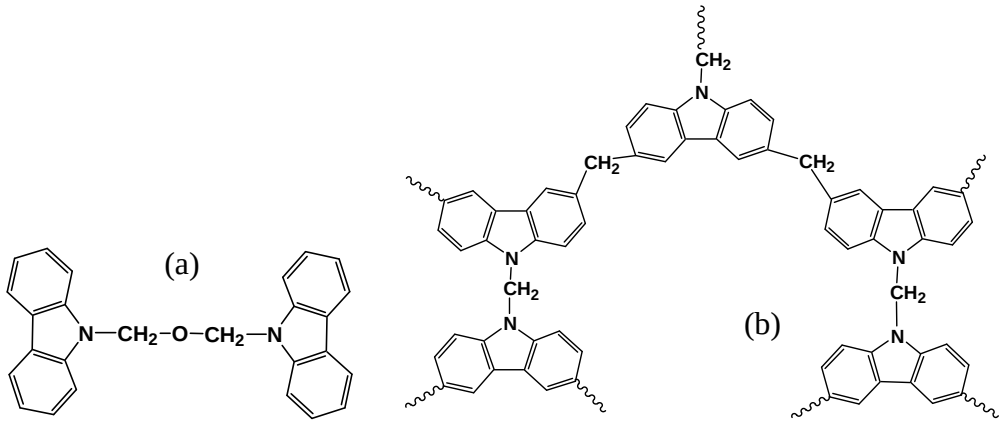


Schéma 6.1 Structure chimique de l'éther (a) et du produit de condensation (b).

6.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Le seul chromophore dans les copolymères utilisés dans l'étude est le groupement carbazole. Les spectres UV des films sont repportés sur la figure 6.1.

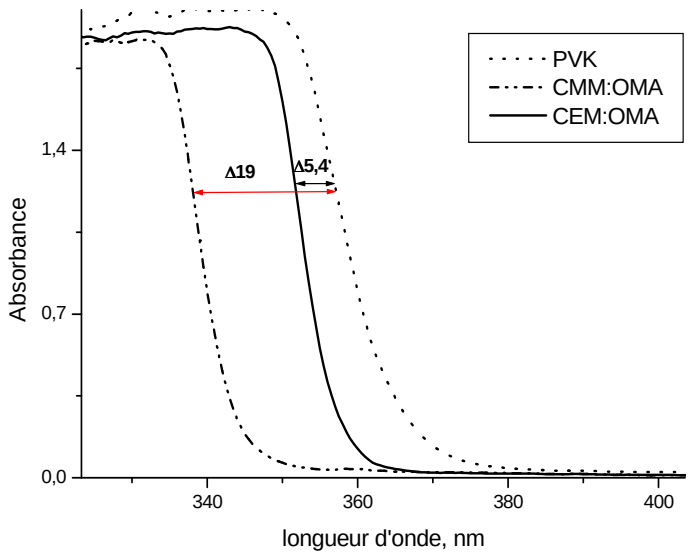


Figure 6.1. Spectres UV-Visible des copolymères CMM:OMA, CEM:OMA et du PVK.

Pour la même quantité de carbazole (absorbance de 0,6 vérifiée en infrarouge à 1598 cm^{-1}), les deux copolymères CMM:OMA et CEM:OMA absorbent moins la lumière que PVK. Cela peut être lié à leur structure chimique différente (groupements chimiques différents entre le groupement carbazole et la chaîne principale) et à l'influence de la matrice polymère autour de ces groupements (motifs d'octylméthacrylate (OMA)).

6.3. Analyse par spectroscopie RMN

Les changements structuraux pendant la synthèse des précurseurs jusqu'aux copolymères ont été suivis par RMN. Les analyses spectrales confirment les différences structurales des composés carbazoliques obtenus.

Les spectres RMN sont spécifiques et sont largement utilisés pour identifier ou approuver la structure chimique d'un composé organique. Pour les monomères, les déplacements chimiques mesurés sur les spectres de résonance du proton (^{1}H) et du carbone (^{13}C) ont été attribués sans ambiguïté à partir de séquences traditionnelles et/ou de programmes utilisant les gradients de champs : corrélation homonucléaire 1H–1H (*Correlation Spectroscopy* : COSY), ou hétéronucléaire (*Heteronuclear Single Quantum Coherence* : HSQC, optimisée pour les corrélations courtes et longues distances). Les régions

des spectres correspondant aux cycles aromatiques ainsi qu'aux groupes CH_2-CH_2 traduisent des systèmes fortement couplés : les mesures des déplacements chimiques ne sont, de ce fait, qu'approximatives. Les attributions de la plupart des signaux des échantillons polymères ont été réalisées grâce aux corrélations issues de séquences HSQC, ainsi qu'aux déplacements chimiques déterminés à partir des précurseurs de monomères.

Les précurseurs étant des alcools, un traitement avec de l'eau deutériée a été effectué, mettant en évidence le caractère échangeable du groupement O–H. L'hydrogène labile du groupement hydroxyle de l'alcool ayant été substitué par le deutérium, les pics à 1,52 pour HMC et à 1,87 ppm pour HEC ont été éliminés. L'exemple de substitution est montré sur la figure 6.2 pour HEC. La disparition de pic à 1,87 ppm caractéristique de δ(— OH), est en accord avec la présence du groupement hydroxyle.

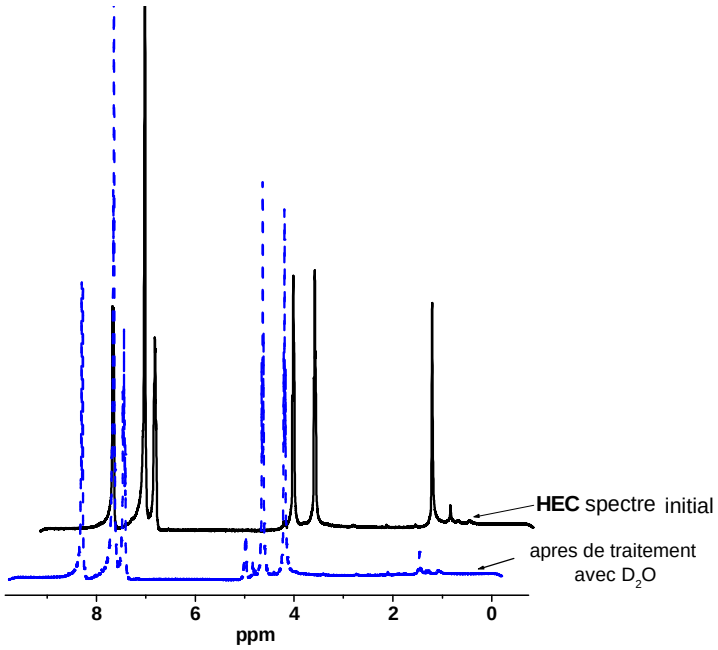


Figure 6.2 Spectres ^{1}H-RMN de HEC avant et après de traitement avec de l'eau deutériée.

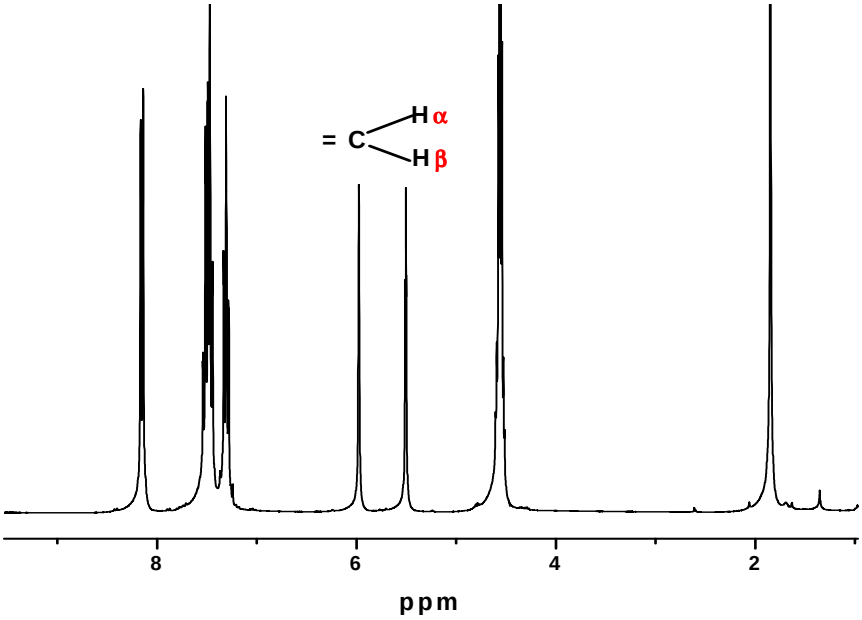


Figure 6.3. Spectre ^{1}H-RMN du monomère CEM.

Avant polymérisation il était indispensable de vérifier la pureté et la structure chimique des monomères. Les atomes d'hydrogène géminés du groupement méthylène, dans le spectre RMN du proton sont bien individualisés et résonnent sous forme de deux pseudo-singulets. Ces deux pics peuvent être observés à 5,5 et 6 ppm pour le monomère du CEM (Figure 6.3). Pour tous les monomères obtenus, CEM, CMM, OMA, le même phénomène est observé. Les déplacements chimiques des précurseurs – monomères – copolymères sont présentés dans le tableau suivant :

SÉRIE « MÉTHYLE »

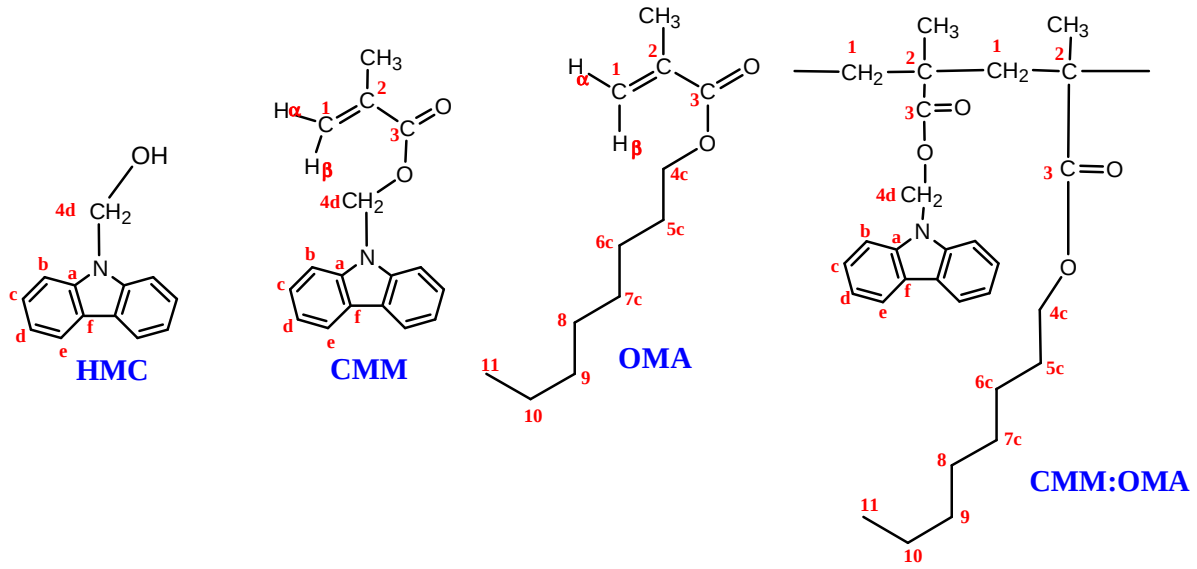


Schéma 6.2. Les structures chimiques des HMC, CMM, OMA et du copolymère CMM:OMA.

Tableau 6.1. Attributions des déplacements chimiques observés.

		HMC		CMM		OMA		CMM:OMA 60:40	
		^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C
	— OH	1,53s	—	—	—	—	—	—	—
	4d	5,74 m	70,28	6,49s	66,46	—	—	3,47	66,2
	3	—	—	—	167,01	—	167,6	—	177,0
	2	—	—	—	135,65	—	136,7	—	44,7
	CH_3	—	—	2,00s	18,21	1,91s	18,4	0,89	16,2/18,2
	1 α / β	—	—	6,19 s / 5,64 t (J=1,51 Hz)	126,30	6,06s / 5,5t (J=1,64 Hz)	125,1	—	—
	1	—	—	—	—			3,47	54,0
octyl—	4c	—	—	—	—	—	64,9	1,26m	65,0
	5c	—	—	—	—	4,1 t	28,7		31,9
	6c	—	—	—	—	1,64	26,1		28,0
	7c	—	—	—	—		29,3		26,0
	8	—	—	—	—	1,3	29,3		21,5
	9	—	—	—	—		31,9		29,3
	10	—	—	—	—		22,8		22,7
	11	—	—	—	—		14,2		14,2
carbazolyl-	a	—	140,38	—	140,1		—	—	140,0
	b	7,30 — 7,56m	109,63	7,39 td (J=7,064; 0,908 Hz)	109,49	—	—	7,18 - 7,42	109,6
	c		120,18	7,59 td (7,064; 1,11 Hz)	120,36	—	—		120,6
	d		120,32	7,75 d (J=8,17Hz	120,61	—	—		123,6
	e	8,12m	126,07	8,17 d (J=7,67Hz)	126,30	—	—	7,94	126,3
	f	—	123,79	—	126,93	—		—	129,1

La composition du copolymère a été mesurée sur les spectres ^{13}C à partir de deux massifs qui correspondent aux groupes méthyléniques $-CH_2-O-$ caractéristiques de chaque motif : 65,0 et 66,2 pour OMA et CMM respectivement. Le rapport des intégrales 61:39 est en excellent accord avec celui donné par la synthèse organique (60:40) (Figure 6.4).

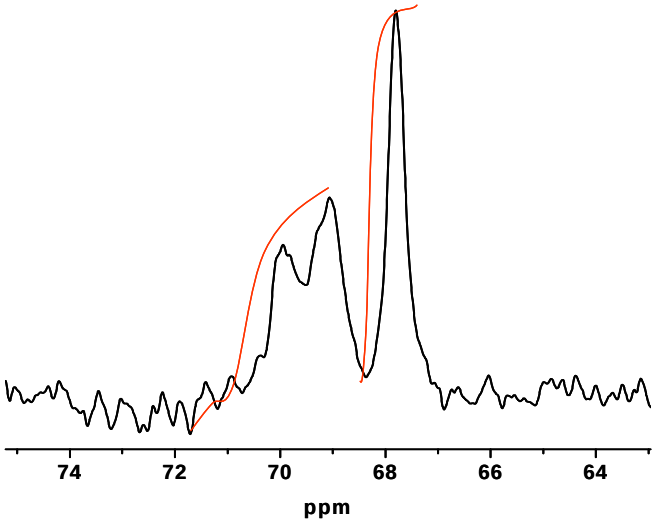


Figure 6.4. Les intégrales des pics quantitatifs dans le spectre RMN pour CMM:OMA.

SÉRIE « ÉTHYLE »

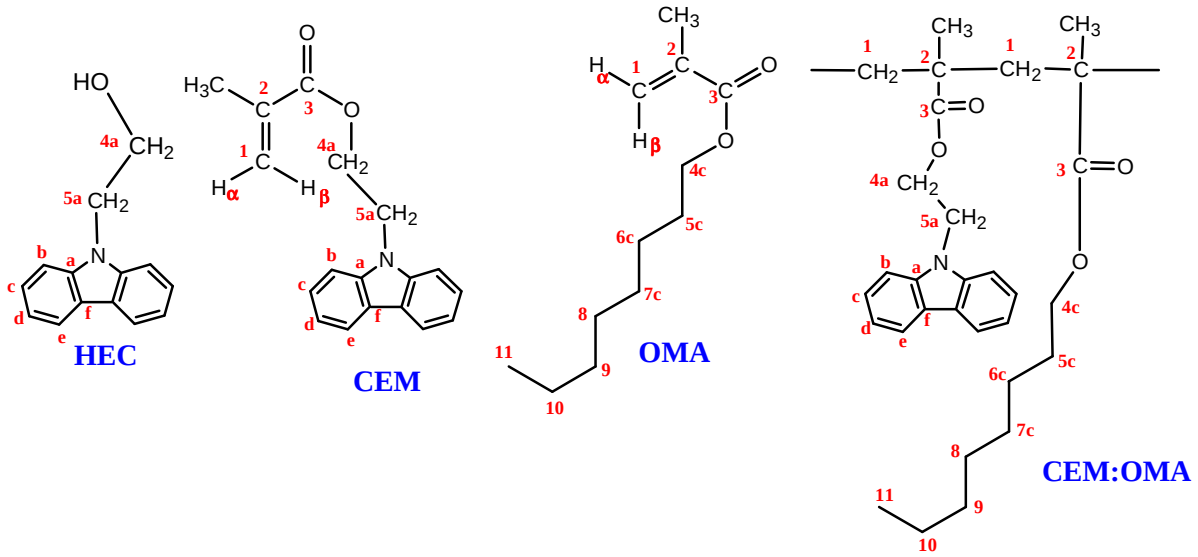


Schéma 6.3. Les structures chimiques des précurseurs, monomères et du copolymère CEM:OMA.

Tableau 6.2. Attributions des déplacements chimiques observés.

		HEC		CEM		OMA		CEM:OMA 60:40	
		^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C
	-OH	1,84s	—	—	—	—	—	—	—
	4a	4,65m	61,7	4,56q	62,6	—	—	3,7-4,7	62,4
	5a	4,22m	45,6		41,6	—	—		41
	3	—	—	—	167,3	—	167,6	—	177,2
	2	—	—	—	135,7	—	136,7	—	44,6
	-CH_3	—	—	1,85s	18,3	1,91s	18,4	0,2-1,3	17,1 / 18,4
	1 α / β	—	—	5,98s / 5,5t (J=1,51Hz)	126,4	6,06s / 5,5t (J=1,64 Hz)	125,1	—	—
	1	—	—	—	—	—	—	3,9-4,3	54,1
octyl-	**4c**	—	—	—	—	4,1t (J=6,69Hz)	64,9		65,2
	5c	—	—	—	—	1,64m	28,7	1,1-1,6	31,9
	6c	—	—	—	—	1,3m	26,1		26,1
	7c	—	—	—	—		29,3		29,3
	8	—	—	—	—		29,3		28,3
	9	—	—	—	—		31,9		22,7
	10	—	—	—	—		22,8		21,6
	11	—	—	—	—	0,85m	14,2	0,8-0,9	14,2
carbazolyl-	**a**	—	140,8	—	140,5	—	—	—	140,3
	b	8,28d (J=7,78 Hz)	109	7,33m	108,7	—	—	7,3-7,5	108,7
	c	7,46q	126	7,47m	125,9	—	—		125,9
	d	7,65s	119,4		119,4	—	—		119,4
	e	8,31d	120	8,14d (J=7,67Hz)	120,5	—	—	8,1	120,6
	f	—	123,1	—	123,1	—	—	—	123,1

La composition du copolymère a été obtenue par RMN du ^{13}C ($CDCl_3$ à 23 °C), par mesure des intégrales des massifs – O–CH_2–, qui résonnent à 62,4 ppm pour CEM et 65,2 ppm pour OMA (Figure 6.5). Le rapport 62:38 obtenu pour CEM:OMA a été confirmé dans une autre région du spectre (entre 14 et 20 ppm) correspondant au domaine de résonance des groupements méthyles de la chaîne principale du polymère et du bout de chaîne du groupe octyl. Ce rapport est en bon accord avec le rapport issu de la synthèse (60:40).

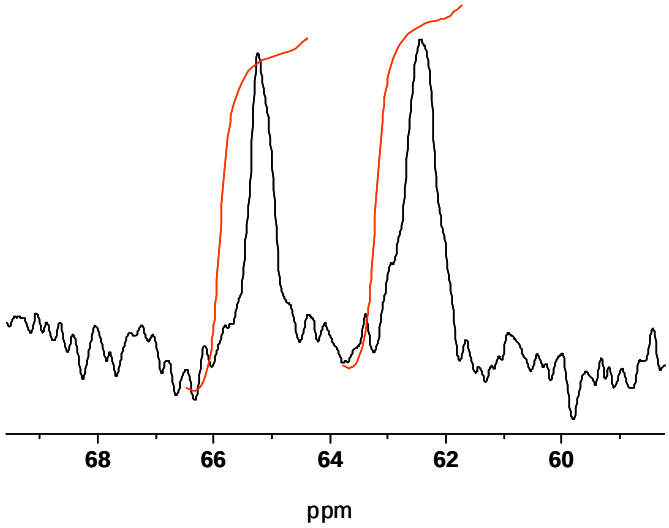


Figure 6.5. Spectre RMN ^{13}C. Les intégrales quantitatives des pics RMN pour le copolymère CEM:OMA.

7. Caractérisation des copolymères obtenus et du PVK (référence)

Les copolymères obtenus ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques IR, UV visible, RMN du proton et du carbone. L'ensemble des analyses nous a permis de confirmer la structure chimique des produits obtenus, leur pureté, la composition exacte dans le cas des copolymères par analyse quantitative du carbone 13. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) nous a permis de déterminer la masse moléculaire des copolymères carbazoliques. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1. Caractéristiques des polymères utilisés dans l'étude.

Copolymère	**Rapport molaire théorique, (%)**	**Rapport molaire mesuré, (%)**	**Tg, (°C)**	**Mw, ($g.mol^{-1}$)**	**Mn**
CMM:OMA	60:40	61:39	82	99400	45200
CEM:OMA	60:40	62:38	80	111600	40400
PVK			200	1100000	115800

8. Conclusion

Ce travail de synthèse a donc permis d'obtenir, en quantité suffisante (quelques grammes), les copolymères qui vont être utilisés dans la suite de ce travail. L'analyse de ceux-ci par les spectrocopies RMN et infrarouge, nous a permis de montrer que les stuctures chimiques obtenues correspondaient bien aux structures souhaitées. On remarque que les masses molaires mesurées sont faibles par comparison avec celle du PVK. Ces masses faibles sont souhaitées car elles permettent d'avoir une T_g plus basse afin de faciliter l'enregistrement holographique (système photothermoplastique).

E. Vieillissement artificiel accéléré des polymères carbazoliques

1. Introduction

Les modifications de la structure chimique des matériaux induites par la lumière et l'oxygène ont été suivies dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré. Les irradiations ont été effectuées en enceinte de photovieillissement artificiel accéléré en présence d'oxygène et à des longueurs d'onde d'irradiation (λ>300nm) représentatives du vieillissement naturel.

Les copolymères étudiés CEM:OMA et CMM:OMA possèdent le même chromophore : le groupement carbazole. Une étude fondamentale approfondie du photovieillissement du poly-N-vinylcarbazole (ou PVK, polymère modèle comportant le groupement carbazole, voir schéma 3.1) a été réalisée précédemment au laboratoire en conditions de photovieillissement accéléré[1,2,78]. Dans un premier temps, cette étude va servir de base pour la compréhension des phénomènes photochimiques qui interviennent avec les copolymères, principale raison pour laquelle ils ont été irradiés dans les mêmes conditions que le PVK.

Dans un second temps et pour les mêmes raisons, nous avons étendu ces tests de photovieillissement aux copolymères dopés avec 10% d'iodoforme. Ce pourcentage correspond à celui utilisé pour l'obtention des hologrammes.[30] Il convient de noter cependant que les conditions d'irradiation λ>300 nm ne sont pas représentatives de la formation des hologrammes.

L'élucidation des mécanismes de phototransformation des matériaux polymères est obtenue en caractérisant leur évolution chimique. Dans ce but, nous avons utilisé différentes méthodes spectroscopiques permettant de caractériser, à l'échelle moléculaire, les modifications subies par le polymère au cours de l'irradiation. Ces techniques présentent l'avantage de pouvoir être utilisées à l'état solide. De plus, elles sont non destructives, autorisant ainsi le suivi du même échantillon au cours de l'irradiation.

Les analyses spectroscopiques des films irradiés ont été confrontées à des analyses RPE de poudres irradiées in situ. Nous avons également suivi la réticulation des matrices (augmentation de la masse molaire et formation d'un réseau tridimensionnel) en effectuant une mesure des fractions solubles (par chromatographie d'exclusion stérique) et des fractions insolubles (par analyse gravimétrique).

2. Rappels concernant le comportement photooxydatif du PVK

Comme nous l'avons rappelé dans la partie bibliographique, le PVK possède une émission de fluorescence[47,107-109] qui dépend de sa tacticité[110] et dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau suivant.

Tableau 2.1 : Propriétés de l'émission de fluorescence des groupements carbazole dans le PVK.

Type de fluorescence	Exciplexe	Excimère
PVK syndiotactique	375 nm	420 nm
PVK isotactique	-	420 nm
Recouvrement des carbazoles	Partiel	complet

Il a été montré précédemment[1] que la réticulation du PVK isotactique provoquait une disparition de l'émission de fluorescence de type excimère des unités carbazoles à 420 nm. La disparition de la fluorescence est une conséquence de la diminution de la mobilité moléculaire résultant de la formation d'un réseau tridimensionnel rigide. Ce phénomène a pu être mis en évidence en suivant le pourcentage de fraction insoluble parallèlement au pourcentage de décroissance de la fluorescence (Figure 2.1).[1] Etant donné la rapidité du phénomène de réticulation à l'air ambiant et pour avoir plus d'informations sur la phase initiale du processus, les échantillons avaient été irradiés en enceinte SEPAP 14.24 (1 lampe et 30°C au lieu de 4 lampes et 60°C pour l'enceinte SEPAP 12.24).

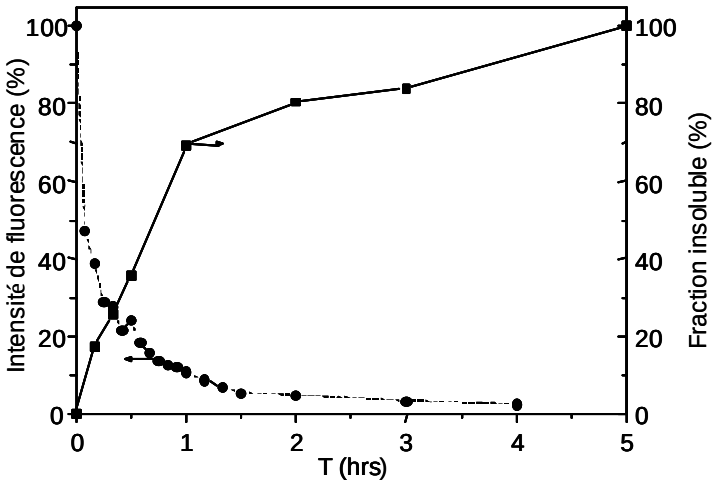


Figure 2.1. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence du PVK en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 14.24 à 30°C.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique et par spectroscopies infrarouge et UV-Visible ont permis de préciser le mécanisme de dégradation du PVK qui a été rappelé dans la partie bibliographique. Une étude similaire a été engagée sur les

copolymères carbazoliques qui ont été synthétisés et comparée systématiquement au comportement du PVK. Le PVK utilisé lors de ce travail est un polymère commercial Aldrich avec une Mw (masse molaire moyenne en poids) de 1 100 000 g.mol^{-1}, avec une Tg (température de transition vitreuse) aux alentours de 220°C. Ce polymère est un polymère amorphe essentiellement isotactique.

L'analyse RPE, qui n'avait pas été menée précédemment avec le PVK, vient compléter l'étude. L'étude du PVK ayant montré que ce polymère pouvait réticuler sous irradiation en absence d'iodoforme, les expériences de photostructuration ont été conduites en présence ou non d'iodoforme.

3. Evolution photochimique des copolymères carbazoliques non dopés

3.1. Caractérisation des polymères carbazoliques avant irradiation

Sur le schéma 3.1 sont rappelées les structures chimiques des polymères étudiés. Le PVK (A) est un produit commercial de chez Aldrich et les copolymères CMM:OMA (B) et CEM:OMA (C) ont été synthétisés au cours de ce travail.

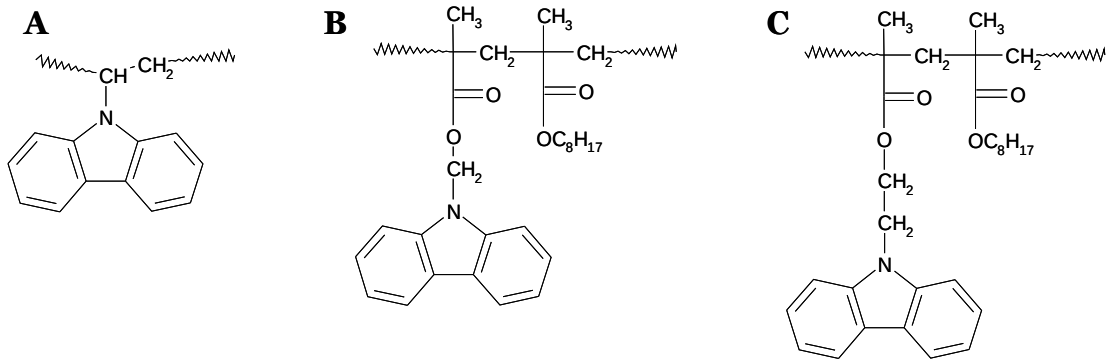


Schéma 3.1. Structure chimique des polymères carbazoliques.
A : PVK (référence), B : CMM:OMA, C : CEM:OMA.

Les copolymères sont de type méthacrylate avec des groupes pendants carbazolyle et n-octyle. Dans le cas des copolymères, le groupe carbazole est donc relié à la chaîne polymère par l'intermédiaire d'un méthyl- ou éthyl-ester, contrairement au PVK pour lequel il est relié directement à la chaîne principale. La présence d'ester se traduit par une forte absorption centrée à 1730 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence du groupe carbonyle, l'harmonique de cette bande est observée à 3430 cm^{-1}. Sur figure 3.1 sont superposés les spectres du PVK et du copolymère CEM:OMA dans le domaine des carbonyles. On constate sur cette figure que la bande ester dans les copolymères est intense. La détection des produits

d'oxydation carbonylés issus de la photooxydation sera rendue difficile par la présence de cette bande.

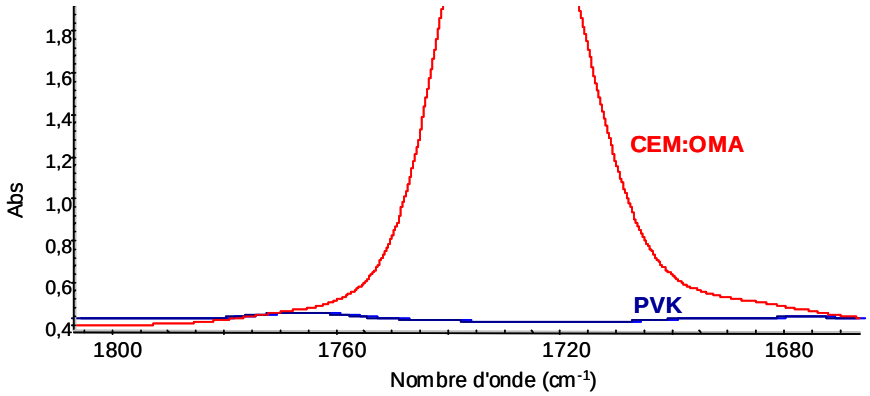


Figure 3.1. Spectres IR du PVK et du copolymère dans la région d'absorption des produits carbonylés.

Nous rappelons ici que nous avons choisi de travailler à même absorption du flux de photons incident. Les échantillons de PVK et de copolymères contiennent donc tous la même quantité de chromophore carbazole. Les films sont donc respectivement de 15µm (PVK) et 35µm (CEM:OMA), ce qui permet de plus à la lumière de traverser toute l'épaisseur des films irradiés.

3.2. Etude des fractions solubles et insolubles

Le PVK et le CEM:OMA sont solubles dans différents solvants et en particulier dans le tétrahydrofurane (THF). Au cours de l'irradiation, les films deviennent progressivement insolubles. La fraction insoluble a été pesée (analyse gravimétrique) et la fraction soluble a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les données acquises par ces analyses sont représentées sur la figure 3.2. L'analyse des courbes indique que la réticulation du PVK est apparemment plus rapide que celle du CEM:OMA. On obtient 90% d'insolubilité en moins de 5 heures d'irradiation pour le PVK et en 70 heures d'irradiation pour le CEM:OMA. Nous avons vu que le mécanisme de photodégradation du PVK fait intervenir majoritairement des réactions de réticulation. L'augmentation de la masse molaire moyenne en poids (Mw) de CEM:OMA signifie que les chaînes de polymère analysées sont de plus en plus grandes. Nous pouvons donc en conclure que le copolymère réticule également. Dans le cas de PVK, la décroissance de Mw observée et mesurée sur la solution est due au fait que le polymère, initialement soluble, devient immédiatement insoluble lorsqu'il commence à réticuler. L'analyse des masses molaires de la fraction soluble montre une décroissance de la masse molaire par rapport à la masse molaire de départ. Parallèlement à la réaction de réticulation, on observe donc aussi des réactions de coupure de chaîne.

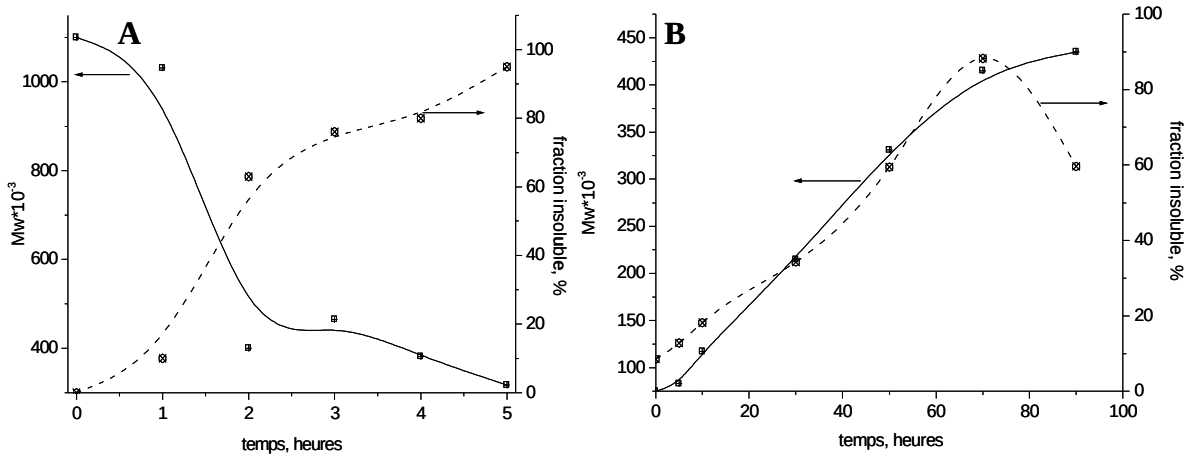


Figure 3.2. Evolution de la fraction insoluble et de la masse moléculaire de PVK (A) et CEM:OMA (B) en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

Les évolutions confirment l'intervention d'une réaction de réticulation pour CEM:OMA. Cependant les résultats obtenus pour les fractions solubles et insolubles de CEM:OMA sont différents de ceux obtenus avec le PVK. Les pourcentages de fraction insoluble doivent cependant être interprétés avec précaution, d'une part à cause de la masse molaire de départ de CEM:OMA qui est dix fois plus faible que celle du PVK et d'autre part à cause des solubilités du PVK et du copolymère dans le solvant (tétrahydrofurane) qui ne sont pas à priori équivalentes.

3.3. Suivi de l'émission de fluorescence

Dans un travail précédent,[1] les spectres de fluorescence de PVK avaient été acquis sous excitation à 284 nm, ce qui ne correspond pas aux conditions optimales d'analyse : en effet, cette longueur d'onde est totalement absorbée dans le premier micron du film analysé. On n'obtient donc qu'une réponse de l'évolution à la surface et l'absorption de la radiation d'excitation ne peut pas être contrôlée. L'optimisation de ce suivi de l'émission de fluorescence a été fait en irradiant des dépôts (sur plaque de verre) dont l'absorbance à 340 nm est d'environ 0,4 (bande d'absorption du groupe carbazole, voir figure 3.3). C'est donc aussi à cette longueur d'onde d'excitation qu'ont été enregistrés les spectres d'émission. Dans ces conditions, l'analyse concerne toute l'épaisseur de l'échantillon.

Il était important de faire un suivi des spectres UV-Visible des échantillons, et notamment de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation, parallèlement au suivi de la fluorescence. Sur la figure 3.3 sont donc tout d'abord reportées les évolutions des spectres UV-Visible pour le PVK et le CEM:OMA.

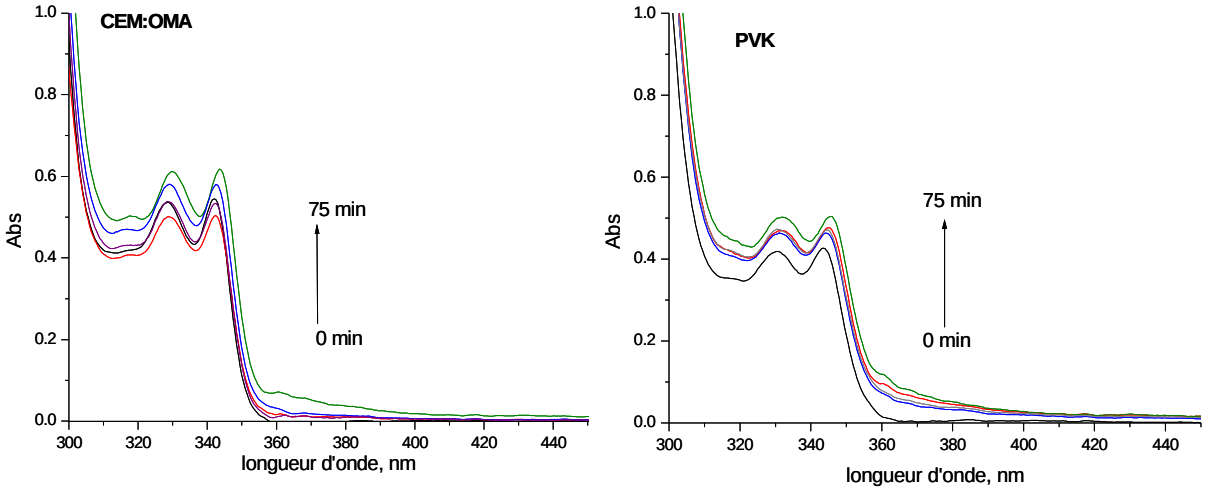


Figure 3.3. Evolution des spectres UV-Visible des dépôts de CEM:OMA et de PVK au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C au cours des 75 premières minutes d'irradiation.

