UNIVERSITÉ DU MAINE
U.F.R. Sciences et Techniques

LCOM-CHIMIE DES POLYMÈRES
Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire, UMR CNRS n°6011

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Par

Jean-Marc CRACOWSKI

Synthèse et caractérisation de (co)polymères halogénés pour l'optique linéaire - Application à la réalisation d'un guide d'onde

---

Soutenue le 22 décembre 2008 devant le Jury composé de :

Mr Claude BUNEL	Professeur, INSA-Rouen	Rapporteur
Mr Thierry HAMAIDE	Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
Mr Bruno AMÉDURI	Directeur de Recherche, ENSC de Montpellier	Examinateur
Mr Dominique BOSC	Ingénieur de Recherche, Université de Rennes 1	Examinateur
Mr Régis MERCIER	Chargé de Recherche, Université de Savoie	Examinateur
Melle Véronique MONTEMBAULT	Maître de Conférences, Université du Maine	Encadrante
Mr Fabrice ODOBEL	Directeur de Recherche, Université de Nantes	Directeur de thèse
Mr Laurent FONTAINE	Professeur, Université du Maine	Directeur de thèse

« Le génie commence les beaux ouvrages, mais le travail seul les achève ».

Joseph Joubert

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans l'Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université du Maine (UMR CNRS n° 6011) grâce au soutien financier de la Région Pays de la Loire et le soutien du CNRS.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs Claude Bunel, Professeur à l'INSA de Rouen, et Thierry Hamaide, Professeur à l'Université de Lyon 1, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs. J'associe à ces remerciements Messieurs Régis Mercier, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université de Savoie, Dominique Bosc, Ingénieur de Recherche à l'Université de Rennes 1, et Bruno Améduri, Directeur de Recherche au CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour leurs précieux conseils et pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, le Professeur Laurent Fontaine, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe, pour la confiance qu'il m'a accordé, pour ses conseils avisés, pour les discussions scientifiques que nous avons eu ainsi que pour m'avoir donné un aperçu du rôle et du travail (ingrat) d'un directeur de laboratoire. J'exprime toute ma reconnaissance et mon amitié sincère à Mademoiselle Véronique Montembault pour m'avoir encadré durant ces trois années, et particulièrement pour sa gentillesse, sa disponibilité, la rigueur qu'elle m'a enseignée ainsi que pour ses nombreuses corrections au stylo rouge qui me traumatiseront à vie. J'exprime également ma gratitude à Monsieur Fabrice Odobel, Directeur de recherche à l'Université de Nantes, pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse.

Je tiens à remercier mon tuteur pédagogique, le Docteur Albert Laguerre, pour m'avoir encadré lors de mon monitorat. Grâce à ses conseils, j'ai pu pleinement apprécier la fonction d'enseignant à l'université et j'ai pris beaucoup de plaisir à effectuer cette tache.

Je remercie grandement ma maman au labo, Anita Loiseau, ainsi que Fred Legros et Jean-Luc Moneger pour leur aide au quotidien, et également Martine et Cécile pour les nombreuses (oh oui très nombreuses) analyses RMN.

Mes plus sincères salutations vont à l'ensemble des permanents du laboratoire qui m'ont beaucoup apporté tant professionnellement que personnellement: Jean-François (dit papa), Fred, Irène, Charles I, Jean-Claude, Daniel (allez le MUC), Sagra et Michel.

Mes remerciements vont également à mes collègues doctorants du laboratoire, qui ont su m'accueillir lors de mon arrivée et avec qui j'ai fait quelques soirées mémorables. Grâce à eux j'ai pu garder le moral au beau fixe : Chuanpit, Anuwat, Nitinart (et Alisa), Ekkazit, Ekkawit, Fon, Tang moo, Doan, Hoa, Gnoc, Dien, Thomas, Sandie, Charles (dit Carlito), Faten, Gaëlle et Rachid. Merci à mes amis thaïlandais et vietnamiens avec qui j'ai pu découvrir d'autres cultures (et d'autres nourritures), je sors particulièrement enrichi au niveau personnel de ces rencontres. Merci particulièrement à mon ami Rachid, heureusement que tu étais là, cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans toi (une saveur de Kristal weissen !). Tous vous allez me manquer, j'ai vraiment apprécié ces trois ans passés en votre compagnie.

Evidemment ces remerciements ne pourraient être complet sans une pensée pour mes deux grands-mères, j'espère que de la haut vous êtes fières de moi. Merci à ma famille d'être là et d'avoir fait de moi ce que je suis. Je vous aime. Et un gros bisou à mon Bichou pour m'avoir supporté pendant ces trois ans.

Enfin fervent supporter de l'OL, je remercie cette équipe pour le $8^{ème}$ titre qu'elle va bientôt nous offrir, et surtout je remercie vivement l'Olympique de Marseille qui nous fait bien rire.

Liste des abréviations

AIBN : azobisisobutyronitrile

ATG : analyse thermogravimétrique

ATG-SM : analyse thermogravimétrique couplée spectromètre de masse

BDD : 2,2-bistrifluorométhyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole

CAE : α-chloroacrylate d'éthyle

DCC : dicyclohexylcarbodiimide

DMA : analyse mécanique dynamique

DMAP : 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

EVF : 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane

FAE : α-fluoroacrylate d'éthyle

FAHCIP : α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

FATRICE : α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle

FATRIFE : α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle

FO : fibre optique

FOP : fibre optique polymère

HFIP : 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyle

Ip : indice de polymolécularité

IR : infrarouge

MAF-A : acide α-trifluorométhacrylique

MAF-TBE : α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle

MATRICE : méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle

MATRIFE : méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle

ON *:* ouverture numérique

PFCB : poly(perfluorocyclobutyle aryle éther)

PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

PS : polystyrène

RIE : gravure ionique réactive

RMN : résonance magnétique nucléaire

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

SOMO : orbitale moléculaire simplement occupée de plus basse énergie

TBPP : 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle

Td : température de dégradation

TFE : tétrafluoroéthylène

Tg : température de transition vitreuse

THF : tétrahydrofurane

TMS : tétraméthylsilane

UV : ultraviolet

Varox : 2,5-bis(peroxyde de *tert*-butyle)-2,5-diméthylhexane

RIE : gravure ionique réactive

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I: Matériaux polymères pour l'optique guidée

INTRODUCTION 6

I. LES GUIDES D'ONDES OPTIQUES 7

I.1. PRINCIPE D'UNE LIAISON OPTIQUE 7
I.2. LA FIBRE OPTIQUE 7

II. LES DIFFERENTS TYPES DE FIBRES OPTIQUES 10

II.1. FIBRES MONOMODES ET FIBRES MULTIMODES 10
II.2. FIBRES MULTIMODES 11
II.2.1. Fibres multimodes à saut d'indice 11
II.2.2. Fibres multimodes à gradient d'indice 12
II.3. FIBRES MONOMODES 14

III. L'ATTENUATION OPTIQUE 15

III.1. INTRODUCTION 15
III.2. ATTENUATION OPTIQUE PAR ABSORPTION 17
III.2.1. Absorption intrinsèque 17
III.2.1.a. Absorption due aux vibrations de liaisons 17
III.2.1.b. Absorption électronique 19
III.2.2. Absorption extrinsèque 20
III.2.2.a. Sels de métaux de transition 20
III.2.2.b. Polluants organiques 21
III.3. ATTENUATION OPTIQUE PAR DIFFUSION 21
III.3.1. Diffusion intrinsèque 21
III.3.2. Diffusion extrinsèque 22

IV. LES FIBRES OPTIQUES POLYMERES 23

IV.1. PROPRIETES GENERALES 23
IV.2. MATERIAUX POLYMERES POUR L'OPTIQUE 24
IV.2.1. Vers des polymères moins absorbants 24
IV.2.2. Propriétés thermiques des polymères pour l'optique 25
IV.2.3. Les polymères usuels utilisés pour l'optique 26

IV.2.4. Nouveaux polymères pour l'optique *27*
IV.2.4.a. Polyimides fluorés 29
IV.2.4.b. Poly(éther)s et poly(éther cétone)s 30
IV.2.4.c. Poly(perfluorocyclobutyle aryle éther)s 31
IV.2.4.d. Polyoléfines perfluorées 32
IV.2.4.d.1 Cytop® 32
IV.2.4.d.2 Teflon® AF 32
IV.2.4.e. Polysiloxanes 33
IV.2.4.f. Autres polymères 34
IV.2.5. Polyacrylates halogénés et deutériés *35*

CONCLUSION ET CAHIER DES CHARGES 39

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 41

Chapitre II: Synthèse et polymérisation d'α,β-difluoroacrylates

INTRODUCTION 46

I. SYNTHESE DE L'ACIDE α,β-DIFLUOROACRYLIQUE ET DE SES DERIVES 47

I.1 INTRODUCTION 47
I.2. SYNTHESE DE L'ACIDE α,β-DIFLUOROACRYLIQUE 49
I.2.1 Synthèse du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol *49*
I.2.2 Synthèse de l'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque *49*
I.2.3 Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique *50*
I.3. SYNTHESE D'ESTERS α,β-DIFLUOROACRYLIQUES 50

II. POLYMERISATION DE L'ACIDE α,β-DIFLUOROACRYLIQUE 53

II.1. HOMOPOLYMERISATION DE L'ACIDE α,β-DIFLUOROACRYLIQUE 53
II.2. COPOLYMERISATION DE L'ACIDE α,β-DIFLUOROACRYLIQUE 54

CONCLUSION 55

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 56

Chapitre III: Etude de polymères α-fluoroacryliques à haut indice de réfraction

INTRODUCTION 58

I. REACTIVITE DES α-FLUOROACRYLATES EN HOMOPOLYMERISATION RADICALAIRE 59

I.1. REACTIVITE DES α-HALOGENOACRYLATES 59
I.2. HOMO- ET COPOLYMERISATION RADICALAIRE DES α-FLUOROACRYLATES 61
I.3. POLYMERISATION RADICALAIRE DES ACRYLATES DE FLUOROALKYLE 63

II. SYNTHESE ET HOMOPOLYMERISATION DE L'α-FLUOROACRYLATE D'HEXACHLOROISOPROPYLE 64

II.1. SYNTHESE DE L'α-FLUOROACRYLATE D'HEXACHLOROISOPROPYLE 64
II.2. HOMOPOLYMERISATION DE L'α-FLUOROACRYLATE D'HEXACHLOROISOPROPYLE 65
II.2.1. Etude de la cinétique de l'homopolymérisation radicalaire en solution de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle 65
II.2.2. Influence des conditions de réaction 68
II.2.3. Etude de la structure du poly(α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle) 71
II.3. PROPRIETES THERMIQUES 74
II.4. INDICES DE REFRACTION 75
II.5. CONCLUSION 75

III. ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE EN SOLUTION DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRICHLOROETHYLE ET DE L'α-FLUOROACRYLATE D'HEXACHLOROISOPROPYLE 76

III.1. SYNTHESE DE L'α-FLUOROACRYLATE DE TRICHLOROETHYLE 76
III.2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLY(FATRICE-*CO*-FAHCIP)S 77
III.3. PROPRIETES THERMIQUES 78
III.4. INDICES DE REFRACTION DES COPOLYMERES 80
III.5. CONCLUSION 81

CONCLUSION 82

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 83

Chapitre IV: Etude de copolymères à faible indice de réfraction

INTRODUCTION 86

I. ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE EN SOLUTION DU METHACRYLATE DE TRIFLUOROETHYLE ET DU METHACRYLATE DE TRICHLOROETHYLE 89

I.1. SYNTHESE DU METHACRYLATE DE TRICHLOROETHYLE 89
I.2. COPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE TRIFLUOROETHYLE ET DU METHACRYLATE DE TRICHLOROETHYLE 90
I.2.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité 90
I.2.2. Synthèse des copolymères 93
I. 3. CONCLUSION 94

II. ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE EN SOLUTION DE L'α-TRIFLUOROMETHACRYLATE DE *TERT*-BUTYLE ET DU 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-HEPTADECAFLUORO-10-(VINYLOXY)DECANE 95

II.1. CINETIQUE DE COPOLYMERISATION : DETERMINATION DES RAPPORTS DE REACTIVITE 97

II.2. CARACTERISATION DES COPOLYMERES 98

II.2.1. Synthèse 98

II.2.2. Etude de la dégradation thermique des copolymères 101

II.2.3. Propriétés thermiques 102

II.2.4. Propriétés optiques 103

II.3. CONCLUSION 103

III. ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE EN SOLUTION DE L'α-TRIFLUOROMETHACRYLATE DE *TERT*-BUTYLE ET DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRIFLUOROETHYLE 104

III.1. SYNTHESE DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2-TRIFLUOROETHYLE 104

III.2. COPOLYMERISATION DE L'α-TRIFLUOROMETHACRYLATE DE *TERT*-BUTYLE ET DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRIFLUOROETHYLE 105

III.2.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité 105

III.2.2. Caractérisation des copolymères 107

III.3. PROPRIETES THERMIQUES 110

III.3.1. Tg des copolymères 110

III.3.2. Etude de la dégradation thermique des copolymères 110

III.3.3. Etude de la dégradation thermique des poly(α-fluoroacrylate de trifluoroéthyle-co-acide α-trifluorométhacrylique)s 111

III.3.3.a. Propriétés thermiques 115

III.3.3.b. Etude de la dégradation thermique des copolymères 115

III.3.4. Indices de réfraction des copolymères 118

III.4. CONCLUSION 119

IV. ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE EN SOLUTION DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRICHLOROETHYLE ET DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRIFLUOROETHYLE 121

IV.1. COPOLYMERISATION DE L'α- FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRICHLOROETHYLE ET DE L'α-FLUOROACRYLATE DE 2,2,2 TRIFLUOROETHYLE 122

IV.1.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité 122

IV.1.2. Caractérisation des copolymères 122

IV.1.2.a. Synthèse 122

IV.1.2.b. Propriétés thermiques 125

IV.1.2.c. Indices de réfraction des copolymères 125

IV.2. CONCLUSION 127

CONCLUSION **129**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **131**

Chapitre V: Test procédé d'un guide d'onde en poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle)

INTRODUCTION **135**

I. ANALYSES THERMIQUES **137**

I.1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 137

I.1.1. Analyse dynamique *137*

I.1.2. Analyse isotherme *137*

I.2. ANALYSE THERMO-MECANIQUE 137

II. PERTES OPTIQUES **138**

II.1. PREPARATION DES PASTILLES 138

II.2. MESURES OPTIQUES 138

III. TEST PROCEDE **140**

IV. CONCLUSION **142**

CONCLUSION GENERALE ..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

PARTIE EXPERIMENTALE ..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

ANNEXES **164**

Introduction générale

La réalisation du premier laser au début des années 60 [1] a été le point de départ de nombreux travaux de recherche portant sur l'étude des composants optiques pour permettre le transfert d'informations en utilisant la lumière. Ainsi, la proposition d'utiliser des guides d'ondes et des fibres optiques fabriqués à base de verre pour effectuer des communications optiques a été émise, simultanément, en 1966 par Kao *et al.* [2] et Werts [3]. A partir de la fin des années 70, les systèmes de transmission par câbles coaxiaux traditionnels (constitués de cuivre) ont commencé à être remplacés par des systèmes à fibre optique. Ces nouveaux systèmes, malgré leurs coûts de développement importants [4], possèdent de nombreux avantages en termes de faible atténuation optique, de hauts débits de transmission et de confinement de l'information. Ils occupent aujourd'hui une place majeure dans la transmission d'informations et ils ont profondément modifié notre façon de vivre en nous permettant de transmettre et de recevoir des informations quels que soient les lieux de provenance ou de destination, avec un maximum de rapidité et d'efficacité [5, 6]. En effet, à l'heure actuelle, des réseaux de fibre optique existent entre tous les continents et ne cessent de se développer.

Leur faible coût ainsi que leur très faible atténuation optique font des fibres optiques en verre de silice un moyen de transmission des données particulièrement adapté pour les liaisons à longues distances. Cependant, leur fragilité, leur poids conséquent, leur sensibilité vis-à-vis des vibrations ainsi que la difficulté de raccordement et de mise en œuvre constituent des désavantages importants, surtout pour les très courtes distances. C'est pourquoi, depuis le milieu des années 70, ont démarré des études [7] sur de nouveaux matériaux dont l'objectif était de trouver des substituts à la silice palliant ses inconvénients majeurs.

Les premières Fibres Optiques Polymères (FOP) ont été réalisées par Du Pont de Nemours dans les années 60 mais leur transparence médiocre a alors limité leur usage. Cependant vers la fin des années 70, des études ont établi les performances théoriques maximales en termes d'atténuation qu'il était possible d'attendre avec des polymères communs tel le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [8]. Depuis, de nombreux travaux ont porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux transparents incluant les verres de silice et de nombreux types de polymères, tels les polyacrylates ou les polyimides. Un des objectifs majeurs de la recherche dans ce domaine a été la diminution de l'absorption optique en réalisant des polymères complètement fluorés ou deutériés. Cependant, la synthèse de tels polymères incluait des coûts très élevés ainsi que de nombreux problèmes de mise en œuvre, en plus de problèmes de compatibilité entre le cœur de la fibre optique et la gaine.

Enfin, même si l'ajout de fluor au sein d'un polymère présente de nombreux avantages, la diminution de l'indice de réfraction en dessous de certaines valeurs peut constituer un inconvénient. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris la synthèse de nouveaux polymères partiellement halogénés, notamment des copolymères. La synthèse de copolymères est d'un intérêt certain, autorisant l'accès à de larges gammes d'indices de réfraction, les atomes de fluor diminuant l'indice et les atomes de chlore l'augmentant, et évitent les problèmes de compatibilité cœur/gaine. L'utilisation de polymères pour l'optique est particulièrement adapté pour les applications pour des transmissions à courte distance, notamment la transmission optique pour l'automobile, les circuits intégrés optiques ainsi que les réseaux locaux, systèmes de communication de très haut débit, plus connus sous le terme « Fiber To The Home » [9, 10].

En partenariat avec l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Appliquées et de la Technologie de Lannion, un travail de recherche de nouveaux polymères pour l'optique guidée a été développé au Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire de l'Université du Maine. Les travaux de cette thèse traitent de la synthèse de monomères acryliques halogénés, ainsi que de l'étude de la polymérisation et la caractérisation de (co)polymères acryliques halogénés. Nous décrirons dans une première partie le concept de fibre optique et nous énumèrerons les différents types de polymères utilisés pour des applications en optique guidée. Le second chapitre est consacré à la préparation d'α,β-difluoroacrylates, en collaboration avec l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de Montpellier, UMR CNRS 5253. Ce type de monomère est très intéressant en terme d'absorption optique et l'étude de sa polymérisation radicalaire n'a jamais été rapportée dans la littérature. Ainsi la polymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique et sa copolymérisation avec divers monomères fluorés seront présentées, avant d'aborder, dans le chapitre III, la synthèse de polymères α-fluoroacryliques, porteurs de groupement chlorés, à haut indice de réfraction et pouvant constituer le cœur d'un guide. Nous proposons ensuite dans la quatrième partie d'étudier la synthèse de (co)polymères à faible indice de réfraction, destinés principalement à des applications en tant que gaine de système optique. Enfin, la réalisation d'un guide d'onde en poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle) fera l'objet du dernier chapitre.

1. Maiman, T.H. *Nature*, **1960**, *187*, 493.
2. Kao, K.C.; Hockham, G.A. *Proc. IEE*, **1966**, *113*, 1151.
3. Werts, A. *L'Onde Electrique*, **1966**, *46*, 967.
4. Senior, J.M. *Optical Fiber Communications, Principles and Practice*; **1992**, Prentice Hall International Ltd: Hertfordshire.
5. Hunsperger, R.G. *Integrated Optics*; **1992**, Springer-Verlag: Berlin.
6. Hornak, L.A. *Polymers for Lightwave and Integrated Optics, Technology and Applications*; **1992**, Marcel Dekker inc.: New-York.
7. Reidenbach, H. D.; Bodem, F. *Opt. Quant. Elect.*, **1975**, *7*, 55.
8. Pinnow, D.A.; Rich, T.C.; Ostermayer, F.W.; Didomenico, M. *Appl. Phys. Lett.*, **1973**, *22*, 527.
9. Koonen, T.; Vd Boom, H.P.A.; Monroy, I.T.; Khoe, G.D. *Proceedings of the 10th Plastic Optical Fibers Conference*, **2001**, *1*, 14.
10. Blythe, A.R.; Vinson, J.R. *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, *11*, 601.

Chapitre I

Matériaux polymères pour l'optique guidée

Introduction

Les guides d'onde existent sous différents types et leur fonction est de permettre le transfert d'informations. Ces guides sont régis par des lois physiques précises et nécessitent des matériaux spécifiques possédant de nombreuses caractéristiques afin qu'ils soient utilisables pour de telles applications. Les propriétés nécessaires sont, entre autres, une mise en œuvre aisée, des indices de réfraction de cœur et de gaine bien définis ainsi qu'une faible absorption optique. Une des classes de polymères intéressante pour servir de matériau de cœur et de gaine dans les guides d'onde est celle des polymères fluorés, laquelle est constituée de matériaux à haute valeur ajoutée en raison des propriétés remarquables qu'ils possèdent et grâce auxquelles ils trouvent des applications dans de nombreux domaines [1-5]. De tels polymères possèdent un grand potentiel pour des applications en télécommunication optique, lié aux avantages qu'ils apportent par rapport aux matériaux en verre de silice [6-11]. Ainsi l'objectif de cette thèse a été de synthétiser des matériaux polymères pour des applications en optique linéaire.

La première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée aux principes des liaisons optiques et aux principes d'optique géométrique régissant ces liaisons. Nous avons ensuite choisi d'énumérer les principaux types de fibres optiques qui existent. Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés aux divers phénomènes liés à l'absorption optique avant de discuter ensuite des fibres optiques polymères, en énumérant les propriétés désirées pour de tels matériaux et en donnant une vue d'ensemble des différents polymères présentés dans la littérature pour des applications optiques. Finalement, nous conclurons et nous présenterons le cahier des charges imposé pour de tels matériaux, lequel a permis d'orienter notre travail sur certaines classes de polymères.

I. Les guides d'ondes optiques

I.1. Principe d'une liaison optique

Une liaison optique (Figure I.1) est constituée d'un émetteur optique, le modulateur, qui envoie un signal par l'intermédiaire d'un guide optique vers un récepteur [12]. Le rôle de l'émetteur est de convertir un signal électrique d'entrée en signal optique et de l'injecter dans le guide. Il est généralement constitué d'un laser à semi-conducteur. Ce laser permet d'amplifier la lumière et de la rassembler en un faisceau étroit, rendant la lumière extrêmement directionnelle. Le signal optique est transmis par le guide d'onde. Le rôle d'un guide d'onde est de véhiculer une onde lumineuse en exploitant les propriétés réfractrices de la lumière. Pour permettre le guidage de la lumière, le centre de la fibre, appelé cœur, est entouré d'une gaine dont l'indice de réfraction est plus faible que celui du cœur. Le confinement de l'onde se fait essentiellement par la différence d'indice de réfraction[1] entre ces deux matériaux. Le signal optique est ensuite détecté par un récepteur, le démodulateur. Ce récepteur, constitué d'une photodiode et d'un amplificateur, permet de détecter l'onde optique reçue et de la convertir en signal électrique, c'est la démodulation. Ainsi le signal d'entrée est restitué au niveau de la sortie.

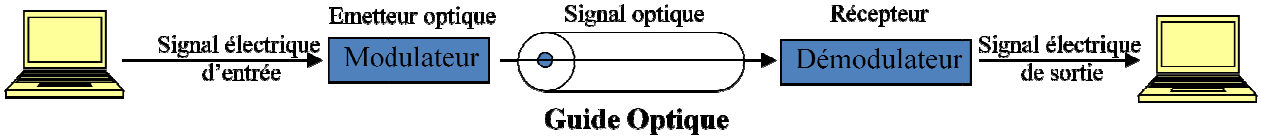


Figure I.1 : Principe d'une liaison optique.

I.2. La fibre optique

Le guide d'onde le plus commun est la fibre optique. Elle est habituellement constituée d'une partie centrale, le cœur, d'indice de réfraction n_1, entouré d'une gaine, d'indice de réfraction n_2. Le cœur de la fibre a un indice de réfraction légèrement plus élevé (de quelques millièmes) que la gaine et peut donc confiner la lumière qui se trouve entièrement réfléchie de multiples fois à l'interface entre les deux matériaux en raison du

[1] L'indice de réfraction est le rapport de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, soit 3.10^8 $m.s^{-1}$, sur la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau.

phénomène de réflexion totale interne. L'ensemble est généralement recouvert d'une gaine plastique de protection.

Lorsqu'un rayon lumineux entre dans une fibre optique à l'une de ses extrémités avec un angle adéquat, il subit de multiples réflexions totales internes. Ce rayon se propage ainsi en empruntant un parcours en zigzag (Figure I.2).

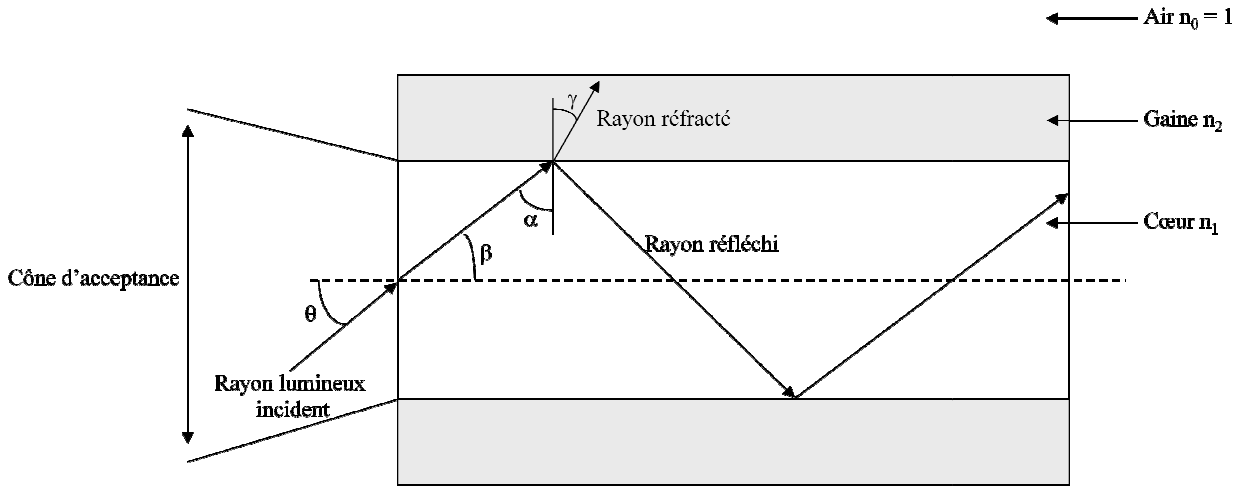


Figure I.2 : Principe d'une fibre optique.

L'étude rigoureuse de la propagation est basée sur la théorie des champs électromagnétiques, régie par les équations de Maxwell. Cependant, les concepts de l'optique géométrique [13-15] peuvent être utilisés car la longueur d'onde de la lumière est très courte (proche de 1 μm). Afin d'étudier le phénomène du guidage de la lumière dans une fibre optique, il faut considérer que l'indice de réfraction n_1 est constant dans le cœur.

Soit un rayon lumineux incident, faisant un angle θ avec l'axe de la fibre, celui-ci pénètre dans la fibre avec un angle β (Figure 1.2) tel que, d'après la loi de Descartes :

$$n_0 \sin\theta = n_1 \sin\beta \qquad (1)$$

avec n_0 l'indice de réfraction de l'air (qui est égal à 1 par convention), d'où :

$$\sin\theta = n_1 \sin\beta \qquad (2)$$

Le rayon incident ayant pénétré dans la fibre rencontre l'interface cœur/gaine avec :

$$n_1 \sin\alpha = n_2 \sin\gamma \qquad (3)$$

où γ est l'angle du rayon réfracté qui pénètre dans la gaine.

Pour que la réflexion soit totale, il faut que l'angle γ soit au moins supérieur ou égal à $\pi/2$, l'équation (3) devient :

$$\sin\alpha \geq \frac{n_2}{n_1} \qquad (4)$$

Si on considère les équations (2) et (4), et en remarquant que sin α = cos β puisque $\alpha + \beta = \pi/2$, nous obtenons l'équation suivante :

$$n_1 \cos\beta = n_2 \qquad (5)$$

Et en combinant les équations (2) et (5), on obtient :

$$\sin^2\theta = n_1^2 - n_2^2 \qquad (6)$$

En conclusion, l'angle d'incidence limite pour qu'il y ait réflexion totale à l'interface cœur/gaine est défini par l'équation (7) :

$$ON = \sin\theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \qquad (7)$$

sin θ est par définition l'ouverture numérique (*ON*) de la fibre qui est une de ses principales caractéristiques [16]. L'ouverture numérique d'un guide optique caractérise le cône d'acceptance de ce guide : si un rayon lumineux tente de pénétrer le guide en provenant de ce cône (Figure I.2), alors le rayon sera guidé par réflexion totale interne, dans le cas contraire, le rayon ne sera pas guidé.

Un autre paramètre souvent utilisé pour définir l'*ON* est la différence relative des indices de réfraction Δ, qui est définie comme suit :

$$\Delta = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \text{ et } ON = n_1\sqrt{2\Delta} \quad (8)$$

On exprimera Δ en pourcentage.

A titre d'exemple, si l'on considère une fibre optique en verre de silice avec un Δ = 0,1% et un indice de réfraction de cœur n = 1,5, alors l'angle limite d'acceptance est égal à 24°.

II. Les différents types de fibres optiques

Plusieurs types de fibre optique (FO) ont été mis au point. Elles sont répertoriées en fonction de leur mode de transmission. De plus, chaque mode de transmission peut présenter des caractéristiques différentes en termes d'indices de cœur et de gaine, qui régit le domaine d'application le plus approprié. Après avoir défini les deux modes de transmission, les FO les plus courantes sont présentées.

II.1. Fibres monomodes et fibres multimodes

En préambule de l'étude des différents types de fibres optiques, il faut définir le concept de mode. Une onde optique guidée par des réflexions totales internes successives peut être représentée par des faisceaux de rayons appelés modes. De ce fait, avec une onde monochromatique, il est possible d'obtenir une infinité de rayons, donc de modes, ayant des formes et des vitesses de propagation différentes [12].

Chaque mode, *N*, est défini par son angle d'incidence θ_N à l'interface cœur/gaine :

$$\theta_N = \frac{\lambda}{4an_1}(N+1) \qquad (9)$$

où λ et a sont respectivement la longueur d'onde et le rayon du cœur (exprimés en µm) d'indice de réfraction n_1.

Plus l'angle d'incidence θ_N est élevé, plus le nombre de modes est grand et plus la lumière met de temps pour se propager car le chemin parcouru est plus grand. Cette différence de temps de propagation entre les différents chemins optiques entraîne un élargissement du signal émis : c'est la dispersion modale. Néanmoins le nombre de modes est limité puisqu'il dépend de l'angle de réflexion α_N (Figure I.2), qui doit être supérieur à une certaine valeur

(équation 4) pour qu'il y ait réflexion totale à l'interface cœur/gaine. Il a ainsi été démontré que :

- Si $\frac{2\pi a}{\lambda}\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \leq 2{,}4$ (10)

alors un seul mode se propage, nous avons une fibre monomode.

- Si $\frac{2\pi a}{\lambda}\sqrt{n_1^2 - n_2^2} > 2{,}4$ (11)

alors il existe plusieurs modes de propagation de la lumière et nous sommes en présence d'une fibre multimode.

Le nombre total de modes admissibles est proportionnel à $(\frac{\pi a}{\lambda}\sqrt{n_1^2 - n_2^2})^2$. Celui-ci dépend donc du rayon du cœur de la fibre ainsi que du carré de l'ouverture numérique (équation 7).

Suivant les caractéristiques de la fibre (taille et indice), deux modes de transmission sont donc possibles : Ce sont les transmissions de type monomode et multimode qui correspondent chacune à des applications particulières.

II.2. Fibres multimodes

II.2.1. Fibres multimodes à saut d'indice

Les premières fibres optiques produites étaient des fibres multimodes à saut d'indice. Elles sont constituées d'un cœur d'indice uniforme n_1 et d'une gaine d'indice n_2, avec une rupture d'indice, ou saut, à la frontière cœur/gaine (Figure I.3). La lumière est guidée par réflexion totale à l'interface cœur/gaine, elle suit donc un chemin en zigzag.

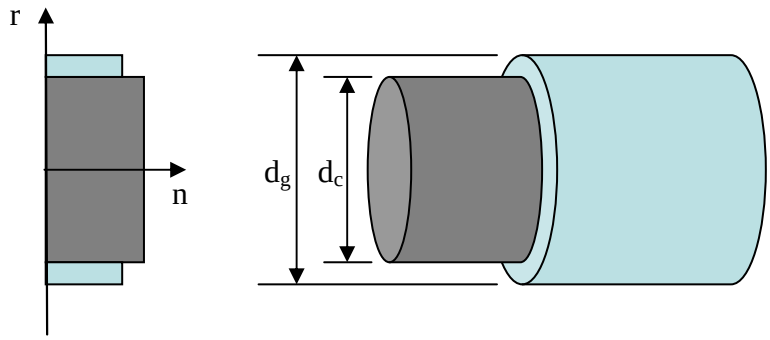


Figure I.3 : Constitution d'une fibre multimode à saut d'indice et évolution des indices.

L'inconvénient de ce type de fibre résulte de l'écart important des temps de parcours des différents rayons lumineux et donc d'un élargissement conséquent de l'impulsion de départ (Figure I.4). Leur capacité de transmission est réduite, du fait de cette dispersion modale, à quelques dizaines de mégabits par seconde ($Mbit.s^{-1}$).

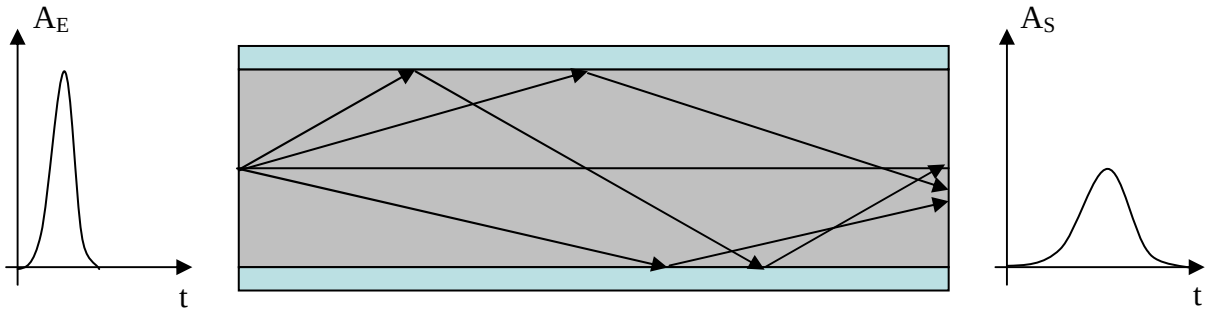


Figure I.4 : Amplitude de l'impulsion d'entrée en fonction du temps, trajet lumineux et amplitude de l'impulsion de sortie en fonction du temps dans une fibre multimode à saut d'indice.

Même si elles ne permettent pas de transmettre autant d'informations que les fibres monomodes, les fibres multimodes possèdent plusieurs avantages pour des applications ne nécessitant pas une grande bande passante (capteurs et instruments dans les domaines médical, industriel et aéronautique). La source optique utilisée peut être incohérente spatialement (c'est-à-dire non strictement monodirectionnelle), ce qui est impossible avec une fibre optique monomode. Une plus grande ouverture numérique peut être obtenue, ainsi qu'un plus grand diamètre de cœur, ce qui facilite la connexion avec les sources lumineuses.

II.2.2. Fibres multimodes à gradient d'indice

Afin de limiter le phénomène d'élargissement de l'impulsion, les fibres à gradient d'indice ont été développées (Figure I.5) [17, 18]. Dans ce type de fibre, l'indice de réfraction du cœur diminue graduellement depuis l'axe jusqu'à la gaine selon une loi parabolique donnée par :

$$n(r) = n_C \sqrt{1 - 2\Delta\left(\frac{r}{r_C}\right)^g} \qquad (12)$$

où *n(r)* est l'indice de réfraction à une distance *r* de l'axe, r_c est le rayon du cœur de la fibre, n_C est l'indice de réfraction du cœur et *g* représente le paramètre de profil. Pour les fibres optiques en polymère, cette variation graduelle d'indice de réfraction est rendue possible par des procédés multicouches [19], par diffusion d'un composé dopant [20] ou encore par évaporation de monomère puis polymérisation au sein d'une matrice polymère [21].

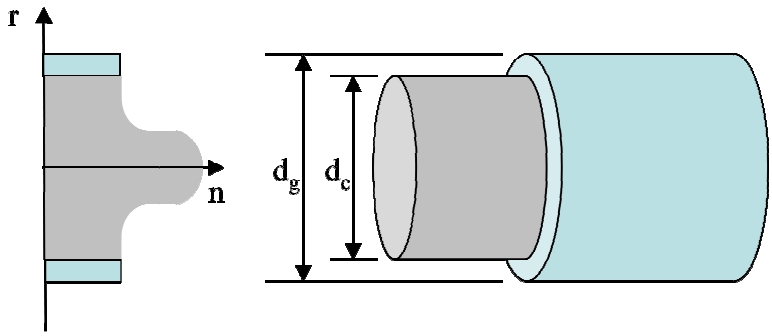


Figure I.5 : Constitution d'une fibre multimode à gradient d'indice et évolution des indices.

Les conséquences en sont que les rayons ne se propagent plus en zigzagant mais en ondulant autour de l'axe, avec une vitesse d'autant plus élevée que le rayon est éloigné de l'axe. Les ondes les plus éloignées du centre étant dans un milieu d'indice plus faible, celles–ci ont une vitesse de propagation plus grande que celles situées près du centre. Ceci permet de ramener tous les temps de propagation des différents modes à des valeurs très proches les unes des autres (Figure I.6).

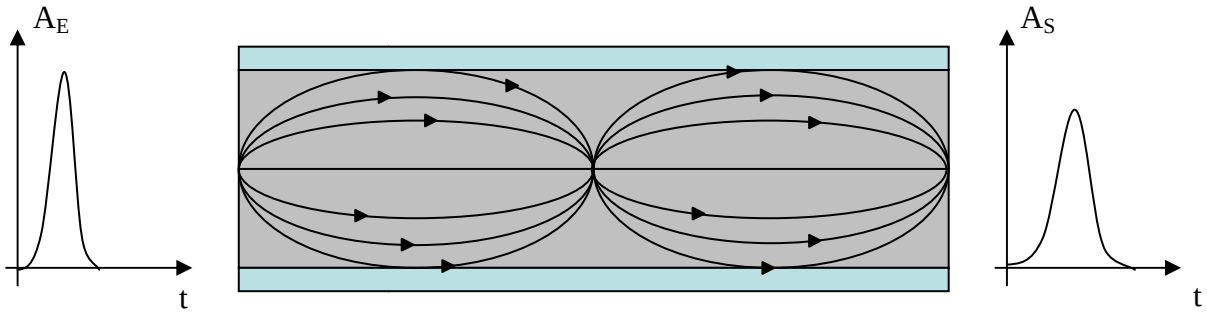


Figure I.6 : Amplitude de l'impulsion d'entrée en fonction du temps, trajet lumineux et amplitude de l'impulsion de sortie en fonction du temps dans une fibre multimode à gradient d'indice.

Avec les fibres multimodes à gradient d'indice, la bande passante est plus importante que celle d'une fibre multimode à saut d'indice et des taux de transfert de l'ordre de 2 Gbit.s^{-1} ont pu être observés sur une distance de 100 mètres [22]. Ce type de fibre est destiné à des applications nécessitant une plus grande bande passante comme les réseaux locaux (LAN).

II.3. Fibres monomodes

Les fibres monomodes véhiculent l'onde sous son mode fondamental (N = 0) et ne peuvent être qu'à saut d'indice car il n'y a pas de dispersion modale.

Dans ces fibres, le diamètre de cœur est très petit et voisin de la longueur d'onde (de l'ordre de quelques μm) afin de ne laisser se propager qu'un mode unique (Figure I.7) pour une différence relative Δ*n* de 1%.

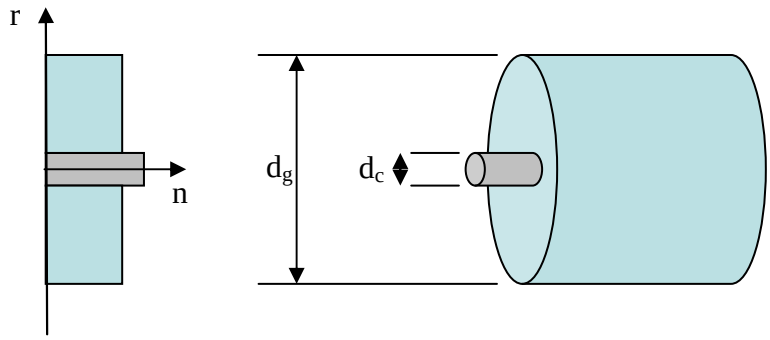


Figure I.7 : Constitution d'une fibre monomode à saut d'indice et évolution des indices.

Ceci a pour conséquence de faire disparaître le phénomène d'élargissement d'impulsion, d'où une bande passante très grande et une très grande capacité de transmission, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de Gbit.s^{-1}, qui constitue son principal avantage. De plus, le faisceau émergent est cohérent spatialement, et temporellement si la source l'est également (Figure I.8).

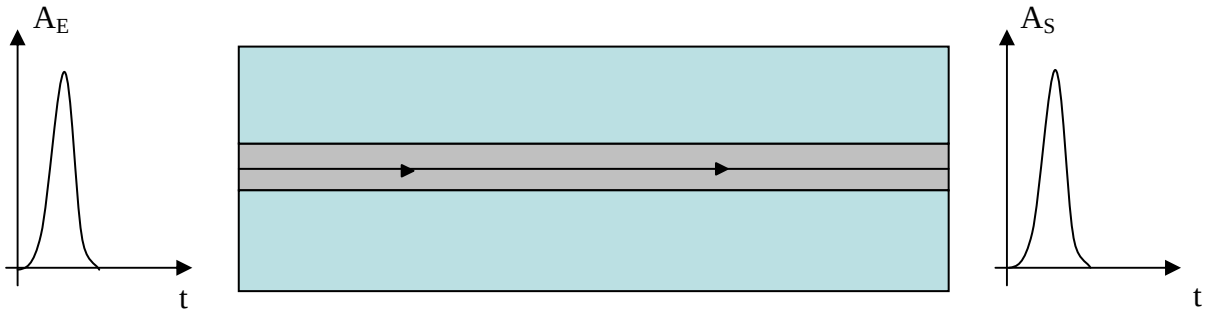


Figure I.8 : Amplitude de l'impulsion d'entrée en fonction du temps, trajet lumineux et amplitude de l'impulsion de sortie en fonction du temps dans une fibre monomode à saut d'indice.

Il existe néanmoins un facteur limitant la bande passante de telles fibres : la dispersion chromatique [23]. Celle-ci est due à la source émettrice de l'onde qui n'est pas rigoureusement monochromatique. Une faible variation de la longueur d'onde crée dans le matériau une variation de l'indice de réfraction avec des vitesses de propagation différentes. La différence de temps de propagation est donnée par la relation suivante :

$$\Delta t = L\frac{\lambda}{c}\frac{d^2 n}{d\lambda^2}\Delta\lambda \qquad (13)$$

où λ est la longueur d'onde de la source, c la vitesse de la lumière, $\Delta\lambda$ la largeur spectrale de la source et L la longueur de la fibre.

Outre la bande passante qui est une des caractéristiques fondamentales d'une FO, l'atténuation optique est un autre paramètre de grande importance. C'est ce que nous allons étudier en détail dans la partie suivante.

III. L'Atténuation optique

III.1. Introduction

La transmission de la lumière dans de bonnes conditions est évidemment une des qualités requises pour un matériau servant de guide d'onde. Lorsque qu'une onde

électromagnétique traverse un milieu diélectrique, celle-ci y est partiellement absorbée. Ce paramètre prend une importance considérable pour des transmissions optiques sur des distances conséquentes, dans les fibres optiques par exemple.

Si l'on considère un milieu homogène linéairement, l'atténuation optique est généralement exprimée par la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L} \log \frac{I_0}{I_t(\lambda)} \qquad (14)$$

en dB.km^{-1} pour une FO en silice ou en dB.cm^{-1} pour une fibre optique polymère (FOP) où L est la distance du trajet optique (en km ou en cm respectivement), I_0 est la puissance optique d'entrée et $I_t(\lambda)$ la puissance optique transmise au bout de la distance L à la longueur d'onde λ.

Les plages de longueurs d'ondes qui sont le plus souvent utilisées pour les transmissions optiques se situent dans le proche infrarouge (IR) et sont les suivantes :

- 1530-1565 nm (bande C des télécommunications),
- 1300-1350 nm (bande O des télécommunications),
- 800-1000 nm (émission des lasers pour décodage et pompage optique).

On trouve également des plages de longueurs d'ondes pour les transmissions optiques dans le visible, de 400 à 800 nm, il s'agit de la zone de transmission optique la plus efficace pour les FOP.

L'atténuation est liée à la composante imaginaire de l'indice de réfraction, qui regroupe les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière. La somme de ces deux phénomènes correspond à l'atténuation globale, exprimée par la perte de puissance optique. L'atténuation totale d'un guide ou d'une fibre est donc la somme de deux termes :

- L'absorption optique, qui est principalement due à des phénomènes de résonance intervenant à certaines longueurs d'ondes par vibration des liaisons chimiques ou des groupes d'électrons.
- La diffusion de la lumière, détournant l'onde de l'axe de propagation et provoquant ainsi des pertes. Elle est due à la variation localisée des propriétés de transmissions, provoquée par des fluctuations d'indice de réfraction ou à des zones de fluctuation (centres diffusants).

Chacun de ces termes est lui-même décomposé en atténuation intrinsèque et extrinsèque dont les principaux facteurs sont répertoriés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux facteurs d'atténuation optique d'un matériau.

Absorption	Intrinsèque	Absorption due aux vibrations de liaisons
		Absorption électronique
	Extrinsèque	Sels de métaux de transition
		Polluants organiques
Diffusion	Intrinsèque	Diffusion de Rayleigh
	Extrinsèque	Imperfection de la structure

Les causes d'atténuations sont donc de quatre ordres : absorptions intrinsèques, absorptions extrinsèques dues aux impuretés, diffusions intrinsèques et extrinsèques.

III.2. Atténuation optique par absorption

III.2.1. Absorption intrinsèque

Pour les polymères, on peut observer deux types d'absorption : les absorptions dues aux vibrations de liaisons et celles dues aux transitions électroniques.

III.2.1.a. Absorption due aux vibrations de liaisons

Ce sont ces bandes d'absorption qui sont les plus gênantes et constituent le facteur limitant pour les transmissions dans le visible et le proche IR pour les FOP [24]. En ce qui concerne les FO en verre de silice, cette absorption est négligeable entre 600 et 1500 nm [25] (entre 1000 et 100 000 fois moins que pour une FOP). Elles sont essentiellement dues aux harmoniques de vibrations d'élongation des liaisons covalentes, notamment les liaisons X-H avec X pouvant être principalement C, N, O, Cl, F ou S [26]. Le Tableau I.2 nous renseigne sur la position des fondamentales et des harmoniques de vibration d'élongation dans le plan des liaisons C-H, C-D, C-F, C-Cl, O-H ainsi que C=O [27, 28].

Tableau I.2 : Position des longueurs d'onde des harmoniques de vibrations d'élongation dans le plan de diverses liaisons[a)].

	Positions des fondamentales et harmoniques de vibrations en nm					
	O-H	**C-H**	**C-D**	**C=O**	**C-F**	**C-Cl**
ν_1	2818	3390	4484	5417	8000	12987
ν_2	1438	1729	2276	2727	4016	6533
ν_3	979	1176	1541	1830	2688	4381
ν_4	750	901	1174	1382	2024	3306
ν_5	613	736	954	1113	1626	2661

[a)] Il est à noter que la position des fondamentales et des bandes harmoniques de vibration dépend de l'environnement des atomes et peut varier de quelques dizaines de nm.

Il faut ajouter à ces vibrations d'élongation des harmoniques de combinaison des bandes d'élongation et de déformation des liaisons C-H dont la fondamentale se situe vers 5000 nm.

Les différentes liaisons peuvent être considérées comme des oscillateurs de constante de force K, dont la fréquence de vibration est égale à $(Mr)^{0,5}$ (à un facteur $1/2\pi$ près), *Mr* étant la masse réduite de l'oscillateur ($Mr = m_1 \times m_2/(m_1+m_2)$).

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{K}{Mr}\right)} \qquad (15)$$

Les liaisons atomiques ne suivent pas exactement les lois décrites par le modèle harmonique. Une conséquence très importante de l'anharmonicité est qu'une liaison donnée vibre généralement à plusieurs fréquences correspondant à la fondamentale et aux harmoniques. Plus précisément, les fréquences sont données par :

$$\nu_i = i.\nu_0.(1-(i+1)x_e) \qquad (16)$$

où ν_0 est une fréquence de référence qui dépend de la nature de la liaison, et x_e la constante d'anharmonicité. Comme x_e prend de petites valeurs, la fréquence fondamentale, les première et deuxième harmoniques apparaissent respectivement à des fréquences voisines de ν_0, 2 ν_0 et 3 ν_0.

Si l'on considère les liaisons C-H, seront donc présentes du visible au proche IR, les harmoniques de vibrations d'ordre 2 à 7, auxquelles s'ajouteront également les harmoniques de combinaison de vibrations d'élongation et de déformation (dont les fondamentales se situent aux alentours de 5000 nm mais nettement moins absorbantes). A titre d'exemple, il est présenté sur la Figure I.9, le spectre d'atténuation d'une FOP en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) où l'on peut nettement distinguer les harmoniques de vibration des liaisons aliphatiques C-H du PMMA [29].

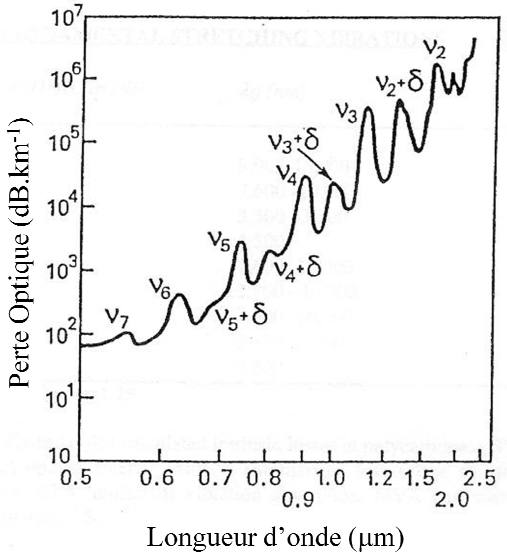


Figure I.9 : Spectre d'atténuation optique d'une FOP en PMMA en fonction de la longueur d'onde [29].

III.2.1.b. Absorption électronique

Cette absorption se traduit par des bandes d'atténuation consécutives à des changements d'états énergie d'électrons et de groupes d'électrons covalents. Plus les électrons sont conjugués, plus ils provoquent une absorption vers les grandes longueurs d'onde de l'ultra-violet (UV) vers le visible [30]. Même si pour les polymères amorphes « transparents » dans le visible, le maximum de ces bandes est situé dans l'UV, aux alentours de 300 nm, elles provoquent des atténuations résiduelles non négligeables dans le visible [29] pour une FOP. Par exemple, si l'on considère du polystyrène (PS), le noyau aromatique de

celui-ci absorbe vers 190-200 nm et l'atténuation optique résiduelle correspond encore à 98 $dB.km^{-1}$ à 500 nm et 9 $dB.km^{-1}$ à 600 nm [31].

III.2.2. Absorption extrinsèque

III.2.2.a. Sels de métaux de transition

La présence dans le matériau de traces de métaux de transition, tels le cuivre, le fer, le cobalt, le nickel ou le chrome est à l'origine de très fortes atténuations [32]. Ces métaux de transition proviennent des diverses étapes nécessaires à la réalisation de la fibre (étapes de synthèse et de polymérisation pour les polymères). Il s'agit d'une absorption par transition électronique. Quelques valeurs sont données dans la littérature concernant des mesures d'atténuation pour des sels de métaux dans des matrices silice ou polymère :

- Sels de Cr : 4 $dB.km^{-1}.ppb^{-1}$ entre 650 et 700 nm (dans SiO_2),
- Sels de Ni : 2$dB.km^{-1}.ppb^{-1}$ à 400 nm (dans SiO_2),
- Sels de Co : 5 $dB.km^{-1}.ppb^{-1}$ dans le visible (dans le PMMA),

News *et al.* [33] ont également déterminé la variation de l'atténuation optique pour différents métaux de transition, à une concentration de 1000 ppb, en fonction de la longueur d'onde (Figure I.10).

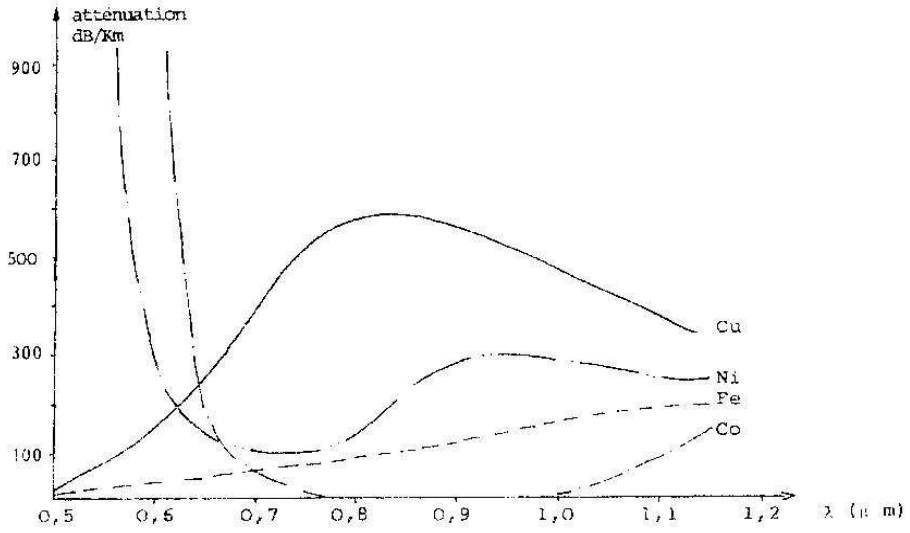


Figure I.10 : Spectre d'absorption des métaux de transition à une concentration de 1 ppm [33].

Ces valeurs ne peuvent être négligées dans le spectre visible car, malgré des purifications poussées, quelques dizaines de ppb de sels de métaux de transition peuvent être présents.

III.2.2.b. Polluants organiques

Tous les polluants organiques tels que des traces d'amorceurs photochimiques ou thermiques, des traces de monomères ou de solvants peuvent être responsables de l'absorption optique d'un matériau. De ce fait, une purification poussée est nécessaire. Mais l'absorption extrinsèque est principalement due à la présence d'eau, dont la vibration des groupements hydroxyle entraîne une forte atténuation optique. Cette atténuation est liée aux harmoniques de vibration d'élongation de la liaison O-H, aux combinaisons de ces harmoniques avec les vibrations de déformation ainsi qu'avec les vibrations des liaisons Si-O pour les FO en verre de silice [34]. Kaino *et al.* [35, 36] ont démontré l'influence de l'humidité sur l'absorption optique de différentes FOP en PMMA, PMMA-d_8, PS-d_8 et poly(pentafluorotrideutérostyrène) suite à l'exposition à l'humidité pendant une durée déterminée. Par exemple, l'absorption optique s'en trouve fortement augmentée pour une FOP à cœur PMMA avec une augmentation de 250 dB.km^{-1} à 766 nm suite à une exposition à l'humidité pendant 24h.

La diminution de la concentration en groupements hydroxyle peut être obtenue par une purification des matériaux de la fibre. Cette diminution peut être également réalisée par un échange hydrogène-deutérium. Dans le premier cas, il est possible d'obtenir des concentrations de quelques dizaines de ppb conduisant à des atténuations de 3,2 dB.km^{-1} à 1390 nm [37]. La réaction d'échange hydrogène-deutérium consiste, quant-à-elle, à supprimer les bandes d'absorption des groupements hydroxyle en les remplaçant par celles des groupements O-D. Ceci permet d'obtenir des atténuations de l'ordre de 1,5 dB.km^{-1} [38]. La réaction d'échange hydrogène-deutérium s'effectue dans une atmosphère de deutérium à des températures élevées (>150°C) [39], avec les risques et le coût que cela suppose.

III.3. Atténuation optique par diffusion

III.3.1. Diffusion intrinsèque

Si l'on suppose le cas idéal où tous les principaux facteurs d'atténuation sont nuls, la diffusion intrinsèque est l'ultime limite au dessous de laquelle il n'est pas possible de descendre en terme d'atténuation optique.

Cette atténuation est inhérente à tous les matériaux. Elle résulte des fluctuations de la densité du matériau, donc de l'indice de réfraction et est liée à la différence de structure moléculaire. Si l'on se rapporte à la théorie de Rayleigh, la fluctuation de densité entraîne une diffusion de la lumière, et l'atténuation peut être décrite par la relation suivante [40] :

$$\gamma_R = \frac{8.\pi^3}{27\lambda^4}\left[\left(n^2+1\right)\left(n^2-1\right)\right]^2 kTg\beta \qquad (17)$$

où λ est la longueur d'onde, n l'indice de réfraction, k la constante de Boltzmann, Tg la température de transition vitreuse du matériau et β le coefficient de compressibilité isotherme. Il est important de noter que cette formule n'est valable que pour des systèmes à un seul composant (par exemple SiO_2). Cependant, son application aux macromolécules et aux composés inorganiques multicomposants reste raisonnable si les fluctuations locales de densité, c'est-à-dire la taille des centres diffusants, restent faibles devant la longueur d'onde.

