

# Copolymérisation des éthers allyliques à l'extrémité époxyde avec des monomères porteurs de groupes accepteurs d'électrons. Partie IV. Préparation de nouveaux polymères fluorés amorphes, thermostables et photoréticulables

B. Boutevin <sup>a,\*</sup>, A. El Bachiri <sup>b</sup>

<sup>a</sup> URA 1193, Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cedex, France

<sup>b</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail, Kenitra, Maroc

Reçu le 26 janvier 1995; accepté le 22 juin 1995

## Abstract

The synthesis of six new fluorinated polymers was performed by radical terpolymerisation, starting from three monomers: maleimide, epoxyallyl ether and fluorinated allyl ether. All the polymers have been characterized by elementary analysis, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and GPC. DSC and TGA analysis indicate that all the obtained terpolymers exhibit in  $T_g$  values (from 130–170 °C) and good thermal stabilities (higher than 280 °C). The introduction of lateral fluorinated groups, as expected, decreases the  $T_g$  values of the polymers but improves their thermal stabilities and surface properties. Finally, all these polymers were crosslinked by a UV cationic catalyst with DVE-3,  $H_2C=CHO-(CH_2CH_2O)_3-CH=CH_2$ , as diluant and  $Ph_3S^+SbF_6^-$  as initiator.

## Résumé

La synthèse de six nouveaux polymères fluorés a été réalisée par réaction de terpolymérisation radicalaire à partir de trois monomères: maléimide, un éther allylique comportant un groupe époxyde cycloaliphatique et un éther allylique fluoré. Les polymères obtenus ont été caractérisés par analyses élémentaires, RMN du proton et chromatographie par perméation de gel. Les analyses par DSC et thermogravimétriques indiquent que tous les polymères obtenus présentent des  $T_g$  élevées (de 130 à 170 °C) et de bonnes stabilités thermiques (supérieures à 280 °C). L'introduction du fluor abaisse sensiblement la température de transition vitreuse des polymères mais renforce leurs stabilités thermiques et améliore leurs propriétés de surface. Enfin, tous les polymères obtenus réticulent sous UV par voie cationique avec le DVE-3,  $H_2C=CHO-(CH_2CH_2O)_3-CH=CH_2$ , comme diluant réactif et  $Ph_3S^+SbF_6^-$  comme amorceur.

