

COPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE DIMETHYL TERTIOBUTYLSILYLE AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE

M. CAMAIL, P. DURAND, B. GEDOUX, A. MARGAILLAN et J. L. VERNET*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Toulon et du Var, BP 132, 83957 La Garde, France

(Reçu le 3 juin 1991; reçu pour publication le 15 octobre 1991)

Résumé—Le méthacrylate de diméthyl tertiobutylsilyle (TBDMMSMA) a été copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle (MMA) en masse à différentes températures et dans divers solvants. Les rapports de réactivités sont calculés à partir des méthodes de Fineman-Ross, et de Kelen-Tüdös. Les distributions en composition des copolymères sont calculées. En masse à 50, 60 et 80°, les valeurs des rapports de réactivités sont respectivement égales, pour r_1 à 0,44, 0,64, 1,27, et pour r_2 à 0,83, 0,89 et 0,93. À 50 et 60°, r_1 est inférieur à l'unité; ceci est probablement dû à l'encombrement stérique du groupement tertiobutyl diméthylsilyle présent à fois sur le macroradical TBDMMSMA et sur le monomère. Cet effet est prépondérant comparativement à l'effet inductif de ce groupement. Cette interaction spécifique entre le radical et le monomère peut expliquer la variation rapide de r_1 avec la température.

INTRODUCTION

En synthèse organique, les groupements alkylsilicium sont largement utilisés pour la protection de fonctions réactives, alcool ou acide, car ils sont facilement hydrolysables [1]. L'acrylate de triméthylsilyle est utilisé pour obtenir de l'acide polyacrylique stéréorégulier après hydrolyse [2]. Une application de ces composés est récemment évoquée dans quelques brevets [3, 4]. Il s'agit de la synthèse de copolymères acryliques ou méthacryliques pouvant servir de liant pour peintures antiallissures; l'un des monomères étant un acrylate ou méthacrylate de trialkyl ou arylsilyle.

Rappelons qu'une gamme intéressante de formulations antiallissures sont des peintures autopolisantes à base de copolymères méthacrylate de méthyle, méthacrylate de tributylétain. Leur mode d'action a été largement étudié [5-8]. Les groupements organostanniques sont libérés par hydrolyse; le copolymère résiduel est alors érodé au cours de temps. En plus de l'efficacité biocide des cations organostanniques libérés, ce type de liant permet une érosion progressive des couches hydrolysées, ce qui améliore l'état de surface du revêtement. Il en résulte une diminution du frottement hydrodynamique, mais aussi le contrôle de la vitesse de relargage de tous les autres composés inclus dans la peinture.

De nombreuses études ont montré que les composés organostanniques sont toxiques pour l'environnement [8-11]. Il peut donc apparaître souhaitable de supprimer l'étain dans ce type de peintures tout en conservant le caractère autopolisant et la possibilité de contrôler le relargage des constituants. De nombreux groupements hydrolysables ont été envisagés: ester sulfonate, sulfate, sulfite, sulfinate, phosphate, phosphonate, phosphinate, alpha-arylalkyl et aussi organosilyle [12-16].

Dans ce cadre, nous avons choisi d'étudier les facteurs de la copolymérisation du méthacrylate de tertiobutyl diméthylsilyle (TBDMMSMA) avec le méthacrylate de méthyle. Deux voies de synthèse du TBDMMSMA sont décrites. Les rapports de réactivités sont calculés ainsi que la distribution en composition; les influences de la température et du solvant sont examinées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

Le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique sont purifiés par distillation sur CaH_2 , sous argon, à pression réduite. Les solvants—toluène, méthoxypropanol (MP), méthylisobutylcétone (MIBC)—sont distillés sur CaH_2 . L'éther éthylique est distillé sur sodium-benzophénone. L'amorceur azobisisobutyronitrile (AIBN) est recristallisé dans l'éthanol. Le triéthylamine (TEA) est distillée sur CaH_2 sous argon.

Les spectres RMN ^1H sont effectués avec un appareil Brucker WP80 et les spectres i.r. avec un appareil à transformée de Fourier Nicolet. Les dosages potentiométriques sont réalisés avec un appareil Orion 940. Les masses moléculaires moyennes sont déterminées en chromatographie par perméation de gel avec un appareil Waters.