On peut concevoir aisément qu'afin de diminuer la diffusion intrinsèque, il faut travailler à de grandes longueurs d'ondes et avec un matériau possédant une température de transition vitreuse aussi basse que possible. Pour la silice (Tg = 1700 K), la valeur limite de l'atténuation, calculée à partir de l'équation (17) est de 0,8 $dB.km^{-1}$ à une longueur d'onde de 1000 nm [41].

A notre connaissance, dans la littérature, aucune mesure d'atténuation par diffusion n'a été rapportée. Seules des estimations de diffusion Rayleigh ont été données sur des FOP. Pour le PMMA et le PMMA-d_5, elle serait de 0,012 $dB.m^{-1}$, de 0,01 $dB.m^{-1}$ pour le PMMA-d_8 et de 0,043 $dB.m^{-1}$ pour le PS [42-44].

III.3.2. Diffusion extrinsèque

Cette diffusion est provoquée par les imperfections dans la structure de la fibre. Elle ne dépend pas de la longueur d'onde et peut être réduite au minimum en améliorant les techniques de fabrication. Ces imperfections peuvent prendre la forme de zones microcristallines, d'infondus, d'agrégats de toutes sortes, de bulles d'air, de poussière, d'une pollution à l'interface entre le cœur et la gaine et/ou provenir de variations du diamètre du cœur du guide ou encore de microcourbures [45].

Il est évident qu'un certain nombre de précautions sont à prendre pour l'obtention d'un guide optique. Celles-ci consistent plus particulièrement à assurer la purification et la non-pollution

du matériau jusqu'au stade de la fabrication. L'obtention d'une interface cœur-gaine parfaite avec une forte adhérence et une homogénéité de la gaine sur le cœur est également requise.

Les pertes par diffusion de Rayleigh et par diffusion extrinsèques peuvent être déterminées par des mesures optiques [46] et graphiquement [43].

IV. Les Fibres Optiques Polymères

IV.1. Propriétés générales

Les FOP possèdent de nombreux avantages par rapport aux conducteurs électriques classiques [47] :

- *Avantages de mise en œuvre* : faible poids, très petite taille, grande souplesse, appréciable aussi bien en télécommunications que pour le câblage en aéronautique, informatique, médecine, production industrielle.
- *Performances de transmission* : très faible atténuation, très grande bande passante, multiplexage possible de plusieurs signaux et de plusieurs utilisateurs. Elles permettent une portée et une capacité bien supérieures à celles des câbles conducteurs.
- *Sécurité électrique et électromagnétique* : isolation totale entre terminaux, utilisation possible en ambiance explosive, sous fortes tensions, en applications médicales, insensibilité aux parasites, n'en créant pas. Les puissances utilisées sont faibles et non dangereuses. Inviolabilité totale des données.
- *Avantage économique* : le coût global d'un système sur fibres optiques est inférieur à celui d'un système sur cuivre.

De plus, contrairement aux FO classiques, les FOP sont moins sensibles à l'humidité, qui est un facteur de corrosion, elles sont utilisables en grand diamètre et le raccordement entre fibres ou avec des composants est d'une plus grande simplicité. En outre, elles possèdent une ouverture numérique élevée, et la facilité de modification des polymères permet d'adapter les propriétés optiques et thermiques en fonction des applications désirées. Leur principal inconvénient par rapport aux FO classiques semble être leur forte atténuation

optique liée aux vibrations de liaisons, ce qui destine les FOP à des applications de courte distance telles les réseaux locaux ou les capteurs optiques, pour l'automobile notamment. De nombreux polymères ont été ainsi développés, et l'énumération des propriétés obtenues ainsi que des synthèses déjà réalisées vont être présentées ci-après.

IV.2. Matériaux polymères pour l'optique

Nous ne traiterons, dans cette partie, que des matériaux polymères destinés à l'optique linéaire. L'optique non-linéaire qui constitue un domaine de recherche important, ne sera pas traitée ici [48-51].

Pour être utilisés dans les fibres optiques, les polymères doivent répondre à plusieurs critères :

- En premier lieu, ils doivent être très transparents aux longueurs d'ondes où les fibres sont utilisées, d'autant plus s'ils constituent le matériau de cœur. Il faut donc exclure tous les polymères cristallins et n'utiliser que des polymères strictement amorphes.
- De plus, il faut tenir compte du coût des monomères et des polymères ainsi que du coût de fabrication industrielle.

IV.2.1. Vers des polymères moins absorbants

La diminution de l'absorption optique intrinsèque due aux vibrations de liaisons des polymères constitue un des thèmes important de la recherche en optique linéaire. Ces bandes d'absorption sont extrêmement gênantes pour obtenir une transmission inférieure à 0,1 $dB.m^{-1}$. L'idée développée par les différentes équipes de recherche a été de remplacer les atomes d'hydrogène des polymères par d'autres atomes et ainsi d'éliminer les fondamentales de vibration des liaisons C-H responsables de la majeure partie de l'absorption optique. Comme décrit dans l'équation (15), si l'on augmente la masse réduite d'un oscillateur, on décale les longueurs d'onde des fondamentales et harmoniques de vibration vers les hautes longueurs d'onde. L'atténuation intrinsèque sera due majoritairement à la diffusion de Rayleigh. Si l'on compare, par exemple, les harmoniques de vibration d'élongation des liaisons C-H et C-D, on remarque que la substitution de l'atome d'hydrogène par un atome de deutérium déplace la cinquième harmonique du visible vers le proche

infrarouge avec un décalage de plus de 200 nm (Tableau I.2). Celles des halogènes sont repoussées encore plus loin jusque dans l'IR moyen (1626 et 2661 nm respectivement pour C-F et C-Cl). Il faut également prendre en compte que l'intensité maximum d'une bande harmonique de C-X est directement proportionnelle au nombre de ces liaisons dans le matériau. Non seulement les harmoniques de vibration des liaisons C-F sont rejetées vers l'IR mais leur coefficient d'absorption est beaucoup plus faible que celui des C-H au-delà de la troisième harmonique. Ce sont ces deux propriétés qui vont être exploitées pour réaliser des FOP à faibles pertes.

La substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes d'halogène va permettre, tout en diminuant l'absorption optique, de modifier et moduler l'indice de réfraction du matériau. En effet, l'introduction de fluor ou de chlore dans un polymère a pour effet respectivement de diminuer [52] et d'augmenter [53] l'indice de réfraction par rapport au polymère équivalent hydrogéné. Cette propriété est utilisée pour obtenir des polymères de cœur de guide et de gaine de guide en jouant sur les compositions des polymères, tout en conservant une excellente compatibilité entre le cœur et la gaine. De plus, suivant l'application visée, de plus ou moins grandes différences d'indice de réfraction pourront être obtenues.

IV.2.2. Propriétés thermiques des polymères pour l'optique

Les guides optiques sont utilisés dans diverses circonstances, exposés aux éléments ou non. La température de transition vitreuse de ces polymères doit être suffisamment élevée pour que le matériau ne se déforme pas, ni ne se décompose. Il faut également envisager les différentes applications recherchées pour les polymères, mise en forme, gravure…. De ce fait, les polymères doivent présenter une bonne résistance thermique avec des températures de dégradation suffisamment élevées pour résister à la mise en œuvre [54]. Une autre caractéristique fondamentale pour les applications pratiques est la non-altération des propriétés optiques suite à un traitement thermique car les matériaux polymères peuvent être sujets à un jaunissement lors d'un vieillissement à des températures élevées [55]. Typiquement, ce jaunissement résulte de la formation de domaines partiellement conjugués caractérisés par de larges bandes d'absorption dans le domaine de l'UV et qui diminuent en intensité dans le visible. Ce jaunissement est évidemment fortement influencé par la structure chimique des différents squelettes des polymères, cette structure allant, par exemple, des polymères aliphatiques aux aromatiques et des éthers aux esters en passant par des uréthanes.

Le choix du type de liaison et des monomères ou oligomères détermine donc les caractéristiques des polymères résultants en termes de propriétés optiques, de rugosité, de dureté, de module, d'énergie de surface, de rétention d'eau et évidemment de stabilité thermique et de résistance au vieillissement. La coloration thermique est un problème commun à tous les polymères organiques lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, et ce phénomène doit être minimisé pour des applications en optique. Le jaunissement constitue un problème principalement en dessous d'une longueur d'onde de 1000 nm, et les polymères halogénés sont typiquement utilisés pour des applications à des longueurs d'onde de 1300 à 1550 nm. Ainsi, le jaunissement des polymères halogénés n'est donc pas considéré comme un problème majeur et est donc rarement discuté dans la littérature. De plus, dans les matériaux polymères perhalogénés, le jaunissement devient négligeable à toutes les longueurs d'onde car l'absence d'atomes d'hydrogène empêche les réactions de déshydrohalogénation qui auraient comme résultat de conduire à des doubles liaisons carbone-carbone, sensibles à l'oxydation et conduisant au jaunissement.

IV.2.3. Les polymères usuels utilisés pour l'optique

La réalisation de guides d'onde polymères a débuté dans les années 70. Les premiers travaux ont essentiellement concerné des polymères communs disponibles commercialement. Le Tableau I.3 résume les indices de réfraction de ces polymères conventionnels [56].

De tous ces polymères, le plus utilisé actuellement pour des applications optiques, du fait de son excellente transparence, de sa mise en œuvre aisée et principalement de son faible coût, est le PMMA. Celui-ci possède néanmoins un indice de réfraction faible de 1,49. Ceci implique, lorsqu'on utilise le PMMA pour réaliser le cœur du guide, de pouvoir disposer de polymères ou de copolymères présentant un indice de réfraction plus faible pour réaliser la gaine. Il s'agit habituellement de copolymères à base de PMMA et de poly(méthacrylate de trifluoroéthyle), de poly(fluorure de vinylidène) ou de polytétrafluoroéthylène.

Le PS, malgré une mise en œuvre aisée et un faible coût est peu utilisé. Son indice de réfraction est de 1,59, ce qui en fait un bon candidat pour des applications nécessitant une ouverture numérique élevée. Néanmoins, pour la transmission courante, celui-ci est handicapé par une atténuation plus forte et une résistance mécanique plus faible que le PMMA.

Tableau I.3 : Indice de réfraction dans le visible de polymères usuels.

Polymère	Indice de réfraction
Polydiméthylsiloxane	1,43
Poly(méthacrylate de trifluoréthyle)	1,44
Poly(acétate de vinyle)	1,47
Poly(acrylate de méthyle)	1,47-1,48
Poly(méthacrylate de méthyle)	1,49
Polycarbonates	1,5-1,57
Poly(alcool vinylique)	1,49-1,53
Polyacrylonitrile	1,52
Poly(méthacrylimide de méthyle)	1,53-1,54
Poly(chlorure de vinyle)	1,54-1,55
Résine époxy	1,55-1,60
Polystyrène	1,59

IV.2.4. Nouveaux polymères pour l'optique

De nombreux laboratoires de par le monde ont développé des polymères pour l'optique linéaire. Ces différents types de polymères disponibles commercialement incluent des polyacrylates, des polyoléfines et des polyimides. Les compagnies qui développent ces polymères sont principalement Allied Signal [57-59], Amoco [60], Dow Chemical [61-63], Du Pont [64], General Electrics [65], Hoechst Celanese [66-68], JDS Uniphase Photonics [69, 70] et NTT [71-73]. Le Tableau I.4 liste les pertes optiques de polymères développés dans ces compagnies [55] et disponibles commercialement.

Comme nous pouvons le voir dans ce tableau, de nombreuses familles différentes de polymères sont disponibles. Au vu des informations présentées ci-dessus, les polyacrylates halogénés semblent être les polymères les plus intéressants pour réaliser des matériaux à

faible perte optique car ceux-ci présentent les valeurs les plus faibles, allant jusqu'à des valeurs de perte optique inférieures à 0,01 $dB.cm^{-1}$ à 840 nm.

Outre ces polymères commerciaux, les travaux de recherche effectués dans les laboratoires ont porté essentiellement sur des polymères halogénés, polyéthers et polysiloxanes, bien souvent halogénés, afin de réduire toujours plus les pertes optiques, d'accéder à des matériaux à faible coût et présentant des propriétés innovantes. La description des principales familles de ces polymères est effectuée ci-dessous.

Tableau I.4 : Propriétés de polymères disponibles commercialement.

Société	Type de polymère	Perte optique en $dB.cm^{-1}$ [longueur d'onde considérée (nm)]
Allied Signal	Polyacrylate	0,02 [840] 0,2 [1300] 0,5 [1550]
	Polyacrylate halogéné	< 0,01 [840] 0,03 [1300] 0,07 [1550]
Amoco	Polyimide fluoré [Ultradel™]	0,4 [1300] 1,0 [1550]
Dow Chemical	Polybenzocyclobutène [Cyclotene™]	0,8 [1300] 1,5 [1550]
	Polyperfluorocyclobutène [XU 35121]	0,25 [1300] 0,25 [1550]
Du Pont	Polyacrylate [Polyguide™]	0,18 [800] 0,2 [1300] 0,6 [1550]
General Electrics	Polyétherimide [Ultem™]	0,24 [830]
Hoechst Celanese	Copolymère PMMA [P2ANS]	1,0 [1300]
JDS Uniphase Photonics	[BeamBox™]	0,6 [1550]
NTT	Polyacrylate halogéné	0,02 [830] 0,07 [1310] 1,7 [1550]
	Polysiloxane deutérié	0,17 [1310] 0,43 [1550]
	Polyimide fluoré	/

IV.2.4.a. Polyimides fluorés

Les polyimides ont été largement étudiés par la recherche académique et industrielle comme matériaux pour des applications en optique [3, 74, 75]. Ceux-ci présentent une excellente stabilité thermique (Tg > 200 °C, température de décomposition Td > 400 °C) ainsi que de bonnes propriétés mécaniques, en plus de la disponibilité d'un large éventail de diamines et de dianhydrides, d'une synthèse relativement aisée et d'une mise en œuvre en film mince simplifiée par un précurseur soluble (le polyamide acide). La disponibilité de nombreux monomères différents permet d'obtenir des indices de réfraction variés pour les polyimides. Toutes ces propriétés les rendent très attractifs pour les industries spatiales, électroniques et optiques.

Les polyimides sont des polymères qui consistent en des hétérocycles aromatiques où deux groupements carbonyle sont reliés au même atome d'azote (Figure I.11).

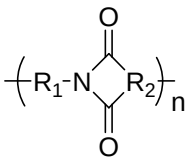


Figure I.11 : Structure chimique d'un polyimide linéaire (R_1 = alkyle, aryle ; R_2 = aryle).

Via la formation d'un poly(amide acide), les polyimides sont normalement synthétisés par mélange de quantités équimolaires de dianhydride et de diamine dans un solvant aprotique suivi par une imidisation thermique. Différents guides d'onde fabriqués en polyimides ont été réalisés [76-80]. Malgré les propriétés remarquables des polyimides, le fait qu'ils possèdent de nombreuses liaisons carbone-hydrogène, conduit à des absorptions optiques élevées, avec, par exemple, des pertes optiques de l'ordre de 0,5 $dB.cm^{-1}$ à 1550 nm [81].

Une des principales caractéristiques des polyimides est leur biréfringence[2]. Celle-ci vient de l'orientation des groupements phényle et des cycles imide pendant l'imidisation du poly(amide acide) sur le substrat. Une méthode pour supprimer la biréfringence est de séparer la couche guide d'onde de polyamide du substrat et de réaliser ensuite l'imidisation par un

[2] La biréfringence est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux.

traitement thermique. Ainsi les chaînes de polymères peuvent se réorganiser de façon aléatoire pendant la cyclisation. La biréfringence de tels matériaux et leurs propriétés de polarisation liées sont des phénomènes critiques. Cependant, ce phénomène de biréfringence des polyimides peut être utile pour contrôler la polarisation [82-84].

IV.2.4.b. Poly(éther)s et poly(éther cétone)s

Les poly(aryle éther)s et les poly(aryle éther cétone)s fluorés sont généralement préparés par polycondensation par substitution nucléophile aromatique (Figure I.12).

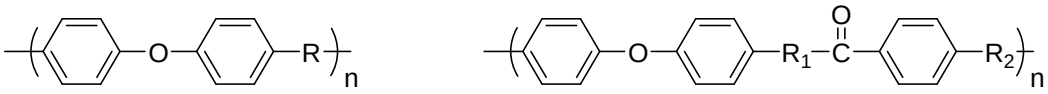


Figure I.12 : Formule chimique d'un poly(aryle éther) et d'un poly(aryle éther cétone) (R, R_1, R_2 = alkyle, aryle, halogéné ou non).

Des polymères hautement fluorés peuvent ainsi être formés à partir de deux réactifs sélectionnés parmi une grande variété de composés fluorés [85, 86]. Ces polymères présentent une faible biréfringence en raison de la flexibilité des fonctions éther et cétone présentes dans la chaîne des polymères. Ce sont également des polymères présentant de bonnes propriétés thermiques liées à la présence de cycles aromatiques au sein de leur structure. Alors que de nombreux poly(éther)s et poly(éther cétone)s ont été étudiés, ceux présentant les meilleures performances sont ceux contenant des groupements hexafluoroisopropyle (HFIP) $-(C(CF_3)_2)-$ [87] au sein de leur structure. L'incorporation d'unités HFIP dans le squelette du polymère conduit à l'augmentation de la solubilité, de la stabilité thermique et de la Tg ainsi qu'à la diminution de la cristallinité, de la rétention d'eau et de la constante diélectrique des polymères.

Bien que peu de polymères de ce type aient été testés en tant que guide d'onde, de nombreuses possibilités sont offertes pour exploiter des polymères présentant une structure similaire et obtenus par polycondensation, tels les poly(sulfide cétone)s, les poly(sulfone cétone)s, les poly(éther éther cétone)s, les poly(éther sufone)s ou encore les poly(éther sulfide)s [88] (Figure I.13). Quelques guides d'onde ont été réalisés en poly(aryle éther) fluoré et/ou chloré [89, 90].

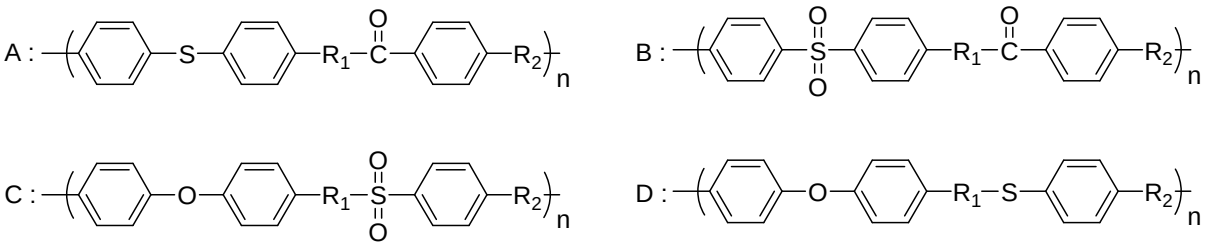


Figure I.13 : Structure chimique d'un poly(sulfide cétone) (A), d'un poly(sulfone cétone) (B), d'un poly(éther sulfone) (C) et d'un poly(éther sulfide) (D) (R_1,R_2 = -, aryle, alkyle, halogéné ou non).

IV.2.4.c. Poly(perfluorocyclobutyle aryle éther)s

La liaison perfluorocyclobutyle est formée par la cyclopolymérisation thermique de monomères trifluorovinyléther aromatiques. La réaction de polymérisation par cycloaddition s'effectue en absence de catalyseur et d'amorceur et produit des polymères bien définis sans sous-produits (Figure I.14). Ce type de polymère conduit à des poly(perfluorocyclobutyle aryle éther)s (PFCB) possédant de bonnes propriétés thermiques et qui constituent une classe à part par rapport aux polyéthers.

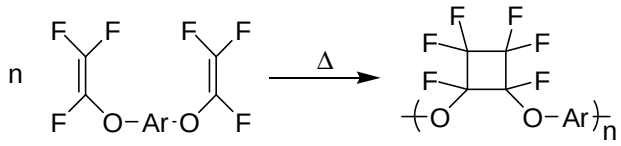


Figure I.14 : Formation et structure chimique d'un PFCB aryle éther.

Ces polymères ont été développés par Dow Chemical au début des années 90 [91] afin de générer des matériaux sans impuretés pour guide d'onde. Les propriétés thermiques de tels polymères varient beaucoup en fonction de la nature des groupements aromatiques [11, 92-95], mais la présence de ceux-ci dans la structure des polymères assurent une Tg relativement élevée (Tg > 125 °C et pouvant aller jusqu'à 350 °C pour des PCFB dendrimères) [11, 96]. Les PFCB ont également été utilisés en tant que matériaux de cœur et de gaine pour la réalisation de guides d'onde [62, 97-100]. A titre d'exemple, un guide d'onde réalisé en PFCB a montré une absorption optique inférieure à 0,25 $dB.cm^{-1}$ à 1550 nm [62].

IV.2.4.d. Polyoléfines perfluorées

IV.2.4.d.1 Cytop®

Le Cytop® est un polymère perfluoré amorphe synthétisé par cyclopolymérisation du perfluoro(4-vinyloxylbut-1-ène) par Asahi Glass en 1988 [1]. La cyclopolymérisation conduit à deux types de structures (Figure I.15).

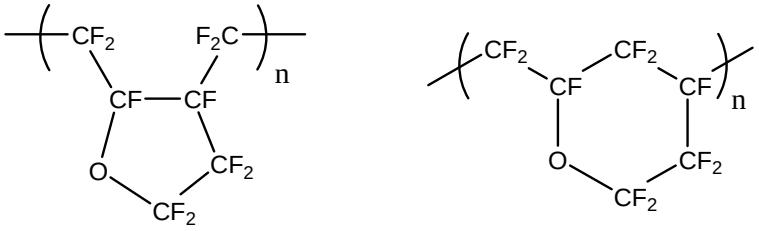


Figure I.15 : Structures chimiques du Cytop® (structure pentacyclique et structure hexacyclique).

Ce type de polymère présente une excellente transparence, une grande solubilité dans les solvants fluorés, une excellente résistance thermique et chimique ainsi qu'une faible constante diélectrique. Ce polymère est utilisé dans les FOP (Lucina®) ainsi que pour servir de masque en photolithographie pour la fabrication de semi-conducteurs. Du fait de sa structure perfluorée, ce polymère ne présente que peu d'absorption optique et une absorption d'eau très faible. Cependant, les autres polymères « classiques » ne sont pas miscibles avec le Cytop®, ce qui ne permet pas d'ajuster l'indice de réfraction. La combinaison avec d'autres matériaux comme le Teflon® AF (voir ci-après) pourrait être possible pour ajuster l'indice de réfraction vers les valeurs désirées (mais cela pose des problèmes de propriété industrielle). Les propriétés principales du Cytop® sont une Tg de 108 °C et un indice de réfraction de 1,34. Ce polymère semble être un candidat prometteur pour les applications optiques en raison de son excellente transparence, cependant le développement de guides d'onde est limité par l'impossibilité d'ajuster l'indice de réfraction.

IV.2.4.d.2 Teflon® AF

Le Teflon® AF est une famille de polymères fluorés commercialisés par Du Pont et basée sur la copolymérisation du 2,2-bistrifluorométhyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole (BDD) avec le tétrafluoroéthylène (TFE) [1] (Figure I.16).

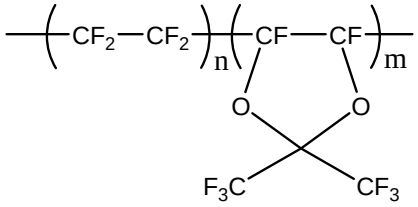


Figure I.16 : Structure chimique du Teflon® AF.

Le BDD peut polymériser avec le TFE et d'autres mononères fluorés tels le fluorure de vinylidène, le chlorotrifluoéthylène, le fluorure de vinyle, etc… La Tg des copolymères BDD-TFE varie suivant la composition et s'échelonne de 80 (20 % molaire de BDD) à 335 °C (100 % molaire de BDD). Les copolymères avec moins de 20 % molaire de BDD ne sont plus amorphes et l'homopolymère BDD est difficile à synthétiser car très peu soluble. Il existe deux grades de copolymères commerciaux du Teflon® AF, le Teflon® AF 1600 (65 % molaire de BDD) qui présente une Tg de 165 °C et un indice de réfraction de 1,31 et le Teflon® AF 2400 (87 % molaire de BDD) qui présente une Tg de 240 °C et un indice de réfraction de 1,29. Le Teflon® AF commercial est totalement amorphe, il a une excellente transmission optique jusqu'à des longueurs d'onde de 2 μm, il possède un indice de réfraction très faible et n'est soluble que dans des solvants perfluorés. La possibilité d'ajuster la Tg et l'indice de réfraction en fonction des fractions molaires représente également un avantage conséquent.

Du fait de son faible indice de réfraction, le Teflon® AF ne peut être utilisé que comme gaine de système optique [101, 102]. Un des désavantages de ce matériau est sa faible adhérence. Celle-ci peut être augmentée en effectuant des traitements de surface avec des fluorosilanes et en réalisant des traitements thermiques spécifiques.

IV.2.4.e. Polysiloxanes

Les polysiloxanes sont des polymères dont le squelette consiste en une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. Ils sont synthétisés lorsque les atomes de chlore des monomères, typiquement des dichlorosilanes ($Cl_2SiR_1R_2$) ou des trichlorosilanes (Cl_3SiR) sont remplacés par des groupements hydroxyle par une hydrolyse. Les composés résultants, des silanols ($(OH)_2SiR_1R_2$ ou $(OH)_3SiR$), sont instables et se condensent pour former des polymères avec perte de molécules d'eau (Figure I.17).

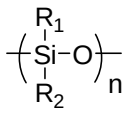


Figure I.17 : Structure chimique d'un poly(diallyl siloxane) (R_1, R_2 = aryle, alkyle, halogéné ou non).

Bien que des substituants organiques soient rattachés aux atomes de silicium, l'absence d'atomes de carbone au sein de la chaîne principale du squelette polymère fait de la famille des polysiloxanes des polymères « inorganiques ». La grande inertie chimique, la résistance à l'oxydation, la faible rétention d'eau et la stabilité à haute température font des polysiloxanes des polymères largement utilisés commercialement.

Pour des applications en tant que guide d'onde à 1550 nm, l'inconvénient majeur des polysiloxanes reste leur absorption optique liée aux groupements organiques rattachés aux atomes de silicium. Une des approches développée pour pallier cet inconvénient a été d'introduire des groupements phényle deutériés [73]. Il a été mentionné précédemment que le fait de deutérer le PMMA a pour conséquence une plus grande perte optique à 1550 nm liée à l'absorption par vibration des harmoniques des liaisons C-D [71]. Cependant, ceci n'est pas le cas pour les polysilanes et polysiloxanes substitués par des groupements *d*-phényle où la bande d'absorption des harmoniques des liaisons C-D est déplacée de la région de la longueur d'onde de 1550 nm [73, 103]. Néanmoins, à titre d'exemple, pour une résine silicone, les pertes optiques restent élevées, de l'ordre de 0,5 dB.cm^{-1} de 1545 à 1622 nm [77].

IV.2.4.f. Autres polymères

D'autres matériaux peuvent être considérés pour des applications en tant que guides d'onde. Un type de polymère développé pour des applications optiques concerne la famille des polycyanurates [104-106]. Les polycyanurates sont synthétisés par cyclotrimérisation de groupements dicyanate à une température inférieure à 200 °C (Figure I.18) et peuvent présenter des Tg pouvant aller jusqu'à 400 °C. Ce type de polymère reste relativement peu développé même si des essais ont été réalisés pour en faire un guide d'onde [107].

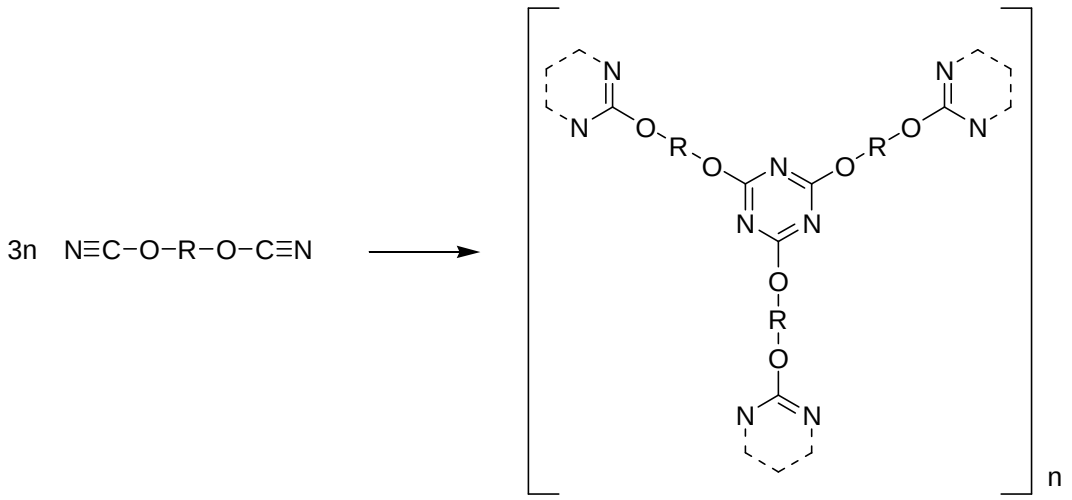


Figure I.18 : Cyclotrimérisation de dicyanate.

La demande commerciale croissante en matériaux à faible absorption optique a conduit les compagnies chimiques à améliorer les produits existants afin de minimiser les coûts de développement. Par exemple, Solvay a lancé un polymère optique poly(sulfone), UDEL® P-3703 NT 05, avec un indice de réfraction de 1,635 et une bonne transmittance, de même que Hoeschst Celanese qui a développé un copolymère poly(oléfine cyclique) [108], Topas™, avec un indice de réfraction de 1,53.

Même si toutes les familles de polymères présentées ci-dessus sont d'un grand intérêt pour des applications optiques, les propriétés excellentes des polyacrylates en font la famille la plus utilisée pour ces applications. Ce type de polymère fait l'objet de la partie suivante.

IV.2.5. Polyacrylates halogénés et deutériés

Les polymères acryliques représentent une autre famille de matériaux très étudiés. Une grande variété de monomères acryliques de structure générale $H_2C=C(R_1)COOR_2$ est disponible commercialement ou peut être aisément synthétisée. Ceci permet d'ajuster précisément l'indice de réfraction et les autres propriétés [109] des polymères suivant la nature des groupements R_1 et/ou R_2 des monomères. Les propriétés de divers polymères acryliques sont présentées Tableau I.5.

Tableau I.5 : Température de transition vitreuse (Tg) par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et Analyse Mécanique Dynamique (DMA), Température de dégradation (Td) et indice de réfraction d'homopolyacrylates issus de monomères de structure générale ($H_2C=C(R_1)COOR_2$).

Entrée	Polymère		Tg (°C)		Td (°C)	n	Référence
	R_1	R_2	DSC	DMA			
1	H-	CF_3CH_2-	5			1,407	[110]
2	H-	$F(CF_2)_2CH_2$-	-26			1,385	[110]
3	CH_3-	CF_3CH_2-	81	93	276	1,42	[111]
4	CH_3-	$H(CF_2)_2CH_2$-	80	59	281	1,422	[112]
5	CH_3-	$F(CF_2)_2CH_2$-	72	85	283	1,398	[112]
6	CH_3-	$(CF_3)_2CH$-	80			1,4185	[112]
7	CH_3-	$F(CF_2)_3CH_2$-	56			1,38	[111]
8	CH_3-	$H(CF_2)_4CH_2$-	47	59	281	1,401	[112]
9	CH_3-	$F(CF_2)_8CH_2CH_2$-	89			1,367	[112]
10	CH_3-	CH_3-	99		311	1,49	[113]
11	F-	CF_3CH_2-	104	130		1,39	[112]
12	F-	$H(CF_2)_2CH_2$-	103	110		1,4	[112]
13	F-	$F(CF_2)_2CH_2$-	101	113		1,366	[114]
14	F-	CCl_3CH_2-	124			1,4995	[115]
15	F-	$H(CF_2)_4CH_2$-	65	99		1,3765	[112]
16	F-	CH_3-	131			1,460	[112]
17	F-	F_5C_6-	160			1,465	[115]
18	Cl-	CF_3CH_2-	133				[116]
19	Cl-	CCl_3CH_2-	140			1,5342	[117]
20	Cl-	CH_3-	145-150			1,517	[118-120]
21	Cl-	CH_3CH_2-	94			1,502	[119, 121]

Le groupement en position α est d'une grande importance en ce qui concerne la Tg. Le fait que les polyméthacrylates possèdent un groupement méthyle en position α augmente considérablement leur Tg par rapport aux polyacrylates (Tableau I.5, entrées 1 à 10). Cet effet est encore renforcé par la présence d'un atome de fluor et encore plus pour un atome de chlore (Tableau I.5, entrées 11 à 21). Le groupement porté sur l'ester influence également la Tg des polymères. Un groupement méthyle ou trihalogénoéthyle permet d'augmenter la Tg par rapport aux autres substituants, et seul le groupement pentafluorophényle (Tableau I.5, entrée 17) l'augmente plus. La température de dégradation des polyacrylates relativement élevée, aux alentours de 300 °C, est suffisante pour des applications optiques.

La nature des substituants a également une grande influence sur les indices de réfraction. En effet, la présence d'atomes de fluor diminue l'indice alors que la présence d'atome de chlore l'augmente. Ainsi les poly(α-fluoroacrylates) (Tableau I.5, entrées 11 à 17), avec leur faible indice de réfraction, semblent être des candidats tout désignés pour servir de gaine optique. La réalisation de copolymères entre des α-fluoroacrylates et des monomères à plus haut indice est une méthode de choix pour obtenir une large gamme d'indices de réfraction, ce qui autorise l'utilisation de cette série de copolymères aussi bien comme cœur que comme gaine de système optique. Ceci permet de diminuer fortement les problèmes d'adhérence à l'interface cœur/gaine.

Comme la double liaison acrylique est hautement photosensible, les polymères acryliques peuvent constituer des matériaux pour des guides d'onde photoinduits, qui peuvent fonctionner comme matériaux photorésists négatifs en photolithographie. Le cœur du guide d'onde peut être généré simplement, en effectuant une exposition sous lumière UV avec un masque et en réalisant le développement, c'est-à-dire la solubilisation des parties non insolées. Ce type de photosensibilité a permis de développer des technologies d'impression laser pour la réalisation de guides d'onde [122].

La synthèse de polyacrylates deutériés a été rapportée dans la littérature [71, 123] pour étudier la diminution de l'absorption optique dans le proche IR (Figure I.19).

Figure I.19 : Exemple de monomères méthacryliques deutériés (Rf = groupement perfluoré).

La diminution de l'absorption optique de tels polymères est très importante pour des longueurs d'onde aux alentours de 1300 nm et liée à l'absence d'absorption des harmoniques de vibration des liaisons carbone-hydrogène. Ainsi, un guide d'onde monomode à cœur de PMMA deutérié présente une perte optique de 0,1 $dB.cm^{-1}$ à une longueur d'onde de 1300 nm. Cependant, la liaison carbone–deutérium possède une harmonique de vibration à exactement 1550 nm, ce qui conduit à une forte absorption à cette longueur d'onde (1,7 $dB.cm^{-1}$), absorption supérieure à celle du PMMA (1 $dB.cm^{-1}$) [71].

Alors que de nombreuses variations de polyfluoroacrylates existent, les polymères et copolymères les plus communément utilisés pour réaliser des guides d'onde sont les poly(acrylates de fluoroalkyle) et les poly(méthacrylates de fluoroalkyle). Les α-fluoroacrylates possèdent une plus grande réactivité en polymérisation que leurs équivalents acryliques ou méthacryliques [112] et les poly(α-fluoroacrylates) sont caractérisés par une plus grande Tg en comparaison des poly(méthacrylates), ce qui rend ces polymères intéressants pour les applications en optique tout comme dans d'autres domaines [124]. Cependant, la synthèse des monomères α-fluoroacryliques est plus difficile [112, 125, 126], ce qui tend à limiter leur utilisation en dépit de leurs propriétés remarquables.

Conclusion et cahier des charges

Dans ce premier chapitre, après avoir défini comment un matériau peut guider la lumière ainsi que les principaux types de guides d'onde existants, nous avons présenté les FO et les différents facteurs responsables des pertes optiques dans un matériau. Nous nous sommes attachés à expliciter les propriétés générales que doit posséder un matériau pour pouvoir être utilisé en optique linéaire et nous avons également répertorié les différentes familles de polymères utilisées pour l'optique et les propriétés associées. En premier lieu, la synthèse de polymères halogénés nous a paru pertinente pour obtenir des polymères à faibles pertes optiques. Les polymères deutériés ne nous ont pas semblé judicieux pour obtenir des matériaux présentant une faible absorption à une longueur d'onde de 1550 nm, en plus de leur coût élevé. De plus, l'obligation pour ceux-ci d'exhiber une faible biréfringence a également exclu de travailler sur des polyimides ou sur d'autres polymères aromatiques hétérocycliques.

Pour servir de matériaux pour des applications en tant que gaine ou cœur pour des guides d'onde, les nouveaux polymères se doivent de répondre à un cahier des charges bien précis. Ce cahier des charges nous impose de réaliser des matériaux présentant :

- De faibles pertes optiques dans un large domaine de longueurs d'onde aux alentours de 1550 nm (idéalement < 0,1 $dB.cm^{-1}$),
- Une faible biréfringence,
- Un indice de réfraction ajustable, précisément, et ne variant pas lors de la mise en œuvre,
- Une Tg suffisamment élevée pour que le matériau puisse supporter les étapes de gravure (> 100 °C) sans perdre ses propriétés mécaniques, mais pas trop élevée pour faciliter la mise en œuvre (< 160 °C),
- Une très bonne solubilité du matériau, une facilité d'utilisation lors de la mise en œuvre et de bonnes propriétés d'adhérence et de résistance à la gravure,
- Une faible rétention d'eau,
- Une bonne résistance à l'environnement, l'oxydation et au vieillissement.

Ces différentes conditions ont orienté nos travaux de recherche vers une famille de polymères spécifiques. Les travaux parus dans la littérature montrent que les polyacrylates halogénés

semblent la famille de polymères la plus à même de répondre à l'ensemble de ces contraintes. Les polyacrylates, qui présentent une bonne transparence et une facilité de modification, tout comme une faible biréfringence, nous ont semblé un choix judicieux. En vue d'obtenir des Tg comprises entre 100 et 160 °C, nous avons orienté notre travail sur des méthacrylates et des α-halogénoacrylates. Les acrylates perfluorés ont été exclus de notre travail car, comme toutes les molécules perfluorées, ceux-ci présentent de faibles propriétés d'adhérence, ce qui conduirait à des problèmes rédhibitoires au niveau de l'interface entre le cœur et la gaine optique.

Toutes les conditions citées préalablement nous ont ainsi conduits à travailler sur la synthèse de polyacrylates α-modifiés et plus particulièrement les poly(α-fluoroacrylate)s. En effet, ces polymères présentent de très bonnes propriétés optiques et thermiques et une bonne solubilité [112]. De plus, même si la synthèse d'homopolymères poly(α-fluoroacrylate)s a été largement étudiée dans la littérature, il nous a semblé judicieux de synthétiser des copolymères pour avoir accès à de larges gammes d'indices de réfraction et de températures de transition vitreuse, ce qui autoriserait l'utilisation d'une série de copolymères en tant que cœur et gaine afin de limiter au maximum les problèmes de compatibilité cœur/gaine.

Le chapitre suivant est plus particulièrement consacré à la synthèse de poly(α,β-difluoroacrylates) à faible indice de réfraction en vue de la réalisation de gaines optiques.

Références bibliographiques

1. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and Sons Ltd.: New York.
2. Lee, K.-S.; Lee, J.-S. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4519.
3. Hougham, G. *Fluoropolymers*; **1999**, Plenum Press: New York.
4. Feiring, A. E. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*; **1994**, Plenum Press: New York.
5. Améduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*; **2004**, Elsevier: Amsterdam.
6. Bosc, D.; Devoldere, N.; Bonnel, M.; Favennec, J.L.; Pavy, D. *Mater. Sci. Eng.*, **1999**, *B57*, 155.
7. Tamaki, K.; Takase, H.; Eriyama, Y.; Ukachi, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, *16*, 639.
8. Zubia, J.; Arrue, J. *Opt. Fiber Technol.*, **2001**, *7*, 101.
9. Zhou, M. *Opt. Eng.*, **2002**, *41*, 1631.
10. Blythe, A.R.; Vinson, J.R. *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, *11*, 601.
11. Ma, H.; Wong, S.; Luo, J.; Kang, S.H.; Jen, A.K.Y.; Barto, R.; Franck, C.W. *Polym. Prepr.*, **2002**, *43*, 493.
12. Senior, J.M. *Optical Fiber Communications, Principles and Practice, 2nd Edition*; **1992**, Prentice Hall: Hemel Hempstead.
13. Möller, K.D.; Belorgeot, C. *Optique Géométrique*; **1990**, Ellipses: Paris.
14. Balland, B. *Optique Géométrique*; **2007**, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lausanne.
15. Becherrawy, T. *Optique Géométrique*; **2006**, De Boeck: Bruxelles.
16. Shotwell, R.A. *An introduction to Fiber Optics*; **1997**, Prentice Hall: New Jersey.
17. Yabre, G. *J. Lightwave Technol.*, **2000**, *18*, 869.
18. Koike, Y.; Ishigure, T.; Fleming, J.W. *J. Lightwave Technol.*, **2000**, *18*, 178.
19. WO 2003098289, Sscp Co., Ltd. (2003), invs.: Kim, H.J.; Choi, H.W.; Chang, S.L.; Lee, D.S.; Oh, J.H.; Kim, E.G. *Chem. Abstr.* **2003**, *140*:10406.
20. JP 07027928, Toray industries (1995), invs.: Matsumoto, M.; Goto, T. *Chem. Abstr.* **1995**, *122*:326022.
21. JP 01189602, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (1989), invs.: Mishina, Y.; Uozu, Y.; Oda, M. *Chem. Abstr.* **1989**, *112*:57820.
22. Koike, Y.; Ishigure, T.; Nihei, E. *J. Lightwave Technol.*, **1995**, *13*, 1475.
23. Lecoy, P. *Télécommunications Optiques*; **1992**, Hermès: Paris.
24. Groh, W. *Makromol. Chem.*, **1988**, *189*, 2861.
25. Harmon, J. *A.C.S. Symposium Series*, **2001**, *795*, 1.
26. Takezawa, Y.; Ohara, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *49*, 169.
27. Werner Groh, P. *Macromol. Chem.*, **1988**, *189*, 2861.
28. Mori, H.; Izawa, T. *J. Appl. Phys.*, **1980**, *51*, 2270.
29. Glen, R.M. *Chemtronics*, **1986**, *1*, 98.
30. Urbach, F. *Phys. Rev.*, **1953**, *189*, 1324.
31. Kaino, T. ; Fujiki, M. ; Jinguji, K. *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **1984**, *32*.
32. Schultz, P.C. *J. Appl. Ceram. Soc.*, **1974**, *57*, 309.
33. News, G.R. *Opto. Elec.*, **1973**, *5*, 289.
34. Kawachi, M.; Kawana, A.; Miyashita, T. *Electron. Lett.*, **1973**, *13*, 442.

35. Kaino, T. *Appl. Opt.*, **1985**, *24*, 4192.
36. Kaino, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 757.
37. Horiguchi, M.; Osanai, H. *Electron. Lett.*, **1976**, *12*, 310.
38. Stone, J.; Lemaire, P.J. *Electron. Lett.*, **1982**, *18*, 78.
39. Fry, D.L.; Mohan, P.V.; Lee, R.W. *J. Opt. Soc. Am.*, **1960**, *50*, 1321.
40. Kaino, T. *Polymer Optical Fibers*; **1992**, Mercel-Dekker Inc.: New-York.
41. Van Uiter, L.G.; Wemple, S.H. *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, *33*, 57.
42. Horiguchi, M.; Tanaka, H. *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **1979**, *27*, 69.
43. Inada, K. *Opt. Commun.*, **1976**, *19*, 437.
44. Tynes, A.R. *Appl. Opt.*, **1970**, *9*, 1970.
45. Globe, D. *Bell. Syst. Tech. J.*, **1975**, *54*, 245.
46. Tynes, A.R. *Appl. Opt.*, **1970**, *9*, 2706.
47. Lecoy, P. *Télécoms sur Fibres Optiques 2nde édition*; **1997**, Hermès: Paris.
48. Steir, W.H.; Chen, A.; Lee, S.S. *Chem. Phys.*, **1999**, *245*, 487.
49. Sautier, E.G. *Nonlinear Optics*; **1996**, John Wiley and Sons, Inc.: New-York.
50. Shvartsburg, A.B. *Non-linear pulses integrated and waveguide optics*; **1993**, Oxford University Press: Oxford.
51. Sharma, S.K.; Rezan, S.A. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2003**, *22*, 737.
52. Bosc, D; Pietrasanta, Y.; Rigal, G.; Rousseau, A. *J. Fluor. Chem.*, **1984**, *26*, 369.
53. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Rigal, G.; Rousseau, A. *Ann. Chem. Fr.*, **1984**, *9*, 723.
54. Takezawa, Y.; Tanno, S.; Taketani, N.; Ohara, S.; Asano, H *J. Appl. Pol. Sci.*, **1991**, *42*, 2811.
55. Eldada, L.; Shacklette, L.W. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electr.*, **2000**, *6*, 54.
56. Marcou, J. *Les Fibres Optiques Plastiques - Mise en oeuvre et Applications*; **1994**, Masson: Issy les Moulineaux.
57. Eldada, L.; Yin, S.; Norwood, R.A.; Yardley, J.T. *Proc. SPIE*, **1997**, *3234*, 161.
58. Eldada, L.; Yin, S.; Poga, C.; Glass, R.; Blomquist, R.; Norwood, R.A. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1998**, *10*, 1416.
59. Eldada, L.; Yardley, J.T. *Proc. SPIE*, **1998**, *3289*, 122.
60. Singer, K.D.; Kowalczyk, T.C.; Nguyen, H.D.; Beuhler, A.J.; Wargowski, A. *Proc. SPIE*, **1998**, *CR68*, 399.
61. Kane, C.R.; Krchnavek, R.R. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1995**, *7*, 535.
62. Fischbeck, G.; Moosburger, R.; Kostrzewa, C.; Achen, A.; Petermann, K. *Electron. Lett.*, **1997**, *33*, 518.
63. Mossburger, R.; Petermann, K. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1998**, *10*, 684.
64. Blooth, B.L. *J. Lightwave Technol.*, **1989**, *7*, 1445.
65. Liu, Y.S.; Wojnarowski, R.J.; Hennessy, w.A.; Bristow, J.P.; Liu, Y.; Peczalski, A.; Rowlette, J.; Plotts, A.; Stack, J.; Yardley, J.T.; Eldada, L.; Osgood, R.M.; Scarmozzino, R.; Lee, S.H.; Uzguz, V. *Proc. SPIE*, **1996**, *CR62*, 405.
66. Teng, C.C. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 405.
67. Teng, C.C.; Mortazavi, M.A.; Boudoughian, G.K. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 667.
68. Oh, M.C.; Mortazavi, M.A.; Boudoughian, G.K. *Electron. Lett.*, **1995**, *32*, 324.
69. Diemeer, M.B.J.; Spiekman, L.H.; Rasamoedj, R. *Electron. Lett.*, **1996**, *32*, 1132.
70. Klein Koerkamp, M.H.M.; Donckers, M.C.; Hams, B.H.M.; Horsthuis, W.H.G. *Proc. Int. Phot. Conf.*, **1994**, *3*, 274.
71. Yoshimuru, R.; Hikita, M.; Tomaru, S.; Imamura, S. *J. Lightwave Technol.*, **1998**, *16*, 1030.
72. Kobayashi, J.; Matsuura, T.; Sasaki, S.; Martino, T. *Appl. Opt.*, **1998**, *37*, 1032.
73. Usui, M.; Hikita, M.; Watanabe, T.; Amano, M.; Sugawara, S.; Hayashida, S.; Imamura, S. *J. Lightwave Technol.*, **1996**, *14*, 2338.

74. Takasaki, T.; Kuwan, Y.; Takahashi, T.; Hayashida, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4832.
75. Miyadera, N.; Kuroda, T.; Takahashi, T.; Yamamoto, R.; Yamaguchi, M.; Yagi, S.; Koibuchi, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, *406*, 233.
76. Kobayashi, J.; Matsuura, T.; Hida, Y.; Sasaki, S.; Maruno, T. *J. Lightwave Technol.*, **1998**, *16*, 1024.
77. Toyoda, S.; Kaneko, A.; Ooba, N.; Hikita, M.; Yamada, H.; Kurihara, T.; Okamoto, K.; Imamura, S. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1999**, *11*, 1141.
78. Kobayashi, J.; Inoue, Y.; Matsuura, T.; Maruno, T. *IEICE Trans. Electron.*, **1998**, *E81-C*, 1020.
79. Toyoda, S.; Kaneko, A.; Ooba, N.; Hikita, M.; Tsukada, M.; Kurihara, T.; Maruno, T. *IEICE Trans. Electron.*, **2000**, *E83-C*, 1119.
80. JP 2008064905, Kaneka Corp. (2008), invs.: Hori, M. *Chem. Abstr*. **2008**, *148*:342074.
81. Lee, M.H.; Kim, J.J.; Cheong, Y.; Kang, J.; Paek, S.; Kim, J.J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *377*, 7.
82. Inoue, Y.; Takahashi, H.; Ando, S.; Sawada, T.; Himeno, A.; Kawashi, M. *J. Lightwave Technol.*, **1997**, *15*, 1947.
83. Ando, S.; Sawada, T.; Sasaki, S. *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, *10*, 169.
84. Oh, M.C.; Lee, M.H.; Lee, H.J. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1999**, *11*, 1144.
85. Lee, H.J.; Lee, E.M.; Lee, M.H.; Oh, M.C.; Ahn, J.H.; Kim, H.G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 2881.
86. Lee, H.J.; Lee, M.H.; Oh, M.C.; Ahn, J.H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *37*, 2355.
87. Cassidy, P.; Aminabhavi, T.M.; Farley, J.M. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1989**, *C29*, 365.
88. Kang, J.W.; Kim, J.P.; Lee, W.Y.; Kim, J.S.; Lee, J.S.; Kim, J.J. *J. Lightwave Technol.*, **2001**, *19*, 872.
89. Han, K.; Jang, W.H.; Rhee, T.H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, *316*, 87.
90. Han, K.; Suh, D.H.; Rhee, T.H. *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 455.
91. Babb, D.A.; Ezzell, B.R.; Clement, K.S.; Richey, W.F.; Kennedy, A.P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 3465.
92. Smith, D.W.; Babb, D.A. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 852.
93. Shah, H.V.; Hoeglund, A.B.; Radler, M.; Langhoff, C.; Smith, D.W. *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*.
94. Smith, D.W.; Hoeglund, A.B.; Shah, H.V.; Ballato, J.; Langhoff, C.; Macha, S.F.; Limbach, P.A. *Polym. Prepr.*, **2000**, *41*, 1163.
95. Smith, D.W.; Babb, D.A.; Shah, H.V.; Hoeglund, A.B.; Traiphol, R.; Perahia, D.; Boone, H.W.; Langhoff, C.; Radler, M. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, *104*, 109.
96. Ford, L.A.; DesMarteau, D.D.; Smith, D.W. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, *126*, 653.
97. Mossburger, R.; Petermann, K. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **2000**, *10*, 684.
98. Moosburger, R.; Hauffe, R.; Siebel, U.; Arndt, D.; Kropp, J.; Petermann, K. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **1999**, *11*, 848.
99. Siebel, U.; Hauffe, R.; Petermann, K. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **2000**, *12*, 40.
100. Lee, B.T.; Kwon, M.S.; Yoon, J.B.; Shin, A.K.Y. *IEEE Photo. Technol. Lett.*, **2000**, *12*, 62.
101. Kheil, N.; Yao, H.H.; Zawadzki, C.; Strebel, B. *Electron. Lett.*, **1994**, *30*, 639.
102. Kheil, N.; Yao, H.H.; Zawadzki, C.; Strebel, B. *Electron. Lett.*, **1995**, *31*, 403.
103. Toyoda, N.; Ooba, N.; Hikita, M.; Kurihara, T.; Imamura, S. *Thin Solid Films*, **2000**, *370*, 311.

104. Snow, A.W.; Buckley, L.J. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 394.
105. Buckley, L.J.; Snow, A.W. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, *15*, 259.
106. Snow, A.W.; Buckley, L.J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 135.
107. Bauer, J.; Dreyer, C.; Bauer, M.; Zawadzki, C.; Yilmaz, S.; Wirges, W.; Yao, H.; Keil, N. *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*, 1307.
108. Khanarian, G. *Opt. Eng.*, **2001**, *40*, 1024.
109. Boutevin, B.; Rousseau, A.; Bosc, D. *Fiber Integr. Opt.*, **1994**, *13*, 309.
110. Bovey, W.A.; Abere, J.F.; Rathmann, G.B.; Sandberg, C.L. *J. Polym. Sci.*, **1955**, *15*, 520.
111. Gaynor, J.; Schueneman, G.; Schuman, P.; J.P., Harmon *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *50*, 1645.
112. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y. *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*; **1988**, EREC: Puteaux.
113. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*; **1989**, Wiley Interscience: New-York.
114. Bernett, M.K.; Zisman, N.A. *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 1207.
115. Boutevin, B.; Rousseau, A.; Bosc, D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1992**, *30*, 1279.
116. Wallace, E.Jr.; Pittman, C.U.Jr.; Kwiatkowski, J. *Polym. Prepr.*, **1983**, *24*, 157.
117. Tada, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*, 912.
118. Pittman, C.U.Jr.; Ueda, M.; Iri, K.; Imai, Y. *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1031.
119. Yamada, B.; Kontani, T.; Yoshika, M.; Otsu, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, *22*, 2381.
120. Pittman, C.U.Jr.; Ueda, M.; Chen, C.Y.; Kwiatkowski, J.; Cook, C.F.; Helbert, J.N. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 1758.
121. Dever, G.R.; Knight, F.E.; Karcasz, S.; Lenz, R.W. *J. Polym. Sci.*, **1975**, *13*, 2151.
122. Eldada, L.; Xu, C.; Stengel, K.M.T.; Shacklette, L.W.; Yardley, J.T. *J. Lightwave Technol.*, **1996**, *14*, 309.
123. Imamura, S.; Yoshimura, R.; Izawa, T. *Electron. Lett.*, **1991**, *27*, 1342.
124. Boguslavskaya, L. S.; Chuvatkin, N. N. *Macromol. Symp.*, **1994**, *82*, 51.
125. Boguslavskaya, L. S.; Panteleeva, I. Y.; Morozova, T. V.; Kartashov, A. V.; Chuvatkin, N. N. *Russian Chem. Rev.*, **1990**, *59*, 906.
126. Chuvatkin, N. N.; Panteleeva, I. Y. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and sons Ltd.: New-York, p 191.

Chapitre II

Synthèse et polymérisation d'α,β-difluoroacrylates

Introduction

Les polymères d'acrylates fluorés au niveau de leur double liaison constituent une classe de polymères largement étudiée dans la littérature car les atomes de fluor améliorent les propriétés thermiques et optiques par rapport aux acrylates ou aux méthacrylates [1]. Cette famille est constituée des α-fluoroacrylates, des β-fluoroacrylates, des β,β-difluoroacrylates, des α,β-difluoroacrylates ainsi que des α,β,β-trifluoroacrylates. Si les α-fluoroacrylates sont très réactifs en polymérisation radicalaire (cf. Chapitre III), les β-fluoroacrylates, les β,β-difluoroacrylates ainsi que les α,β,β-trifluoroacrylates oligomérisent ou n'homopolymérisent pas [2-4]. Quant aux poly(α,β-difluoroacrylate)s, ils constituent une famille qui a été très peu étudiée et qui présente potentiellement un grand intérêt pour les applications optiques du fait de leur grande transparence et de leur haute Tg (poly(α,β-difluoroacrylate de méthyle), n= 1,43, Tg = 140 °C) [5], comme le montrent des brevets qui utilisent les homopolymères ou copolymères comme matériaux de gaine de fibre optique [5-8] (Schéma II.1).

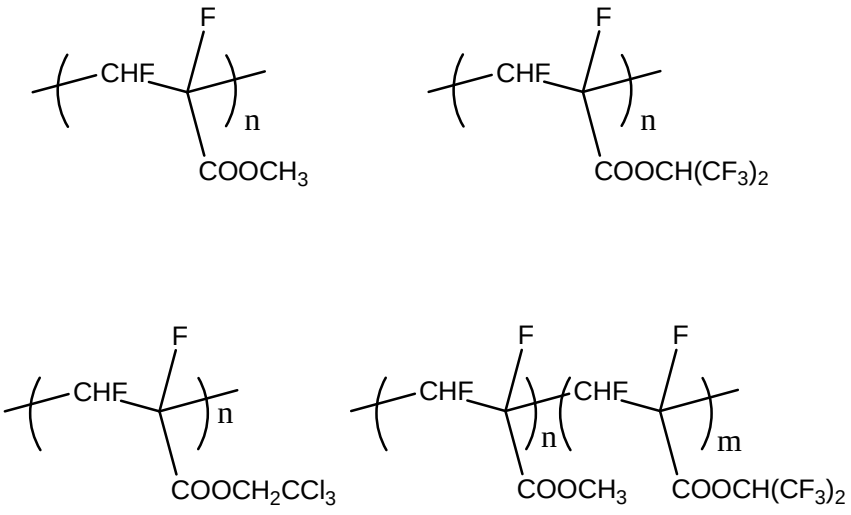


Schéma II.1. Structures de poly(α,β-difluoroacrylate)s rapportés dans la littérature [5-8].

Cependant, à notre connaissance, aucun travail de la littérature n'a porté sur leur réactivité en homopolymérisation. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de poly(α,β-difluoroacrylate)s afin d'obtenir des matériaux possédant une très faible absorption optique et une bonne stabilité thermique et également afin d'étudier la réactivité des monomères, et plus particulièrement l'effet des deux atomes de fluor portés sur la double liaison lors de polymérisation radicalaire. En premier lieu, les différentes voies de synthèse

des α,β-difluoroacrylates seront présentées, la synthèse des monomères sera décrite, puis l'homo- et la copolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique seront étudiées.

I. Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique et de ses dérivés

I.1 Introduction

L'acide α,β-difluoroacrylique et les α,β-difluoroacrylates d'alkyle peuvent être préparés à partir de trifluoroéthylène par un procédé en sept et six étapes, respectivement, décrit notamment par Yakubovich *et al.* [9] (Schéma II.2), avec un rendement global de 16 % pour l'ester de méthyle et de 12 % pour l'acide.

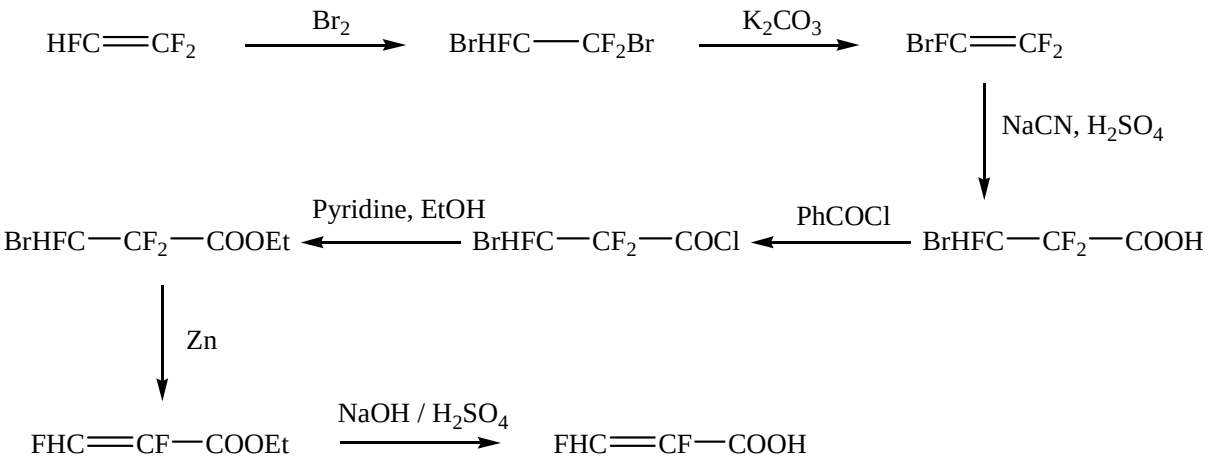


Schéma II.2. Synthèse de l'α,β-difluoroacrylate d'éthyle et de l'acide α,β-difluoroacrylique [9].

Il s'agit d'un procédé long qui met en œuvre de nombreux produits toxiques ainsi qu'une grande quantité de zinc dans l'étape de déhalogénation de l'ester. De plus, ce procédé utilise et produit des composés à caractère explosif tels que $F_2C=CFH$ et $BrFC=CF_2$.

L'acide α,β-difluoroacrylique peut également être préparé à partir de trifluoroéthylène par un procédé en six étapes (Schéma II.3) [10].

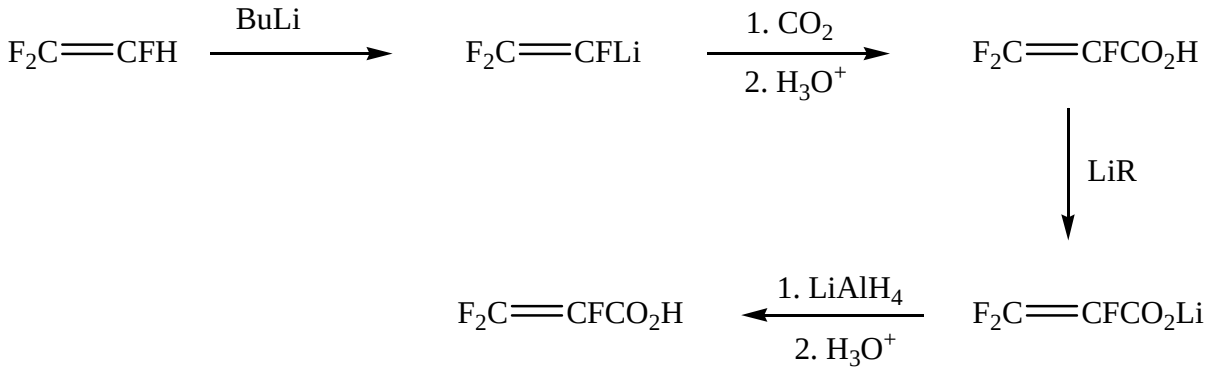


Schéma II.3. Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique [10].

Ce procédé met également en œuvre des produits à caractère explosif comme CF_2=CFH dont la manipulation peut être dangereuse. De plus, le rendement de cette voie de synthèse n'est pas précisé.

Devant la dangerosité des procédés décrits, des travaux ont été entrepris pour conduire à la mise au point d'une synthèse originale, sûre, en trois étapes pour l'acide α,β-difluoroacrylique et en cinq étapes pour les esters α,β-difluoroacryliques et qui a fait l'objet d'un brevet [11] par l'équipe du Dr. Bruno Améduri de l'équipe d'Ingénierie des Architectures Macromoléculaires (IAM) de Montpellier. Pour la synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique, la première étape consiste en la télomérisation du 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthylène avec le méthanol en utilisant le 2,5-bis(peroxyde de *tert*-butyle)-2,5-diméthylhexane (Varox) [12], suivie par l'oxydation du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol en acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque avec de l'acide nitrique fumant. L'étape finale consiste en une déhalogénation en présence de zinc et permet d'obtenir l'acide α,β-difluoroacrylique (Schéma II.4) avec un rendement global de 32 %.

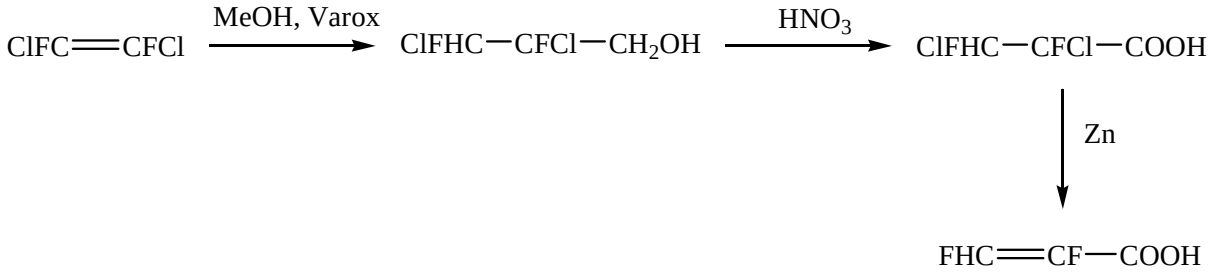


Schéma II.4. Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique (Varox = 2,5-bis(peroxyde de *tert*-butyle)-2,5-diméthylhexane).

La synthèse d'esters α,β-difluoroacryliques reprend les deux premières étapes qui consistent en la formation du chlorure d'acide α,β-difluoroacrylique qui est ensuite estérifié avec un alcool en présence de pyridine et déhalogéné en présence de zinc (Schéma II.5) avec un rendement global de 15 et 14 % pour les esters de méthyle et d'éthyle, respectivement.

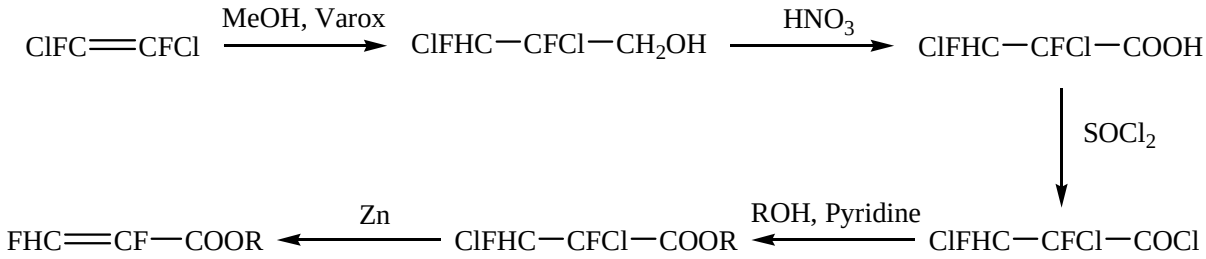


Schéma II.5. Synthèse d'esters α,β-difluoroacryliques (Varox = 2,5-bis(peroxyde de *tert*-butyle)-2,5-diméthylhexane, R = méthyle, éthyle).

La synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique ainsi que des esters de 2,2,2-trifluoroéthyle et de 2,2,2-trichloroéthyle a été entreprise au cours de ce travail, en collaboration avec l'équipe du Dr. Améduri, à l'IAM de Montpellier.

I.2. Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique

I.2.1 Synthèse du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol

La télomérisation du 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthylène par le méthanol en présence de Varox a été réalisée en autoclave à 134 °C pendant 10 heures sous agitation mécanique. Le mélange réactionnel est distillé à 63-69 °C sous 20 mmHg pour donner deux couples d'énantiomères non séparés du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 78 %.

I.2.2 Synthèse de l'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque

Lors de cette seconde étape, le 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol est oxydé avec de l'acide nitrique fumant, sans solvant, sous agitation magnétique pendant 24 h à 100 °C. L'acide nitrique a été préféré à d'autres agents oxydants car il autorise une transposition industrielle de la synthèse. L'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque est extrait avec du

dichlorométhane et obtenu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 65 %. Ce produit a été obtenu sous forme de deux couples d'énantiomères.

I.2.3 Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique

Cette dernière étape a été réalisée dans du méthanol avec un large excès de zinc. Le zinc est activé avec quelques gouttes de dibrome, puis l'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque a été introduit. La réaction s'accompagne d'un exotherme très important, et la déchloration est immédiate. Après filtration, extraction et évaporation du solvant, l'acide α,β-difluoroacrylique est sublimé (1 mbar, 45 °C) et obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement global de 29 %. Seul l'isomère *Z* est obtenu comme le montrent les analyses spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{1}H et ^{19}F (Figure II.1). En effet, les constantes de couplage $^{19}F_{\alpha}$-$^{19}F_{\beta}$ de 60 à 70 Hz sont caractéristiques de l'obtention de l'isomère *Z* (*E* : J_{F-F} = 250 Hz), qui est le composé thermodynamiquement favorisé.

I.3. Synthèse d'esters α,β-difluoroacryliques

Le chlorure de l'acide 1,2-dichloro-1,2-difluoropropanoïque a été synthétisé par réaction de l'acide correspondant avec le chlorure de thionyle en large excès selon le mode opératoire décrit par Améduri *et al.* [11]. Puis le chlorure d'acide obtenu après évaporation du chlorure de thionyle est versé goutte à goutte dans une solution anhydre d'alcool (méthanol, éthanol, trifluoroéthanol ou trichloroéthanol) en présence d'une base faible (triéthylamine ou pyridine) (Schéma II.6, voie A). Malheureusement, aucune esterification n'a été observée à température ambiante. Nous avons également réalisé cette manipulation à 0 °C et à 50 °C, mais toujours sans résultat. Ceci a été attribué au fait que le chlorure d'acide n'avait pas été formé. Aussi, afin de pallier à ce problème, nous avons choisi d'effectuer l'estérification après la réaction de déshalogénation (Schéma II.6, voie B).

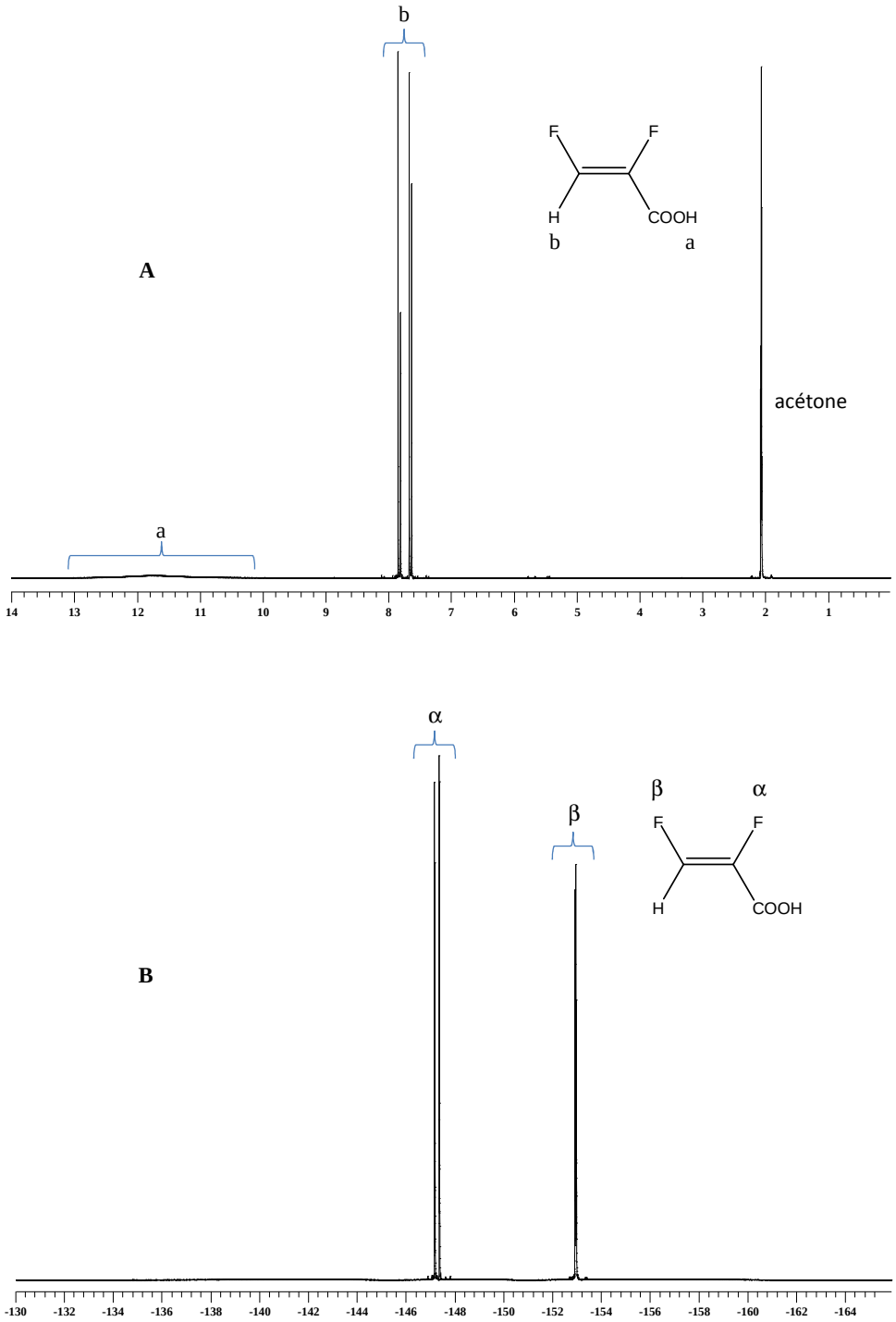


Figure II.1. Spectres RMN ^{1}H (A) et ^{19}F (B) de l'acide α,β-difluoroacrylique ; solvant : acétone-d_6, référence : tétraméthylsilane (TMS) (^{1}H) et $CFCl_3$ (^{19}F).

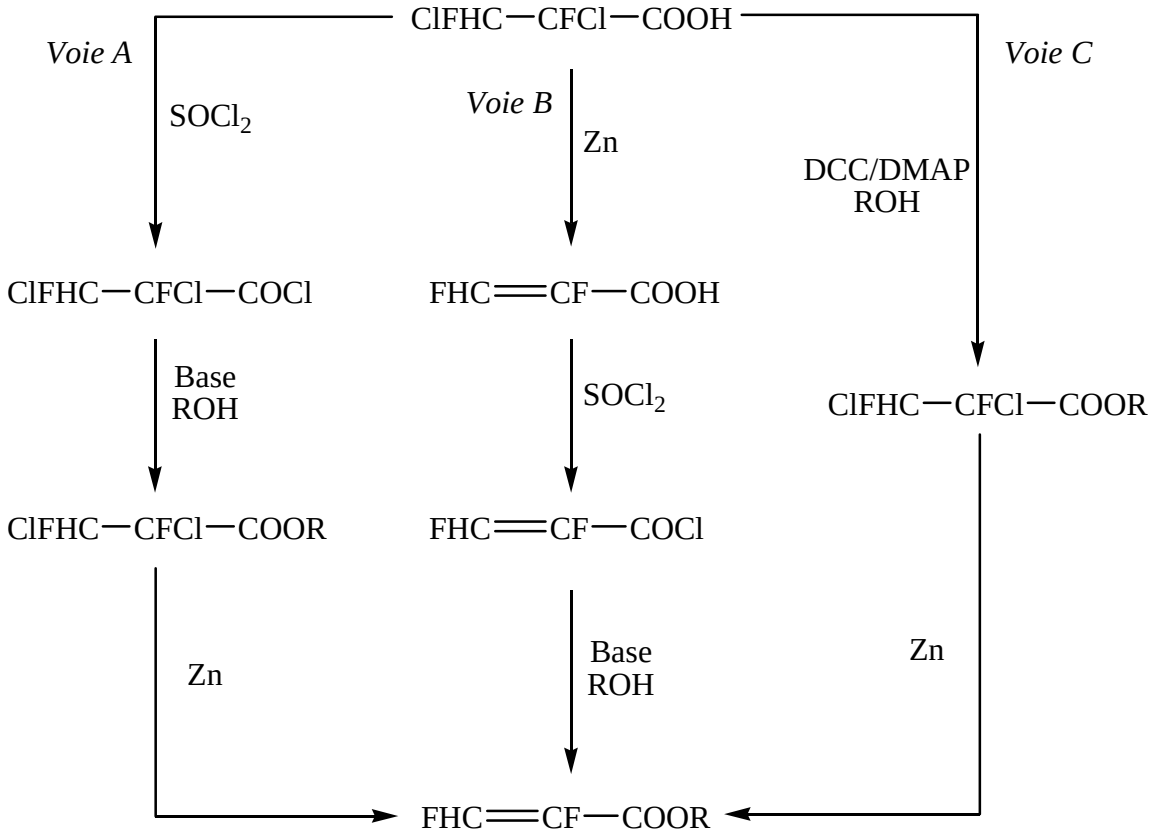


Schéma II.6. Voies de synthèses d'esters α,β-difluoroacryliques (DCC = dicyclohexylcarbodiimide, DMAP = 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine).

La formation du chlorure d'acide à partir de l'acide α,β-difluoroacrylique a été réalisée et l'excès de chlorure de thionyle a été évaporé, puis le chlorure d'acide a été versé goutte à goutte dans une solution d'alcool et de pyridine, mais une nouvelle fois, aucune estérification n'a été observée par RMN ^{1}H où sont retrouvés les signaux des produits de départ.

Devant la difficulté d'obtenir les esters d'acide α,β-difluoroacrylique, une réaction d'estérification a été tentée en utilisant le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine (DMAP) en quantités catalytiques à 24 °C pendant quatre heures (Schéma II.6, voie C). Cependant, aucun couplage n'a été observé par RMN ^{1}H où l'on observe les signaux des produits de départ. Face à cette très faible réactivité, il nous a semblé intéressant de vérifier l'aptitude des α,β-difluoroacrylates à homo- et copolymériser. Cette étude a été réalisée à partir de l'acide α,β-difluoroacrylique.

II. Polymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique

Afin d'étudier l'aptitude des α,β-difluoroacrylates à polymériser, nous avons réalisé la polymérisation radicalaire en solution de l'acide α,β-difluoroacrylique.

II.1. Homopolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique

L'acide α,β-difluoroacrylique a été mis en solution dans l'acétonitrile, qui solubilise parfaitement le monomère et génère peu de réactions de transfert [13] et plusieurs types d'amorceurs ont été utilisés pour réaliser son homopolymérisation. Les amorceurs utilisés sont l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à une température de 70 °C, le peroxypropanoate de *tert*-butyle (TBPP) à 74 °C, lequel est très efficace vis-à-vis des monomères fluorés [14, 15], et le peroxyde de *tert*-butyle à 134 °C.

La polymérisation à 134 °C avec le peroxyde de *tert*-butyle a conduit à la dégradation du monomère de départ. Les réactions d'homopolymérisation en utilisant l'AIBN et le TBPP n'ont conduit qu'à la synthèse d'oligomères, caractérisés par des petits massifs situés entre 2 et 2,5 ppm en spectroscopie RMN ^{1}H, correspondant à une conversion du monomère de 10-15 %, 85 à 90 % du monomère de départ n'ayant pas réagi. Ainsi, contrairement à des travaux de la littérature concernant la synthèse d'homopolymères poly(α,β-difluoroacrylique)s [5, 7], nous n'avons pas observé d'homopolymérisation radicalaire en solution de l'acide α,β-difluoroacrylique ; ce qui tend à rejoindre les résultats observés par McElroy *et al.* [2] sur la non-homopolymérisation des β-fluoroacrylates, des β,β-difluoroacrylates ainsi que des α,β,β-trifluoroacrylates. McElroy *et al.* [2] l'expliquent par la faible faculté du radical à propager, en raison d'une interaction insuffisante entre son orbitale moléculaire simplement occupée de plus basse énergie (SOMO) et l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie de l'acrylate. En d'autres termes, la stabilisation du radical est trop importante dans les cas des β-, β,β-di, et α,β,β-trifluoroacrylates pour que ceux-ci réagissent : le niveau d'énergie de la SOMO est fortement abaissé à cause des substituants fluorés et du groupement carboxylate.

II.2. Copolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique

Nous avons entrepris de copolymériser l'acide α,β-difluoroacrylique avec deux monomères différents afin de déterminer le caractère accepteur ou donneur de ce monomère. Les esters de méthyle et d'éthyle de l'acide α,β-difluoroacrylique ont déjà été copolymérisés avec le fluorure de vinylidène à l'IAM de Montpellier, montrant une faible incorporation de ces monomères dans les copolymères formés. Les copolymérisations avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (donneur) (cf Chapitre III) et l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (accepteur) (cf Chapitre IV) ont été réalisées dans l'acétonitrile, avec le TBPP comme amorceur.

La copolymérisation de l'acide avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle n'a conduit qu'à un homopolymère poly(α-fluoroacrylate de trichloroéthyle), clairement identifié par ses signaux caractéristiques en spectroscopie RMN ^{19}F et ^{1}H. La réactivité très grande des α-fluoroacrylates (cf Chapitre III) peut expliquer l'obtention d'un homopolymère. La copolymérisation de l'acide avec l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle a conduit à la synthèse d'oligomères avec disparition d'une partie des signaux des hydrogènes des doubles liaisons des monomères. Si l'on considère le fait que les α-trifluorométhacrylates sont connus pour ne pas homopolymériser en polymérisation radicalaire classique [16], le fait d'obtenir des oligomères nous renseigne sur le caractère donneur des α,β-difluoroacrylates. Des études de copolymérisation avec le fluorure de vinylidène sont actuellement en cours à l'IAM de Montpellier, ce qui permettra de mieux comprendre la réactivité des α,β-difluoroacrylates et de connaître les paramètres d'Alfrey et Price *Q* et *e* [17] de l'acide α,β-difluoroacrylique, afin de comparer ces valeurs avec celles de la littérature.

Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes voies de synthèse des α,β-difluoroacrylates ont été présentées. L'utilisation d'une méthode de synthèse développée par l'équipe Ingénierie des Architectures Macromoléculaires de Montpellier nous a permis de réaliser la synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique en 3 étapes avec un rendement global de 15 %. La synthèse d'esters de cet acide n'a pu aboutir que ce soit en utilisant les voies de synthèse décrites ou en utilisant d'autres schémas de synthèse. L'étude de la polymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique a été réalisée. Quel que soit l'amorceur utilisé (AIBN, TBPP et peroxyde de *tert*-butyle), l'acide α,β-difluoroacrylique n'a pas pu être homopolymérisé. La copolymérisation de ce monomère avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE) a conduit à un homopolymère poly(FATRICE), alors que sa copolymérisation avec l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle n'a conduit qu'à la formation d'oligomères. Ces résultats permettent de conclure quant à la faible réactivité de ce monomère et à son caractère donneur. La copolymérisation de ce monomère avec le fluorure de vinylidène est actuellement en cours, ce qui permettra de mieux comprendre la réactivité de ce monomère et les propriétés que celui-ci peut apporter dans un copolymère. D'autres monomères acryliques fluorés sur leur double liaison nous ont semblé être d'un grand intérêt pour des applications en optique. Devant la haute réactivité des α-fluoroacrylates en polymérisation radicalaire et leurs propriétés en termes de transparence, de tenue thermique et de solubilité que nous pouvons attendre de leurs polymères, nous nous sommes intéressés à la synthèse de poly(α-fluoroacrylate)s porteurs de groupements chlorés, susceptibles de posséder de hauts indices de réfraction afin de servir éventuellement de cœur de système optique.

Références bibliographiques

1. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y. *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*; **1988**, EREC: Puteaux.
2. McElroy, K.T.; Purrington, S.T.; Bumgardner, C.L.; Burges, J.P. *J. Fluor. Chem.*, **1999**, *95*, 117.
3. Bumgardner, C.L.; Burges, J.P. *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 1683.
4. Paleta, O.; Svoboda, J.; Debek, V. *J. Fluor. Chem.*, **1983**, *23*, 171.
5. DE 3912151, Hoechtst A.-G. (1990), invs.: Groh, W.; Herbrechtsmeier, P.; Heumeller, R.; Theis, J.; Wieners, G. *Chem. Abstr.* **1990**, *114*:144260.
6. DE 3912148, Hoechst A.-G. (1990), invs.: Blickle, P.; Coutandin, J.; Herbrechtsmeier, P.; Hintzer, K.; Wieners, G. *Chem. Abstr.* **1990**, *114*:145050.
7. EP 501424, Hoechst A.-G. (1992), invs.: Groh, W.; Heumeller, R.; Schuetze, G.; Stern, R.; Wiener, G. *Chem. Abstr.* **1992**, *118*:103657.
8. EP 1067222, Alcatel (2001), invs.: Perrin, B.; Pastouret, A.; Morichere, D.; Andrieu, X. *Chem. Abstr.* **2001**, *134*:101928.
9. Yakubovich, A.; Sergeev, A.P. *Zh. Obshc. Khim.*, **1965**, *35*, 471.
10. Sauvêtre, R. *Compte Rendu Acad. Sci. Paris*, **1979**, *288*, 335.
11. FR 2852008, CNRS (2004), invs.: Améduri, B.; Boutevin, B.; Guiot, J. *Chem. Abstr.* **2004**, *141*:243965.
12. Guiot, J.; Améduri, B.; Boutevin, B.; Fruchier, A. *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1768.
13. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*; **1989**, Wiley Interscience: New-York.
14. Bartlett, P.D.; Simons, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1753.
15. Guiot, J.; Améduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8694.
16. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and Sons Ltd.: New York.
17. Alfrey, T.; Price, C.C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1947**, *2*, 101.

Chapitre III

Etude de polymères α-fluoroacryliques à haut indice de réfraction

Introduction

Jusqu'à présent, les poly(α-fluoroacrylate)s ont principalement été envisagés pour servir de matériau de gaine pour les fibres optiques, car l'atome de fluor, porté en position α de la double liaison des unités monomères diminue l'indice de réfraction. En effet, le poly(α-fluoroacrylate) qui possède l'indice de réfraction le plus élevé est le poly(α-fluoroacrylate de trichloroéthyle), avec un indice de réfraction de 1,499 [1, 2]. Malgré la présence d'atomes de chlore qui augmentent l'indice de réfraction, ce polymère présente un indice qui reste faible, les indices de cœur d'une fibre optique polymère étant généralement supérieurs à 1,5, à l'exception du PMMA (1,49). Néanmoins, devant les propriétés remarquables des poly(α-fluoroacrylate)s en termes de solubilité, de transparence et de Tg, il nous a semblé intéressant de synthétiser un polymère à partir de monomères α-fluoroacryliques possédant un groupement ester porteur de nombreux atomes de chlore afin d'accéder à un matériau possédant un haut indice de réfraction pour une utilisation en tant que cœur de fibre optique. Le choix du groupement ester s'est porté sur le 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle. Le calcul de l'indice de réfraction du poly(α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle), en utilisant un modèle de prévision d'indice de réfraction [3], a donné une valeur d'indice de 1,54 dans le visible. Cet indice est relativement élevé, compatible avec l'application visée et constituerait l'indice de réfraction le plus élevé des poly(α-fluoroacrylate)s rapporté jusqu'ici dans la littérature.

Dans un premier temps, nous discuterons des travaux de la littérature portant sur la réactivité des α-fluoroacrylates en polymérisation radicalaire. Nous rapporterons ensuite la synthèse de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle (FAHCIP) avant d'étudier sa polymérisation et de comparer sa réactivité avec les autres α-fluoroacrylates. Une seule référence fait état d'un monomère acrylique possédant un tel groupement ester dans la littérature [4], le méthacrylate d'hexachloroisopropyle, mais à notre connaissance, celui-ci n'a jamais été polymérisé.

Nous déterminerons ensuite les propriétés thermiques et optiques de son homopolymère et nous décrirons finalement la synthèse et les propriétés de copolymères formés entre ce monomère et l'α-fluoroacrylate de trichloroéthyle afin de disposer d'une gamme de copolymères présentant des indices de réfraction élevés et modulables selon la composition du copolymère.

I. Réactivité des α-fluoroacrylates en homopolymérisation radicalaire

I.1. Réactivité des α-halogénoacrylates

Pittman *et al.* [5] ont calculé les coefficients d'Alfrey et Price [6], *Q* et *e*, lors de la copolymérisation de l'α-fluoroacrylate de méthyle avec le styrène. Rappelons que le terme *Q* décrit la réactivité générale d'un monomère et est relié à la possibilité de stabiliser un radical et que le terme *e* prend en compte les facteurs polaires influençant la copolymérisation. Ces valeurs de *Q* et *e* ont été comparées avec celles de l'α-chloroacrylate de méthyle et de l'α-bromoacrylate de méthyle [7] (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Coefficients d'Alfrey et Price pour l'acrylate et les α-halogénoacrylates de méthyle.

Monomère	*Q*	*e*
acrylate de méthyle	0,42	0,6
α-fluoroacrylate de méthyle	0,47	0,73
α-chloroacrylate de méthyle	2,0	0,77
α-bromoacrylate de méthyle	4,54	1,26

Quand le numéro atomique de l'halogène augmente, *e* augmente. Ces valeurs sont surprenantes si l'on considère l'effet inductif attracteur des atomes d'halogène (F > Cl > Br). Comme l'effet inductif attracteur est maximum dans le cas du fluor, le résultat inverse était *a priori* attendu ($e_F > e_{Cl} > e_{Br}$). Pour expliquer ce phénomène, il faut prendre en compte l'interaction entre un doublet non liant de l'halogène et les électrons π de la double liaison qui

est plus importante dans le cas du brome ou du chlore [8]. La valeur du coefficient *Q* augmente dans l'ordre F < Cl < Br. Comme *Q* est relié à la stabilisation par résonance du radical, celui-ci est moins stabilisé pour l'α-fluoroacrylate que pour ses homologues chlorés ou bromés. Ainsi la contribution de la structure hybride présentée dans le Schéma III.1 (forme de droite) n'est pas favorisée car l'atome de fluor possède alors 9 électrons dans sa couche de valence.

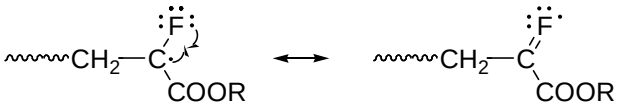


Schéma III.1 : Formes de résonance du radical α-fluoroacrylate (R = groupement alkyle).

Les atomes de chlore et de brome, quant-à-eux, peuvent accepter plus de huit électrons dans leur couche de valence grâce à la participation des orbitales d. D'autres facteurs expliquent ce classement comme l'effet inductif –I qui déstabilise plus le radical dans le cas de l'atome de fluor par rapport au chlore ou au brome. Finalement, quand on passe du fluor au chlore puis au brome, la réactivité des monomères est augmentée avec l'effet de résonance. On peut noter par exemple que l'α-fluoroacrylate d'éthyle (FAE) est 10 fois moins réactif que l'α-chloroacrylate d'éthyle (CAE) lors de leur copolymérisation radicalaire, avec r_{FAE} = 0,21 et r_{CAE} = 2,9 [8].

Ces résultats sont confirmés par l'étude de Majumdar *et al.* [9] sur la copolymérisation des α-halogénoacrylonitriles avec le styrène (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Coefficients d'Alfrey et Price pour l'acrylonitrile [7] et les α-halogénoacrylonitriles [9].

Monomère	*Q*	*e*
acrylonitrile	0,6	1,2
α-fluoroacrylonitrile	0,43	1,28
α-chloroacrylonitrile	3,12	1,53
α-bromoacrylonitrile	5,13	1,92

Les valeurs des coefficients d'Alfrey et Price augmentent avec le numéro atomique de l'halogène dans l'ordre α-fluoroacrylonitrile < α-chloroacrylonitrile < α-bromoacrylonitrile.

La synthèse de ces résultats contribue à expliquer la différence de réactivité entre les monomères α-halogénoacryliques. Les α-bromoacrylates sont plus réactifs que les α-chloroacrylates, eux-mêmes plus réactifs que les α-fluoroacrylates, en raison d'une meilleure stabilisation des radicaux. Selon Yamada *et al.* [8, 10], la substitution en α d'un atome de fluor exercerait une influence minime sur la réactivité du monomère ou du macroradical par rapport à un acrylate (Tableau III.1).

I.2. Homo- et copolymérisation radicalaire des α-fluoroacrylates

Peu d'études fondamentales ont été réalisées sur l'aspect cinétique de la polymérisation radicalaire des α-fluoroacrylates par rapport aux travaux traitant de leurs propriétés chimiques et physiques. Il est généralement difficile de disposer d'une quantité suffisante de monomère pour mener à bien ce genre d'étude en raison de la difficulté de leur synthèse. Pourtant, cet aspect est très important car la position de l'atome de fluor au sein du monomère acrylique influence énormément sa réactivité en polymérisation radicalaire.

Les α-fluoroacrylates polymérisent plus facilement que leurs homologues acryliques, en raison du caractère mésomère donneur de l'atome de fluor en position α. Le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire simplement occupée de plus basse énergie est ainsi augmenté pour permettre un recouvrement plus favorable avec l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie. L'étape de propagation est ainsi favorisée.

Pour comparer la réactivité des α-fluoroacrylates par rapport aux autres monomères acryliques, il est intéressant de considérer les constantes de vitesse des étapes de propagation (k_p) et de terminaison (k_t). Ceci a été réalisé par Yamada *et al.* [8] avec l'α-fluoroacrylate d'éthyle à 30 °C et ces valeurs ont été comparées avec celles d'autres monomères acryliques α-substitués (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Valeurs de k_p et k_t d'acrylates α-substitués à 30 °C.

$CH_2=C(R_1)COOR_2$		k_p	$k_t \times 10^{-7}$	Référence
R_1	R_2	($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	
F	C_2H_5	1120	48	[8]
Cl	C_2H_5	1660	33,3	[10]
CN	C_2H_5	1622	41,1	[11]
CH_3	CH_3	450	4,20	[12]
H	CH_3	720	0,43	[13]

Si l'on se base sur les valeurs de k_p, les α-fluoroacrylates sont certes moins réactifs que les α-chloroacrylates et α-cyanoacrylates, mais plus que les acrylates ou les méthacrylates classiques.

Dans un même registre, une comparaison des valeurs de k_p^2/k_t à 60 °C a été réalisée par Theis *et al.* [14] pour les α-fluoroacrylates de méthyle et d'hexafluoropropyle avec leurs homologues méthacryliques (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Valeurs de k_p^2/k_t d'α-fluoroacrylates et de méthacrylates à 60 °C [14].

$CH_2=C(R_1)COOR_2$		k_p^2/k_t
R_1	R_2	($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
CH_3	CH_3	0,014
F	CH_3	3,61
CH_3	$CH(CF_3)_2$	0,0016
F	$CH(CF_3)_2$	0,176

On peut noter que les valeurs de k_p^2/k_t sont 100 à 400 fois plus élevées pour les α-fluoroacrylates que pour les méthacrylates. De plus, lorsque R_2 varie, ces valeurs diminuent en série fluorée par rapport à la série hydrogénée, bien qu'il faille tenir compte de la différence d'encombrement stérique pour ce cas précis.

Grâce à leur structure particulière, les α-fluoroacrylates jouissent d'une réactivité importante en polymérisation radicalaire. De nombreux travaux [15] traitent ainsi de l'influence de l'atome de fluor en position α du groupement carboxylique sur la réactivité du

monomère en homopolymérisation et en copolymérisation radicalaire. Les α-fluoroacrylates se démarquent ainsi de leurs homologues acryliques et méthacryliques et forment une classe à part dans la famille des acrylates fluorés.

I.3. Polymérisation radicalaire des acrylates de fluoroalkyle

L'influence de la présence d'halogène(s) sur le groupement ester des (méth)acrylates a également été étudiée. Le comportement en polymérisation radicalaire des acrylates de fluoroalkyle est analogue à celui des (méth)acrylates classiques (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Valeurs de k_p^2/k_t pour divers monomères acryliques.

Monomère	k_p^2/k_t ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	Solvant	Température (°C)	Référence
Acrylate de méthyle	0,052	/	25	[16]
	1,69	/	84	[13]
Méthacrylate de méthyle	0,0022	/	30	[7]
	0,0407	/	84	[13]
Acrylate de trifluoroéthyle	0,085	Toluène	80	[17]
Méthacrylate de trifluoroéthyle	0,0039	THF	67	[18]

Bien que les conditions de réaction en termes de solvant et de température soient différentes, ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes. D'une part, les acrylates sont plus réactifs que les méthacrylates. Ceci est lié au caractère inductif donneur du groupement méthyle qui stabilise le radical et rend la polymérisation moins rapide. D'autre part, l'échelle de réactivité, en terme de k_p^2/k_t, diminue considérablement en série fluorée par rapport à la série hydrogénée, comme exposé précédemment [14]. De plus, il est rapporté dans la littérature que la différence des valeurs de k_p^2/k_t entre acrylates et méthacrylates est plus importante en série hydrogénée qu'en série fluorée [17, 18]. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'introduction d'une chaîne fluorée influence très fortement la réactivité en raison de ses effets électroniques attracteurs qui minimisent la différence des valeurs de k_p^2/k_t entre

acrylates et méthacrylates. Peu de travaux ont été rapportés sur l'étude de la polymérisation d'acrylates de chloroalkyle [19]. L'introduction d'une chaîne chlorée semble ne modifier que très peu la réactivité d'un monomère par rapport à une chaîne fluorée. A notre connaissance, aucun travail n'a porté sur la synthèse d'α-fluoroacrylates à haut indice de réfraction. Ainsi notre première tache a été de réaliser la synthèse d'un nouveau monomère, l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle, et de réaliser l'étude de son homopolymérisation radicalaire pour comparer ce nouveau monomère avec les α-fluoroacrylates existants. Nous avons ensuite réalisé la caractérisation de son homopolymère, et notamment testé ses propriétés optiques. Enfin, des copolymères de ce monomère avec l'α-fluoroacrylate de trichloroéthyle ont été préparés afin d'obtenir une large gamme d'indices de réfraction supérieurs à 1,5.

II. Synthèse et homopolymérisation de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

II.1. Synthèse de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

La synthèse de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle, non décrite dans la littérature, a été réalisée selon une procédure d'estérification classique [20] en deux étapes (Schéma III.2).

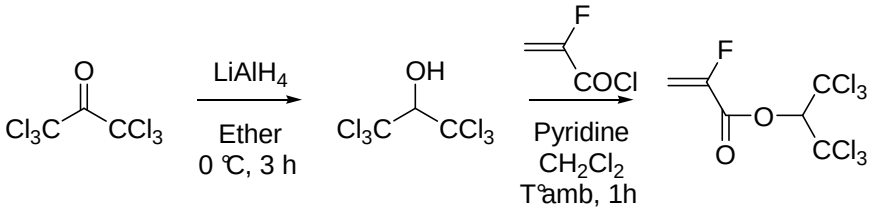


Schéma III.2 : Synthèse de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle.

Elle a nécessité la synthèse préalable de l'alcool 1,1,1,3,3,3-hexachloropropan-2-ol. Il a été obtenu par la réduction de l'hexachloroacétone par $LiAlH_4$ comme décrit par Gerrard *et al.* [21] avec un rendement de 95%. Nous avons ensuite réalisé l'estérification de cet alcool en présence du chlorure de l'acide α-fluoroacrylique (rendement : 79%). Les résultats obtenus

par spectroscopie RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ainsi que l'analyse élémentaire ont confirmé la structure du monomère.

II.2. Homopolymérisation de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

II.2.1. Etude de la cinétique de l'homopolymérisation radicalaire en solution de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

Il est toujours intéressant d'étudier le comportement d'un nouveau monomère en polymérisation radicalaire afin de le comparer avec celui d'autres monomères connus, de déterminer s'il homopolymérise et quel serait son comportement éventuel en copolymérisation. Pour situer le comportement du FAHCIP en polymérisation radicalaire par rapport aux autres α-fluoroacrylates, aux acrylates et aux méthacrylates, nous nous sommes appliqués à la détermination du rapport k_p^2/k_t. En effet, la valeur de k_p^2/k_t est l'un des paramètres significatifs d'un monomère en polymérisation radicalaire car il permet d'évaluer sa réactivité. En polymérisation radicalaire, la vitesse de propagation v_p est reliée aux diverses constantes de vitesse et aux concentrations par la relation :

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \times \sqrt{f k_d} \times \sqrt{[A]} \times [M] \qquad (1)$$

Où k_p désigne la constante de vitesse de l'étape de propagation, k_t la constante de vitesse de l'étape de terminaison, k_d la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'amorceur, f son facteur d'efficacité, [A] la concentration en amorceur et [M] celle en monomère. A partir de l'équation 1, Tobolsky *et al.* [16] ont obtenu par intégration :

$$ln\frac{[M]_0}{[M]} = 2\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \times \sqrt{f k_d} \times \sqrt{[A]_0} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right)\right) \qquad (2)$$

La représentation graphique de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $(1-\exp(-k_d t/2))$ donne une droite dont la pente permet d'accéder à la valeur du k_p^2/k_t. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la polymérisation du FAHCIP. Nous avons utilisé l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur à 60 et 80 °C et le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle (TBPP) à 74 °C avec un rapport $[M]_0/[A]_0$ de 50. L'AIBN a été choisi comme amorceur car, bien que moins efficace que les peroxydes [22], il se distingue par une vitesse de décomposition pratiquement indépendante du solvant. De plus, son énergie de décomposition est relativement faible ; ceci permet d'effectuer les réactions à des températures voisines de 60

°C. Enfin, il faut remarquer que le coefficient de transfert à cet amorceur est négligeable [23, 24], ce qui diminue les réactions parasites. Le TBPP a été utilisé car c'est un amorceur très efficace avec les monomères fluorés [25] et que son énergie de décomposition est faible, ce qui autorise des réactions à des températures voisines de 70 °C [26].

La polymérisation du FAHCIP a été effectuée dans le toluène, solvant qui induit peu de réactions de transfert [7] et qui solubilise aussi bien le monomère que le polymère, en présence d'AIBN ou de TBPP et d'anisole, utilisé comme étalon interne, sous atmosphère inerte d'argon pour différents temps de réaction. La réaction a été stoppée par immersion des échantillons dans l'azote liquide. L'avancement de la réaction a été déterminé par RMN ^{1}H par comparaison de l'intégration des pics des atomes d'hydrogène de la double liaison du FAHCIP à 5,63 et 5,93 ppm et de l'intégration du pic des atomes d'hydrogène du groupement méthoxy de l'anisole à 3,74 ppm.

Nous présentons dans le Tableau III.6 l'évolution de la concentration en FAHCIP au cours du temps lors de la polymérisation en présence d'AIBN à une température de réaction de 60 °C.

Tableau III.6 : Polymérisation du FAHCIP en présence d'AIBN dans le toluène à 60 °C.

t (h)	[M] (mol.L^{-1})	[M]/[M]$_0$	1-exp(-k_dt/2)	ln([M]$_0$/[M])
0	0,2	1	0	0
1	0,194	0,969	0,395	0,032
2	0,187	0,936	0,634	0,066
3	0,181	0,903	0,778	0,103
4	0,177	0,887	0,866	0,120
5	0,175	0,874	0,919	0,134
6	0,173	0,867	0,951	0,143
7	0,172	0,861	0,970	0,149

La représentation de l'évolution de ln([M]$_0$/[M]) en fonction de 1-exp(-k_dt/2) nous a permis d'obtenir une valeur de pente de 0,306 et, avec les données $k_d = 9{,}8.10^{-6}$ s^{-1} à 60 °C et f = 0,6

[7] caractéristiques de l'amorceur AIBN, nous accédons à une valeur de $k_p^2/k_t = 6{,}24.10^{-6}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$.

Les valeurs de k_p^2/k_t ont également été déterminées, selon la même procédure, pour l'homopolymérisation du FAHCIP à 80 °C en présence d'AIBN en utilisant $k_d = 1{,}55.10^{-4}$ s^{-1} et f = 0,6 [7], et à 74°C en présence de TBPP en utilisant $k_d = 2{,}79.10^{-4}$ s^{-1} et f = 0,9 [26]. Ainsi un $k_p^2/k_t = 3{,}442.10^{-5}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ a été obtenu à 80°C et un $k_p^2/k_t = 3{,}356.10^{-5}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ a été obtenu à 74°C. Les résultats obtenus regroupés dans le Tableau III.7 sont comparés avec les valeurs de kp^2/k_t d'autres monomères α-fluoroacryliques rapportés dans la littérature et obtenus en utilisant l'AIBN comme amorceur. Bien que les solvants soient différents, ces résultats nous permettent de tirer quelques conclusions.

Tableau III.7 : Valeurs de kp^2/k_t de divers monomères α-fluoroacryliques ; amorceur : AIBN.

Monomère	k_p^2/k_t ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	Solvant	T (°C)	Référence
α-Fluoroacrylate de méthyle	3,61	/	60	[14]
α-Fluoroacrylate de butyle	0,264	CH_3CN	60	[19]
	0,432	CH_3CN	80	[19]
α-Fluoroacrylate de trifluoroéthyle	0,171	CH_3CN	60	[19]
	0,455	CH_3CN	80	[19]
α-Fluoroacrylate de trichloroéthyle	0,166	CH_3CN	60	[19]
	0,425	CH_3CN	80	[19]
α-Fluoroacrylate d'hexafluoroisopropyle	0,222	CH_3CN	60	[19]
	0,490	CH_3CN	80	[19]
α-Fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle	$6{,}24.10^{-6}$	Toluène	60	Ce travail
	$3{,}44.\ 10^{-5}$	Toluène	80	Ce travail

La première chose que l'on constate est la valeur très faible obtenue pour le FAHCIP, alors que l'ordre de réactivité des monomères, en termes de kp^2/kt, est quasiment identique pour les α-fluoroacrylates quelle que soit la nature du groupement ester, alkyle ou halogénoalkyle, à l'exception de l'α-fluoroacrylate de méthyle. Dans ce dernier cas, la grande différence de réactivité est vraisemblablement due aux conditions expérimentales car, même si ce monomère doit logiquement présenter une plus grande réactivité en comparaison des

autres α-fluoroacrylates, une telle différence de l'ordre d'un facteur 15 est très importante. Pour ce qui est du FAHCIP, la très faible réactivité de ce monomère, totalement différente des valeurs des séries fluorées, paraît être liée au groupement hexachloroisopropyle de l'ester. Ainsi, il semblerait qu'il se produise des réactions de transfert parasites lors des étapes d'amorçage et de propagation par transfert au monomère. Pour étayer cette hypothèse, nous allons étudier l'influence de conditions de réaction différentes sur l'aptitude à polymériser du FAHCIP.

II.2.2. Influence des conditions de réaction

Plusieurs polymérisations radicalaires du FAHCIP ont été réalisées dans le toluène, en faisant varier le type d'amorceur, AIBN (polymérisation à 70 °C) ou TBPP (polymérisation à 74 °C), et sa concentration en fonction du monomère. Les résultats des différentes polymérisations sont rapportés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Conditions de polymérisations, rendement en produit récupéré, $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$ et indice de polymolécularité (Ip) lors de la polymérisation radicalaire du FAHCIP.

Expérience	Amorceur	[A]/[M] (%)	Rendement en produit récupéré (%)	$\overline{M_n}$ [a)] (g.mol^{-1})	$\overline{M_w}$ [a)] (g.mol^{-1})	Ip[a)]
1	TBPP	0,1	/	/	/	/
2	TBPP	2	75	8750	14500	1,60
3	TBPP	10	80	6550	9100	1,39
4	TBPP	30	68	4250	6550	1,56
5	aucun	/	/	/	/	/
6	AIBN	2	/	/	/	/
7	AIBN	30	66	5950	8200	1,38

[a)] Déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) dans le THF, calibration polystyrène.

L'AIBN s'est montré moins efficace que le TBPP en polymérisation radicalaire du FAHCIP (expériences 2 et 6, Tableau III.8). Il faut également noter que de faibles masses molaires ont

été obtenues lors de chaque polymérisation. Les masses molaires les plus élevées ont été obtenues avec un rapport [A]/[M] = 2%. L'utilisation de rapports [A]/[M] élevés favorise les réactions de terminaisons par recombinaison entre un macroradical en croissance et les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur nouvellement générés. L'absence de polymérisation lorsque le rapport [A]/[M] = 0,1 % confirme la faible réactivité du monomère.

Pour comprendre la structure des polymères synthétisés, nous avons étudié les spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F des poly(α-fluoroacrylate)s des expériences 2, 3 et 4 (Tableau III.8). Ainsi, le spectre RMN ^{1}H du polymère issu de l'expérience 2 est présenté Figure III.1.

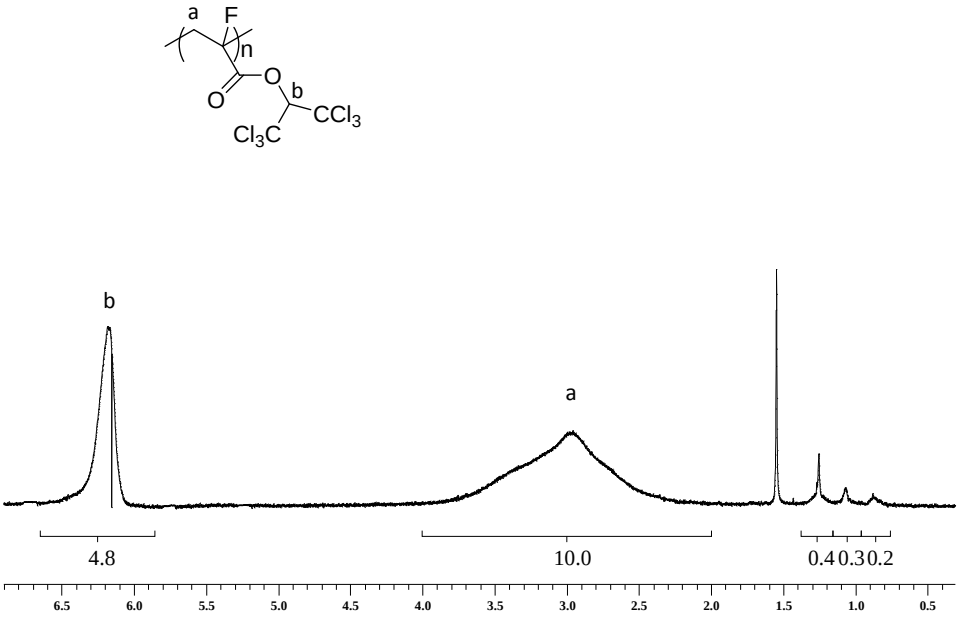


Figure III.1 : Spectre RMN ^{1}H d'un poly(FAHCIP) (Tableau III.8, expérience 2) ; solvant : $CDCl_3$, référence : TMS.

La comparaison des intégrations des signaux caractéristiques du groupement -C**H**$_2$- (a, Figure III.1) de la chaîne principale à 3,0 ppm et du groupement $(CCl_3)_2C$**H**- (b, Figure III.1) à 6,3 ppm montre la disparition d'une partie de ces hydrogènes, à hauteur de 4%. Cet hydrogène Hb transfère aux radicaux issus de la décomposition de l'amorceur et/ou aux macroradicaux lors de la propagation. D'autre part, on observe la présence de 3 massifs compris entre 0,8 et 1,3 ppm. Ces trois massifs sont attribués aux hydrogènes portés par les différentes extrémités de chaîne des polymères, issues de la décomposition de l'amorceur. En effet, si l'on considère

le schéma de décomposition du TBPP [25, 26] (Schéma III.3), 4 radicaux différents peuvent amorcer la polymérisation.

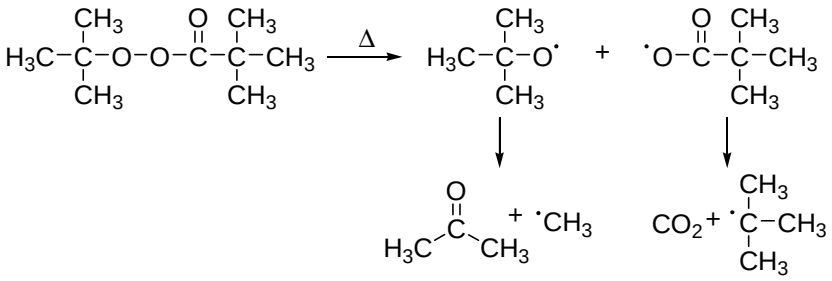


Schéma III.3 : Décomposition thermique du 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle.

Ces 4 radicaux induisent 4 extrémités de chaîne différentes pour les chaînes en croissance et conduisent à des signaux ayant des déplacements chimiques en RMN ^{1}H différents. Si l'on considère les spectres RMN ^{1}H des polymères des expériences 2, 3 et 4 (Figure III.2) entre 0,6 et 4,4 ppm, on peut distinguer les 3 massifs qui sont attribués aux différentes extrémités de chaînes polymères.

De plus, on voit apparaître sur les spectres deux massifs centrés à 1,71 et 3,88 ppm (expérience 4, Figure III.2). Ces deux massifs sont respectivement attribués aux hydrogènes de la première unité de répétition α-fluoroacrylate des chaînes polymères adjacentes aux extrémités c et d (1,71 ppm) et aux extrémités a et b (3,88 ppm). Comme attendu, l'augmentation du rapport [A]/[M] conduit donc à des chaînes macromoléculaires plus courtes et à une augmentation des signaux des extrémités de chaîne.

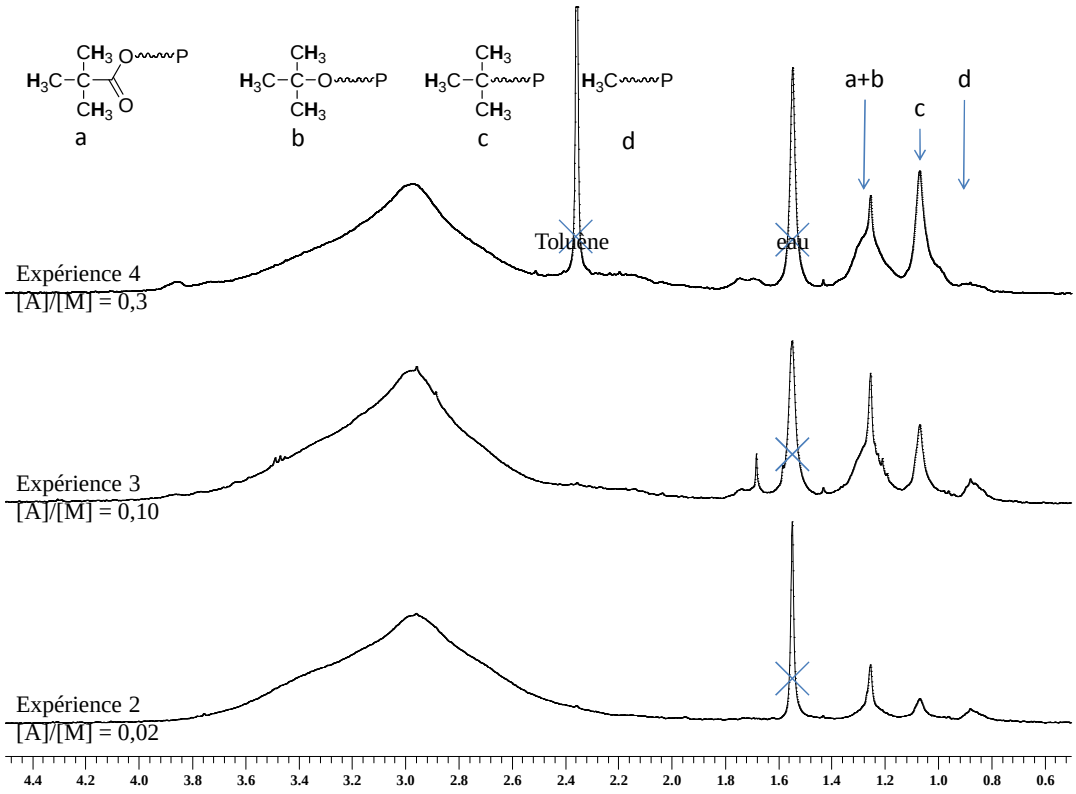


Figure III.2 : Spectres RMN ^{1}H du poly(FAHCIP) entre 0,6 et 4,4 ppm pour des rapports [A]/[M] compris entre 0,02 et 0,3 (expériences 2,3 et 4, Tableau III.8) ; solvant : $CDCl_3$, référence : TMS.

En spectroscopie RMN ^{1}H, le massif situé entre 6 et 6,6 ppm, attribué au groupement $(CCl_3)_2C\mathbf{H}$- (b, Figure III.1) masque la présence éventuelle de signaux situés entre 5,5 et 7 ppm, caractéristiques du groupement de fin de chaîne $-CH_2C\mathbf{H}F(COOCHC(Cl_3)_2)$ [27], qui auraient pu mettre en évidence un transfert d'hydrogène lors de la polymérisation. Ces résultats ne permettent pas d'infirmer ni de confirmer que le transfert d'atomes d'hydrogène est responsable de la faible réactivité du monomère. Aussi, afin de mieux comprendre ce phénomène de transfert, nous avons réalisé l'étude de la structure des polymères obtenus.