**Keywords:** Fluoro copolymers; Photocuring; Thermostability; Allyl ethers; Maleimides; UV cationic catalyst

## 1. Introduction

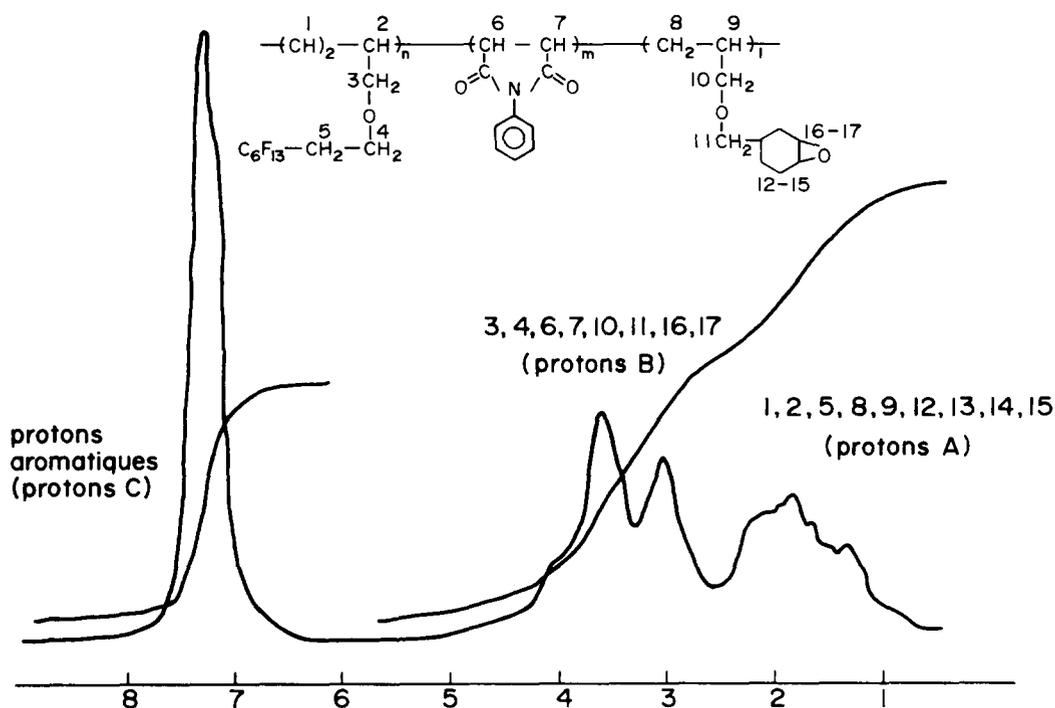
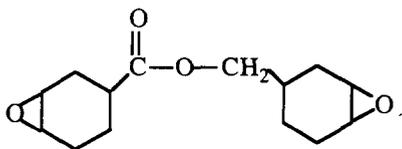
La recherche de polymères amorphes et transparents a fait l'objet de nombreux travaux. Le développement du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du polystyrène en est un exemple. Cependant, ces deux polymères présentent une température de transition vitreuse trop basse (aux environs de 100 °C) pour de nombreuses applications. Plusieurs sociétés dont Mitsubishi [1,2] et Rhom et Haas [3,4], ont beaucoup travaillé sur la stabilisation du PMMA en créant des liaisons glutarimides [5–7] dans la chaîne au moyen de

l'ammoniac ou d'amines primaires. Récemment, Legay [8] s'est intéressé à l'imidification du PMMA et a pu obtenir des polymères renfermant des unités méthacrylamides, acides méthacryliques et glutarimides. Ces derniers motifs appartiennent, entre autres au matériau des propriétés thermiques élevées et des caractéristiques mécaniques intéressantes. Une autre voie d'accès à des composés acryliques améliorés est la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec des maléimides [9–11].

Dans le domaine des produits fluorés, Bosc et al. [12–16] étudient depuis quelques années un certain nombre de polymères acryliques fluorés et chlorofluorés dans le but de les utiliser comme matériaux pour l'optique. Dans un de leurs

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.



Fig. 1. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  du terpolymère T.1.

où  $n$ ,  $m$  et  $l$  sont respectivement les pourcentages des chaînons fluorés, succiniques et époxydiques.

$$\frac{\%F}{\%N} = \frac{13 \times 19n}{1 \times 14m} = 17,64 \left( \frac{n}{m} \right), \text{ i.e. } m = 17,64 \left( \frac{\%N}{\%F} \right) n \quad (1)$$

$$\frac{\%F}{\%C} = \frac{13 \times 19n}{11 \times 12n + 10 \times 12m + 10 \times 12l} \quad (2)$$

en remplaçant  $m$  par sa valeur dans l'Eq. (2), on obtient:

$$l = \frac{247 \times \%C - 132 \times \%F - 21168 \times \%N}{120\%F} \cdot n \quad (3)$$

avec

$$n + m + l = 100 \quad (4)$$

Les analyses élémentaires du terpolymère T.1 donnent:  $\%F = 24,78$ ,  $\%N = 3,90$ ,  $\%C = 54,72$  et  $\%H = 3,92$ , on en tire:  $n = 22,50$ ,  $m = 62,50$ ,  $l = 15,00$ . Ces résultats, à comparer respectivement, avec 40:40:20, montrent que le maléimide est de loin le plus réactif des trois monomères et cela confirme nos précédents travaux.

### 2.1.2. Préparation des terpolymères T.2 à T.6

Les terpolymères T.2 à T.6, constitués par divers monomères maléimiques et éthers allyliques, ont été préparés avec les mêmes proportions en poids des trois monomères que

pour la synthèse du composé T.1 synthétisé précédemment. Ils ont été également caractérisés par chromatographie par perméation de gel (CPG), analyses élémentaires et RMN du proton.