On constate sur cette figure que l'absorbance à 340 nm évolue peu pendant les durées d'irradiation effectuées. On n'observe en effet qu'une faible augmentation de l'absorbance dans tout le domaine 300 – 400 nm due à la formation des photoproduits.

Pour enregistrer les spectres de fluorescence, les dépôts de polymère effectués sur lame de verre doivent être recouverts d'une autre lame de verre. La figure 3.4 montre que sous excitation à 340 nm d'une lame de verre, la réponse de l'appareil lors de l'acquisition du spectre présente une réponse non négligeable entre 350 et 480 nm (pour ce qui concerne notre domaine d'intérêt).

<u>Remarque</u> : pour la suite de ce document, toutes les intensités de fluorescence reportées (I_F) sont en unité arbitraire.

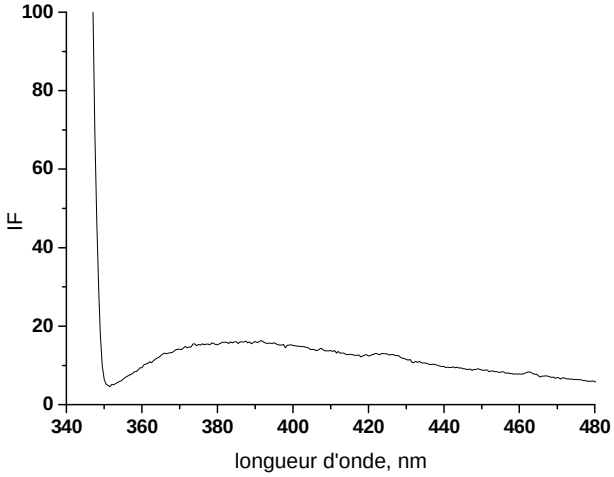


Figure 3.4. Réponse de l'appareil lors d'une excitation à 340 nm d'une lame de verre (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm).

Le suivi de l'émission de fluorescence (λ_{exc} = 340 nm) est présenté pour PVK et CEM:OMA sur les figures 3.5 et 3.6 respectivement.

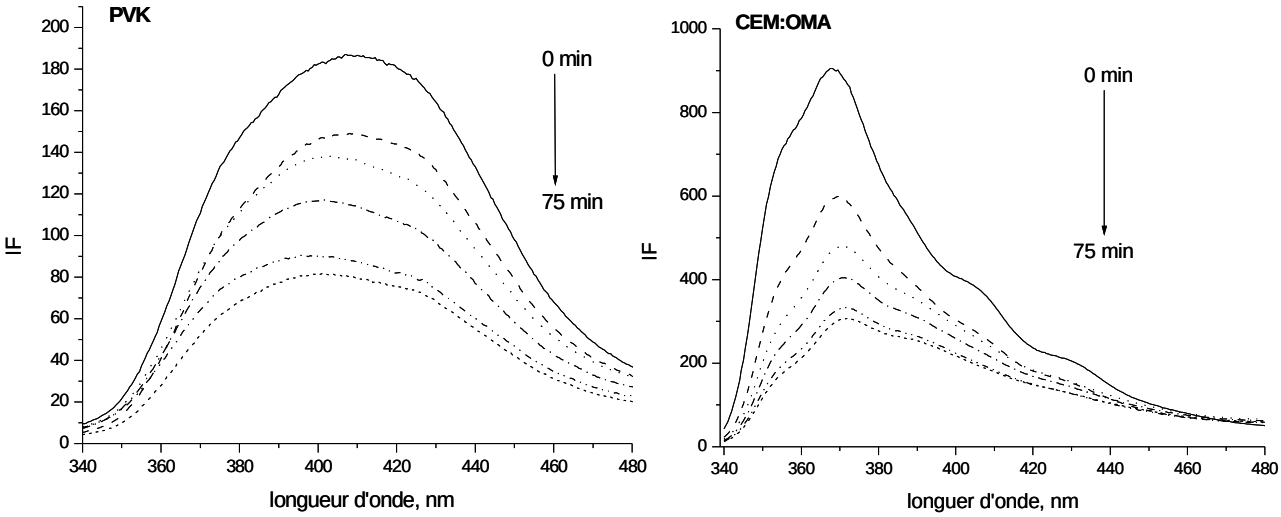


Figure 3.5. Evolution des spectres de fluorescence du PVK (à gauche) et du CEM:OMA (à droite) au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.
(λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm).

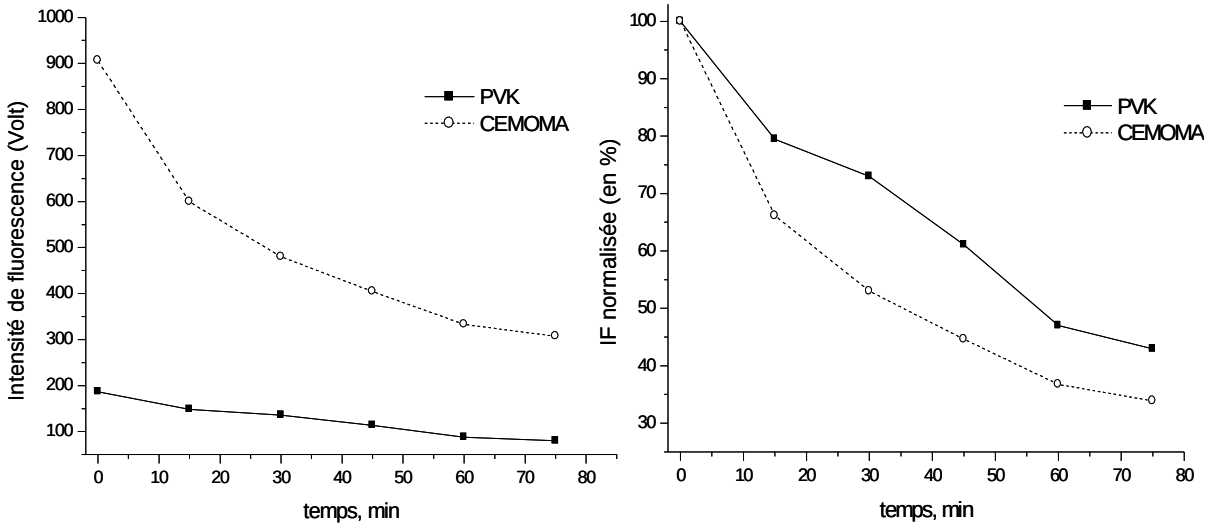


Figure 3.6. Evolution de l'intensité de fluorescence du PVK (à 410 nm) et du CEM:OMA (à 375 nm) au cours d'une irradiation en SEPAP 12.24 à 60°C (valeurs brutes à gauche et valeurs après normalisation à droite).

Ces figures permettent de faire les observations suivantes :

- Le maximum de l'émission de fluorescence du PVK est observé vers 410 nm ; par contre, celui de l'émission de fluorescence du CEM:OMA est à 375 nm avec deux épaulements vers 410 et 430 nm. On peut donc en conclure qu'avec le PVK, comme sous

irradiation en enceinte SEPAP 14.24, il s'agit d'une fluorescence de type excimère avec un recouvrement total des groupes carbazole (diades isotactiques). Dans le cas du CEM:OMA, la bande d'émission de fluorescence à 375 nm montre que c'est essentiellement une fluorescence de type exciplexe avec recouvrement partiel (diades syndiotactiques). Cependant, contrairement aux résultats de la littérature reportés dans le paragraphe correspondant,[30,111-112] nous observons aussi une faible contribution de fluorescence d'excimère, en dépit du fait que le groupement carbazole n'est pas directement relié à la chaîne principale. On constate même que l'intensité initiale d'émission de fluorescence du CEM:OMA à 410 nm est supérieure à celle du PVK, même si la bande à 375 nm contribue vraisemblablement à une partie de cette augmentation. Cette différence d'intensité pourrait être reliée à la présence du segment éthyl- et méthyl-méthacrylate favorisant la mobilité du groupement carbazole dans le CEM:OMA et donc le positionnement des groupements carbazole en diades en serait facilité.[46] Il convient toutefois de mentionner que l'émission à 410 nm n'est pas totalement due à la forme excimère, puisque la réponse de l'appareil lorsqu'on excite la lame de verre qui couvre le substrat lors de l'acquisition du spectre présente aussi une réponse faible mais non négligeable vers 410 nm (Figure 3.4).

- La fluorescence des deux composés diminue sous irradiation (valeurs en volt et en pourcentage de décroissance). La diminution observée est plus importante dans le cas du CEM:OMA que dans celui du PVK. La diminution de fluorescence avait été attribuée dans le cas de PVK au fait que la mobilité moléculaire diminue à cause de l'augmentation du taux de réticulation qui crée une gêne stérique pour le positionnement des carbazoles sous forme de diades.[1] Si l'on calque ce résultat de PVK à CEM:OMA, on serait alors tenté de dire de manière similaire que la mobilité moléculaire diminue un peu plus vite pour CEM:OMA que pour PVK. Ce résultat n'est pas conforme aux expériences de solubilité reportées précédemment montrant que la fraction insoluble augmentait beaucoup moins rapidement pour CEM:OMA que pour PVK (Cf. Figure 3.2). Cela confirme ce que nous énoncions précédemment, à savoir qu'il n'est pas possible de comparer quantitativement, par des mesures de fraction insolubles, la réticulation de deux polymères ayant une Mw et une structure chimique aussi différente.

3.4. Comparaison fluorescence/fraction insoluble

Sur la figure 3.7 nous avons reporté l'augmentation de la fraction insoluble et la diminution de l'intensité de la fluorescence du PVK en fonction du temps de photooxydation. La concomitance des deux phénomènes est observée, comme cela avait été mis en évidence lors de l'irradiation en enceinte SEPAP 14.24 à 30°C.[1] Par contre, cette comparaison n'a pu

être faite pour le CEM:OMA puisqu'il a fallu attendre 5 heures d'irradiation pour obtenir une fraction insoluble significative.

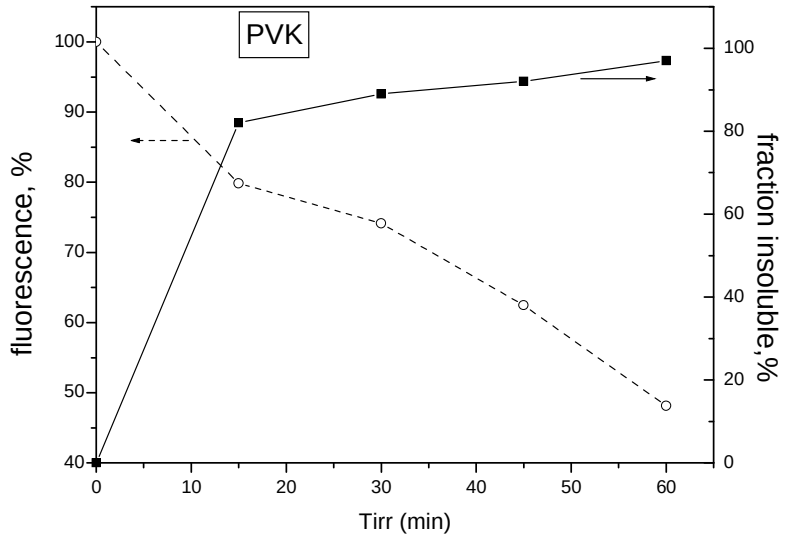


Figure 3.7. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence du PVK en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

3.5. Suivi par spectroscopie infrarouge

3.5.1. Analyse des spectres

La photooxydation des dépôts des copolymères et du PVK entraîne une évolution notable du spectre IR. En effectuant la soustraction des spectres initiaux aux spectres des dépôts irradiés pour les différents temps d'irradiation, il est possible d'observer plus facilement la formation des photoproduits. L'examen des différentes régions spectrales sur les spectres de soustraction montre les faits suivants :

→ La région 2000-1500 cm^{-1} correspond à la zone de vibration de valence des groupes carbonyles (C=O) et amides (-NH-(C=O)). Dans le cas des copolymères, comme indiqué précédemment, l'absorption initiale de la bande ester masque la formation des photoproduits dans le domaine 1750-1700 cm^{-1}. On observe seulement au cours de l'irradiation un élargissement de cette bande (Figure 3.8) et la présence d'un épaulement vers 1783 cm^{-1} sur les spectres de différence.

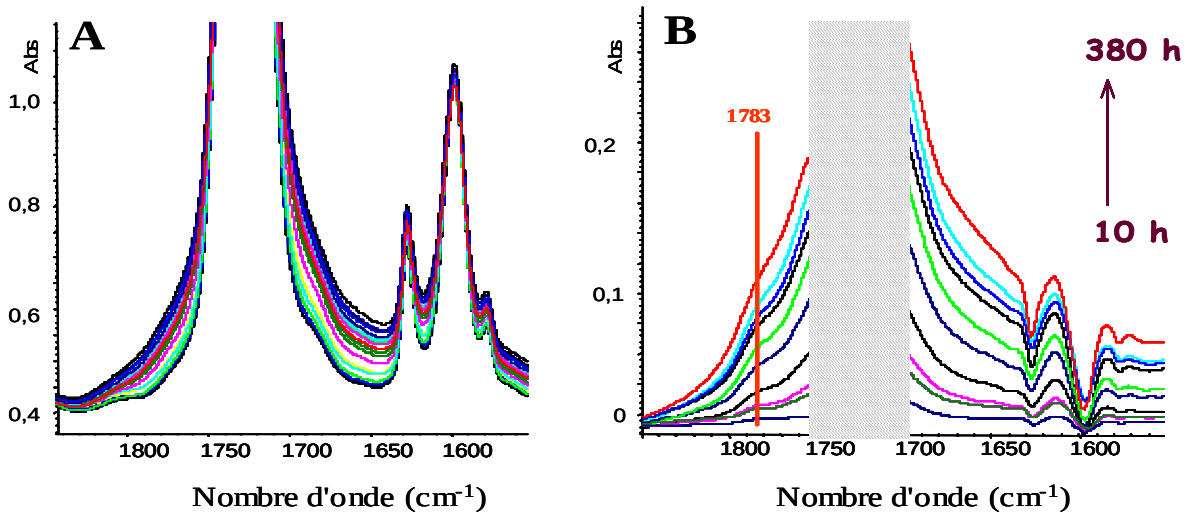


Figure 3.8. Spectres directs (A) et de différence (B), dans le domaine 1900-1500 cm^{-1}, de CEM:OMA irradié en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

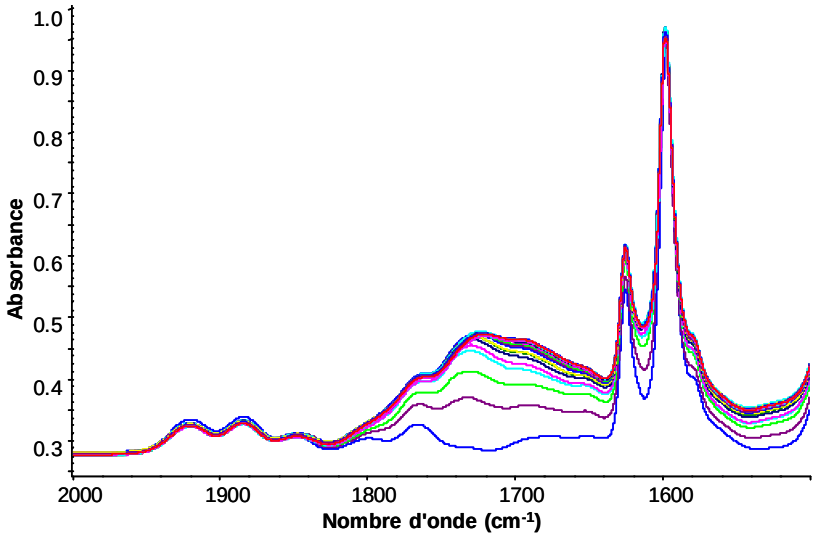


Figure 3.9. Région 2000-1500 cm^{-1}. Spectres directs du film de PVK irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

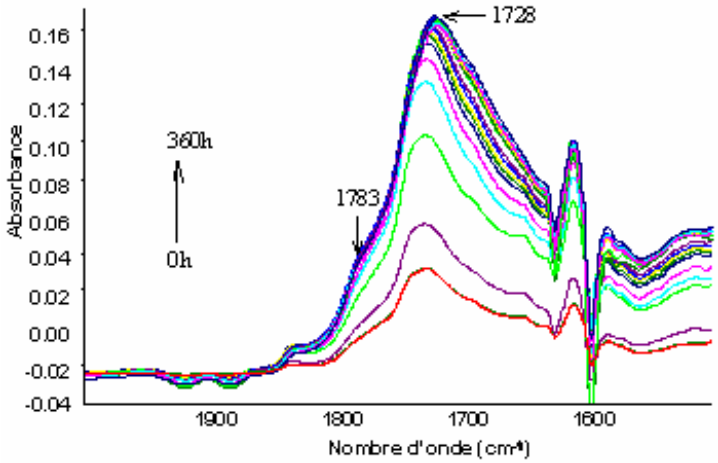


Figure 3.10. Région 2000-1500 cm^{-1}. Soustraction des spectres du film de PVK irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C au spectre du film vierge.

Nous rappelons sur les figures 3.10 et 3.12 l'évolution des spectres du PVK pour lequel les différentes bandes d'absorption ont été précédemment attribuées. La comparaison des évolutions montre que les spectres du PVK et de CEM:OMA présentent des similitudes, en particulier la présence d'un épaulement vers 1783 cm^{-1} (attribué à un anhydride cyclique) et la diminution de l'intensité des deux bandes du polymère à 1625 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} attribuables aux vibrations ν(C=C) du carbazole.

Pour comparer les vitesses de photooxydation des substrats dans le domaine des carbonyles, dont les résultats seront présentés ultérieurement, nous avons choisi de mesurer l'augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1}. Cette augmentation de l'absorbance traduit la formation d'un produit d'oxydation du PVK. Mais cette mesure n'est pas forcément représentative de la formation de tous les produits d'oxydation formés dans les copolymères, produits masqués par la bande initiale ester. Des traitements chimiques ont été faits (NH_3, voir ultérieurement) pour identifier les produits d'oxydation de CEM:OMA.

→ La région 3800-3100 cm^{-1}, qui correspond à la zone des vibrations de valence O-H et N-H, est représentée sur les figures 3.11 et 3.12 pour CEM:OMA et pour PVK respectivement.

Dans le cas du PVK, pour des durées d'irradiation courtes, nous observons l'apparition d'une bande d'absorption à 3524 cm^{-1}. Cette bande peut être attribuée à des produits d'oxydation de type hydroperoxyde non lié par une liaison hydrogène[113]. On observe aussi le développement de la bande à 3417 cm^{-1} qui a été attribuée à la vibration N-H du carbazole moléculaire piégé dans la matrice. Sur le spectre IR des copolymères, cette bande ne peut être observée car son éventuelle formation est peut être masquée par la diminution de l'intensité de l'harmonique de la bande ester observée à 3430 cm^{-1}. La non-observation de produit de type OH libre dans le cas des copolymères peut quant à elle être attribuée à leur structure chimique différente de celle de PVK. Ils contiennent en effet des fonctions esters qui vont permettre la création de liaisons H avec les groupes OH des hydroperoxydes.

Pour des durées d'irradiation plus longues, l'absorbance se déplace jusqu'à 3340 cm^{-1} dans le cas des copolymères et jusqu'à 3260 cm^{-1} dans le PVK, évolutions traduisant respectivement la formation d'alcools et d'acides carboxyliques liés.[114]

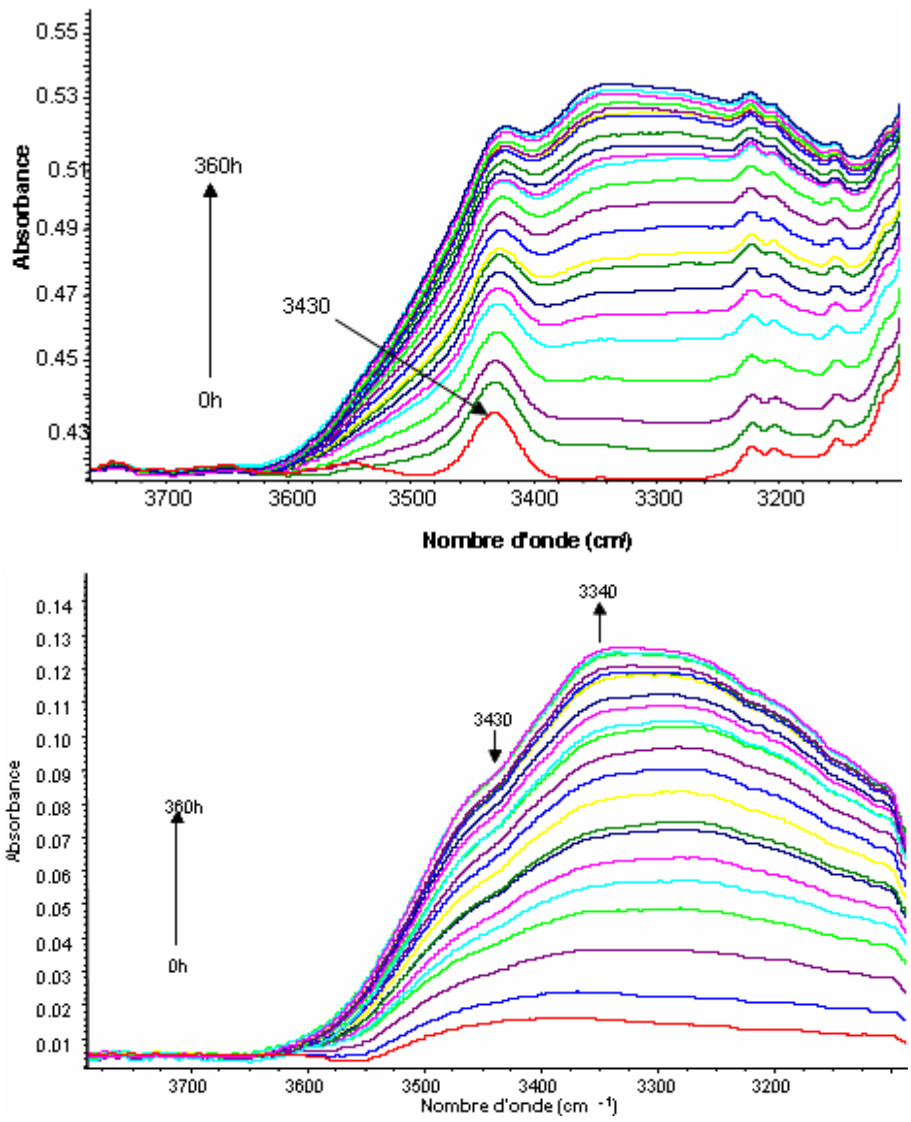


Figure 3.11. Région 3800-3100. Spectres directs (haut) et spectres de différence (bas) d'un film de CEM:OMA irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

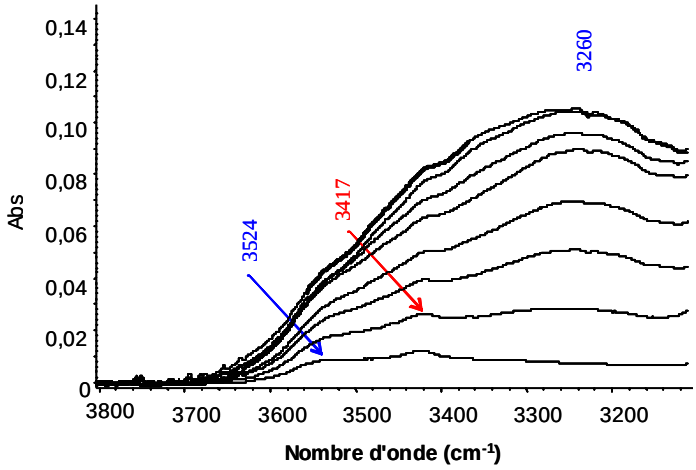


Figure 3.12. Evolution du spectre infrarouge direct d'un film de PVK dans la région des vibrations NH et OH (SEPAP 12.24 à 60°C).

De ces observations, il est donc possible de conclure que les produits d'oxydation de type OH/NH formés dans le PVK et dans les copolymères soit sont de nature chimique différente soit ont un environnement chimique différent (liaison H).

Pour comparer la vitesse de photooxydation des substrats dans le domaine de vibration des groupes O-H/N-H, nous avons choisi de mesurer l'augmentation au maximum d'absorption dans ce domaine. Il convient de noter que les évolutions de l'ensemble des spectres IR du CEM:OMA et du CMM:OMA sont analogues.

3.5.2. Suivi cinétique

Les courbes correspondant aux différents substrats reportant, soit l'augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1}, soit l'augmentation maximale dans le domaine OH/NH en fonction de la durée d'irradiation, sont présentées sur les figures 3.13 et 3.14.

La comparaison de ces courbes indique qu'à même absorption initiale de lumière :

- pour des durées d'irradiation courtes (les premières quarante heures) tous les substrats se dégradent à même vitesse ;

- ensuite la vitesse de dégradation du PVK diminue et tend vers une valeur stationnaire, par contre les copolymères continuent de s'oxyder.

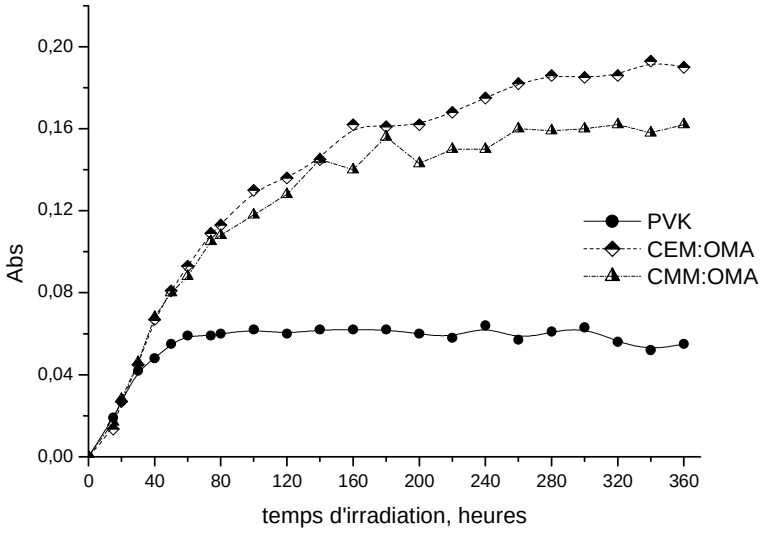


Figure 3.13. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour les différents substrats irradiés en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

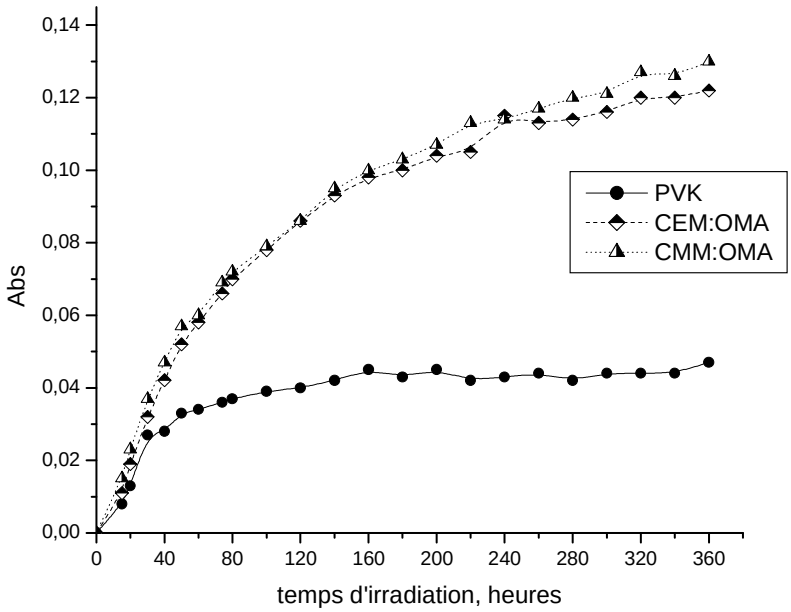


Figure 3.14. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH en fonction de la durée d'irradiation pour les différents substrats irradiés en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.

Ces résultats suggèrent que pendant les quarante premières heures, la photodégradation met en jeu essentiellement les groupes carbazoles responsables de l'absorption de la lumière et contenus en même quantité dans tous les échantillons. Au-delà, dans le cas de CEM:OMA et de CMM:OMA, elle met en jeu les autres constituants des copolymères. De plus, comme nous le verrons par la suite, l'augmentation de l'absorbance dans le domaine UV-Visible est plus importante pour le PVK que pour les copolymères. La lumière incidente est donc beaucoup plus rapidement absorbée par cette couche oxydée dans le cas du PVK. Cela va avoir comme conséquence de limiter la pénétration de la lumière au cœur du film irradié et donc limiter la photooxydation des couches plus internes du film de PVK.

D'autre part, il a été rappelé dans la bibliographie que lors de la photodégradation de PVK, le mécanisme principal met en jeu la rupture de la liaison C-N conduisant à des réticulations entre les chaînes et au départ de carbazole moléculaire. La rupture de la liaison C-N peut être observée par infrarouge à 1225 cm^{-1} dans le cas de PVK. Dans les cas de CEM:OMA et CMM:OMA, cette bande est décalée à 1215 cm^{-1}. L'évolution de cette bande en fonction de la durée d'irradiation est reportée sur la figure 3.15. Nous constatons d'une part que la réaction mettant en jeu la rupture de la liaison C-N intervient également dans le cas des copolymères et d'autre part, que la diminution est plus importante dans CMM:OMA.

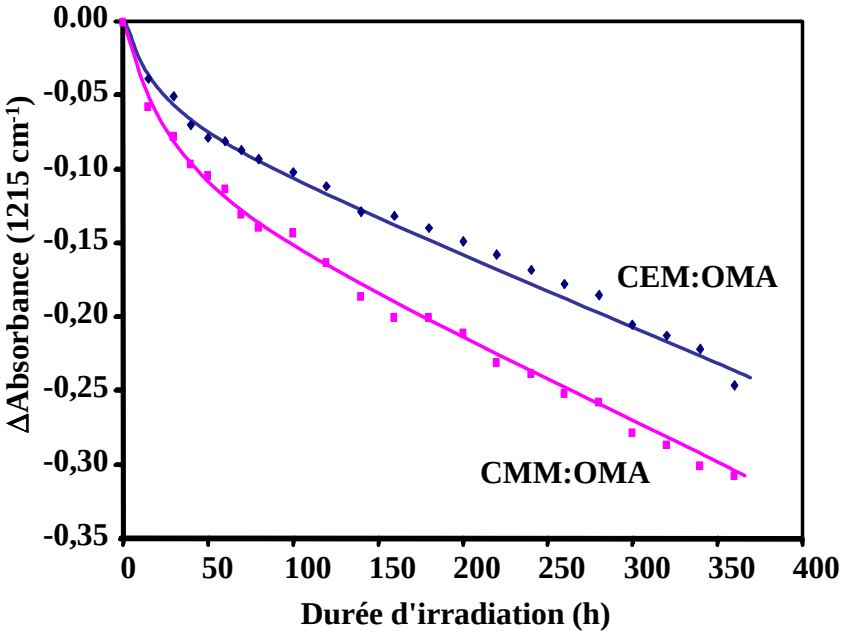


Figure 3.15. Diminution de la bande C-N à 1215 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24.

3.5.3. Traitement chimique par l'ammoniac

Le traitement par l'ammoniac NH_3 a pour but d'aider à l'identification des photoproduits. NH_3 réagit avec les esters et les acides carboxyliques pour donner respectivement des amides et des carboxylates d'ammonium. Rappelons qu'une des difficultés d'interprétation des courbes cinétiques tient au fait que l'on ne connaît pas de produit « clé » modèle qui serait caractéristique, soit de la dégradation des unités carbazole, soit de celle des groupes ester. Des dépôts de PVK et de copolymères ont été irradiés dans une enceinte SEPAP 12.24 pendant 380 h puis ont subi un traitement NH_3.

On observe une réactivité importante de NH_3 avec certains produits carbonylés qui se traduit par la diminution de la densité optique entre 1800 et 1700 cm^{-1} et une augmentation entre 1700 et 1600 cm^{-1} (Figure 3.16A). La soustraction du spectre du dépôt photooxydé au spectre du dépôt initial (Figure 3.16B) et le spectre de soustraction du dépôt traité au spectre avant de traitement (Figure 3.16C) permettent de mieux préciser la position des maxima qui se développent. On observe d'une part la diminution de l'absorbance de la bande à 1783 cm^{-1}, provenant de l'élargissement de la bande ester dû à l'irradiation, et d'autre part, la formation de deux bandes, l'une vers 1565 cm^{-1} et l'autre vers 1665 cm^{-1}, correspondant respectivement aux carboxylates d'ammonium et aux amides (bande amide I).

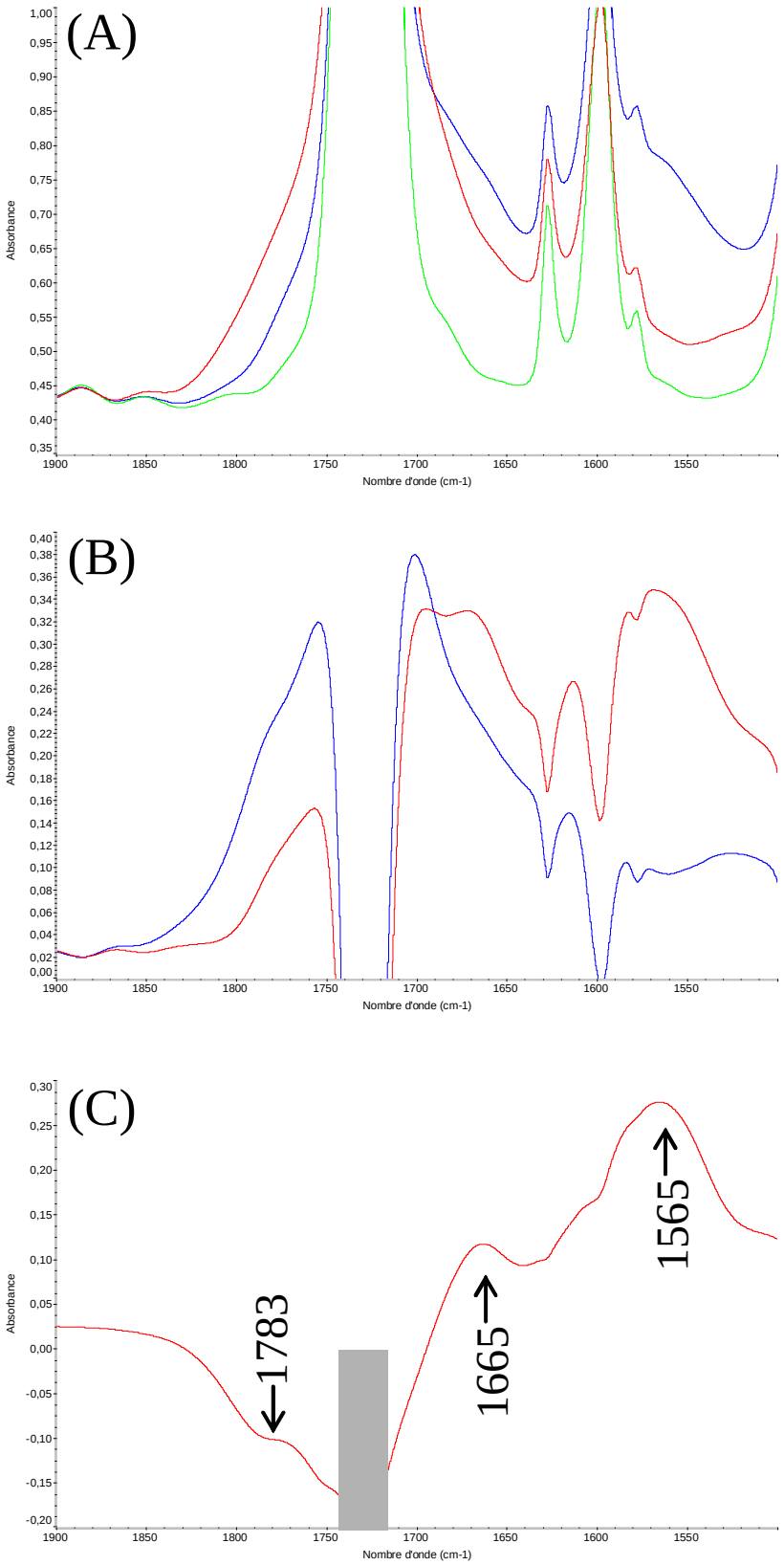


Figure 3.16. CEM:OMA non irradié (vert), photooxydé 380 h (bleu), puis traité par NH_3 pendant 15 min (rouge).

A : Spectres directs ; (B) Soustraction du spectre du film photooxydé 360h au spectre initial et photooxydé 360h puis traité par NH_3 au spectre initial. (C) : différence (irradié et traité) – irradié.

Pour les trois échantillons, nous avons mesuré l'absorbance à 1783 cm^{-1} obtenue après l'irradiation, représentative de la concentration en groupes carbonylés utilisée pour la comparaison des cinétiques. Nous avons aussi déterminé l'augmentation de l'absorbance à 1570 cm^{-1} mesurée après traitement NH_3 ce qui permet d'évaluer la contribution en acides carboxyliques accumulés dans le film. Les acides carboxyliques qui absorbent vers 1710-1720 cm^{-1} ne sont pas directement observables dans les copolymères parce qu'ils sont masqués par la bande ester initiale. Nous avons ensuite établi le ratio entre les valeurs obtenues pour les copolymères et le PVK. Le tableau 3.1 rassemble les résultats obtenus.

Tableau 3.1. Traitement NH_3 de dépôts de PVK et de copolymères irradiés 380h

	Δabs à 1783 cm^{-1}	**Δabs à 1570 cm^{-1}**
PVK	0,056	0,07
CEM:OMA	0,183	0,26
CMM:OMA	0,163	0,224
CEM:OMA/PVK	3,3	3,7
CMM:OMA/PVK	2,9	3,2

Les traitements NH_3 permettent de confirmer que pour des durées d'irradiation importantes, la dégradation, concentrée initialement autour des sites carbazolyle, se propage ensuite vers les unités CMM, CEM et OMA pour conduire notamment à la formation d'esters et d'acides carboxyliques. La formation d'acides carboxyliques s'accompagne généralement d'une rupture des chaînes macromoléculaires, comme c'était le cas avec PVK, à moins qu'ils ne soient formés sur les groupes pendants.