II.2.3. Etude de la structure du poly(α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle)

L'analyse des spectres RMN ^{13}C a confirmé la structure des polymères (Figure III.3), en accord avec les données de la littérature pour des poly(α-fluoroacrylates d'alkyle) [28].

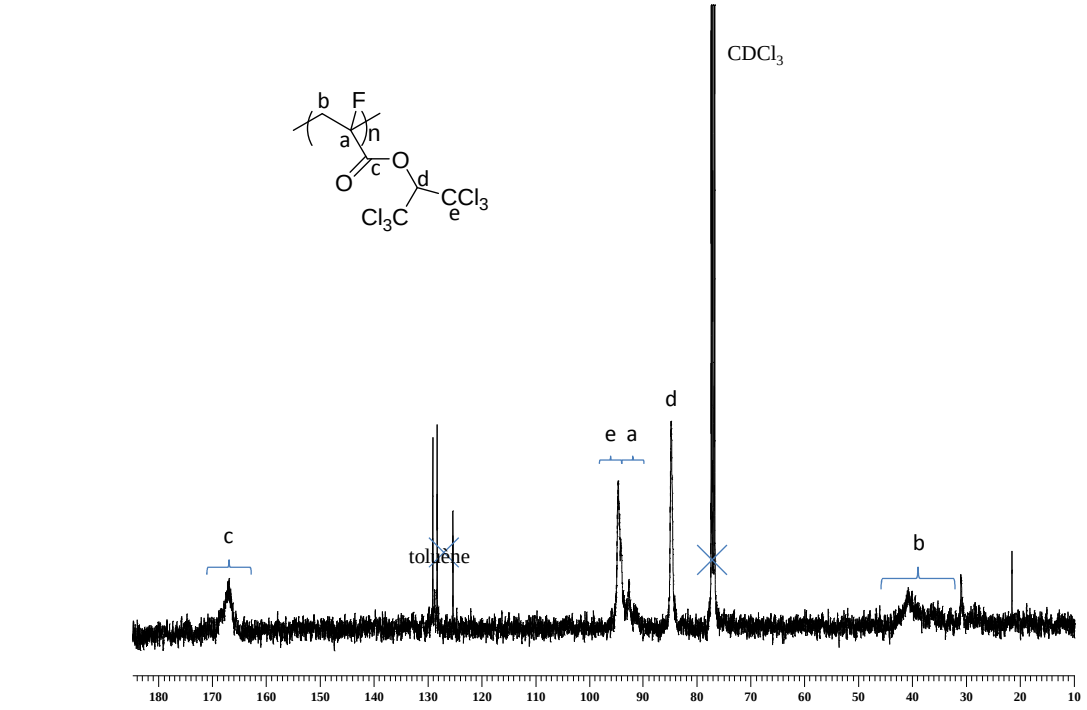


Figure III.3 : Spectre RMN ^{13}C du poly(FAHCIP) (expérience 4, Tableau III.8) ; solvant : $CDCl_3$, référence : TMS.

Les 2 multiplets à 93 et 91 ppm sont attribués aux carbones qui portent l'atome de fluor (carbones a, Figure III.3) résultant des différents enchaînements (tête-à-tête … etc) des unités monomères du FAHCIP dans le polymère [9, 28]. L'absence de signal aux alentours de 80 ppm, attribué à $\mathbf{C}Cl_2$ [29, 30], nous permet de conclure qu'il n'y a pas ou peu de transfert d'un atome de chlore provenant des groupements CCl_3 lors de la polymérisation. Nous retrouvons également, sur le spectre RMN ^{13}C, les pics des atomes de carbone $\mathbf{C}H_2$ (carbones b, Figure III.3) de 33 à 44 ppm et les pics des carbones des différentes extrémités de chaîne aux alentours de 30 ppm.

Enfin, si l'étude des spectres RMN ^{19}F reste limitée en raison de la très faible proportion de fluor au sein de ces polymères, 2 informations intéressantes peuvent en être extraites. D'une part, nous retrouvons les pics des atomes de fluor en position α des différents enchaînements des unités monomères au sein du copolymère, de – 160 à – 174 ppm, comme décrit par Majumdar *et al*. [9, 28] dans le cas du poly(α-fluoroacrylate de méthyle). Ainsi, ces auteurs montrent que les atomes de fluor de la chaîne sont très stéréosensibles et neuf signaux bien

résolus sont attribués à dix pentades (Tableau III.9), signaux que l'on retrouve également pour le poly(FAHCIP).

Tableau III.9 : Déplacements chimiques (δ) en spectroscopie RMN ^{19}F du fluor en position α des différentes pentades du poly(α-fluoroacrylate de méthyle) selon Majumdar *et al*. [28] et du poly(FAHCIP) (m = méso, r = racémique).

Pentade	δ (ppm)	
	Littérature	Expérimental
rmmr	- 162,1	
mmmr	- 162,6	- 162,7
mmmm	- 163,2	
rmrr	- 166,1	- 166,6
rmrm + mmrr	- 167,0	- 167,2
mmrm	- 167,8	- 167,9
rrrr	- 169,2	- 170,2
rrrm	- 170,3	
mrrm	- 171,0	- 170,8

D'autre part, l'absence de signal entre – 190 et – 220 ppm, attribué aux signaux de fin de chaîne $–CH_2C\mathbf{F}HCOOR$ [27], met en évidence l'absence ou le très faible transfert d'hydrogène provenant du solvant, du monomère, de l'amorceur ou du polymère (Figure III.4). Cette absence de signal nous renseigne également sur le mode de terminaison, qui s'effectue principalement par recombinaison et non par dismutation.

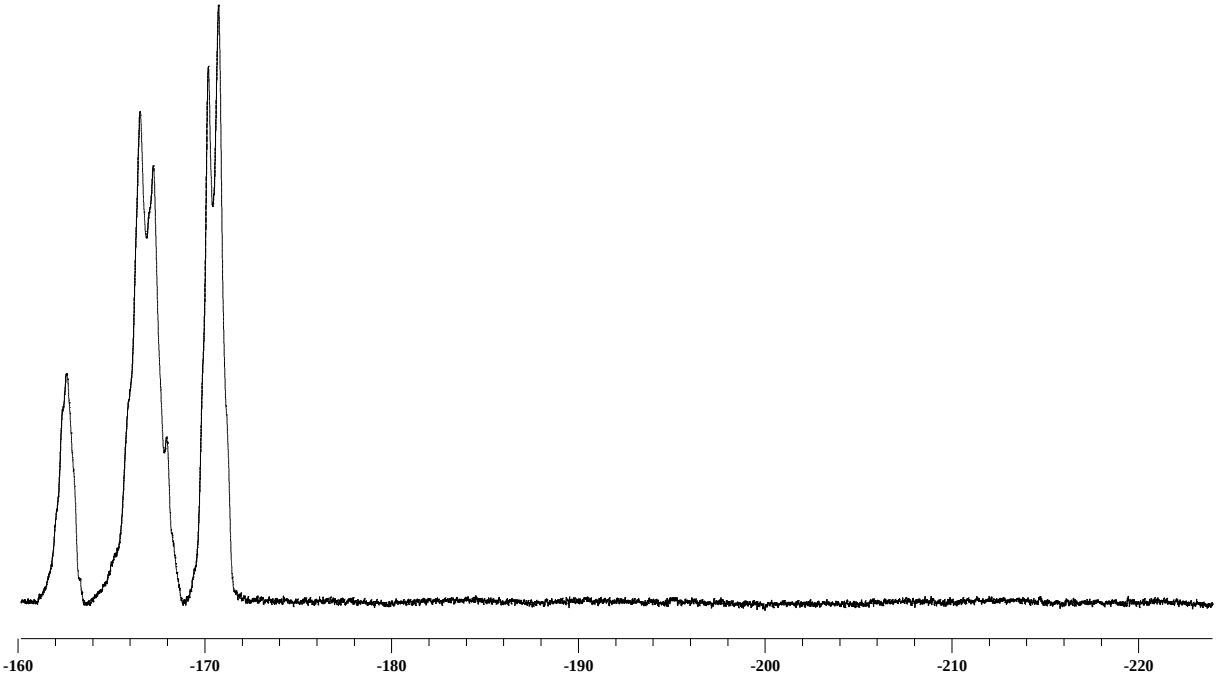


Figure III.4 : Spectre RMN ^{19}F du poly(FAHCIP) de -160 à -220 ppm (expérience 3, Tableau III.8) ; solvant : $CDCl_3$, référence : $CFCl_3$.

II.3. Propriétés thermiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les polymères chlorés possèdent une plus haute Tg que leurs homologues fluorés ou hydrogénés. Ainsi, en synthétisant le poly(FAHCIP), nous nous attendions à ce que ce polymère présente une Tg légèrement supérieure à celle du poly(α-fluoroacrylate d'hexafluoropropyle) (Tg = 108 °C [31]). L'analyse par DSC du polymère de l'expérience 2 (Tableau III.8) a révélé une Tg de 191 °C. Cette Tg est très élevée pour un α-fluoroacrylate, d'autant plus que les masses molaires sont relativement peu élevées. Cependant, cette valeur de Tg n'est pas invraisemblable si l'on considère les Tg d'autres poly(α-halogénoacrylates) (Tableau III.10).

Si l'on considère la stabilité thermique du poly(FAHCIP), les analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sous azote ont montré une température de dégradation mesurée à 5 % de perte en masse de 310 °C. Cette stabilité à des températures assez élevées est semblable à celles des autres poly(α-fluoroacrylate)s d'alkyle ou d'halogénoalkyle (cf. Chapitre I).

Tableau III.10 : Tg de poly(α-fluoroacrylate)s et poly(α-chloroacrylate)s de formule générale -($CH_2CR_1(COOR_2)$)$_n$-.

R_1	R_2	Tg (°C)	Référence
F	CH_3	130-142	[8, 15, 32]
F	C_6H_5	180	[33]
F	C_6F_5	160-174	[2, 32]
F	$CH(CCl_3)_2$	191	Ce travail
F	*p*-C_6H_4Cl	226	[33]
Cl	CH_3	145-150	[5, 8, 34]
Cl	CH_2CCl_3	140-142	[35, 36]

II.4. Indices de réfraction

Après le travail de synthèse, nous avons réalisé la mesure des indices de réfraction du poly(FAHCIP) de l'expérience n° 2 à 3 longueurs d'onde différentes, 633, 1320 et 1550 nm (Annexe 6). Des indices de réfraction de 1,5221, 1,5094 et 1,5070 ont été déterminés, respectivement. Ces indices de réfraction sont inférieurs à l'indice déterminé en utilisant le modèle de Xu *et al.* [3] (1,5396), mais ils sont supérieurs aux indices de réfraction des poly(α-fluoroacrylate)s rapportés dans la littérature. Les valeurs plus faibles des indices de réfraction peuvent être dues en partie à la présence des nombreuses extrémités de chaîne liées aux radicaux issus de l'amorceur qui diminuent la proportion de chlore et ce, d'autant plus que les masses molaires moyennes des polymères sont limitées (Tableau III.8).

II.5. Conclusion

Nous avons réalisé la synthèse du FAHCIP et sa polymérisation radicalaire en solution ainsi que l'étude de sa cinétique de polymérisation. Ainsi des valeurs de k_p^2/k_t de $6{,}24.10^{-6}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à 60 °C, de $3{,}36.10^{-5}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à 74 °C et de $3{,}44.10^{-5}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à 80 °C ont pu être déterminées pour ce monomère, ce qui constitue des valeurs très faibles et permettent d'affirmer que ce monomère est peu réactif. La structure des polymères obtenus a été étudiée par RMN ^1H, ^{19}F et ^{13}C. Les masses molaires, déterminées par SEC, sont relativement faibles pour des poly(α-fluoroacrylates), ce qui est lié à un fort transfert du macroradical en

croissance au monomère. Les analyses thermiques ont montré une Tg de 191 °C et une stabilité thermique jusqu'à plus de 300 °C particulièrement compatibles pour une application en tant que guide d'onde. Le poly(FAHCIP) synthétisé possède des indices de réfraction de 1,5221, 1,5094 et 1,5070 à des longueurs d'onde de 633, 1320 et 1550 nm, respectivement. Ces valeurs d'indice sont les plus élevées jamais rapportées dans la littérature pour des poly(α-fluoroacrylate)s. Ces valeurs autorisent l'utilisation de ce polymère comme cœur de guide d'onde. Devant toutes les propriétés intéressantes de cet homopolymère, nous avons réalisé la copolymérisation du FAHCIP avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE), dont l'homopolymère possède une Tg = 124 °C et un indice de réfraction de 1,499 dans le visible [1, 2], avec pour objectif d'obtenir des copolymères possédant une plus large gamme d'indices de réfraction et des masses molaires plus importantes, tout en conservant une haute Tg.

III. Etude de la copolymérisation radicalaire en solution de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trichloroéthyle et de l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle

III.1. Synthèse de l'α-fluoroacrylate de trichloroéthyle

Le FATRICE a été obtenu sous forme d'un liquide incolore par une procédure classique d'estérification [37] en une étape en utilisant du chlorure d'acide α-fluoroacrylique, du trichloroéthanol et de la pyridine, avec un rendement de 65% après distillation (T_{eb} = 39 °C / 5 mmHg) (Schéma III.4).

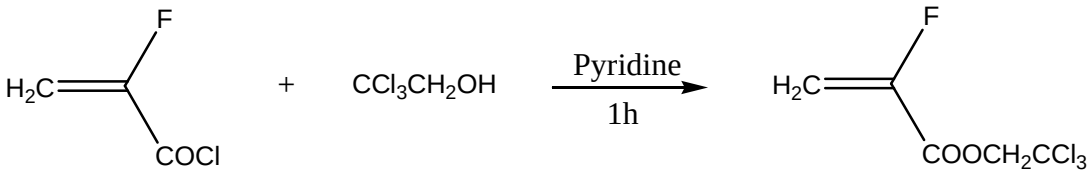


Schéma III.4. Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle.

III.2. Synthèse et caractérisation des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s

La synthèse de poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s a été réalisée en solution dans le toluène à 74 °C en utilisant le TBPP comme amorceur à 0,02 équivalent par rapport aux monomères. Ainsi, 9 copolymérisations ont été effectuées avec des fractions molaires en FATRICE dans le mélange initial allant de 0,1 à 0,9 (Tableau III.11). La très faible réactivité du FAHCIP en polymérisation radicalaire n'a pas permis la détermination des rapports de réactivité pour ce couple de comonomères car les résultats obtenus n'ont pas été reproductibles.

Tableau III.11 : Fraction molaire initiale, fraction molaire finale, $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$, et indice de polymolécularité des poly(FAHCIP-*co*-FATRICE)s[a)].

Exp.	Fraction molaire dans le mélange		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		$\overline{M_n}$ [c)] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_w}$ [c)] ($g.mol^{-1}$)	Ip[c)]	Rdt[d)]
	FAHCIP	FATRICE	FAHCIP	FATRICE				
8	0,1	0,9	0,09	0,91	46400	97700	2,10	87
9	0,2	0,8	0,19	0,81	29400	81800	2,78	88
10	0,3	0,7	0,29	0,71	32200	91500	2,84	82
11	0,4	0,6	0,39	0,61	30200	72300	2,39	85
12	0,5	0,5	0,49	0,51	27100	60100	2,22	85
13	0,6	0,4	0,59	0,41	23400	49300	2,10	83
14	0,7	0,3	0,69	0,31	18900	39000	2,06	82
15	0,8	0,2	0,79	0,21	15800	33600	2,12	80
16	0,9	0,1	0,89	0,11	15000	29600	1,96	81

a) Conditions de copolymérisation : [M] = 0,1 $g.mL^{-1}$, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([FAHCIP]$_0$+[FATRICE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = toluène, T = 74 °C, t = 10 h.
b) Déterminé par RMN ^{1}H.
c) Déterminé par SEC dans le THF, calibration polystyrène.
d) Rendement en produit récupéré, % massique.

Les fractions molaires initiales ont été déterminées par gravimétrie. Les fractions molaires dans les copolymères ont été déterminées par RMN ^{1}H, en comparant les intégrations du massif situé entre 4,5 et 5,1 ppm, correspondant aux 2 hydrogènes du groupement trichloroéthyle du FATRICE et, du massif situé entre 6,1 à 6,35 ppm, correspondant à 1 hydrogène du groupement hexachloroisopropyle du FAHCIP (Figure III.5).

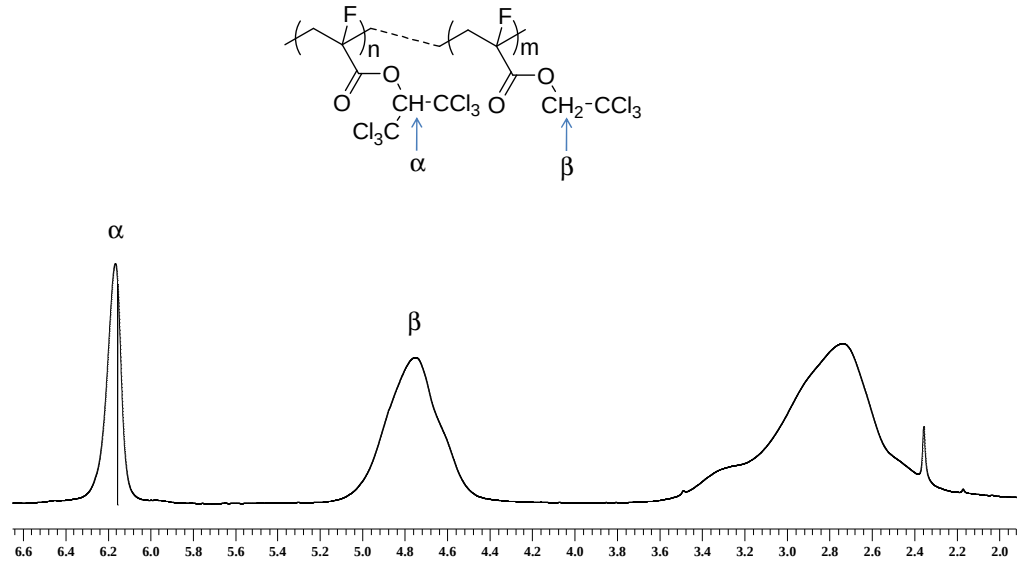


Figure III.5 : Spectre RMN ^{1}H d'un poly(FATRICE-*co*-FAHCIP) (expérience 12, Tableau III.11) ; solvant : $CDCl_3$, référence : TMS.

Plus la fraction molaire de FAHCIP dans le copolymère est importante, plus les masses molaires sont faibles, la présence de FAHCIP tend à diminuer les masses molaires en raison de réactions de transfert. Les Ip sont compris entre 1,96 et 2,84 et diminuent avec l'augmentation de FAHCIP dans le mélange initial. Il est à noter que les rendements en produit récupéré ont toujours été supérieurs à 80 %.

III.3. Propriétés thermiques

Les résultats des analyses des propriétés thermiques des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s sont reportés dans le Tableau III.12.

La Tg des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s augmente avec la fraction molaire de FAHCIP dans le copolymère (Figure III.6) et est comprise entre les Tg des deux homopolymères ($Tg_{FATRICE}$ = 127 °C, Tg_{FAHCIP} = 191 °C). Ces résultats confirment qu'il est possible de synthétiser des polymères possédant une haute Tg ainsi que des masses molaires élevées en réalisant des copolymères avec le FAHCIP.

Tableau III.12 : Tg et Td à 5% de perte en masse des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s.

Expérience	Fraction molaire dans le copolymère[a)]		Tg (°C)[b)]	$Td_{5\%}$ (°C)[c)]
	FAHCIP	FATRICE		
8	0,092	0,908	128	320
9	0,191	0,809	133	310
10	0,292	0,708	137	313
11	0,394	0,606	140	308
12	0,490	0,510	144	308
13	0,588	0,412	151	314
14	0,692	0,308	157	320
15	0,791	0,209	168	326
16	0,891	0,109	178	318

a) Déterminé par RMN ^{1}H.
b) Déterminé par DSC.
c) Déterminé par ATG.

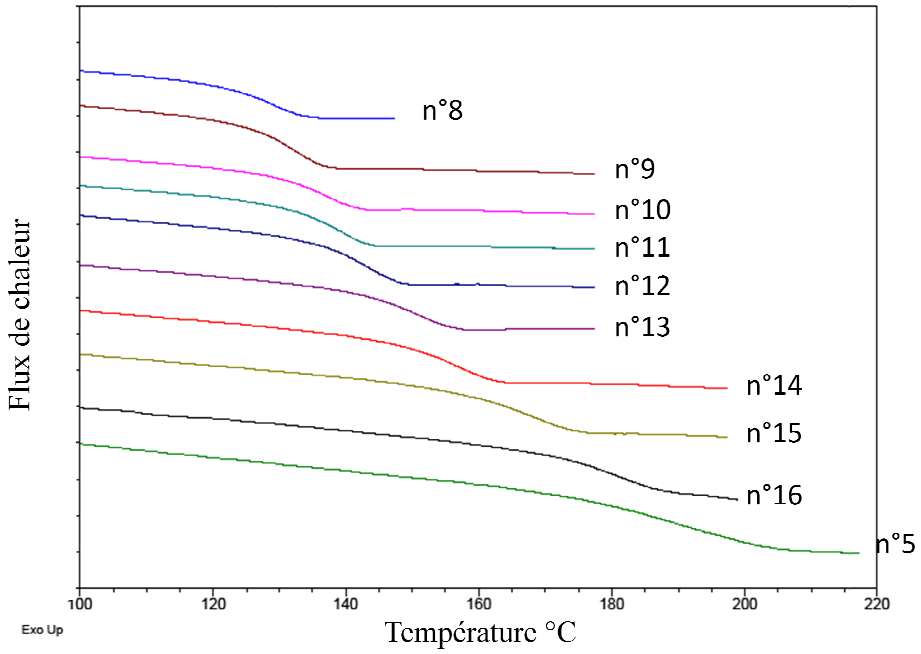


Figure III.6 : Analyses DSC des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s (vitesse de chauffage : 10 °C.min^{-1}).

La Td se situe aux alentours de 310 °C pour tous les copolymères et confirme la bonne tenue thermique de ceux-ci, conformément aux autres poly(α-fluoroacrylate)s.

III.4. Indices de réfraction des copolymères

Pour des raisons techniques, il ne nous a pas été possible de mesurer les indices de réfraction des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s. Néanmoins, connaissant les indices de réfraction des homopolymères poly(FAHCIP) et poly(FATRICE), nous pouvons penser que les poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s possèdent des indices de réfraction intermédiaires entre les deux homopolymères. Ainsi, les gammes d'indices de réfraction accessibles vont de 1,4914 à 1,5221, de 1,4826 à 1,5094 et de 1,4812 à 1,5070 à des longueurs d'onde de 633 nm, 1320 et 1550 nm, respectivement. Ces variations d'indice vont suivre de façon linéaire (ou proche de la linéarité) les taux de chlore et de fluor dans les copolymères, (voir chapitre IV), permettant d'ajuster l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire de chaque unité monomère dans le copolymère. Nous pouvons établir une relation entre l'indice de réfraction des copolymères et la fraction massique de chlore dans ceux-ci (Figure III.7).

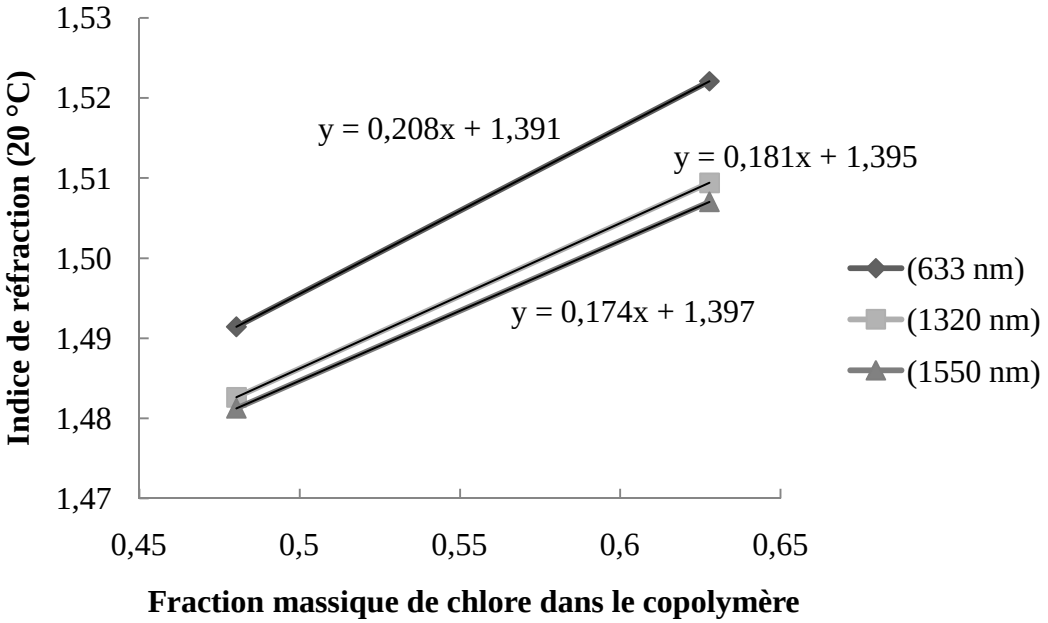


Figure III.7 : Evolution de l'indice de réfraction des poly(FATRICE-*co*-FAHCIP)s en fonction de la fraction massique de chlore dans les copolymères.

A partir de l'équation des 3 droites de la Figure III.7, il devient possible d'établir une relation entre la fraction molaire de chacun des monomères dans le copolymère et l'indice de réfraction désiré à la longueur d'onde choisie.

$$F_{FATRICE} = \frac{-338{,}442.n_{(633\ nm)}+515{,}522}{-117{,}362.n_{(633\ nm)}+185{,}373} \qquad (3)$$

$$F_{FATRICE} = \frac{-338{,}442.n_{(1320\ nm)}+509{,}778}{-117{,}362.n_{(1320\ nm)}+182{,}502} \qquad (4)$$

$$F_{FATRICE} = \frac{-338{,}442.n_{(1550\ nm)}+510{,}322}{-117{,}362.n_{(1550\ nm)}+182{,}461} \qquad (5)$$

III.5. Conclusion

Une série de copolymères poly(FATRICE-*co*-FAHCIP) a été synthétisée. Les fractions molaires des copolymères obtenus sont proches des fractions molaires dans le mélange initial, et le FATRICE s'incorpore légèrement plus dans les copolymères. L'augmentation de la fraction molaire de FATRICE permet d'obtenir des polymères de plus hautes masses molaires, mais de Tg plus faible, néanmoins compatibles avec l'application visée. Les Td des copolymères obtenus sont de l'ordre de 310 °C. Enfin, une gamme d'indices de réfraction peut être obtenue, et les hautes valeurs d'indice de réfraction permettent l'utilisation de ces copolymères en tant que cœur de système optique, en plus d'une utilisation potentielle comme gaine.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté la synthèse d'un monomère original, jamais rapporté dans la littérature, l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle. Malgré le groupement hexachloroisopropyle qui tend à favoriser de nombreuses réactions de transfert, un polymère a pu être obtenu grâce à la haute réactivité des α-fluoroacrylates. Ce monomère possède une faible réactivité en polymérisation radicalaire comme l'attestent les faibles valeurs de k_p^2/k_t obtenues, que ce soit avec le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle ou l'AIBN, même si le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle s'est montré plus réactif. Nous avons pu mettre en évidence la structure du poly(α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle) par RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F. Les analyses thermiques de ce polymère ont montré une Tg très élevée de 191 °C, et une stabilité thermique jusqu'à plus de 300 °C. Enfin, l'indice de réfraction de ce polymère a été déterminé, et ses valeurs d'indice, mesurées à 3 longueurs d'onde, ont montré que le poly(α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle) possède le plus grand indice de réfraction de la famille des poly(α-fluoroacrylate)s jamais rapporté dans la littérature. Ces propriétés, particulièrement intéressantes pour des applications optiques, nous ont amené à étudier sa copolymérisation avec l' α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE) afin d'obtenir des polymères possédant de plus hautes masses molaires et une gamme d'indices de réfraction supérieure à 1,5. Ainsi, le FATRICE a été synthétisé avec un rendement de 65 % et toute une série de copolymères a été synthétisée et caractérisée, et les masses molaires des copolymères augmentent avec la fraction molaire de FATRICE dans le copolymère. Les Tg des copolymères obtenus vont de 128 à 178 °C, et les Td sont toutes comprises entre 300 et 320 °C. Même si la mesure des indices de réfraction n'a pas pu être réalisée, les indices devraient s'échelonner de 1,4914 à 1,5221 à une longueur d'onde de 633 nm. Une projection des indices de réfraction pour la série de copolymères a permis de prévoir la composition molaire des copolymères en fonction de l'indice de réfraction désiré. Au vu de toutes leurs propriétés et du faible taux d'hydrogène au sein de leur structure, ces poly(α-fluoroacrylate)s hautement chlorés semblent être de bons candidats comme matériaux de cœur et de gaine pour des applications optiques.

Références bibliographiques

1. Chuvatkin, N. N.; Panteleeva, I. Y. *Modern Fluoropolymers*; Scheirs, J. Eds., **1997**, John Wiley and sons Ltd.: New-York, p 191.
2. Boutevin, B.; Rousseau, A.; Bosc, D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1992**, *30*, 1279.
3. Xu, J.; Chen, B.; Zhang, Q.; Guo, B. *Polymer*, **2004**, *45*, 8651.
4. Kojima, M.; Yokohama, Y.; Kadoma, Y.; Masahara, E. *Iyo Kizai Kenkyusho Hokoku*, **1983**, *17*, 37.
5. Pittman, C.U.Jr.; Ueda, M.; Iri, K.; Imai, Y. *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1031.
6. Alfrey, T.; Price, C.C. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1947**, *2*, 101.
7. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*; **1989**, Wiley Interscience: New-York.
8. Yamada, B.; Kontani, T.; Yoshika, M.; Otsu, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, *22*, 2381.
9. Majumdar, R.N.; Lin, M.; Harwood, H.J. *Polym. J.*, **1984**, *16*, 1984.
10. Yamada, B.; Hayashi, T.; Otsu, T. *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **1983**, *A19*, 1023.
11. Yamada, B.; Yoshioka, M.; Otsu, T. *Makromol. Chem.*, **1969**, *184*, 1025.
12. Kamachi, M.; Liaw, D.; Nozakura, S. *Polym. J.*, **1981**, *13*, 41.
13. Matheson, M.S.; Auer, E.E.; Bevilacqua, E.B.; Hart, E.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 5395.
14. Theis, J.; Groh, W.; Shütze, G.; Wiener, G. *ANTEC 90 - Soc. Plast. Eng.*, **1990**, 893.
15. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y. *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*; **1988**, EREC: Puteaux.
16. Tobolsky, A.V.; Rogers, C.E.; Brickmann, R.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1277.
17. Guyot, B.; Améduri, B.; Boutevin, B; Melas, M.; Viguier, M.; Collet, A. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1879.
18. Guyot, B.; Améduri, B.; Boutevin, B; Sideris, A. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1875.
19. Alric, J. *Thèse de l'université de Montpellier II, Synthèse d'oligomères alpha-fluoroacryliques photoréticulables. Application à la fabrication de fibre optique plastique*, **2001**, *Chap. II*.
20. Otazaghine, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 2002.
21. Gerrard, W.; Howe, B.K. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 505.
22. Tobolsky, A.V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5927.
23. Saha, N.G.; Nandi, U.S.; Palit, S.R. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 427.
24. Patra, S.K.; Mangaras, D. *Makromol. Chem.*, **1968**, *11*, 168.
25. Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8694.
26. Bartlett, P.D.; Simons, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1753.
27. Hudlicky, M. *J. Fluor. Chem.*, **1988**, *40*, 99.
28. Majumdar, R.N.; Harwood, H.S. *Polym. Bull.*, **1981**, *4*, 391.
29. Améduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2475.
30. Améduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2433.
31. EP 203462, Hoechst A.-G. (1986), invs.: Heumeller, R.; Siegemund, G.; Groh, W.; Wiener, G.; Herbrechtsmeier, P. *Chem. Abstr.* **1986**, *106*:177067.
32. Boguslavskaya, L. S.; Samarina, A.V.; Lebedeva, V.I.; Panteleeva, I. Y.; Chuvatkin, N. N. *Plast. Massy*, **1988**, *15*.
33. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and Sons Ltd.: New York.

34. Pittman, C.U.Jr.; Ueda, M.; Chen, C.Y.; Kwiatkowski, J.; Cook, C.F.; Helbert, J.N. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 1758.
35. Tada, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, *130*, 912.
36. Wallace, E.Jr.; Pittman, C.U.Jr.; Kwiatkowski, J. *Polym. Prepr.*, **1983**, *24*, 157.
37. Shimizu, T.; Tanaka, Y.; Kutsumizu, S.; Yano, S. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 156.

Chapitre IV

Etude de copolymères à faible indice de réfraction

Introduction

Les polymères fluorés sont des matériaux à haute valeur ajoutée car ils possèdent des propriétés uniques qui les destinent à de nombreuses applications [1-5]. Parmi tous les polymères fluorés, les poly(méth)acrylates fluorés ont fait l'objet de nombreux travaux [6] qui ont mis en évidence les propriétés remarquables de ces matériaux conduisant à des applications telles les revêtements oléophobes et hydrophobes pour textiles [7], les fibres optiques [8] et les photorésists [9-11]. Parmi les polymères pour les fibres optiques (Tableau I.4., Chapitre I), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est le polymère de cœur le plus utilisé dans les fibres optiques polymères (FOP) commercialisées et des copolymères PMMA/poly(méthacrylate de fluoroalkyle) sont employés pour servir de gaine. Pour améliorer les propriétés thermiques des FOP, les poly(α-fluoroacrylate)s (Schéma IV.1) peuvent être des candidats intéressants en cœur comme en gaine, en raison de leur Tg et de leur Td plus élevées que leurs homologues méthacryliques, pour la fabrication de composants optiques transparents capables de résister à des conditions de température plus élevées (> 100 °C) sans perdre leurs propriétés mécaniques. Le coût de tels matériaux est néanmoins plus élevé en raison de la difficulté de synthèse des monomères, car l'introduction d'un fluor en position α est difficile à réaliser. Les poly(α-trifluorométhacrylate)s représentent une autre famille de composés qui semble très intéressante pour des applications optiques (Schéma IV.1). En effet, la présence de trois fluors sur le groupement méthyle en α assure aux polymères de meilleures propriétés optiques - mais également thermiques - que leurs homologues poly(méthacrylique)s. Encore une fois, le coût de tels matériaux est bien plus élevé que pour les méthacrylates et la présence du groupement trifluorométhyle désactive en partie la double liaison et empêche ces monomères d'homopolymériser par voie radicalaire classique.

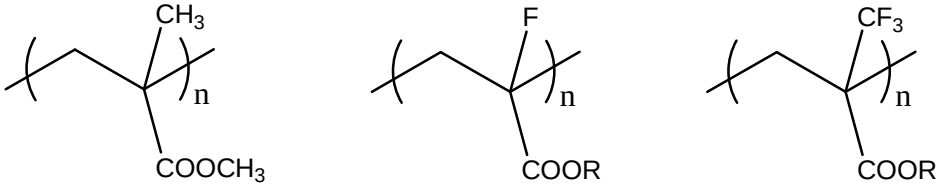


Schéma IV.1. Formules chimiques du PMMA, de poly(α-fluoroacrylate)s et de poly(α-trifluorométhacrylate)s (R = groupement aryle, alkyle ou halogénoalkyle).

Toutes ces familles de polymères fluorés sont particulièrement intéressantes pour obtenir des matériaux de gaine de fibre optique. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la présence d'une grande quantité de fluor au sein des polymères abaisse leur indice de réfraction, ce qui en fait des candidats parfaits pour servir de gaine optique alors que des matériaux possédant des indices de réfraction plus élevés servent de cœur. D'autre part, leur copolymérisation avec des monomères dont l'homopolymère possède un indice de réfraction plus élevé permet d'accéder à une large gamme d'indices de réfraction. L'indice est directement lié à la composition du copolymère, ce qui autorise l'utilisation de ce copolymère à la fois comme matériau de cœur et de gaine. Ceci permet de s'affranchir des éventuels problèmes de compatibilité à l'interface cœur/gaine.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à la copolymérisation de monomères dont les homopolymères présentent des indices de réfraction et des Tg compatibles avec l'application visée. Le choix des monomères (Schéma IV.2) s'est porté sur :

- Des méthacrylates halogénés, les méthacrylates de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE) et de 2,2,2-trichloroéthyle (MATRICE), qui constituent des monomères faciles d'accès et dont l'introduction d'atomes d'halogène sur la fonction ester autorise des variations d'indice de réfraction.
- L'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE), qui, du fait du groupement trifluorométhyle en position α, est très intéressant à polymériser par rapport aux méthacrylates afin obtenir des polymères présentant de faibles pertes optiques.
- Des α-fluoroacrylates halogénés, les α-fluoroacrylates de 2,2,2-trifluoroéthyle (FATRIFE) et de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE), qui malgré leur difficulté de synthèse possèdent une réactivité importante et une grande transparence.
- Un éther vinylique fluoré, le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF), très riche en atomes de fluor, et susceptible de copolymériser avec des monomères accepteurs d'électrons.

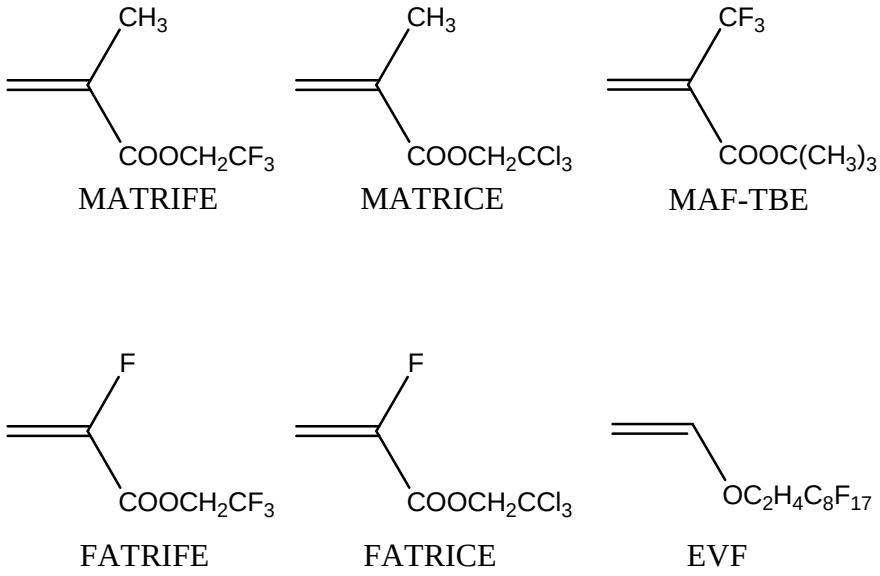


Schéma IV.2. Structures chimiques des méthacrylates de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE) et de 2,2,2-trichloroéthyle (MATRICE), de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE), des α-fluoroacrylates de 2,2,2-trifluoroéthyle (FATRIFE) et de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE) et du 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF).

La copolymérisation de chaque couple de comonomères fera l'objet d'une étude approfondie, comportant la détermination des rapports de réactivité, la détermination des propriétés physiques et thermiques des copolymères obtenus, ainsi que des mesures précises des indices de réfraction.

I. Etude de la copolymérisation radicalaire en solution du méthacrylate de trifluoroéthyle et du méthacrylate de trichloroéthyle

Les polyméthacrylates fluorés sont largement utilisés pour le gainage des FOP. Leur faible indice de réfraction permet d'obtenir des FOP avec une grande ouverture numérique. Parmi les polyméthacrylates fluorés utilisés, les principaux sont des copolymères poly(méthacrylate de méthyle-*co*-méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle). En effet, les propriétés optiques de ces copolymères sont excellentes, l'indice de réfraction de cette gamme de copolymères va de 1,49 à 1,437 à 20 °C [6, 12] et leurs propriétés thermiques (Tg supérieure à 80 °C) sont suffisantes pour certaines applications. De plus, ces copolymères sont peu onéreux. Même si le coût semble plus élevé, il nous a semblé intéressant de réaliser des copolymères entre le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE) (homopolymère poly(MATRIFE) : Tg = 81 °C, n = 1,42 [13]) et le méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (MATRICE) (homopolymère poly(MATRICE) : Tg = 134 °C, n = 1,525 [14]) afin d'obtenir une gamme d'indices de réfraction plus large.

I.1. Synthèse du méthacrylate de trichloroéthyle

Le méthacrylate de trichloroéthyle est disponible commercialement, à un prix relativement élevé. Pour des raisons de disponibilité, nous avons entrepris de le synthétiser à partir du chlorure d'acide méthacrylique et du 2,2,2-trichloroéthanol en présence de pyridine en nous inspirant d'une procédure classique d'estérification [15]. Le monomère a été obtenu après distillation avec un rendement de 66% (Schéma IV.3).

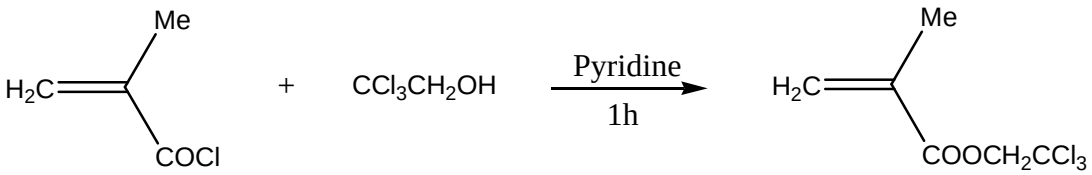


Schéma IV.3. Synthèse du méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle.

I.2. Copolymérisation du méthacrylate de trifluoroéthyle et du méthacrylate de trichloroéthyle

I.2.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité

De nombreuses méthodes ont été développées pour déterminer les rapports de réactivité de couples de monomères dans le cadre du modèle terminal (Tidwell-Mortimer [16], Lewis-Mayo [17], Finemann-Ross [18], Kelen-Tüdos [19, 20]…) (Annexe 1). Nous avons préféré utiliser la méthode de Kelen-Tüdos par rapport aux autres car celle-ci présente l'avantage de résultats plus homogènes et est d'une meilleure reproductibilité. En vue d'utiliser cette méthode pour le couple de monomères MATRIFE/MATRICE, nous avons au préalable réalisé une cinétique de copolymérisation. Cette cinétique nous a permis de déterminer les conditions expérimentales pour avoir un taux de conversion des monomères inférieur à 10 %, conditions nécessaires pour limiter la dérive de composition du mélange.

La cinétique de copolymérisation a été réalisée dans l'acétonitrile deutérié, car ce solvant solubilise aussi bien les monomères que les polymères formés et permet de rester en milieu homogène pendant la réaction. De plus, l'acétonitrile génère peu de réactions de transfert [12]. La cinétique a été effectuée à une concentration en monomère de 0,2 $g.mL^{-1}$, et un amorceur de type peroxyde a été utilisé à 74 °C, le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle (TBPP). La cinétique de copolymérisation a été suivie par spectroscopie RMN ^{1}H à partir d'un mélange [MATRIFE]/[MATRICE] 0,5/0,5 en fraction molaire et des échantillons ont été prélevés à des temps de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 et 60 minutes puis la polymérisation a été stoppée par immersion des échantillons dans l'azote liquide. L'anisole a été utilisé comme étalon interne pour suivre la disparition des signaux des hydrogènes de la double liaison de chacun des monomères, centrés à 6,19 ppm (m) pour le MATRIFE et à 6,26 ppm (m) pour le MATRICE. Les résultats de cette cinétique sont présentés dans la Figure IV.1.

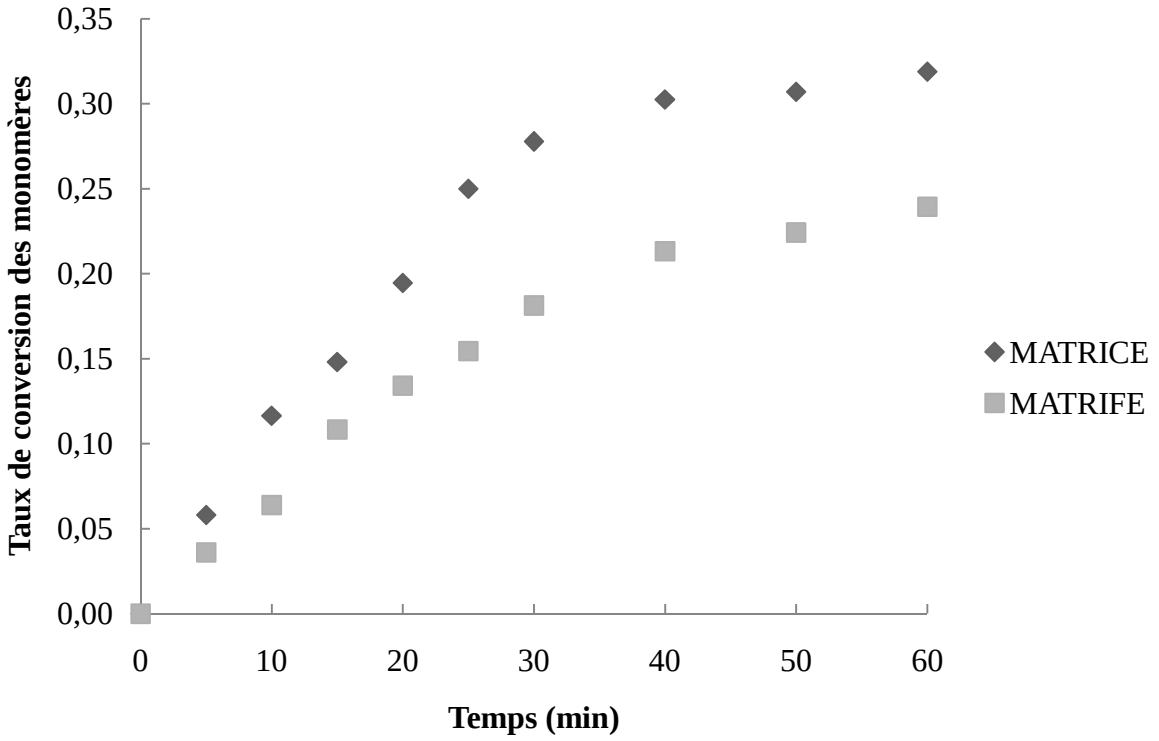


Figure IV.1. Taux de conversion d'un mélange MATRIFE et MATRICE de fraction molaire initiale 0,5/0,5 en fonction du temps (conditions de copolymérisation : [M] = 0,2 g.mL^{-1}, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([MATRICE]$_0$+[MATRIFE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = acétonitrile deutérié, T = 74 °C).

Afin de satisfaire aux conditions de la méthode de Kelen-Tüdos, le temps de réaction a été limité à 8 minutes, ce qui a permis d'obtenir des taux de conversion inférieurs à 10 %. Une série de huit expériences a ensuite été réalisée avec des fractions molaires initiales de MATRIFE allant de 0,1 à 0,9 dans l'acétonitrile, en utilisant toujours le même amorceur. Les résultats des différentes expériences sont reportés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Fraction molaire de MATRIFE et de MATRICE dans le mélange initial et dans le copolymère et taux de conversion des monomères[a)].

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Taux de conversion[b)] (%)
MATRIFE	MATRICE	MATRIFE	MATRICE	
0,10	0,90	0,07	0,93	8,6
0,23	0,77	0,16	0,84	6,1
0,38	0,62	0,23	0,77	4,3
0,50	0,50	0,36	0,64	6,2
0,59	0,41	0,5	0,50	8,5
0,69	0,31	0,62	0,38	3,9
0,80	0,20	0,77	0,23	4,0
0,90	0,10	0,86	0,14	3,6

a) Conditions de copolymérisation : [M] = 0,2 g.mL^{-1}, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([MATRICE]$_0$+[MATRIFE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = acétonitrile deutérié, T = 74 °C, t = 8 min.
b) Déterminé par RMN ^{1}H.

En utilisant ces résultats et en appliquant la méthode de Kelen-Tüdos (Annexe 1), les rapports de réactivité du couple de monomères ont pu être déterminés à 74°C :

$$r_{MATRIFE} = 0,70 \pm 0,01 \text{ et } r_{MATRICE} = 1,59 \pm 0,01$$

Ces résultats montrent que le MATRICE est plus réactif que le MATRIFE. Le groupement trichloroéthyle est largement plus volumineux que le groupement trifluoroéthyle, ainsi du point de vue de l'encombrement stérique, une plus grande réactivité du MATRIFE était attendue. Cependant, le rapport de réactivité supérieur du MATRICE peut être expliqué par la répulsion entre les atomes de fluor du MATRIFE et la chaîne hydrocarbonée des polymères en croissance, ce qui favorise l'incorporation d'unités MATRICE dans les copolymères par rapport aux unités MATRIFE.

Pour valider notre détermination des rapports de réactivité, ces valeurs ont été utilisées dans l'équation de composition instantanée (Equation 1).

$$F_A = \frac{r_A {f_A}^2 + f_A f_B}{r_A {f_A}^2 + r_B {f_B}^2 + 2 f_A f_B} \qquad (1)$$

La courbe de composition expérimentale (c'est-à-dire le % molaire d'unités MATRIFE dans le copolymère en fonction du % molaire d'unités MATRIFE dans le mélange) et la courbe de composition instantanée (tracée en utilisant les rapports de réactivité déterminés ci-dessus et l'équation 1) sont présentés Figure IV.2. Les résultats montrent une bonne corrélation entre expérience et calcul, ce qui permet de valider le travail expérimental.

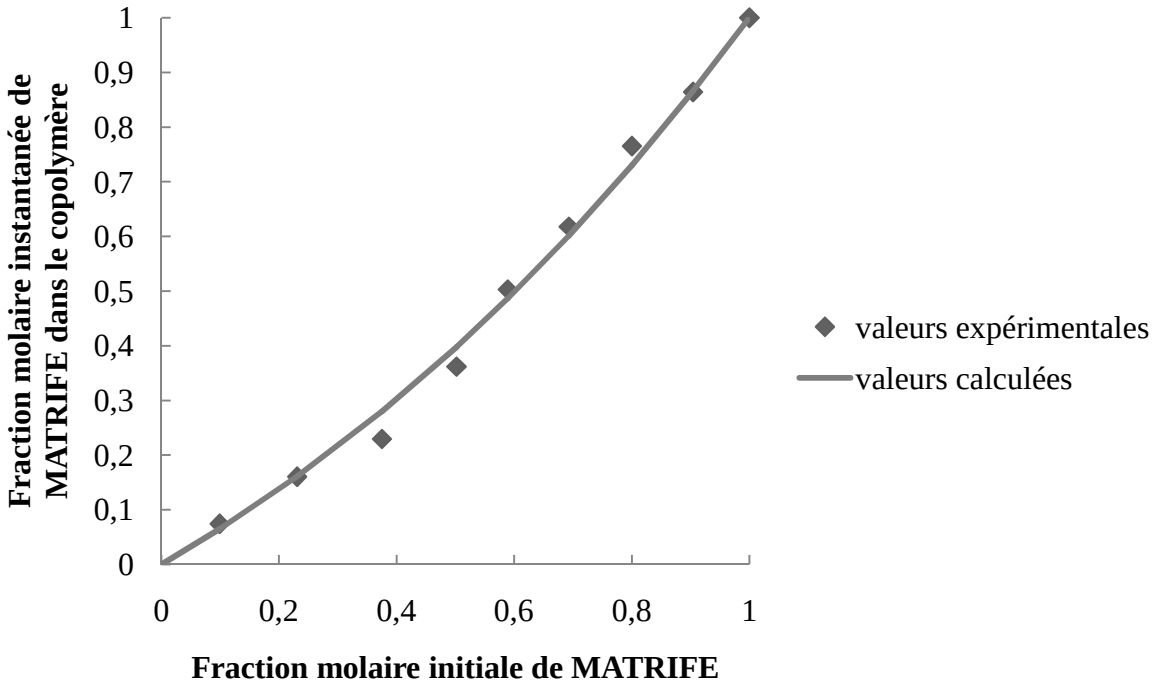


Figure IV.2. Fractions molaires instantanées expérimentales et calculées de MATRIFE dans le copolymère en fonction de la fraction molaire initiale en MATRIFE lors de la copolymérisation radicalaire en solution du MATRIFE et du MATRICE.

I.2.2. Synthèse des copolymères

Après avoir déterminé les rapports de réactivité, nous avons entrepris de réaliser la synthèse d'une série de copolymères MATRIFE/MATRICE avec pour objectif d'en analyser les propriétés thermiques et optiques. Ainsi, sept polymérisations ont été effectuées avec des fractions molaires initiales en MATRIFE/MATRICE allant de 0,15/0,85 à 0,85/0,15. Toutes ces copolymérisations ont été réalisées dans l'acétonitrile à une concentration de 0,2 $g.mL^{-1}$ en utilisant, comme pour la détermination des rapports de réactivité, le TBPP comme

amorceur. Tous les copolymères synthétisés ont conduit à la formation de gels insolubles, de même que l'homopolymère poly(MATRICE).

Si le poly(MATRIFE) est très utilisé pour servir de gaine pour les FOP à cœur PMMA, le poly(MATRICE) quant-à-lui est un composé peu utilisé. Les composés chlorés sont connus pour être de bons agents de transfert *via* le groupement trichloroéthyle. Des réactions de transfert, nombreuses à partir de groupements CCl_3 ou d'atomes de Cl, peuvent aisément conduire à des matériaux hautement réticulés insolubles. Il est probable que la présence du groupement trichloroéthyle du MATRICE, associée à une vitesse de polymérisation des méthacrylates relativement lente [21], entraîne de nombreuses réactions de transfert au sein du polymère. Le fait que même pour une faible fraction molaire initiale de MATRICE, nous obtenions des gels indique que la constante de transfert du groupement CCl_3 est relativement élevée en comparaison des k_p des deux monomères.

I. 3. Conclusion

La copolymérisation du MATRIFE avec le MATRICE a été étudiée afin d'associer les propriétés propres à chaque homopolymère en termes de Tg et d'indice de réfraction, ceci permettant d'accéder à des matériaux autorisant leur utilisation à la fois en tant que cœur et gaine de fibre optique pour s'affranchir des problèmes de compatibilité. Les rapports de réactivité de chacun des monomères ont été déterminés par utilisation de la méthode de Kelen-Tüdos avec $r_{MATRIFE} = 0,70 \pm 0,01$ et $r_{MATRICE} = 1,59 \pm 0,01$ à 74 °C, montrant que le MATRICE est plus réactif que son homologue fluoré. Si la copolymérisation du MATRIFE avec le MATRICE semblait être une bonne idée en terme de coût par rapport aux propriétés que l'on pouvait en attendre, la formation de gels, en raison du groupement trichloroéthyle du MATRICE qui génère des réactions de transfert, a constitué une condition rédhibitoire à leur utilisation. Ainsi avons-nous envisagé la synthèse d'autres copolymères afin de répondre aux objectifs fixés. Si le MATRIFE semble être un candidat intéressant pour la réalisation de copolymères, la nécessité d'obtenir de plus hautes Tg nous a conduit à considérer d'autres monomères que la famille des méthacrylates. Ainsi avons-nous choisi de réaliser la copolymérisation de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle en vue d'augmenter la Tg grâce au groupement trifluorométhyle porté en position α. Afin de réaliser des copolymères à très faible indice de réfraction, nous avons réalisé sa copolymérisation avec un éther vinylique

fluoré porteur d'un très grand nombre d'atomes de fluor, le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane.

II. Etude de la copolymérisation radicalaire en solution de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle et du 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane

Afin d'obtenir des copolymères à très faible indice de réfraction pouvant servir de gaine de FOP, la copolymérisation radicalaire en solution de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE) avec le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF) a été réalisée. L'EVF a été choisi pour sa grande quantité d'atomes de fluor qui, comme nous l'avons vu précédemment, induit un faible indice de réfraction. L'EVF est un monomère présentant un grand intérêt. Il fait partie d'une famille de monomères, les éthers vinyliques fluorés, qui ont été largement utilisés dans de nombreuses applications [4], pour les excellentes propriétés de transparence, de solubilité, de résistance et de flexibilité qu'ils induisent dans un polymère. Ils sont notamment utilisés dans les peintures, tel le Lumiflon® [4] développé par Asahi Glass Co. Ltd, qui sont garanties 20 ans en extérieur. L'EVF est typiquement synthétisé par trans-étherification [22] et bien que l'EVF n'homopolymérise pas [4], c'est un monomère donneur d'électrons, *via* les doublets non liants portés par l'atome d'oxygène. Sa copolymérisation avec des monomères accepteurs d'électrons tels que le méthacrylate de benzyle [23], l'hexafluoropropylène [24, 25], le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et l'hexafluoropropylène [26], conduit à des copolymères alternés. En effet, si le macroradical en croissance porte un groupement électroattracteur (électrodonneur), sa polarisation δ^+ (δ^-) favorisera sa réaction avec un monomère dont la double liaison est riche (pauvre) en électrons, c'est-à-dire porteur d'un groupement électrodonneur (électroattracteur) (Schéma IV.4, A (B)).