Nous représentons dans le Tableau 1, les résultats donnés par les analyses élémentaires, ainsi que ceux donnés par la CPG pour les différents polymères obtenus (T.2 à T.6). Par ailleurs, dans les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces polymères, on ne peut attribuer avec certitude, les différents signaux à l'un ou l'autre des protons des trois motifs dans chaque terpolymère.

On notera qu'en faisant réagir un maléimide avec des monomères allyliques comportant des groupes époxy et fluoré dans les proportions molaires initiales respectives de 40%, 20% et 40%, on aboutit à des polymères dont les structures possèdent environ 50% de motifs succiniques et 50% de motifs alkoxyalkyles. Ce résultat est conforme à celui dégagé à partir des travaux décrits récemment [17-19]. On observe, de plus, que le radical époxydique entre en général plus rapidement dans la chaîne polymère en croissance que le radical fluoré. Cette observation concorde avec celle de Beaune et al. [22] qui ont étudié des éthers vinyliques fluorés ou non avec des maléimides.

En conclusion, nous avons préparé six terpolymères T.1 à T.6 à partir d'un maléimide, un éther allylique à extrémité époxyde et un éther allylique perfluoré.

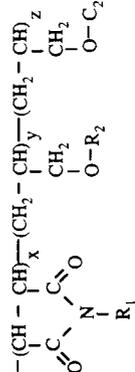
### 2.2. Propriétés thermiques des polymères

Nous avons déterminé, comme pour les copolymères non fluorés [17-19], les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la décomposition thermique des polymères fluorés T.1 à T.6 obtenus précédemment, par DSC et ATG sous azote.

Tableau 1  
Caractéristiques des terpolymères T.1 à T.6

Terpolymère	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	% de motif			T <sub>g</sub> (°C)	Rdt. (%)	CPG $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n}$	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	Sdr. (°C)	Résidu à 800 °C
			x	y	z							
T.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	62,5	15	22,5	154	40	6200	280	395	330	6
T.2	CH <sub>3</sub>	b	68,5	15	16,5	135	36	6200	280	380	330	4,5
T.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	50	38	12	157	39	6800	300	385	350	8
T.4	CH <sub>3</sub>	a	55,5	30	14,5	132	38	6500	280	380	330	3
T.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c	47,5	41	11,5	165	40	6800	310	395	350	8
T.6	CH <sub>3</sub>	c	55,5	30,5	14	143	36	6500	280	390	350	3,5

avec R<sub>2</sub> = a ; b ; c respectivement



Nous avons déterminé en premier leurs températures de transition vitreuse.

### 2.2.1. Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>)

Les résultats des analyses sont regroupés dans le Tableau 1.

On constate, comme dans le cas des copolymères C.1 à C.6 (Tableau 2) reportés dans nos récents travaux [17–19], que les polymères contenant des motifs *N*-phénylsuccinimides possèdent des T<sub>g</sub> plus élevées que ceux contenant des motifs *N*-méthylsuccinimides. De même, cette température T<sub>g</sub> augmente en allant des polymères contenant des motifs glycidiques aux polymères possédant des motifs époxybicycloaliphatiques. Enfin, la comparaison des valeurs de T<sub>g</sub> des copolymères C.1 à C.6 avec celles des terpolymères T.1 à T.6, montre que l'introduction de motifs fluorés dans ces polymères abaisse sensiblement la température de transition vitreuse.