De plus, comme le ratio copolymère/PVK (Tableau 3.1) de l'absorbance à 1783 cm^{-1} est inférieur à celui du ratio de la concentration en groupes carboxylates identifiés dans les polymères, on peut conclure que la mesure de l'absorbance à 1783 cm^{-1} ne rend pas compte de la formation de tous les produits carbonylés, et sous-estime notamment ceux de type acide carboxylique dans les copolymères.

Par contre, pour des films irradiés pendant 40h, et ayant donc une même absorbance à 1783 cm^{-1}, puis traités par NH_3, nous avons montré que la quantité de groupe carboxylates formés était équivalente. Cela permet de confirmer que pendant les quarante premières heures d'irradiation, la photodégradation met en jeu essentiellement les groupes carbazole responsables de l'absorption de la lumière. Au-delà, dans le cas des copolymères, elle met en jeu les autres constituants des copolymères.

En conclusion, si l'on revient aux résultats issus des comparaisons cinétiques reportées dans le paragraphe précédent, il est possible de conclure que :

-pour des durées d'irradiation inférieures à 40 h, la mesure de l'absorbance à 1783 cm^{-1} pour les trois polymères est représentative de l'ensemble des produits d'oxydation formés, notamment de type acides carboxyliques

- au delà, dans le cas des copolymères, la concentration en acides carboxyliques formés est légèrement sous-estimée par la mesure de l'absorbance à 1783 cm^{-1}.

3.6. Suivi par spectroscopie UV-Visible

La photooxydation du PVK et des copolymères en enceinte de vieillissement accéléré entraîne une modification importante de leur spectre UV-Visible. La figure 3.17 montre l'évolution des spectres UV-Visible des films qui se traduit par une augmentation importante de l'absorbance sans maximum défini. L'augmentation de l'absorbance au-delà de 400 nm permet d'expliquer le jaunissement des films photooxydés.

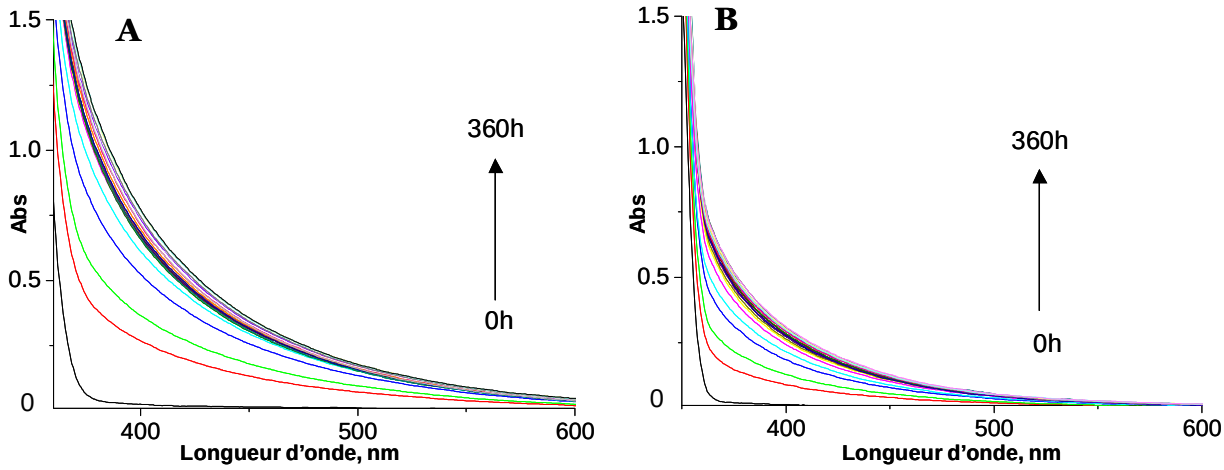


Figure 3.17. Evolution des spectres UV-vis du PVK (A) et CEM:OMA (B) au cours de photooxydation.

Pour suivre l'évolution du photojaunissement, nous avons mesuré l'augmentation de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes sont reportées sur la figure 3.18.

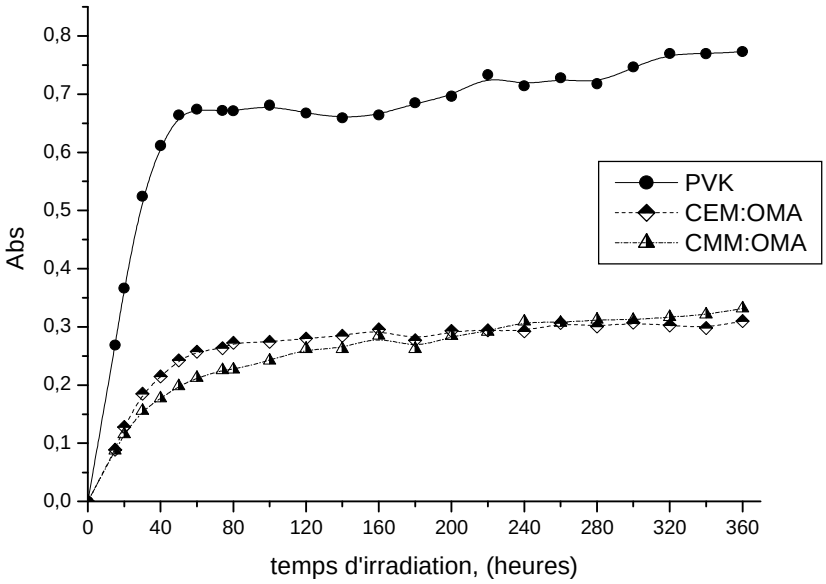


Figure 3.18. Augmentation de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation.

Nous observons alors que le photojaunissement des copolymères est moindre comparé à celui du PVK. Cette évolution peut être expliquée par la dilution des groupes carbazole, limitant de ce fait les interactions entre eux et la possibilité de réactions conduisant à des systèmes conjugués à l'origine du fort photojaunissement de la matrice polymère.

Comme observé précédemment en IR, on observe un changement de pente après 40 h d'irradiation.

3.7. Irradiation en absence d'oxygène

Des irradiations ont été réalisées en absence d'oxygène pour tenter d'identifier la formation de carbazole moléculaire dans les copolymères. Rappelons que dans les conditions d'irradiation aérobie, il avait été suspecté que sa formation soit masquée sur le spectre IR des copolymères par celle des produits d'oxydation de la matrice et par la diminution des fonctions ester du copolymère.

Dans le cas du PVK l'irradiation en absence d'oxygène se traduit par la formation d'une bande de structure fine à 3417 cm^{-1} (Figure 3.19) attribuée à la formation de carbazole moléculaire (vibration N-C) piégé dans la matrice.[113]

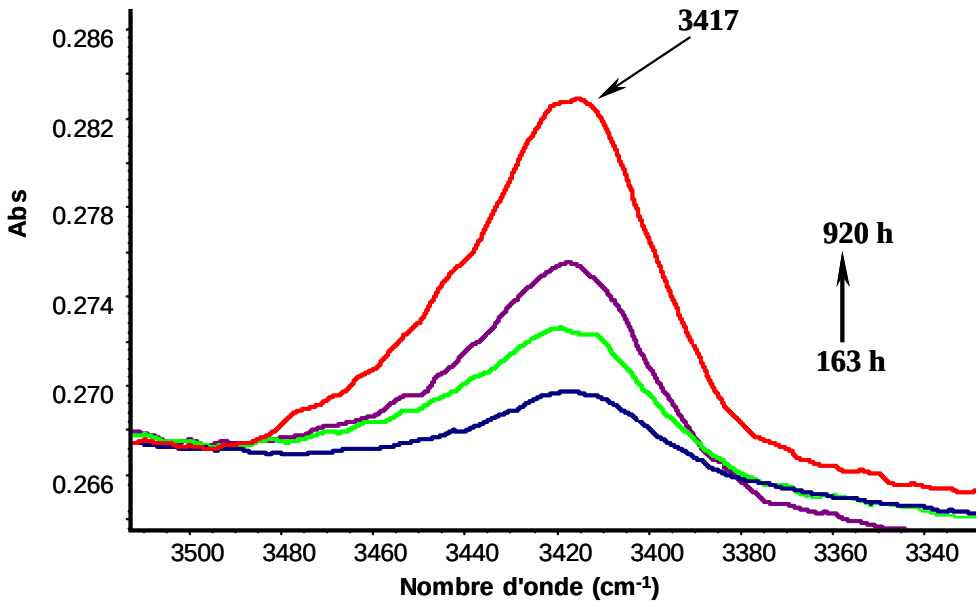


Figure 3.19. Spectres de différence, dans le domaine de vibration de valence NH/OH du PVK irradié en enceinte SEPAP 12.24 en absence d'oxygène.

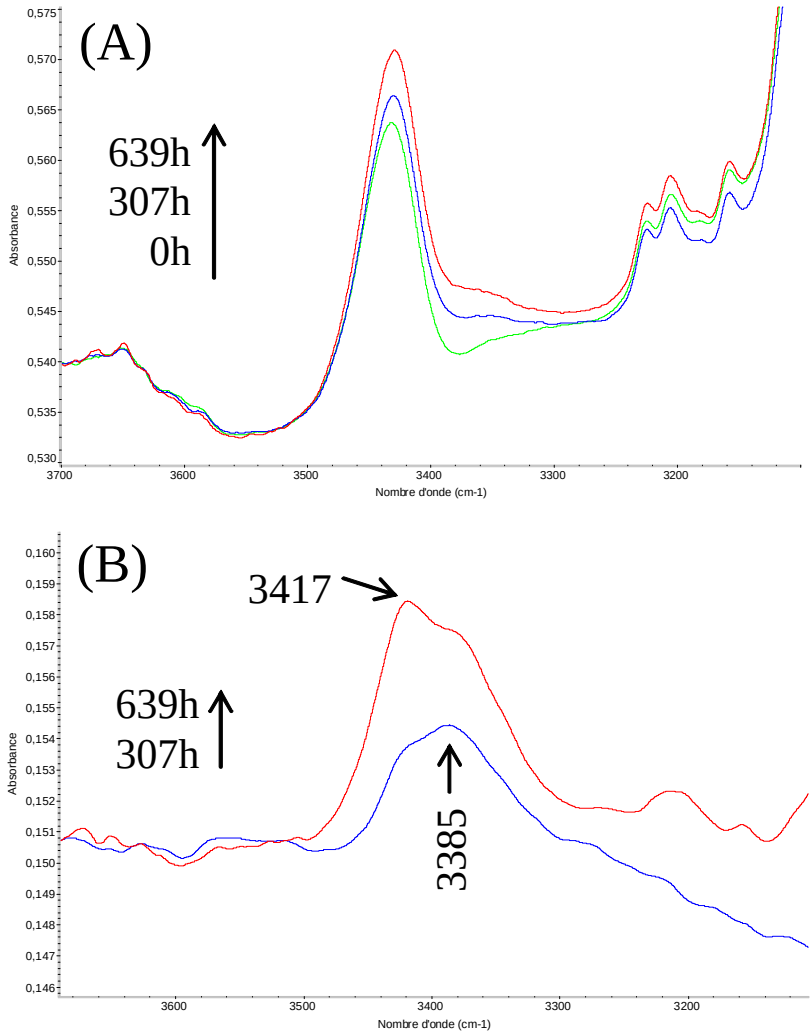


Figure 3.20. Spectres directs (A) et de différence (B), dans le domaine des vibrations de valence NH/OH de CMM:OMA irradiés en absence d'oxygène en enceinte SEPAP 12.24.

La figure 3.19 montre que dans le cas du CMM:OMA, il se forme deux bandes : une à 3417 cm^{-1} qui indique la formation de carbazole moléculaire et une à 3385 cm^{-1} qui correspondrait au réarrangement des fonctions ester du copolymère. Au vu de ces figures, il n'a donc pas été possible de comparer la formation de carbazole moléculaire dans les trois polymères dans la mesure où, dans les copolymères, il se forme en plus d'autres photoproduits.

3.8. Analyse quantitative RPE des radicaux formés pendant l'irradiation

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique permettant de détecter et de caractériser les espèces radicalaires impliquées dans la phototransformation de la matrice du polymère. L'irradiation est effectuée in situ avec une source polychromatique (lampe Xénon dont les longueurs d'onde inférieures à 310 nm sont filtrées). Comme indiqué dans la partie expérimentale, le facteur de corrélation entre les deux dispositifs d'irradiation est de 3 : trois heures d'irradiation avec la source Xénon provoquent la même quantité de produits d'oxydation dans un film de PVK qu'une heure d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24.

Afin de réaliser une analyse quantitative en utilisant la courbe de calibration que nous avons décrite dans la partie expérimentale, et comme l'analyse de films n'est pas reproductible, nous avons irradié des poudres : environ 10 mg introduits dans un tube en verre.

Dans ce cas, il n'est pas possible de maîtriser la profondeur de pénétration de la lumière dans l'échantillon. Celle-ci dépend de la quantité de groupements carbazole dans l'échantillon, carbazoles qui sont 1,65 fois plus nombreux dans le PVK que dans les copolymères. En conséquence, la pénétration de la lumière[80] dans la poudre présente un profil. Comme déjà observé avec d'autres polymères aromatiques[111,112,114], il y a une limitation des réactions de phototransformation aux premiers microns qui est reliée à l'atténuation de la transmission de lumière passant à travers le film, atténuation qui sera donc plus importante dans le cas de PVK.

Des suivis « on/off » in situ de la formation des radicaux formés sous irradiation et des radicaux stables après la fin de l'irradiation, ont été effectués. Nous avons aussi étudié l'effet de l'oxygène sur la formation et la stabilité des radicaux formés après irradiation en faisant des expériences à l'air ambiant et sous argon. Dans ce dernier cas, un bullage, au moyen d'une pipette Pasteur de ce gaz inerte plus lourd que l'air a été effectué dans un tube RPE durant 30 min avant d'irradiation. Le tube était alors fermé au moyen d'une pâte de scellement pendant les analyses RPE.

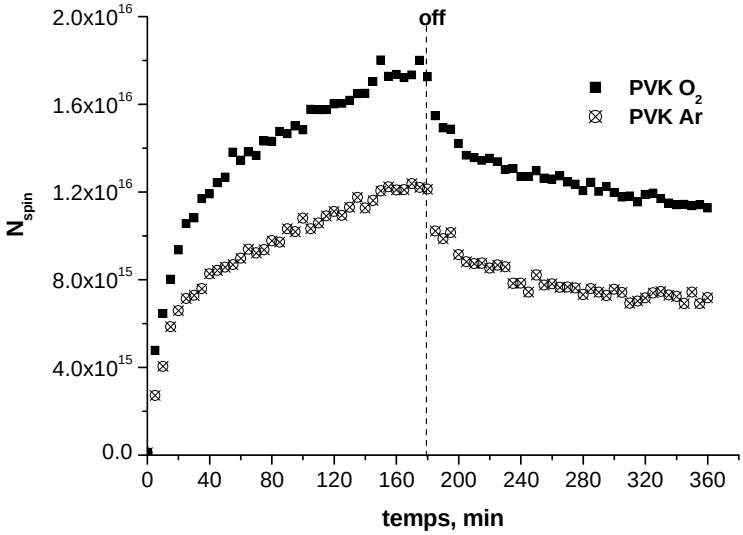


Figure 3.21. Nombre de spins dans la poudre du PVK en fonction du temps.

Sur la Figure 3.21 sont présentées les évolutions du nombre de spins dans la poudre de PVK, sous irradiation et après la fin l'irradiation. Dès les premières minutes d'irradiation, la vitesse de formation des radicaux augmente plus rapidement lors de l'irradiation à l'air et après 180 min d'irradiation, il y a 50% de plus de radicaux que lors de l'irradiation sous argon. Après 180 minutes d'irradiation, la lumière est éteinte (off). On observe une disparition rapide d'une fraction des radicaux. Un plateau est atteint au bout de 3 heures environ à l'obscurité. Le ratio concernant le nombre de radicaux air/argon garde la valeur de 1,5 environ qu'il avait à la fin de l'irradiation.

La comparaison des évolutions du copolymère et du PVK qui sont rapportés sur les figures 3.21 et 3.22 fait apparaître des similitudes et des différences de comportement entre les deux matériaux. Le principal point commun est que dans les deux cas des radicaux se forment pendant l'irradiation et qu'une certaine proportion d'entre eux est stable après la fin de l'irradiation. Le pourcentage de radicaux stables après la fin d'irradiation est similaire : 63 % dans le PVK et 62 % dans le CEM:OMA.

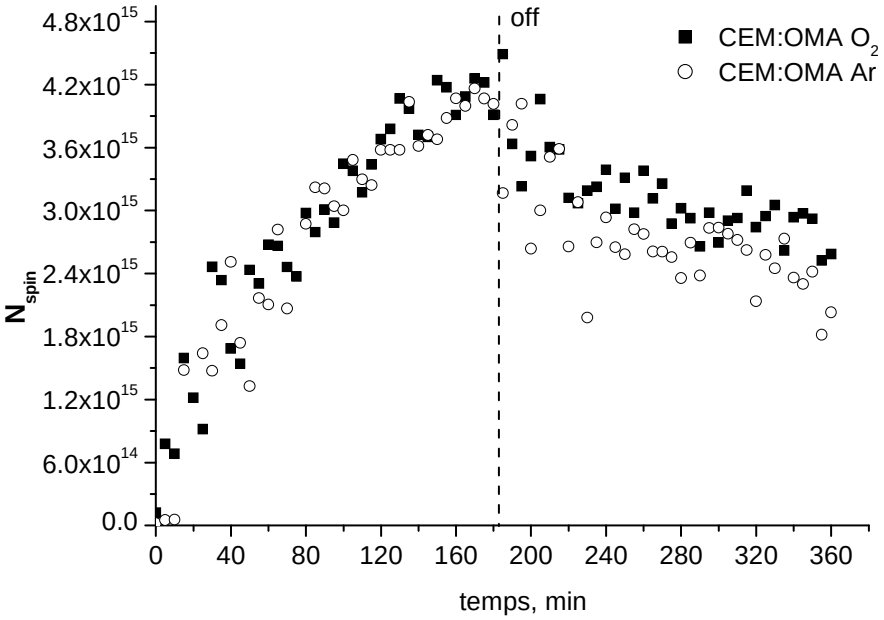


Figure 3.22. Nombre de spins dans la poudre du CEM:OMA en fonction du temps.

Nous pouvons cependant noter les différences suivantes :

- il se forme plus de radicaux dans PVK que dans CEM:OMA. Après trois heures d'irradiation, il y en a environ quatre fois plus dans le PVK.

- il n'y a pas d'effet de l'atmosphère sur la quantité de radicaux présents dans le CEM:OMA.

Comme il apparaissait surprenant que l'on n'observe pas d'effet de l'oxygène dans le cas du CEM:OMA, nous avons reproduit trois fois l'expérience lors d'irradiations à l'air ambiant et sous argon. Les résultats reportés dans le tableau 3.2 confirment la non-influence de l'oxygène sur la concentration de radicaux formés dans le CEM:OMA.

Tableau 3.2. Nombre de spins formés dans la matrice CEM:OMA irradié 3 heures dans la RPE.

	Atmosphère ambiante (air)	**Atmosphère inerte (Ar)**
1.	$4{,}014 \cdot 10^{-15}$	$3{,}91 \cdot 10^{-15}$
2.	$3{,}95 \cdot 10^{-15}$	$3{,}79 \cdot 10^{-15}$
3.	$4{,}04 \cdot 10^{-15}$	$3{,}95 \cdot 10^{-15}$

Ces résultats obtenus en RPE montrant un écart important entre CEM:OMA et PVK, et pas d'effet de l'oxygène dans le cas du CEM:OMA, sont apparemment en désaccord avec les résultats obtenus concernant les modifications structurales des matrices analysées par spectroscopie UV-Visible et IR.

Deux tentatives d'explication peuvent être proposées :

1) 3h d'irradiation sous lampe Xénon correspondent à 1h d'irradiation en enceinte SEPAP12.24. Or les premières données reportées sur les figures 3.13 et 3.14 correspondent à 5h d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24. Il se pourrait que CEM:OMA qui a été synthétisé possède des défauts de structure conduisant à la présence d'une période d'induction pour des taux de conversion faible. Il serait nécessaire d'irradier les substrats plus longtemps en analyse RPE. Le suivi cinétique est alors difficilement envisageable car la stabilité de l'appareil RPE n'est pas garantie sur des durées aussi longues.

2) En RPE on analyse une poudre, alors qu'en spectroscopie UV et IR ce sont des dépôts qui sont analysés. Ces dépôts ont été préparés à partir de solution. Il se pourrait que le solvant ait permis l'élimination d'éventuelles impuretés dans le CEM:OMA, ou en ait, au contraire, apporté. Nous avons irradié des dépôts de PVK en enceinte SEPAP 12.24 pendant 5h, puis nous les avons broyés. Cependant, comme le PVK est électrostatique, il n'a pas été possible de l'introduire dans le capillaire. Cette expérience serait à renouveler avec CEM:OMA.

Pour l'infirmation ou la confirmation de ces explications, l'analyse quantitative des résultats et la comparaison film/poudre appellent les expériences complémentaires suivantes :

- Pour transposer le nombre de spins au nombre de motifs monomère contenus dans les 10 g de poudre irradiée en RPE, il faudrait s'assurer d'une homogénéité de la pénétration de la lumière dans le tube. Pour cela, il conviendrait de diluer la poudre de polymère avec du KCl (inactif sous irradiation) et tracer le nombre de spins en fonction de la concentration en polymère irradié : une évolution linéaire traduirait l'homogénéité de la pénétration de la lumière et permettrait une analyse quantitative ; par contre, l'existence d'un plateau traduirait une inhomogénéité.

- Irradier des films dans la cavité de la RPE : la répétition des expériences pourrait permettre de s'affranchir des problèmes de positionnement.

3.9. Conclusion

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus permettent de proposer un mécanisme de photovieillissement des copolymères à partir de la comparaison avec le vieillissement photochimique du PVK.

L'étape d'amorçage du mécanisme de photovieillissement met en jeu l'absorption de la lumière par les unités carbazole du polymère. On parle alors de photodégradation par

absorption directe liée aux chromophores propres au polymère. L'irradiation des polymères carbazoliques dans des conditions représentatives du vieillissement naturel provoque la coupure de la liaison N-C. Il y a alors formation d'un même radical amynile dans les substrats et d'un radical alkyle. Ce dernier est de type tertiaire dans le PVK : $C^{\bullet}(R_1R_2R_3)$ et de type secondaire dans les copolymères : $C^{\bullet}(HR_4R_5)$.

Un des modes d'évolution du radical amynile ainsi formé est l'arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur la chaîne alkyle du polymère pour conduire à la formation de carbazole moléculaire (schéma 3.16 de l'étude bibliographique). Les radicaux alkyles formés parallèlement sont quant à eux susceptibles de se recombiner, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires avec donc pour conséquence de provoquer une réticulation du film irradié.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur la chaîne aliphatique amorce alors une chaîne d'oxydation considérée comme étant la première étape du mécanisme de photooxydation des polymères dont le schéma général a été décrit dans la partie bibliographique (schéma 3.17 de l'étude bibliographique). L'arrachement de l'atome d'hydrogène conduit à la formation d'un macroradical qui réagit avec l'oxygène pour donner un macroradical peroxyle. Ce dernier, par arrachement d'un autre atome d'hydrogène sur la chaîne aliphatique, conduit à la formation d'un hydroperoxyde. Les hydroperoxydes, produits primaires résultant de l'oxydation des polymères, sont des photoproduits instables sous l'effet de la lumière et de la chaleur (Schéma 3.2).

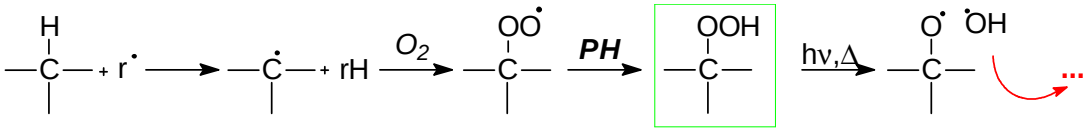


Schéma 3.2 **:** Formation et décomposition des hydroperoxydes.

Plusieurs sites potentiels d'arrachement de $H^{\bullet}$ existent généralement sur la matrice polymère. Comme indiqué en annexe, l'arrachement d'un $H^{\bullet}$ est favorisé sur un carbone tertiaire par rapport à un secondaire car le radical formé est plus stable ; de même, l'arrachement sera d'autant plus facile que le radical formé sera stabilisé par délocalisation.

La réaction d'arrachement de H• est déterminante pour les modifications des propriétés physiques du polymère. En effet, dans le cas d'un carbone tertiaire, la voie principale de décomposition est la fragmentation en β induisant des coupures des chaînes

macromoléculaires alors que dans le cas d'un carbone secondaire, la voie principale d'évolution est une réaction en cage qui conduit à des produits de chaîne (Schéma 3.3).

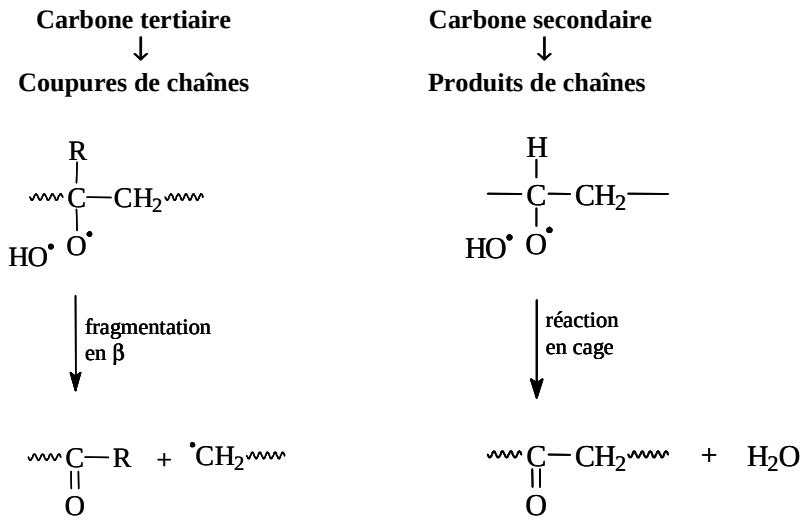


Schéma 3.3. Décomposition des hydroperoxydes formés sur des carbones secondaires et tertiaires.

Dans le cas du PVK, comme indiqué dans le schéma 3.3, l'arrachement de l'atome d'hydrogène se fait préférentiellement sur le carbone tertiaire conduisant à la formation d'hydroperoxydes qui se décomposent en macroradicaux alkoxyle pouvant évoluer suivant différentes voies comme reportés sur le schéma 3.17 de l'étude bibliographique.

Dans le cas du CEM:OMA, l'hydrogène le plus labile peut être considéré comme étant celui porté sur le CH_2 en α du groupe carbazole car le macroradical alors formé est stabilisé par conjugaison (Schéma 3.4).

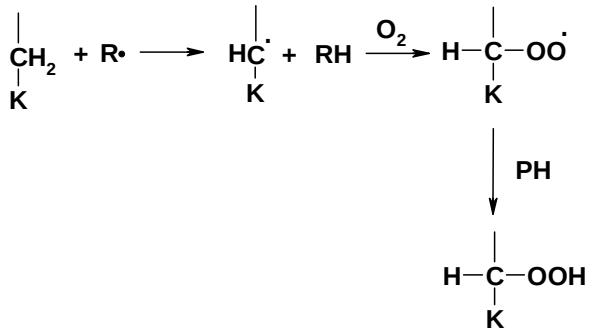


Schéma 3.4 : Voie majoritaire de formation des hydroperoxydes dans le CEM:OMA (PH=polymère; K=groupe carbazole).

Les hydroperoxydes vont se décomposer sous l'influence de la lumière et de la chaleur en macroradicaux alkoxyle qui peuvent évoluer suivant les différentes voies reportées sur le schéma 3.5 ci-dessous.

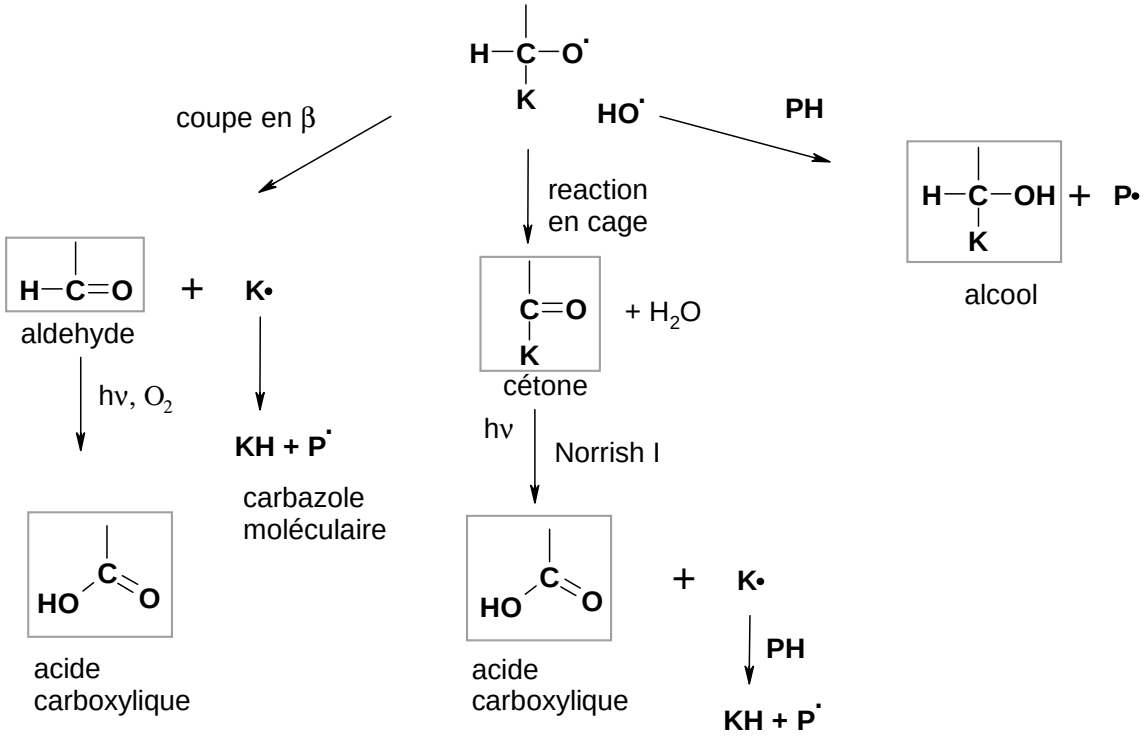


Schéma 3.5. Mécanisme principal d'oxydation photoinduite de la chaîne aliphatique du CEM:OMA.

L'évolution photochimique du macroradical alkoxyle secondaire peut intervenir suivant trois voies :

- La principale voie d'évolution est une réaction en cage qui conduit à la formation de cétone et d'eau.

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène, un groupe alcool est formé.

- Par réaction de coupure de β sont formés un aldéhyde aliphatique et un radical amynile.

Ces photoproduits secondaires sont photo- et thermo-instables : les aldéhydes vont s'oxyder en acides carboxyliques et les cétones, par des réactions de Norrish I, vont conduire à la formation d'acides carboxyliques. Quant aux radicaux amyniles, ils vont amorcer de nouvelles réactions d'oxydation en arrachant un atome d'hydrogène au polymère

Il est a noté que les radicaux CH_2• issus de la coupure directe de la liaison N-C peuvent aussi s'oxyder, conduisant à la formation d'acides selon le schéma suivant :

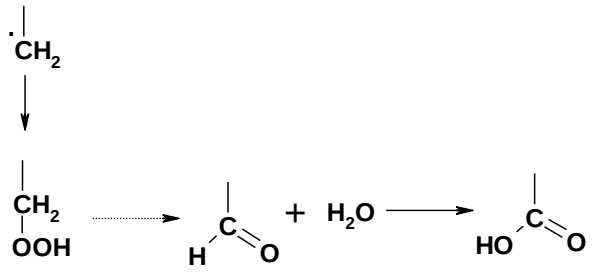


Schéma 3.6 : Mécanisme d'oxydation des radicaux $CH_2^{\bullet}$.

Bien évidemment, comme reporté dans le cas du PVK, l'oxydation directe des noyaux carbazoliques peut aussi intervenir dans les cas de CEM:OMA (Schéma 3.18 de l'étude bibliographique).

4. Evolution photochimique des films carbazoliques dopés avec du iodoforme

Rappelons que pour enregistrer des hologrammes dans des polymères carbazoliques, on utilise l'iodoforme comme photosensibilisateur[30]. Des études préliminaires effectuées au LPMM ont en effet permis de montrer que la présence d'iodoforme augmente considérablement la formation de radicaux sous irradiation.[115] Comme la première étape de l'enregistrement est la réaction photochimique provoquée dans le matériau photosensible par l'absorption des photons, nous avons irradié PVK et CEM:OMA en présence d'iodoforme, avec un ratio (en masse) polymère:iodoforme de 10:1. Les irradiations ont été effectuées en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C, à l'air ambiant.

Remarque : pour la suite de ce rapport, le PVK avec iodoforme sera appelé PVKI et le CEM:OMA avec du iodoforme CEM:OMAI.

4.1. Comparaison spectrale des polymères dopés et non dopés avant irradiation

L'effet de la présence de l'iodoforme dans les polymères carbazolique se traduit par des modifications spectrales. Cette différence a été observée dans les spectres IR et UV-Visible avant irradiation. Nous avons comparé les spectres des substrats avec et sans iodoforme (films) à celui du iodoforme (pastille KBr).

Dans le domaine IR, pour PVK (Figure 4.1), nous remarquons notamment deux bandes bien spécifiques du iodoforme à 1070 et 577 cm^{-1}, qui sont caractéristiques des vibrations C–I.[63,70,113] Par contre, dans le cas du copolymère la bande à 1070 cm^{-1} est masquée par une vibration du matériau. Nous avons donc choisi de caractériser l'évolution de l'iodoforme en suivant l'absorption à 577 cm^{-1}.

En comparant les spectres UV des films sans et avec iodoforme (Figure 4.1), nous observons que l'absorbance est beaucoup plus élevée entre 300 et 500 nm dans le second cas.

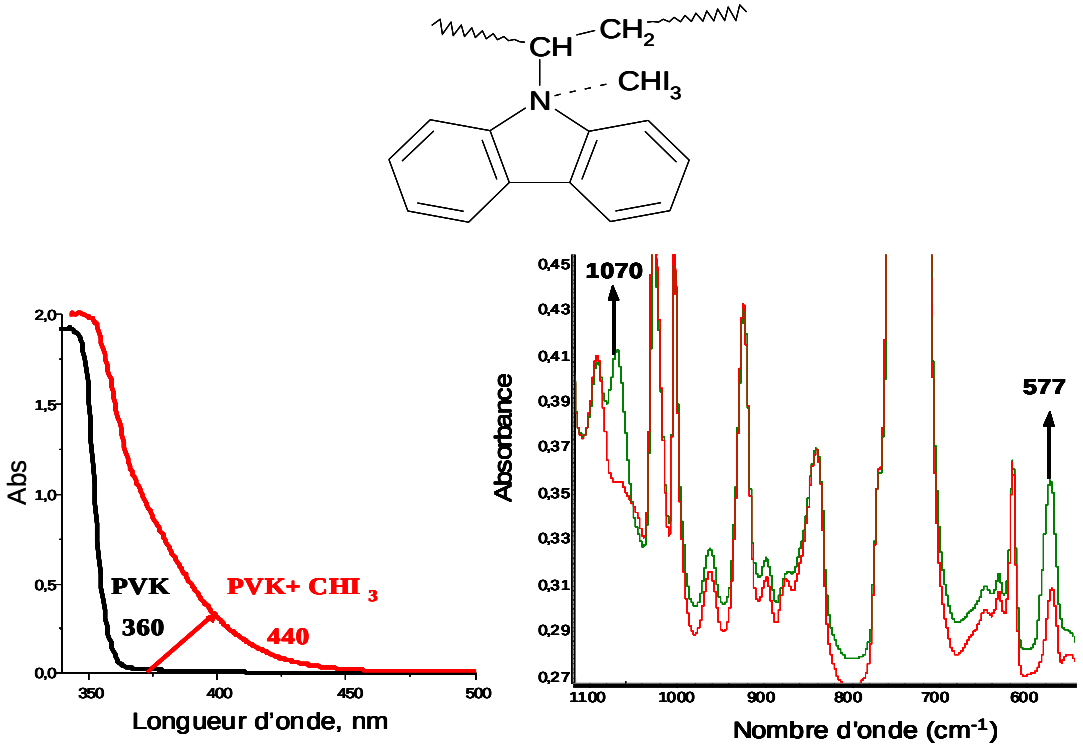


Figure 4.1. Spectres UV-Visible (gauche) et IR (droite) de films de PVK avec et sans iodoforme.

En effet, les films de PVK et CEM:OMA non dopés absorbent la lumière jusqu'à 360 nm environ, l'absorbance étant due à la présence des structures carbazoliques. En présence de iodoforme, la formation du complexe à transfert de charge déplace l'absorption vers le domaine visible : CEM:OMA et PVK dopés absorbent jusqu'à 440 nm,[70] ce qui devrait convenir pour un enregistrement d'hologrammes en utilisant un laser bleu émettant à 405 nm.

4.2. Suivi de la réticulation

L'évolution de la fraction insoluble et du Mw du PVKI et du CEM:OMAI a été déterminée en fonction de la durée d'irradiation et les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4.2.

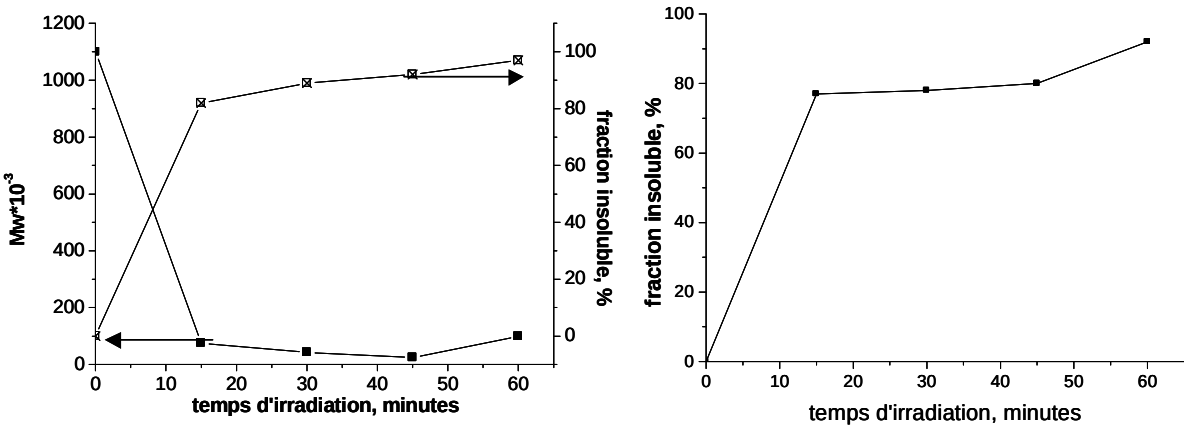


Figure 4.2. Evolution de la fraction insoluble et du Mw du PVKI (à gauche) et évolution de la fraction insoluble de CEM:OMAI (à droite) en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24.