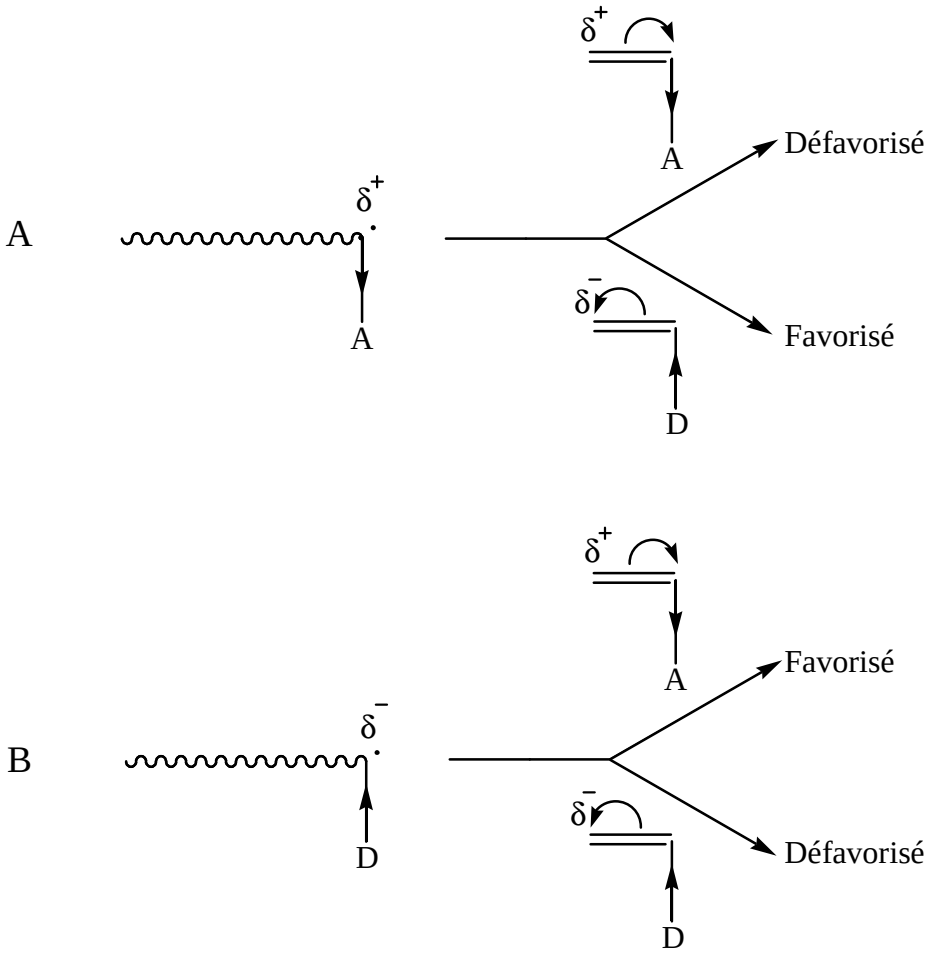


Schéma IV.4. Voies de copolymérisation de monomères accepteur et donneur (A = groupement électroattracteur, D = groupement électrodonneur) [27].

Le MAF-TBE est un autre monomère fluoré intéressant, qui est largement utilisé pour des applications en tant que photorésist [28-36]. Ce monomère peut être synthétisé selon diverses méthodes [37, 38]. Bien que ce monomère n'homopolymérise pas dans des conditions de polymérisation classiques [4], la polymérisation anionique du MAF-TBE conduit à des polymères de très faibles masses [39-42]. En utilisant un récent modèle de prédiction d'indice de réfraction [43], l'indice théorique de l'homopolymère poly(MAF-TBE) serait de 1,4292 dans le visible (indice théorique du poly(EVF) = 1,285). Son association avec l'EVF pourrait permettre d'accéder à une gamme d'indices de réfraction comprise entre les deux valeurs d'indice des homopolymères. Le MAF-TBE a été copolymérisé avec de nombreux autres monomères tels que le méthacrylonitrile [30], des éthers vinyliques [33], des monomères fluorés [33, 44, 45], ainsi que le norbornène [44].

L'obtention de copolymères totalement alternés n'est évidemment pas le but recherché ici, puisque cela ne permettrait pas d'obtenir une gamme d'indices de réfraction. Néanmoins, la copolymérisation de l'EVF avec le MAF-TBE, qui n'homopolymérise pas mais conduit à des oligomères de $\overline{M_n}$ limitée, peut conduire à des copolymères poly(EVF-MAF-TBE), présentant des microdomaines poly(MAF-TBE) dont la taille pourra varier en fonction des fractions molaires initiales en comonomères.

Pour étudier la copolymérisation du MAF-TBE avec l'EVF, nous avons, dans un premier temps, réalisé la détermination des rapports de réactivité.

II.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité

Les rapports de réactivité de l'EVF et du MAF-TBE ont été déterminés (Annexe 2) selon la même procédure que celle utilisée pour le couple MATRIFE/MATRICE. L'EVF et le MAF-TBE ont été polymérisés dans le toluène en utilisant le TBPP comme amorceur à une température de 74 °C ; pour un temps de réaction de 5 minutes, les conversions des monomères sont inférieures à 10 %. Ainsi les rapports de réactivité ont pu être déterminés et sont :

$$r_{EVF} = 0 \pm 0{,}01 \text{ et } r_{MAF\text{-}TBE} = 0{,}03 \pm 0{,}01 \text{ à } 74\ °C$$

Conformément à ce que nous avons observé pour la cinétique, le MAF-TBE est légèrement plus réactif que l'EVF. Ces rapports de réactivité proches de 0, associés au fait que le produit $r_{EVF} \times r_{MAF\text{-}TBE}$ tend vers 0, permettent d'affirmer qu'il y a formation de copolymères alternés. Les taux de conversion confirment l'obtention de copolymères alternés car ils sont plus élevés pour un temps donné lorsque le mélange initial est proche des fractions molaires de 0,5/0,5 en EVF/MAF-TBE. Afin de valider la détermination des rapports de réactivité, nous avons utilisé ceux-ci dans l'équation de composition instantanée (Equation 1). Les résultats expérimentaux et ceux issus de l'équation de composition instantanée sont présentés Figure IV.3. On observe une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés, ce qui permet de valider le travail expérimental.

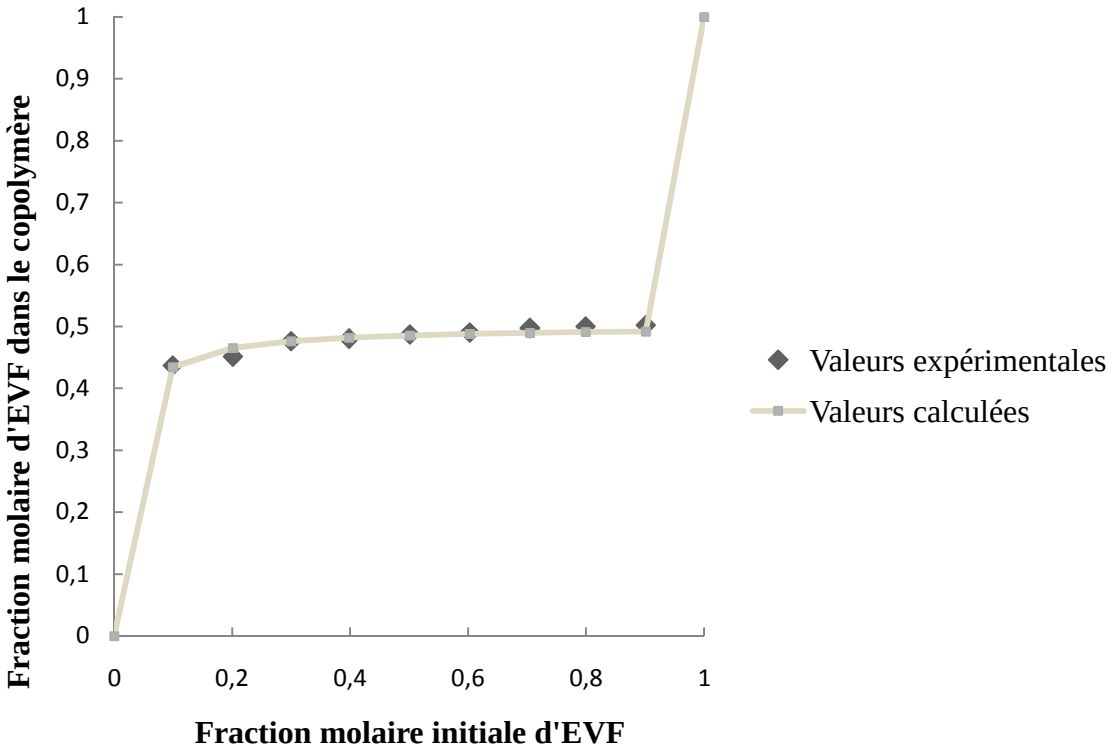


Figure IV.3. Fractions molaires instantanées expérimentales et calculées d'EVF dans le copolymère en fonction de la fraction molaire initiale d'EVF.

La courbe présentée ci-dessus est caractéristique de l'obtention de copolymères alternés. En vue de valider cette affirmation et d'étudier les propriétés de ces copolymères, la synthèse d'une série de copolymères poly(EVF-MAF-TBE) a été réalisée.

II.2. Caractérisation des copolymères

II.2.1. Synthèse

La copolymérisation radicalaire de l'EVF avec le MAF-TBE (Schéma IV.5) a été réalisée dans le toluène en présence de TBPP à une température de 74 °C pendant 10 heures (Tableau IV.2).

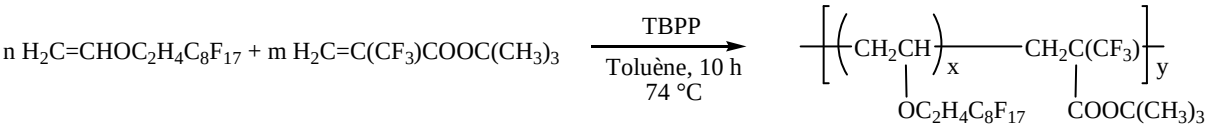


Schéma IV.5. Copolymérisation radicalaire du MAF-TBE avec l'EVF.

Les copolymères obtenus ont été précipités dans du méthanol sous agitation magnétique, filtrés, séchés, puis solubilisés dans de l'éther diéthylique et reprécipités dans du méthanol et à nouveau filtrés et séchés.

Tableau IV.2. Compositions dans le mélange initial et dans le copolymère pour la copolymérisation radicalaire de l'EVF avec le MAF-TBE[a)], rendement en produit récupéré, $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$, indice de polymolécularité (Ip) et Tg des poly(EVF-*alt*-MAF-TBE)s.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[c)]		Rdt[d)]	$\overline{M_n}$ [e)] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_w}$ [e)] ($g.mol^{-1}$)	Ip[e)]	Tg (°C)[f)]
EVF	MAF-TBE	EVF	MAF-TBE					
0,3	0,7	0,35	0,65	51	6300	7300	1,16	56
0,4	0,6	0,37	0,63	59	6300	7500	1,17	55
0,5	0,5	0,37	0,63	69	6900	7600	1,10	53
0,6	0,4	0,38	0,62	61	5500	6800	1,23	53
0,7	0,3	0,40	0,60	54	6500	7000	1,08	53

[a)] Conditions de copolymérisation : [M] = 0,1 $g.mL^{-1}$, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([EVF]$_0$+[MAF-TBE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = toluène deutérié, T = 74 °C, t = 10 h.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.
[c)] Déterminé par RMN ^{19}F.
[d)] Rendement en produit récupéré, % massique.
[e)] Déterminé par SEC dans le THF, calibration polystyrène.
[f)] Déterminé par DSC.

La spectroscopie RMN ^{1}H n'a pu être utilisée pour déterminer la composition des copolymères car ceux-ci se sont révélés peu ou pas solubles dans les solvants deutériés usuels (chloroforme-d_1, acétone-d_6, méthanol-d_4, acétonitrile-d_3) et les signaux attribués aux hydrogènes de la chaîne principale des copolymères sont confondus dans un même massif. La composition des copolymères a été déterminée par spectroscopie RMN ^{19}F car la large fenêtre

spectrale du ^{19}F comparée à celle du ^{1}H a permis une séparation des signaux très nette (Figure IV.4). De l'éther diéthylique (avec quelques gouttes d'acétone deutériée permettant de verrouiller la sonde RMN), qui solubilise parfaitement les copolymères, a pu être utilisé comme solvant sans interférer avec les signaux en RMN ^{19}F.

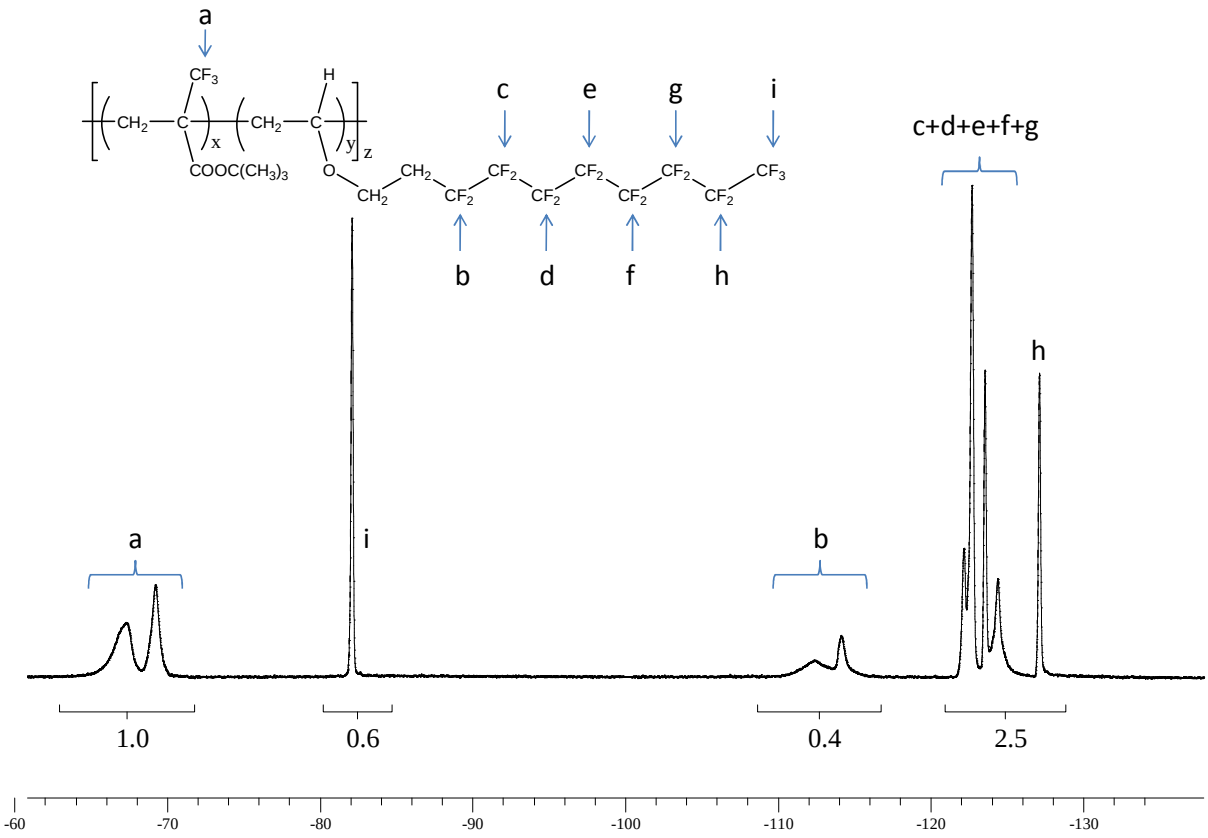


Figure IV.4. Spectre RMN ^{19}F d'un copolymère de composition en EVF/MAF-TBE 0,37/0,63 ; solvant : éther diéthylique/acétone-d_6, référence : $CFCl_3$.

Les spectres RMN ^{19}F des copolymères poly(EVF-MAF-TBE)s mettent en évidence les signaux caractéristiques des atomes de fluor du groupement $-CF_3$ terminal de l'EVF de -81 à -83 ppm. Les massifs de -110 à -117 ppm sont attribués aux atomes de fluor du groupement CF_2 de la chaîne latérale lié à $O-(CH_2)_2-$ de l'EVF. Il faut noter qu'il s'agit des seuls signaux de l'EVF du polymère qui varient par rapport au monomère EVF. Ceux-ci sont les seuls atomes de fluor dont le déplacement est sensiblement influencé par les séquences de la chaîne de polymère. Les signaux compris entre -121 et -128 ppm sont identiques à ceux du monomère et sont attribués aux atomes de fluor des autres groupements CF_2 de l'EVF. On

retrouve également, sur la Figure IV.4, les signaux de -63 à -70 ppm correspondant aux atomes de fluor du groupement trifluorométhyle du MAF-TBE.

La composition molaire du copolymère a été déterminée pour chaque échantillon à partir des intégrations des pics caractéristiques de l'EVF et du MAF-TBE. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV.2. Dans chaque cas, le pourcentage molaire d'unités MAF-TBE dans le copolymère est compris entre 60 et 65 %, confirmant que le MAF-TBE a une réactivité plus importante que l'EVF. D'autre part, bien que les rapports de réactivité indiquent la synthèse de copolymères alternés, les % de MAF-TBE dans les copolymères nous permettent de déduire que les copolymères poly(EVF-MAF-TBE) sont majoritairement alternés, mais avec des séquences poly(MAF-TBE) dans leur structure. Les masses molaires obtenues pour cette série de copolymères sont faibles. Ceci est lié à l'aptitude plutôt faible des deux monomères à copolymériser, ainsi on peut observer que les Ip sont homogènes et proches de 1,1.

II.2.2. Etude de la dégradation thermique des copolymères

Le MAF-TBE contenu dans un polymère subit une thermolyse vers 160 °C pour conduire à la régénération d'une fonction acide suite au départ sous forme gazeuse d'isobutène [30, 34, 44, 45] (Schéma IV.6).

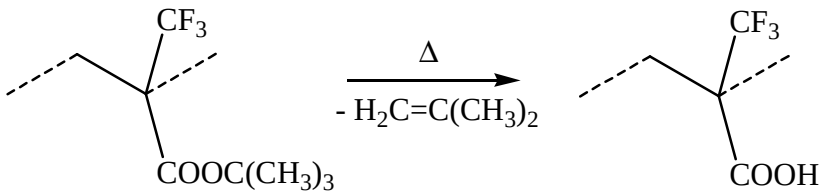


Schéma IV.6. Dégradation thermique d'une unité MAF-TBE d'un polymère.

Il est donc possible, en mesurant les pertes de masses qui apparaissent à cette température, de déterminer les fractions molaires de MAF-TBE dans les poly(EVF-*alt*-MAF-TBE) (Equation 2).

$$F_{MAF-TBE} = \frac{MM_{EVF} \times P}{(MM_{EVF} - MM_{MAF-TBE}) \times P + MM_{isobut}} \qquad (2)$$

où $F_{MAF\text{-}TBE}$, MM_x et P représentent la fraction molaire de MAF-TBE dans le copolymère, la masse molaire de la molécule x et la perte de masse exprimée en fraction massique, respectivement.

Les ATG de la série de copolymères nous permettent d'obtenir une deuxième estimation des fractions molaires d'EVF et de MAF-TBE dans les copolymères, ainsi que la température de dégradation des copolymères. Les résultats des ATG et leur comparaison avec les résultats obtenus par RMN ^{19}F sont présentés Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Fraction molaire de MAF-TBE dans les copolymères obtenue par ATG et par RMN ^{19}F et température de dégradation des copolymères poly(EVF-*alt*-MAF-TBE).

Perte de masse (Fraction massique)	Fraction molaire de MAF-TBE dans le copolymère		Td (°C)
	ATG	RMN ^{19}F	
0,125	0,66	0,65	261
0,124	0,65	0,63	249
0,119	0,64	0,63	253
0,115	0,63	0,62	252
0,107	0,60	0,60	257

Les valeurs des fractions molaires de MAF-TBE dans les poly(EVF-*alt*-MAF-TBE) déterminées par ATG et par RMN ^{19}F sont très proches, ce qui valide les résultats déterminés par RMN ^{19}F. Les températures de dégradation sont relativement faibles. Ceci peut être imputé aux faibles masses molaires des copolymères (Tableau IV.2).

II.2.3. Propriétés thermiques

Les copolymères poly(EVF-*alt*-MAF-TBE) présentent des températures de transition vitreuse, déterminées par DSC, de l'ordre de 53 à 56 °C (Tableau IV.2). Ces faibles valeurs des Tg sont liées aux faibles masses molaires des copolymères. Cette Tg augmente légèrement avec la fraction molaire de MAF-TBE dans le copolymère. Ceci est sans doute lié à une diminution de l'effet plastifiant de la longue chaîne latérale de l'EVF. Ces Tg ne sont pas compatibles avec les applications visées où des Tg supérieures à 110 °C sont nécessaires.

II.2.4. Propriétés optiques

Un des désavantages des très faibles masses des copolymères, rédhibitoire pour les applications optiques, est la non-filmabilité des copolymères. Il nous a ainsi été impossible de déterminer les indices de réfraction de cette série de copolymères car les films réalisés par *spin-coating* n'ont montré aucune tenue mécanique.

II.3. Conclusion

Dans cette partie, l'EVF et le MAF-TBE ont été copolymérisés par voie radicalaire en solution en utilisant un amorceur de type peroxyde. L'étude de la cinétique de copolymérisation a permis de déterminer les conditions expérimentales pour pouvoir appliquer le modèle de Kelen-Tüdos de détermination des rapports de réactivité. Les rapports de réactivité obtenus pour ce couple de comonomères sont $r_{EVF} = 0 \pm 0,01$ et $r_{MAF\text{-}TBE} = 0,03 \pm 0,01$ à 74 °C, ce qui est typique de rapports de réactivité de copolymères alternés. Une série de 5 copolymères a été réalisée avec des fractions molaires initiales déterminées par RMN ^{1}H en EVF/MAF-TBE allant de 0,3/0,7 à 0,7/0,3. Des copolymères de fraction molaire, déterminée par RMN ^{19}F, en EVF/MAF-TBE allant de 0,35/0,65 à 0,40/0,60 ont ainsi été obtenus, démontrant que le MAF-TBE est le monomère le plus réactif. Les fractions molaires déterminées par RMN ^{19}F ont pu être comparées avec celles déterminées par ATG, suite à la perte de masse d'isobutène des unités MAF-TBE dans les copolymères observée à 160 °C, et ont montré une bonne corrélation des résultats obtenus selon ces 2 différentes techniques. Les masses molaires des copolymères sont faibles, de l'ordre de 6000 à 7000 $g.mol^{-1}$. A cause de ces faibles masses molaires, les copolymères n'ont pas pu être mis en œuvre par *spin-coating*, ce qui a empêché la mesure des indices de réfraction des copolymères. Les températures de transition vitreuse de la série de copolymères sont comprises entre 53 et 56 °C, et augmentent avec la fraction molaire de MAF-TBE dans les copolymères. Les propriétés thermiques et optiques du MAF-TBE nous ont semblé plus intéressantes que celle de l'EVF. En effet, la nécessité d'obtenir une Tg relativement élevée a exclu l'utilisation de l'EVF et de sa longue chaîne latérale susceptible d'avoir un effet plastifiant sur les copolymères. C'est pourquoi il a été envisagé de réaliser une autre série de copolymères avec le MAF-TBE, en utilisant un comonomère riche en atomes de fluor et ne présentant pas de phénomène d'alternance lors de la copolymérisation, afin de pouvoir obtenir une large gamme d'indices de réfraction. Ainsi la copolymérisation du MAF-TBE avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle a été réalisée.

III. Etude de la copolymérisation radicalaire en solution de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle et de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trifluoroéthyle

Afin d'obtenir une série de copolymères présentant une large gamme d'indices de réfraction et une haute Tg, nous avons réalisé la copolymérisation de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (FATRIFE) et de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE). Le FATRIFE est un monomère présentant un grand intérêt pour les applications visées. En effet, le poly(FATRIFE) résultant d'une polymérisation radicalaire classique, possède une Tg élevée de l'ordre de 117 à 123°C, un faible indice de réfraction (n = 1,385) et une absorption optique limitée due à la faible proportion d'atomes d'hydrogène dans le polymère. Le FATRIFE a été copolymérisé avec de nombreux monomères tels le méthacrylate de méthyle [46], l'α-fluoroacrylate de méthyle [47], l'α-fluoroacrylate de 1,1,3,3-tétrafluoropropyle [48], l'α-fluoroacrylate de méthyle et le méthacrylate d'(e) (m)éthyle [49-51], divers acrylates [52], ainsi que des α-fluoroacrylates porteurs de groupements chromophores pour l'optique non-linéaire [53].

III.1. Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle

La synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (FATRIFE) a été réalisée selon une procédure analogue au méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle. En effet, ce monomère est disponible commercialement depuis peu, mais à un coût très élevé. L'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle a été synthétisé à partir du chlorure d'acide α-fluoroacrylique et du 2,2,2-trifluoroéthanol, en présence de pyridine et avec un rendement de 88% après distillation (Schéma IV.7).

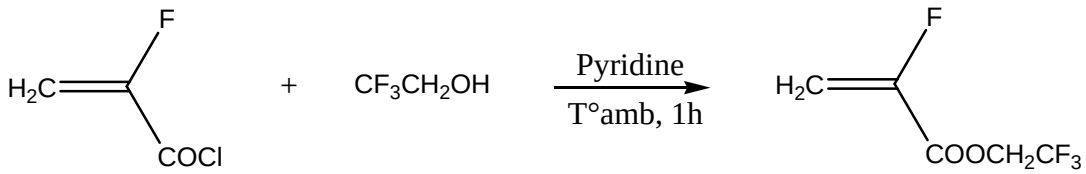


Schéma IV.7. Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle.

III.2. Copolymérisation de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle et de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trifluoroéthyle

III.2.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité

Le FATRIFE et le MAF-TBE ont été polymérisés dans l'acétonitrile en utilisant le TBPP comme amorceur à une température de 74 °C. Pour un temps de réaction de 5 minutes, les conversions des monomères sont inférieures à 10 %. Les rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-TBE ont été déterminés par la méthode de Kelen-Tüdos (Annexe 3) de la même façon que pour le couple de monomères MATRIFE/MATRICE, et sont les suivants : $r_{FATRIFE} = 1,71 \pm 0,01$ et $r_{MAF\text{-}TBE} = 0 \pm 0,01$ à 74°C.

Le rapport de réactivité de 0 obtenu pour le MAF-TBE est conforme à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature et confirme que le MAF-TBE n'homopolymérise pas [54-56]. Ces valeurs ont été comparées avec celles d'autres acides α-trifluorométhacryliques et esters (Tableau IV.4) qui ont déjà été copolymérisés avec divers monomères fluorés [57-59] ou méthacryliques [54-56, 60].

Il est suggéré dans la littérature que le modèle pénultième peut conduire à une meilleure description que le modèle terminal pour la copolymérisation de monomères fluorés [44, 45, 61] (les rapports de réactivité issus du modèle pénultième ne sont pas inclus dans le Tableau IV.4). Dans le système considéré dans ce travail, la méthode de Kelen-Tüdos (Figure IV.5) n'a pas montré de déviation par rapport à la linéarité, ce qui indique que le modèle terminal décrit de façon satisfaisante la copolymérisation du MAF-TBE et du FATRIFE.

Une bonne incorporation de MAF-TBE dans le copolymère (49 % molaire) a été observée pour un rapport molaire initial de 0,92 de MAF-TBE. En considérant ce fait, nous pouvons déduire qu'un copolymère alterné peut être obtenu avec un très grand rapport molaire initial de MAF-TBE.

Tableau IV.4. Rapports de réactivité lors de la copolymérisation du MAF-TBE, de l'α-trifluorométhacrylate de méthyle et de l'acide α-fluorométhacrylique (M_1) avec d'autres monomères (M_2).

M_1	M_2	r_1	r_2	réf.
$H_2C=C(CF_3)$-COO*t*Bu	$H_2C=C(CH_3)CN$	0,11	5,29	[60]
$H_2C=C(CF_3)$-COO*t*Bu	$H_2C=CFCOOCH_2CF_3$	0	1,72	Ce travail
$H_2C=C(CF_3)$-COOMe	$H_2C=C(CH_3)COOMe$	0	2,36	[55]
$H_2C=C(CF_3)$-COOMe	$F_2C=CF_2$	0,15	3	[58]
		1	5	[57]
$H_2C=C(CF_3)$-COOH	$H_2C=CF_2$	0	0,33	[59]

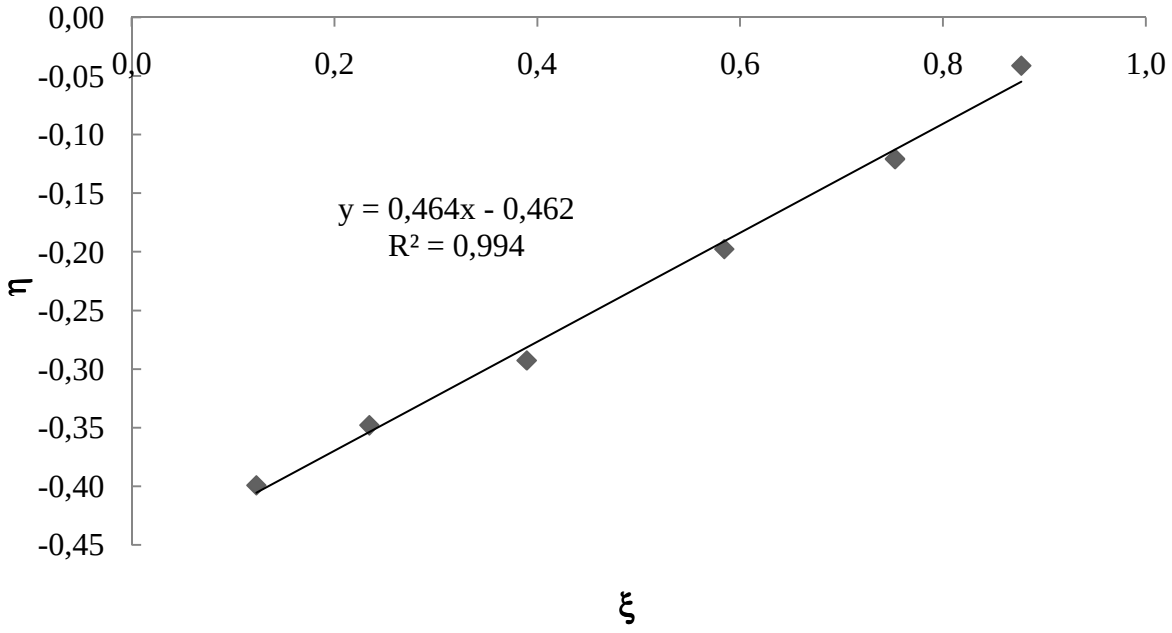


Figure IV.5. Représentation graphique de (η = f(ξ)) pour la détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-TBE selon la méthode de Kelen-Tüdos.

La courbe de composition expérimentale et la courbe de composition instantanée sont présentées Figure IV.6.

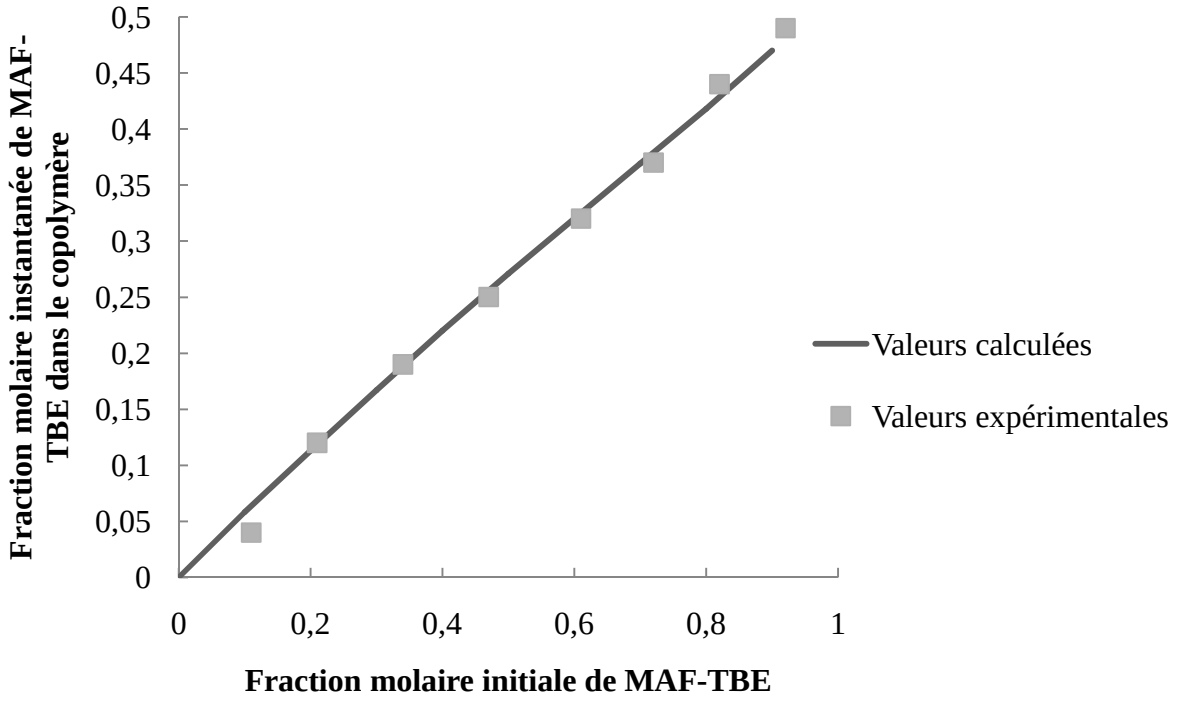


Figure IV.6. Courbe de composition du copolymère en fonction de la fraction molaire initiale pour le système FATRIFE/MAF-TBE, déterminée à partir de la spectroscopie RMN ^{1}H.

La courbe obtenue avec l'équation de composition instantanée et les rapports de réactivité des deux monomères est en adéquation avec les valeurs expérimentales.

III.2.2. Caractérisation des copolymères

La copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-TBE (Schéma IV.8) a été réalisée dans l'acétonitrile en présence de TBPP à une température de 74°C (Tableau IV.5) et des copolymères statistiques ont été obtenus.

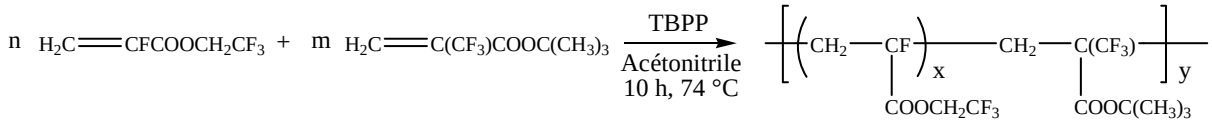


Schéma IV.8. Copolymérisation radicalaire du MAF-TBE avec le FATRIFE.

Tableau IV.5. Composition dans le mélange initial et dans le copolymère pour la copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-TBE[a)], rendement en produit récupéré, $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$, indice de polymolécularité (Ip) et Tg des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[c)]		Rdt[d)]	$\overline{M_{n,SEC}}$ [e)]	$\overline{M_{w,SEC}}$ [e)]	Ip[e)]	Tg[f)]
FATRIFE	MAF-TBE	FATRIFE	MAF-TBE		($g.mol^{-1}$)	($g.mol^{-1}$)		(°C)
40	60	62	38	57	15 200	30 700	2,02	87
50	50	72	28	60	38 200	57 200	1,50	91
70	30	81	19	64	96 100	140 000	1,46	93
90	10	94	6	87	62 900	196 400	3,12	96
92	8	96	4	89	69 400	147 600	2,13	108

[a)] Conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([\text{FATRIFE}]_0+[\text{MAF-TBE}]_0)$ = 2 % molaire, acétonitrile, T = 74 °C, 2h.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.
[c)] Déterminé par RMN ^{19}F.
[d)] Rendement en produit récupéré, % massique.
[e)] Déterminé par SEC dans le THF, calibration polystyrène.
[f)] Déterminé par DSC.

La composition des copolymères a été déterminée par spectroscopie RMN ^{19}F car la large fenêtre spectrale du ^{19}F comparée celle du ^{1}H autorise une meilleure résolution du signal. Les spectres RMN ^{19}F des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s mettent en évidence le signal caractéristique des atomes de fluor du groupement trifluoroéthyle du FATRIFE de -73 à -78 ppm, signal qui décroît proportionnellement avec un contenu plus important en unités MAF-TBE dans le copolymère. Les signaux de -61 à -71 ppm correspondent aux atomes de fluor du groupement trifluorométhyle du MAF-TBE (Figure IV.7A). Les multiplets centrés de -162 à -174 ppm sont attribués à l'atome de fluor en α du FATRIFE pour les différents enchaînements FATRIFE/FATRIFE et FATRIFE/MAF-TBE de type diade, triade, etc… de la chaîne du polymère (Figure IV.7B) [62, 63]. L'absence de signaux centrés de -185 à -220 ppm, attribués à $-CH_2C\mathbf{F}HCO_2CH_2CF_3$, met en évidence la très faible quantité ou l'absence de transfert au solvant, à l'amorceur, au monomère ou au polymère. Ceci a pu être confirmé

par spectroscopie RMN ^{1}H par l'absence de signaux de 5,5 à 7 ppm, attribués à -$CH_2CF\mathbf{H}CO_2CH_2CF_3$.

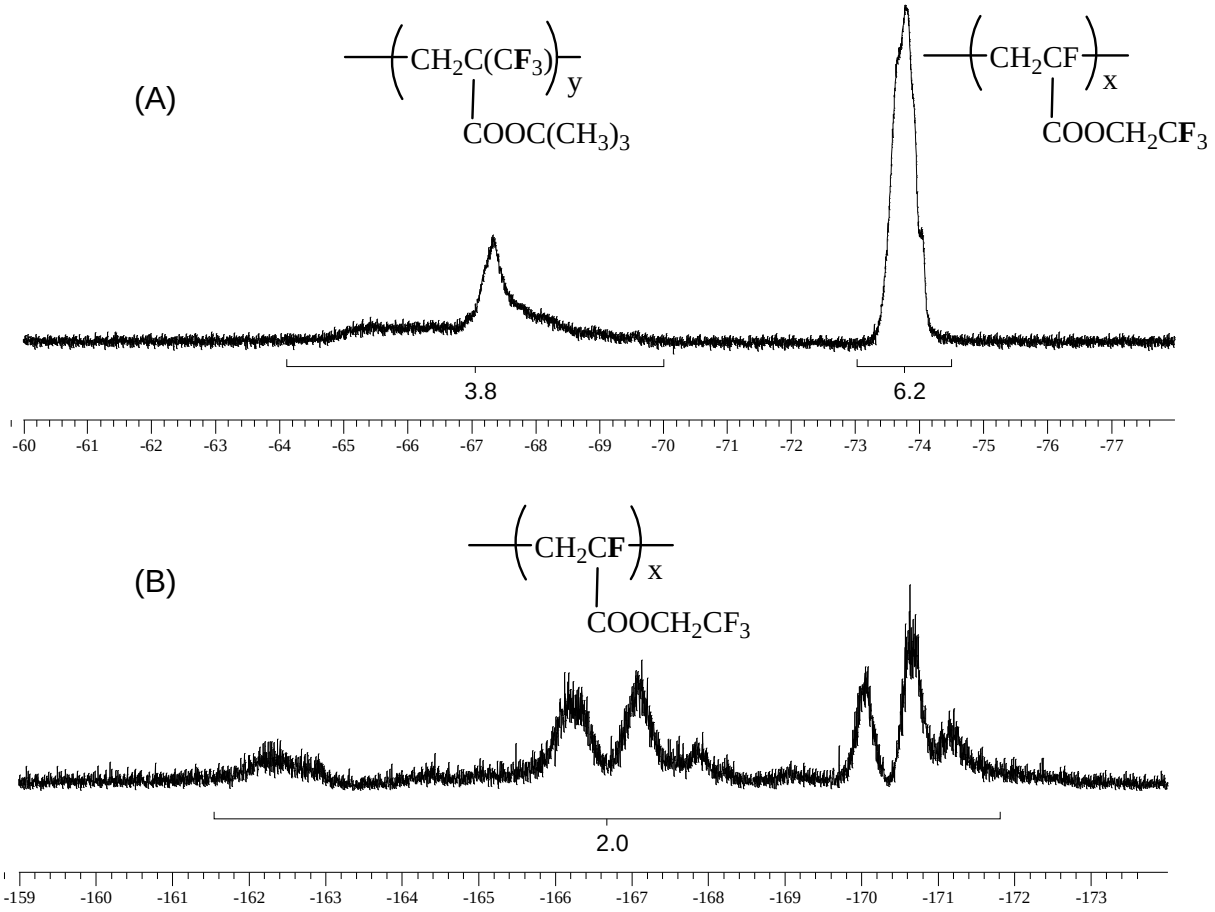


Figure IV.7. Spectre RMN ^{19}F d'un poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE) de composition 62/38 en % molaire, enregistré dans l'acétone deutérié ; (A) -60 à -77 ppm ; (B) -159 à -177 ppm (référence $CFCl_3$).

Les compositions molaires des copolymères ont été déterminées à partir des intégrations des pics caractéristiques du FATRIFE et du MAF-TBE. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV.5. Dans chaque cas, le pourcentage molaire d'unités MAF-TBE dans le copolymère est inférieur au pourcentage molaire dans le mélange initial, confirmant que le MAF-TBE a une réactivité plus faible que le FATRIFE. De plus, des masses molaires élevées ont été obtenues pour des copolymères possédant d'importantes fractions molaires d'unités FATRIFE, en corrélation directe avec la réactivité du monomère FATRIFE par rapport au monomère MAF-TBE.

III.3. Propriétés thermiques

III.3.1. Tg des copolymères

Les Tg des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s varient avec la composition des copolymères (Tableau IV.5) : la Tg décroît de 108 à 87 °C alors que le % molaire de MAF-TBE dans le copolymère augmente de 4 à 38 %. Ceci est lié au volumineux groupement *tert*-butyle du MAF-TBE qui a un effet plastifiant.

III.3.2. Etude de la dégradation thermique des copolymères

La stabilité thermique de ces copolymères a été étudiée par ATG. La courbe gravimétrique (Figure IV.8) d'un poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE) de % molaire 62/38 montre clairement une première perte de masse de 9,8 % attribuée à la dégradation thermique de l'ester de *tert*-butyle sous forme d'isobutène [31, 60, 64], qui régénère un groupement acide carboxylique. La perte de masse de 9,8 % est en accord avec la fraction molaire de MAF-TBE dans le copolymère.

Chaque unité MAF-TBE dans le copolymère devient ainsi une unité acide α-trifluorométhacrylique. Cependant, avec l'élévation de la température, une deuxième perte de masse apparaît vers 170 °C avant la dégradation de la chaîne du polymère qui intervient aux alentours de 335°C. Cette deuxième perte de masse n'a jamais été rapportée dans la littérature pour des polymères incluant des α-trifluorométhacrylates dans leur structure. Cette deuxième étape peut être attribuée à la perte de dioxyde de carbone provenant de l'acide carboxylique nouvellement généré, comme observé pour un poly(β-carboalkoxy-α-cyanoacrylate de *tert*-butyle-*alt*-styrène) [65].

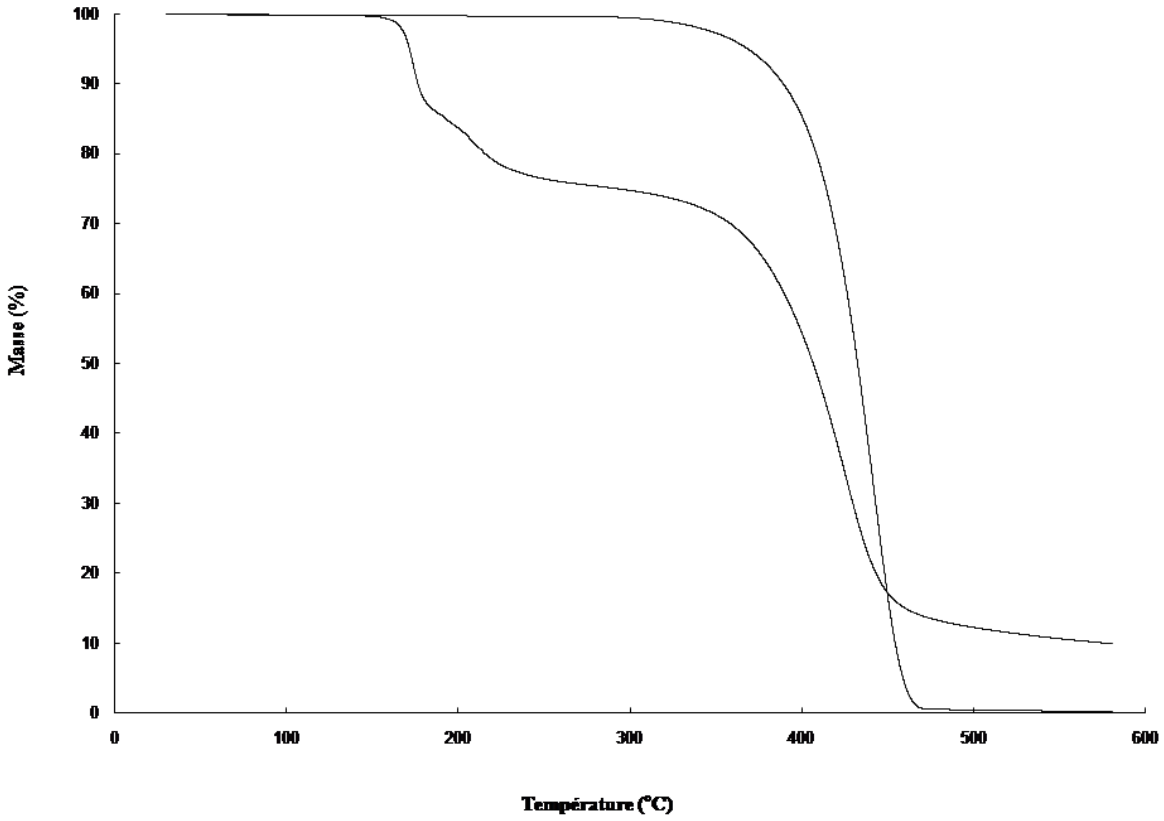


Figure IV.8. Perte de masse en fonction de la température d'un poly(FATRIFE) (courbe du haut) et d'un poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE) de fraction molaire 62/38 (sous N_2).

III.3.3. Etude de la dégradation thermique des poly(α-fluoroacrylate de trifluoroéthyle-co-acide α-trifluorométhacrylique)s

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s, la copolymérisation radicalaire en solution de l'acide α-trifluorométhacrylique (MAF-A) et du FATRIFE a été réalisée. L'absence de groupements *tert*-butyle dans ces copolymères permet de s'affranchir des phénomènes de dégradation de ce groupement lors de l'étude de leur dégradation. De plus, on peut raisonnablement penser que les groupements *tert*-butyle des unités MAF-TBE dans les copolymères induisent un effet plastifiant sur la Tg, en diminuant celle-ci. Les unités MAF-A des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s ne possédant pas de groupements *tert*-butyle, une augmentation de la Tg des copolymères est attendue par rapport aux poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s. Il est également intéressant de comparer la réactivité des monomères MAF-TBE et MAF-A en copolymérisation radicalaire avec le FATRIFE.

Nous avons réalisé l'étude complète de la copolymérisation du FATRIFE avec le MAF-A, bien que l'objectif principal de cette copolymérisation concerne l'étude de la dégradation thermique des copolymères. Aussi avons-nous déterminé les rapports de réactivité de ces 2 monomères par la méthode de Finemann-Ross [18] et de Kelen-Tüdos (Annexe 4) pour la copolymérisation radicalaire en solution dans l'acétonitrile avec du TBPP à 74 °C. Les rapports de réactivité obtenus sont :

$r_{FATRIFE}$ = 1,68 ± 0,3 et $r_{MAF\text{-}A}$ = 0,13 ± 0,1 à 74°C pour la méthode de Kelen-Tüdos et $r_{FATRIFE}$ = 2,16 ± 0,03 et $r_{MAF\text{-}A}$ = 0,39 ± 0,01 à 74°C pour la méthode de Finemann-Ross.

Des rapports de réactivité différents ont été obtenus par les deux méthodes, même si l'on remarque que, dans les deux cas, le FATRIFE est le monomère le plus réactif. De plus, si l'on compare la réactivité du MAF-A et du MAF-TBE, le MAF-TBE est beaucoup moins réactif que son homologue acide, ce qui nous conduit à penser que le groupement volumineux *tert*-butyle induit un encombrement stérique qui défavorise sa polymérisation.

Pour valider les résultats obtenus, la courbe de composition expérimentale (c'est-à-dire le % molaire d'unités FATRIFE dans le copolymère en fonction du % molaire d'unité FATRIFE dans le mélange initial) et les courbes de composition instantanées, représentées à partir des rapports de réactivité déterminés par les méthodes de Finemann-Ross et de Kelen-Tüdos et en utilisant l'équation de composition instantanée (Chapitre IV, Equation 1) ont été comparées Figure IV.9. Bien que le coefficient de corrélation obtenu par la méthode de Finemann-Ross (0,985) soit meilleur que celui obtenu par la méthode de Kelen-Tüdos (0,814), les courbes de composition instantanées utilisant les rapports de réactivité déterminés par les deux méthodes ne sont pas en corrélation avec les valeurs expérimentales. Le modèle terminal n'est sans doute pas le plus adapté pour la détermination des rapports de réactivité et l'utilisation d'un modèle pénultième doit être envisagée.

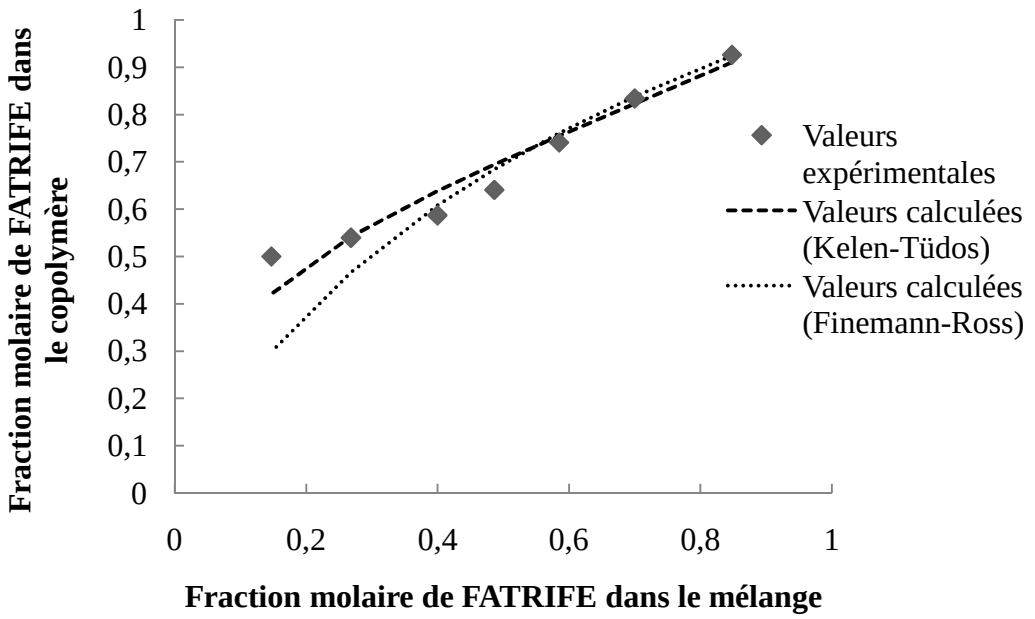


Figure IV.9. Courbe de composition du copolymère en fonction de la fraction molaire initiale pour le système FATRIFE/MAF-A, déterminée à partir de la spectroscopie RMN ^{1}H (les droites représentent les courbes calculées en utilisant l'équation 1 et les rapports de réactivité déterminés par les méthodes de Finemann-Ross et Kelen-Tüdos).

La copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-A (Schéma IV.9) a été réalisée dans l'acétonitrile en présence de TBPP à une température de 74°C (Tableau IV.6).

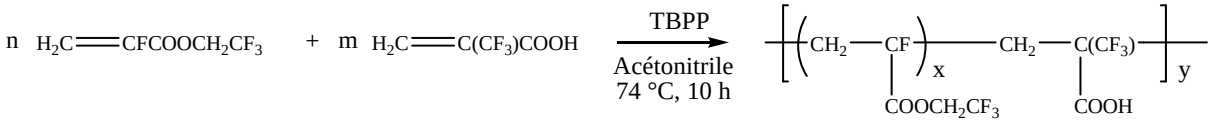


Schéma IV.9. Copolymérisation radicalaire du MAF-A avec le FATRIFE.

Tableau IV.6. Composition dans le mélange et dans le copolymère pour la copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-A[a)], rendement en produit récupéré, viscosité intrinsèque ([η]) et Tg des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[c)]		[η][d)] ($mL.g^{-1}$)	Tg[e)] (°C)	Rdt[f)] (%)
FATRIFE	MAF-A	FATRIFE	MAF-A			
0,14	0,86	0,50	0,50	0,91	133	11,6
0,30	0,70	0,61	0,39	0,99	127	50,7
0,40	0,60	0,64	0,36	1,04	123	54,6
0,49	0,51	0,68	0,32	1,10	121	63,7
0,61	0,39	0,76	0,24	1,16	120	71,4
0,71	0,29	0,81	0,19	1,18	120	85,3
0,86	0,14	0,92	0,08	1,26	119	90,3

[a)] Conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([\text{FATRIFE}]_0+[\text{MAF-A}]_0)$ = 2 % molaire, acétonitrile, T = 74 °C, 10 h.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.
[c)] Déterminé par RMN ^{19}F.
[d)] Déterminé par viscosimétrie dans l'acétone à 24 °C.
[e)] Déterminé par DSC.
[f)] Rendement en produit récupéré, % massique.

La composition des copolymères a été déterminée par spectroscopie RMN ^{19}F. Les spectres RMN ^{19}F des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s mettent en évidence les mêmes signaux que ceux observés pour les poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s. Ainsi, la composition molaire a pu être déterminée (Tableau IV.6) à partir des intégrations des pics caractéristiques des fluors du groupement trifluorométhyle du MAF-A centrés à -68 ppm et des fluors du groupement trifluoroéthyle du FATRIFE centrés à -74 ppm. Pour chaque copolymérisation, le pourcentage molaire d'unités MAF-A dans le copolymère est inférieur au pourcentage molaire dans le mélange initial, confirmant que le MAF-A a une réactivité plus faible que le FATRIFE. Néanmoins, le MAF-A s'incorpore plus dans les poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s que le MAF-TBE dans les poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s. Un copolymère possédant 50% d'unités MAF-A a également été obtenu. Tout ceci confirme la plus grande réactivité du MAF-A par rapport au MAF-TBE lors de la copolymérisation avec le FATRIFE.

Il a été impossible de réaliser des analyses SEC sur cette série de copolymères pour estimer les masses molaires du fait de l'incompatibilité des colonnes de chromatographie d'exclusion stérique avec la fonction acide portée par les unités MAF-A des copolymères. Des mesures de

viscosité intrinsèque ont donc été réalisées. Ces valeurs de viscosité intrinsèque diminuent avec l'augmentation de la fraction molaire de MAF-A dans le mélange initial, ce qui indique que l'incorporation de ce monomère tend à diminuer les masses molaires des copolymères. A titre de comparaison, une mesure de viscosité intrinsèque a été réalisée sur un poly(FATRIFE) de masse molaire moyenne en nombre de 83000 $g.mol^{-1}$ dans l'acétone. Une valeur de $[\eta]$ de 1,35 $mL.g^{-1}$ a été obtenue pour cet homopolymère. Ce résultat permet d'affirmer que les masses molaires obtenues pour les poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) sont légèrement plus faibles, mais restent du même ordre de grandeur, plus particulièrement pour les copolymères ayant une grande fraction molaire de FATRIFE.

III.3.3.a. Propriétés thermiques

Les Tg des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s ont été mesurées par DSC. Ces Tg varient de 119 à 133 °C et augmentent avec la fraction molaire de MAF-A dans les copolymères. Ainsi, le MAF-A a un effet inverse sur la Tg par rapport au MAF-TBE. Le groupement *tert*-butyle est donc directement responsable de la diminution de la Tg observée pour les poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s. En outre, un homopolymère MAF-A serait susceptible de posséder une Tg supérieure à 133 °C, ce qui serait élevé pour un polymère de type méthacrylique.

III.3.3.b. Etude de la dégradation thermique des copolymères

Des analyses ATG et ATG couplée à un spectromètre de masse (ATG-SM) ont été réalisées sur la série de copolymères poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) afin de mieux comprendre les phénomènes de dégradation thermique observés avec les poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s. Des pertes de masses à partir de 170 °C ont été observées, préalablement à la dégradation de la chaîne des copolymères, qui apparaît vers 310/320 °C (Tableau IV.7).

Tableau IV.7. Fraction molaire des copolymères, pertes de masses théoriques et expérimentales suite à une décarboxylation entre 170 et 200 °C et température de dégradation (Td) des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s.

Fraction molaire dans le copolymère[a)]		Perte de masse théorique par décarboxylation (%)[b)]	Perte de masse expérimentale (%)[c)]	Td (°C)[c)]
FATRIFE	MAF-A			
0,50	0,50	14,1	31,0	323
0,61	0,39	10,8	24,3	321
0,64	0,36	9,9	22,1	317
0,68	0,32	8,6	19,0	320
0,76	0,24	6,4	12,0	314
0,81	0,19	5,0	9,5	315
0,92	0,08	2,0	3,5	311

[a)] Déterminé par RMN ^{19}F.
[b)] Déterminé en utilisant l'équation 3.
[c)] Déterminé par ATG.

Les pertes de masse théoriques par décarboxylation ont été calculées en utilisant l'équation 3 :

$$P_{CO_2} = \frac{F_{MAF-A} \times MM_{CO_2}}{MM_{FATRIFE} - F_{MAF-A} \times (MM_{FATRIFE} - MM_{MAF-A})} \qquad (3)$$

Où P_{CO_2}, $F_{MAF\text{-}A}$, MM_{CO_2}, $MM_{FATRIFE}$ et $MM_{FATRIFE}$ représentent la perte de masse théorique par décarboxylation, la fraction molaire en MAF-A dans le copolymère, la masse molaire du CO_2 (44,009 g.mol^{-1}), la masse molaire du FATRIFE (172,077 g.mol^{-1}) et la masse molaire du MAF-A (140,06 g.mol^{-1}), respectivement.

Les pertes de masse expérimentales sont toujours supérieures d'au moins un facteur 2 aux pertes théoriques. La perte de masse observée ne correspond donc pas uniquement à la décarboxylation des unités MAF-A. Afin d'expliquer ce phénomène de perte de masse, des analyses ATG-SM ont été réalisées sur 2 échantillons de poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) de fraction molaire en FATRIFE/MAF-A de 0,81/0,19 et 0,68/0,32. Ces analyses ont mis en évidence lors de l'étape de dégradation des produits de m/z différents. On observe, d'une part, des produits de dégradation à m/z = 29, 31, 33, 51, 61 et 69 relatifs au trifluoroéthanol, et, d'autre part, des produits de dégradation à m/z = 16, 28 et 44 relatifs au CO_2. De plus, une très faible quantité de produits de dégradation à m/z = 85 a été détectée. Deux phénomènes

majeurs interviennent lors de la dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s et donc lors de la dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s.