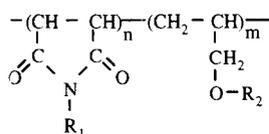
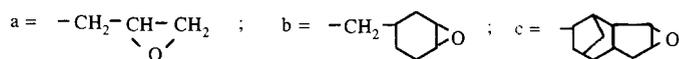
La comparaison des T<sub>g</sub> de nos polymères avec celles des poly(*N*-alkylmaléimides) (T<sub>g</sub> = 185 °C) pour le poly(*N*-butylmaléimide) jusqu'à T<sub>g</sub> = 95 °C pour le poly(*N*-octadécylmaléimide) reportées par Matsumoto et al. [23] montre, comme nous l'avons vu auparavant [17–19], que l'introduction des éthers allyliques dans la chaîne d'un homopolymaléimide ne fait pas chuter de façon significative sa température de transition vitreuse. Il faut remarquer aussi que les valeurs des T<sub>g</sub> obtenues pour les polymères T.1 à T.6, en particulier les terpolymères T.1, T.3 et T.5, sont très supérieures à celles du polyméthacrylate de méthyle (T<sub>g</sub> varie de 40 à 130 °C) ou des copolymères MMA/maléimides *N*-substitués (T<sub>g</sub> varie de 100 à 145 °C) [24] et voisines de celles du PMMA traité par l'ammoniac ou par des amines primaires [5–7] (T<sub>g</sub> = 160–170 °C pour un taux d'azote de 5% à 6% avec la méthylamine) ou du PMMA imidifié selon différentes techniques [8] (T<sub>g</sub> aux alentours de 150 °C). Ces mêmes terpolymères ont aussi des T<sub>g</sub> voisines de celles des polymères résultant de la polymérisation des α-chloroacrylates, α-fluoroacrylates et méthacrylates fluorés (T<sub>g</sub> varie de 120 à 160 °C), reportées par Boutevin et al. [13].

### 2.2.2. Analyses thermogravimétriques

Le comportement thermique des terpolymères T.1 à T.6 a été déterminé par analyse thermogravimétrique; les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 1. Nous avons également représenté à titre de comparaison les résultats des analyses ATG des copolymères non fluorés dans le Tableau 2 [17–19].

La lecture du Tableau 1 montre que tous les polymères fluorés sont thermiquement stables; leurs décompositions commencent vers 280 °C et le polymère T.5 reste stable jusqu'à 310 °C. Cette stabilité est due très probablement à la présence de motifs succinimides qui restreignent la rotation autour de la liaison C–C, et à leurs polarités élevées qui entraînent de fortes associations inter- et intra-moléculaires. Ces propos sont confortés par les travaux de Matsumoto et

Tableau 2

ATG et  $T_g$  des copolymères maléimides/éthers allyliques non fluorésavec  $R_2 = a, b$  ou  $c$ 

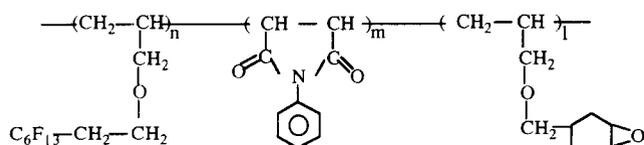
Copolymère	$R_1$	$R_2$	$T_g$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	Sdr. (°C)
C.1	$C_6H_5$	b	183	310	380	350
C.2	$CH_3$	b	173	280	360	330
C.3	$C_6H_5$	a	170	270	380	330
C.4	$CH_3$	a	163	230	380	310
C.5	$C_6H_5$	c	184	335	405	370
C.6	$CH_3$	c	194	335	400	365

al. [23] ainsi qu'Otsu et al. [25] qui ont étudié les propriétés thermiques de divers homopolymaléimides.

En conclusion, nous avons obtenu des polymères fluorés à  $T_g$  élevées et thermostables. Ces polymères peuvent donc jouer, grâce à leurs propriétés thermiques élevées et à la présence du fluor, le rôle de protecteur des fibres optiques contre l'hydrolyse. De plus, la présence de groupements fluorés devrait apporter des caractéristiques spécifiques de non mouillabilité et d'imperméabilité à l'eau [20].