L'analyse des courbes indique que la réticulation des substrats est beaucoup plus rapide lorsqu'ils sont irradiés en présence de l'iodoforme que lorsqu'ils sont irradiés seuls: la valeur de la fraction insoluble est d'environ 80 % après 15 min d'irradiation et en 1 heure environ on a atteint 90% d'insolubilité, alors qu'il fallait 5h pour PVK et 70h pour CEM:OMA pour atteindre ce résultat en absence d'iodoforme.

Nous pouvons donc en conclure que l'iodoforme prend une part importante dans la réaction de réticulation. Le mécanisme de réticulation qui a été proposé pour le PVKI en solution[27] peut servir de base de travail pour l'élucidation du mécanisme photochimique intervenant dans les films. Dans ce mécanisme, la réaction de réticulation intervient entre les groupes carbazole qui se lient les uns aux autres par liaisons covalentes, alors qu'en absence de iodoforme, la réticulation fait intervenir la formation de liaisons covalentes entre les chaînes principales après élimination des groupes carbazole.[1]

Dans un travail précédent[116] des expériences de thermoporosimétrie avaient été effectuées. La thermoporosimétrie permet de déterminer la taille des pores dans les réseaux 3D. Dans le cas de cette étude, seules deux expériences avaient été effectuées : le PVK et le PVKI irradiés 350h. On peut voir sur la figure 4.3 que, si la taille des pores et la distribution sont très resserrées autour de 30 angströms dans le cas du PVK, elles sont par contre beaucoup plus larges dans le cas du PVKI.

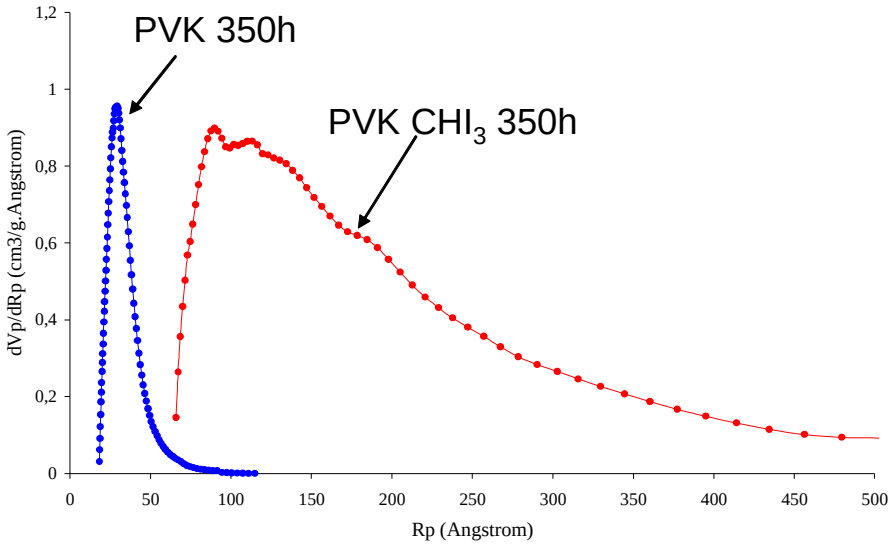


Figure 4.3. Distribution de la taille des pores dans le PVK et le PVKI après 350h d'irradiation.

Cela montre que le mécanisme de réticulation lié au photovieillissement est différent de celui qui résulte de la photostructuration en présence d'iodoforme. A l'échelle mésoscopique, le réseau formé sous irradiation est moins dense dans le cas des polymères

dopés. Il serait intéressant de réaliser des expériences complémentaires pour les trois substrats, notamment pour des durées d'irradiation beaucoup plus courtes.

4.3. Evolution des spectres de fluorescence

L'ensemble des évolutions des spectres d'émission de fluorescence de PVKI et de CEM:OMAI (λ_{exc} = 340 nm) est reporté sur les figures 4.4 à 4.6. On remarque tout d'abord sur la figure 4.4 que l'allure initiale du spectre d'émission de PVKI est modifiée par rapport à PVK seul (figure 3.5). En présence de iodoforme, on observe, en plus de la fluorescence d'excimère, une fluorescence de type exciplexe (cette dernière n'était pas observée en absence d'iodoforme). Par contre, CHI_3 n'entraîne pas de modification du spectre de fluorescence de CEM:OMAI : on observe une fluorescence de type exciplexe. Sur la figure 4.5, on constate que la disparition de la fluorescence est plus rapide dans le cas du CEM:OMAI que dans le cas du PVKI.

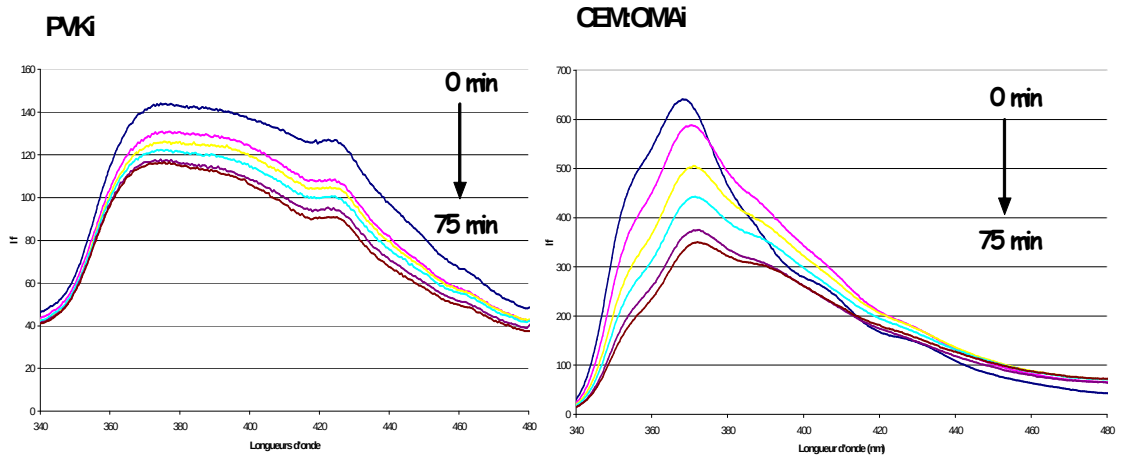


Figure 4.4. Evolution des spectres de fluorescence du PVKI et du CEM:OMAI au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C.
(λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm).

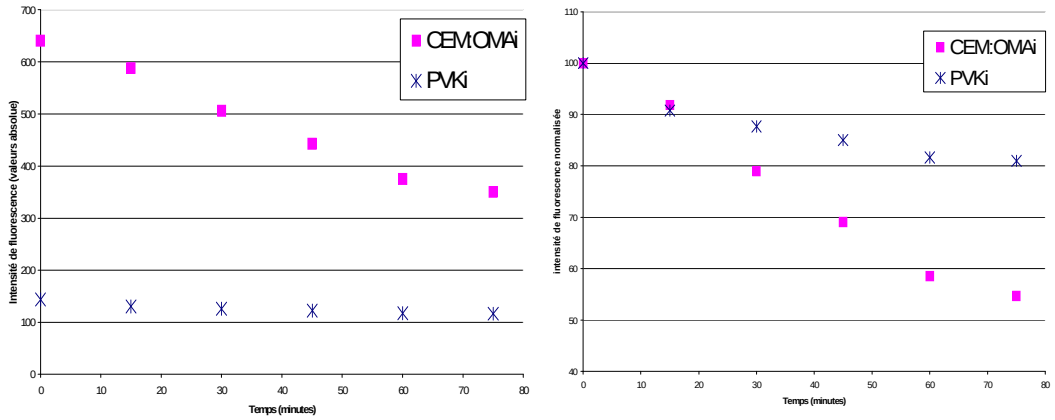


Figure 4.5. Evolution de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm).

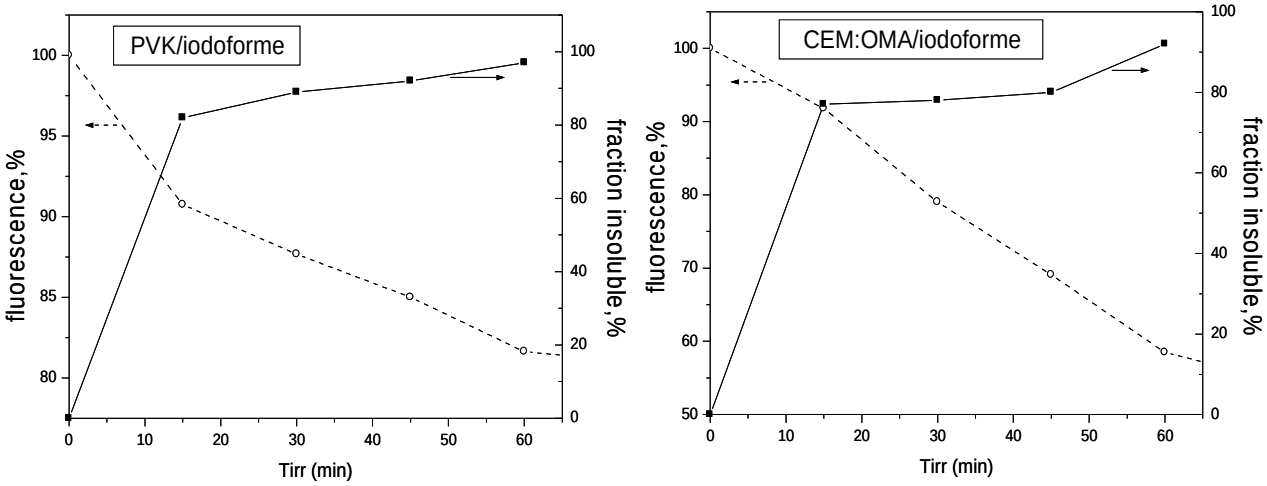


Figure 4.6. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm).

Nous avons aussi comparé l'évolution de la fluorescence avec l'augmentation de la fraction insoluble sur la figure 4.6 : comme précédemment observé (Figure 4.7), les deux phénomènes sont concomitants.

Nous avons regroupé sur la figure 4.7 l'évolution de la fluorescence en fonction du temps de photooxydation en SEPAP 12.24 à 60°C pour les quatre substrats. Contrairement aux mesures de fractions insolubles, la présence d'iodoforme ne se traduit pas par une augmentation de la vitesse de disparition de la fluorescence. L'interprétation la plus probable de ces deux résultats apparemment contradictoires et que la même quantité de lumière n'est pas absorbée par les groupes carbazoliques dans les deux expériences. En effet, dans le cas des polymères dopés, la lumière est absorbée à la fois par le groupe carbazolique et par le CTC. De plus comme les échantillons dopés et non dopés n'ont pas été irradiés en même temps dans la même enceinte, il suffit que l'une ait eu un défaut de calibration pour que la comparaison ne soit plus possible.

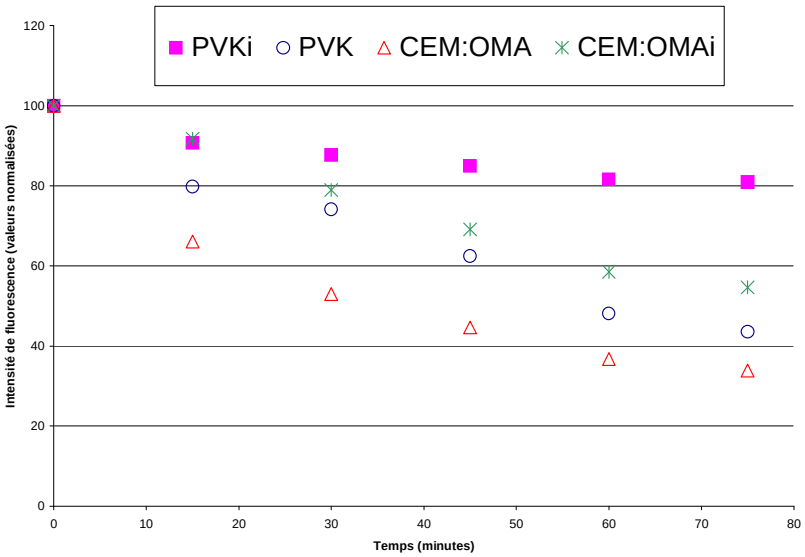


Figure 4.7. Evolution de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C pour les 4 substrats.

4.4. Suivi par spectroscopie infrarouge

4.4.1. Analyse des spectres IR du iodoforme

Avant d'analyser l'évolution des polymères carbazoliques en présence d'iodoforme, nous avons étudié le comportement photochimique de l'iodoforme. Connaissant le comportement de chaque composé pris séparément, nous pourrons ensuite mieux comprendre les phénomènes qui interviennent dans le mélange. Cette étude a été réalisée en irradiant une pastille de iodoforme dilué dans du KBr.

Sur la figure 4.8, qui représente le spectre de l'iodoforme seul irradié durant 250 h, nous observons la formation de bandes à 1637, 1559, 1469, 1383 et 1248 cm^{-1}. La bande à 1637 cm^{-1} pourrait correspondre à de l'eau adsorbée dans la pastille KBr. Pour les autres bandes, il s'agit de composés di- ou mono-iodé probablement oxydés.

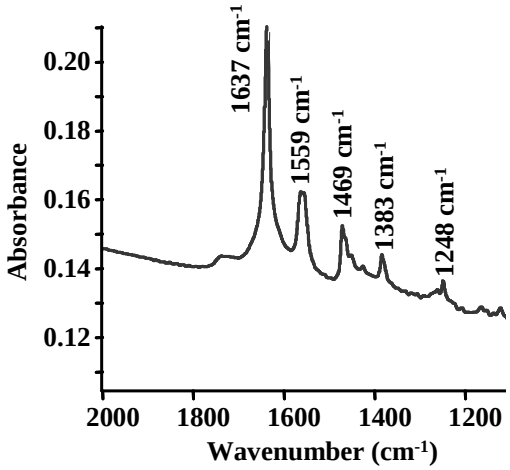


Figure 4.8. Bandes formées lors de l'irradiation de l'iodoforme durant 250h (après soustraction du spectre initial).

Le iodoforme utilisé lors de ce travail est un composé moléculaire connu pour ses propriétés d'électro-accepteur.[28] Des études consacrées à la photostabilité du iodoforme reportent que l'iodoforme, sous irradiation, forme deux bandes d'absorption dans le domaine UV visible centrées à 400 nm (intense) et 610 nm (faible). Ces absorptions sont attribués aux espèces radicalaires formées sous irradiation laser : $I^{\bullet}$ à 400 nm et $CHI_2^{\bullet}$ à 610 nm.[57-58] Dans le cas de polymères ces absorptions peuvent être déplacées.

4.4.2. Analyse des spectres IR des copolymères carbazoliques

En analysant soigneusement les spectres et en comparant aux expériences précédentes, il a été possible d'attribuer non seulement les différentes bandes d'absorption initiales, mais également les bandes qui apparaissent. Certains produits formés présentent des bandes d'absorption spécifiques à l'iodoforme, au PVK et PVKI en présence ou non d'oxygène. Les résultats sont reportés sur la figure 4.9.

Etant donné le très grand nombre de bandes d'absorption initiales ou qui se forment au cours de l'irradiation, l'interprétation des spectres est relativement complexe. La soustraction du spectre initial aux spectres des films photooxydés permet de mieux visualiser les phénomènes.

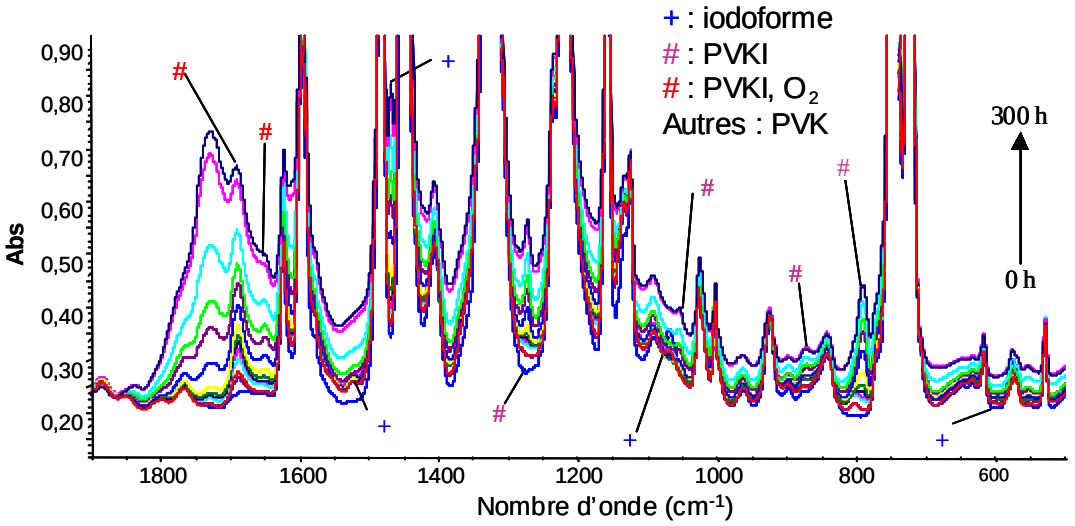


Figure 4.9. Evolution du spectre IR du PVKI sous irradiation (spectre global). Les bandes propres aux différents substrats irradiés (PVK, PVKI et iodoforme) ont été indexées.

Dans la zone des produits carbonylés, les évolutions figure 4.10 montrent que la présence de l'iodoforme génère une bande d'absorption supplémentaire située à 1690 cm^{-1}. Il ne s'agit pas d'un photoproduit de dégradation de CHI_3, par conséquent, cette absorption peut être attribuée à un produit issu de la réactivité de l'iodoforme avec les groupements carbazole.

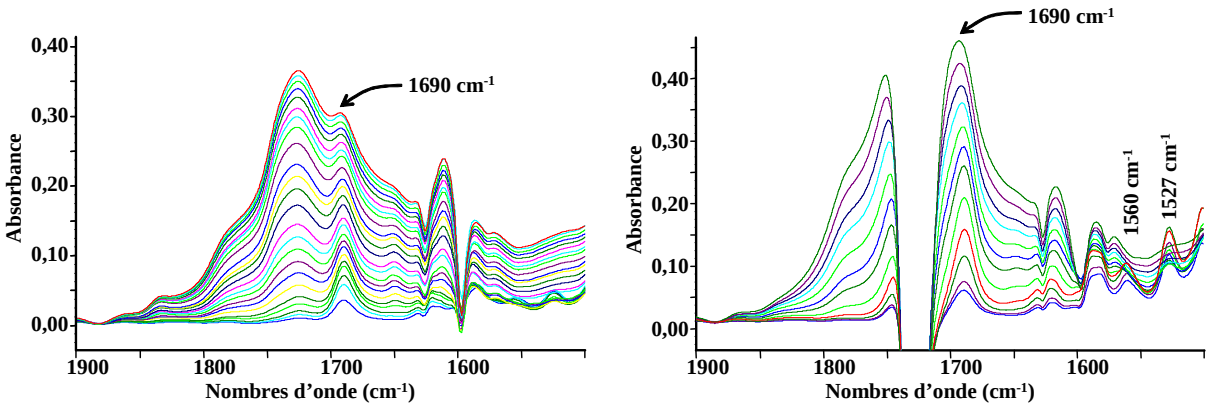


Figure 4.10. Evolution du spectre IR du PVKI (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial).

Nous pouvons constater que dans le cas de PVK et PVKI (Figure 4.11), entre 1600 et 1350 cm^{-1}, le principal phénomène observé correspond à la disparition des bandes à 1483 et 1452 cm^{-1}, attribuables aux vibrations CH des cycles aromatiques. La présence de l'iodoforme dans PVKI entraîne la formation d'une bande supplémentaire localisée à 1469 cm^{-1}. Cette bande peut être attribuée à ces mêmes vibrations CH aromatiques, le nombre d'onde d'absorption ayant été modifié par les changements de substitution qui sont intervenus sur les carbones voisins suite à la réactivité de ceux-ci avec CHI_3. Cependant l'absorption à 1469 cm^{-1} pourrait aussi être attribuée à un produit de dégradation de l'iodoforme.

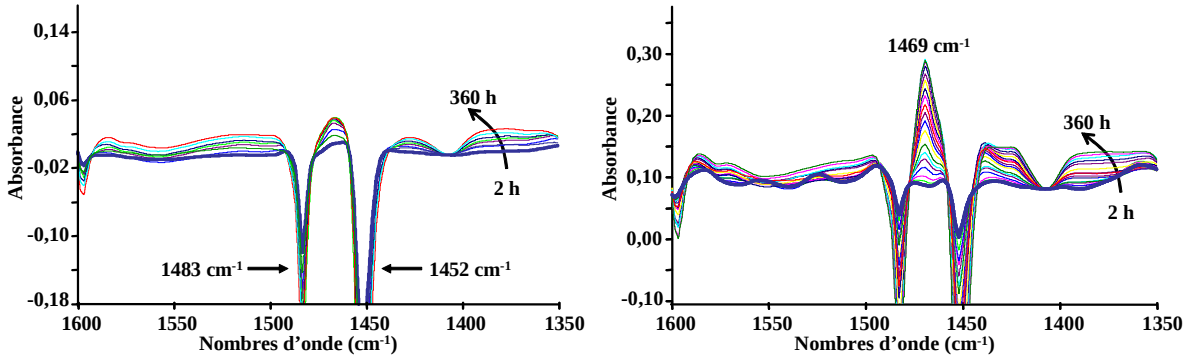


Figure 4.11. Evolution du spectre IR du PVK (gauche) et du PVKI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial).

Dans le cas de CEM:OMA, comme dans PVK, la disparition des bandes à 1485 et 1460 cm^{-1}, attribuables aux vibrations CH des cycles aromatiques, est observée. Avec CEM:OMAI (Figure 4.12), en plus de l'évolution sur le cycle aromatique, nous constatons que certains produits se forment puis disparaissent. Les produits instables sont formés lors des 3 premières heures d'exposition à la lumière et présentent des bandes d'absorption à 1560, 1527, 1379 cm^{-1}, 1137, 918 et 517 cm^{-1}. Ils disparaissent ensuite au bout de 80 h d'irradiation

environ. Puisque ces produits n'existent ni avec PVK ni avec CEM:OMA, on peut en conclure que leur formation met en jeu le iodoforme et qu'ils sont photochimiquement instables. Kolninov *et al.*[27] ont suggéré que l'irradiation pouvait provoquer la formation de composés insaturés.

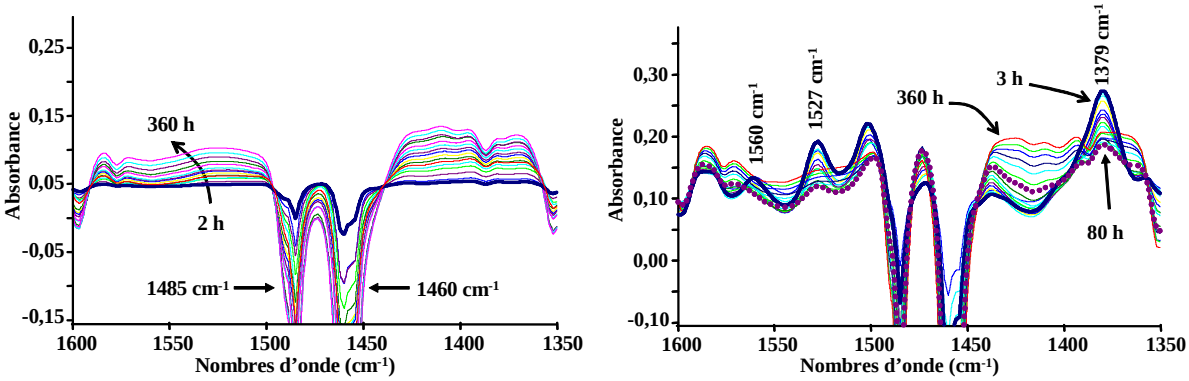


Figure 4.12. Evolution du spectre IR du CEM:OMA (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial).

4.4.3. Identification du produit absorbant à 1690 cm^{-1}

Pour identifier la nature du produit absorbant à 1690 cm^{-1}, différentes expériences ont été effectuées. Nous avons constaté que la bande à 1690 cm^{-1} ne se développe pas si l'irradiation est effectuée en absence d'oxygène : sa formation nécessite donc la présence d'oxygène. D'après son nombre d'onde d'absorption, ce photoproduit d'oxydation pourrait correspondre à un acide carboxylique ou à une cétone, l'un et l'autre insaturé.

Un traitement SF_4, qui transforme un acide carboxylique en fluorure d'acide (fréquence IR dans le domaine 1810-1840 cm^{-1}) n'a pas d'effet sur la bande à 1690 cm^{-1}. Un traitement NH_3, qui transforme un acide carboxylique en carboxylate (fréquence IR vers 1570 cm^{-1}) n'a pas d'effet sur la bande à 1690 cm^{-1}. Par conséquent, il ne peut s'agir d'un acide carboxylique.

On peut donc en conclure que ce produit est de type quinone. Compte tenu du mécanisme de photostructuration qui a été proposé,[27] nous pouvons proposer le mécanisme reporté sur le schéma 4.1.

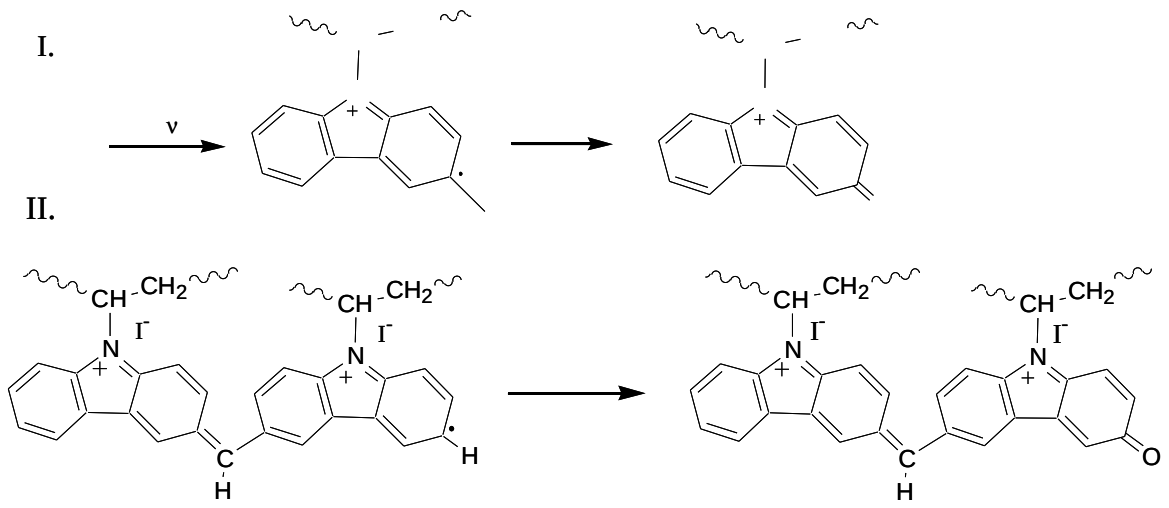


Schéma 4.1 : Mécanisme proposé pour la formation du produit absorbant à 1690 cm^{-1}.

4.4.4. Suivi cinétique

Les bandes propres à l'iodoforme à 577 et 1070 cm^{-1} disparaissent au cours de l'irradiation (Figure 4.13).

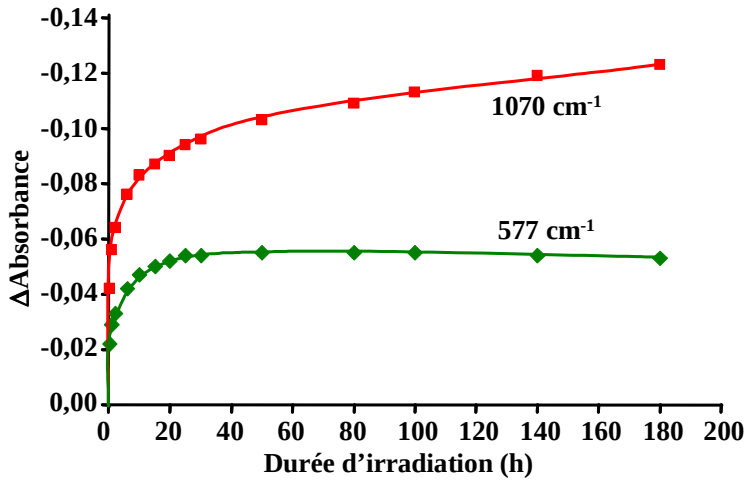


Figure 4.13. Décroissance des bandes de l'iodoforme dans CEM:OMAI lors de sa photooxydation.

L'analyse à 577 nm montre que le minimum est atteint après 15-20h d'irradiation, ce qui correspond à une disparition de 100%. Pour la bande à 1070 cm^{-1}, aucun minimum n'est obtenu, CEM:OMA possède une bande d'absorption proche de 1070 cm^{-1} qui diminue également. Nous choisirons donc de suivre la disparition de l'iodoforme à 577 cm^{-1}.

Une des seules bandes d'absorption correspondantes à un produit stable et spécifique du mélange avec l'iodoforme que nous avons pu observer, est celle à 1690 cm^{-1}. Pour le suivi cinétique, c'est donc l'intensité de la bande à 1690 cm^{-1} que nous prendrons comme produit « clé » des substrats irradiés en présence d'iodoforme. Sur les figures 4.14 et 4.15, nous avons

reporté l'augmentation de l'absorbance à 1690 cm^{-1} et la disparition de celle à 577 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour le PVKI et le CEM:OMAI.

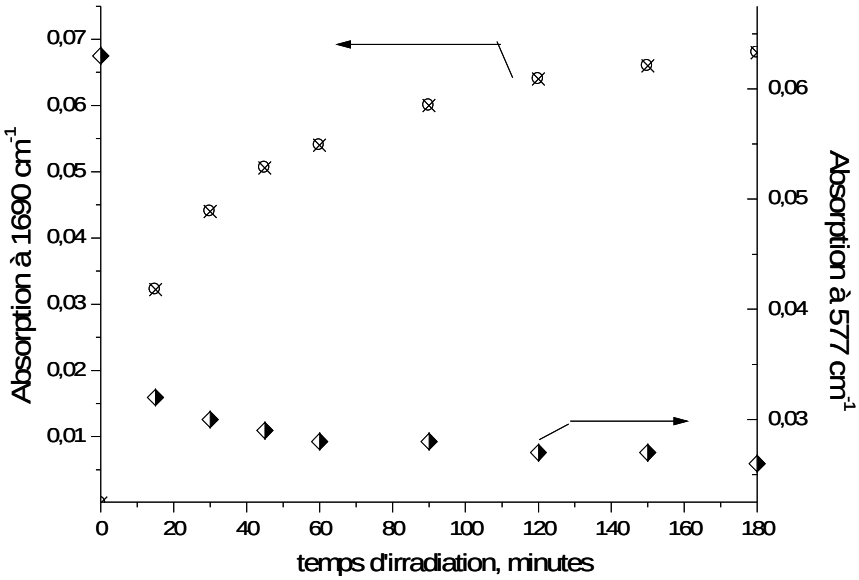


Figure 4.14. Variation de l'absorbance à 1690 cm^{-1} et à 577 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour le PVKI.

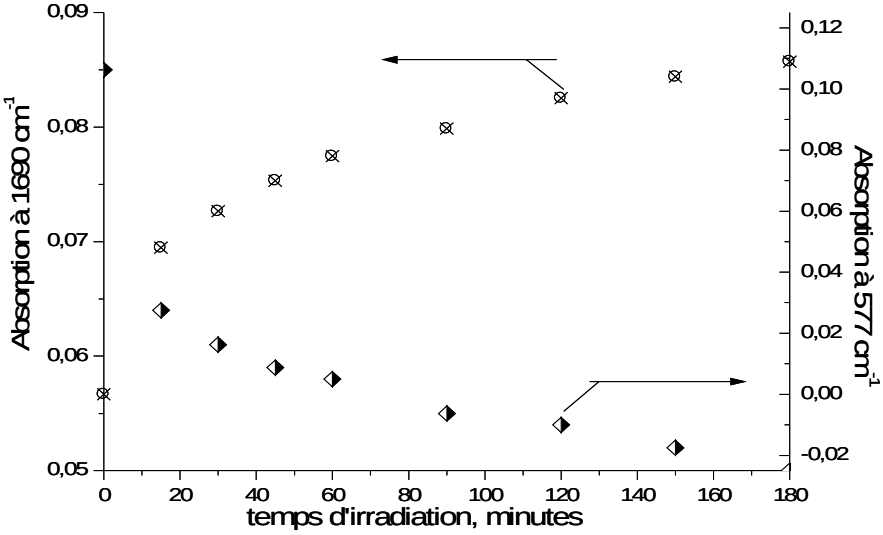


Figure 4.15. Variation de l'absorbance à 1690 cm^{-1} et à 577 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour le CEM:OMAI.

Nous pouvons vérifier sur ces figures que la disparition de l'iodoforme est bien concomitante avec la formation du produit à 1690 cm^{-1}. Il est à noter également que le produit à 1690 cm^{-1} se forme en plus grandes proportions dans CEM:OMAI.

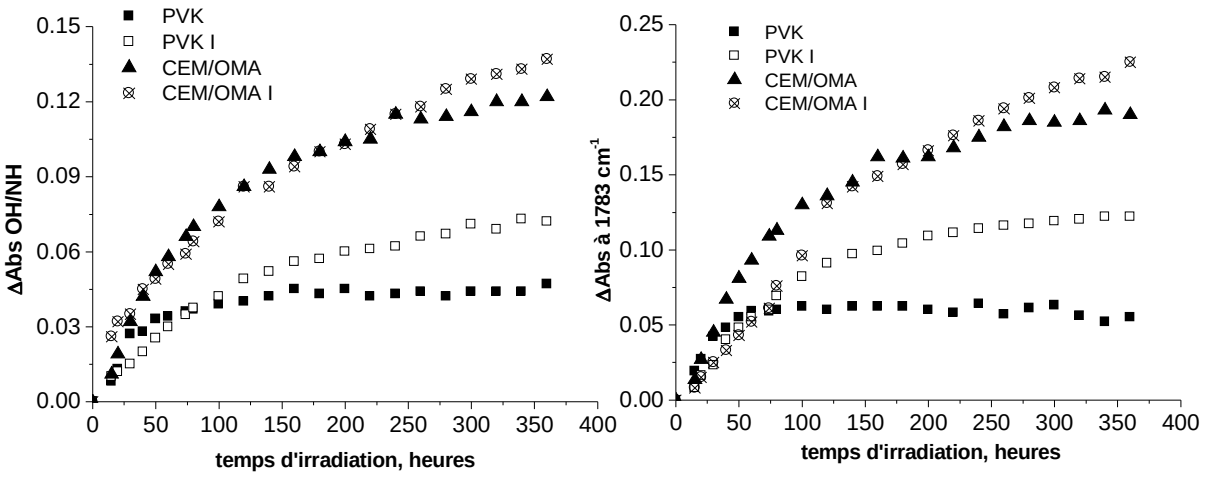


Figure 4.16. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH (à gauche) et à 1783 cm^{-1} (à droite) en fonction de la durée d'irradiation pour : PVK, CEM:OMA, PVKI et CEM:OMAI.

Pour ce qui concerne le suivi de l'oxydation de la matrice polymère, nous avons comparé l'augmentation de l'absorbance dans le domaine des vibrations carbonyle et des vibrations OH/NH en fonction de la durée d'irradiation pour tous les substrats : PVK, CEM:OMA, PVKI et CEM:OMAI. Ces évolutions traduisent le vieillissement photochimique des substrats, qu'il y ait ou non de l'iodoforme (Figure 4.16). Nous constatons qu'après environ 100 h d'irradiation, le PVK dopé contient une plus grande quantité de photoproduits d'oxydation que lorsqu'il est irradié seul. Cet effet est nettement moins important dans le cas de CEM:OMA

Pour des durées d'irradiation plus courtes (50h), PVKI a une concentration en produits d'oxydation légèrement supérieure à celle de PVK (tableaux 4.1 et 4.2). Pour le copolymère, on a des résultats différents suivant que l'on prenne en compte les CO (1783 cm^{-1}) ou les OH/NH. Il semble indispensable de reproduire ces expériences pour obtenir l'incertitude de la mesure.

Tableau 4.1. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH durant les 50 premières heures d'irradiation.

Temps d'irradiation, (heures)	**PVK**	**PVK I**	**CEM:OMA**	**CEM:OMAI**
15	0,008	0,010	0,011	0,026
20	0,013	0,012	0,019	0,032
30	0,027	0,015	0,032	0,035
40	0,028	0,020	0,042	0,045
50	0,033	0,025	0,052	0,049

Tableau 4.2. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} durant les 50 premières heures d'irradiation.

Temps d'irradiation, (heures)	PVK	PVK I	CEM:OMA	CEM:OMAI
15	0,019	0,008	0,0135	0,008
20	0,027	0,016	0,027	0,015
30	0,042	0,023	0,045	0,025
40	0,048	0,04	0,067	0,033
50	0,055	0,048	0,081	0,043

Le rôle de l'iodoforme étant de provoquer la réticulation de la matrice polymère, il est intéressant de suivre l'évolution de la bande C-N caractéristique de la réticulation intrinsèque du PVK en absence d'iodoforme afin de voir si les deux phénomènes coexistent. Les cinétiques correspondantes sont reportées sur la figure 4.17. Nous constatons qu'en présence de l'iodoforme, la rupture de la liaison C-N intervient également, elle est même amplifiée, surtout dans le cas de PVK.