La dégradation observée à 170 °C est due à deux phénomènes simultanés. Il y a une décarboxylation (Schéma IV.10), ce qui est conforme à ce qui a déjà été observé dans la littérature pour des polymères à fonctions acide carboxylique [65]. La présence de produits de dégradation issus du trifluoroéthanol semble indiquer qu'il se produit également une réaction intramoléculaire entre la fonction acide carboxylique du MAF-A d'un motif et la fonction ester du FATRIFE du motif voisin, conduisant à la formation d'un anhydride (Schéma IV.11).

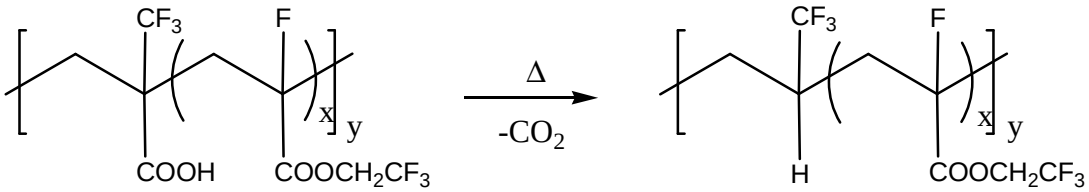


Schéma IV.10. Structure d'un poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) obtenu par décarboxylation thermique.

Il est intéressant de noter que ce phénomène n'intervient que lorsque le FATRIFE est copolymérisé avec des monomères α-trifluorométhacryliques. En effet, la courbe ATG de l'homopolymère poly(FATRIFE) (Figure IV.8) ne présente aucune perte de masse à 170 °C due à la dégradation de la chaîne polymère. La formation d'anhydride nécessite donc qu'une unité monomère FATRIFE soit attenante à une unité monomère MAF-A (Schéma IV.11), avec formation d'un cycle à 5 atomes dans le cas d'enchaînements tête-à-tête et formation d'un cycle à 6 atomes dans le cas d'enchaînements tête-à-queue.

Après avoir déterminé les phénomènes observés lors de la dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s et donc ceux observés pour la dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de la série de copolymères poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE).

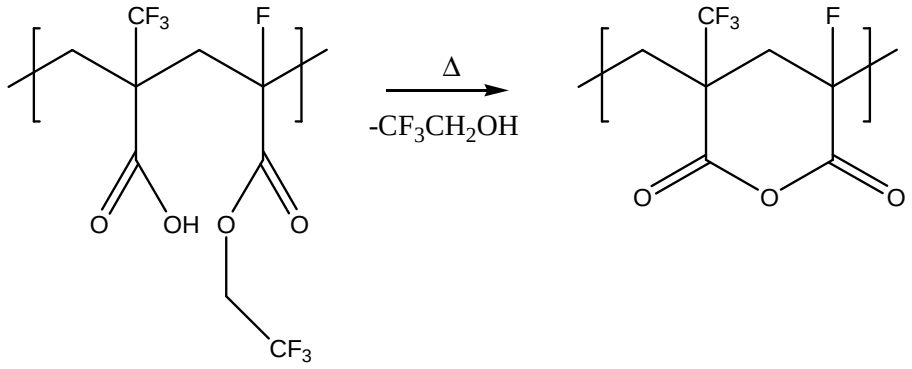


Schéma IV.11. Formation d'anhydride cyclique par réaction thermique intramoléculaire d'un poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) (seule une séquence MAF-A–FATRIFE tête-à-queue est représentée).

III.3.4. Indices de réfraction des copolymères

Les indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s en fonction de la composition en unités monomères ont été mesurés (Figure IV.10) pour trois longueurs d'onde sélectionnées : 633, 1320 et 1550 nm.

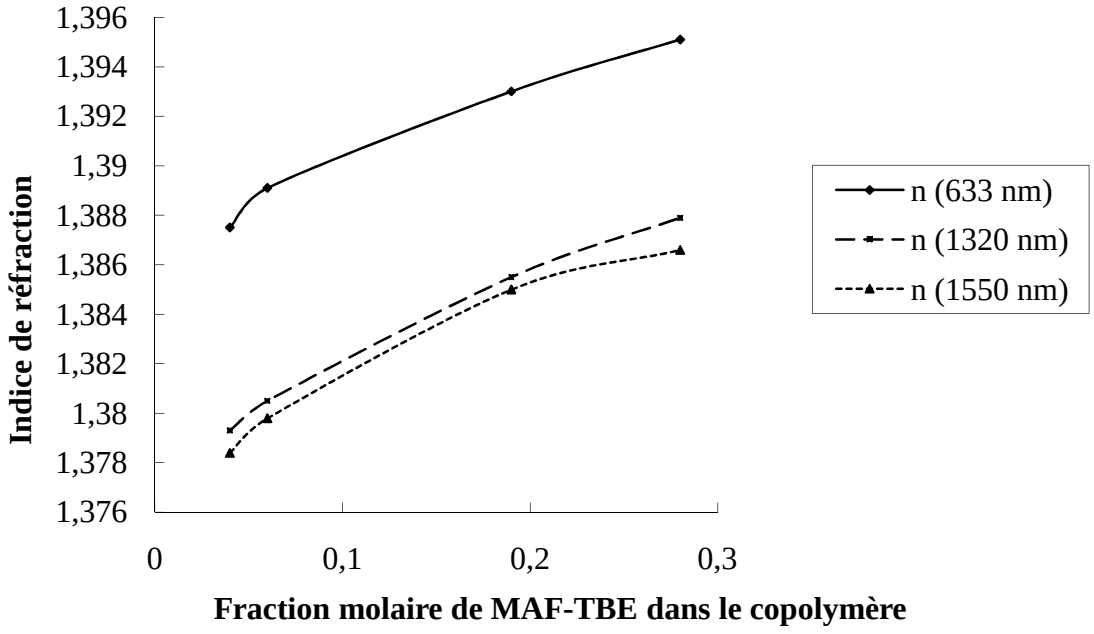


Figure IV.10. Indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s à 20°C en fonction du % molaire d'unités MAF-TBE dans le copolymère à trois longueurs d'onde : 633, 1320 et 1550 nm.

L'indice de réfraction augmente de 1,3875 à 1,3951 à 633 nm pour un % molaire de MAF-TBE dans le copolymère de 4 % à 28 %. D'autre part, les indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-MAFTBE)s suivent une variation sensiblement linéaire en fonction de la composition molaire (Figure IV.10) et du taux massique de fluor dans les copolymères (Figure IV.11).

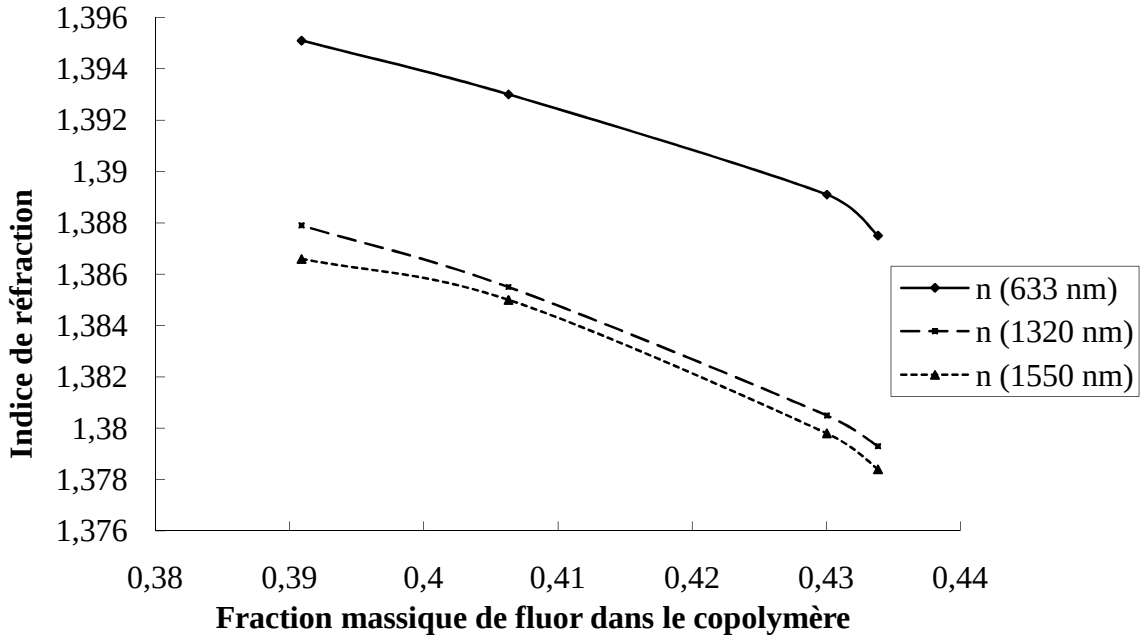


Figure IV.11. Indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-MAFTBE) à 20°C en fonction du % massique de fluor dans le copolymère à trois longueurs d'ondes : 633, 1320 et 1550 nm.

Il peut être intéressant d'extrapoler la courbe présentée Figure IV.10 pour déterminer l'indice de réfraction d'un homopolymère poly(MAF-TBE). Un indice de réfraction de 1,4175 est ainsi déterminé pour l'homopolymère à 633 nm. Ce résultat est relativement proche de celui calculé avec le modèle de Xu *et al.* [43] (n = 1,4292).

III.4. Conclusion

Une série de copolymères poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE) a été préparée par polymérisation radicalaire en utilisant le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle comme amorceur. Les rapports de réactivité des deux monomères ont été déterminés en utilisant la méthode de Kelen-Tüdos : $r_{FATRIFE}$ = 1,71 ± 0,01et $r_{MAF\text{-}TBE}$ = 0 ± 0,01 à 74°C, ce qui

confirme la plus grande réactivité du FATRIFE et le fait que le MAF-TBE n'homopolymérise pas. De façon intéressante, les analyses DSC et SEC ont respectivement montré que les copolymères incorporant la plus faible quantité de MAF-TBE présentaient les meilleures propriétés thermiques (Tg et stabilité de la chaîne du polymère) et les masses molaires les plus élevées. Un phénomène particulier de dégradation thermique a été mis en évidence. Pour mieux le comprendre, la copolymérisation du FATRIFE avec le MAF-A a été réalisée. Les résultats de l'étude de la dégradation thermique de ces polymères permettent d'expliquer les phénomènes de dégradation observés pour les copolymères poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE) où une réaction de cyclisation intramoléculaire peut se produire entre une unité constitutive FATRIFE et une unité MAF-TBE adjacente qui a subi la perte du groupement *tert*-butyle sous forme d'isobutène. Ainsi, ces copolymères présentent une stabilité thermique limitée en raison, d'une part, d'une dégradation des groupements *tert*-butyle à 160 °C et, d'autre part, d'une décarboxylation accompagnée de la formation d'anhydride intramoléculaire à 170 °C. L'indice de réfraction des films des copolymères est compris entre 1,387 et 1,394 à 1550 nm et peut être directement corrélé avec la fraction molaire de chaque unité monomère dans les copolymères, c'est-à-dire avec la fraction massique de fluor au sein des copolymères. Ces polymères présentent des propriétés optiques adéquates pour leur utilisation en tant que matériaux pour FOP. Néanmoins, le volumineux groupement *tert*-butyle du MAF-TBE constitue un inconvénient majeur et est responsable de la diminution de la Tg. La nécessité d'obtenir des copolymères ayant une large gamme d'indices de réfraction pour une même série nous a conduits vers la synthèse de copolymères à partir de monomères possédant des atomes de fluor, mais également des atomes de chlore. Le FATRIFE, en raison de sa réactivité et des propriétés de son homopolymère, a été choisi et associé avec l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle.

IV. Etude de la copolymérisation radicalaire en solution de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trichloroéthyle et de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trifluoroéthyle

Comme il a été rappelé précédemment, les poly(α-fluoroacrylate d'halogénoalkyle)s constituent une famille de polymères particulièrement intéressante pour les applications optiques, car ils présentent non seulement une faible atténuation optique mais également de bonnes propriétés thermiques et une très bonne solubilité [6, 66]. Il est connu que l'indice de réfraction d'un polymère peut être modulé en copolymérisant deux monomères judicieusement choisis. Nous nous sommes donc intéressés à la préparation de nouveaux copolymères α-fluoroacryliques pour ajuster les propriétés optiques et thermiques en fonction de la composition du copolymère. Parmi les α-fluoroacrylates, le FATRIFE et l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE) sont des candidats très intéressants. Le poly(FATRIFE) résultant d'une polymérisation radicalaire classique, possède une Tg haute de l'ordre de 117 à 123°C, un faible indice de réfraction (n = 1,385) et une faible absorption optique due à la faible proportion d'atomes d'hydrogène dans le polymère. Dans de récents brevets, des copolymères du FATRIFE et de l'α-fluoroacrylate de méthyle ont largement été utilisés comme gaine de système optique [52, 67-74]. Nous avons envisagé la copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le FATRICE (homopolymère poly(FATRICE) : n= 1,499, Tg = 124 °C [75, 76]) pour augmenter la Tg et l'indice de réfraction tout en diminuant les pertes optiques. De plus, l'obtention d'une large gamme d'indices de réfraction permettra l'utilisation de cette série de copolymères à la fois comme cœur et comme gaine, ce qui limitera les problèmes d'adhérence cœur/gaine. Notons que seule la copolymérisation du FATRICE avec l'α-fluoroacrylate de pentafluorophényle a été jusqu'ici rapportée dans la littérature [76] pour servir de gaine optique.

L'étude de la copolymérisation du FATRIFE avec le FATRICE a tout d'abord concerné la synthèse du FATRICE, puis la détermination des rapports de réactivité pour ce couple de comonomères.

IV.1. Copolymérisation de l'α- fluoroacrylate de 2,2,2 trichloroéthyle et de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2 trifluoroéthyle

IV.1.1. Cinétique de copolymérisation : détermination des rapports de réactivité

Les monomères ont été solubilisés dans de l'acétonitrile à 74 °C, en utilisant le TBPP comme amorceur. Pour un temps de réaction de 2 minutes, le taux de conversion des monomères est inférieur à 10 %. Les rapports de réactivité des monomères ont pu être déterminés à partir de la méthode de Kelen-Tüdos (Annexe 5) dans le cadre du modèle terminal : $r_{FATRIFE}$ = 0,56 ± 0,01 et $r_{FATRICE}$ = 0,11 ± 0,01 à 74°C. Ces deux rapports de réactivité indiquent que des copolymères statistiques ont été obtenus, cependant, ces rapports de réactivité, inférieurs à 1, indiquent une faible tendance à l'alternance des unités monomères dans les copolymères. De plus, ces résultats montrent la plus grande réactivité du FATRIFE par rapport au FATRICE.

IV.1.2. Caractérisation des copolymères

IV.1.2.a. Synthèse

La copolymérisation radicalaire du FATRIFE et du FATRICE a été réalisée dans l'acétonitrile à 74 °C, en utilisant le TBPP comme amorceur (Schéma IV.12), pour des fractions molaires initiales de FATRIFE allant de 0 à 1 (Tableau IV.8).

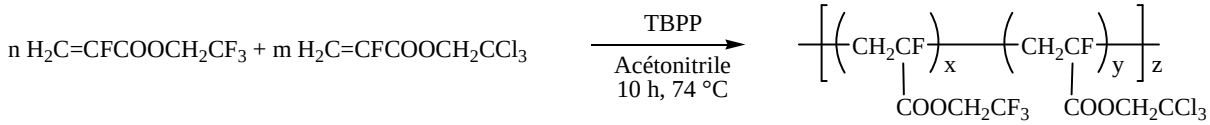


Schéma IV.12. Copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le FATRICE.

Les masses molaires des copolymères, déterminées par SEC, sont très élevées. Les pics observés sont en dehors du domaine de calibration (580-4,83×10^5 g.mol^{-1}), ce qui a conduit à utiliser M_p, la masse molaire au maximum du pic, au lieu des habituels $\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$. Bien que de très hautes masses molaires aient été obtenues, les copolymères formés sont parfaitement solubles dans la plupart des solvants usuels (acétone, acétonitrile, éther diéthylique, THF…).

Tableau IV.8. Fraction molaire de FATRIFE et de FATRICE dans les mélanges initiaux et dans les copolymères[a)], rendement en produit récupéré, M_p et Tg des poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[c)]		Rdt[d)]	M_p[e)] (g.mol^{-1}) ×10^5	Tg[f)] (°C)
FATRIFE	FATRICE	FATRIFE	FATRICE			
1	0	1	0	88	1,17	113
0,80	0,20	0,82	0,18	88	1,42	114
0,65	0,35	0,64	0,36	88	1,26	115
0,50	0,50	0,49	0,51	84	1,52	118
0,35	0,65	0,35	0,65	87	1,25	119
0,20	0,80	0,21	0,79	84	1,42	121
0	1	0	1	82	2,05	127

[a)] Conditions de copolymérisation : [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([FATRIFE]$_0$+[FATRICE]$_0$) = 1 mol %, acétonitrile, T = 74 °C, t = 10 h.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.
[c)] Déterminé par RMN ^{19}F.
[d)] Rendement en produit récupéré, % massique.
[e)] Masse au maximum du pic, déterminée par SEC dans le THF, calibration polystyrène.
[f)] Déterminé par DSC.

Les compositions du mélange initial et des copolymères ont été déterminées par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{19}F, respectivement. Pour la détermination de la composition des copolymères, la spectroscopie RMN ^{1}H n'a pas pu être utilisée à cause du chevauchement des larges signaux, situés de 2,4 à 3,3 ppm (attribués aux atomes d'hydrogène de la chaîne des copolymères) et ceux situés de 4,3 à 5,2 ppm (attribués aux atomes d'hydrogène des groupements esters trifluoroéthyle et trichloroéthyle). Les spectres RMN ^{19}F des poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s présentent les signaux caractéristiques des atomes de fluor des groupements trifluoroéthyle du FATRIFE, situés de -73 à –75 ppm (Figure IV.12), lesquels décroissent lorsque la fraction molaire de FATRICE dans le copolymère augmente.

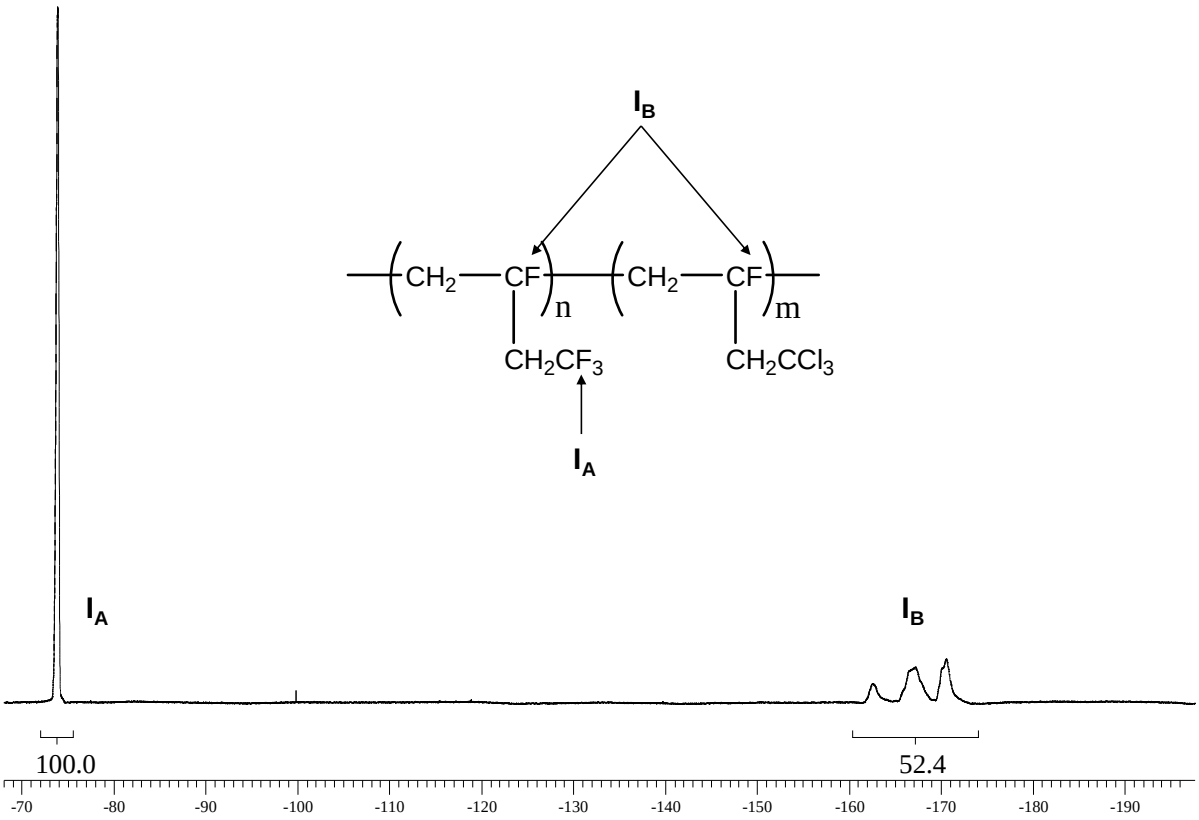


Figure IV.12. Spectre RMN ^{19}F d'un poly(FATRIFE-*co*-FATRICE) de fraction molaire en FATRIFE/FATRICE de 0,64/0,36.

Les multiplets situés entre -160 et -174 ppm ont été attribués aux atomes de fluor du FATRIFE et du FATRICE en position α, au sein des différentes séquences de la chaîne des copolymères comme montré par Majumdar *et al.* [62, 63]. Il est possible de déterminer la composition molaire des copolymères à partir des intégrations des signaux caractéristiques du FATRIFE et du FATRICE (Tableau IV.8) et en utilisant les équations 4 et 5 :

$$F_{FATRIFE} = 1 - \left[\left(I_B - I_A / 3 \right) / I_B \right] \qquad (4)$$

$$F_{FATRICE} = \left(I_B - I_A / 3 \right) / I_B \qquad (5)$$

Les masses molaires des copolymères sont très élevées et l'absence de signaux situés de -185 à -220 ppm, attribués aux groupements de fin de chaînes $CH_2C\mathbf{FH}COOR$ par Hudlicky [77], met en évidence l'absence ou la très faible quantité de transferts au macroradical en

croissance du solvant, des monomères, des polymères, ou de l'amorceur. Cette absence de transfert est confirmée par l'absence de signaux situés entre 5,5 et 7 ppm en spectroscopie RMN ^{1}H.

IV.1.2.b. Propriétés thermiques

La variation de composition des copolymères poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s induit une variation de la Tg (Tableau IV.8) qui augmente de 113 à 127 °C alors que la fraction molaire de FATRICE dans le mélange augmente de 0 à 1. La présence d'atomes de chlore portés par le motif FATRICE entraîne une augmentation de la Tg comme cela a été observé avec les poly(α-chloroacrylate)s comparés aux poly(α-fluoroacrylate)s [6]. Si l'on considère les températures de dégradation, pour chaque copolymère, quelle que soit sa composition, celle-ci se situe aux alentours de 305°C. Les copolymères présentent donc une bonne stabilité thermique.

IV.1.2.c. Indices de réfraction des copolymères

Les indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s mesurés à trois longueurs d'onde différentes, 633, 1320 et 1550 nm sont reportés dans le Tableau IV.9. Ces valeurs varient de 1,3838 à 1,4914 à 633 nm, ce qui constitue une gamme d'indices particulièrement importante.

Tableau IV.9. Indices de réfraction mesurés à 20 °C, à 633, 1320 et 1550 nm, des poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s en fonction de la fraction molaire en FATRIFE et en FATRICE dans les copolymères.

Fraction molaire dans le copolymère		Indice de réfraction		
FATRIFE	FATRICE	633 nm	1320 nm	1550 nm
1	0	1,3838	1,3767	1,3750
0,82	0,18	1,4081	1,4002	1,3979
0,64	0,36	1,4245	1,4171	1,4107
0,49	0,51	1,4420	1,4245	1,4332
0,35	0,65	1,4570	1,4447	1,4463
0,21	0,79	1,4723	1,4623	1,4615
0	1	1,4914	1,4826	1,4812

Les représentations des indices de réfraction des poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s en fonction de la fraction massique de fluor (Figure IV.13) et de chlore (Figure IV.14) montrent une relation linéaire particulièrement intéressante qui permet de déterminer les fractions molaires initiales en fonction de l'indice de réfraction désiré.

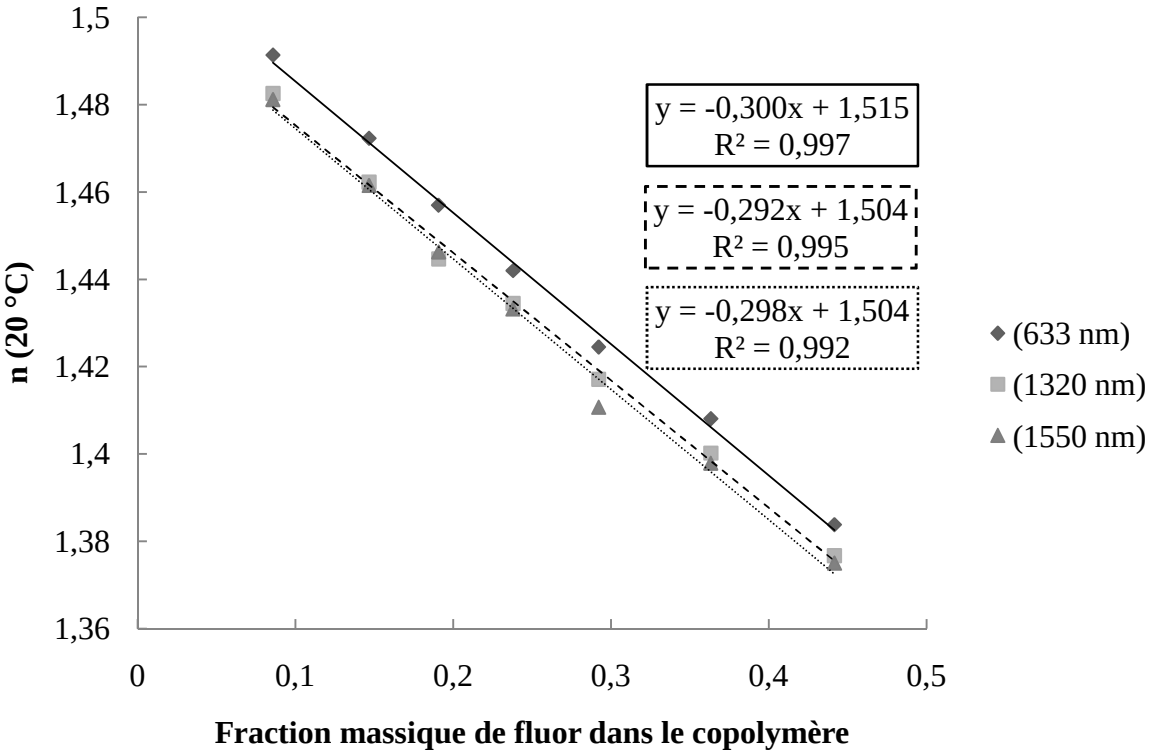


Figure IV.13. Indice de réfraction (n) à 633, 1320 et 1550 nm en fonction de la fraction massique de fluor dans les poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s à 20 °C.

En utilisant les équations des droites issues de la Figure IV.13, une relation entre la composition des copolymères et l'indice de réfraction désiré peut être obtenue à 633 (Equation 6), 1320 (Equation 7) et 1550 nm (Equation 8) :

$$F_{FATRIFE} = \frac{221{,}442.n_{(633\ nm)} - 341{,}184}{49{,}365.n_{(633\ nm)} - 91{,}886} \qquad (6)$$

$$F_{FATRIFE} = \frac{221{,}442.n_{(1320\ nm)} - 338{,}596}{49{,}365.n_{(1320\ nm)} - 90{,}887} \qquad (7)$$

$$F_{FATRIFE} = \frac{221{,}442.n_{(1550\,nm)} - 327{,}387}{49{,}365.n_{(1550\,nm)} - 91{,}229} \qquad (8)$$

où $F_{FATRIFE}$ et n représentent la fraction molaire de FATRIFE dans le copolymère et l'indice de réfraction désiré du copolymère, respectivement. Ainsi, il est possible, en ajustant la quantité exacte de chlore et de fluor (*i.e.*, la fraction molaire exacte de FATRIFE et de FATRICE) dans le copolymère, d'obtenir un indice de réfraction donné.

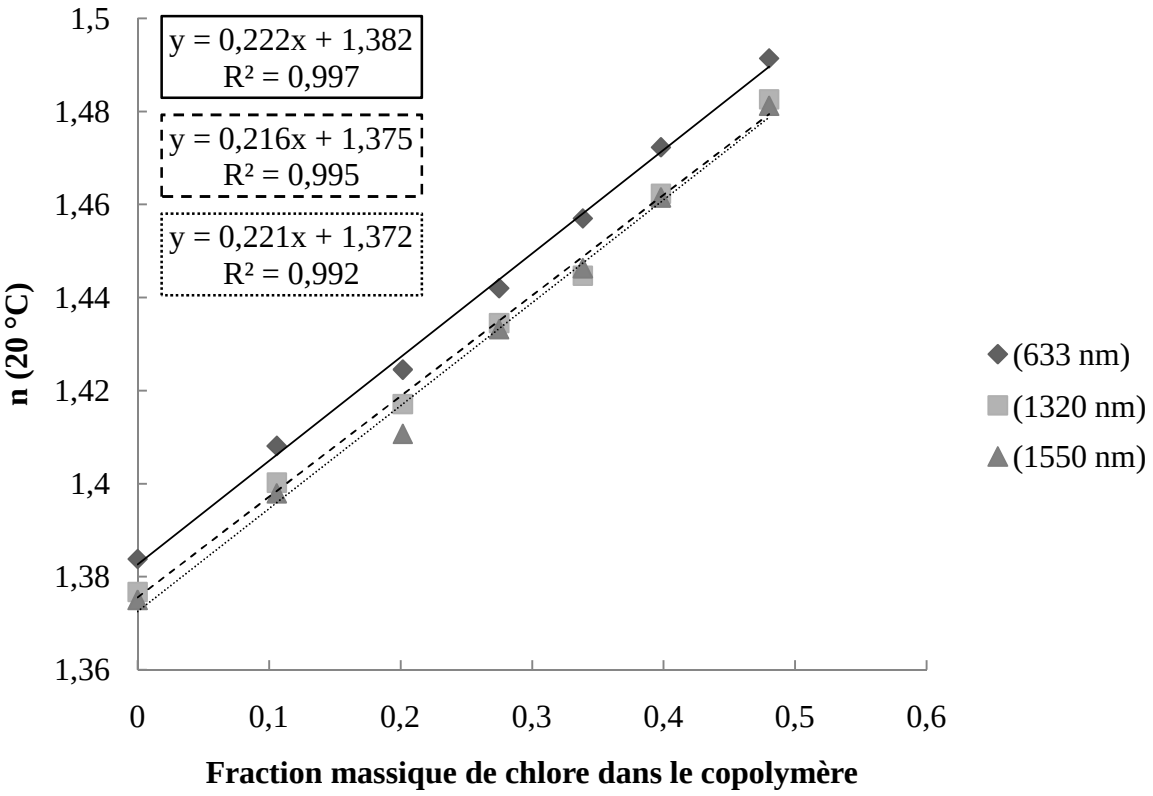


Figure IV.14. Indice de réfraction (n) à 633, 1320 et 1550 nm en fonction de la fraction massique de chlore dans les poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s à 20 °C.

IV.2. Conclusion

Une série de copolymères poly(FATRIFE-*co*-FATRICE) a été synthétisée par polymérisation radicalaire en solution dans l'acétonitrile à 74 °C, en utilisant le TBPP comme amorceur. Les copolymères obtenus avec de bons rendements, présentent des masses molaires

élevées (supérieures à 10^5 $g.mol^{-1}$), de hautes Tg (113 °C < Tg < 127 °C) et une bonne stabilité thermique (> 300°C), compatibles avec l'application visée. Les rapports de réactivité des comonomères déterminés par la méthode de Kelen-Tüdos (modèle terminal) sont : $r_{FATRIFE}$ = 0,56 and $r_{FATRICE}$ = 0,11, à 74 °C. Ces rapports de réactivité montrent que le FATRIFE est le monomère le plus réactif et que ces monomères ont une légère tendance à l'alternance. Les indices de réfraction des films de copolymères ont montré une large variation, allant de 1,375 à 1,4812 à 1550 nm, et peuvent aisément être corrélés avec les fractions molaires ou massiques de chlore dans les copolymères. Ces poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s constituent des matériaux particulièrement intéressants pour des applications comme guide d'onde, car ils peuvent être utilisés à la fois comme matériau de cœur et de gaine, ils possèdent de très bonnes propriétés et ils n'ont que peu d'atomes d'hydrogène responsables des pertes optiques intrinsèques par absorption.

Conclusion

Afin d'obtenir des copolymères présentant de larges gammes d'indices de réfraction ainsi que des Tg élevées, nous avons présenté dans ce chapitre l'étude de la copolymérisation de plusieurs couples de monomères halogénés ainsi que les propriétés des copolymères obtenus.

L'étude de la copolymérisation du méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE) avec le méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (MATRICE) a permis de déterminer les rapports de réactivité de ces deux monomères selon la méthode de Kelen-Tüdos, qui sont : $r_{MATRIFE}$ = 0,70 ± 0,01 et $r_{MATRICE}$ = 1,59 ± 0,01. Leur copolymérisation a conduit à la formation de gels très probablement en raison de la présence de groupements trichloroéthyle qui induisent des réactions de transfert et la détermination des caractéristiques physiques et optiques de ces copolymères n'a pas pu être réalisée. Suite à cela, l'étude de la copolymérisation de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE) avec le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF) a été réalisée. Les rapports de réactivité de ces monomères sont les suivants : r_{EVF} = 0 ± 0,01 et $r_{MAF\text{-}TBE}$ = 0,03 ± 0,01. Ces rapports de réactivité sont typiques de copolymères alternés, ce qui a pu être mis en évidence par l'étude de leurs propriétés physiques. Les compositions des copolymères ont été déterminées par RMN ^{19}F et corrélées à celles déterminées par ATG suite à la dégradation du groupement *tert*-butyle en isobutène. Les masses molaires des poly(EVF-*co*-MAF-TBE)s sont relativement faibles, de l'ordre de 6000 à 7000 g.mol^{-1} et les Tg sont toutes comprises entre 53 et 56 °C. La mesure des indices de réfraction n'a pas pu être réalisée à cause de la non-filmabilité de ces copolymères.

Le MAF-TBE a ensuite été copolymérisé avec α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle. Les rapports de réactivité ont été déterminés et sont $r_{FATRIFE}$ = 1,71 ± 0,01et $r_{MAF\text{-}TBE}$ = 0 ± 0,01 à 74°C. Ces rapports ont confirmé que le MAF-TBE n'homopolymérise pas tandis que le FATRIFE est un monomère très réactif. Des copolymères de fractions molaires en MAF-TBE allant de 0,04 à 0,38 ont été synthétisés. Les masses molaires des copolymères ainsi que les Tg, qui vont de 87 à 108 °C, sont d'autant plus élevées que la fraction molaire en MAF-TBE est faible. Les indices de réfraction de ces copolymères ont été mesurés à 633, 1320 et 1550 nm ; ils augmentent avec la fraction molaire de MAF-TBE dans le copolymère et vont, par exemple, de 1,3875 à 1,3951 à 633 nm. L'étude de la dégradation thermique de ces

copolymères a mis en évidence un phénomène de dégradation, vers 170 °C, particulier pour ce type de polymère. Aussi pour mieux comprendre ce phénomène et afin de s'affranchir de la dégradation des groupements *tert*-butyle des unités MAF-TBE des copolymères qui se produit vers 160 °C, nous avons réalisé la copolymérisation du FATRIFE avec l'acide α-trifluorométhacrylique (MAF-A). Les rapports de réactivité de ce couple de monomères traduisent une plus grande réactivité du MAF-A par rapport au MAF-TBE. Toute une série de copolymères poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) a été synthétisée ; leur Tg augmente de 119 à 133 °C avec les fractions molaires de MAF-A dans les copolymères. L'étude de la dégradation thermique de ces poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s par ATG-SM a mis en évidence deux phénomènes majeurs de dégradation : d'une part, la décarboxylation des unités MAF-A des copolymères et, d'autre part, la formation d'anhydride intramoléculaire entre deux unités MAF-A et FATRIFE des copolymères avec élimination de 2,2,2-trifluoroéthanol.

Enfin, la copolymérisation du FATRIFE avec le FATRICE a été réalisée. Les rapports de réactivité de ces deux monomères $r_{FATRIFE} = 0,56 \pm 0,01$ et $r_{FATRICE} = 0,11 \pm 0,01$ à 74°C ont montré que le FATRIFE est le monomère le plus réactif. Bien que de fortes masses molaires soient obtenues, les copolymères sont parfaitement solubles dans de nombreux solvant usuels. De plus, les Tg des copolymères sont comprises entre 113 et 127 °C et sont compatibles avec les applications visées. Le fait de moduler les taux de fluor et de chlore des copolymères a permis d'obtenir une très large gamme d'indices de réfraction, allant de 1,3838 à 1,4914 à 633 nm. Ces copolymères sont particulièrement adaptés pour servir de matériaux de cœur et de gaine dans les FOP.

Références bibliographiques

1. Wall, L. *Fluoropolymers*; **1972**, Wiley: New-York.
2. Feiring, A. E. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*; **1994**, Plenum Press: New York.
3. John, K.; Stead, G. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, *104*, 5.
4. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and Sons Ltd.: New York.
5. Hougham, G. *Fluoropolymers*; **1999**, Plenum Press: New York.
6. Boutevin, B.; Pietrasanta, Y. *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*; **1988**, EREC: Puteaux.
7. De Marco, C.G.; Mac Quade, A.J.; Kennedy, S.J. *Mod. Text. Mag.*, **1960**, *2*, 50.
8. Boutevin, B.; Bosc, D.; Rousseau, A. *Transparent Polymers for Optical Applications*; **1997**, A.C.S.: Washington D.C.
9. Ito, H. *Functional Polymers for Microlithography: Nonamplified Imaging Systems*; **1997**, A.C.S.: Washington D.C.
10. Ito, H. *Functional Polymers for Microlithography: Chemically Amplified Imaging Systems*; **1997**, A.C.S.: Washington D.C.
11. Nuobo, U.; Kazayudi, S. *J. Appl. Phys.*, **1986**, *25*, 1455.
12. Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*; **1989**, Wiley Interscience: New-York.
13. Gaynor, J.; Schueneman, G.; Schuman, P.; J.P., Harmon *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *50*, 1645.
14. JP 56088411, Toray Industries, Inc. (1981), invs.: *Chem. Abstr.* **1981**, *95*:151428.
15. Shimizu, T.; Tanaka, Y.; Kutsumizu, S.; Yano, S. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 156.
16. Tidwell, P.W.; Mortimer, G.A. *J. Polym. Sci.*, **1964**, *A2*, 645.
17. Mayo, F.R.; Lewis, F.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 1594.
18. Finemann, M.; Ross, S.D. *J. Polym. Sci.*, **1949**, *5*, 259.
19. Kelen, T.; Tüdos, F. *J. Macromol. Sci. A: Chem.*, **1975**, *9*, 1.
20. Kennedy, J.P.; Kelen, T.; Tüdos, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1975**, *13*, 2277.
21. Guyot, B.; Améduri, B.; Boutevin, B; Sideris, A. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1875.
22. WO 9205135, Allied-Signal, Inc. (1992), invs.: Calcaterra, L.; Koljack, M. *Chem. Abstr.* **1992**, *117*:131704.
23. JP 61152773, Asahi Glass Co., Ltd. (1986), invs.: Otoshi, Y.; Ono, Y.; Unoki, M.; Munakata, S. *Chem. Abstr.* **1986**, *106*:6555.
24. WO 2006112234, JSR Corporation (2006), invs.: Yashiro, T.; Doimoto, M.; Miyao, K.; Yamada, Y.; Kawai, T.; Takase, H. *Chem. Abstr.* **2006**, *145*:456424.
25. JP 2008007680, Jsr Ltd. (2008), invs.: Takase, H.; Yashiro, T.; Kato, H.; Yamada, Y. *Chem. Abstr.* **2008**, *148*:146035.
26. JP 02103564, Daikin Industries, Ltd. (1990), invs.: Kubo, M.; Inukai, H.; Kitahara, T. *Chem. Abstr.* **1990**, *113*:201314.
27. Améduri, B. *Well-Architectured Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*; **2004**, Elsevier: Amsterdam.
28. JP 2002318045, Fuji Photo Film Co. (2004), invs.: Sasaki, T. *Chem. Abstr.* **2004**, *141*:417914.
29. EP 1341084, Fuji Photo Film Co., Ltd. (2003), invs.: Sasaki, T.; Mizutani, K.; Kanna, S. *Chem. Abstr.* **2003**, *139*:221608.

30. Shirai, M.; Takashiba, S.; Tsunooka, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, *16*, 545.
31. Vohra, V. R.; Douki, K.; Kwaek, Y. J.; Liu, X. Q.; Ober, K.; Bae, Y. C.; Conley, D.; Miller, D.C. *Proc. SPIE*, **2002**, *84*, 4690.
32. Ober, K.; Douki, K.; Vohra, V. R.; Kwaek, Y. J.; Liu, X. Q.; Conley, D.; Miller, D.C.; Zimmerman, P. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2002**, *15*, 603.
33. Ito, H.; Truong, H.D.; Okazaki, M.; Dipietro, R.A. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, *16*, 523.
34. US 2003186160, IBM Corp. (2003), invs.: Ito, H. *Chem. Abstr.* **2003**, *139*:299200.
35. JP 2002244300, IBM Corp. (2002), invs.: Brock, P. *Chem. Abstr.* **2002**, *137*:208370.
36. US 2002164538, IBM Corp. (2002), invs.: Allen, R.D.; Brock, P.; Ito, H.; Wallraff, G.M. *Chem. Abstr.* **2002**, *137*:360314.
37. Ito, H.; Wallraff, G.M.; Brock, P.; Fender, N.; Truong, H.D.; Breyta, G.; Miller, D.C.; Sherwood, M.H.; Allen, R.D. *Proc. SPIE*, **2001**, *4345*, 273.
38. Przybilla, K.J.; Röschert, H.; Pawlowski, G. *Proc SPIE*, **1992**, *1672*, 500.
39. Narita, T.; Hagiwara, T.; Hamana, H.; Arai, H.; Okajima, Y. *J. Fluor. Chem.*, **1993**, *61*, 239.
40. Narita, T.; Hagiwara, T.; Hamana, H.; Maesaka, S. *Polym. J.*, **1988**, *20*, 519.
41. Narita, T.; Hagiwara, T.; Hamana, H.; Nara, T. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1985**, *6*, 301.
42. Narita, T.; Hagiwara, T.; Hamana, H.; Nara, T. *Polym. J.*, **1988**, *20*, 277.
43. Xu, J.; Chen, B.; Zhang, Q.; Guo, B. *Polymer*, **2004**, *45*, 8651.
44. Ito, H.; Okazaki, M.; Miller, D.C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 1478.
45. Ito, H.; Okazaki, M.; Miller, D.C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 1506.
46. Choi, D.I.; Yeom, E.H.; Park, M.; Kim, J.K.; Kim, B.C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *93*, 2082.
47. JP 03296007, Teijin Ltd. (1991), invs.: Fujita, H.; Nagai, A.; Kuroda, T. *Chem. Abstr.* **1991**, *116*:257432.
48. EP 269223, Toray Industries, Inc. (1988), invs.: Suganuma, H.; Taneichi, S.; Matsunaga, T.; Kobayashi, H. *Chem. Abstr.* **1988**, *109*:171805.
49. JP 6325060, Sumitomo Chemical Co., Ltd. (1988), invs.: Tategami, Y.; Fujita, K.; Furuta, M.; Obe, Y.; Izumi, Y. *Chem. Abstr.* **1988**, *110*:136562.
50. JP 01033506, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (1989), invs.: Yamamoto, T.; Matsumoto, S.; Murata, R. *Chem. Abstr.* **1989**, *111*:175683.
51. JP 01013102, Sanken Kako Co., Ltd.; Sumitomo Electric Industries, Ltd. (1989), invs.: Nagase, T.; Tategami, Y.; Minami, S.; Imamura, H. *Chem. Abstr.* **1989**, *110*:232867.
52. WO 2006070824, Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (2006), invs.: Aoyagi, A.; Tsukamoto, Y.; Iwasaka, K.; Sakashita, K. *Chem. Abstr.* **2006**, *145*:125554.
53. Belardini, A.; Michelotti, F.; Rousseau, A.; Ratsimihety, A. *Ferroelectrics*, **2007**, *352*, 35.
54. Ito, H.; Miller, D.C.; Wilson, C.G. *Macromolecules*, **1982**, *15*, 915.
55. Ito, H.; Giese, B.; Engelbrecht, R. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2204.
56. Iwatsuki, S.; Kondo, A.; Harashina, H. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2473.
57. Watanabe, T.; Momose, T.; Ishogaki, I.; Tabata, Y.; Okamoto, J. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1981**, *19*, 599.
58. Weise, J. K. *Polym. Prepr.*, **1971**, *12*, 512.
59. Souzy, R.; Améduri, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 476.
60. Shirai, M.; Takashiba, S.; Tsunooka, M. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2003**, *16*, 545.

61. Ito, H.; Trinque, B. C.; Kasai, P.; Willson, C. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *46*, 1559.
62. Majumdar, R.N.; Lin, M.; Harwood, H.J. *Polym. J.*, **1984**, *16*, 1984.
63. Majumdar, R.N.; Harwood, H.S. *Polym. Bull.*, **1981**, *4*, 391.
64. Ito, H.; Truong, H.D.; Okazaki, M.; Dipietro, R.A. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **2003**, *16*, 523.
65. Ito, H.; Padias, A. B.; Hall, H. K. Jr. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1989**, *27*, 2871.
66. Chuvatkin, N. N.; Panteleeva, I. Y. *Modern Fluoropolymers*; **1997**, John Wiley and sons Ltd.: New-York, p 191.
67. JP O8106018, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (1996), invs.: Nakamura, K.; Okumura, A.; Uozu, Y. *Chem. Abstr.* **1996**, *125*:99610.
68. WO 9818836, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (1998), invs.: Yanagase, A.; Tone, S.; Tokimitsu, T. *Chem. Abstr.* **1998**, *129*:16876.
69. JP 10300950, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (1998), invs.: Yanagase, A.; Tone, S.; Tokimitsu, A. *Chem. Abstr.* **1998**, *130*:53465.
70. JP 2000009946, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (2000), invs.: Uozu, Y.; Okumura, A. *Chem. Abstr.* **2000**, *132*:85748.
71. JP 2002055243, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (2002), invs.: Okumura, A.; Kitayama, T.; Ito, H.; Nakamura, K. *Chem. Abstr.* **2002**, *136*:191484.
72. JP 2003287629, Toray Industries, Inc. (2003), invs.: Kunieda, H.; Kobayashi, H. *Chem. Abstr.* **2003**, *139*:293124.
73. JP 2005255956, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (2005), invs.: Aoyagi, A.; Sakashita, K.; Tsukamoto, Y. *Chem. Abstr.* **2005**, *143*:335910.
74. JP 2007058047, Mitshubishi Rayon Co., Ltd.; Nippon Shokubai Co., Ltd. (2007), invs.: Aoyagi, A.; Tsukamoto, Y.; Fujie, Y.; Uedaa, K.; Yamaguchi, H. *Chem. Abstr.* **2007**, *146*:283636.
75. Boutevin, B.; Rousseau, A.; Bosc, D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1992**, *30*, 1279.
76. FR 2623510, Ecole Nationale Supérieure de Chimie; Etat Français; Centre d'Etudes des Télécommunications (1989), invs.: Bosc, D.; Boutevin, B; Pietrasanta, Y.; Rousseau, A. *Chem. Abstr.* **1989**, *112*:88331.
77. Hudlicky, M. *J. Fluor. Chem.*, **1988**, *40*, 99.

Chapitre V

Test procédé d'un guide d'onde en poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle)

Introduction

La recherche de nouveaux polymères pour des applications optiques nécessite de synthétiser des matériaux possédant toutes les caractéristiques requises tant au niveau de la transparence que de la stabilité thermique. De plus, de tels polymères doivent également répondre au cahier des charges en termes de pertes optiques et de mise en œuvre pour la réalisation d'un guide d'onde. Cette dernière est constituée de nombreuses étapes (Figure V.1). En premier lieu, s'effectue le dépôt des différentes couches sur un substrat de type silice, la couche du polymère de gaine optique, la couche de polymère de cœur qui sert de partie guidante, une couche protectrice non organique (silice) et enfin une couche de résine photosensible. Puis la couche de résine photosensible est insolée à travers un masque, permettant aux motifs du masque d'être reproduits dans la résine. La résine insolée est ensuite enlevée à l'aide d'un solvant (gravure humide), c'est l'étape de développement. La partie non insolée de la résine sert de masque pour la gravure par voie sèche (gravure ionique réactive (RIE)) de la couche de protection et de la couche de cœur, puis la résine restante sur les guides est insolée sous UV pour être retirée. Enfin, la couche de protection restante sur les guides est gravée. Au final, un motif en relief est obtenu, le guide optique, sur lequel est déposée une dernière couche de confinement [1].

Dans le chapitre IV, nous avons vu que le poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle) (poly(FATRICE)) possède les propriétés requises pour être utilisé dans les systèmes optiques. Ce polymère est accessible à l'échelle d'une cinquantaine de grammes, très soluble et possède potentiellement une faible absorption optique. C'est pourquoi des essais de pertes optiques ainsi que de mise en œuvre ont été réalisés sur ce polymère, afin de déterminer s'il est utilisable comme matériau de guide d'onde, cœur ou gaine. Ces essais ont été effectués au Centre Commun Lannionnais d'Optique sur un poly(FATRICE) de masse molaire élevée (> 10^5 g.mol^{-1}), possédant une Tg déterminée par DSC de 127 °C et des indices de réfraction de 1,4914, 1,4826 et 1,4812 à 633, 1320 et 1550 nm, respectivement.

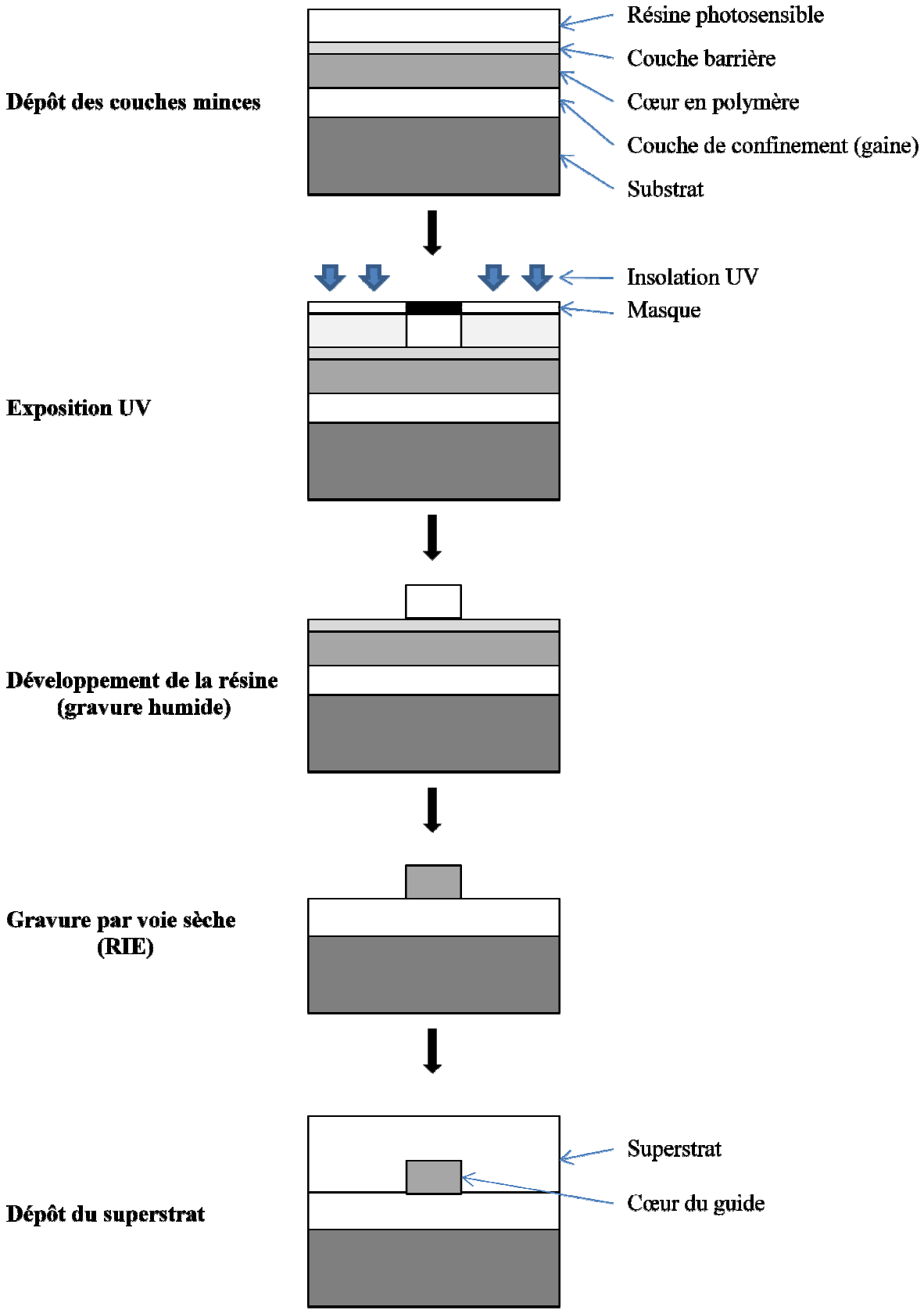


Figure V.1. Les différentes étapes du procédé classique de fabrication d'un guide en polymère vu de coupe.

I. Analyses thermiques

Il est essentiel qu'un polymère utilisé en tant que matériau de cœur ou de gaine de guide ne soit pas dégradé lors des étapes de recuit, qui servent à éliminer totalement les solvants. Ainsi, en plus d'une analyse ATG dynamique « classique », une analyse isotherme à 200 °C a été effectuée et la Tg du poly(FATRICE) a été déterminée à l'aide d'une analyse thermo-mécanique.

I.1. Analyse thermogravimétrique

I.1.1. Analyse dynamique

L'ATG du poly(FATRICE) (rampe à 10 °C.min^{-1} de 25 à 600 °C) a permis de déterminer (cf Chapitre IV) un début de perte de masse visible vers 270 °C et une température de dégradation à 5% de perte de masse aux alentours de 305 °C, ce qui constitue une bonne stabilité thermique, compatible avec l'application visée.

I.1.2. Analyse isotherme

L'analyse isotherme du poly(FATRICE) a été réalisée à 200 °C pendant une heure. Celle-ci a mis en évidence une perte de masse de l'ordre de 2 %. Ce phénomène peut être dû à une légère dégradation du polymère, mais est plus vraisemblablement lié à un stockage en conditions non contrôlées induisant une rétention d'eau importante. D'autres explications sont possibles mais moins vraisemblables comme la présence de résidus de synthèse, monomères, polymères de faible masse et/ou solvant.

I.2. Analyse thermo-mécanique

La Tg du poly(FATRICE) a été déterminée dans le chapitre IV par DSC. Cependant une mesure de Tα par analyse thermo-mécanique a été effectuée. Les résultats ont montré une Tα de l'ordre de 110 °C, inférieure à la Tg déterminée par DSC, mais néanmoins suffisante pour l'application visée. Cette température, déterminée par analyse thermo-mécanique,

s'apparente à la température de ramollissement du matériau, ce qui peut expliquer cette légère différence.

II. Pertes optiques

II.1. Préparation des pastilles

Le poly(FATRICE) a été utilisé sous forme de poudre, compressé à chaud à l'aide d'une pastilleuse (pour échantillons infrarouge), afin d'obtenir des pastilles d'épaisseur comprises entre 2 et 9 mm. Les pastilles ont été préparées par compression à 180 et 200 °C pendant 1h. Puis, celles-ci ont été polies afin d'améliorer leur rugosité de surface. Suite à cela, des mesures de pertes optiques et de transmission dans le proche infra-rouge ont été effectuées.

II.2. Mesures optiques

La Figure V.2 présente le spectre d'absorption en transmission, sur la plage de 800 à 2000 nm, d'une pastille d'épaisseur 2 mm de poly(FATRICE). Le spectre de transmission montre une bonne transparence dans l'infrarouge à 1300 et 1550 nm. Des mesures de pertes linéiques ont ensuite été effectuées à ces deux longueurs d'onde (Figure V.3).

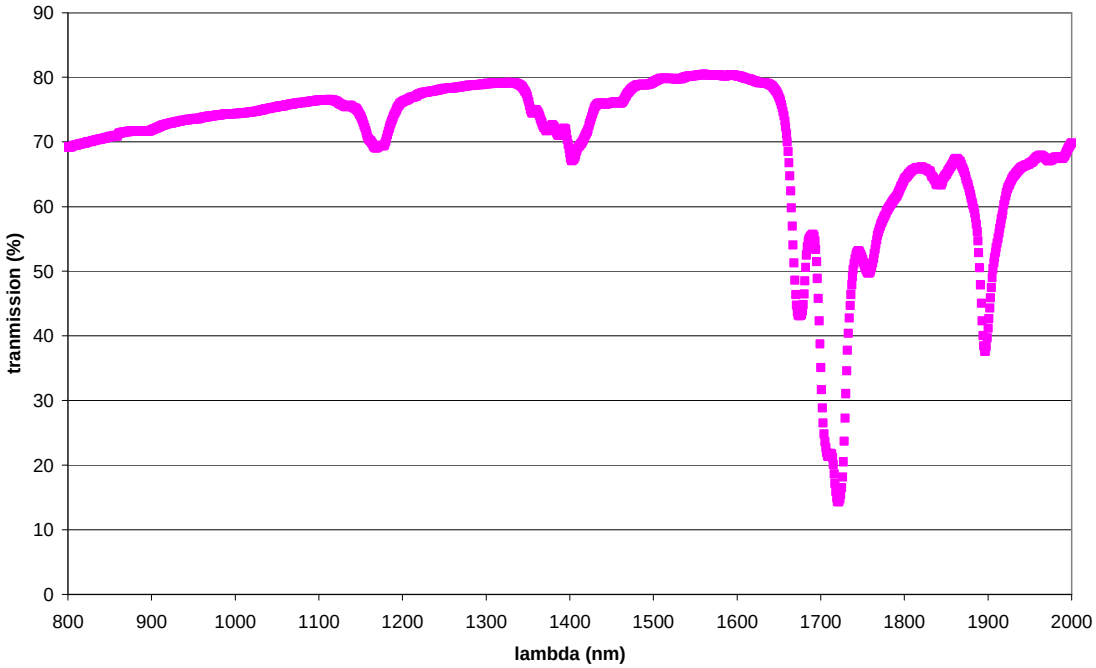


Figure V.2. Spectre en transmission d'une pastille de poly(FATRICE).