### 2.3. Photoréticulation des polymères

Comme les copolymères C.1 à C.6 étudiés auparavant [17–19], les terpolymères T.1 à T.6 sont des poudres, blanches pour les polymères T.2, T.4 et T.6 et colorées pour les polymères T.1, T.3 et T.5. Pour obtenir par étalement sur plaque d'aluminium, avec une tige filetée, un film de ces polymères, il est nécessaire d'ajouter un diluant réactif. A température ambiante, aucune solution plus ou moins visqueuse n'a été obtenue, quand on ajoute jusqu'à 50% en poids du diluant réactif par rapport au polymère. Par contre, en chauffant à environ 140 °C, on a pu obtenir un film avec une tige filetée. Ainsi, les terpolymères T.1 à T.6 ont été mélangés avec 5% (par rapport à la masse du polymère) du photoamorceur,  $Ph_3S^+SbF_6^-$ , et 40% du divinyléther de triéthylène glycol DVE-3,  $H_2C=CHO-(CH_2CH_2O)_3-CH=CH_2$ , qui donne une meilleure solubilité relativement à d'autres diluants réactifs tels que les époxy cycloaliphatiques:



et augmente au même temps, la réactivité de nos polymères sous UV cationique [26].

Les films obtenus par étalement de ces mélanges avec une tige filetée, sont exposés aux rayonnements UV à l'aide d'une lampe émettant une énergie de 80 W  $cm^{-1}$ ; ils ont durci au

bout de 4 s. Ainsi, comme prévu, les terpolymères T.1 à T.6 réticulent bien sous UV par amorçage cationique.

## 3. Partie expérimentale

### 3.1. Appareillage

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (France).

Les analyses par chromatographie gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG/SM) ont été effectuées sur un appareillage Hewlett Packard. Le chromatographe, de type 5890A, est équipé d'une colonne capillaire de silice (25 m  $\times$  0,23 mm) greffée de polydiméthylsiloxane ( $DBP_1$ ); l'éluant est l'hélium au débit de 1 ml  $min^{-1}$ . Le détecteur de masse, de type 5970A, est un système quadripolaire avec une énergie d'ionisation de 70 eV.

Les spectres de RMN du proton ont été obtenus avec des appareils Bruker AC-200 et AC-250 en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN  $^{13}C$  ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-200 dans le chloroforme deutérié (référence interne TMS).

Les chromatographies par perméation de gel ont été effectuées sur un appareil Spectra Physics, équipé de deux colonnes PL gel mixed D de longueur de 30 cm et d'un détecteur réfractométrique différentiel de type SP8430; l'éluant étant le tétrahydrofurane avec un débit de 1 ml  $min^{-1}$ .

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ont été déterminées à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC 4 avec une programmation de température de 50 °C à 250 °C; la montée de température est de 20 °C  $min^{-1}$ .

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à l'aide d'un appareil TGA 51 Du Pont 2000 avec une montée de température de 5 °C  $min^{-1}$ .

Les durcissements sous rayonnements UV ont été effectués à l'aide d'un microtunnel UV Silair muni d'une lampe Philips HPM 15 émettant une énergie de 80 W  $cm^{-1}$ .

### 3.2. Préparation des monomères

#### 3.2.1. Préparation du monomère 2

##### (a) Synthèse du composé 6

On met en réaction, sous agitation mécanique de 500 tours  $\text{min}^{-1}$ , 7,65 g ( $10^{-1}$  mol) du chlorure d'allyle **4**, 1,69 g ( $5 \times 10^{-3}$  mol) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAH), 50 ml d'une solution de soude (à 50% en poids) et 5,6 g ( $5 \times 10^{-2}$  mol) du (cyclohex-3-ényl)méthanol (**5**). Après 8 h de réaction à 30 °C, le mélange réactionnel est dilué avec 150 ml de dichlorométhane et lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le TBAH. On sépare la phase organique, on sèche, filtre et évapore sous vide le solvant et les réactifs non consommés. On obtient après purification sur silice (éluant éther), 6,7 g du composé **6** (rendement de 88%). Analyses élémentaires: calculé: %C = 78,94; %H = 10,53; %O = 10,53; trouvé: %C = 78,86; %H = 10,59; %O = 10,50; Spectre de masse  $m/z$  (%): 152(0,1); 111(1); 95(10); 94(52); 93(17); 79(100); 67(24); 57(11); 41(87); 39(50). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,15–2,2 (m, 7H); 3,3 (m, 2H); 3,96 (m, 2H); 5,1–5,3 (m, 2H); 5,65 (s élargi, 2H); 5,83–6 (m, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24,49 (s, 1C); 25,46 (s, 1C); 28,29 (s, 1C); 33,46 (s, 1C); 72,66 (s, 1C); 86,14 (s, 1C); 125,74 (s, 1C); 127,04 (s, 1C); 152,14 (s, 1C) ppm.