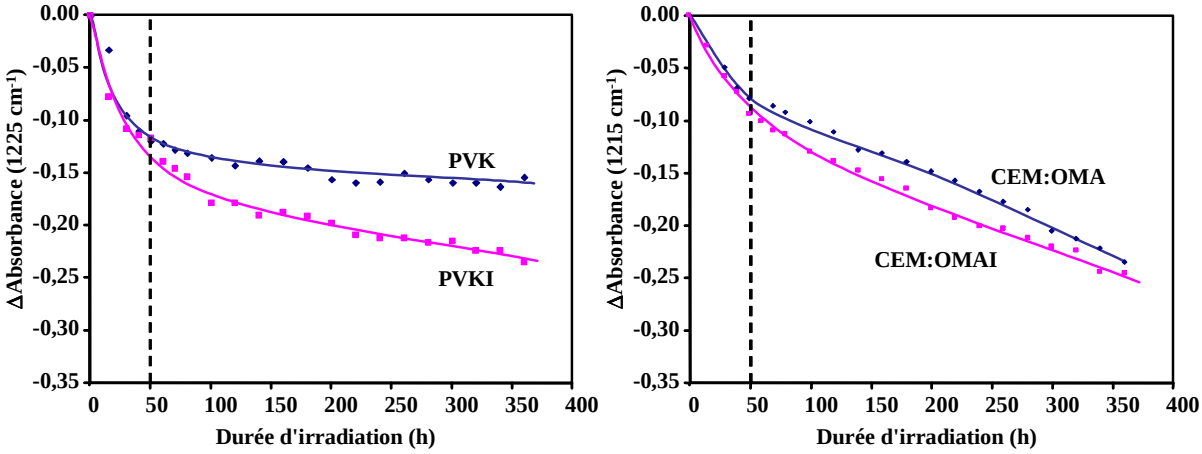


Figure 4.17. Coupure de la liaison C–N pour PVK à 1225 cm^{-1} (à gauche) et pour CEM:OMA à 1215 cm^{-1} (à droite) en fonction de la durée d'irradiation.

De l'analyse des spectres et de ces courbes, il est possible de dire que la modification de la structure chimique des substrats dopés se déroule en deux périodes :

- Pendant la première période (50 h d'irradiation environ), la photochimie des matériaux dopés met en jeu la réactivité du iodoforme dont on observe la disparition totale des bandes d'absorption. Durant cette période, et dans le cas particulier de CEM:OMAI, des composés instables se forme au cours des trois premières heures pour disparaître ensuite. La présence du iodoforme et la formation du complexe à transfert de charge n'empêchant pas l'absorption directe de la lumière par les groupes carbazoliques, la photochimie directe du groupe carbazole est aussi mise en jeu, provoquant la coupure de la liaison C-N.

- Au-delà de 50 h d'irradiation, le vieillissement photochimique des substrats dopés est sensiblement plus important que celui des mêmes substrats non-dopés. Que le polymère soit dopé ou non, les mêmes photoproduits de dégradation sont formés et la matrice CEM:OMA s'oxyde plus que la matrice PVK.

Nous avons dit précédemment que l'irradiation des polymères dopés provoque la formation de photoproduits instables sous irradiation. Nous avons choisi de suivre l'évolution de la bande à 1525 cm^{-1}, comme représentative de ces évolutions. L'évolution reportée sur la figure 4.18 montre que la concentration de ces produits atteint une valeur maximale après 45 min d'irradiation, et que cette valeur est environ trois plus importante dans le cas de CEM:OMAI que dans le cas de PVKI. Une décroissance rapide est ensuite observée pour des durées d'irradiation plus importantes.

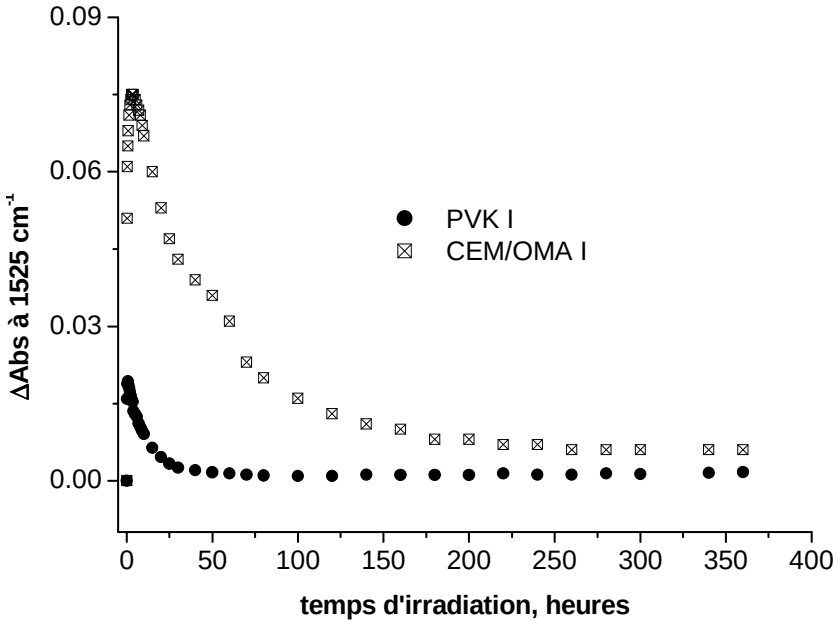


Figure 4.18. Evolution de la bande à 1525 cm^{-1} dans les films de PVKI (15µm) et de CEM:OMAI (35µm) irradiés en enceinte SEPAP 12.24.

Nous avons reporté l'évolution sur la figure 4.19, d'une autre bande d'absorption correspondant au contraire à un photoproduit stable sous irradiation. Il s'agit de la bande à 808 cm^{-1}. Cette bande d'absorption présente des similitudes avec celle à 1690 cm^{-1}. Ces deux bandes pourraient correspondre au même produit.

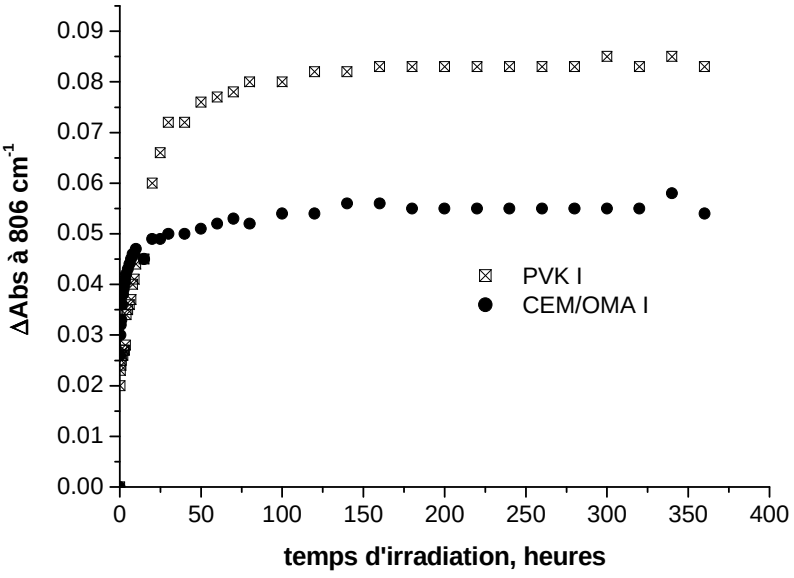


Figure 4.19. Evolution de l'absorbance de la bande à 806 cm^{-1} dans les films de PVKI (15 µm) et de CEM:OMAI (35 µm) irradiés en enceinte SEPAP 12.24.

4.5. Analyse UV visible

L'effet de la présence de l'iodoforme dans les films carbazoliques comme il a été décrit précédemment, modifie le spectre d'absorption UV-Visible. Les films initiaux sont de couleur jaune et absorbent la lumière à 440 nm. Cette absorption est attribuée à la formation du complexe à transfert de charge. Dans le domaine UV-Visible, l'irradiation des films dopés provoque la formation dès le début de l'irradiation d'une bande d'absorption centrée vers 650 nm (Figure 4.20) entraînant l'apparition d'une couleur bleu-vert. Rappelons que les épaisseurs de 15 et 35 µm pour PVK et CEM:OMA respectivement, avaient été choisies dans le cas des films non dopés pour que les deux substrats aient la même quantité de groupes chromophores carbazole. Cependant, pour CEM:OMAI, l'augmentation de l'absorbance d'un échantillon de 35 µm est tellement importante qu'elle atteint la saturation. Nous avons donc irradié des échantillons d'une même épaisseur de 15 µm. Il y a alors moins de carbazole dans CEM:OMAI.

Les bandes d'absorption à 642 nm et 662 nm sont attribuées à des produits de photostructuration que nous appellerons P_P dans PVKI et P_C dans CEM:OMAI. Les structures chimiques de P_P et P_C sont vraisemblablement voisines, voire même identiques. P_P et P_C peuvent donc correspondre à deux produits distincts ou au même produit (que l'on appellera alors P_{PC}). P_P et P_C ou P_{PC} correspondent à une structure très conjuguée où il est fort probable que le groupe carbazole intervienne. Il est à noter cependant, que pour une même quantité de groupe carbazole au départ, P_C se forme en quantité bien plus importante dans CEM:OMAI.

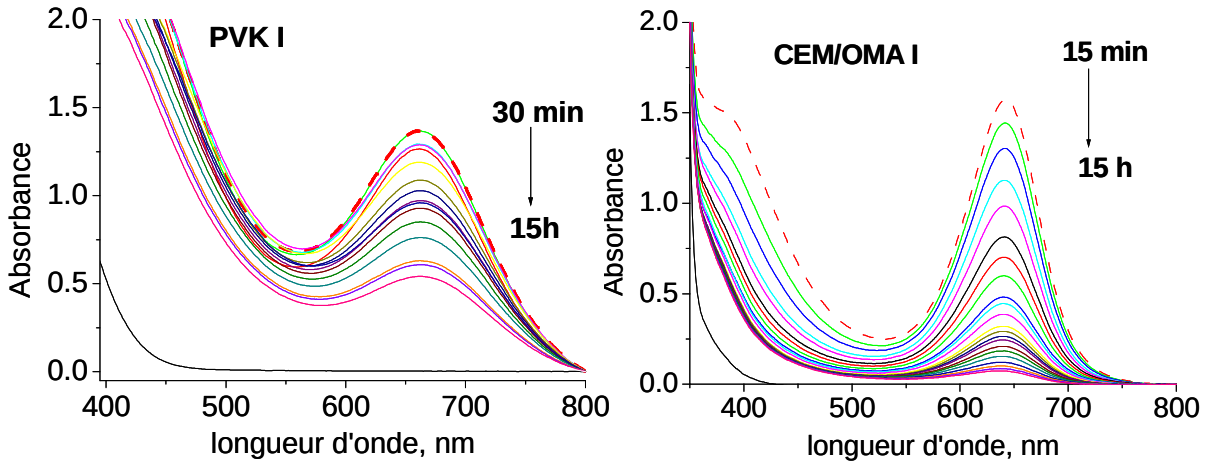


Figure 4.20. Evolution des spectres UV-vis du PVKI (15 µm) et du CEM:OMAI (15 µm) irradiés en enceinte SEPAP 12.24.

S'il s'agit du même produit P_{PC}, la différence de 20 nm entre les deux absorptions pourrait être attribuée à un effet de la matrice polymère. La principale différence entre PVKI et CEM:OMAI, si on les considère comme des « solvants » de P_{PC}, réside dans le fait que PVKI est apolaire alors que CEM:OMAI est polaire (fonctions ester). La transition électronique correspondant à P_{PC} met en jeu moins d'énergie dans PVKI que dans CEM:OMAI, ce qui suppose une stabilisation de P_{PC} par la matrice PVKI ; il est donc vraisemblable que P_{PC} soit apolaire.

Afin de pouvoir comparer les cinétiques de formation de P_P et P_C, nous supposerons dans la suite de ce travail, que les bandes d'absorption correspondant à ces (éventuels) deux produits présentent des coefficients d'absorption voisins. Nous constatons figure 4.21, que l'augmentation puis la diminution de l'absorbance vers 642 et 662 nm sont plus rapides dans le cas de CEM:OMAI que dans le cas de PVKI.

Notons qu'il n'a pas été possible de faire une corrélation directe des bandes à 642 et 662 nm avec l'évolution des photoproduits instables mesurée par exemple à 1525 cm^{-1} (Figure 4.18) car la bande visible évolue rapidement dans le temps et que l'enregistrement des spectres IR nécessite un temps important de déshydratation dans le faisceau.

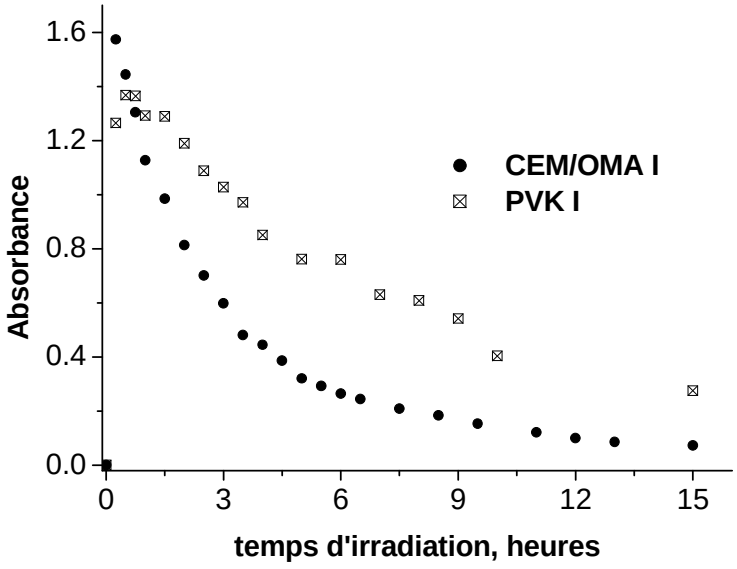


Figure 4.21. Evolution de l'absorbance à 662-642 nm en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24 pour PVKI et CEM:OMAI (films de 15µm).

4.6. Analyse quantitative RPE

Nous avons étudié le comportement sous irradiation de la poudre de polymères carbazoliques sensibilisés avec iodoforme. Nous avons reporté sur les figures 4.22 et 4.23 les nombres de spin en fonction du temps (180 min « *on* » et 180 min « *off* » pour PVKI et CEM:OMAI). Comme dans le cas des polymères non sensibilisés nous avons étudié l'influence de l'oxygène sur l'évolution photochimique des polymères carbazoliques dopés. Globalement, il est possible de dire que la présence de l'iodoforme augmente la concentration en radicaux.

Sur la figure 4.22 sont présentées les cinétiques obtenues avec de la poudre de PVKI irradiée à l'air ambiant et sous argon. Dans ce cas, nous observons la formation rapide des espèces radicalaires pendant les 15 premières minutes d'irradiation et sans influence de l'atmosphère. Ensuite l'évolution est analogue à celle observée dans le cas des systèmes non dopés : plus de radicaux dans le cas d'une irradiation à l'air, disparition d'une fraction des radicaux après la fin de l'irradiation. Après 3h d'irradiation la concentration en radicaux est 3 fois plus importante dans le cas du PVK dopé que dans le PVK non dopé. Après 180 min d'irradiation, la quantité de radicaux disparaissant à la fin de l'irradiation est du même ordre de grandeur que l'irradiation soit faite à l'air ambiant (Δ_1) ou sous argon (Δ_2). Si on arrête l'irradiation à l'air après 30 min, on obtient une valeur $\Delta_{30} \approx \Delta_1 \approx \Delta_2 \approx 2.9$.

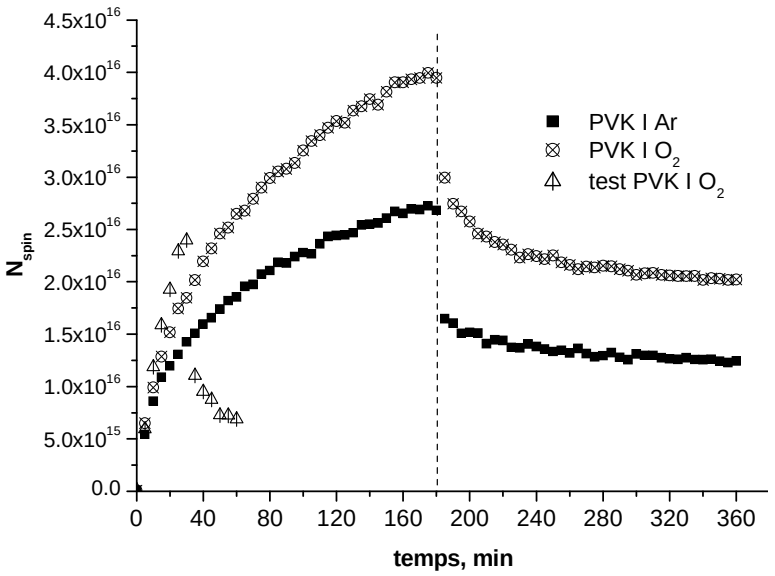


Figure 4.22. Nombres de spins dans la poudre de PVKI en fonction du temps.

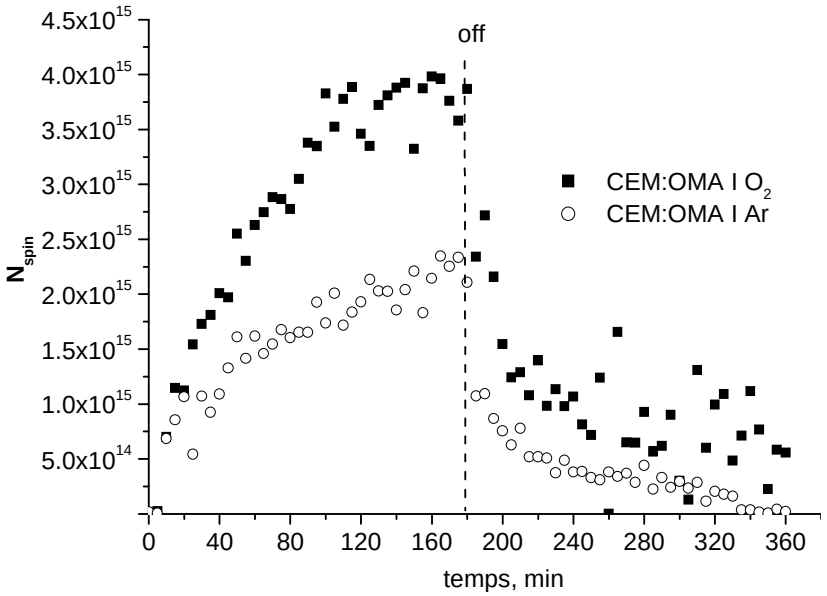


Figure 4.23. Nombres de spins dans la poudre de CEM:OMAI en fonction du temps.

Les résultats obtenus pour le CEM:OMAI sont reportés sur la figure 4.23. L'analyse de cette figure appelle les commentaires suivants :

- Comme observé dans le cas des polymères non dopés, il y a plus de radicaux dans le cas du PVK dopé que dans celui du CEM:OMA dopé.

- Par contre la quantité de radicaux est supérieure dans le CEM:OMA dopé à l'air que sous argon, ce qui n'avait pas été observé dans le cas du CEM:OMA non dopé.

Pour ce qui est de l'influence de l'oxygène, il a été montré que l'irradiation du PVK met en jeu une double photochimie : photochimie directe (photolyse) et photochimie induite, toutes deux faisant intervenir des processus radicalaires. Trouver donc qu'il y a plus de

radicaux dans le cas d'une irradiation des substrats à l'air que sous argon est donc cohérent avec cette observation.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, il faudra d'abord faire les expériences et répondre aux questions qui ont été posées précédemment dans le paragraphe concernant les matériaux non dopés.

4.7. Caractérisation par RPE des radicaux formés

4.7.1. Radicaux formés sous irradiation

Nous avons superposé les spectres RPE des radicaux formés sous irradiation dans le PVK dopé et non dopé (Figure 4.24). La présence de l'iodoforme dans la matrice polymère conduit à une asymétrie du spectre du PVK dopé. Cette différence peut être expliquée par un environnement différent des centres paramagnétiques formés au cours de l'irradiation.

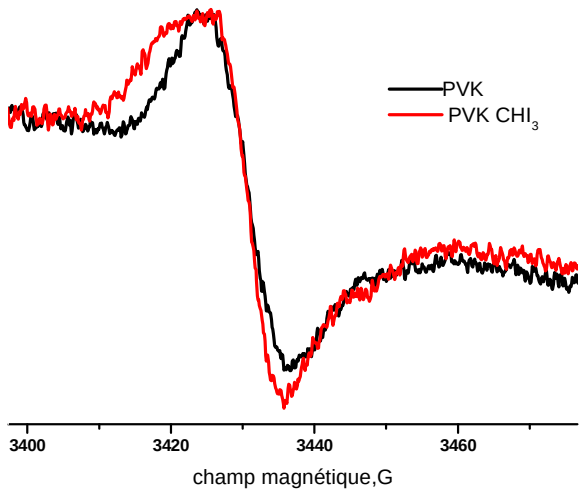


Figure 4.24. Spectres RPE du PVK et PVKI.

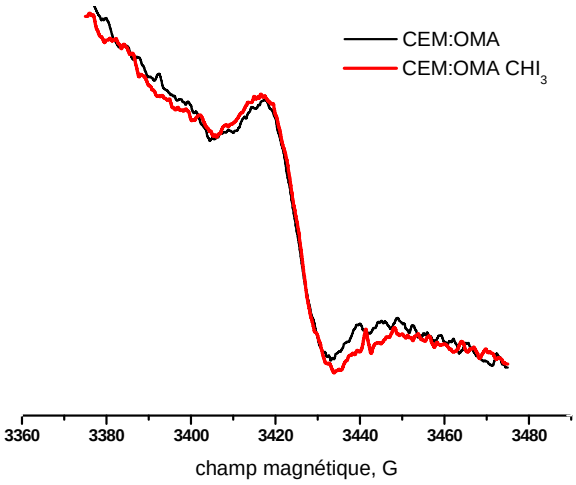


Figure 4.25. Spectres RPE de CEM:OMA et CEM:OMAI.

Par contre, les spectres RPE sont identiques dans le cas des radicaux formés dans le CEM:OMA dopé ou non (Figure 4.25).

Nous aurions souhaité identifier la nature des radicaux formés sous irradiation, en irradiant un mélange polymère/DMPO. Cette technique est couramment utilisée en phase liquide. Or, nous nous sommes rendu compte que le signal du DMPO irradié seul évolue sous exposition, même en interposant un filtre à 340 nm. Nous avons donc dû limiter cette investigation aux radicaux stables après la fin de l'irradiation, ainsi que cela est décrit dans le paragraphe suivant.

4.7.2. Radicaux stables après la fin de l'irradiation

Comme nous ne pouvons pas caractériser les radicaux formés pendant l'irradiation, nous avons essayé de caractériser les radicaux qui sont stables après la fin d'irradiation. Ceci n'a pu être fait que pour le PVK puisque, comme nous l'avons montré, cette quantité est très faible voire nulle dans le cas de CEM:OMA irradié dans les mêmes conditions.

A de la poudre de PVK irradié est ajouté une goutte du DMPO. Les spectres accumulés sont présentés sur la figure 4.26. Après avoir fait la soustraction entre le spectre du PVK irradié auquel est ajouté du DMPO et le spectre du PVK irradié nous avons obtenu le spectre du DMPO. De cette expérience, il peut être conclu qu'aucune interaction entre le DMPO et le PVK irradié n'est observée. Ceci est probablement attribuable au fait que, l'expérience étant réalisée en phase hétérogène, le DMPO liquide n'a pas pu atteindre les radicaux stables piégés dans le PVK réticulé.

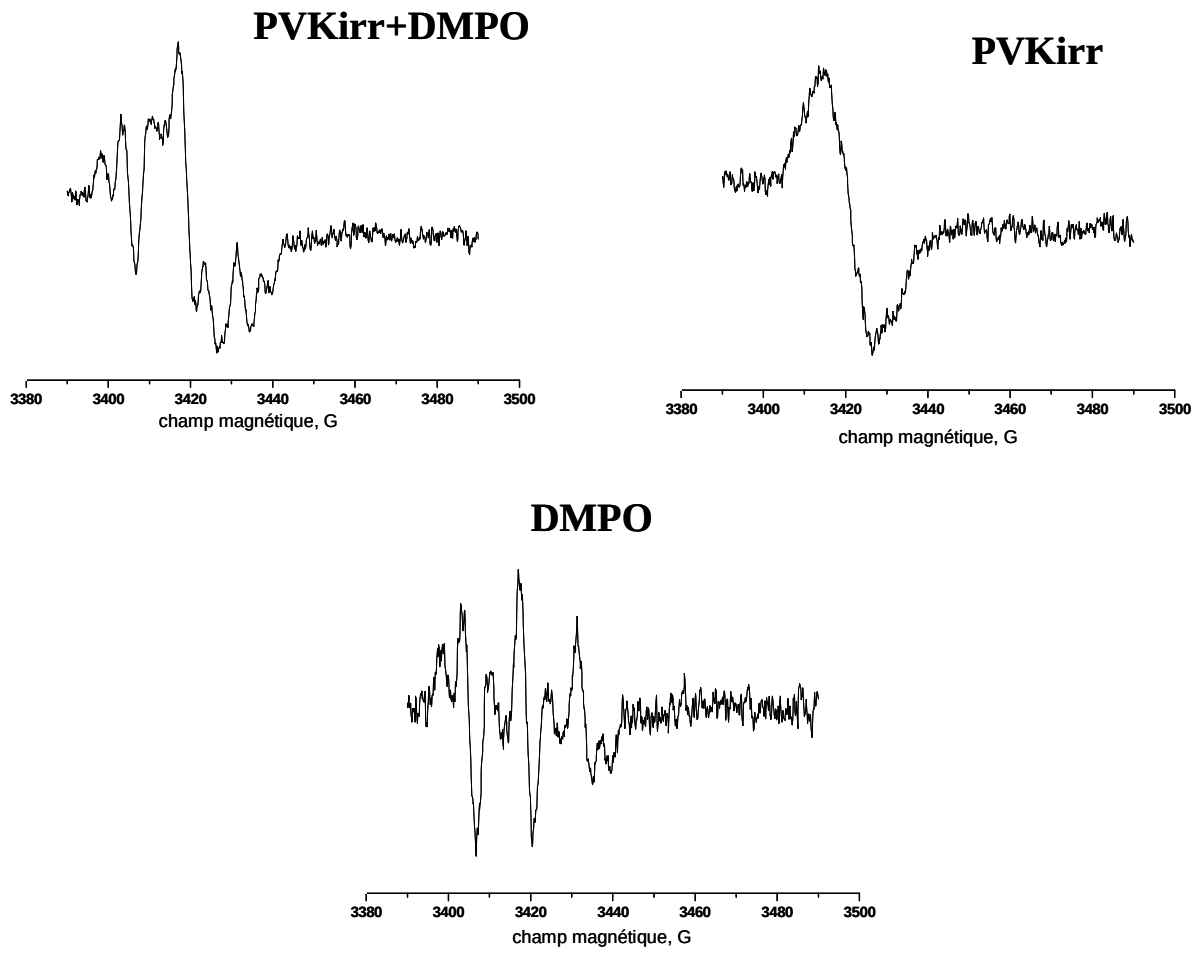


Figure 4.26. Spectre RPE du PVK avec DMPO ; PVK irradié ; DMPO.

Remarque : DMPO ne devrait pas avoir de signal puisqu'il est diamagnétique. Celui utilisé au cours de ce travail devait donc être contaminé par une impureté.

4.8. Conclusion

L'irradiation avec une source polychromatique en enceinte SEPAP 12.24 des substrats dopés met en jeu une double photochimie dans la mesure où la lumière est absorbée tant par le groupe carbazole que par le CTC. On observe donc à la fois le photovieillissement de la matrice et la photostructuration du polymère.

Le découplage de ces deux processus n'est pas trivial dans la mesure où ils interagissent dès le début de l'irradiation à $\lambda > 300$ nm. En effet, la présence du iodoforme et la formation du complexe à transfert de charge n'empêche pas l'absorption directe de la lumière par les groupes carbazoliques, la photochimie directe du groupe carbazole est aussi mise en jeu, provoquant la coupure de la liaison C-N. Les effets liés à la présence de l'iodoforme sont essentiellement observés durant les trois premières heures d'irradiation. Pour des durées d'irradiation plus longues, c'est le vieillissement photochimique des matériaux qui est le processus majoritaire. Que le polymère soit dopé ou non, les mêmes photoproduits de dégradation sont formés et la matrice CEM:OMA s'oxyde plus que la matrice PVK. A l'échelle mésoscopique, le réseau formé sous irradiation est moins dense dans le cas des polymères dopés.

Si l'on souhaite étudier spécifiquement le mécanisme chimique d'enregistrement holographique, il faut utiliser la lumière à 405 nm ou toute autre source monochromatique présentant une longueur d'onde que le chromophore carbazole n'absorbe pas. Cette double approche photochimie/holographie qui a été auparavant très fructueuse dans le cas des systèmes bichromatés,[19] est détaillée dans le chapitre suivant.

F. Photostructuration des films carbazoliques dopés avec du iodoforme

1. Introduction

Sur la base des résultats obtenus sous irradiation en lumière polychromatique ($\lambda > 300$ nm) avec les polymères carbazoliques non dopés et dopés, avec lesquels nous avons pu déterminer le rôle des différents groupements chimiques sur le mécanisme de phototransformation, nous allons maintenant étudier le comportement des polymères carbazoliques dopés sous irradiation monochromatique à 405 nm. Le groupement carbazole n'absorbe pas à cette longueur d'onde, et seule la photoréactivité liée à la présence de l'iodoforme doit être mise en évidence. Sous irradiation laser, seul le CTC (complexe à transfert de charge, formé entre le groupe carbazole et CHI_3) absorbe la lumière, ce qui entraîne une évolution chimique locale permettant d'enregistrer l'hologramme.

En complément des analyses réalisées comme précédemment, correspondant à un suivi « classique », des montages permettant des enregistrements de spectres *in situ* ont été mis en œuvre. Ainsi, un suivi de l'absorbance à 405 nm a été effectué pendant l'irradiation avec le système holographique modifié (spot uniforme, pas de réseau). Des enregistrements de spectres UV-Visible et infrarouge ont été effectués en irradiant directement dans le banc optique des spectromètres. L'irradiation laser a également été menée directement dans la cavité de la RPE. L'ensemble de ces systèmes d'analyse sont décrits dans la partie « techniques expérimentales ».

Il est à noter par ailleurs que suite à des problèmes survenus avec le laser et afin de compléter l'étude, nous avons procédé à des irradiations monochromatiques à 405 nm à l'aide d'une lampe à mercure et d'un monochromateur. Pour cette même raison, des hologrammes n'ont pas pu être enregistrés au LPMM avec le copolymère CEM:OMA dopé.

2. Irradiation laser

2.1. Suivis par spectroscopie UV-Visible

2.1.1. Suivi « classique »

Comme cela a été observé en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C, l'irradiation laser des films dopés provoque, dès le début de l'irradiation, la formation d'une bande dont le

maximum est observé à 662 nm dans le cas du PVKI, et à 642 nm dans le cas du CEM:OMAI (Figures 2.1 et 2.2). Contrairement à l'irradiation polychromatique, le photoproduit correspondant est stable.

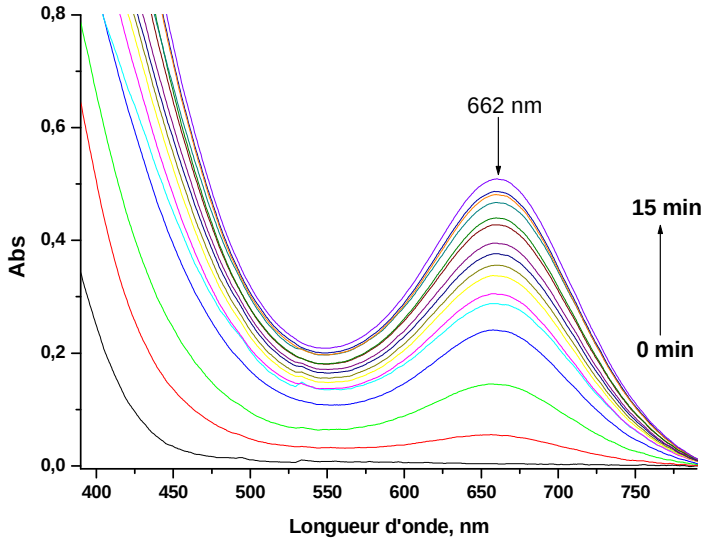


Figure 2.1. Evolution des spectres UV visible de PVKI (7 µm) irradié avec la diode laser à 405 nm.

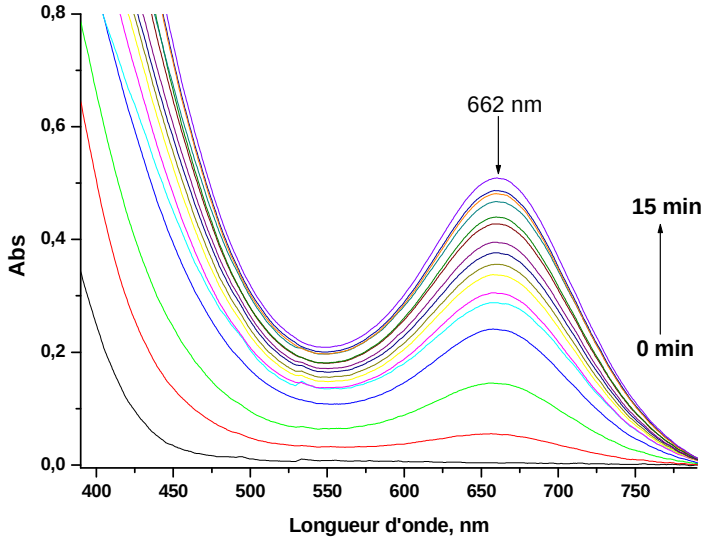


Figure 2.2. Evolution des spectres UV visible de CEM:OMAI ((11 µm) irradié avec la diode laser à 405 nm.

L'augmentation de l'absorbance à 405 nm est importante, le matériau absorbe de plus en plus la radiation incidente, en conséquence, les photons pénètrent de moins en moins profondément dans l'épaisseur. Il est donc important, dans le cadre de l'enregistrement holographique, de déterminer la plage d'exposition optimale (éclairement et durée).

2.1.2. Suivi *in situ* (montage holographique)

Afin de choisir les paramètres d'exposition pour enregistrer un bon hologramme, nous avons fait un suivi de l'absorbance du matériau en fonction de la durée d'irradiation laser à l'aide d'une photodiode calibrée à 405 nm. Nous avons reporté directement sur la figure 2.3 la variation de l'absorbance en fonction du logarithme de la dose reçue par échantillon (Cf. courbe de Hurter et V. C. Driffielt[11] dans l'étude bibliographique).

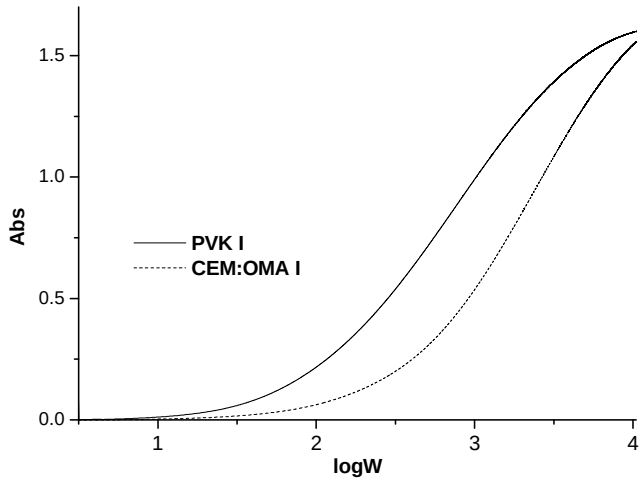


Figure 2.3. Evolution de l'absorbance à 405 nm de films de PVKI (7 µm) et de CEM:OMAI (11 µm) en fonction de la dose reçue (E=1,47 mW.cm^{-2}).

D'après cette figure, on constate que le copolymère a besoin de plus d'énergie. On remarque que la région rectiligne dite d'exposition normale correspond à des valeurs de logW de 2,5 à 3,4 pour PVKI et 3,1 à 3,7 pour CEM:OMAI. Les correspondances en doses et en durées d'exposition sont indiquées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=1,47 mW.cm^{-2}).

	PVKI	**CEM:OMAI**
logW	2,5-3,4	3,1-3,7
Dose W (mJ.cm^{-2})	316-2512	1259-5012
Temps (en min)	4-29	14-57

2.1.3. Suivi *in situ* (spectromètre)

Afin d'effectuer un suivi cinétique, l'irradiation a été effectuée au sein même du spectromètre UV-Visible : le laser a été installé à proximité du spectromètre et le faisceau a été dirigé vers l'échantillon par un système de miroirs. Le suivi cinétique a été réalisé dans le laboratoire à l'obscurité complète.

2.1.3.1. Suivi de P_P et P_C

Avec l'échantillon de PVKI et surtout avec celui de CEM:OMAI, nous avons remarqué que l'absorbance mesurée vers 650 nm est variable et dépend du temps entre le moment où on arrête l'irradiation et celui où on enregistre le spectre. Dans le cas de photoproduits instables ou encore de photoproduits qui continuent de se former après l'arrêt de l'irradiation, de telles variations pourraient en effet apparaître. Pour cette raison, dans le cadre de cette étude, nous avons développé au maximum l'utilisation d'un suivi « en ligne » ou *in situ*.

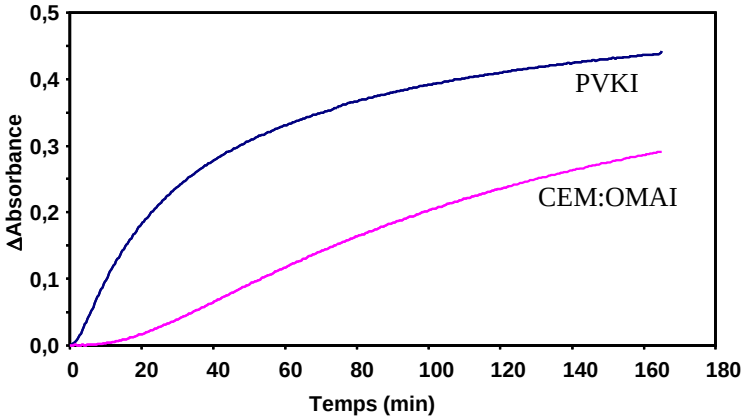


Figure 2.4. Variation de l'absorbance à 462 nm pour PVKI (7 µm) et à 662 nm pour CEM:OMAI (14 µm) en fonction de la durée d'irradiation à 405 nm.