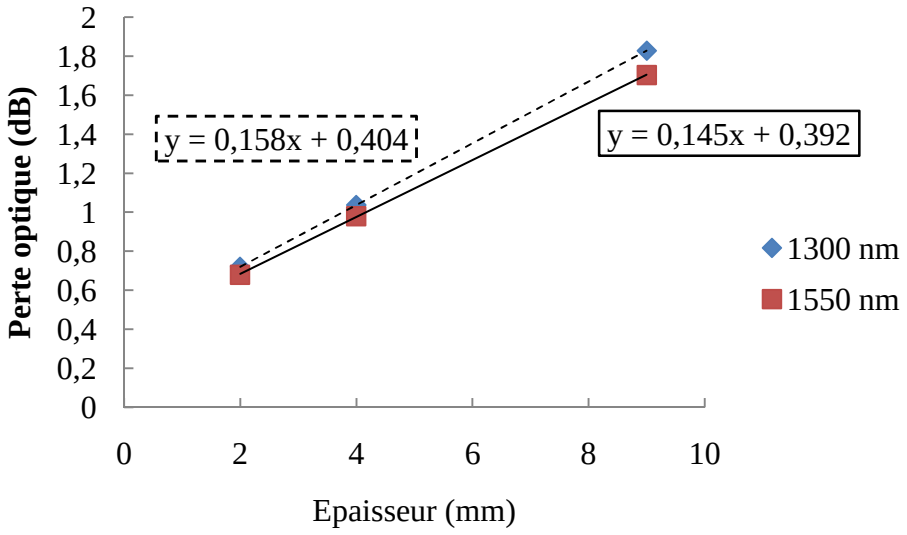


Figure V.3. Pertes optiques mesurées à 1300 et 1550 nm sur pastille de poly(FATRICE).

Les valeurs de pertes correspondent aux pentes des deux courbes. Ainsi des valeurs de 1,58 $dB.cm^{-1}$ à 1300 nm et de 1,46 $dB.cm^{-1}$ à 1500 nm ont été déterminées. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celle du PMMA mesurée dans les mêmes conditions (pertes

optiques PMMA : 1,1 $dB.cm^{-1}$ à 1550 nm), et semblent être plutôt liées à la qualité des pastilles obtenues qui sont légèrement opaques. En effet, en raison du faible nombre de liaisons carbone-hydrogène de ce polymère comparativement au PMMA, des valeurs de pertes bien inférieures sont attendues. Ces valeurs de pertes optiques nécessitent de travailler en atmosphère contrôlé. Le poly(FATRICE) a néanmoins été testé pour déterminer sa viabilité en tant que matériau de cœur ou de gaine du point de vue de la mise en œuvre.

III. Test procédé

Le test procédé a consisté à réaliser la gravure plasma du poly(FATRICE). Afin de réaliser ce test, les étapes suivantes ont été effectuées :

- Dissolution du polymère dans du 1,1,1-trichloroéthane à une concentration de 0,2 $g.mL^{-1}$. Ce solvant peu volatil permet le dépôt d'une couche homogène de polymère.
- Filtration de la solution à l'aide d'un filtre de taille de pores 0,2 μm. Cette filtration permet d'éliminer les agrégats.
- Dépôt par *spin-coating* (épaisseur de 2 à 2,5 μm).
- Dépôt d'une couche de protection de 16 nm de silice.
- Dépôt de la résine photosensible.
- Photolithographie.
- Gravure plasma de la couche de protection de silice et du polymère.

2 types de masque ont été utilisés lors de l'étape d'exposition UV. Toutes ces étapes se sont déroulées sans aucun problème à l'exception de l'étape de gravure plasma. En effet, sur les photos prises au microscope (Figure V.4), on note l'apparition d'un effet d'altération rédhibitoire de la résine photosensible, effet « peau d'orange », sur sa surface.

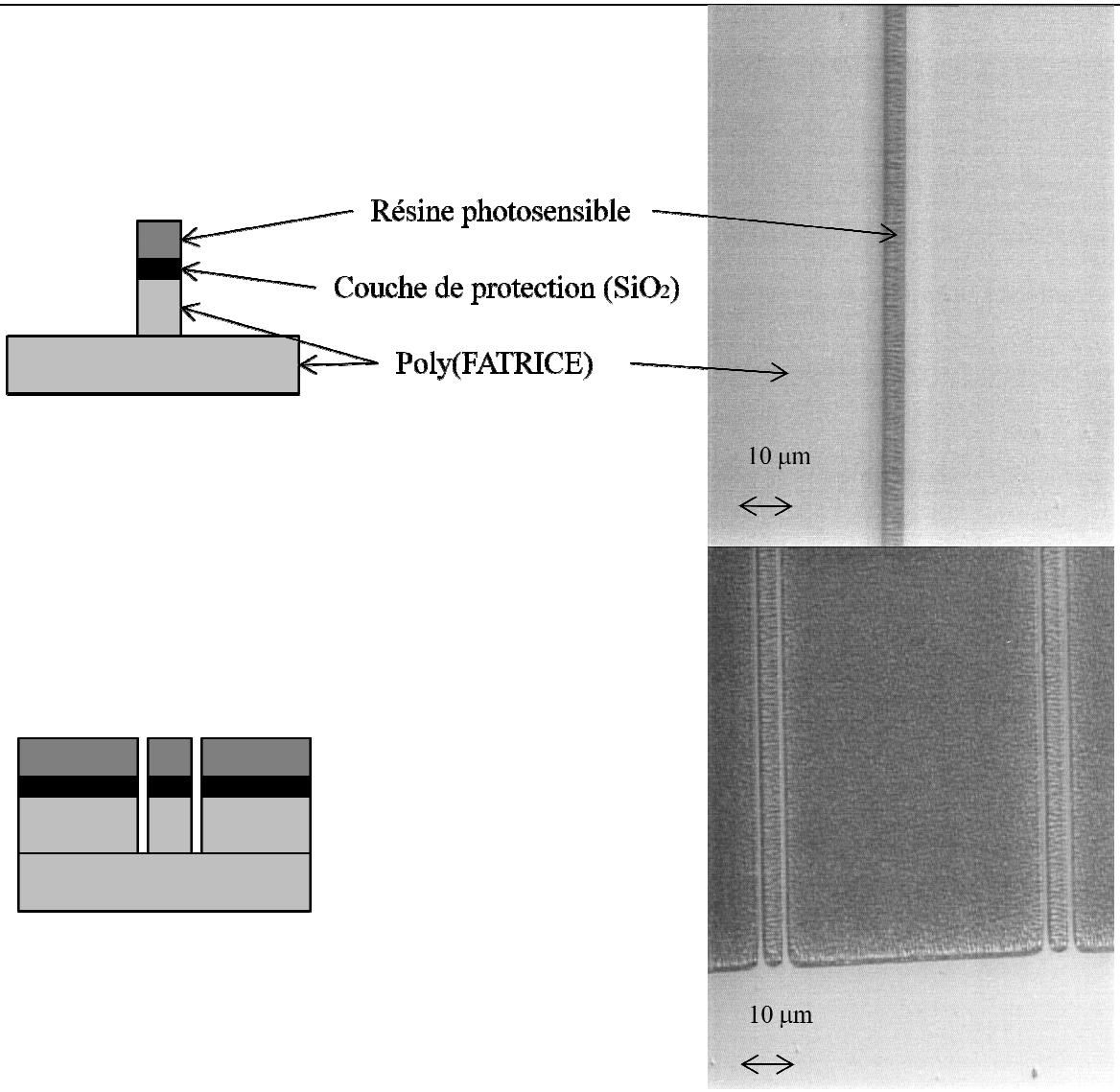


Figure V.4. Vue de profil et photos de motifs poly(FATRICE) après gravure plasma.

Une des origines possible de cet effet est une élévation de température importante du polymère sous plasma. S'affranchir de ce phénomène nécessite de modifier différents paramètres lors de la gravure plasma (pression, puissance, température, polarisation) afin de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure, le processus chimique (pression et températures élevées) ou le bombardement mécanique (tension de polarisation importante et basse pression).

IV. Conclusion

Les tests thermomécaniques effectués sur le poly(FATRICE) ont montré une bonne tenue en température du polymère et une Tg appropriées pour être utilisé comme matériau dans un test procédé. Le poly(FATRICE) possède une bonne transparence dans l'infrarouge, mais les mesures de pertes optiques se sont révélées décevantes par rapport aux valeurs attendues, ces valeurs étant plus élevées que celles du PMMA. La qualité des pastilles utilisées semble être responsable de ces résultats. Aussi, des mesures de pertes optiques en solution sont envisagées pour pallier cet inconvénient. Le poly(FATRICE) présente les propriétés adaptées pour son utilisation en tant que matériau de guide d'onde. En effet, le test procédé de ce polymère s'est montré correct avec de nombreuses étapes critiques validées. Néanmoins, il reste à déterminer d'où provient la perte de masse de 2 % lors de l'isotherme d'une heure à 200 °C. Enfin, l'adaptation du procédé, pour passer l'étape de gravure plasma, doit être réalisée (mise au point, guide en creux) afin de pouvoir utiliser le poly(FATRICE) comme matériau de guide d'onde.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été la synthèse de nouveaux polymères halogénés pour des applications en tant que matériaux de cœur ou de gaine de guide d'onde possédant une haute Tg, des indices de réfraction adaptés, une grande solubilité et une faible absorption optique. Afin de réduire cette absorption, nous nous sommes intéressés à minimiser le nombre de liaisons carbone-hydrogène en substituant les atomes d'hydrogène par des atomes d'halogène, chlore et fluor, aussi bien au niveau de la chaîne principale des polymères que des chaînes latérales.

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse et à l'étude de la réactivité en polymérisation radicalaire de monomères originaux de type α,β-difluoroacrylates en raison du potentiel de tels polymères pour des applications optiques. La synthèse de tels monomères s'est révélée d'une grande difficulté et deux voies d'estérification ont été étudiées, avant ou après l'étape de déchloration conduisant à une double liaison, lors de la synthèse d'esters α,β-difluoroacryliques. L'acide α,β-difluoroacrylique a, quant-à-lui, été synthétisé, et l'étude de son homopolymérisation radicalaire en présence d'amorceurs de type peroxyde (peroxyde de *tert*-butyle et 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle) et azoïque (AIBN) ne conduit tout au mieux qu'à la synthèse d'oligomères. L'aptitude à copolymériser de l'acide α,β-difluoroacrylique a été étudiée afin de comprendre la réactivité de ce monomère et les propriétés que l'on peut attendre du polymère résultant. Deux comonomères fluorés ont été choisis, l'α-fluoroacrylate de trichloroéthyle (FATRICE) qui est un monomère possédant peu d'atomes d'hydrogène et dont l'homopolymère présente toutes les propriétés requises pour être utilisé comme matériau de fibre optique et l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE), monomère accepteur d'électrons possédant lui aussi de nombreux atomes de fluor. La copolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique avec le FATRICE conduit à un homopolymère poly(FATRICE) du fait de la haute réactivité du FATRICE en polymérisation radicalaire. La copolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique avec le MAF-TBE a permis la synthèse d'oligomères, mais ceux-ci se sont révélés de trop faible masse molaire pour être étudiés. Il est envisagé d'étudier la copolymérisation de l'acide α,β-difluoroacrylique avec le fluorure de vinylidène afin de déterminer l'aptitude à copolymériser de ce monomère.

Après avoir réalisé l'étude de la synthèse et de la polymérisation d'α,β-difluoroacrylates, nous nous sommes orientés vers la synthèse de polymères α-fluoroacryliques à haut indice de réfraction. Un nouveau monomère, l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle (FAHCIP) a été synthétisé. Nous avons ensuite déterminé pour ce

monomère ses valeurs de k_p^2/k_t par l'étude des cinétiques de polymérisation en solution dans le toluène entre 60 et 80 °C. Les valeurs obtenues se sont révélées très faibles ($6{,}24.10^{-6}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à 60 °C et $3{,}44.10^{-5}$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à 80 °C), liées au groupement hexachloroisopropyle qui induit un transfert important du macroradical en croissance lors de la polymérisation comme le suggèrent les faibles masses molaires des homopolymères. Nous avons ensuite montré que le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle est un meilleur amorceur que l'AIBN pour la polymérisation du FAHCIP comme il est rapporté dans la littérature concernant des monomères fluorés, sans toutefois obtenir d'importantes masses molaires et la structure fine du poly(FAHCIP) a été déterminée. Le poly(FAHCIP) s'est révélé soluble dans les solvants usuels et possède, malgré de faibles masses molaires, une température de transition vitreuse très élevée pour un polyacrylate (Tg = 191 °C). L'indice de réfraction de cet homopolymère a été déterminé (n = 1,5221 à 633 nm). Il s'agit de la valeur la plus élevée de tous les poly(α-fluoroacrylate)s rapportés jusqu'ici dans la littérature. Afin d'obtenir une large gamme d'indices de réfraction, le FAHCIP a été copolymérisé avec le FATRICE et cette série de copolymères présente des indices de réfraction calculés ainsi que des Tg intéressants (comprises entre 127 et 191 °C) pour être utilisée en tant que matériaux de guide d'onde.

La recherche de nouveaux copolymères halogénés à faible indice de réfraction a fait l'objet de la partie suivante. Ainsi, afin de réaliser des polymères à faible coût et possédant une large gamme d'indices de réfraction, l'étude de la copolymérisation du méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE) et du méthacrylate de trichloroéthyle (MATRICE) a été effectuée. Les rapports de réactivité lors de leur copolymérisation radicalaire en solution ont été déterminés par le modèle terminal de Kelen-Tüdos qui montre que le MATRIFE s'incorpore plus rapidement que le MATRICE dans le copolymère. Cependant aucun copolymère poly(MATRIFE-*co*-MATRICE) n'est soluble dans les solvants usuels, caractéristique rédhibitoire à leur utilisation. C'est pourquoi nous avons réalisé la copolymérisation d'autres couples de monomères. La copolymérisation radicalaire en solution de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE) avec le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF), monomère donneur d'électrons et possédant de nombreux atomes de fluor, a été réalisée dans le toluène. L'étude de leurs rapports de réactivité a mis en évidence la synthèse de copolymères alternés. La structure des copolymères a été déterminée et l'étude de la dégradation thermique de ces polymères a permis de valider cette détermination. La Tg de ces copolymères n'est toutefois pas suffisante. Cette Tg faible a été attribuée à la longue chaîne latérale de l'EVF, jouant un rôle

de plastifiant pour les copolymères. Aussi dans l'étude suivante avons-nous polymérisé par voie radicalaire le MAF-TBE avec l'α-fluoroacrylate de trifluoroéthyle (FATRIFE), afin de conserver un grand nombre d'atomes de fluor, tout en augmentant la Tg potentielle des copolymères. Les rapports de réactivité de ces monomères ont montré une bien plus grande réactivité du FATRIFE. Les copolymères obtenus présentent des Tg et des masses molaires qui diminuent avec l'augmentation de la fraction molaire de MAF-TBE dans les copolymères. Les indices de réfraction des copolymères se sont révélés être d'une large gamme et l'étude de la dégradation thermique de ces polymères a révélé des phénomènes de réarrangement thermique originaux mis en évidence par des pertes de masses des copolymères. Afin de mieux comprendre ces réarrangements, la copolymérisation radicalaire en solution du FATRIFE avec l'acide α-trifluorométhacrylique (MAF-A) a été effectuée. Les rapports de réactivité de ces monomères par les modèles terminaux de Kelen-Tüdos et Finemann-Ross n'ont pas conduit à une détermination satisfaisante. L'utilisation d'un modèle pénultième est donc envisagée. Les Tg de ces copolymères sont supérieures à celles des poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE), ce qui confirme l'effet plastifiant du groupement *tert*-butyle du MAF-TBE. L'étude de la dégradation thermique des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A) a permis de s'affranchir du départ d'isobutène relatif au groupement *tert*-butyle du MAF-TBE et a révélé deux phénomènes de réaction thermique. Le premier phénomène, de moindre importance, est la décarboxylation des unités MAF-A des copolymères. Le deuxième phénomène mis en évidence est la formation d'anhydride intramoléculaire par départ de trifluoroéthanol des poly(FATRIFE-*co*-MAF-A). Enfin, nous avons étudié la copolymérisation radicalaire en solution du FATRIFE avec le FATRICE. La détermination des rapports de réactivité a montré une plus grande réactivité du FATRIFE par rapport à son homologue chloré. Les polymères obtenus possèdent des masses molaires élevées ainsi que des Tg comprises entre 113 et 127 °C. Les indices de réfraction de ces copolymères présentent une large gamme, ce qui autorise leur utilisation en tant que gaine et cœur de système optique tout en s'affranchissant des problèmes de compatibilité à l'interface cœur/gaine. Les indices ont été corrélés avec la fraction massique de fluor et de chlore dans les copolymères. L'obtention d'un indice de réfraction précis en fonction des fractions molaires initiales en monomère s'est ainsi avérée possible.

La dernière partie de ce travail a été consacrée aux tests procédés du poly(FATRICE) pour la réalisation d'un guide d'onde. Ces tests ont montré que ce polymère présente de bonnes propriétés en termes de solubilité, de transparence et de mise en œuvre ; il possède

toutes les caractéristiques pour être utilisé comme matériau de guide d'onde. Cependant, la dégradation de la surface de la résine photosensible après l'étape de gravure plasma nécessite l'adaptation du procédé pour autoriser son utilisation.

En définitive, ce travail ouvre la voie à la synthèse de nouveaux polymères transparents originaux, destinés à des applications optiques. Nous avons montré qu'il était possible de disposer d'une gamme assez complète de polymères fluorés possédant les propriétés requises en termes d'indice de réfraction et de transition vitreuse. Il serait intéressant d'évaluer les pertes optiques de tels polymères afin de pouvoir déterminer quelles familles de polymères sont les moins absorbants. La réalisation de tests procédés plus poussés autorisera l'utilisation de tels matériaux pour la réalisation de guide d'onde.

Partie expérimentale

Produits utilisés

Solvants

Les solvants organiques ont été distillés sur sodium/benzophénone pour le THF ou sur hydrure de calcium pour les solvants chlorés. L'acétate d'éthyle, le cyclohexane, l'éther diéthylique, le méthanol, l'éthanol, le dichlorométhane et l'eau sont purifiés par distillation tandis que le toluène (Acros, 99 %), l'acétonitrile (Acros, grade HPLC), et les solvants deutériés (Euro-top, > 99 %) utilisés en RMN ou pour la détermination des rapports de réactivité sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable.

Monomères et amorceurs

Tous les monomères ont été stabilisés par un inhibiteur de polymérisation radicalaire. Ils ont été purifiés par distillation sous pression réduite avant toute réaction de polymérisation. Le chlorure d'acide α-fluoroacrylique a été fourni par la société russe Scientific Industrial Association P&M. Le chlorure d'acide méthacrylique et le méthacrylate de trifluoroéthyle ont été fournis par Aldrich. L'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle et l'acide α-trifluorométhacrylique ont été offerts par la société japonaise Tosoh F-Tech et le 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane par la société japonaise UNIMATEC. L'AIBN (Acros) a été purifié par recristallisation dans le méthanol. Le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle (Akzo), le peroxyde de *tert*-butyle (Aldrich) ainsi que le 2,5-bis(peroxyde de *tert*-butyle)-2,5-diméthylhexane (Aldrich) ont été utilisés tels quels.

Autres produits

Tous les autres produits utilisés sont commerciaux et n'ont pas été purifiés préalablement.

Méthodes d'analyses

Chromatographie sur colonne

Les purifications par chromatographie sur colonne ont été effectuées sur gel de silice Kiesegel 60 (Acros). La révélation a été effectuée à l'aide d'une lampe UV.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les différents spectres RMN 1H, ^{13}C et ^{19}F ont été réalisés à température ambiante sur un appareil Bruker DPX200 ou Avance 400, en utilisant le chloroforme deutérié, l'acétone-d_6, le toluène-d_8 ou l'acétonitrile-d_3 comme solvants (référence interne le tétraméthylsilane (TMS) pour les RMN ^{1}H et ^{13}C et $CFCl_3$ pour la RMN ^{19}F). Les abréviations s, d, t, q et m signifient

respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) et les constantes de couplage sont données en hertz (Hz).

Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet Avatar 370 DTGS en mode transmission. Les absorptions reportées sont exprimées en nombre d'ondes (cm^{-1}).

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de micro-analyse ICSN-CNRS de Gif-sur-Yvette (C, H, N) et de Vernaison (F, Cl).

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires et les indices de polymolécularité ont été déterminés au moyen d'une SEC équipée d'un injecteur automatique SpectraSYSTEM AS 1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel 5 µm Guard, 50×7,5 mm) suivie de deux colonnes (Polymer laboratories, PL gel 5 µm MIXED-D 2×300×7,5 mm) et d'un détecteur RI (SpectraSYSTEM RI-150). Le THF a été utilisé comme éluant avec un débit de 1 $mL.min^{-1}$ à 35 °C. Des échantillons standards de polystyrène de masses molaires au pic s'étendant de 580 à $4,83.10^5$ $g.mol^{-1}$ ont été utilisés pour l'étalonnage.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses par DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil TA instruments Q100 sous azote. Les échantillons ont été stabilisés à 20 °C, puis un premier cycle de chauffage a été réalisé jusqu'à 150 °C avec une vitesse de chauffage de 20 $°C.min^{-1}$. Les échantillons ont ensuite été refroidi jusqu'à 20 °C et la détermination des Tg a été effectuée lors d'une deuxième montée en température jusqu'à 200 °C à une vitesse de chauffage de 10 $°C.min^{-1}$.

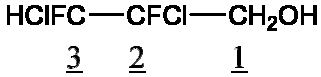
Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses par ATG ont été réalisées à l'aide d'un appareil TA instruments Q500 sous atmosphère inerte d'azote. Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 10 $°C.min^{-1}$. Les Td des polymères ont été déterminées à 5 % de perte en masse.

Synthèse des monomères

Synthèse du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol

Dans un autoclave de 2L muni d'un agitateur mécanique, sont introduits 975 g (30,4 moles) de méthanol et 21,8 g (0,075 mole) de 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-diméthylhexane. L'autoclave a ensuite été fermé, purgé sous une pression de 20 bars d'azote, puis 97 g (0,726 mole) de 1,2-dichloro-1,2-difluoroéthylène a été ajouté par une vanne d'entrée. Le mélange a été chauffé à 134 °C sous agitation pendant 10 heures. L'autoclave a ensuite été refroidi jusqu'à température ambiante, puis placé dans un bain de glace. Le produit a ensuite été distillé à 63-69 °C sous 20 mmHg pour donner deux couples d'énantiomères non séparés du 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 78 %.



1er couple d'énantiomères :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 3,50 (s, -O**H**, 1H) ; 4,12 (m, **H**-1, 2H) ; 6,41 (dd, $^{2}J_{H(F-3)}$ = 49,2 Hz, $^{3}J_{H(F-2)}$ = 7,2 Hz, **H**-3, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 65,12 (d, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 24,4 Hz, **C**-1) ou 65,20 (d, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 24,4 Hz, **C**-1) ; 97,86 (dd, $^{1}J_{C(F-3)}$ = 248,7 Hz, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 34,3 Hz, **C**-3) ou 98,29 (dd, $^{1}J_{C(F-3)}$ = 251,7 Hz, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 31,02 Hz, **C**-3) ; 110,00 (dd, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 250,9 Hz, $^{2}J_{C(F-3)}$ = 25,9 Hz, **C**-2) ou 110,70 (dd, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 251,9 Hz, $^{2}J_{C(F-3)}$ = 22,4 Hz, **C**-2).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -130,5 (ddt, $^{3}J_{F(F-3)}$ = 19,5 Hz, $^{3}J_{F(H-1)}$ = 15,5 Hz, $^{3}J_{F(H-3)}$ = 7,0 Hz, **F**-2) ; -153,2 (ddm, $^{2}J_{F(H-3)}$ = 49,2 Hz, $^{3}J_{F(F-2)}$ = 19,5 Hz, **F**-3).

2ème couple d'énantiomères :

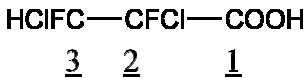
RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 3,50 (s, -O**H**, 1H) ; 4,12 (m, **H**-1, 2H) ; 6,48 (dd, $^{2}J_{H(F-3)}$ = 48,2 Hz, $^{3}J_{H(F-2)}$ = 4,0 Hz, **H**-3, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 65,20 (dd, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 24,4 Hz, $^{3}J_{C(F-2)}$ = 2,4 Hz, **C**-1) ou 65,12 (d, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 24,4 Hz, **C**-1) ; 98,29 (dd, $^{1}J_{C(F-3)}$ = 251,7 Hz, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 31,02 Hz, **C**-3) ou 97,86 (dd, $^{1}J_{C(F-3)}$ = 248,7 Hz, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 34,3 Hz, **C**-3) ; 110,70 (dd, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 251,9 Hz, $^{2}J_{C(F-3)}$ = 22,4 Hz, **C**-2) ou 110,00 (dd, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 250,9 Hz, $^{2}J_{C(F-3)}$ = 25,9 Hz, **C**-2).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -130,9 (dddd, $^3J_{F(H'-1)}$ = 19,6 Hz, $^3J_{F(F-2)}$ = 19,6 Hz, $^3J_{F(H''-1)}$ = 13,5 Hz, $^3J_{F(H-3)}$ = 4,1 Hz, **F**-2) ; -148,7 (dd, $^2J_{F(H-3)}$ = 48,2 Hz, $^3J_{F(F-2)}$ = 19,6 Hz, **F**-3).

Synthèse de l'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque

Dans un ballon tricol de 250 mL, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome isobare, d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre, est introduit 49,86 g (0,302 mole) de 2,3-dichloro-2,3-difluoropropan-1-ol. 101,09 g de HNO_3 fumant (70 %) est versé goutte à goutte sous agitation à 50 °C à l'aide de l'ampoule à brome. A la fin de l'addition, on a chauffé le mélange à 100 °C pendant 24 h, puis on a refroidi le mélange obtenu qui présente une couleur verte jusqu'à température ambiante, et on a ajouté 10 mL d'eau saturée en NaCl. Le produit de la réaction a ensuite été extrait avec 3×10 mL de dichlorométhane. Les phases chlorées ont été réunies et filtrées sur silice, le dichlorométhane a été évaporé et 35,1 g (0,196 mole) d'acide 2,3-dichloro-2,3-difluoropropanoïque ont été récupérés sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 65 %. Le composé récupéré est constitué de deux couples d'énantiomères.



RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 6,82 (dd, $^2J_{H(F-3)}$ = 46,9 Hz, $^3J_{H(F-2)}$ = 13,8 Hz, **H**-3, 1H) ; 9,6 (s, -COO**H**).

RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 6,73 (dd, $^2J_{H(F-3)}$ = 46,4 Hz, $^3J_{H(F-2)}$ = 13,4 Hz, **H**-3, 1H) ; 9,6 (s, -COO**H**).

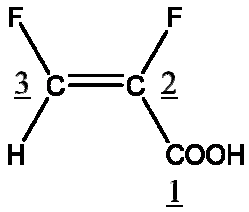
RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -135,46 (dd, $^3J_{F(F-3)}$ = 19,1 Hz, $^3J_{FH}$ = 14,0 Hz, **F**-2) ; -153,07 (dd, $^2J_{F(H-3)}$ = 47,0 Hz, $^3J_{F(F-2)}$ = 19,0 Hz, **F**-3).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -134,64 (dd, $^3J_{F(F-3)}$ = 19,6 Hz, $^3J_{FH}$ = 13,5 Hz, **F**-2) ; -141,12 (dd, $^2J_{F(H-3)}$ = 45,8 Hz, $^3J_{F(F-2)}$ = 20,2 Hz, **F**-3).

Synthèse de l'acide α,β-difluoroacrylique

Dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome isobare, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, sont introduits 24,8 g (0,38 mole) de zinc. A l'aide d'une aiguille on a introduit 30 mL de méthanol, puis on a ajouté très lentement sous forte agitation 1 mL (0,018 mole) de brome. 26,6 g (0,148 mole) d'acide 2,3-dichloro-2,3-

difluoropropanoïque contenu dans l'ampoule à brome a ensuite été versé par petites fractions à température ambiante, ce qui a provoqué un fort exotherme. La formation de l'acide acrylique correspondant a été quasi-immédiate après conversion quantitative de l'acide chlorofluorocarboxylique précurseur. Le milieu a ensuite été acidifié par 5 mL de HCl (33%) et l'acide a été extrait par de l'éther, puis sublimé sous un vide de 10^{-3} bars à 45 °C. 4,1 g (0,043 mole) de l'isomère *Z* de l'acide α,β-difluoroacrylique a été obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 29 %.



RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 7,45 (dd, $^{2}J_{H(F-3)}$ = 69,6 Hz, $^{3}J_{H(F-2)}$ = 13,8 Hz, **H**-3, 1H) ; 9,0 (s, -COO**H**).

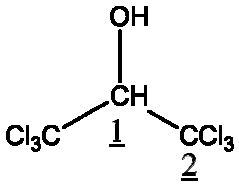
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 138,45 (dd, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 255,41 Hz, $^{2}J_{C(F-3)}$ = 10,25 Hz, **C**-2 ; 145,36 (dd, $^{1}J_{C(F-3)}$ = 280,29 Hz, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 10,25 Hz, **C**-3 ; 158 (dd, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 30 Hz, $^{3}J_{C(F-3)}$ = 9,51 Hz, **C**-1).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -139,45 (dd, $^{3}J_{F(F-2)}$ = 6,3 Hz, $^{2}J_{F(H-3)}$ = 69,9 Hz, **F**-3) ; -152,41 (dd, $^{3}J_{F(H-3)}$ = 13,5 Hz, $^{3}J_{F(F-3)}$ = 6,7 Hz, **F**-2).

Analyse élémentaire : % C = 33,27, % H = 1,80, % F = 35,24 (calc. % C = 33,35, % H = 1,87, % F = 35,17)

Synthèse du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropan-2-ol

Dans un ballon tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une garde à chlorure, d'une ampoule à addition isobare et d'un agitateur magnétique sont introduits sous atmosphère inerte d'argon 1,2 g (31,6 mmoles) de $LiAlH_4$. La température est abaissée à -10 °C et 26,5 g (0,1 mole) d'hexachloroacétone sont versés goutte à goutte par l'ampoule d'addition sous agitation, puis la solution est maintenue à 0 °C pendant 3 h. L'excès de $LiAlH_4$ est ensuite hydrolysé par ajout, par petites fractions, de 200 mL d'H_2SO_4 (1 N). La solution a été extraite deux fois avec de l'éther diéthylique (2×100 mL), puis filtrée et le solvant a été évaporé. 25,34 g de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropan-2-ol a été récupéré sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 95 %.

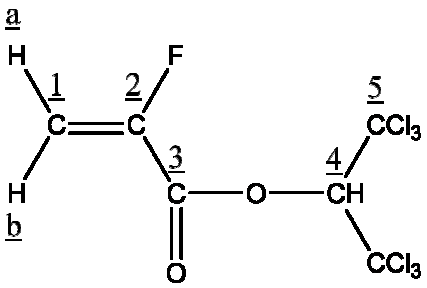


RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 3,46 (s, -O**H**, 1H) ; 4,83 (s, **H**-1, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 87,69 (s, **C**-1) ; 97,64 (s, **C**-2).

Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle (FAHCIP)

Dans un ballon bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'une garde à chlorure et d'un agitateur magnétique, sont introduits sous atmosphère inerte 25 g (93,7 mmoles) de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropan-2-ol solubilisé dans 10 mL de dichlorométhane, 7,41 g (93,7 mmoles) de pyridine et quelques mg d'inhibiteur de polymérisation radicalaire (4-*tert*-butylcatéchol). A l'aide d'une seringue équipée d'une aiguille sont introduits goutte à goutte 11,18 g (103 mmoles) de chlorure d'acide α-fluoroacrylique. La réaction est laissée sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le mélange a été ensuite filtré sur verre fritté afin d'éliminer le sel d'ammonium quaternaire insoluble. Le filtrat a été lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée (0,1 N) jusqu'à neutralité de la phase aqueuse. La phase organique a été extraite avec du dichlorométhane, puis séchée sur $MgSO_4$ anhydre et filtrée. Le solvant a ensuite été évaporé et le solide a été solubilisé avec du cyclohexane et filtré sur colonne. Le cyclohexane a ensuite été évaporé et 25,08 g d' α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle ont été récupérés sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79 % (T_f = 52 °C).



RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 5,63 (dd, $^{3}J_{HF}$ = 12,63 Hz, $^{2}J_{H(H-b)}$ = 3,79 Hz, **H**-a, 1H) ; 5,98 (dd, $^{3}J_{HF}$ = 42,19 Hz, $^{2}J_{H(H-a)}$ = 3,79 Hz, **H**-b, 1H) ; 6,26 (s, **H**-4, 1H).

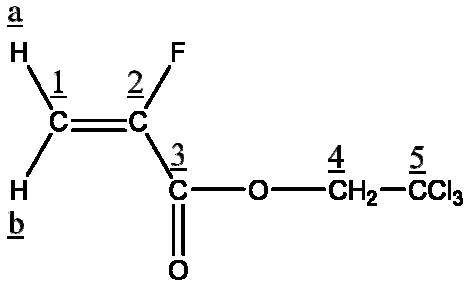
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 84,34 (s, **C**-4); 94,6 (s, **C**-5); 106,47 (d, $^2J_{CF}$ = 14,64 Hz, **C**-1); 151,27 (d, $^1J_{CF}$ = 259,8 Hz, **C**-2); 157,51 (d, $^2J_{CF}$ = 39,52 Hz, **C**-3).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -117,12 (dd, $^3J_{F(H\text{-}a)}$ = 12,63 Hz, $^3J_{F(H\text{-}b)}$ = 42,21 Hz, **F**-3).

Analyse élémentaire : % C = 21,08, % H = 0,81, % F = 5,47, % Cl = 62,97 (calc. % C = 21,27, % H = 0,89, % F = 5,61, % Cl = 62,79)

Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (FATRICE)

Dans un ballon bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'une garde à chlorure et d'un agitateur magnétique, sont introduits sous atmosphère inerte 15,09 g (101 mmoles) de 2,2,2-trichloroéthanol, 7,29 g (92,2 mmoles) de pyridine et quelques mg d'inhibiteur de polymérisation radicalaire (4-*tert*-butylcatéchol). A l'aide d'une seringue équipée d'une aiguille sont introduits goutte à goutte 10 g (92,2 mmoles) de chlorure d'acide α-fluoroacrylique. La réaction est laissée sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le mélange a été ensuite filtré sur verre fritté afin d'éliminer le sel d'ammonium quaternaire insoluble. Le filtrat a été lavé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée (0,1 N) jusqu'à neutralité de la phase aqueuse. La phase organique a été extraite avec de l'éther diéthylique, puis séchée sur $MgSO_4$ anhydre et filtrée. Le solvant a ensuite été évaporé et la solution a été distillée (T_{eb} = 39 °C / 5 mmHg) pour donner 13,27 d' α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle sous la forme d'un liquide incolore avec un rendement de 65 %.



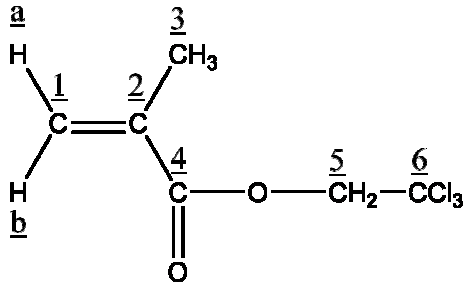
RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 4,88 (s, **H**-4, 2H) ; 5,51 (dd, $^3J_{HF}$ = 12,76 Hz, $^2J_{H(H\text{-}b)}$ = 3,54 Hz, **H**-a, 1H) ; 5,86 (dd, $^3J_{HF}$ = 42,69 Hz, $^2J_{H(H\text{-}a)}$ = 3,54 Hz, **H**-b, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 74,58 (d, $^4J_{CF}$ = 1,1 Hz, **C**-4); 94,22 (s, **C**-5); 104,8 (d, $^2J_{CF}$ = 14,64 Hz, **C**-1); 152,07 (d, $^1J_{CF}$ = 260,53 Hz, **C**-2); 158,69 (d, $^2J_{CF}$ = 38,06 Hz, **C**-3).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -117,12 (dd, $^3J_{F(H\text{-}a)}$ = 12,63 Hz, $^3J_{F(H\text{-}b)}$ = 42,21 Hz, **F**-2).

Synthèse du méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle (MATRICE)

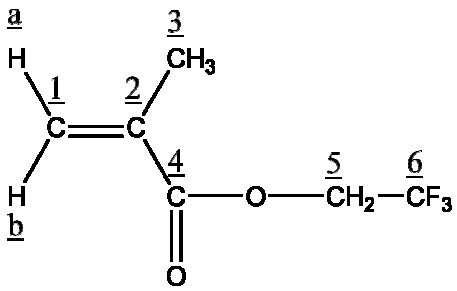
De façon analogue à la synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle, le méthacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle a été obtenu sous la forme d'un liquide incolore avec un rendement de 66 % (T_{eb} = 51 °C / 5 mmHg).



RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 2,02 (s, **H**-3, 3H) ; 4,81 (s, **H**-5, 2H) ; 5,72 (s, **H**-a, 1H) ; 6,26 (s, **H**-b, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 18,15 (s, **C**-3) ; 74,31 (s, **C**-5); 95,06 (s, **C**-6); 127,61 (s, **C**-1); 135,07 (s, **C**-2); 165,56 (s, **C**-4).

Caractérisation du méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (MATRIFE)

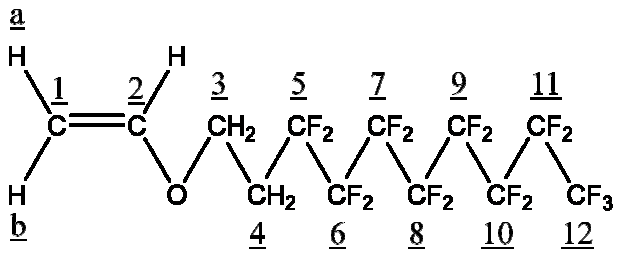


RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 2,04 (s, **H**-3, 3H) ; 4,71 (q, $^3J_{H(F\text{-}6)}$ = 8,36 Hz, **H**-5, 2H) ; 5,70 (s, **H**-a, 1H) ; 6,19 (s, **H**-b, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 18,17 (s, **C**-3) ; 75,01 (s, **C**-5); 120,56 (s, **C**-6); 127,48 (s, **C**-1); 135,17 (s, **C**-2); 165,89 (s, **C**-4).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -117,55 (t, $^3J_{F(H-5)}$ = 8,33 Hz, **F**-6).

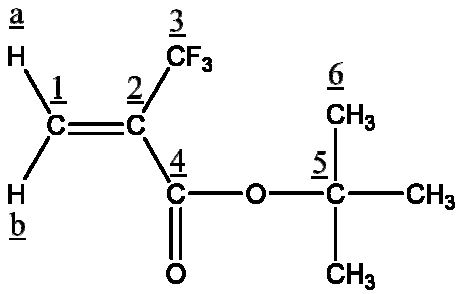
Caractérisation du 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadécafluoro-10-(vinyloxy)décane (EVF)



RMN ^1H ($CDCl_3$), δ ppm : 2,5 (tt, $^3J_{H(H-3)}$ = 6,82 Hz, $^3J_{H(F-5)}$ = 18,44 Hz, **H**-4, 2H) ; 3,99 (t, $^3J_{H(H-4)}$ = 6,82 Hz, **H**-3, 2H) ; 4,09 (dd, $^2J_{H(H-b)}$ = 2,27 Hz, $^3J_{H(H-2)}$ = 6,82 Hz, **H**-a, 1H) ; 4,23 (dd, $^2J_{H(H-a)}$ = 2,27 Hz, $^3J_{H(H-2)}$ = 14,4 Hz, **H**-b, 1H) ; 6,45 (dd, $^3J_{H(H-a)}$ = 6,82 Hz, $^3J_{H(H-b)}$ = 14,4 Hz, **H**-2, 1H).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -80,89 (t, $^3J_{F(F-11)}$ = 10,32 Hz, **F**-12, 3F); -113,55 (m, **F**-5, 2F) ; -121,71 (m, **F**-6, 2F) ; -122,0 (m, **F**-7, **F**-8, 4F) ; -122,8 (m, **F**-9, 2F) ; -123,67 (m, **F**-10, 2F) ; -126,21 (m, **F**-11, 2F).

Caractérisation de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE)



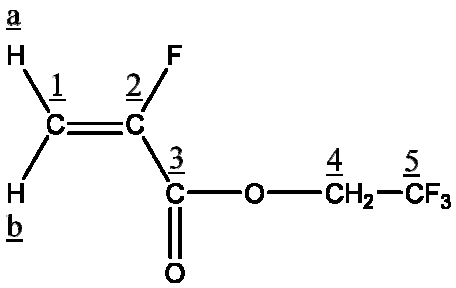
RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 1,53 (s, **H**-6, 9H) ; 6,35 (q, $^{4}J_{HF}$ = 1,26 Hz, **H**-a, 1H) ; 6,61 (q, $^{4}J_{HF}$ = 1,68 Hz, **H**-b, 1H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 27,81 (s, **C**-6); 82,92 (s, **C**-5); 121,45 (q, $^{1}J_{CF}$ = 272,2 Hz, **C**-3); 131,47 (q, $^{3}J_{CF}$ = 5,12 Hz, **C**-1); 132,98 (q, $^{2}J_{CF}$ = 31,47 Hz, **C**-2) ; 160,33 (q, $^{3}J_{CF}$ = 1,1 Hz, **C**-4).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -65,65 (s, **F**-3).

Synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (FATRIFE)

De façon analogue à la synthèse de l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle, l'α-fluoroacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle a été obtenu sous la forme d'un liquide incolore avec un rendement de 88 % (T_{eb} = 40 °C / 20 mmHg).

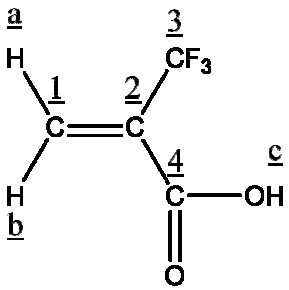


RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 4,62 (q, $^{3}J_{H(F-5)}$ = 8,34 Hz, **H**-4, 2H) ; 5,49 (dd, $^{3}J_{H(F-2)}$ = 12,88 Hz, $^{2}J_{H(H-b)}$ = 3,54 Hz, **H**-a, 1H) ; 5,81 (dd, $^{3}J_{H(F-2)}$ = 42,69 Hz, $^{2}J_{H(H-b)}$ = 3,54 Hz, **H**-b, 1H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 61,11 (qd, $^{2}J_{C(F-5)}$ = 37,32 Hz, $^{4}J_{C(F-2)}$ = 1,1 Hz, **C**-4) ; 104,8 (d, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 14,64 Hz, **C**-1); 122,54 (q, $^{1}J_{C(F-5)}$ = 277,0 Hz, **C**-5); 151,86 (d, $^{1}J_{C(F-2)}$ = 260,53 Hz, **C**-2); 158,75 (d, $^{2}J_{C(F-2)}$ = 38,42 Hz, **C**-3).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -73,87 (t, $^{3}J_{F(H-4)}$ = 8,03 Hz, **F**-5, 2F);-117,73 (dd, $^{3}J_{F(H-a)}$ = 12,62 Hz, $^{3}J_{F(H-b)}$ = 43,6 Hz, **F**-2, 1F).

Caractérisation de l'acide α-trifluorométhacrylique (MAF-A)



RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 6,37 (q, $^{4}J_{HF}$ = 1,26 Hz, **H**-a, 1H) ; 6,60 (q, $^{4}J_{HF}$ = 1,72 Hz, **H**-b, 1H) ; 10,5 (s, **H**-c, 1H).

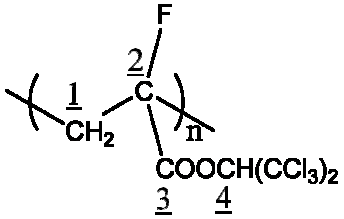
RMN ^{13}C ($CDCl_3$), δ ppm : 121,42 (q, $^{1}J_{CF}$ = 272,2 Hz, **C**-3); 131,47 (q, $^{3}J_{CF}$ = 5,16 Hz, **C**-1); 133,01 (q, $^{2}J_{CF}$ = 31,27 Hz, **C**-2) ; 162,27 (q, $^{3}J_{CF}$ = 1,1 Hz, **C**-4).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -65,66 (s, **F**-3).

Etude des polymères

Synthèse du poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle)

Dans un Schlenk de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont introduits 5 g (14,76 mmoles) d'α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle, 51,4 mg (0,29 mmole) de 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle (2 % molaire par rapport au monomère) et 25 mL de toluène. Le mélange a été dégazé par barbotage d'argon pendant 10 minutes. Le Schlenk sous atmosphère inerte d'argon est placé pendant 10 heures dans un bain d'huile thermostaté à 74 °C. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante et précipité dans du méthanol. Le polymère est récupéré par filtration et séché sous vide pendant plusieurs heures. Le polymère est alors solubilisé dans du toluène, précipité dans du méthanol, filtré et séché.

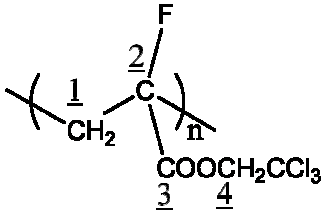


RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 2,3 à 3,7 (m, **H**-1, 2H) ; 6,1 à 6,5 (m, **H**-4, 1H).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -162 à -171 (m, **F**-2).

Caractérisation du poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle)

Le poly(α-fluoroacrylate de 2,2,2-trichloroéthyle) a été synthétisé de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

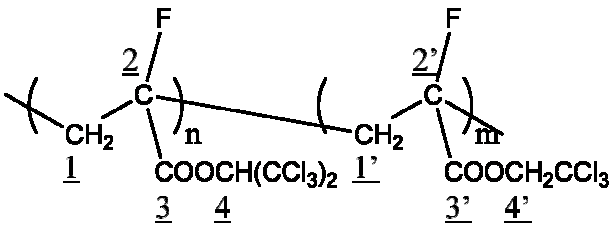


RMN ^{1}H (Acétone-d_6), δ ppm : 2,4 à 3,3 (m, **H**-1, 2H) ; 4,3 à 4,8 (m, **H**-4, 2H).

RMN ^{19}F (Acétone-d_6), δ ppm : -160 à -171 (m, **F**-2).

Caractérisation du poly(FAHCIP-*co*-FATRICE)

Les poly(FAHCIP-*co*-FATRICE)s ont été synthétisés de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

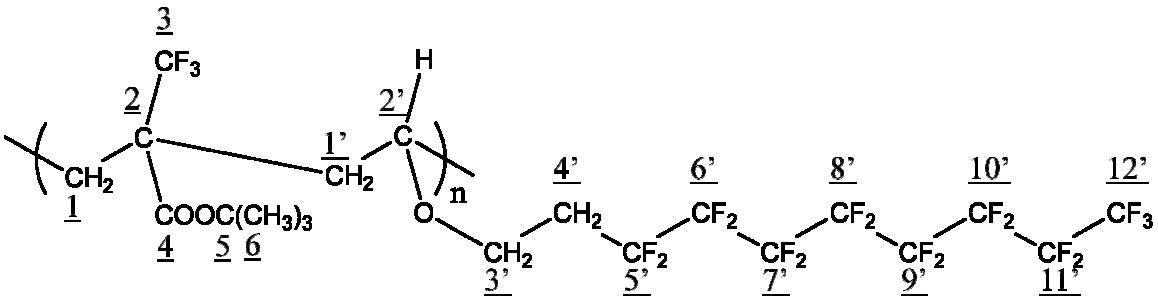


RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ ppm : 2,3 à 3,7 (m, **H**-1 + **H**-1') ; 4,3 à 4,8 (m, **H**-4') ; 6,1 à 6,5 (m, **H**-4).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$), δ ppm : -160 à -171 (m, **F**-2 + **F**-2').

Caractérisation du poly(EVF-*alt*-MAF-TBE)

Les poly(EVF-*alt*-MAF-TBE)s ont été synthétisés de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

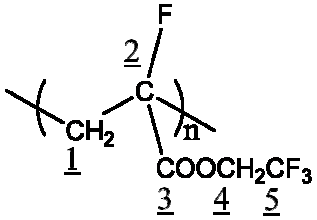


RMN ^{1}H (Acétone-d6+Ether), δ ppm : 1,5 à 1,6 (m, **H**-6) ; 1,8 à 3,0 (m, **H**-1 + **H**-1'+ **H**-2') ; 2,5 (m, **H**-4') ; 4 (m, **H**-3')

RMN ^{19}F (Acétone-d6+Ether), δ ppm : -65,0 à -70,0 (m, **F**-3) ; -80,89 (t, $^{3}J_{F(F-11)}$ = 10,32 Hz, **F**-12'); -112 à -116 (m, **F**-5') ; -122 (m, **F**-6' + **F**-7' + **F**-8') ; -122,8 (m, **F**-9') ; -123,7 (m, **F**-10') ; -126,0 (m, **F**-11').

Caractérisation du poly(FATRIFE)

Le poly(FATRIFE) a été synthétisé de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

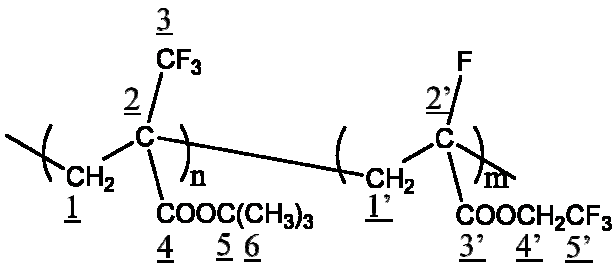


RMN ^{1}H (Acétone-d_6), δ ppm : 2,5 à 3,4 (m, **H**-1, 2H) ; 4,4 à 4,9 (m, **H**-4, 2H).

RMN ^{19}F (Acétone-d_6), δ ppm : -73 à -75 (m, **F**-5, 3F) ; -160 à -172 (m, **F**-2, 1F).

Caractérisation du poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)

Les poly(FATRIFE-*co*-MAF-TBE)s ont été synthétisés de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

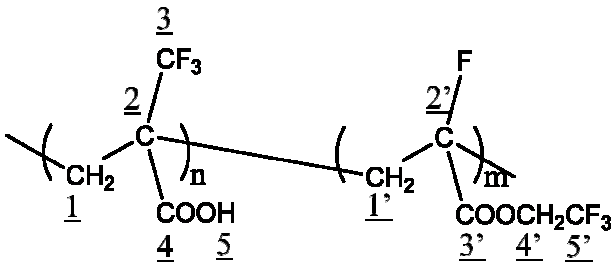


RMN ^{1}H (Acétone-d_6), δ ppm : 1,5 à 1,7 (m, **H**-6) ; 1,8 à 3,0 (m, **H**-1 + **H**-1') ; 4,4 à 4,9 (m, **H**-4').

RMN ^{19}F (Acétone-d_6), δ ppm : -65,0 à -70,0 (m, **F**-3) ;-73 à -75 (m, **F**-5') ; -160 à -172 (m, **F**-2').

Caractérisation du poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)

Les poly(FATRIFE-*co*-MAF-A)s ont été synthétisés de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).

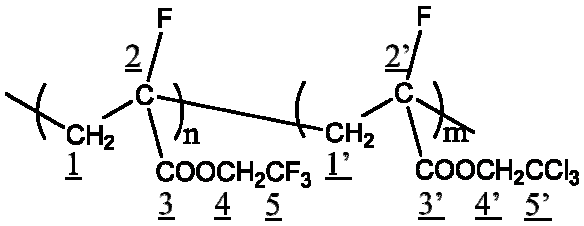


RMN ^{1}H (Acétone-d_6), δ ppm : 1,8 à 3,0 (m, **H**-1 + **H**-1') ; 4,4 à 4,9 (m, **H**-4'), 9,5 (s, **H**-5).

RMN ^{19}F (Acétone-d_6), δ ppm : -65,0 à -70,0 (m, **F**-3) ;-73 à -75 (m, **F**-5') ; -160 à -172 (m, **F**-2').

Caractérisation du poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)

Les poly(FATRIFE-*co*-FATRICE)s ont été synthétisés de façon analogue au poly(α-fluoroacrylate de 1,1,1,3,3,3-hexachloroisopropyle).



RMN ^{1}H (Acétone-d_6), δ ppm : 2,4 à 3,4 (m, **H**-1 + **H**-1') ; 4,3 à 4,9 (m, **H**-4 + **H**-4').

RMN ^{19}F (Acétone-d_6), δ ppm : -73 à -75 (m, **F**-5) ; -160 à -172 (m, **F**-2 + **F**-2').

Annexes

Annexe 1. Détermination des rapports de réactivité[3]

La composition d'un copolymère est en général différente de celle du mélange de monomères dont il est issu. En d'autres termes, tous les monomères ne possèdent pas la même réactivité en copolymérisation. Il fût remarqué très tôt que la tendance d'un monomère à se copolymériser pouvait n'avoir qu'une ressemblance lointaine avec sa facilité à s'homopolymériser : certains monomères sont plus réactifs en copolymérisation qu'en homopolymérisation, tandis que pour d'autres c'est l'inverse. La composition d'un copolymère ne peut donc pas être déterminée à partir des vitesses d'homopolymérisation des deux monomères. Les paramètres caractéristiques de la composition des copolymères ont été déterminés en supposant qu'en copolymérisation, la réactivité chimique d'une chaîne en croissance (de type radicalaire, carbocationique ou carbanionique) ne dépend que de la nature du site actif (c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la composition de la chaîne précédant la dernière unité monomère) ; ce type de copolymérisation est qualifié de *Markovien du premier ordre* ou de *modèle terminal*.

Prenons l'exemple de la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2. Bien que la copolymérisation radicalaire ait été beaucoup plus étudiée que les copolymérisations de type ionique, nous allons considérer le cas général, sans préciser si l'amorçage est effectué par des espèces radicalaires, anioniques ou cationiques. La copolymérisation de ces deux monomères implique l'existence de deux types de sites actifs, l'un formé par M_1 et l'autre par M_2, qu'on peut représenter M_1^* et M_2^* (l'étoile représentant un radical, un anion ou un cation, selon l'amorceur employé). Si l'on suppose que la réactivité du site actif ne dépend que de l'unité monomère en bout de chaîne (appelé unité terminale), quatre réactions de propagation sont à considérer. Les monomères M_1 et M_2 peuvent tous les deux s'additionner sur un site actif terminal de type M_1 ou M_2 :

$$M_1^* + M_1 \rightarrow M_1^* \text{ constante de vitesse } k_{11} \qquad (1)$$

$$M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^* \text{ constante de vitesse } k_{12} \qquad (2)$$

$$M_2^* + M_1 \rightarrow M_1^* \text{ constante de vitesse } k_{21} \qquad (3)$$

$$M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^* \text{ constante de vitesse } k_{22} \qquad (4)$$

[3] Odian, G. *La Polymérisation*, **1994**, 498-501, Polytechnica : Paris.

où k_{11} représente la constante de vitesse d'addition du monomère M_1 sur M_1^*, k_{12} d'un monomère M_2 sur M_1^*, etc... Lorsqu'un centre actif additionne un monomère du même type (réactions 1 et 4), la réaction est qualifiée d'homopropagation ; lorsqu'un centre actif additionne l'autre monomère (réactions 2 et 3), on parle de propagation croisée. Toutes les réactions de propagation sont supposées irréversibles. Le monomère M_1 est consommé dans les réactions 1 et 3, tandis que le monomère M_2 est consommé dans les réactions 2 et 4. La vitesse de consommation de chacun des deux monomères (qui est égale à leur vitesse d'incorporation dans le copolymère) est donnée par :

$$\frac{-d[M_1]}{dT} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \qquad (5)$$

$$\frac{-d[M_2]}{dT} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \qquad (6)$$

En divisant l'équation 6 par l'équation 5, on obtient la vitesse d'incorporation des deux monomères dans le copolymère, c'est-à-dire la composition instantanée du copolymère :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1]+k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2]+k_{22}[M_2^*][M_2]} \qquad (7)$$

Afin de pouvoir éliminer les termes de concentration en M_1^* et M_2^* de l'équation 7, on suppose qu'un état stationnaire s'établit séparément pour chacune des espèces M_1^* et M_2^*. Si les concentrations en M_1^* et M_2^* restent constantes, il faut que leurs vitesses d'interconversion soient égales, c'est-à-dire que les vitesses des réactions 2 et 3 soient les mêmes,

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \qquad (8)$$

L'équation 8 peut être réarrangée et combinée à l'équation 7 pour donner :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]}+k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2]+k_{21}[M_2^*][M_1]} \qquad (9)$$

En divisant le numérateur et le dénominateur de l'équation 9 par $k_{21}[M_2^*][M_1]$ et en exprimant le résultat en fonction des paramètres r_1 et r_2 définis par :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \qquad (10)$$

On obtient finalement :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2](r_2[M_2]+[M_1])} \qquad (11)$$

L'équation 11 porte le nom d'équation de copolymérisation ou d'équation de composition instantanée du copolymère. La composition du copolymère $d[M_1]/d[M_2]$ est égale au rapport molaire des concentrations des deux monomères dans le copolymère. La valeur de $d[M_1]/d[M_2]$, telle qu'elle apparaît dans l'équation 11 est reliée à la concentration instantanée des deux monomères M_1 et M_2 ainsi qu'aux paramètres r_1 et r_2. Ces derniers sont appelés rapports de réactivité des monomères. Chaque *r*, défini ci-dessus (équation 10), est égal au rapport des constantes de vitesse d'addition d'un site actif sur un monomère de même type et sur l'autre monomère. La tendance à la copolymérisation de deux monomères correspond à des valeurs de *r* comprises entre zéro et un. Une valeur de r_1 supérieure à l'unité signifie que M_1^* s'additionne préférentiellement à M_1 (plutôt qu'à M_2), tandis qu'une valeur de r_1 inférieure à l'unité signifie que M_1^* s'additionne de préférence à M_2. Une valeur de r_1 égale à zéro signifie que M_1 ne peut pas homopolymériser.