##### (b) Epoxydation du composé 6: synthèse du monomère 2

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 17 g ( $1,25 \times 10^{-1}$  mol) d'acétone de sodium trihydraté, 100 ml de chloroforme et 15,2 g ( $10^{-2}$  mol) d'allyl(3,4-époxy)cyclohexyl)méthyl éther (**6**). En maintenant la température du mélange entre –5 °C et 0 °C, on ajoute goutte à goutte 35,63 g d'une solution d'acide peracétique (à 32% dans l'acide acétique) [ce qui correspond à  $1,5 \times 10^{-1}$  mol de peracide pur]. La réaction est ensuite laissée à température ambiante durant 24 h. Après purification par distillation, on obtient l'époxy **2** pur avec un rendement de 68%;  $T_{\text{eb}} = 90$  °C/3 mmHg. Analyses élémentaires: calculé: %C = 71,43; %H = 9,52; %O = 19,05; trouvé: %C = 71,49; %H = 9,48; %O = 19,00. Spectre de masse  $m/z$  (%): 168(0); 127(2); 97(7); 93(11); 81(30); 79(22); 67(21); 43(20); 41(100); 39(37). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,9–2,3 (m, 7H); 3,2 (m, 4H); 3,9 (d élargi, 2H); 5,2 (m, 2H); 5,90 (m, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21,23 (s, 1C); 22,93 (s, 1C); 23,81 (s, 1C); 24,57 (s, 1C); 27,46 (s, 1C); 28,21 (s, 1C); 30,00 (s, 1C); 33,07 (s, 1C); 51,14 (s, 1C); 51,59 (s, 1C); 52,36 (s, 1C); 52,46 (s, 1C); 71,69 (s, 1C); 74,62 (s, 1C); 75,07 (s, 1C); 116,29 (s, 1C); 116,39 (s, 1C); 134,82 (s, 2C) ppm.

#### 3.2.2. Préparation du monomère 3

On met en réaction, sous agitation mécanique de 500 tours  $\text{min}^{-1}$ , 18,2 g ( $5 \times 10^{-2}$  mol) de 2-(perfluorohexyl)éthanol (**7**), 0,85 g ( $25 \times 10^{-4}$  mol) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAH), 50 ml d'une solution de soude (à 50% en poids) et 7,6 g ( $10^{-1}$  mol) de chlorure d'allyle **4**. Après 8 h de réaction à 30 °C, le mélange réactionnel est dilué avec 150 ml de dichlorométhane et lavé plusieurs fois à l'eau

Table 3

Résultats des analyses élémentaires des terpolymères T.2 à T.6

Terpolymère	Analyses élémentaires			
	%C	%F	%N	%H
T.2	48,21	24,17	5,73	4,36
T.3	57,88	16,62	3,93	4,70
T.4	47,87	23,43	5,00	4,57
T.5	63,75	13,54	3,11	5,49
T.6	54,85	19,13	4,31	5,25

pour éliminer le TBAH. On sépare la phase organique, on sèche, filtre et évapore sous vide le solvant et les réactifs non consommés. On obtient après purification sur silice, 18,6 g du monomère **3** pur. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2,4 (m,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $J_{\text{H-F}} = 18$  Hz, 2H); 3,7 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 4 (m,  $J_1 = 5,5$  Hz,  $J_2 = 2$  Hz, 2H); 5,2–5,4 (m, 2H); 5,9 (m, 1H) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 32,62 (t,  $J = 22$  Hz, 1C); 62,74 (t,  $J = 4,5$  Hz, 1C); 72,96 (s, 1C); 90–130 (m, C fluorés); 117,58 (s, 1C); 135,24 (s, 1C) ppm.