Préparation de TBDMMSMA

La synthèse du TBDMMSMA a été étudiée selon deux voies:

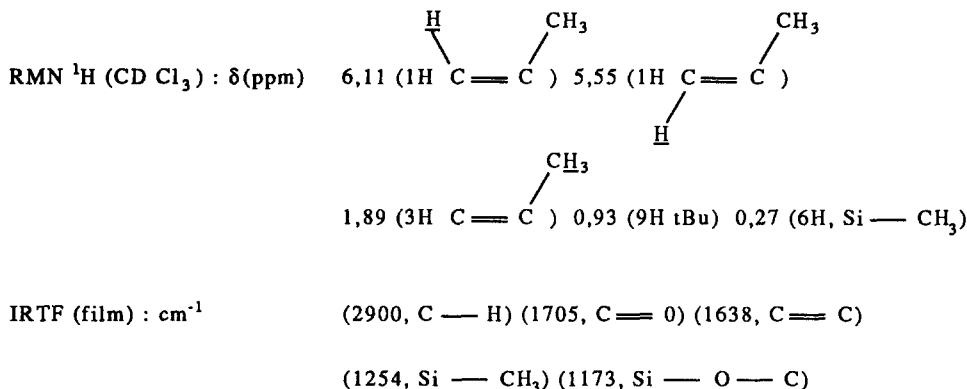
Voie 1: A 28 ml (0,33 mol) d'acide méthacrylique fraîchement distillé, dissout dans 200 ml d'éther éthylique, sont ajoutés 46 g (0,33 mol) de TEA sous argon. La température du mélange est maintenue entre 3 et 5°; le mélange est agité magnétiquement, 50 g (0,33 mol) de tertiobutyl diméthyl chlorosilane, dissous dans de l'éther éthylique anhydre, sont ajoutés goutte-à-goutte. Le système est ensuite maintenu à température ambiante sous argon et agité une nuit. Le précipité formé est filtré et lavé avec le solvant de la réaction. La masse de sel obtenue correspond à une conversion totale. L'éther est évaporé, et le résidu est distillé sous argon à pression réduite, après ajout d'une petite quantité de phénothiazine (b.p.: 50° sous 2 mm Hg. Rendement: 75%).

*A qui toute correspondance doit être adressée.

Voie 2: Le méthacrylate de potassium est préparé à partir de l'acide méthacrylique et du bicarbonate de potassium. Il est recristallisé dans l'éthanol et séché à l'étuve sous vide. A 40 g (0,465 mol) de méthacrylate de potassium en solution dans du toluène, on ajoute une petite quantité de phénothiazine ainsi que 20 mg d'éther couronne 18-6 puis goutte-à-goutte 51 g (0,34 mol) de tertiobutyl diméthyl chlorosilane en suspension dans le toluène. L'agitation est maintenue, sous argon, pendant 22 hr, à température ambiante. On filtre le chlorure de potassium formé et le sel d'acide en excès. Le toluène est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite. Rendement: 96%.

permis de synthétiser sélectivement le TBDMSMA, ainsi que d'autres esters siliciés avec d'excellents rendements.

TBDMSMA est copolymérisé avec MMA en masse à différentes températures: 50, 60 et 80°. La copolymérisation est aussi effectuée en solution à 60° dans le toluène, MIBC et MP. Les compositions des copolymères sont déterminées, soit par dosage du silicium, soit par dosage des acides libres après hydrolyse spécifique du groupement t-butyl diméthyl silicium.



Polymérisation

Toutes les polymérisations sont faites dans des tubes scellés. Pour les polymérisations en masse, la concentration en AIBN est maintenue à 10^{-3} mol/l et à $3 \cdot 10^{-3}$ M pour les polymérisations en solution. Dans ce dernier cas, la concentration en monomère est fixée à 3 mol/l. Les tubes sont dégazés par trois cycles de vide après refroidissement dans l'azote liquide puis scellés sous une pression de 1 mm Hg. Après différents temps de chauffage (30–120 min), le polymère est précipité dans un grand volume d'éther de pétrole. Les polymères sont purifiés après dissolution dans le THF et reprécipités dans l'éther de pétrole. Ils sont séchés à 50° sous vide. Les compositions dépassant 30% en fraction molaire de monomère silicifié ne précipitent plus dans un solvant organique pur. Un certain nombre de copolymères à composition plus élevée sont hydrolysés spécifiquement par ajout d'acide chlorhydrique puis précipités dans l'éther de pétrole. Les compositions des copolymères sont déterminées, soit par microanalyse du silicium, soit par titrage potentiométrique des fonctions acides des copolymères hydrolysés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les voies classiques de silylation d'un alcool ou d'un acide utilisent comme réactifs—outre bien entendu l'alcool ou l'acide considéré—une amine tertiaire et un chlorosilane [17, 18]. Cependant, pour la préparation du TBDMSMA, cette voie n'est pas sélective et conduit, en plus de l'ester méthacrylique souhaité, à un éther silicifié pouvant se former en présence d'eau. La distillation nécessaire à la purification n'est guère aisée, le point d'ébullition de l'éther et de l'ester étant proche (2–3° sous 2 mm Hg). Par contre, l'utilisation d'un catalyseur par transfert de phase (l'éther couronne 18-6, par exemple) nous a