Afin de déterminer expérimentalement les rapports de réactivité, on réalise des copolymérisations différant par le rapport des concentrations en monomères $[M_1]_0/[M_2]_0$; la température et le temps de réaction sont choisis de manière à rester dans une gamme de conversion suffisamment faible (c'est-à-dire < 10 % molaire) pour que l'on puisse assimiler l'incorporation instantanée des monomères dans le copolymère avec la valeur moyenne déterminée par RMN. L'exploitation des résultats se fait le plus souvent par utilisation de deux méthodes d'analyse graphique : la méthode de Finemann-Ross et la méthode de Kelen-Tüdos.

Méthode de Finemann-Ross[4] *:*

Soit : $x = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ dans le mélange de monomère, $y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ dans le copolymère, $F = \frac{x^2}{y}$ et $G = \frac{x(y-1)}{y}$, l'équation de composition $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2](r_2[M_2]+[M_1])}$ peut se mettre sous la forme $y = \frac{1+r_1 x}{1+\frac{r_2}{x}}$, et lorsque l'on introduit *F* et *G*, on obtient :

$$G = r_1 F - r_2 \text{ ou encore } \frac{G}{F} = \frac{-r_2}{F} + r_1.$$

L'exploitation graphique de l'une ou l'autre de ces dernières équations, par régression linéaire, permet la détermination des rapports de réactivité. Cependant , le principal

[4] Finemann, M.; Ross, S.D. *J. Polym. Sci.*, **1949**, *5*, 259

inconvénient de cette méthode est que l'échange des deux comonomères dans l'équation ne conduit pas toujours aux mêmes valeurs de r_1 et r_2.

Méthode de Kelen-Tüdos[5,6] *:*

Contrairement à la méthode précédente, l'analyse par la méthode de Kelen-Tüdos présente l'avantage de prendre en compte de manière homogène (en réalisant une moyenne) l'ensemble des résultats expérimentaux. Ceci permet une détermination univoque des rapports de réactivité, c'est-à-dire indépendante de l'indexation des monomères. De la même façon que pour la méthode de Finemann-Ross, G et F sont utilisés. De plus, on définit α, qui est une constante arbitraire définie par $\alpha = \sqrt{F_{min} \times F_{max}}$, $\eta = \frac{G}{\alpha+F}$ et $\xi = \frac{F}{\alpha+F}$. α permet de limiter les valeurs de η et ξ entre zéro et un. L'équation de Kelen-Tüdos transforme l'équation de composition instantanée $y = \frac{1+r_1 x}{1+\frac{r_2}{x}}$ sous la forme :

$$\eta = \xi \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) - \frac{r_2}{\alpha}$$

Dans cette équation, la représentation graphique de η = f(ξ) permet d'accéder aux rapports de réactivité par régression linéaire.

[5] Kelen, T.; Tüdos, F. *J. Macromol. Sci. A: Chem.*, **1975**, *9*, 1.
[6] Kennedy, J.P.; Kelen, T. ; Tüdos, F. *J. Macromol. Sci. A: Chem.*, **1975**, *13*, 2277.

Annexe 2. Détermination des rapports de réactivité du MAF-TBE et de l'EVF

Afin de pouvoir déterminer les rapports de réactivité selon le modèle terminal de Kelen-Tüdos, une cinétique de copolymérisation a été réalisée. L'objectif de cette cinétique a été de déterminer les conditions expérimentales permettant d'avoir un taux de conversion des monomères inférieur à 10%, conditions nécessaires pour ne pas observer de dérive de composition du mélange. La cinétique de copolymérisation a été réalisée dans le toluène deutéré qui solubilise les monomères et le polymère et génère peu de réactions de transfert[7], à une concentration de 0,1 $g.mL^{-1}$ en utilisant le 2,2-diméthylperoxypropanoate de *tert*-butyle (TBPP) comme amorceur ([TBPP]/[Monomères] = 0,02), à une température de 74°C. La cinétique a été suivie par spectroscopie RMN ^1H, à partir d'un mélange initial EVF/MAF-TBE 0,505/0,495 en fraction molaire (déterminé par RMN ^1H) et des échantillons ont été prélevés à des temps de 15, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 minutes. L'anisole a été utilisé comme étalon interne pour suivre la disparition des signaux des hydrogènes de la double liaison de chacun des monomères, centrés à 6,68 ppm (quadruplet) pour le MAF-TBE et à 4,23 ppm (doublet de doublets) pour l'EVF. Les taux de conversion des monomères en fonction du temps sont représentés Figure A2.1.

[7] Brandrup, J.; Immergut, E.H. Polymer Handbook, 1989, Wiley Interscience: New-York.

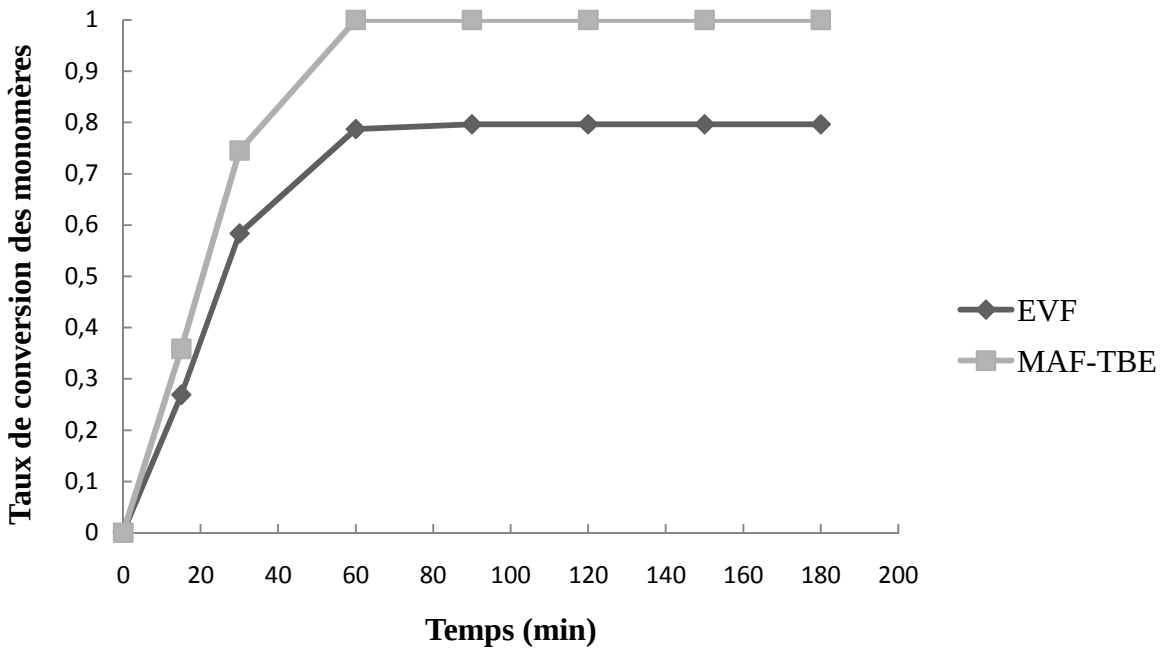


Figure A2.1. Taux de conversion de l'EVF et du MAF-TBE lors de leur copolymérisation avec des fractions molaires initiales de 0,505 et de 0,495 en fonction du temps (conditions de copolymérisation : [M] = 0,1 g.mL^{-1}, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([EVF]$_0$+[MAF-TBE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = toluène deutéré, T = 74 °C).

Nous observons que, d'une part, le MAF-TBE est légèrement plus réactif que l'EVF, et que, d'autre part, pour un temps de réaction de l'ordre de 5 minutes, les taux de conversion sont inférieurs à 10%. Une série de 9 copolymérisations a donc été réalisée en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles de la cinétique, pour des fractions molaires EVF/MAF-TBE dans le mélange allant de 0,099/0,991 à 0,991/0,099 (Tableau A2.1) et un temps de réaction de 5 minutes.

Tableau A2.1. Fractions molaires d'EVF et de MAF-TBE dans le mélange et dans le copolymère[a)], taux de conversion des monomères, ξ et η.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Taux de conversion[b)] (%)	ξ	η
EVF	MAF-TBE	EVF	MAF-TBE			
0,1	0,9	0,44	0,56	2	0,014	-0,028
0,2	0,8	0,45	0,55	3	0,064	-0,045
0,3	0,7	0,48	0,52	4	0,152	-0,032
0,4	0,6	0,48	0,52	8	0,295	-0,034
0,5	0,5	0,49	0,51	9	0,484	-0,024
0,6	0,4	0,49	0,51	7	0,680	-0,018
0,71	0,29	0,5	0,5	4	0,836	-0,004
0,8	0,2	0,5	0,5	2	0,933	0,000
0,9	0,1	0,5	0,5	2	0,986	0,001

[a)] Conditions de copolymérisation : [M] = 0,1 g.mL^{-1}, [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([EVF]$_0$+[MAF-TBE]$_0$) = 2 % molaire, solvant = toluène deutéré, T = 74 °C, t = 5 min.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.

En utilisant ces résultats et en appliquant la méthode de Kelen-Tüdos, les rapports de réactivité du couple de monomères ont pu être déterminés à 74°C :

$$r_{EVF} = 0 \pm 0{,}01 \text{ et } r_{MAF\text{-}TBE} = 0{,}03 \pm 0{,}01$$

Annexe 3. Détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-TBE

La détermination des rapports de réactivité de l'α-trifluorométhacrylate de *tert*-butyle (MAF-TBE) et du FATRIFE par la méthode de Kelen-Tüdos implique d'avoir un taux de conversion des monomères inférieur à 10%. Pour déterminer les conditions expérimentales répondant à cette obligation, une cinétique de copolymérisation radicalaire a été réalisée avec un mélange initial $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}TBE]_0$ égal à 1, un rapport $[TBPP]_0/([FATRIFE]_0+/[MAF\text{-}TBE]_0)$ égal à 0,02 et le 2,2,2-trifluoroéthanol utilisé comme référence interne ($[référence]_0/([FATRIFE]_0+/[MAF\text{-}TBE]_0)$ = 20 % molaire) à 74°C dans l'acétonitrile, solvant qui solubilise aussi bien les monomères que les polymères. Le suivi de la réaction a été effectué par spectroscopie RMN ^1H (Figure A3.1) en effectuant des prélèvements à intervalles réguliers.

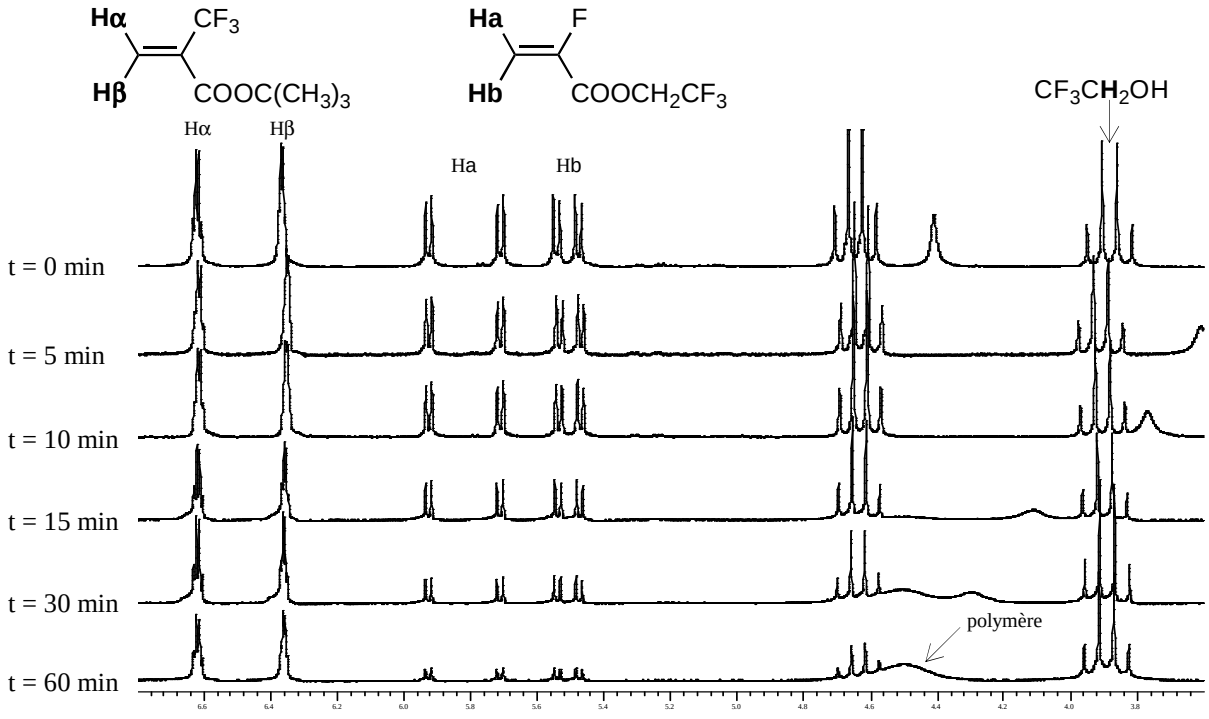


Figure A3.1. Spectres RMN ^1H enregistrés à différents temps de réaction pendant la copolymérisation radicalaire du FATRIFE et du MAF-TBE (conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([FATRIFE]_0+[MAF\text{-}TBE]_0)$ = 2 % molaire, $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}TBE]_0$ = 1, $[2,2,2\text{-trifluoroéthanol}]_0/([FATRIFE]_0+[MAF\text{-}TBE]_0)$ = 20 % molaire, CD_3CN, 74 °C).

(Les larges singulets centrés à 4,4 (spectre du haut) ou à 3,75 ppm (t = 10 min) sont attribués à l'hydrogène du groupement O**H** du 2,2,2-trifluoroéthanol).

Si l'on considère les intégrations des deux multiplets centrés à 6,61 (1H) (I_1) et 6,35 (1H) (I_2) ppm attribués aux deux atomes d'hydrogène du groupement méthylène du MAF-TBE et les intégrations des doublets de doublets centrés à 5,81 (1H) (I_3) et 5,49 (1H) (I_4) ppm attribués aux deux atomes d'hydrogène du groupement méthylène du FATRIFE, il est possible de déterminer la conversion des monomères en fonction du temps en utilisant les équations (1) et (2) :

$$\text{Conversion du MAF-TBE (fraction molaire)} = 1 - \frac{[(I_1 + I_2)_0 - (I_1 + I_2)_t]}{(I_1 + I_2)_0} \qquad (1)$$

$$\text{Conversion du FATRIFE (fraction molaire)} = 1 - \frac{[(I_3 + I_4)_0 - (I_3 + I_4)_t]}{(I_3 + I_4)_0} \qquad (2)$$

Les résultats obtenus (Tableau A3.1) montrent que le FATRIFE est plus réactif que le MAF-TBE, atteignant 95 % de conversion après 60 minutes, alors que la conversion du MAF-TBE est, elle, limitée à 23 %.

Tableau A3.1. Conversion des monomères en fonction du temps dans la copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-TBE[a)].

Temps de réaction (min)	Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Conversion totale des monomères (% molaire)
	FATRIFE	MAF-TBE	
5	0,07	0,02	5
10	0,28	0,09	18
15	0,54	0,15	34
30	0,87	0,2	54
60	0,95	0,23	59

[a)] Conditions de copolymérisation : [*t*Bu-OO-CO-*t*Bu]$_0$/([FATRIFE]$_0$+[MAF-TBE]$_0$) = 2 % molaire, [FATRIFE]$_0$/[MAF-TBE]$_0$ = 1, T = 74 °C.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.

Après cinq minutes de temps de réaction, la conversion totale des monomères est de 5 %. Ces conditions ont été appliquées à six expériences avec un rapport molaire initial $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}TBE]_0$ dans le mélange allant de 79/21 à 18/82 (Tableau A3.2). Quand le rapport de FATRIFE dans le mélange augmente, la copolymérisation devient plus rapide, conduisant à des taux de conversion plus élevés pour un temps de réaction de 5 minutes, mais toujours inférieurs à 10 %.

Tableau A3.2. Compositions dans le mélange initial et dans le copolymère pour la copolymérisation radicalaire du FATRIFE avec le MAF-TBE[a)] déterminées par spectroscopie RMN ^1H, taux de conversion, ξ et η.

Fraction molaire dans le mélange initial[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Taux de conversion[b)] (%)	ξ	η
FATRIFE	MAF-TBE	FATRIFE	MAF-TBE			
0,79	0,21	0,88	0,12	5	0,123	-0,399
0,66	0,34	0,81	0,19	7	0,234	-0,348
0,53	0,47	0,75	0,25	4	0,389	-0,293
0,39	0,61	0,68	0,32	5	0,584	-0,198
0,28	0,72	0,63	0,37	4	0,753	-0,121
0,18	0,82	0,56	0,44	3	0,877	-0,041

[a)] Conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([FATRIFE]_0+[MAF\text{-}TBE]_0)$ = 2 % molaire, T = 74 °C, t = 5 minutes.
[b)] Déterminé par RMN ^1H.

Les rapports de réactivité calculés sont les suivants : $r_{FATRIFE}$ = 1,71 ± 0,01et $r_{MAF\text{-}TBE}$ = 0 ± 0,01 à 74°C.

Annexe 4. Détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-A

Nous avons utilisé la méthode de Kelen-Tüdos afin de déterminer les rapports de réactivité du MAF-A et du FATRIFE lors de leur copolymérisation radicalaire à 74 °C dans l'acétonitrile, en utilisant le TBPP comme amorceur. Afin d'utiliser cette méthode de détermination des rapports de réactivité, nous avons réalisé la cinétique de copolymérisation du MAF-A et du FATRIFE pour déterminer le temps de réaction au bout duquel le taux de conversion des monomères est inférieur à 10%. La cinétique a été réalisée avec un mélange initial $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}A]_0$ = 1,03, un rapport $[amorceur]_0/([FATRIFE]_0+/[MAF\text{-}A]_0)$ égal à 0,02 et de l'anisole comme référence interne $([référence]_0/([FATRIFE]_0+/[MAF\text{-}A]_0)$ = 15 % molaire) à 74°C dans l'acétonitrile deutéré. Des prélèvements du milieu réactionnel ont été réalisés à intervalles réguliers et analysés par spectroscopie RMN ^1H (Figure A4.1).

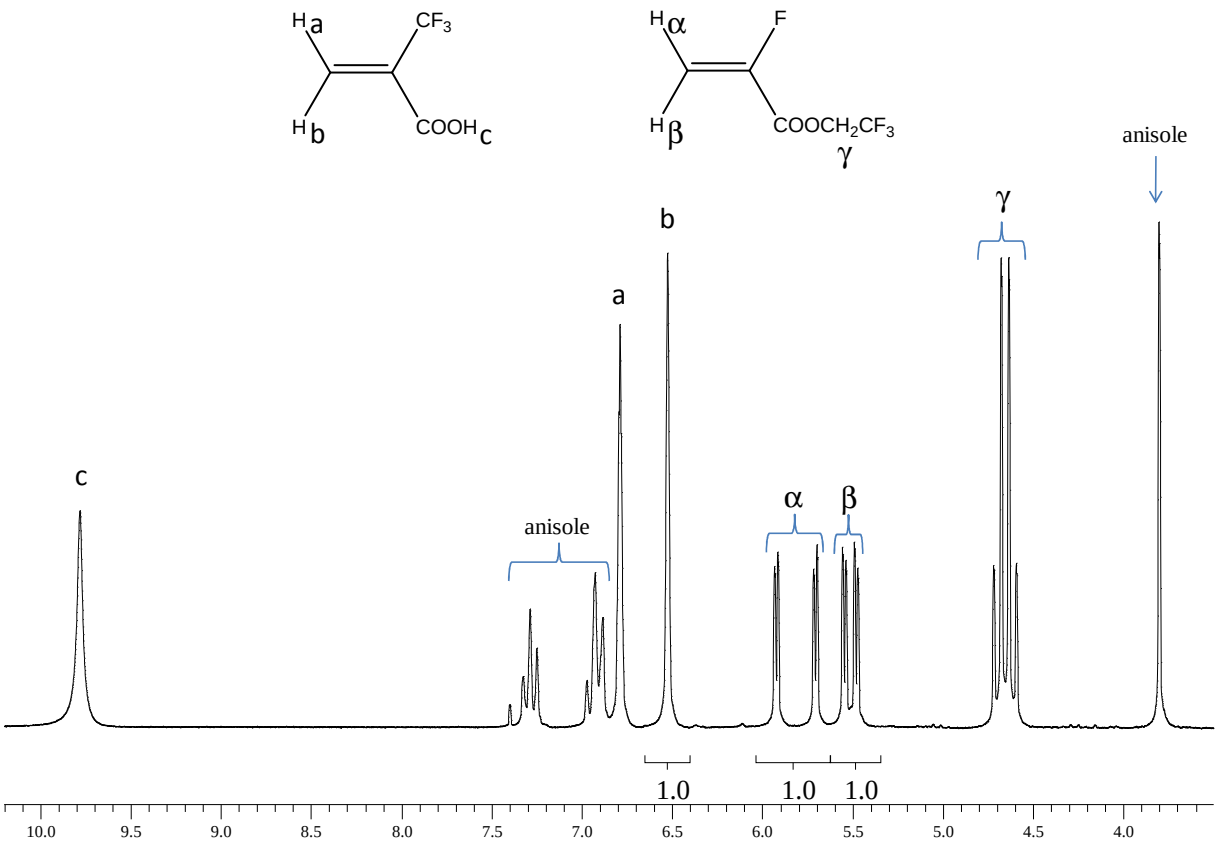


Figure A4.1. Spectre RMN ^1H d'un mélange initial $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}A]_0$ = 1,03 ; solvant : acétonitrile deutéré, référence : TMS.

La conversion des monomères a été déterminée à partir des intégrations du pic à 6,52 (1H) (I_1) ppm attribué à l'atome d'hydrogène du groupement méthylène du MAF-A en position *trans* par rapport au groupement trifluorométhyle et des intégrations des doublets de doublets centrés à 5,82 (1H) (I_2) et 5,51 (1H) (I_3) ppm attribués aux deux atomes d'hydrogène du groupement méthylène du FATRIFE (Figure A4.1, spectre du mélange initial), en utilisant les équations (3) et (4) :

$$\text{Conversion du MAF - A (fraction molaire)} = 1 - \frac{[(I_1)_0 - (I_1)_t]}{(I_1)_0} \qquad (3)$$

$$\text{Conversion du FATRIFE (fraction molaire)} = 1 - \frac{[(I_2 + I_3)_0 - (I_2 + I_3)_t]}{(I_2 + I_3)_0} \qquad (4)$$

La conversion de chacun des monomères en fonction du temps est présentée Figure A4.2., montrant à chaque fois que le FATRIFE est plus réactif que le MAF-A, atteignant 80 % de conversion après 60 minutes pour 35 % de conversion pour le MAF-A.

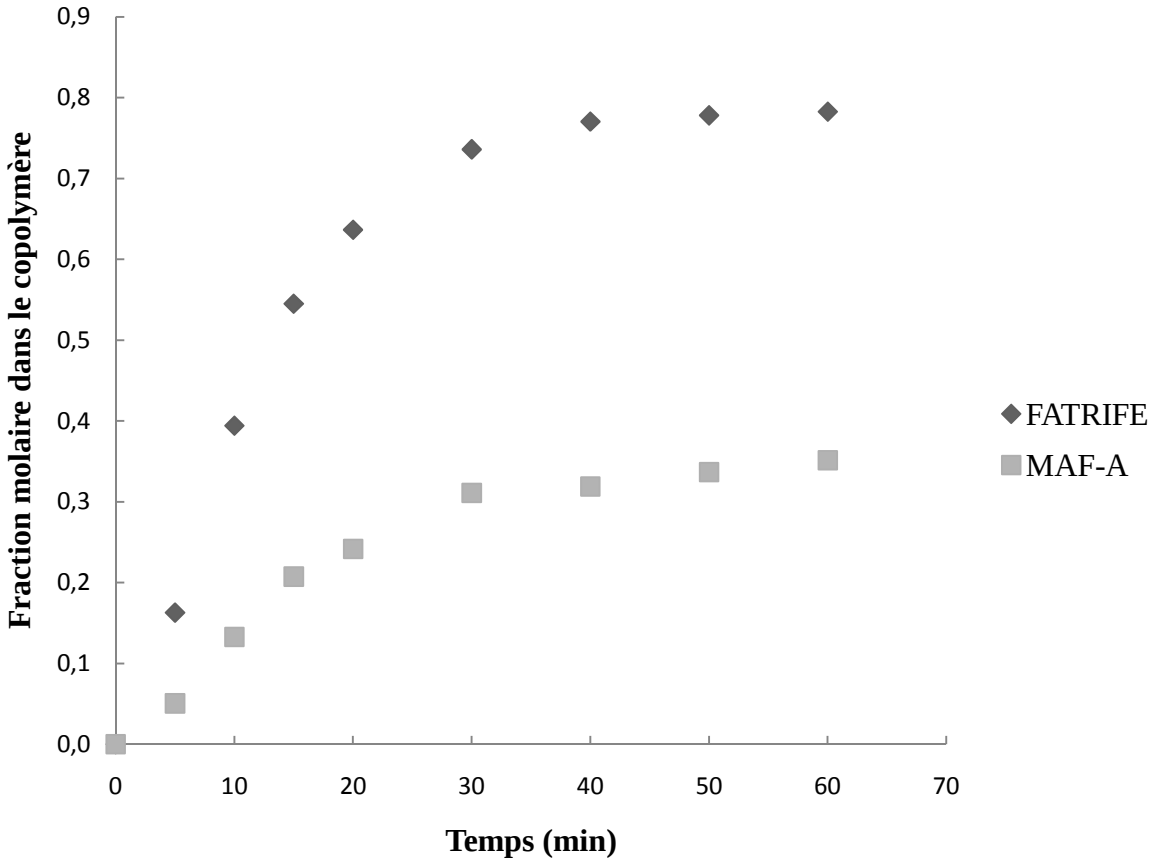


Figure A4.2. Taux de conversion d'un mélange initial $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}A]_0$ = 1,03 en fonction du temps (conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([FATRIFE]_0+[MAF\text{-}A]_0)$ = 2 % molaire, $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}A]_0$ = 1,03, $[anisole]_0/([FATRIFE]_0+[MAF\text{-}A]_0)$ = 15 % molaire, CD_3CN, 74 °C).

Les résultats montrent, qu'après trois minutes de temps de réaction, la conversion totale des monomères est inférieure à 10 %. Ces conditions ont été appliquées à sept expériences avec des fractions molaires initiales $[FATRIFE]_0/[MAF\text{-}A]_0$ dans le mélange allant de 0,85/0,15 à 0,15/0,85 (Tableau A4.1). Si on augmente la fraction molaire de FATRIFE dans le mélange, la copolymérisation devient plus rapide, avec des taux de conversion légèrement plus élevés pour un temps de réaction de 3 minutes, mais toujours inférieurs à 5 %.

Tableau A4.1 Fraction molaire de FATRIFE et de MAF-A dans les mélanges et dans les copolymères[a)], taux de conversion des monomères, ξ et η.

Fraction molaire dans le mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Taux de conversion[b)]	ξ	η
FATRIFE	MAF-A	FATRIFE	MAF-A	(%)		
0,85	0,15	0,93	0,07	4	0,901	1,865
0,7	0,3	0,83	0,17	4	0,799	1,379
0,59	0,41	0,74	0,26	4	0,719	0,949
0,49	0,51	0,64	0,36	4	0,649	0,537
0,4	0,6	0,59	0,41	3	0,535	0,339
0,27	0,73	0,54	0,46	3	0,297	0,140
0,15	0,85	0,5	0,5	3	0,099	0,001

[a)] Conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([\text{FATRIFE}]_0+[\text{MAF-A}]_0)$ = 2 % molaire, T = 74 °C, t = 3 minutes.
[b)] Déterminé par RMN ^{1}H.

L'application de la méthode de Kelen-Tüdos pour cette copolymérisation a conduit à la détermination des rapports de réactivité suivants : $r_{\text{FATRIFE}} = 1,68 \pm 0,3$ et $r_{\text{MAF-A}} = 0,13 \pm 0,1$ à 74°C. Cependant la représentation graphique du modèle terminal de Kelen-Tüdos montre une forte déviation par rapport à la linéarité (Figure A4.2) avec un coefficient de corrélation de 0,814.

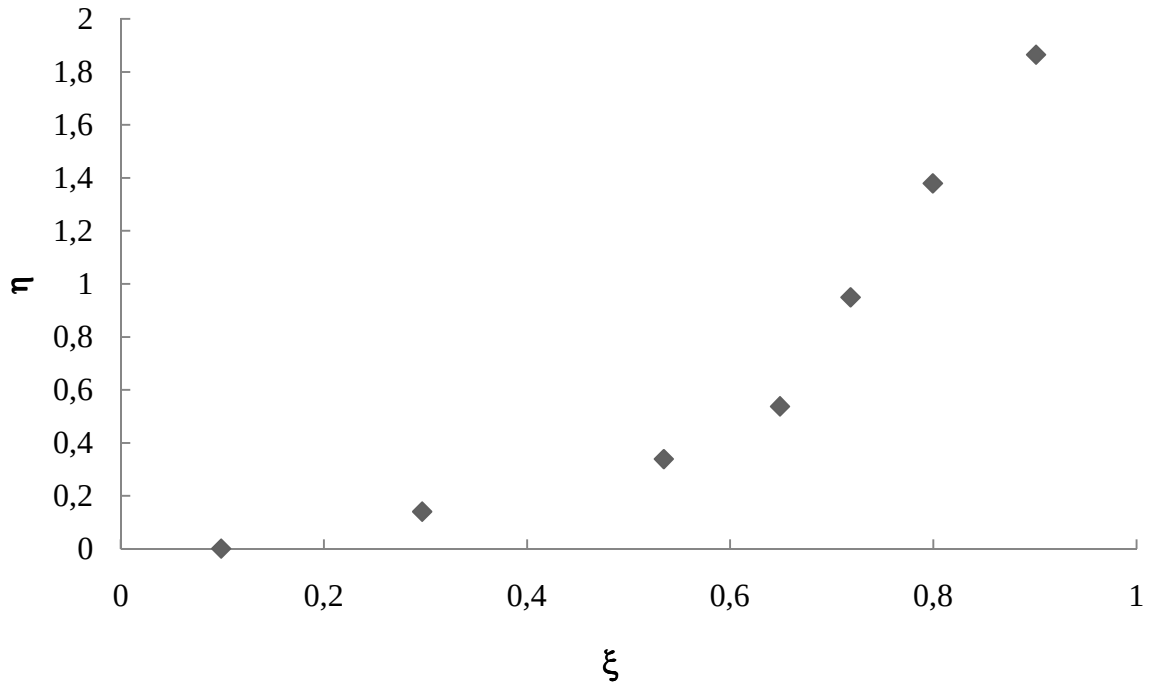


Figure A4.2. Représentation graphique de la méthode de Kelen-Tüdos ($\eta = f(\xi)$) pour la détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-A.

La méthode de détermination des rapports de réactivité selon la méthode de Finemann-Ross [8] a également été appliquée. Elle a permis de déterminer les rapports de réactivité suivants : $r_{FATRIFE}$ = 2,16 ± 0,01 et $r_{MAF\text{-}A}$ = 0,39 ± 0,01 à 74°C. La représentation graphique de cette méthode traduit également une déviation par rapport à la linéarité (Figure A4.3), ce qui indique que ce modèle ne décrit pas de façon satisfaisante la copolymérisation du MAF-A et du FATRIFE.

[8] Finemann, M. ; Ross, S.D. *J. Polym. Sci.*, **1949**, *5*, 259.

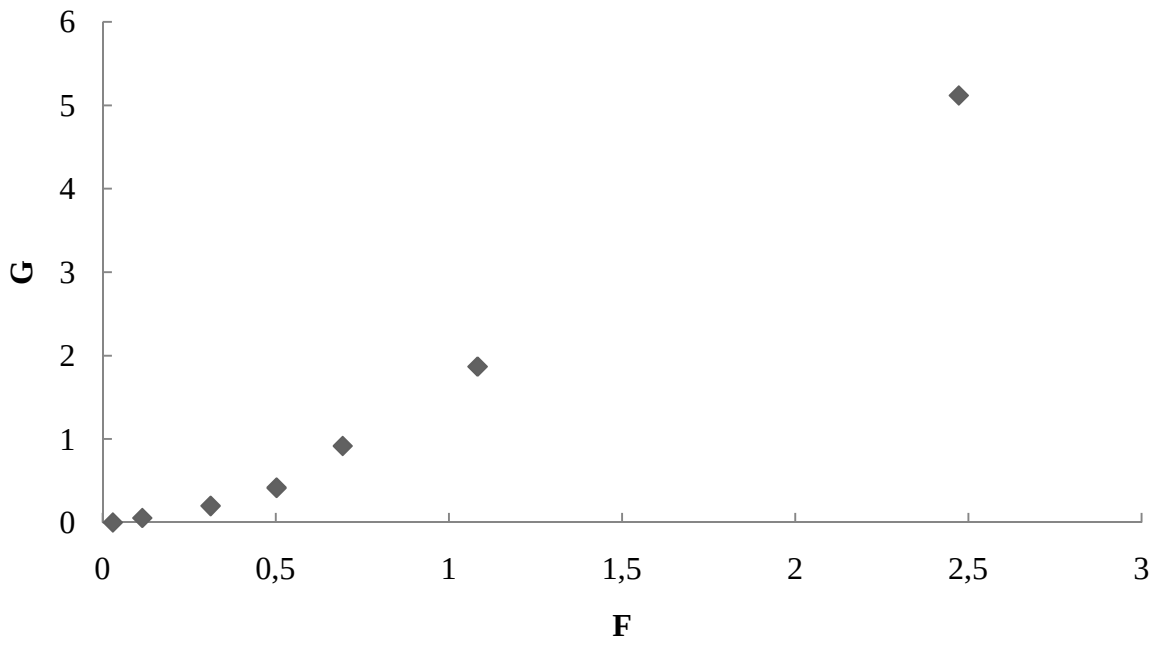


Figure A4.3. Représentation graphique de la méthode de Finemann-Ross ($\eta = f(\xi)$) pour la détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du MAF-A.

Des rapports de réactivité différents ont été obtenus par les deux méthodes, et l'on remarque que dans les deux cas le FATRIFE est le monomère le plus réactif. Si l'on compare la réactivité du MAF-A et du MAF-TBE, le MAF-TBE semble moins réactif que son homologue acide, ce qui nous conduit à penser que le volumineux groupement *tert*-butyle induit un encombrement stérique qui défavorise sa polymérisation.

Annexe 5. Détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du FATRICE

La détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du FATRICE a été réalisée en utilisant la méthode de Kelen-Tüdos, en utilisant des conditions expérimentales pour avoir un taux de conversion des monomères inférieur à 10 %. Les cinétiques de copolymérisation ont été effectuées dans l'acétonitrile à une concentration de 1 $g.mL^{-1}$, en utilisant le TBPP comme amorceur (0,02 équivalent/monomères), à une température de 74°C. L'anisole a été utilisé comme étalon interne pour suivre la disparition des signaux des hydrogènes des doubles liaisons de chacun des monomères. Sept copolymérisations ont été réalisées avec des fractions molaires initiales $[FATRIFE]_0/[FATRICE]_0$ allant de 0,939/0,061 à 0,166/0,834 (Tableau A5.1).

Tableau A5.1. Fraction molaire de FATRIFE et de FATRICE dans le mélange et dans le copolymère[a)], taux de conversion des monomères, ξ et η.

Fraction molaire dans mélange[b)]		Fraction molaire dans le copolymère[b)]		Taux de conversion[b)]	ξ	η
FATRIFE	FATRICE	FATRIFE	FATRICE	(%)		
0,17	0,83	0,32	0,68	4,4	0,055	-0,147
0,20	0,8	0,36	0,64	3,5	0,077	-0,125
0,35	0,65	0,5	0,5	3,7	0,1652	-0,05
0,50	0,5	0,59	0,41	4,9	0,335	0,141
0,66	0,34	0,65	0,35	5,0	0,577	0,263
0,81	0,19	0,75	0,25	3,8	0,801	0,383
0,94	0,06	0,91	0,09	5,1	0,945	0,530

[a)] Conditions de copolymérisation : $[t\text{Bu-OO-CO-}t\text{Bu}]_0/([FATRIFE]_0+[FATRICE]_0)$ = 1 mol %, 74 °C, 2 min.
[b)] Déterminé par RMN ^1H.

La réaction est arrêtée après deux minutes et les échantillons sont caractérisés par spectroscopie RMN ^1H. Les spectres des mélanges (Figure A5.1) présentent les deux doublets de doublet caractéristiques du FATRIFE et du FATRICE. Le signal de l'atome d'hydrogène

en position *trans* (par rapport à l'atome de fluor) de la double liaison du FATRIFE est centré à 5,81 ppm (intégrations I_1 et I_2, Figure A5.1). De la même façon, le signal de l'atome d'hydrogène en position *trans* de la double liaison du FATRICE est centré à 5,86 ppm (intégrations I_3 et I_4, Figure A5.1). Ainsi, la conversion des monomères peut être déterminée à partir des équations (5) et (6) :

$$Conversion\ du\ FATRIFE\ (fraction\ molaire) = 1 - \frac{(I_1+I_2)_0-(I_1+I_2)_t}{(I_1+I_2)_0} \qquad (5)$$

$$Conversion\ du\ FATRICE\ (fraction\ molaire) = 1 - \frac{(I_3+I_4)_0-(I_3+I_4)_t}{(I_3+I_4)_0} \qquad (6)$$

Les signaux des atomes d'hydrogène du groupement trifluoroéthyle du FATRIFE, centrés à 4,62 ppm, et ceux des atomes d'hydrogène du groupement trichloroéthyle du FATRICE, centrés à 4,88 ppm, n'ont pas pu être utilisés pour déterminer la conversion des monomères. En effet, les signaux du copolymère nouvellement formé apparaissent dans la même zone sous la forme d'un large multiplet compris entre 4,3 et 5,2 ppm.

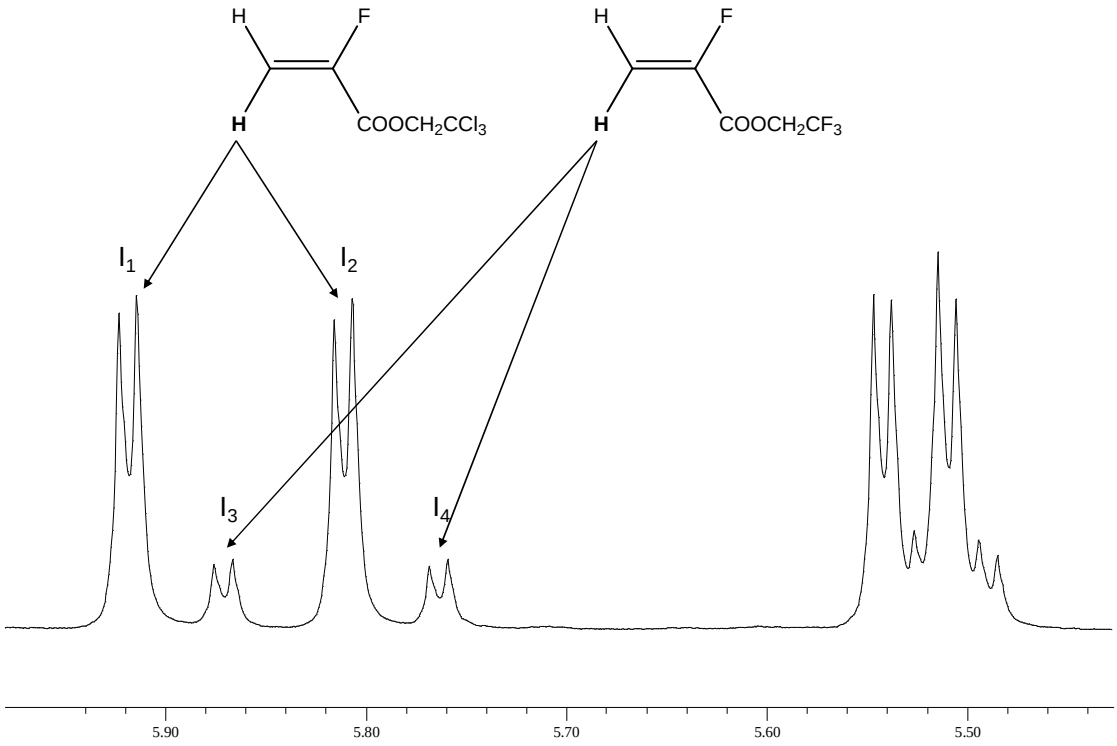


Figure A5.1. Spectre RMN ^{1}H de 5,4 à 6 ppm d'un mélange FATRIFE/FATRICE de fraction molaire 0,166/0,834 ; solvant : $CDCl_3$, référence : TMS.

En utilisant la méthode de Kelen-Tüdos et les données expérimentales du Tableau A5.I, les rapports de réactivité des monomères ont pu être déterminés : $r_{FATRIFE}$ = 0,56 ± 0,01 et $r_{FATRICE}$ = 0,11 ± 0,01 à 74°C. Ces deux rapports de réactivité indiquent que des copolymères statistiques ont été obtenus, cependant, ces rapports de réactivité, inférieurs à 1, indiquent une faible tendance à l'alternance des unités monomères dans les copolymères. De plus, ces résultats montrent la plus grande réactivité du FATRIFE par rapport au FATRICE. La méthode de Kelen-Tüdos s'est avérée appropriée pour la détermination des rapports de réactivité comme le montre la Figure A5.2, où la représentation graphique de η en fonction de ξ est proche de la linéarité (avec un coefficient de corrélation de 0,982). Ceci nous indique que le modèle terminal décrit de façon adéquate la copolymérisation radicalaire du FATRIFE et du FATRICE.

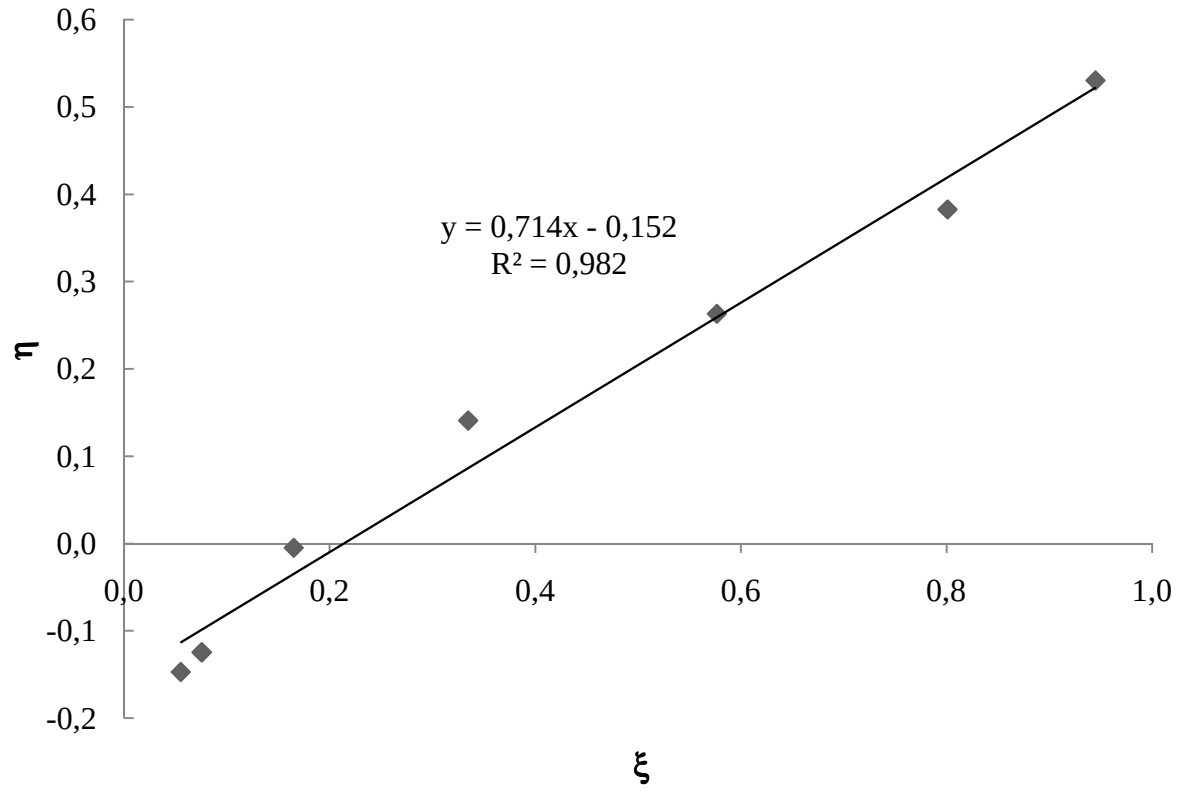


Figure A5.2. Représentation graphique de (η = f(ξ)) pour la détermination des rapports de réactivité du FATRIFE et du FATRICE selon la méthode de Kelen-Tüdos.

La courbe expérimentale et celle calculée en utilisant l'équation de composition instantanée (Chapitre IV Equation 1 page 93), tracée en utilisant les rapports de réactivité ci-dessus, est présentée Figure A5.3.

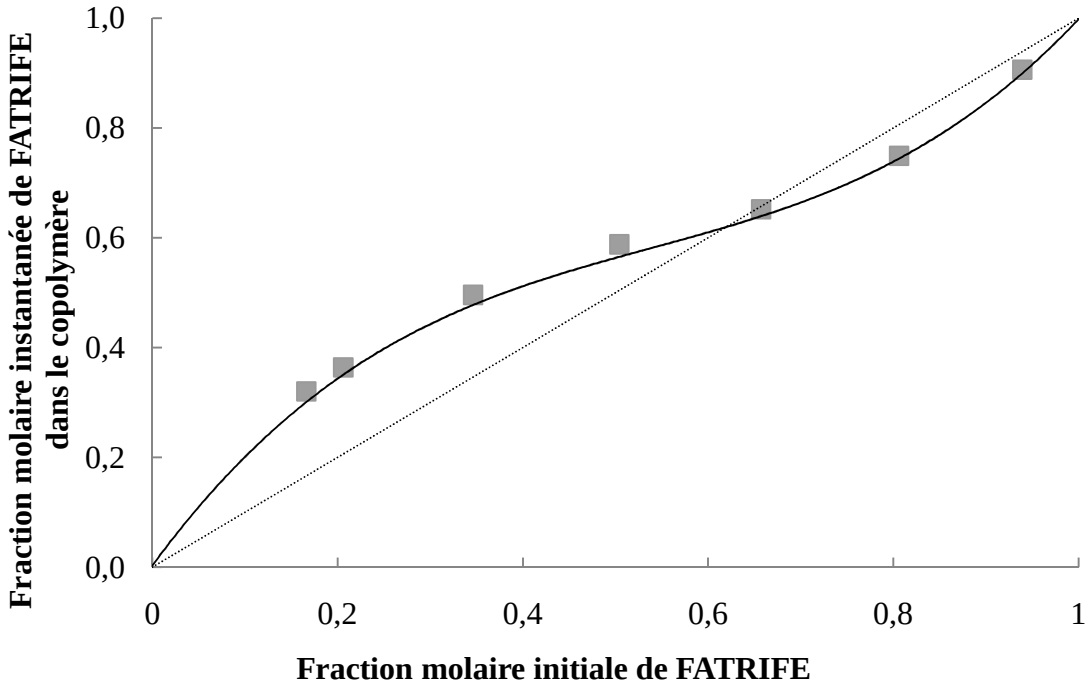


Figure A5.3. Fractions molaires instantanées expérimentale et calculée de FATRIFE dans le copolymère en fonction de la fraction molaire initiale de FATRIFE (la courbe en noir représente la fraction molaire calculée en utilisant l'équation de composition instantanée).

Les courbes expérimentale et calculée sont quasiment identiques et une composition azéotropique peut être déterminée en utilisant l'équation de composition instantanée pour notre système et correspond à une fraction molaire initiale en FATRIFE égale à 0,618.

Annexe 6. Mesure d'indice de réfraction par couplage par prisme (M-lines)

Le couplage prisme-couche guidante, par onde évanescente, est une méthode permettant d'évaluer l'indice de réfraction d'une couche de polymère déposée sur un substrat de silicium, principe d'un guide à fuite (silicium/polymère/air).

Par ce dispositif, le faisceau réfléchi sur la base du prisme révèle le spectre modal de la couche guidante, comme une série de lignes noires (ou lignes manquantes) sur fond brillant due à la réflexion totale à la base du prisme (Schéma A6.1). En effet, lorsque le faisceau n'est plus détecté, il est couplé dans la couche déposée. Les conditions dépendent de la longueur d'onde d'émission, de l'indice du prisme, de l'indice de la couche à mesurer, de son épaisseur et de l'angle d'inclinaison entre le faisceau laser et la normale à la couche. En mesurant la position angulaire de ces lignes manquantes, le calcul de l'indice et de l'épaisseur de la couche déposée est réalisé. Le faisceau réfléchi est recueilli par une photodiode. La position angulaire de ces lignes est mesurée en pivotant l'ensemble prisme-échantillon, à l'aide d'un goniomètre. La caractérisation des couches de polymères, grâce aux M-lines, permet de déterminer la position angulaire des modes couplés, avec la couche guidante de polymère. Le guide plan est maintenu, par une vis micrométrique, contre un prisme d'indice de réfraction supérieur à celui du matériau à caractériser. Lorsqu'un faisceau est injecté sur la base du prisme, il y a couplage de l'énergie du faisceau dans le guide pour certains angles d'incidence. Pour ces angles, un accord de phase, entre l'onde incidente et celle pouvant se propager dans le guide, sera obtenu. Ainsi il est possible, en mesurant l'angle d'incidence et en connaissant parfaitement l'indice et l'angle du prisme, de remonter à l'indice de réfraction et à l'épaisseur de la couche guidante. La valeur de cette dernière, mesurée par ce dispositif, est moins fiable. En effet, l'épaisseur et l'indice de réfraction peuvent être erronés si tous les modes ne sont pas pris en compte dans le calcul. De ce fait, il est important de déterminer la valeur de l'épaisseur avant de mesurer l'indice.

La méthode des M-lines permet de mesurer l'indice de réfraction d'une couche à trois longueurs d'onde, 633, 1320 et 1500 nm. L'installation d'un porte échantillon thermostaté à

20 °C permet d'effectuer les mesures d'indices à la même température. Ces mesures sont obtenues avec une incertitude de ± 2.10^{-4}.

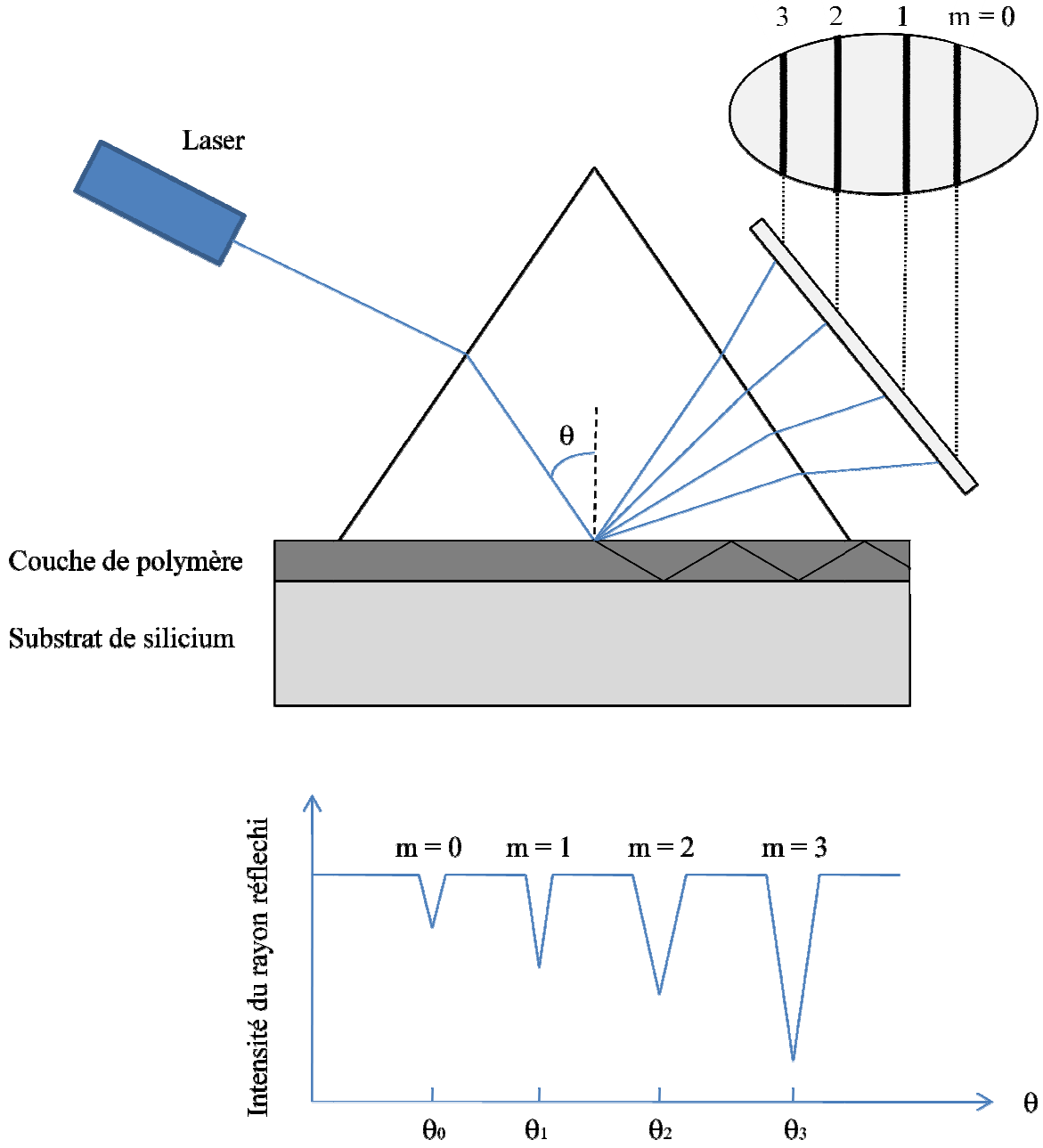


Schéma A6.1. Principe du couplage par prisme et représentation schématique de l'intensité du rayon réfléchi à la base du prisme en fonction de l'angle θp.

Résumé :

Les guides d'onde polymères ont connu un développement important ces dernières années en raison du besoin croissant de transmission d'informations. Les polymères utilisés en tant que cœur et gaine de guide d'onde doivent répondre à un cahier des charges précis en termes d'indice de réfraction, de stabilité thermique, de transparence, d'absorption optique et de mise en œuvre. Les polymères halogénés constituent une classe de polymères particulièrement intéressante pour de telles applications en raison des propriétés remarquables qu'ils possèdent. Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la synthèse et la caractérisation de (co)polymères acryliques halogénés, de type poly(α-fluoroacrylate)s, poly(α,β-difluoroacrylate)s ainsi que poly(α-trifluorométhacrylate)s. De nouveaux monomères acryliques, l'acide α,β-difluoroacrylique et l'α-fluoroacrylate d'hexachloroisopropyle, ont été synthétisés, puis leur polymérisation a été étudiée. D'autre part, plusieurs séries de copolymères ont été synthétisées à partir d'α-fluoroacrylates, d'α-trifluorométhacrylates et d'un éther vinylique fluoré afin d'obtenir des matériaux possédant une haute Tg (> 110 °C), une bonne stabilité thermique (Td > 300 °C) et une large gamme d'indices de réfraction, compatibles avec l'application visée. Finalement, un guide d'onde en poly(α-fluoroacrylate de trichloroéthyle) a été réalisé et ses propriétés en termes d'atténuation optique et de mise en œuvre ont été étudiées.

Mots Clés :

Fibre Optique Polymère, poly(α-fluoroacrylate)s, poly(α-trifluorométhacrylate)s, polymères halogénés, copolymérisation, propriétés thermiques, indice de réfraction, guide d'onde.

Summary :

There is a great potential for the use of polymeric materials for communication systems, both as passive and active components. In this area, considerable interest has been focused on polymer waveguides because of their fabrication process at low temperature, their tunable optical and mechanical properties, and mass production possibility. Among the polymeric materials developed as potential waveguides, fluorinated polymers are of particular interest because of their unique properties. This work reports the synthesis and the characterization of halogenated acrylic (co)polymers, such as poly(α-fluoroacrylate)s, poly(α,β-difluoroacrylate)s as well as poly(α-trifluoromethacrylate)s.

New acrylic monomers, α,β-difluoroacrylic acid and hexachloroisopropyl α-fluoroacrylate, have been synthesized and their polymerization has been studied. Several series of copolymers have been obtained from α-fluoroacrylates, α-trifluoromethacrylates and a fluorinated vinyl ether leading to materials with an high Tg (> 110 °C), a good thermal stability (Td > 300 °C) and a broad range of refractive indices, in agreement with the aimed application. Finally, a poly(2,2,2-trichloroethyl α-fluoroacrylate) waveguide has been realized and its properties in terms of optical absorption and process have been studied.

Keywords :

Polymeric Optical Fiber, poly(α-fluoroacrylate)s, poly(α-trifluoromethacrylate)s, halogenated polymers, copolymerization, thermal properties, refractive index, waveguide.