### 3.3. Préparation des polymères

#### 3.3.1. Préparation des terpolymères T.1, T.2, T.3, T.4, T.5 et T.6

Les terpolymères T.1 à T.6 ont été préparés de la même manière que T.1. Nous donnons ici la préparation du terpolymère T.1 en exemple.

Dans un ballon de 50 ml, on met en réaction 2,076 g (0,012 mol) de *N*-phénylmaléimide (**1**), 1,008 g ( $6 \times 10^{-3}$  mol) d'allyl(3,4-époxy)cyclohexyl)méthyl éther (**2**), 4,848 g (0,012 mol) d'éther allylique fluoré **3** et 0,295 g ( $1,8 \times 10^{-3}$  mol) d'AIBN dans 12 ml d'acétonitrile. La réaction est conduite pendant 6 h sous azote, à 80 °C. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans un large excès du méthanol; on filtre le précipité et on sèche sous vide pendant 48 h. On obtient 3,10 g de terpolymère T.1. Analyses élémentaires: trouvé: %C = 54,72; %F = 24,78; %N = 3,90; %H = 3,92. CPG (étaçons polystyrène):  $\bar{M}_n = 6200$ ,  $\bar{M}_p = 9300$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,8–2,5 (massifs, 15H); 2,5–4,8 (massifs, 12H); 7,3 (massif, 5H) ppm.

Les autres résultats obtenus pour ces terpolymères T.2 à T.6 (rendements, CPG) figurent dans le Tableau 1 (voir texte).

#### 3.4. Durcissement des terpolymères T.1 à T.6 sous rayonnement UV

Les terpolymères T.1 à T.6 ont été durcis de la même manière. Nous prenons l'exemple de formulation avec le terpolymère T.1.

On mélange 1 g du terpolymère T.1, 0,4 g du diluant réactif DVE-3,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ , et 0,05 g de photoarmorcéur  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ . Une petite quantité du mélange homogène est déposée sur plaque d'aluminium

préalablement dégraissée à l'acétone puis séchée, et est étalée sous forme de film à l'aide d'une tige filetée appelée Hand-Coater. L'épaisseur du film est de 5  $\mu\text{m}$ ; il a été séché par passages successifs sous tunnel UV. Le séchage est contrôlé au toucher (s'il y a des empreintes, le film est encore collant, donc pas sec).

#### 4. Conclusions

Nous avons préparé de nombreux polymères fluorés. Le groupe fluoré a été introduit par terpolymérisation à partir de trois monomères: un maléimide, un éther allylique comportant un groupe époxy et un éther allylique comportant un groupe fluoré. Ces polymères ont été caractérisés par analyse élémentaires, RMN  $^1\text{H}$  et CPG. Nous avons ensuite déterminé les caractéristiques thermiques des polymères préparés. Les températures de transition vitreuse sont élevées et varient de 130 à 170  $^{\circ}\text{C}$ ; les polymères contenant des motifs *N*-phénylsuccinimides ont des  $T_g$  plus élevées que ceux contenant des motifs *N*-méthylsuccinimides et pour un même motif succinimide, nous avons trouvé que les  $T_g$  évoluent selon le type de motif époxyde, les époxydes cycloaliphatiques présentant les plus hautes valeurs.

L'introduction du fluor abaisse sensiblement la température de transition vitreuse des polymères. Par ailleurs, nous avons évalué le comportement thermique de tous nos polymères à l'aide de l'ATG. Les valeurs obtenues montrent que ces polymères sont très stables thermiquement, les polymères restent stables jusqu'à 280  $^{\circ}\text{C}$  et la décomposition se fait en une seule étape. Cette stabilité dépend, comme pour les  $T_g$ , du type de maléimides et d'époxydes utilisés: les *N*-phénylmaléimides conduisent à des polymères plus stables que les *N*-méthylmaléimides et les éthers allyliques comportant un époxyde donnent des polymères dont la stabilité thermique suit le même ordre observé pour les  $T_g$ . Par ailleurs, l'introduction du fluor renforce cette stabilité thermique.