Sur la figure 2.4 sont présentées les évolutions d'absorbance des films de PVKI (662 nm, produit P_P) et de CEM:OMAI (642 nm, produit P_C). Nous constatons que le produit P_P se forme plus rapidement dans la matrice et s'accumule en quantité plus importante que le produit P_C. Ce résultat est contraire à ce qui avait été observé à $\lambda > 300$ nm, où P_C se formait en plus grande quantité que P_P avant de disparaître rapidement.

2.1.3.2. Suivi "on/off"

Suite à l'observation d'une variation d'absorbance lors de l'acquisition des spectres dépendant du temps entre la fin de l'irradiation et l'enregistrement du spectre, nous avons effectué une alternance de séquences d'irradiation et d'obscurité d'une périodicité de cinq minutes (suivi « on/off »). Sur les figures 2.5 et 2.6 sont présentés les suivis pour PVKI et CEM:OMAI. Le temps total d'acquisition est différent étant donné la réactivité des deux matériaux (30 min pour PVKI, 1 h pour CEM:OMAI).

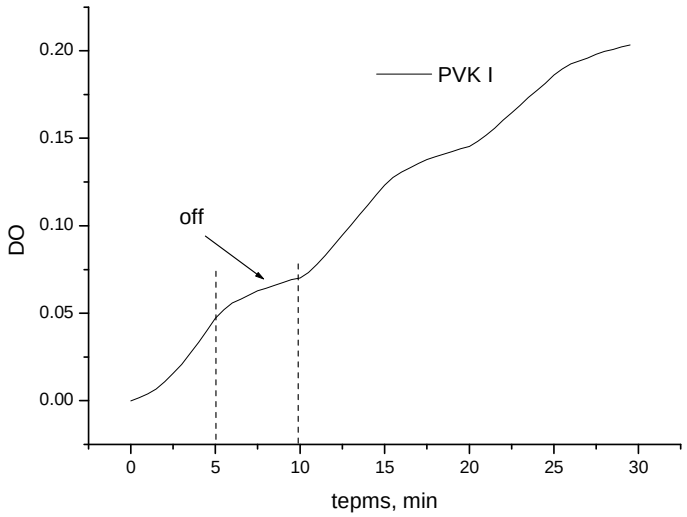


Figure 2.5. Suivi « on/off » pendant 30 min de l'évolution de la densité optique à 662 nm de PVKI (épaisseur 7 μm).

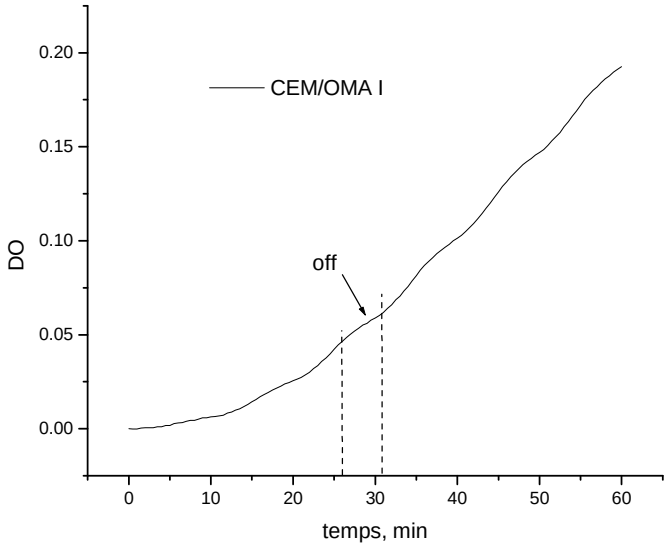


Figure 2.6. Suivi « on/off » pendant 1h de l'évolution de la densité optique à 642 nm de CEM:OMAI (épaisseur 14 μm).

Dans les deux cas, nous pouvons observer une augmentation de l'absorbance après l'arrêt de l'irradiation. Nous avons pu observer lors des études RPE précédentes que certains radicaux étaient instables, il est possible que ceux-ci continuent à réagir après la fin de l'irradiation, conduisant aux photoproduits P_P et P_C. Cette augmentation de l'absorbance peut s'expliquer également par la présence de réactions secondaires qui ne nécessitent pas l'apport d'énergie lumineuse.

2.1.3.3. Suivi à 405 nm

Des enregistrements du spectre complet ont été effectués à intervalles de temps régulier. Pour des échantillons présentant la même absorption initiale à 405 nm, on a tracé la courbe représentant la variation de l'absorbance en fonction du logarithme de la dose reçue par échantillon. Sur ces courbes, nous avons repéré la région rectiligne d'exposition normale comme précédemment. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=0,38 mW.cm^{-2}).

	PVKI	**CEM:OMAI**
logW	2,1-2,5	2,8-3,1 ou +
Dose W (mJ.cm^{-2})	114-342	684-1368 ou +
Temps (min)	5-15	30-60 ou +

Nous pouvons constater que la valeur de l'éclairement joue un rôle important sur le choix des paramètres. Nous discuterons ce point ultérieurement.

2.2. Suivi par spectroscopie infrarouge

Bien qu'aucune irrégularité n'ait été observée lors de l'analyse infrarouge classique, nous avons quand même privilégié le suivi IR « en ligne ». Comme précédemment, l'irradiation *in situ* a été effectuée dans le compartiment échantillon du spectromètre infrarouge : le laser a été installé à proximité du spectromètre et le faisceau a été dirigé vers l'échantillon par un système de miroirs. Le suivi cinétique a été réalisé pendant 150 minutes d'exposition laser dans le laboratoire, en l'absence de toute autre source lumineuse.

2.2.1. Analyse des spectres

Sous irradiation laser, nous observons l'augmentation d'absorbance à 1690, 1555, 1525, et 805 cm^{-1} et la diminution d'absorbance à 1070 et 577 cm^{-1} (Figure 2.7) pour le PVKI. Pour CEM:OMAI (Figure 2.8), les mêmes variations sont observées, avec pour certaines bandes, un léger décalage en nombre d'onde. Les produits formés atteignent une concentration maximale puis sont stables. Les changements observés en infrarouge sont donc analogues à ceux observées en SEPAP 12.24 à 60°C pour des durées d'irradiation courtes.

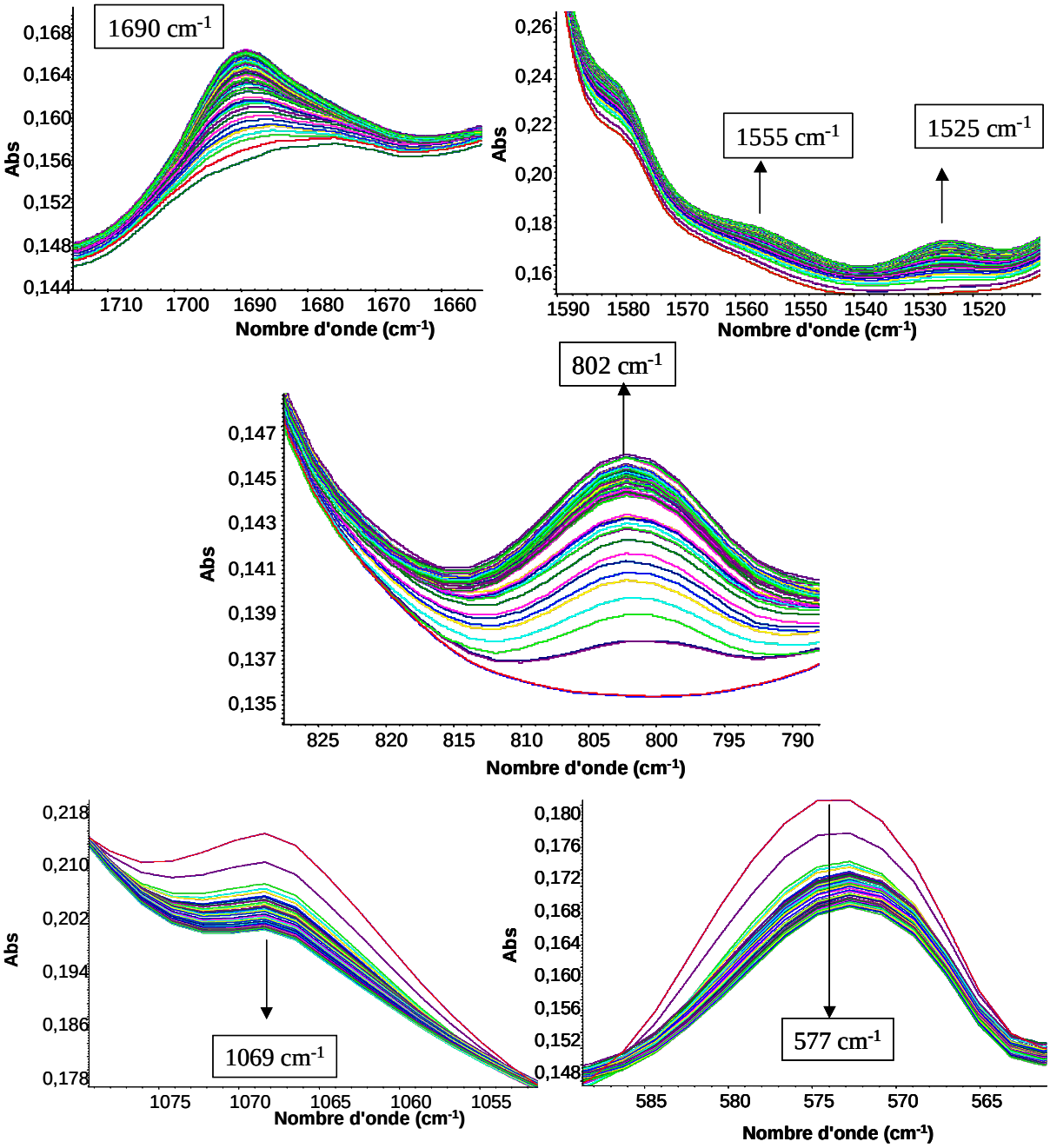


Figure 2.7. Evolutions du spectre IR du PVKI (7 µm) en fonction de la durée d'irradiation laser à 405 nm (46 min). Zoom sur les bandes 1690, 1525, 1555, 1575, 802, 1070 et 575 cm^{-1}.

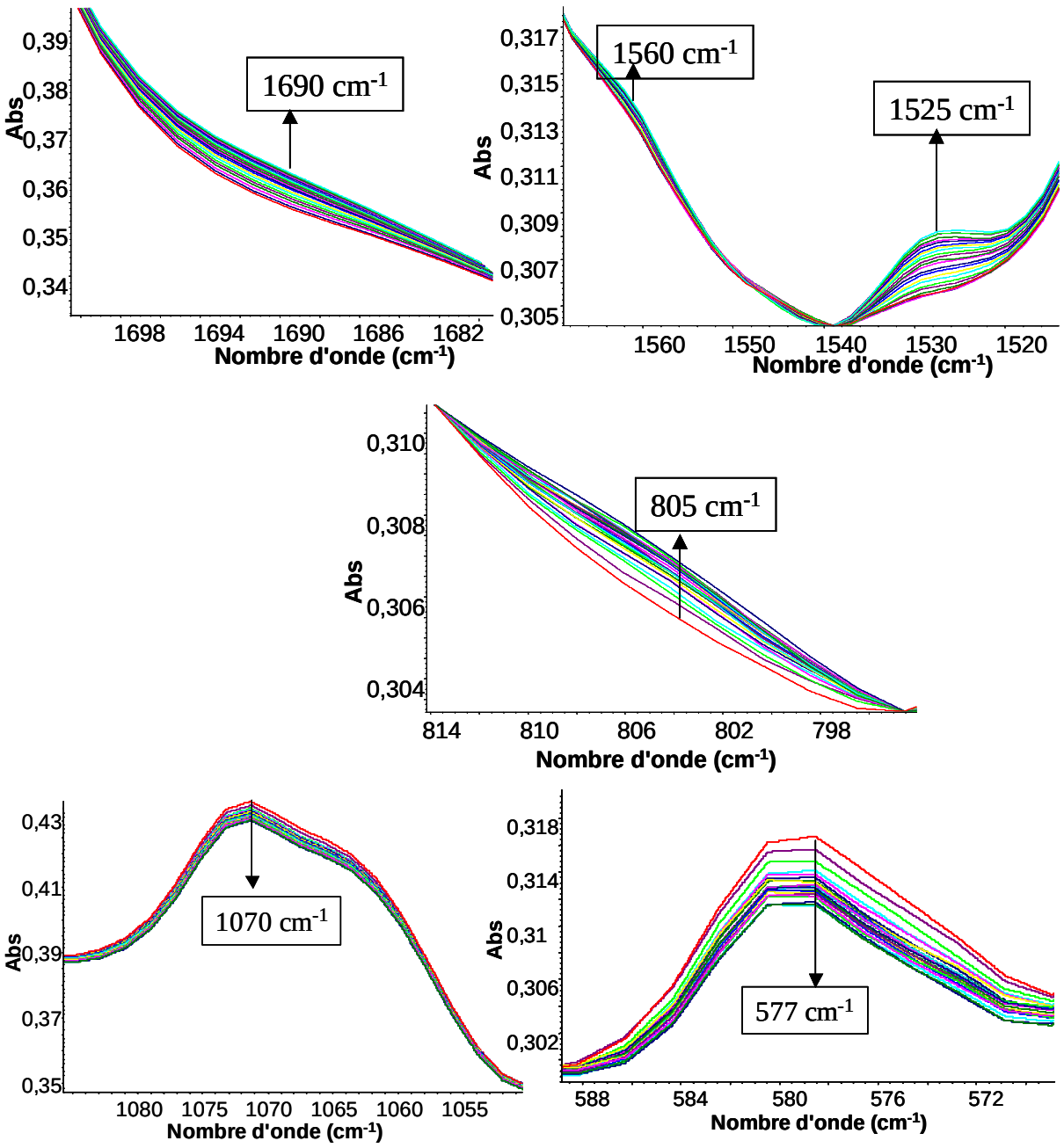


Figure 2.8. Evolutions du spectre IR du CEM:OMAI (11 µm) sous exposition à l'irradiation laser à 405 nm. Zoom sur les bandes à 1690, 1525, 805, 1070 et 577 cm^{-1}

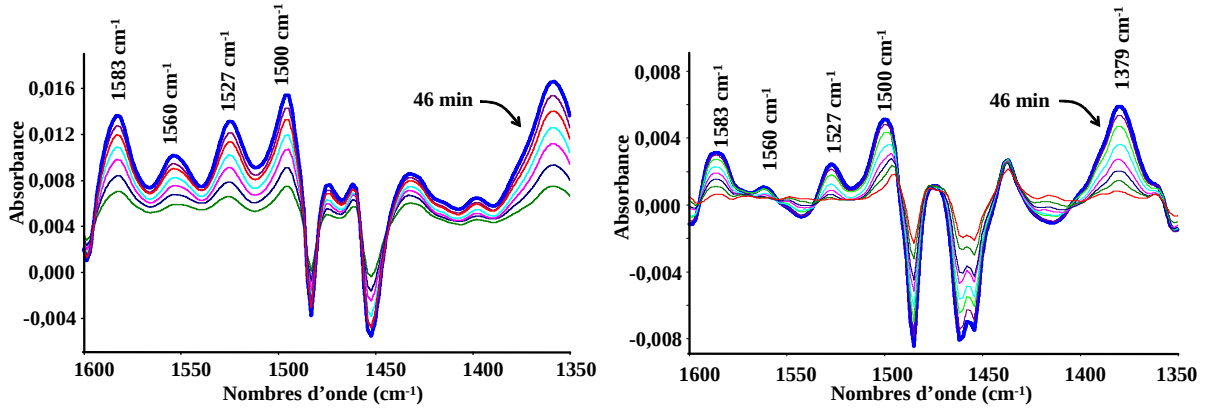


Figure 2.9. Evolution du spectre IR du PVKI (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial).

Nous constatons de plus sur les figures que la variation d'absorbance est faible ce qui atteste d'un faible degré d'avancement de la réaction.

Pour ce qui concerne la liaison C-N, que ce soit dans PVKI ou CEM:OMAI, les variations d'absorbance sont trop faibles pour être suivies d'un point de vue cinétique. Ceci confirme que la coupure de la liaison C-N n'est pas le processus majoritaire impliqué lors de la photostructuration en présence de l'iodoforme, ainsi que le suggéraient les irradiations à $\lambda > 300$ nm des substrats dopés. Il en est de même pour la formation de la cétone carbazolique absorbant à 1690 cm^{-1} et la consommation d'iodoforme (577 cm^{-1}). Nous pouvons seulement observer que la disparition de l'iodoforme est bien concomitante avec la formation du produit à 1690 cm^{-1}.

2.3. Analyse RPE des radicaux

Après plusieurs tentatives d'analyse en RPE, nous n'avons pas réussi à avoir un signal suffisamment intense pour pouvoir être détecté. Le signal correspondant aux radicaux formés dans le polymère est trop faible et se confond avec le bruit de l'appareil. Nous avons testé des films et des poudres, sans résultat.

3. Irradiation au monochromateur

Suite à des problèmes avec le laser, les expériences ont été poursuivies avec un monochromateur (E=0,10 $mW.cm^{-2}$). Des enregistrements du spectre complet ont été effectués à intervalles de temps régulier.

3.1. Comparaison entre les systèmes d'irradiation à 405 nm

3.1.1. Suivi à 405 nm

Un suivi UV-Visible de l'irradiation avec le monochromateur nous a permis de tracer la courbe représentant la variation de l'absorbance à 405 nm en fonction du logarithme de la dose reçue par échantillon, et ainsi de repérer la région rectiligne d'exposition normale comme précédemment. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=0,10 $mW.cm^{-2}$).

	PVKI	**CEM:OMAI**
logW	1,8-2,6	2,7-3,0 ou +
Dose W ($mJ.cm^{-2}$)	60-360	360-1080 ou +
Temps (min)	10-60	60-180 ou +

Nous confirmons ici l'influence de la quantité d'éclairement sur le choix des paramètres d'acquisition d'un hologramme correct. Dans le paragraphe suivant nous allons comparer les résultats des trois expériences.

3.1.2. Influence de la valeur d'éclairement

Les plages correctes de temps sont représentées sur les figures 3.1 et 3.2 pour PVKI et CEM:OMAI respectivement (confer bibliographie, figure 1.2).

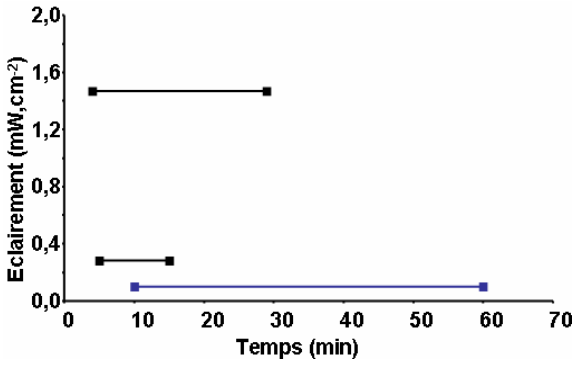


Figure 3.1. Influence de l'éclairement sur le choix de la durée d'exposition pour l'obtention d'un hologramme dans le cas de PVKI.

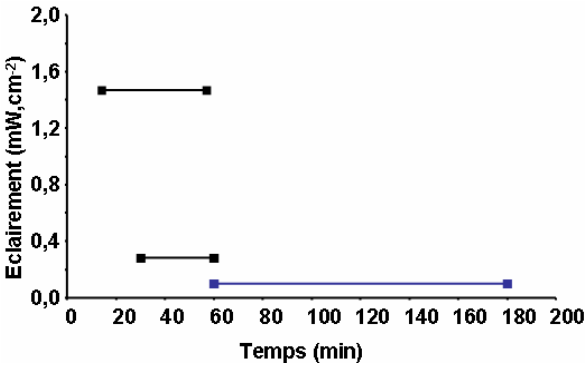


Figure 3.2. Influence de l'éclairement sur le choix de la durée d'exposition pour l'obtention d'un hologramme dans le cas de CEM:OMAI.

Entre 0,10 et 1,47 mW.cm^{-2} d'éclairement, une durée d'exposition comprise entre 10 et 15 min pour PVKI est correcte. Pour CEM:OMAI, la durée d'exposition doit être d'environ 60 min, ce qui représente une durée trop longue pour un enregistrement holographique de qualité. D'une part, il est très difficile de maintenir une bonne stabilité du système pendant une durée aussi longue (vibrations mécaniques) et d'autre part, cette durée est beaucoup trop longue pour être exploitable.

Les propriétés d'un faisceau émanant d'un laser et d'une lampe étant différentes, on peut supposer que la nature de la source va également avoir une influence sur les résultats, en particulier en termes de cinétique.

3.1.3. Suivi de P_P et P_C

Nous avons comparé la variation d'absorbance de P_P à 662 nm (PVKI) et de P_C à 642 nm (CEM:OMAI) en fonction de la dose, entre le monochromateur et le laser. Le suivi de l'irradiation au monochromateur a été effectué par UV-Visible à l'aide du spectromètre équipé de la sphère d'intégration. Le suivi de l'irradiation laser a été réalisé avec le même spectromètre UV-Visible, cependant, ce suivi in situ a nécessité de retirer la sphère d'intégration. Sans la sphère, une partie du signal est perdue. Afin de déterminer la quantité de signal manquante, nous avons enregistré des spectres de PVKI et CEM:OMAI irradiés, en absence et en présence de sphère d'intégration. Sans la sphère, dans le cas de PVKI et de CEM:OMAI, une perte d'environ 37% et 21% de signal est observée, respectivement. Nous avons donc tenu compte de ces pertes et des épaisseurs des échantillons (normalisation à 10 µm) pour comparer les deux systèmes d'irradiation. Les résultats sont présentés sur les figures 3.3 et 3.4.

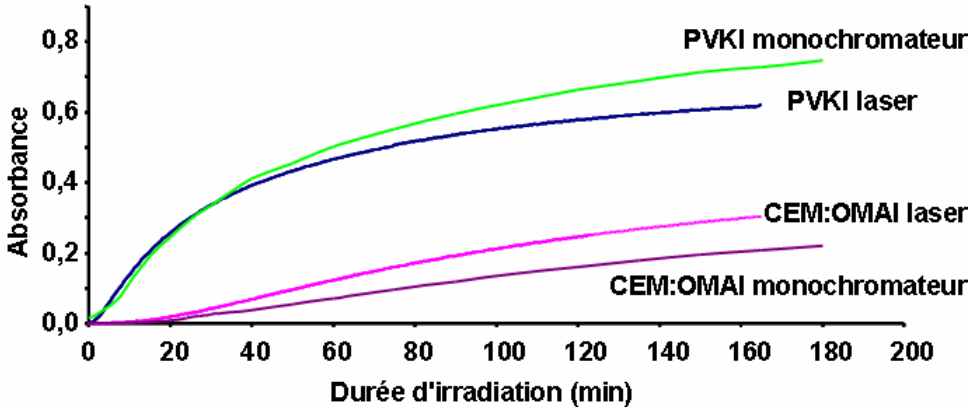


Figure 3.3. Variation de l'absorbance à 662 nm pour PVKI et 642 nm pour CEM:OMAI en fonction de la durée d'irradiation au laser et au monochromateur (échantillons de 10 µm).

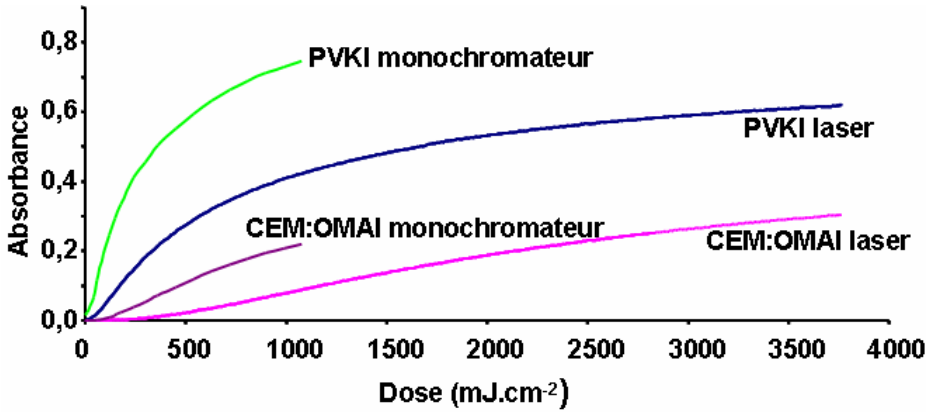


Figure 3.4. Variation de l'absorbance à 662 nm pour PVKI et 642 nm pour CEM:OMAI en fonction de la dose d'irradiation au laser et au monochromateur (échantillons de 10 µm).

Dans le cas de PVKI, nous constatons que malgré un éclairement environ 4 fois plus faible, l'irradiation avec le monochromateur conduit à une augmentation de l'absorbance en fonction du temps similaire à celle obtenue avec l'exposition laser, ce qui montre bien qu'il n'y a pas proportionnalité entre les deux systèmes. Dans le cas de CEM:OMAI, l'augmentation de l'absorbance en fonction du temps est environ 1/3 plus faible avec le monochromateur qu'avec le laser.

Cette non proportionnalité entre les résultats s'expliquent d'une part le fait que les expériences n'ont pas été réalisées avec le même type de sources lumineuses, avec de plus des montages optiques différents. D'autre part, le débit de dose (dose reçue par unité de temps) peut être un facteur important à prendre en compte. On pourrait vérifier cette hypothèse en testant différents éclairements (par exemple entre 0,1 et 2,0 mW.cm^{-2}, voire plus) en faisant varier le flux laser.

Ces courbes vont être utilisées afin de choisir les temps d'irradiation adéquats pour faire un suivi de la réticulation par mesure de fraction insoluble de chacun des deux polymères.

3.2. Etude de la fraction insoluble

L'évolution de la fraction insoluble du PVKI et du CEM:OMAI a été déterminée en fonction de la durée d'irradiation. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3.5.

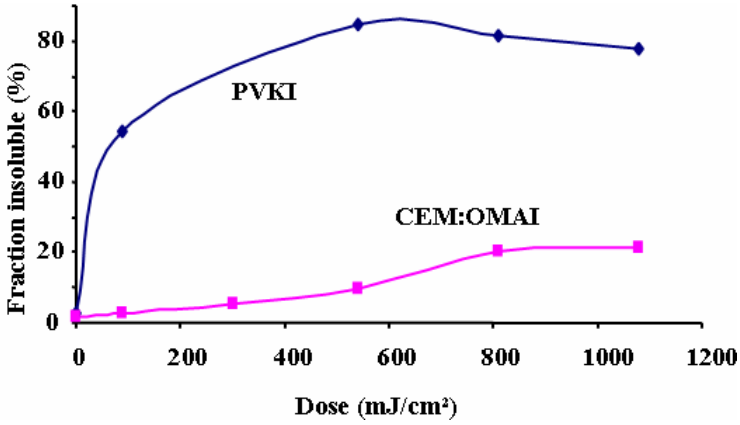


Figure 3.5. Evolution de la fraction insoluble du PVKI et du CEM:OMAI en fonction de la dose.

L'analyse des courbes indique que la réticulation du PVKI est beaucoup plus rapide que celle du CEM:OMAI. On obtient 80% d'insolubilité après 90 minutes d'irradiation pour le PVKI contre seulement 10% pour le CEM:OMAI.

3.3. Suivi de l'émission de fluorescence

Les films du PVKI et CEM:OMAI ont été préparés de manière à obtenir une absorbance de 0,4 à 340 nm. Les spectres UV-Visible et de fluorescence de PVKI et CEM:OMAI sont reportés sur les figures 3.6 et 3.7.

Pour les deux échantillons, on observe sur le spectre UV-Visible de ces figures que l'absorbance à 340 nm évolue peu pendant les durées d'irradiation effectuées. Sur le spectre de fluorescence, on retrouve la même allure que lors de l'irradiation à λ > 300 nm. Dans le cas de PVKI, en présence d'iodoforme, en plus de la fluorescence d'excimère, on observe la fluorescence de type exciplexe qui n'est pas visible en absence d'iodoforme.

Dans le cas de PVKI et de CEM:OMAI, le suivi cinétique de l'émission de fluorescence montre une évolution aléatoire de l'intensité du signal en fonction du temps, la variation étant dans le domaine de l'incertitude de la mesure et due vraisemblablement majoritairement à une difficulté à reproduire la position de l'échantillon lors de l'acquisition du spectre.

Ces évolutions confirment les résultats obtenus lors de l'irradiation à λ > 300 nm des polymères dopés, à savoir que la photostructuration due à la présence du CTC ne provoque pas une diminution de la mobilité moléculaire de même type que celle issue de la coupure de la liaison C-N, suite à l'absorption de la lumière par le groupe carbazole

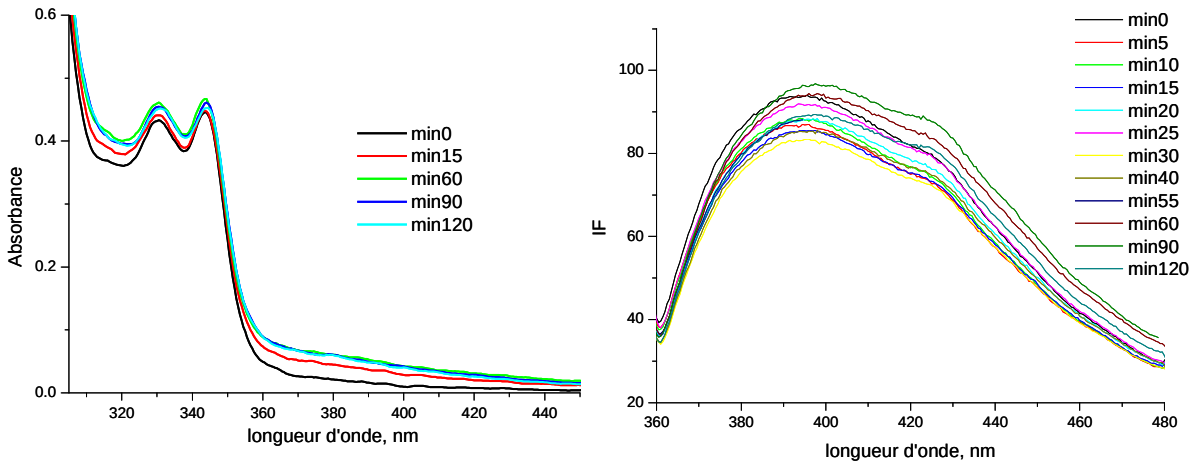


Figure 3.6. Spectres UV-Visible (à gauche) et de fluorescence (à droite) d'un dépôt de PVKI irradié à 405 nm. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 10 nm).

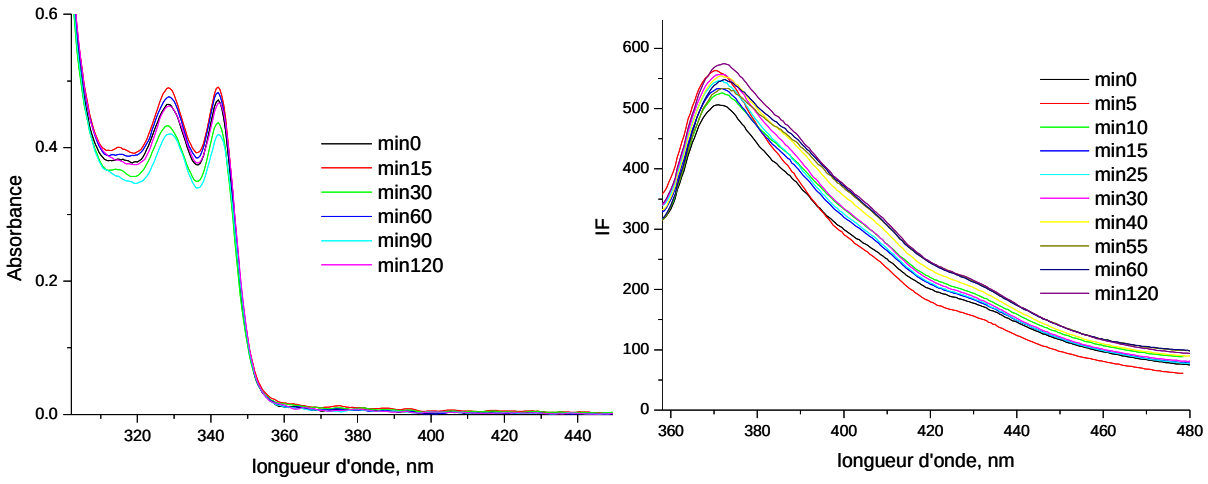


Figure 3.7. Spectres UV-Visible (à gauche) et de fluorescence (à droite) d'un dépôt de CEM:OMAI irradié à 405 nm. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 10 nm).

3.4. Conclusion

Dans le cas de PVK, il avait été montré dans une étude précédente que la réticulation de ce polymère sous irradiation à λ > 300 nm entraînait une diminution simultanée de la fluorescence due à une perte de la mobilité des chaînes. Nous avons pu vérifier cette observation avec CEM:OMA, même si sa réticulation, étant donnée sa masse molaire de départ plus faible et ses propriétés de solubilité différentes, ne génère pas le même pourcentage de fraction insoluble que PVK. Nous avons observé ensuite que la présence d'iodoforme augmente le phénomène de réticulation. Cependant, dans le même temps, nous n'avons pas observé de diminution plus rapide de la fluorescence.

Lors de l'irradiation à 405 nm, le suivi de la fraction insoluble a montré que la réticulation est importante dans PVKI et faible dans CEM:OMAI. L'analyse de la fluorescence avec les deux polymères montre que l'on observe des fluctuations similaires de l'intensité du signal, sans qu'aucune tendance nette ne puisse être dégagée. Nous pouvons donc en conclure qu'en présence d'iodoforme, la variation de la fluorescence est déconnectée de l'augmentation de la réticulation. Il est possible d'en déduire que la réticulation s'opère selon deux mécanismes :

- un mécanisme qui entraîne une diminution de l'intensité de fluorescence et qui a été décrit pour PVK sous irradiation à λ > 300 nm (coupure de la liaison C-N, combinaison des macroradicaux et formation de carbazole moléculaire). On appellera ce mécanisme M_{CN} ;

- un mécanisme qui n'a pas d'influence sur l'émission de fluorescence et qui n'existe qu'en présence d'iodoforme. Ce mécanisme met en jeu l'accrochage des groupes carbazole entre eux par l'intermédiaire de l'iodoforme. On appellera ce mécanisme M_{carb}.

Le tableau 3.2 répertorie les deux mécanismes de réticulation intervenant dans les différents systèmes d'irradiation.

Tableau 3.2. Mécanismes de réticulation mis en jeu dans les deux cas d'irradiation.

Système d'irradiation	**λ > 300 nm**		**λ = 405 nm**	
Polymère	PVK	CEM:OMA	PVK	CEM:OMA
Sans iodoforme	M_{CN}	M_{CN}	-	-
Avec iodoforme	$M_{CN} + M_{carb}$	$M_{CN} + M_{carb}$	M_{carb}	M_{carb}

A λ > 300 nm, avec CEM:OMA, en absence d'iodoforme, et d'après les résultats de fraction insoluble, le mécanisme M_{CN} semble être une voie minoritaire du mécanisme de photodégradation. En présence d'iodoforme, M_{CN} coexiste avec M_{carb} qui est vraisemblablement le processus majoritaire. Nous avons vu précédemment, qu'à λ>300 nm, en présence de CHI_3, on a une double photochimie qui met en jeu l'absorption directe par les groupes carbazole et le CTC.

A 405 nm, seul le CTC absorbe la lumière et M_{carb} est le seul mécanisme de réticulation attendu. Ce mécanisme semble relativement efficace dans PVKI, et moins actif dans CEM:OMAI au regard des résultats de la fraction insoluble. Ceci est en accord avec les résultats de l'exploitation de la courbe de Hurter et V. C. Driffielt[11] qui ont montré que quelque soit l'intensité de l'éclairement, la photostructuration de CEM:OMAI nécessite plus d'énergie PVKI.

L'ensemble de ces observations expliquent le fait qu'on n'ait pas réussit à enregistrer d'hologrammes, avec la diode laser à 405 nm, sur des dépôts de CEM:OMAI, alors que des enregistrements d'hologrammes sur PVKI (comme indiqué dans la partie expérimentale) avaient pu être obtenus. Comme nous l'avons vu, la raison en est la plus faible réactivité de cette matrice polymère, ce qui entraîne des durées d'exposition trop longue. Pour diminuer ce temps, il faut augmenter la puissance du laser. Ceci n'a pas été possible dans le cadre des résultats qui viennent d'être présentés avec la diode laser. Cependant, dans le chapitre suivant qui concerne les enregistrements holographiques, nous allons exposer d'une part des résultats de photostructuration de la matrice CEM:OMAI obtenus avec un laser de plus forte puissance et d'autre part, une utilisation de la propriété photoconductrice de ces copolymères thermoplastiques pour l'enregistrement d'hologrammes réversibles WRE.

G. Enregistrement holographique

1. Enregistrement par photostructuration

1.1. Présentation du système

Le processus d'enregistrement des hologrammes comprend deux étapes :

- l'enregistrement
- le développement liquide.

La source utilisée pour l'enregistrement holographique est un laser Ar-Kr (λ = 480 nm), cohérent spatialement et temporellement. L'énergie reçue par le film est de $9{,}5.10^{-3}$ $W.cm^{-2}$. Les réseaux ont été réalisés sur les films de copolymère CEM:OMA sensibilisé avec 10% d'iodoforme et 10% de photochrome (mélange de spiropyranes). L'addition de ce photochrome est nécessaire pour rendre le film photosensible à 480 nm. L'épaisseur des films est de 4µm.

Après exposition, le développement consiste à immerger le film dans un solvant (CCl_4) de manière à dissoudre les parties non exposées du polymère, les parties exposées étant devenues insolubles (Schéma 1.1). Le processus de développement est contrôlé à l'aide d'un laser de lecture à 633 nm, ce qui permet de suivre la variation du rendement de diffraction en fonction de l'avancement du développement. On obtient ainsi un photoresists négatif.

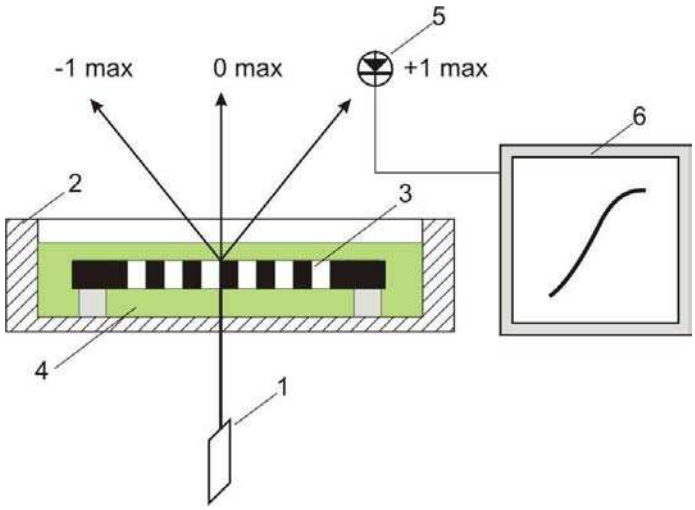


Schéma 1.1. Installation de développement : (1) laser He-Ne à 633 nm ; (2) boite de Pétri ; (3) échantillon ; (4) solvant de développement ; (5) photo-élément ; (6) ordinateur.

1.2. Résultats

Dans le tableau 1.1 sont présentées les caractéristiques des réseaux holographiques enregistrés (les caractéristiques sont mesurées après le développement). Une efficacité de

diffraction maximale de 17 % est obtenue après 45 min d'exposition, soit une dose reçue par l'échantillon de 25,65 J.cm^{-2}.

Tableau 1.1. Caractéristiques des hologrammes enregistrés sur CEM:OMA.

Temps, min	η, %	W, J.cm^{-2}
15	6,1	8,55
30	8,2	17,1
45	17,0	25,65
60	16,0	34,2

La puissance minimale par unité de surface pour obtenir un rendement de diffraction de 1% de ce matériau est d'environ est 0,6 J.cm^{-2}.

Ces résultats montrent qu'avec un laser d'une puissance environ 9 fois supérieure à celui émettant à 405 nm, le meilleur rendement de diffraction est obtenu au bout de 45 min d'irradiation.

2. Enregistrement par électrophotographie

2.1. Présentation du système

Le principe d'enregistrement par électrophotographie a été rappelé dans la partie bibliographie avec les polymères photothermoplastiques. Sur le schéma 2.1 est présenté le schéma d'enregistrement : deux faisceaux de même intensité (1 et 2) forment l'image d'interférence au niveau de la plaque d'enregistrement holographique. Les images ont été réalisées sous exposition laser à λ = 532 nm (diode). Le laser à λ = 633 nm He-Ne (3) a servi pour la lecture du réseau enregistré, sachant que cette longueur d'onde n'a aucune influence sur le processus d'enregistrement.

Le matériau d'enregistrement est constitué d'un mélange de CEM:OMA avec 10% de 2,4,7-trinitrofluorénone (électrophotosensibilisateur).

Les conditions optimales d'écriture sont une température à 92°C, un potentiel pour la décharge Corona de 9,5 kV et un temps de chargement constant de 3s.

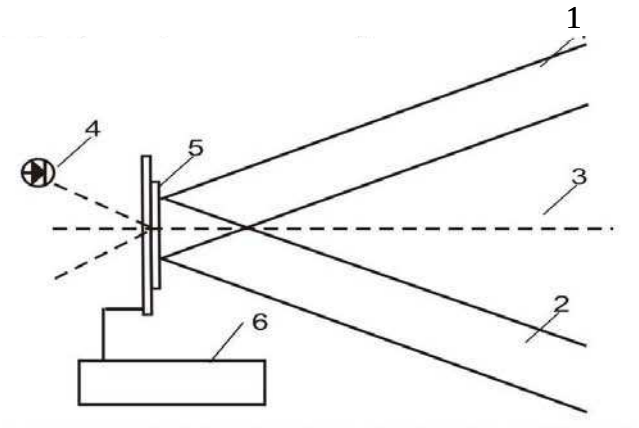


Schéma 2.1. Schéma d'enregistrement par électrophotographie. (1,2) Faisceau laser d'écriture λ = 532 nm, (3) faisceau laser de lecture λ = 633 nm, (4) détecteur, (5) film photothermolpastique, (6) dispositif électronique de contrôle du potentiel et du chauffage.

2.2. Influence de l'épaisseur des films

Des films avec des épaisseurs de 1,8 µm ; 1,6 µm et 1,4 µm, ont été étudés. La figure 2.1 représente la variation du rendement de diffraction (η) en fonction de la fréquence spatiale (ν) pour les films de différentes épaisseurs d.

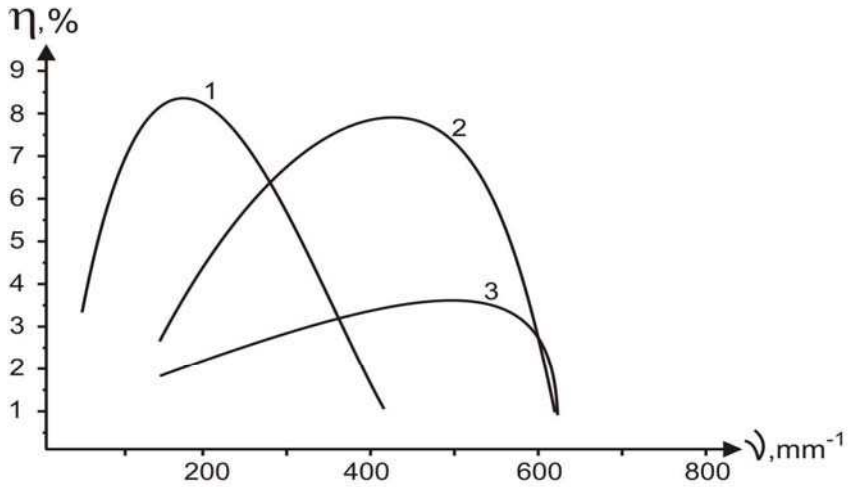


Figure 2.1. Dépendance du rendement de diffraction avec la fréquence spatiale. (1) 1,8 µm ; (2) 1,6 µm ; (3) 1,4 µm.

Aucune image d'interférence n'est obtenue pour des fréquences spatiales supérieures à 620 mm^{-1}. A partir de ces résultats nous pouvons en conclure que pour le copolymère CEM:OMA la résolution maximale est de 620 mm^{-1} avec une efficacité de diffraction >1%.

La valeur maximale d'efficacité de diffraction s'obtient à la fréquence spatiale déterminée d'après une relation empirique qui dépend de l'épaisseur du film[117] :

$$1/3d < \nu < 1/2d$$

D'après cette relation empirique, pour enregistrer des hologrammes avec des fréquences spatiales plus élevées, il faudrait diminuer l'épaisseur du film.

Le meilleur résultat concernant le rendement de diffraction est obtenu pour le film (1) de 1,8 µm, avec la valeur maximale de η = 8,5%, obtenue à la fréquence spatiale ν = 180 mm^{-1}.

2.3. Influence de la dose

La figure 2.2 représente la dépendance du rendement de diffraction en fonction de la dose d'énergie reçue par le film exposé. Cette analyse montre l'importance de l'épaisseur des films pour ce type d'enregistrement. Plus le film est épais et meilleur est le rendement de diffraction.

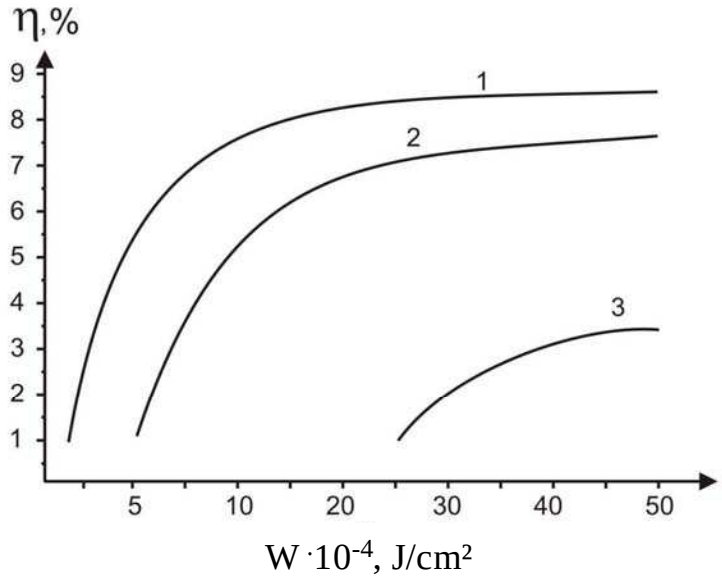


Figure 2.2. Efficacité de diffraction en fonction de la dose d'énergie reçue.
(1) 1,8 µm ; (2) 1,6 µm ; (3) 1,4 µm.

Dans le tableau 2.1 sont présentés les résultats concernant la dose minimale d'exposition nécessaire pour obtenir une efficacité de diffraction de 1% (sensibilité).

Tableau 2.1. Doses minimales d'exposition pour les films de différentes épaisseurs.

	Epaisseur, µm	W_{min}, $J.cm^{-2}$
1	1,8	$2,0.10^{-4}$
2	1,6	$5,0.10^{-4}$
3	1,4	$2,5.10^{-3}$

D'après ces résultats, la sensibilité holographique $S_{\eta=1\%}^{532\,nm} = \frac{1}{W}$ est comprise entre 2.10^3 et 5.10^3 cm².J^{-1} pour des épaisseurs comprises entre 1,8 µm et 1,6 µm. Les résultats obtenus avec l'échantillon d'1,4 µm ne sont pas pris en compte en raison de problèmes de reproductibilité.

2.4. Analyse par microscopie

L'analyse par microscopie optique montre qu'il est possible de visualiser la figure d'interférences qui est enregistrée dans le matériau. On constante figure 2.3 que l'on obtient une série de motifs parallèles.

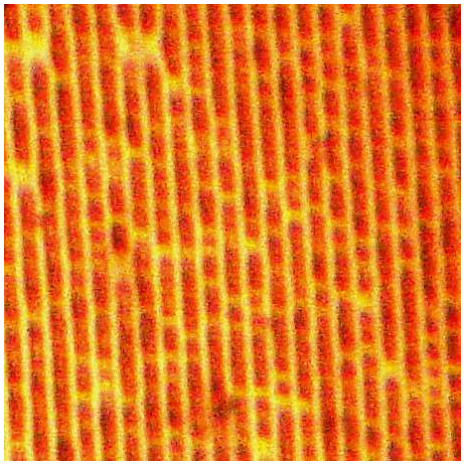


Figure 2.3. L'image des franges enregistrées par microscopie optique avec le copolymère CEM:OMA dopé avec la TNF (d=1,8µm).

Quelques tests sur les réseaux holographiques obtenus par électrophotographie ont également été effectués par AFM. La figure 2.4 représente une image de la topographie des franges enregistrées, le réseau obtenu a une résolution d'environ 250 mm^{-1}. Sur ces images on distingue nettement le relief créé lors de l'enregistrement. La hauteur des sillons est comprise entre 1,0 et 1,5 µm. L'image de phase est elle aussi riche en informations. On distingue des « sous-structures » au sommet des sillons (lignes parallèles) ainsi que dans les creux (séries de cercles). Cependant, une interprétation approfondie de ces observations ne peut être effectuée à partir de ces quelques tests.

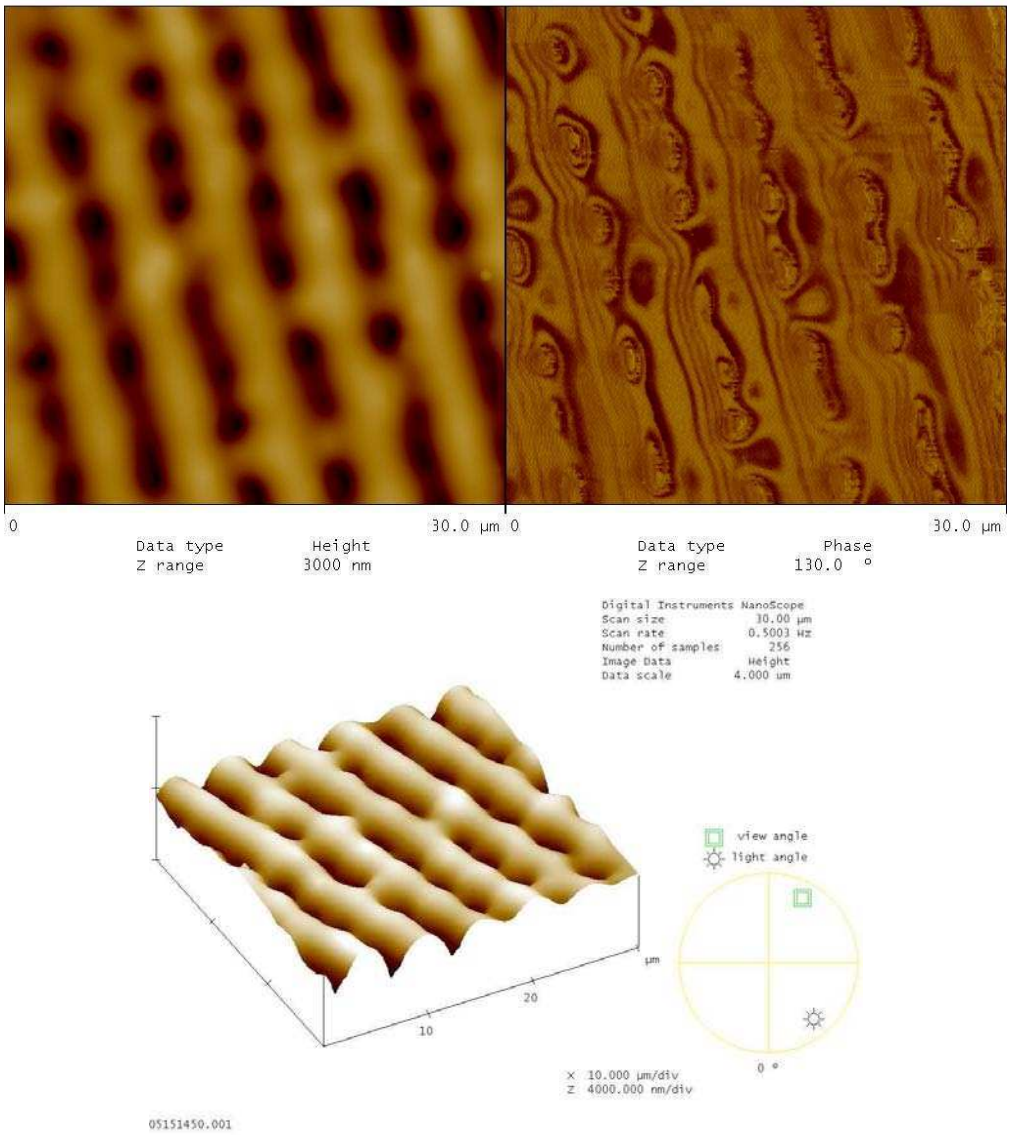


Figure 2.4. Image AFM de la figure d'interférences enregistrée dans le copolymère CEM:OMA dopé avec la TNF.

En haut : vue de dessus (topographie et phase) ; en bas : vue tridimensionnelle.

2.5. Conclusion

Ces différents tests d'enregistrement holographique démontrent que malgré sa faible réactivité, le copolymère CEM:OMA est photostructurable. Les enregistrements prévus initialement à 405 nm n'ont pas pu être réalisés, mais la faisabilité de ce système a pu être démontrée à 532 nm, même si les durées d'enregistrement restent relativement longues.

Par l'utilisation de la propriété photoconductrice de ce copolymère thermoplastique, des hologrammes sur films minces ont également pu être obtenus. Ce type d'enregistrement, qui présente de plus l'avantage d'être réversible et de ne pas nécessiter de phase de développement est particulièrement attrayant.

H. Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de mettre au point un matériau photosensible destiné à l'enregistrement d'hologrammes. Le choix s'est porté sur des systèmes photostructurables à base de groupes carbazoliques. Dans ces composés, la photostructuration est généralement assistée par la présence d'un dérivé halogéné qui conduit à la formation d'un complexe à transfert de charge avec le groupement carbazole et déplace l'absorption du mélange dans le domaine du visible. Compte tenu de résultats intéressants,[30] il avait été décidé d'utiliser de l'iodoforme et de faire des enregistrements avec une diode laser à 405 nm.

Ce travail de thèse a débuté par la synthèse de deux copolymères carbazoliques composés soit d'unités N-carbazolyléthylméthacrylate (CEM) soit d'unités N-carbazolylméthylméthacrylate (CMM), espacées par des groupements octylméthacrylate (OMA). Les produits issus de toutes les étapes de la synthèse des deux copolymères, à savoir précurseurs, monomères, copolymères, leur structure chimique et leur pureté ont été caractérisés par les techniques IR en transmission, RMN du proton et du ^{13}C, leur point de fusion, leur température de transition vitreuse et leur masse molaire (dans le cas des polymères). Les rendements des différentes étapes de la synthèse des deux matériaux ont été optimisés. Il a ainsi été possible d'obtenir deux copolymères CEM:OMA et CMM:OMA, avec un ratio 60:40, dont la structure a été maîtrisée et analysée la pureté vérifiée.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la stabilité photochimique des copolymères sous l'impact de la lumière dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré représentatif du vieillissement naturel. Le comportement photochimique des deux copolymères a été comparé à celui déjà connu du poly(N-vinylcarbazole) (PVK). Il a ainsi été possible de mettre en place un mécanisme de dégradation photochimique. Dans ces conditions d'irradiation (λ > 300 nm), l'étape d'amorçage du mécanisme de photovieillissement met en jeu l'absorption de la lumière par les unités carbazole du polymère. Ce processus de photodégradation, par absorption directe liée aux chromophores propres au polymère, provoque la coupure de la liaison N-C. Il y a alors formation d'un radical amynile et d'un macroradical alkyle. Un des modes d'évolution du radical amynile ainsi formé est l'arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur la chaîne alkyle du polymère pour conduire à la formation de carbazole moléculaire. Les macroradicaux alkyles sont quant à eux

susceptibles de se recombiner, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires avec, pour conséquence, une réticulation du film irradié. L'arrachement d'un atome d'hydrogène labile sur la chaîne aliphatique amorce alors un processus d'oxydation en chaîne constituant la première étape du mécanisme de photooxydation des polymères. Dans le cas du CEM:OMA, l'hydrogène le plus labile est celui porté sur le CH_2 en α du groupe carbazole, car le macroradical alors formé est stabilisé par conjugaison. L'arrachement de l'atome d'hydrogène conduit à la formation d'un macroradical qui réagit avec l'oxygène. Les réactions d'oxydation qui s'ensuivent provoquent le jaunissement du matériau et conduisent à la formation de différents produits de dégradation qui s'accumulent dans la matrice polymère. Il a alors été montré que l'espacement des groupes carbazoliques dans les copolymères avait comme conséquence une formation moindre de produits colorés conjugués dans les copolymères par rapport au PVK. En corollaire, la lumière pénètre plus dans les copolymères soumis au vieillissement que dans le PVK, et la quantité de produits d'oxydation qui s'accumulent est alors supérieure dans les copolymères

Dans un second temps, nous avons étendu les expériences de photovieillissement aux copolymères dopés. Il convient de noter cependant que les conditions d'irradiation ne sont pas représentatives de la formation des hologrammes. Les composés étaient dopés avec 10% de iodoforme, pourcentage correspondant à celui utilisé pour l'obtention des hologrammes. Il a alors été montré que l'irradiation à $\lambda > 300$ nm des substrats dopés met en jeu une double photochimie dans la mesure où la lumière est absorbée tant par le groupe carbazole que par le CTC. On observe donc à la fois le photovieillissement de la matrice et la photostructuration du polymère. Le découplage de ces deux processus n'est pas trivial dans la mesure où ils interagissent dès le début de l'irradiation. Les effets liés à la présence de l'iodoforme sont essentiellement observés durant les trois premières heures d'irradiation. Pour des durées d'irradiation plus longues, c'est le vieillissement photochimique des matériaux qui est le processus majoritaire. Que le polymère soit dopé ou non, les mêmes photoproduits de dégradation sont formés et la matrice CEM:OMA s'oxyde plus que la matrice PVK. A l'échelle mésoscopique, le réseau formé sous irradiation est moins dense dans le cas des polymères dopés.

L'étape suivante de ce travail a été consacrée à l'étude de la photostructuration de CEM:OMA et PVK dopés avec 10% d'iodoforme sous irradiation monochromatique à 405 nm. Le groupement carbazole n'absorbe pas à ces longueurs d'onde, et seule la photoréactivité liée à la présence de l'iodoforme et au CTC qui s'ensuit a pu ainsi être étudiée. La photostructuration des deux substrats a été mise en évidence, le mécanisme

majoritairement mis en jeu étant l'accrochage des groupes carbazole entre eux par l'intermédiaire de l'iodoforme. Si ce processus est très efficace dans la cas de PVK, par contre il est moins actif dans CEM:OMA. Ceci est en accord avec les résultats ayant montré que la photostructuration de CEM:OMA dopé nécessite plus d'énergie que PVK dopé et donc des durées d'exposition beaucoup plus longues. Cela permet de comprendre pourquoi il n'a pas été possible d'enregistrer d'hologrammes, avec la diode laser à 405 nm, sur des dépôts de CEM:OMA dopé, alors que des enregistrements d'hologrammes ont été effectués sur du PVK dopé.

Dans la dernière partie de ce travail la faisabilité des enregistrements holographiques par photostructuration a pu cependant être démontrée sous irradiation à 480 nm et à 532 nm. Dans ce dernier cas le copolymère carbazolique, dopé avec de la 2,4,7-trinitrofluorénone qui joue le rôle d'électrophotosensibilisateur, est utilisé comme système thermoplastique. En utilisant les propriétés photoconductrices du groupe carbazole, des hologrammes sur films minces ont été obtenus. Ce type d'enregistrement présentant l'avantage d'être réversible et ne nécessitant pas de phase de développement est particulièrement attrayant.

En conclusion, le copolymère CEM:OMA qui a été synthétisé est certes photostructurable mais les durées d'irradiation pour l'enregistrement d'hologrammes sont relativement longues, ce qui revient à dire qu'il faut utiliser des lasers travaillant à forte puissance. Il semble donc indispensable d'optimiser la composition du copolymère carbazolique pour faciliter sa photostructuration.

I. Annexe. Les réactions radicalaires

3. Introduction

Les radicaux libres jouent un rôle essentiel dans les réactions de photooxydation des matériaux polymères. Ainsi, connaître les facteurs gouvernant la réactivité de ces espèces apparaît dès lors comme indispensable, en vue d'interpréter certaines observations expérimentales.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de faire un bref rappel de quelques lois générales issues de travaux effectués sur la réactivité des radicaux libres. Nous nous focaliserons sur la réaction d'arrachement d'hydrogène par un radical, étape primaire entraînant le processus de photooxydation des matériaux polymères.

La réactivité d'un radical est gouvernée par un certain nombre de facteurs. Ces facteurs peuvent être classés en deux grands sous-groupes : les facteurs énergétiques et les facteurs structuraux. Ces deux groupes sont interdépendants étant donné qu'une modification structurale engendre généralement des variations au niveau énergétique, et inversement.

4. Le contrôle enthalpique

La réactivité d'un radical libre dans une réaction est mesurée par la constante de vitesse *k*. On relie *k* à l'énergie d'activation E_a (reliée à l'enthalpie d'activation ΔH^*) et au facteur *A* (relié à l'entropie d'activation ΔS^*) par la relation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp^{-E_a/RT} \qquad \text{avec :} \quad A = Cste \cdot \exp^{\Delta S^*/R} \qquad R = Cte \text{ des gaz parfaits}$$

$$E_a = \Delta H^* \qquad T = \text{Température en } K$$

Le facteur *A* conserve généralement à peu près la même valeur pour des réactions de même type. La vitesse de réaction est donc peu influencée par ce paramètre. Le contrôle enthalpique relie donc l'enthalpie de la réaction ΔH à l'enthalpie d'activation ΔH^* et donc à la constante de vitesse de réaction *k*, si l'on considère que l'entropie d'activation ΔS^* varie peu. Un des facteurs déterminant est donc l'énergie des liaisons formées et rompues.

Des travaux montrent que, dans le cas d'un arrachemlent d'hydrogène à partir de différents composés R – H par un radical méthyle (Me•), l'énergie d'activation décroît lorsque l'exothermicité augmente, c'est-à-dire lorsque l'énergie de dissociation de la liaison R – H

diminue [*Bond Dissociation Energy* - BDE (R – H)]. Les énergies de dissociation sont aussi un moyen de rendre compte de la stabilité d'un radical formé. En reprenant le cas du radical méthyle, l'énergie de stabilisation peut être décrite par la différence BDE (Me – H) – BDE(R – H). Plus cette valeur est élevée, plus le radical est stable. Ainsi, plus l'énergie de liaison est faible, plus le radical est stable et la réaction exothermique.

Par conséquent, plus l'enthalpie de la réaction est favorable, plus l'enthalpie d'activation a des chances d'être faible ou, exprimé autrement, plus le radical attaquant est instable et le radical résultant stable et plus l'enthalpie d'activation sera faible.

Ainsi, le tableau 2.1 illustre bien les propos évoqués précédemment. En effet, la constante de vitesse de transfert d'hydrogène sur un radical Ph• est d'autant plus grande que la liaison rompue est faible, et donc l'exothermicité de la réaction est grande. De la même façon, le tableau 2.2 montre que la constante de vitesse de transfert d'hydrogène de l'hydrure de tributylétain vis-à-vis de différents radicaux croît avec l'énergie de la liaison formée et donc avec l'exothermicité de la réaction.

Tableau 4.1. Constantes de vitesse absolue de transfert d'hydrogène par le radical Ph• à 45°C.[118]

$$Ph^{\bullet} + RH \longrightarrow Ph{-}H + R\bullet$$

RH	**aliphatique primaire**	**aliphatique secondaire**	**aliphatique tertiaire**
$k \times 10^5$ ($M^{-1}s^{-1}$)	0,35	3,3	16,0
BDE ($kcal.mol^{-1}$)	98	95	91
ΔH ($kcal.mol^{-1}$)	-13	-16	-20

Tableau 4.2. Constantes de vitesse absolue de divers radicaux vis-à-vis de n-Bu_3-Sn – H[118]

$$R\bullet + n\cdot Bu_3Sn{-}H \longrightarrow R{-}H + n\cdot Bu_3Sn^{\bullet}$$

R•	k (25°C) ($M^{-1}s^{-1}$)	BDE (R – H) ($kcal.mol^{-1}$)	ΔH ($kcal.mol^{-1}$)
Me•	10×10^6	104	-30
Et•	$2,3 \times 10^6$	98	-24
i-Pr•	$1,5 \times 10^6$	95	-21

Ces différents résultats mettent en évidence la différence de réactivité des radicaux par rapport à des substrats primaires, secondaire ou tertiaires. La stabilité du radical formé explique les réactivités observées.

La relation entre l'énergie d'activation et les forces de liaisons, dans le cas d'une réaction de transfert d'hydrogène, peut être décrite par l'équation d'Evans et Polanyi[118] :

$$\Sigma\bullet \quad + \quad H-R \quad \rightarrow \quad \Sigma-H \quad + \quad R\bullet$$

$$E_a = \alpha \cdot [BDE(R-H) + \beta]$$

Le coefficient α, toujours inférieur à 1, est caractéristique du radical attaquant et décroît d'autant plus que l'enthalpie de réaction est favorable. Une valeur proche de l'unité indique que la structure de l'état de transition est proche de celle des produits. C'est le cas des réactions endothermiques, domaine où cette relation s'applique le mieux. En revanche dans le cas de réactions exothermiques, lorsque les états de transition sont proches des réactifs, d'autres paramètres, tels que l'effet polaire, interviennent. L'équation d'Evans et Polanyi montre, dans ce cas, ses limites.

5. Les effets polaires

L'état de transition d'un matériau peut être décrit par plusieurs formes limites, dont les formes chargées. Plus celles-ci seront d'énergie voisine, plus l'énergie du système sera abaissée.[118]

Précédemment, il a été noté que dans le cas de réaction endothermique, la structure de l'état de transition était proche de celle des produits finaux, la réactivité dépendra alors principalement de la stabilité du radical chargé et donc de l'enthalpie de réaction. Dans le cas, d'une réaction exothermique, l'état de transition ressemble aux réactants. Si un développement de charges partielles peut avoir lieu, la réactivité du système est accrue. Cet accroissement augmente avec le poids de la forme chargée. Le poids dépend de la nature du radical, de celle du substrat ainsi que de leurs substituants.

A titre d'exemple, le tableau montre les différences de réactivité entre différents radicaux sur différents substrats dans le cas d'une réaction d'arrachement d'hydrogène de type :

$$X\bullet \quad + \quad H-\Sigma \quad \rightarrow \quad X-H \quad + \quad \Sigma\bullet$$

Tableau 5.1. Enthalpies de réaction et énergies d'activation (kcal.mol^{-1}).

	X•	**H – Σ**	**ΔH**	**E_a**
Cas n°1	Cl•	$H-C(CH_3)_3$	-9	0,2
Cas n°2	Cl•	$H-CCl_3$	-8	6,5
Cas n°3	$\bullet CH_3$	$H-C(CH_3)_3$	-10	8,1
Cas n°4	$\bullet CH_3$	$H-CCl_3$	-9	5,8

En prêtant attention aux différentes valeurs fournies par ce tableau, il est a noté que, dans les quatre cas, l'enthalpie de réaction est à peu près la même. Les différences observées dans les énergies d'activation ne sont donc pas d'origine enthalpique. Les différences observées sont généralement expliquées en faisant intervenir les effets polaires dans les états de transition.

L'état de transition de la réaction du radical Cl• avec H – $C(CH_3)_3$ peut être schématisé de la manière suivante :

$$[Cl^{\bullet\ominus} \quad H^{\oplus\bullet} \quad C(CH_3)_3]$$

Du fait du caractère électrophile du radical Cl• et nucléophile du substrat H – $C(CH_3)_3$, le développement de charges partielles dans l'état de transition est favorisé. Le poids de la forme chargée étant important, l'énergie d'activation est abaissée et la réactivité est donc accrue.

En revanche dans le cas n°2, correspondant à la réaction du radical Cl• avec H – CCl_3, le substrat est électrophile. Il en résulte que la forme polarisée est peu importante :

$$[Cl^{\bullet\ominus} \quad H^{\oplus\bullet} \quad CCl_3]$$

Cette forme polarisée contribue peu à la structure électronique de l'état de transition et, par conséquent, en abaisse peu l'énergie.

Dans le cas du transfert d'hydrogène du substrat H – CCl_3, électrophile, vers le radical •CH_3, nucléophile, la situation est l'inverse de la précédente : la charge négative est délocalisée sur le substrat. La forme polaire stabilise l'état de transition et explique le fait que le radical transfère plus facilement l'hydrogène de H – CCl_3 que de H – $C(CH_3)_3$.

Les effets polaires induisent donc des régiosélectivités intéressantes dans le cas des réactions de transfert d'hydrogène. En effet, le site d'attaque préférentiel sur un même substrat va dépendre de la nature des radicaux. Dans le cas d'un ester (Schéma 3.1), un radical CH_3O•, électrophile, va avoir tendance à transférer l'hydrogène porté par le carbone en α de l'oxygène ; alors qu'un radical CH_3•, nucléophile, va lui transférer préférentiellement l'hydrogène en α du groupement C=O. Il est à noter que les BDE des liaisons en question ont à peu près la même valeur (entre 95 et 92 $kcal.mol^{-1}$).[118]

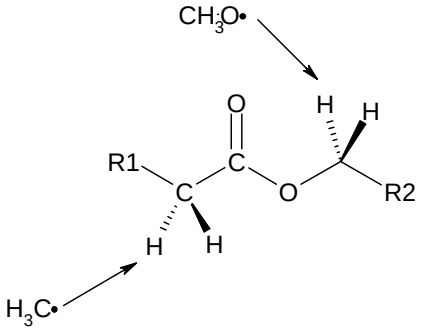


Schéma 5.1. Sites d'attaques préférentiels de différents radicaux sur un ester.[118]

Il ressort de toutes les études menées sur les réactions radicalaires que la réactivité d'un radical dépend de nombreux facteurs qui peuvent, dans certains cas, être antagonistes et le résultat peut être difficile à prévoir. Une approche plus quantitative, faisant appel à la théorie quantique et aux interactions orbitalaires, peut être envisagée.

6. Analyse orbitalaire

Les interactions possibles entre un radical (R) et un substrat (S) peuvent être représentées par un diagramme d'énergie simplifié (Schéma 4.1). Le radical possède, en plus des orbitales moléculaires occupées OMO (*Occupied Molecular Orbital*) et des orbitales moléculaires inoccupées UMO (*Unoccupied Molecular Orbital*), une orbitale moléculaire monooccupée la SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*). Le schéma résume les différentes interactions qui peuvent se produire entre ces différentes orbitales moléculaires.

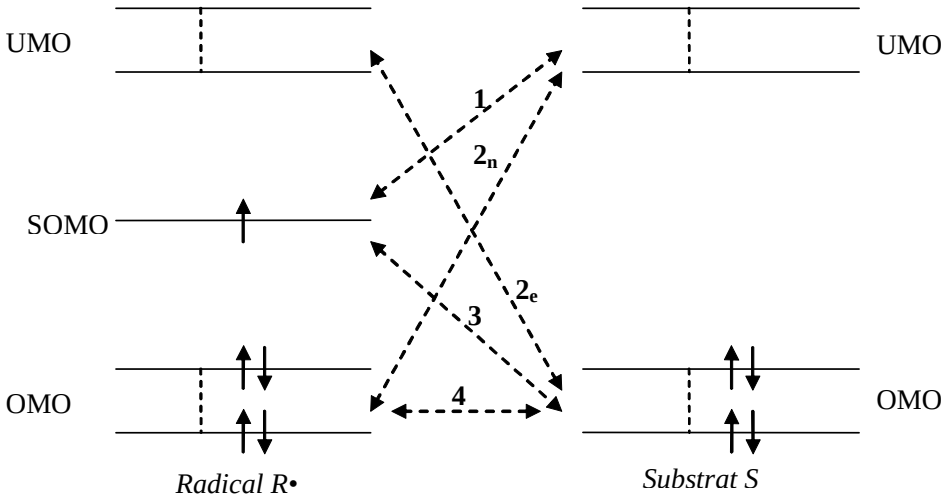


Schéma 6.1. Différentes interactions orbitalaires possibles entre un radical R• et un substrat S

Lors d'une réaction entre un radical et un substrat, le caractère électrophile, nucléophile ou neutre d'un radical dépend de l'importance relative des différentes interactions

pouvant se produire entre les orbitales moléculaires des deux espèces. Trois types d'interactions peuvent être proposés :

→ Les interactions nucléophiles (2n) entre les OMO du radical R• et les UMO du substrat S.

→ Les interactions électrophiles (2e) entre les UMO du radical R• et les OMO du substrat S.

→ Les interactions répulsives (4) entre les OMO du radical R• et du substrat S.

La contribution de la SOMO dans les différents cas doit être étudiée plus en détail. Les interactions (**1**) entre la SOMO du radical et les UMO du substrat présentent clairement un caractère nucléophile. En revanche, les interactions (**3**) SOMO ↔ OMO, dans lesquelles 3 électrons sont mis en jeu, sont plus complexes car elles contribuent à la fois au caractère électrophile (interaction avec la partie « inoccupée » de la SOMO) et au caractère répulsif (interaction avec la partie « occupée » de la SOMO).

Les effets énergétiques associés aux interactions orbitalaires correspondent aux énergies de stabilisation, et sont donc représentatif de la réactivité. Dans le cas des interactions électrophiles, ils sont inversement proportionnels à la différence d'énergie entre les orbitales en interaction et augmentent donc quand celle-ci diminue. Dans le cas des interactions répulsives, les effets énergétiques associés diminuent avec l'énergie moyenne des orbitales.

Comme la nature des substituants, donneur ou attracteur, augmente ou diminue l'énergie des orbitales moléculaire, les interactions sont favorisées ou défavorisées en fonction des substitutions du radical et du substrat.

→ Interactions nucléophiles. Elles sont favorisées par des substituants donneurs portés par le radical R• et par des substituants attracteurs sur le substrat S. Inversement, Des substituants attracteurs sur le radical et donneurs sur le substrat défavorisent ce type d'interactions.

→ Interactions électrophiles. A l'inverse des interactions nucléophiles, elles sont favorisées par des substituants attracteurs portés par le radical et par des substituant donneurs portés par le substrat. Des groupements donneurs sur R• et attracteurs sur S, défavorisent ce genre d'interactions.

→ Interactions répulsives. Elles sont diminuées par des substituants accepteurs et augmentées par des substituants donneurs.

D'après le mécanisme standard d'oxydation en chaîne, au cours des vieillissements thermique et photochimique, les principaux radicaux intervenant dans la propagation de la réaction d'oxydation sont des radicaux HO•, RO• et RO_2• ; ils possèdent tous trois un caractère électrophile.[119] Or un radical électrophile réagira préférentiellement avec un hydrogène en α d'un groupement donneur (éther, amine).

Ainsi, sous réserve que ces radicaux possèdent une mobilité suffisante dans les matériaux étudiés, ces règles générales pourront servir de base à cette étude.