Ainsi, les polymères préparés ont des températures de transition vitreuse élevées, sont très stables thermiquement et photoréticulables. Ils intéressent donc divers domaines d'applications; ils peuvent être utilisés comme revêtement pour fibres optiques par exemple, ou des composants optiques passifs.

#### Remerciements

Nous remercions la Société Atochem pour la fourniture des produits fluorés et pour ses précieux conseils, en particulier Messieurs Kappler et Tournut.

#### Bibliographie

- [1] I. Sasaki, K. Nishida, M. Morimoto, H. Anzai et H. Makino (Mitsubishi Rayon Ltd.), Brevet Européen, 0 232 795, 1987; [*Chem. Abs.*, 108 (1988) 57 427].
- [2] H. Anzai, K. Nishida, I. Sasaki, H. Makino et M. Ohtani (Mitsubishi Rayon Ltd.), Brevet Européen, 0 300 760, 1989; [*Chem. Abs.*, 110 (1989) 213 696].
- [3] R.M. Kopchik (Rhom et Haas), Brevet Européen, 76 691, 1983; [*Chem. Abs.*, 99 (1983) 6236].
- [4] M.P. Hallden-Abberton, N.M. Bortnick, L.A. Cohen, H.C. Fromuth et W.T. Freed (Rhom et Haas), Brevet Européen 216 505, 1987; [*Chem. Abs.*, 107 (1987) 134 892].
- [5] S.J. Gheroro, P. Boldarino et J.A. Zurimendi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 (1985) 955.
- [6] J.R. Patterson et C.M. Gruber, *J. Technol.*, 10 (1988) 158.
- [7] J.R. Patterson, D.S. Ciniman et D.L. Dunkelberger, *Angew. Makromol. Chem.*, 175 (1989) 2831.
- [8] R. Legay, *Thèse de Doctorat*, U.S.T.L., Montpellier, France, 1992.
- [9] J.M. Barrales-Rienda, J.J. Gonzales de la Campa et J. Gonzales-Ramos, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A11 (1977) 207.
- [10] M.Z. Elsabee, M.W. Sabaa, H.F. Nagib et K. Furuhashi, *J. Makromol. Sci., Chem.*, A24 (1987) 1207.
- [11] F. Sato (Mitsubishi Rayon), Brevet Européen, 0 208 291, 1986; [*Chem. Abs.*, 106 (1987) 129 057].
- [12] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, G. Rigal et A. Rousseau, *Ann. Chim. Paris*, (1984) 723.
- [13] B. Boutevin, A. Rousseau et D. Bosc, *J. Polym. Sci., Part A*, 30 (1992) 1279.
- [14] D. Bosc, Y. Pietrasanta, G. Rigal et A. Rousseau, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 369.
- [15] A. Rousseau, B. Boutevin et D. Bosc, *Plastic Optical Fibres and Applications Conference*, Paris, Juin 22–23, 1992.
- [16] B. Boutevin, G. Rigal, A. Rousseau et D. Bosc, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1988) 47.
- [17] B. Boutevin et A. El Bachiri, *Eur. Polym. J.*, sous presse.
- [18] B. Boutevin et A. El Bachiri, *Makromol. Chem.*, sous presse.
- [19] B. Boutevin et A. El Bachiri, *Eur. Polym. J.*, sous presse.
- [20] B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*, Erec Ed., Puteaux, France, 1988.
- [21] B. Boutevin, B. Youssef, S. Boileau et A.M. Garnault, *J. Fluorine Chem.*, 35 (1987) 399.
- [22] O. Beaune, J.M. Bessière et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.*, 28 (1992) 1501.
- [23] A. Matsumoto, Y. Oki et T. Otsu, *Polym. J.*, 23 (1991) 201.
- [24] F. Sato (Mitsubishi Rayon), Brevet US 4 753 996, 1988.
- [25] T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kubota et S. Mori, *Polym. Bull.*, 23 (1990) 43.
- [26] S.P. Pappas, *UV Curing: Science and Technology*, Technology Marketing Corp., USA, Vol. I (1978), Vol. II (1985).