J. Liste des schémas

Schéma 1.1. Montage type d'enregistrement holographique. 7
Schéma 1.2. Restitution d'un hologramme ; image virtuelle.[8] 8
Schéma 1.3. Restitution ; image réelle.[8] 9
Schéma 1.4. Interférences de deux ondes planes. 10
Schéma 1.5. Lecture de l'hologramme. 12
Schéma 2.1. Formation d'une image en photolithographie. 1 : film support ou plaque de verre, 2 : composé photoréactif, 3 : masque ; A : photoresist positif, B : photoresist négatif. 19
Schéma 2.2. Système photothermoplastique. 1ère étape : Traitement Corona. 20
Schéma 2.3. Système photothermoplastique. 2ème étape : Enregistrement holographique. 21
Schéma 3.1. Synthèse de polyacrylates carbazoliques. 22
Schéma 3.2. Synthèse de polyacrylate et polyméthacrylate par la voie directe (à gauche) et indirecte « polymère-analogue » (à droite). 23
Schéma 3.3. Synthèse de copolymères carbazoliques acrylate et méthacrylate. 24
Schéma 3.4. Principe de la photoconductivité dans les polymères carbazolique.[38] 25
Schéma 3.5. Exemples d'unités oxydées carbazoliques dans le PVK. 25
Schéma 3.6. Les différents types de fluorescences du PVK. 26
Schéma 3.7. Structuration du PVK.[55] 28
Schéma 3.8. Photostructuration du carbazole dans l' éthanol.[59] 29
Schéma 3.9. Formation d'un iodure intramoléculaire à température ambiante.[62] 30
Schéma 3.10. Structuration du PVK en position 3, 3'.[70] 30
Schéma 3.11. Photostructuration d'un polymère carbazolique en présence d'iodoforme, en solution dans le dichlorométhane.[27] 31
Schéma 3.12. Mécanisme standard d'oxydation en chaîne. 32
Schéma 3.13. Photooxydation du PET et du PBT. 34
Schéma 3.14. Photooxydation du poly(hexyle méthacrylate) (PHMA) (première partie). 35
Schéma 3.15. Photooxydation du poly(hexyle méthacrylate) (PHMA) (deuxième partie). 35
Schéma 3.16. Mécanisme de phototransformation du PVK en absence d'oxygène. 36
Schéma 3.17. Mécanisme d'oxydation photoinduite de la chaîne aliphatique, ... 37
Schéma 3.18. Mécanisme d'oxydation directe du groupe carbazole 38
Schéma 3.19. Mécanisme simplifié de la photo dégradation du PVK en absence ou en présence d'oxygène. 38
Schéma 1.1. Schéma d'une enceinte SEPAP 12-24. 39
Schéma 1.2. Schéma de montage holographique. 1-laser à 405 nm (DL 100 Toptica), 2 -objectif de microscope, 3 - pinhole, 4 -lentille, 5 -cube séparateur, 6 - miroirs, 7 -plaque holographique, 8 -laser 632,8 nm (Melles Griot), 9 - photodiode (Si 100 Eutek). 40
Schéma 2.1. Schéma de fonctionnement de la spectroscopie de fluorescence. 43
Schéma 3.1. Obtention de dépôts de polymère sur une plaque de KBr. 47
Schéma 3.2. Schéma de fonctionnement d'une « tournette ». 48
Schéma 7.1. Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques en fluorures d'acides. 52
Schéma 7.2. Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques (1) et des esters/formiates (2) par l'ammoniac 53
Schéma 7.3. Réaction de Norrish Type I. 54
Schéma 8.1. Structure chimique du radical 2,2-di(4-tert-octylphényl)-1-picryl-hydrazyle (DTOPPH). 63
Schéma 8.2. Piégeage par un composé de type nitrone. 64
Schéma 8.3. Piégeage par un composé de type nitroso. 64
Schéma 1.1. Structures chimiques d'hétérocycles azotés. 73
Schéma 2.1. Schéma de synthèse du HEC. 74
Schéma 2.2. Synthèse du N-hydroxyméthylcarbazole (HMC). 75
Schéma 3.1. Synthèse de l'anhydride acétométhacrylique. 77
Schéma 3.2. Préparation de l'anhydride méthacrylique. 77
Schéma 3.3. Préparation du chlorure de l'acide méthacrylique. 77
Schéma 4.1. L'interaction entre HMC et l'anhydride méthacrylique. 78
Schéma 4.2. Réaction entre HMC et l'anhydride mixte acétique-méthacrylique. 79
Schéma 4.3. Réaction de condensation de HMC sur le chlorure de l'acide méthacrylique. 80
Schéma 4.4. Préparation du 2-(N-carbazolyl)éthyl méthacrylate. 84
Schéma 4.5. Synthèse de l'octylméthacrylate OMA. 86
Schéma 5.1. La copolymérisation radicalaire de CEM et OMA. 87
Schéma 5.2. La copolymérisation radicalaire du CMM:OMA. 88

Schéma 6.1 Structure chimique de l'éther (a) et du produit de condensation (b)..... *90*
Schéma 6.2. Les structures chimiques des HMC, CMM, OMA et du copolymère CMM:OMA...... *94*
Schéma 6.3. Les structures chimiques des précurseurs, monomères et du copolymère CEM:OMA. *96*
Schéma 3.1. Structure chimique des polymères carbazoliques. A : PVK (référence), B : CMM:OMA, C : CEM:OMA. *101*
Schéma 3.2 ***:*** *Formation et décomposition des hydroperoxydes.*..... *123*
Schéma 3.3. Décomposition des hydroperoxydes formés sur des carbones secondaires et tertiaires. *124*
Schéma 3.4 : Voie majoritaire de formation des hydroperoxydes dans le CEM:OMA (PH=polymère; K=groupe carbazole). *124*
Schéma 3.5. Mécanisme principal d'oxydation photoinduite de la chaîne aliphatique du CEM:OMA. *125*
Schéma 3.6 : Mécanisme d'oxydation des radicaux $CH_2^{\bullet}$. *125*
Schéma 4.1 : Mécanisme proposé pour la formation du produit absorbant à 1690 cm^{-1}. *135*
Schéma 1.1. Installation de développement : (1) laser He-Ne à 633 nm ; (2) boite de Pétri ; (3) échantillon ; (4) solvant de développement ; (5) photo-élément ; (6) ordinateur. *163*
Schéma 2.1. Schéma d'enregistrement par électrophotographie. (1,2) Faisceau laser d'écriture λ *= 532 nm, (3) faisceau laser de lecture* λ *= 633 nm, (4) détecteur, (5) film photothermolpastique, (6) dispositif électronique de contrôle du potentiel et du chauffage*..... *165*
Schéma 5.1. Sites d'attaques préférentiels de différents radicaux sur un ester.[118] *177*
Schéma 6.1. Différentes interactions orbitalaires possibles entre un radical R• et un substrat S..... *177*

K. Liste des figures

Figure 1.1. Réseau holographique sinusoïdal de phase d'un film de PVK dopé avec du iodoforme : mesure par AFM en mode hauteur (topographie de surface, à gauche) et en mode phase (à droite). *11*
Figure 1.2. Courbe de Hurter et Driffield caractéristique d'une émulsion photographique. *14*
Figure 3.1. L'interaction entre PVK (donneur) et l'accepteur d'électrons. *27*
Figure 1.1. Spectre des lampes utilisées dans les enceintes SEPAP 12-24 ..... *39*
Figure 2.1. A. Irradiation in situ dans le spectrophotomètre UV visible. *42*
Figure 2.2. Irradiation in situ dans le spectrophotomètre IR. 1 – laser, 3 – objectif de microscope ; *44*
Figure 3.1. Droite de calibration du PVK à 1598 cm^{-1} (vibration de valence C=C) en fonction de l'épaisseur. *49*
Figure 3.2. Droite de calibration du CEM:OMA à 1598 cm^{-1} (vibration de valence C=C) en fonction de l'épaisseur... *49*
Figure 6.1. Transitions d'un polymère déterminées par DSC. Tg transition vitreuse, Tm : fusion, Tc : cristallisation... *51*
Figure 8.1. Organisation des niveaux d'énergie pour un spin électronique s=1/2 en présence d'un champ magnétique.[91] *57*
Figure 8.2. Phénomène de résonance. *57*
Figure 8.3. Les deux types de relaxation. *58*
Figure 8.4. Spectre RPE : amplitude A_{pp} et largeur ΔH_{pp} du spectre.[93] *59*
Figure 8.5. Transitions Zeeman électronique et hyperfine, couplage entre un électron célibataire et un noyau de spin nucléaire I= ½. [94] *60*
Figure 8.6. L'illustration de la méthode graphique. (A) Première intégrale du spectre enregistré. (B) Intégrale double. *62*
Figure 8.7. Structure chimique de marqueurs de spin. *64*
Figure 8.8. Droite de calibration acquise avec les paramètres du PVK. L'intensité du signal en fonction du nombre de spins dans l'échantillon. *66*
Figure 8.9. Droite de calibration acquise avec paramètres du CEM:OMA représeantant l'intensité du signal en fonction du nombre de spins dans l'échantillon. *67*
Figure 8.10. Spectre RPE (A) du PVK avec ses paramètres d'acquisition (B). *68*
Figure 8.11. Spectres RPE de mélanges DTOPPH/KCl avec leurs paramètres d'acquisition. *68*
Figure 8.12. Spectre RPE (A) du copolymère avec ses paramètres d'acquisition (B). *69*
Figure 8.13. Spectres RPE du PVK irradié, enregistrés à différentes valeurs de l'atténuation. *70*
Figure 8.14. Courbes de saturation réalisées à partir du mélange 1 de DTOPPH/KCl en utilisant les paramètres du PVK et du CEM:OMA respectivement. *71*
Figure 8.15. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} de films de PVK irradiés. *72*
Figure 8.16. Spectromètre RPE et le montage optique pour faire des irradiations laser in situ. 1 – laser, 2 – objectif de microscope ; 3 – lentille ; 4 – banc d'optique, 5 – cavité d'analyse. *72*
Figure 2.1. Spectre IR du N-(2-hydroxy)-éthylcarbazole (HEC). *74*
Figure 2.2. Spectre ^{13}C du précurseur N-(2-hydroxy)éthylcarbazole. *75*
Figure 2.3. Spectre IR du N-hydroxyméthylcarbazole (HMC). *76*
Figure 2.4. Spectre RMN ^{13}C de HMC (N-hydroxyméthylcarbazole). *76*
Figure 4.1. Spectre IR du (9-carbazolyl)méthyl méthacrylate (CMM). *83*
Figure 4.2. Spectre RMN ^{13}C du monomère CMM. *83*
Figure 4.3. Spectre IR du monomère CEM. *85*
Figure 4.4. Spectre RMN ^{13}C de monomère CEM, carbazolyléthylméthacrylate. *85*
Figure 4.5 Spectre RMN ^{13}C de monomère octylméthacrylate (OMA). *86*
Figure 5.1. Spectre IR du copolymère CEM:OMA 60:40. ..... *87*
Figure 5.2. Spectre ^{13}C du copolymère CEM:OMA. *88*
Figure 5.3. Spectre IR du copolymère CMM:OMA 60:40. ..... *89*
Figure 5.4. Spectre RMN ^{13}C copolymère CMM:OMA. *89*
Figure 6.1. Spectres UV-Visible des copolymères CMM:OMA, CEM:OMA et du PVK. *91*
Figure 6.2 Spectres ^{1}H-RMN de HEC avant et après de traitement avec de l'eau deutériée. *92*
Figure 6.3. Spectre ^{1}H-RMN du monomère CEM. *93*
Figure 6.4. Les intégrales des pics quantitatifs dans le spectre RMN pour CMM:OMA. *95*
Figure 6.5. Spectre RMN ^{13}C. Les intégrales quantitatives des pics RMN pour le copolymère CEM:OMA. *97*
Figure 2.1. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence du PVK en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 14.24 à 30°C. *100*
Figure 3.1. Spectres IR du PVK et du copolymère dans la région d'absorption des produits carbonylés. *102*
Figure 3.2. Evolution de la fraction insoluble et de la masse moléculaire de PVK (A) et CEM:OMA (B) en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. *103*

Figure 3.3. Evolution des spectres UV-Visible des dépôts de CEM:OMA et de PVK au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C au cours des 75 premières minutes d'irradiation. 104
Figure 3.4. Réponse de l'appareil lors d'une excitation à 340 nm d'une lame de verre 104
Figure 3.5. Evolution des spectres de fluorescence du PVK (à gauche) et du CEM:OMA (à droite) au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 105
Figure 3.6. Evolution de l'intensité de fluorescence du PVK (à 410 nm) et du CEM:OMA (à 375 nm) au cours d'une irradiation en SEPAP 12.24 à 60°C (valeurs brutes à gauche et valeurs après normalisation à droite). 105
Figure 3.7. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence du PVK en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 107
Figure 3.8. Spectres directs (A) et de différence (B), dans le domaine 1900-1500 cm^{-1}, de CEM:OMA irradié en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 108
Figure 3.9. Région 2000-1500 cm^{-1}. Spectres directs du film de PVK irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 108
Figure 3.10. Région 2000-1500 cm^{-1}. Soustraction des spectres du film de PVK irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C au spectre du film vierge. 108
Figure 3.11. Région 3800-3100. Spectres directs (haut) et spectres de différence (bas) d'un film de CEM:OMA irradié dans une enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 110
Figure 3.12. Evolution du spectre infrarouge direct d'un film de PVK dans la région des vibrations NH et OH (SEPAP 12.24 à 60°C). 110
Figure 3.13. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour les différents substrats irradiés en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 111
Figure 3.14. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH en fonction de la durée d'irradiation pour les différents substrats irradiés en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 112
Figure 3.15. Diminution de la bande C-N à 1215 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24. 113
Figure 3.16. CEM:OMA non irradié (vert), photooxydé 380 h (bleu), ... 114
Figure 3.17. Evolution des spectres UV-vis du PVK (A) et CEM:OMA (B) au cours de photooxydation. 116
Figure 3.18. Augmentation de l'absorbance à 400 nm en fonction de la durée d'irradiation. 117
Figure 3.19. Spectres de différence, dans le domaine de vibration de valence NH/OH du PVK irradié en enceinte SEPAP 12.24 en absence d'oxygène. 118
Figure 3.20. Spectres directs (A) et de différence (B), dans le domaine des vibrations de valence NH/OH de CMM:OMA irradiés en absence d'oxygène en enceinte SEPAP 12.24. 118
Figure 3.21. Nombre de spins dans la poudre du PVK en fonction du temps. 120
Figure 3.22. Nombre de spins dans la poudre du CEM:OMA en fonction du temps. 121
Figure 4.1. Spectres UV-Visible (gauche) et IR (droite) de films de PVK avec et sans iodoforme. 127
Figure 4.2. Evolution de la fraction insoluble et du Mw du PVKI (à gauche) et évolution de la fraction insoluble de CEM:OMAI (à droite) en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24. 127
Figure 4.3. Distribution de la taille des pores dans le PVK et le PVKI après 350h d'irradiation. 128
Figure 4.4. Evolution des spectres de fluorescence du PVKI et du CEM:OMAI au cours d'une irradiation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. 129
Figure 4.5. Evolution de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm). 129
Figure 4.6. Evolution de la fraction insoluble et de l'intensité de la fluorescence en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 4.5 nm). 130
Figure 4.7. Evolution de l'intensité de la fluorescence en fonction du temps de photooxydation en enceinte SEPAP 12.24 à 60°C pour les 4 substrats. 131
Figure 4.8. Bandes formées lors de l'irradiation de l'iodoforme durant 250h (après soustraction du spectre initial). 131
Figure 4.9. Evolution du spectre IR du PVKI sous irradiation (spectre global). Les bandes propres aux différents substrats irradiés (PVK, PVKI et iodoforme) ont été indexées. 132
Figure 4.10. Evolution du spectre IR du PVKI (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial). 133
Figure 4.11. Evolution du spectre IR du PVK (gauche) et du PVKI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial). 133
Figure 4.12. Evolution du spectre IR du CEM:OMA (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial). 134
Figure 4.13. Décroissance des bandes de l'iodoforme dans CEM:OMAI lors de sa photooxydation. 135
Figure 4.14. Variation de l'absorbance à 1690 cm^{-1} et à 577 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour le PVKI. 136
Figure 4.15. Variation de l'absorbance à 1690 cm^{-1} et à 577 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation pour le CEM:OMAI. 136
Figure 4.16. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH (à gauche) et à 1783 cm^{-1} (à droite) en fonction de la durée d'irradiation pour : PVK, CEM:OMA, PVKI et CEM:OMAI. 137

Figure 4.17. Coupure de la liaison C–N pour PVK à 1225 cm^{-1} (à gauche) et pour CEM:OMA à 1215 cm^{-1} (à droite) en fonction de la durée d'irradiation. 138
Figure 4.18. Evolution de la bande à 1525 cm^{-1} dans les films de PVKI (15µm) et de CEM:OMAI (35µm) irradiés en enceinte SEPAP 12.24. 139
Figure 4.19. Evolution de l'absorbance de la bande à 806 cm^{-1} dans les films de PVKI (15 µm) et de CEM:OMAI (35 µm) irradiés en enceinte SEPAP 12.24. 140
Figure 4.20. Evolution des spectres UV-vis du PVKI (15 µm) et du CEM:OMAI (15 µm) irradiés en enceinteSEPAP 12.24. 141
Figure 4.21. Evolution de l'absorbance à 662-642 nm en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 12.24 pour PVKI et CEM:OMAI (films de 15µm). 142
Figure 4.22. Nombres de spins dans la poudre de PVKI en fonction du temps. 143
Figure 4.23. Nombres de spins dans la poudre de CEM:OMAI en fonction du temps. 143
Figure 4.24. Spectres RPE du PVK et PVKI. 144
Figure 4.25. Spectres RPE de CEM:OMA et CEM:OMAI. 144
Figure 4.26. Spectre RPE du PVK avec DMPO ; PVK irradié ; DMPO. 145
Figure 2.1. Evolution des spectres UV visible de PVKI (7 µm) irradié avec la diode laser à 405 nm. 148
Figure 2.2. Evolution des spectres UV visible de CEM:OMAI ((11 µm) irradié avec la diode laser à 405 nm. 148
Figure 2.3. Evolution de l'absorbance à 405 nm de films de PVKI (7 µm) et de CEM:OMAI (11 µm) en fonction de la dose reçue (E=1,47 mW.cm^{-2}). 149
Figure 2.4. Variation de l'absorbance à 462 nm pour PVKI (7 µm) et à 662 nm pour CEM:OMAI (14 µm) en fonction de la durée d'irradiation à 405 nm. 150
Figure 2.5. Suivi « on/off » pendant 30 min de l'évolution de la densité optique à 662 nm de PVKI (épaisseur 7 µm). 151
Figure 2.6. Suivi « on/off » pendant 1h de l'évolution de la densité optique à 642 nm de CEM:OMAI (épaisseur 14 µm). 151
Figure 2.7. Evolutions du spectre IR du PVKI (7 µm) en fonction de la durée d'irradiation laser à 405 nm (46 min). Zoom sur les bandes 1690, 1525, 1555, 1575, 802, 1070 et 575 cm^{-1}. 153
Figure 2.8. Evolutions du spectre IR du CEM:OMAI (11 µm) sous exposition à l'irradiation laser à 405 nm. Zoom sur les bandes à 1690, 1525, 805, 1070 et 577 cm^{-1} 154
Figure 2.9. Evolution du spectre IR du PVKI (gauche) et du CEM:OMAI (droite) sous irradiation (différence par rapport au spectre initial). 154
Figure 3.1. Influence de l'éclairement sur le choix de la durée d'exposition pour l'obtention d'un hologramme dans le cas de PVKI. 156
Figure 3.2. Influence de l'éclairement sur le choix de la durée d'exposition pour l'obtention d'un hologramme dans le cas de CEM:OMAI. 156
Figure 3.3. Variation de l'absorbance à 662 nm pour PVKI et 642 nm pour CEM:OMAI en fonction de la durée d'irradiation au laser et au monochromateur (échantillons de 10 µm). 157
Figure 3.4. Variation de l'absorbance à 662 nm pour PVKI et 642 nm pour CEM:OMAI en fonction de la dose d'irradiation au laser et au monochromateur (échantillons de 10 µm). 157
Figure 3.5. Evolution de la fraction insoluble du PVKI et du CEM:OMAI en fonction de la dose. 158
Figure 3.6. Spectres UV-Visible (à gauche) et de fluorescence (à droite) d'un dépôt de PVKI irradié à 405 nm. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 10 nm). 159
Figure 3.7. Spectres UV-Visible (à gauche) et de fluorescence (à droite) d'un dépôt de CEM:OMAI irradié à 405 nm. (λexc = 340 nm ; fentes excitation et émission = 10 nm). 160
Figure 2.1. Dépendance du rendement de diffraction avec la fréquence spatiale. (1) 1,8 µm ; (2) 1,6 µm ; (3) 1,4 µm. 165
Figure 2.2. Efficacité de diffraction en fonction de la dose d'énergie reçue. (1) 1,8 µm ; (2) 1,6 µm; (3) 1,4 µm. 166
Figure 2.3. L'image des franges enregistrées par microscopie optique avec le copolymère CEM:OMA dopé avec la TNF (d=1,8µm). 167
Figure 2.4. Image AFM de la figure d'interférences enregistrée dans le copolymère CEM:OMA dopé avec la TNF. En haut : vue de dessus (topographie et phase) ; en bas : vue tridimensionnelle. 168

L. Liste des tableaux

Tableau 3.1. Composition des solutions pour la préparation des dépôts. *46*
Tableau 3.2. Paramètres pour les dépôts par centrifugation. *48*
Tableau 3.3 : Equations de calibration. *50*
Tableau 7.1. Vibrations IR des fluorures dérivés d'acides carboxyliques. *53*
Tableau 7.2. Vibrations IR des produits dérivés résultant du traitement par NH_3. ..... *54*
Tableau 8.1 Données de préparation des mélanges. *66*
Tableau 4.1. Influence des conditions expérimentales sur la réaction d'estérification de HMC par l'anhydride méthacrylique (AM). *79*
Tableau 4.2. Les conditions d'estérification du HMC avec l'anhydride mixte acétique-méthacrylique. *80*
Tableau 4.3. Conditions expérimentales d'estérification du HMC. *84*
Tableau 6.1. Attributions des déplacements chimiques observés. *94*
Tableau 6.2. Attributions des déplacements chimiques observés. *96*
Tableau 7.1. Caractéristiques des polymères utilisés dans l'étude. *97*
Tableau 2.1 : Propriétés de l'émission de fluorescence des groupements carbazole dans le PVK. *100*
Tableau 3.1. Traitement NH_3 de dépôts de PVK et de copolymères irradiés 380h *115*
Tableau 3.2. Nombre de spins formés dans la matrice CEM:OMA irradié 3 heures dans la RPE. *121*
Tableau 4.1. Augmentation de l'absorbance dans le domaine OH/NH durant les 50 premières heures d'irradiation. .. *137*
Tableau 4.2. Augmentation de l'absorbance à 1783 cm^{-1} durant les 50 premières heures d'irradiation. *138*
Tableau 2.1. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=1,47 $mW.cm^{-2}$). *149*
Tableau 2.2. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=0,38 $mW.cm^{-2}$). *152*
Tableau 3.1. Paramètres d'acquisition convenant pour l'enregistrement holographique (avec E=0,10 $mW.cm^{-2}$). *155*
Tableau 3.2. Mécanismes de réticulation mis en jeu dans les deux cas d'irradiation. *161*
Tableau 1.1. Caractéristiques des hologrammes enregistrés sur CEM:OMA. *164*
Tableau 2.1. Doses minimales d'exposition pour les films de différentes épaisseurs. *166*
Tableau 4.1. Constantes de vitesse absolue de transfert d'hydrogène par le radical Ph• à 45°C.[118] *174*
Tableau 4.2. Constantes de vitesse absolue de divers radicaux vis-à-vis de $n\text{-}Bu_3\text{-}Sn - H$[118] *174*
Tableau 5.1. Enthalpies de réaction et énergies d'activation ($kcal.mol^{-1}$). *175*

M. Références bibliographiques

[1] Rivaton, A., Mailhot, B., Derdérian, G., Bussière, PO., Gardette, JL., Macromolecules 36, 5815 (2003)
[2] Bussière, PO, Mailhot, B., Rivaton, A., Barthe, MF., Gardette, JL., Baba, M., Polym. Degrad. Stab., 93, 1376 (2008)
[3] Gabor, D., *A new microscopic principle*, Nature 161, 777-778 (1948)
[4] Weil, F., *Optique physique. Interférences, diffraction, holographie*, Ellipses, Paris (2005)
[5] Françon, M., *L'optique moderne et ses développements depuis l'apparition du laser*, Hachette, Paris (1986)
[6] In Phase Technologies, *Optics and Photonics News*, OSA Ed., vol.18, , n°5 (mai 2007)
[7] Wikipedia, http://fr.wikipedia.org/wiki/Accueil
[8] Smigielski, P., Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle, R 6 330 (mars 2001)
[9] Jradi, S., Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France, (2007)
[10] Françon, M., *Holographie*, Masson, Paris (1987)
[11] Goodman, J.W., *Introduction à l'optique de Fourier et à l'holographie*, Masson Paris (1972)
[12] Hoegl, H., J. Phys. Chem. 69: 755 (1965)
[13] John T., Trout, JJ., Schmieg, JW., Gambogi, MA., Weber, Advanced Materials 10, 1219 (1998)
[14] Caulfield, H.J., *Handbook of Optical Holography*, Moscow (1982)
[15] Colburn, SW., Haines, A.K., Appl. Opt. 10(7), 1636 (1971)
[16] Meyhofer, D., *Topics in Applied Physics, Holographic Recording Materials*, 20, 75-98, Springer Verlag, New York (1977)
[17] Sjolinder, S., Photograph. Sci. Eng. 25: 112 (1981)
[18] Shankoff, T.A., Appl. Opt. 7(10): 2101 (1968)
[19] Lafond, C., Pizzocaro, C., Lessard, AR., Bolte, M., Opt. Eng. 39(3), 610 (2000)
[20] Bolte, M., Pizzocaro, C., Lafond, C., Proc. SPIE 2, 3417 (1998)
[21] Cappola, N., Lessard, AR., *Advances in Interconnecting and Packaging*, Proc. SPIE 24, 1389 (1990)
[22] Lessard, A. R, Changkakoti, R., Manivannan, G., Proc. SPIE. 437, 1559 (1991)
[23] Lessard, A. R, Changkakoti, R., Manivannan, G., "Holographic recording materials" in *Processes in Photorefractive Polymers*, Eds Krongauz VV. and Trifunac AD., USA, 307 (1995)
[24] Kuwayama, T., Taniguchi, N., Kuwae, Y., Kushibiki, N., Appl. Opt. 28 (13), 2455 (1989)
[25] Lim, LS., Ling, DQ., Teo, HEY., Zhu, XC., Chan, HDS., Kang, TCE., Neoh, GK., Chem. Mater. 19, 5148 (2007)
[26] Barachevskii, AV., Jurnal nauchn. i prikladnoi foto- i kinematography 3, 238 (1991)
[27] Kolninov, OV., Milinchuk, VK., Strunov, EG., Kolesnikova, VV., Vysokomolekulyarnye soedineniya (A) XXII №9: 2042 (1980)
[28] Vannikov, AV., Grishina, AD., *Photochemistry of polymeric donneur-accepteur complexes*, Moscow (1984)
[29] Cheben, P., delMonte, F., Worsfold, DJ., Carlsson, DJ., Grover, ChP., Mackenzie, JD., Nature 408: 64 (2000)
[30] Robu, S., Bivol, V., Dragalina, G., Vlad, L., Bolte, M., Chapurin, I., Polymeric Materials Science and Engineering 85, 337-338 (2001)
[31] A.L.Kartujanskogo. Himia, L., Neserebreanye fotograficheskie protsessy/pod red. (1984)
[32] Kolier, P., Berkhart, K., Lin, L. Opticheskaia golografia. Mir, Moscow (1973)
[33] Biswas, M., Das, KS., Europ. Polym. J. 17, 1245 (1981)
[34] Winkelmann, D., Pai, D., Crooks, W., Pennington, K., , Lee, F., Bräuninger, A., Brabandere, L., Verelst, J., Frass, W., Hoffmann, H., Sprinstein, K., Steppan, H., Stoudt, T., Allen, D., *Imaging Technology* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: A13, 571, New York (1986)
[35] Pearson, JM., *Vinylcarbazole Polymers* in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, p. 257 (1989)
[36] Hallensleben, ML., *Other Polyvinyl Compounds* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York, A21, 743 (1992)
[37] Zhang, Y., Wada, T., Sasabe, H., Journal of Material Chemistry 8-4, 809 (1998)
[38] Grazulevicius, VJ., Strohriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K., Progress in Polymer Science 28, 1297 (2003)
[39] Hu, Jin C., Oshima, R., Seno, M., Macromolecules, 21, 1536 (1988)
[40] Oshima, R., Uryu, T., Seno, M., Macromolecules 18, 1043 (1985)
[41] Uryu, T., Ohkawa, H., Oshima, R., Macromolecules 20, 712 (1987)
[42] Barba, NA., Dragalina, GA., Rusu, OD., Vlad, LA., vol №1634007 C07d 209/82, USSR (1990)
[43] Pfister, G., Williams, JD., The journal of chemical physics 61, 2416 (1974)
[44] DeSchryver, CF., Vandendriessche, J., Toppet, S., Demeyer, K., Boens, N., Macromolecules 15, 406 (1982)
[45] Ledwith, A., Rowley, JN., Walker, MS., Polymer 22, 435 (1981)
[46] Keyanpour-Rad, M., Ledwith, A., Hallam, A., North, M. A, Breton, M., Hoyle, C., Guillet, EJ., Macromolecules 11, 1114 (1978)
[47] Klopffer, W., J. Phys. Chem. 50, 2337 (1969)

[48] Sharp, HJ, J. Phys. Chem. 70, 584 (1966)
[49] Agarwal, KS Hemmadi, SS Pathak, LN., Polymer 20, 867 (1979)
[50] Loh, CF., Tan, LK., Kang, TE., Europ. Polym. J. 27, 1055 (1991)
[51] Hendrickx, E., Steenwinckel VD., Engels, C., Gubbelmans, E., Broeck VK., Beljonne, D., Bredas, JL., Samyn, C., Persoons, A., Materials Science and Engineering C 18, 25 (2001)
[52] Ramos, G., Belenguer, T., Levy, D., J. Phys. Chem. B 110, 24780 (2006)
[53] Diduch, K., Wubbenhorst, M., Kucharski, S., Synthetic Metals 139, 515 (2003)
[54] Wurthner, F., Yao, S., Schilling, J., Wortmann, R., Redi-Abshiro, M., Mecher, E., Gallego-Gomez, F., Meerholz, K., J. Am. Chem. Soc. 123, 2810 (2001)
[55] Williams, JD, Abkowitz, M., Pfister, G. J. Am. Chem. Soc. 94, 7970 (1972)
[56] Sharp, HJ., J. Phys. Chem. 71, 2587 (1967)
[57] Li, LY., Chen, MD., Wang, D., Phillips, LD., J. Org. Chem. 67, 4228 (2002)
[58] Wall, M., Tarnovsky, NA., Pascher, T., Sundstrom, V., Akesson, E., J. Phys. Chem. A 107, 211 (2003)
[59] Zelent, B., Durocher, G., J. Org. Chem. 46, 1496 (1981)
[60] Touihri, S., Bernede, CJ., Molinie, P., Legoff, D., Polymer 43, 3123 (2002)
[61] Touihri, S., Molinie, P., Djobo OS., Napo, K., Safoula, G., Bernede, CJ., Polym. Degrad. Stab. 69, 333 (2000)
[62] Safoula, G., Touihri, S., Bernede, CJ., Jamali, M., Rabillere, C., Molinie, P., Napo, K., Polymer 40, 531 (1999)
[63] Safoula, G., Bernede, C. J, Touihri, S., Alimi, K., Europ. Polym. J. 34, 1871 (1998)
[64] Touihri, S., Safoula, G., Bernede, CJ., Leny, R., Alimi, K., Thin Solid Films 304, 16 (1997)
[65] Safoula, G., Napo, K., Bernede, CJ, Touihri, S., Alimi, K., Europ. Polym. J. 37, 843 (2001)
[66] Touihri, S., Safoula, G., Bernede, CJ., Polym. Degrad. Stab. 60, 481 (1998)
[67] Napo, K., Safoula, G., Bernede, CJ., Almeida, KD., Touihri, S., Alimi, K., Barreau, A., Polym. Degrad. Stab. 66, 257 (1999)
[68] Touihri, S., Bernede, CJ., Molinie, P., Legoff, D., Polymer 43, 3123 (2002)
[69] Safoula, G., Bernede, CJ., Alimi, K., Molinie, P., Touihri, S., J. Appl. Polym. Sci. 60, 1733 (1996)
[70] Gonzalez, CM., Val DJJ., Zamora, F., Polymer 42, 9735 (2001)
[71] Rivaton, A., Polym. Degrad. Stab. 41, 297 (1993)
[72] Rivaton, A., Polym. Degrad. Stab. 41, 283 (1993)
[73] Kaczmarek, H., Chaberska, H., Appl. Surf. Sci. 252, 8185 (2006)
[74] Kaczmarek, H., Kaminska, A., Herk VA., Europ. Polym. J. 36, 767 (2000)
[75] Wochnowski, C., Ferdinando DM., Giolli, C., Vollertsen, F., Bardi, U., Appl. Surf. Sci. 253, 9435 (2007)
[76] Wochnowski, C., Eldin SAM., Metev, S., Polym. Degrad. Stab. 89, 252 (2005)
[77] Wochnowski, C., Metev, S., Sepold, G., Appl. Surf. Sci. 154, 706 (2000)
[78] Rivaton, A., Mailhot, B., Robu, S., Lounaci, M., Bussière, PO., Gardette, JL., Polym. Degrad. Stab. 91, 565 (2006)
[79] Données constructeur de la société Atlas™.
[80] Gardette, JL., *Caractérisation des polymères par spectrométrie optique*, Techniques de l'ingénieur, PE-3762 (1997)
[81] *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Wiley-Interscience, New York (1987)
[82] Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, London (1961)
[83] Dmowski W., Journal of Fluorine Chemistry 32, 255 (1986)
[84] Boswell GAJ., Ripka WC., Scribner RM., Tullock CW., Organic Reactions 21, 1 (1974)
[85] Wang CLJ., Organic Reactions 34, 319 (1985)
[86] Heacock JF., J. Appl. Polym. Sci. 7, 2319 (1963)
[87] Wilhelm C., Gardette JL., J. Appl. Polym. Sci. 51, 1411 (1994)
[88] March J., J. of Adv. Org. Chem. *Reaction, Mechanisms and Structure*, John Wiley and Sons, New York (1992)
[89] McKellar JF., Allen NS., *Photochemistry of man-made polymers*, Applied Science Publishers LTD, Essex (1979)
[90] Rabek JF., *Photodegradation of polymers*, Springer, Berlin (1996)
[91] Vion-Dury, J. *Cours de résonance magnétique*, Paris (2002)
[92] Bihan LD., *Imagerie par résonance magnétique*, Masson, Paris (1986)
[93] Poole, CP.Jr., *Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques*, Dover Publications, New York (1983)
[94] Dupeyre, R., *Principe de la RPE*. http://www-u594.ujf-grenoble.fr/enseignement/rdupeyre/chap12.pdf (2002)
[95] Ikeya, M., *News applications of electron spin resonance*, World Scientific, Singapore (1993)
[96] Jonas, M., *Concepts and methods of ESR dating*, Radiation Measurements 27, 943 (1997)
[97] Ranby, B., Rabek, J.F., *Photodegradation, photooxidation and photostabilization of polymers*, Wiley-Interscience, New York (1977)
[98] Rabek, JF., *Photodegradation of polymers*, Springer, New York (1996)
[99] Weber, RT., EMX user's manual. EPR division. Brucker Instruments Inc. Billerica, MA USA, 2.21 (1995)
[100] Innes, BJ., Brudvig, WG., Biochemistry 28, 1116 (1989)
[101] Campbell, N., Barclay, MB., Chem. Rev. 40, 359 (1947)
[102] Elderfield, RC. *Heterocyclic compounds*. John Wiley & Sons, New York (1952)
[103] Katritzky, AR., Rees, CW., Comprehensive heterocyclic chemistry. Pergamon, New York (1997)

[104] Gilson, WH., Bailey, CF., Macromolecules 10, 602 (1977)
[105] Omran, J., Zander, M., Chemische Berichte 103(10), 3356 (1970)
[106] Brown, CH., J. Am. Chem. Soc. 60, 1325 (1938)
[107] Johnson, PC., Offen, HW., The Journal of Chemical Physics 55-6, 2945 (1971)
[108] Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, Bulletin of the Chemical Society of Japan 49, 2082 (1976)
[109] Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, Bulletin of the Chemical Society of Japan 50, 22 (1977)
[110] DeSchryver, FC., Vandendriessche, J., DeMeyer, K., Boens, N., Photphysics of Synthetic Polymers 136 (1982)
[111] Rivaton, A., Moreau, L., Gardette, JL., Polym. Degrad. Stab. 58, 333 (1997)
[112] Rivaton, A., Gardette, JL., Polym. Degrad. Stab. 66, 385 (1999)
[113] Avram, M., Mateescu, DG., *Spectroscopie infrarouge*, Dunod, Paris (1970)
[114] Rivaton, A., Gardette, JL., Angew. Makromol. Chem. 261/262 (1998)
[115] Derdérian, G., *Evolution photochimique du PVK*, Rapport de stage de DEA, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2002)
[116] Delvert, E., Rapport de stage de DUT, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2002)
[117] Kartujanskogo AL., Himia, L., Neserebreanye fotograficheskie protsessy/pod red. (1984)
[118] Fossey, J., Lefort, D., Sorba, J., *Les radicaux libres en chimie organique*, Masson, Paris (1993)
[119] Minisci, J., Citterio, A., Advances in Free Radical Chemistry 85, 6 (1980)

Résumé

Le but de cette étude est d'obtenir de nouveaux matériaux polymères photostructurables pour l'enregistrement holographique. La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse radicalaire de copolymères carbazoliques à base d'unités carbazolylméthacylates espacées par des groupements octylméthacrylates, puis à leur purification et enfin à leur caractérisation. Une analyse approfondie de leur comportement photochimique a été menée à des longueurs d'onde d'irradiation supérieures à 300 nm représentatives du vieillissement naturel. Une étude des mécanismes photochimiques mis en jeu sous irradiation laser à 405 nm (longueur d'onde utilisée pour l'enregistrement holographique) a ensuite été réalisée avec des copolymères dopés avec de l'iodoforme. Enfin, la faisabilité des enregistrements holographiques a pu être démontrée sous irradiation laser à 480 et 532 nm en dopant les copolymères avec de la trinitrofluorénone.

Mots clés : copolymère carbazolique, iodoforme, trinitofluorénone, photostructuration, laser, holographie, vieillissement

Abstract

The purpose of this study is to obtain new polymeric materials for holographic recording. The first part of this work has been firstly devoted to the radical synthesis of carbazolic copolymers based of carbazolylmethacylate units spaced by octylmethacrylate groups, secondly to their purification and lastly to their characterization. An analysis of the photochemical behaviour was carried out at wavelengths above 300 nm representing the natural aging. A study of the photochemical mechanism occurring under irradiation at 405 nm (wavelength used for holographic recording) was then performed with copolymers doped with iodoform. Finally, the feasibility of holographic recording has been demonstrated using laser recording at 480 and 532 nm. Copolymers were then doped with trinitrofluorenone.

Keywords : carbazolic copolymer, iodoform, trinitofluorenone, photostructuration, laser, holography, aging