Dans le Tableau 1 sont regroupés les principaux résultats obtenus avec six séries de conditions expérimentales différentes. Les polymères obtenus sont résineux et transparents. Ils sont solubles dans les solvants usuels et sont filmogènes. La solubilité dans les solvants hydrocarbonés croît avec la fraction molaire de TBDMSMA, la présence des substituants méthyle et tertiobutyle du silicium rendant le polymère plus lipophile. Dans le toluène, aucune réticulation n'est observée, quelle que soit la composition initiale en TBDMSMA.

Détermination des rapports de réactivités

Les fractions initiales en monomères, et leurs proportions dans les copolymères sont regroupées dans le Tableau 1. Lorsque le taux de conversion est limité à 10% la composition dans les copolymères est assimilée à la composition instantanée. Deux méthodes de calcul sont envisagées pour déterminer les rapports de réactivités: celle de Fineman-Ross et de Kelen-Tüdös. Ces méthodes sont issues de l'équation classique de copolymérisation de Mayo-Lewis [22].

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{r_1 F_1^2 + F_1 F_2}{r_2 F_2^2 + F_1 F_2} \quad (1)$$

où F et F_2 sont les fractions molaires des monomères TBDMSMA et MMA, et f_1 et f_2 sont les fractions molaires correspondantes dans le copolymère. Fineman et Ross ont réarrangé cette équation, pour aboutir à:

$$\frac{F_1}{F_2} \left(\frac{f_1 - f_2}{f_1} \right) = \frac{f_2}{f_1} \left(\frac{F_1}{F_2} \right)^2 r_1 - r_2.$$

Tableau 1. Conditions de copolymérisation de TBDMMSMA-MMA et caractéristiques des copolymères

Conditions de réaction	Fraction molaire initiale (F_1)	Conversion (%)	Fraction molaire du polymère (f_1)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_p \times 10^{-3}$	Ipd
Masse (50°)	0,05	3,7	0,059	85,0	43,6	1,95
	0,09	2,0	0,094	67,7	39,4	1,72
	0,25	2,0	0,264	87,0	45,5	1,91
	0,30	1,2	0,295			
Masse (60°)	0,05	2,0	0,055	79,9	48,0	1,66
	0,15	2,0	0,151			
	0,30		0,297			
	0,30	1,5	0,305	116,6	61,6	1,89
	0,35	2,2	0,343			
Masse (80°)	0,10	8,0		0,097		
	0,15	7,0		0,166		
	0,20	9,2		0,212		
	0,25	9,2	0,276	20,1	12,5	1,61
Toluène (0°)	0,10	10,4	0,110	21,9	13,2	1,66
	0,15	12,5	0,176			
	0,20	9,0	0,207			
	0,25	10,0	0,265	27,8	13,7	2,03
	0,30	6,0	0,293			
	0,60	9,0		0,568		
	0,80	9,2		0,728		
MIBC (60°)	0,10	10,0		0,121		
	0,15	10,6		0,167		
	0,20	10,4		0,223		
	0,25	9,9		0,264		
MP (60°)	0,10	6,0	0,102	28,7	16,5	1,74
	0,15	7,3	0,154	27,8	13,7	2,03
	0,20	6,7	0,185	36,9	19,0	1,94
	0,25	7,0	0,245	32,0	16,0	1,99

En traçant

$$\frac{F_1}{F_2} \left(\frac{f_1 - f_2}{f_1} \right)$$

en fonction de

$$\frac{f_2}{f_1} \left(\frac{F_1}{F_2} \right)^2, r_1$$

représente alors la pente et r_1 l'ordonnée à l'origine. Cependant, cette méthode nécessite, pour une bonne détermination des valeurs, que les points expérimentaux soient répartis sur l'ensemble de la composition. Dans le cas contraire, il est préférable d'utiliser la méthode de Kelen-Tüdös. L'équation s'écrit:

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

où η et ξ sont fonction de f_1 et F_1 définis précédemment. L'introduction du paramètre α , arbitrairement choisi, permet un meilleur encadrement

des valeurs expérimentales et de rendre symétrique le système. Les rapports de réactivités calculés par les deux méthodes sont comparables (Tableau 2). Toutefois, l'incertitude sur les valeurs obtenues par la méthode de Fineman-Ross est importante. Ceci montre bien les limites de cette méthode qui n'est pas invariante et qui nécessite une répartition homogène des points expérimentaux sur tout l'intervalle des fractions molaires. Ceci est le cas pour la série effectuée dans le toluène, les erreurs sont alors comparables pour les deux méthodes.

A partir des valeurs trouvées pour r_1 et r_2 , la courbe de composition instantanée peut être tracée à partir de l'équation suivante:

$$f = \frac{F^2(r_1 - 1) + F}{F^2(r_2 + r_1 - 2) + 2F(1 - r_2) + r_2}. \quad (2)$$

Nous constatons un très bon accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée (Fig. 1).

Tableau 2. Rapports de réactivités de TBDMMSMA avec MMA dans différentes conditions

Conditions	Méthodes			
	Fineman-Ross		Kelen-Tüdös	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Masse 50°	$0,66 \pm 0,21$	$0,86 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,04$
Masse 60°	$0,76 \pm 0,1$	$0,91 \pm 0,04$	$0,64 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$
Masse 80°	$1,27 \pm 0,24$	$0,93 \pm 0,04$	$1,27 \pm 0,07$	$0,93 \pm 0,04$
Toluène	$0,56 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,04$
MP	$0,53 \pm 0,4$	$0,92 \pm 0,07$	$0,51 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,06$
MIBC	$0,52 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$

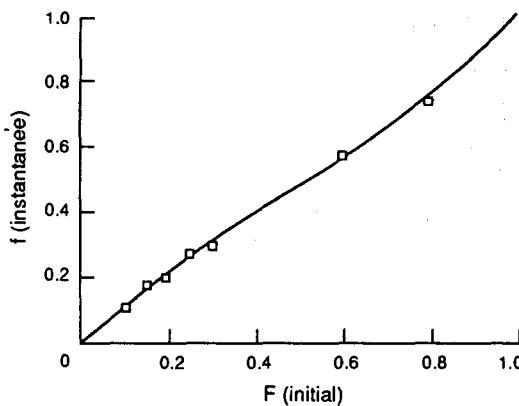


Fig. 1. Variation de la fraction molaire instantanée du copolymère avec la fraction initiale. (—) courbe calculée; (□) points expérimentaux du couple TBDMSMA-MMA dans le toluène à 60°.

A 60°, les rapports de réactivités sont inférieurs à l'unité. Ceci signifie que chaque monomère a plus d'affinité pour le centre actif de l'autre monomère que pour le sien propre. La tendance à l'alternance des motifs dans le copolymère sera alors marquée. Vis-à-vis du macroradical MMA, la réactivité du TBDMSMA est supérieure à MMA. En général, la conjugaison avec les électrons du carbonyle diminue la densité électronique de la double liaison déstabilisant l'état de transition lors de l'attaque du radical. Cependant, dans notre cas, le groupement diméthyl-tertiobutyl, donneur par effet inductif, réduit l'électronegativité du groupement C=O, r_2 devenant inférieur à l'unité. En suivant le même raisonnement, r_1 devrait être supérieur à 1. L'encombrement du groupement tertiobutyl diméthylsilicium, présent à la fois sur le monomère et sur le macroradical TBDMSMA, peut expliquer que r_1 soit inférieur à 1. Vis-à-vis du macroradical TBDMSMA, la réactivité de MMA est alors supérieure à TBDMSMA. Cet effet stérique est mis en évidence pour des monomères tels que le méthacrylate de tributylétain ou le méthacryloyoxydiéthyl phosphate d'éthyle [23, 24]. Par contre, pour des composés comme le méthacrylate d'éthyle (MEA) ou le méthacrylate de butyle (MBA) vis-à-vis de MMA, l'effet inductif paraît prédominant [25].

Composition azéotropique

Lorsque r_1 et r_2 sont inférieurs à l'unité, une composition azéotropique est possible quand:

$$F_{az} = \frac{1 - r_2}{2 - (r_1 + r_2)}. \quad (3)$$

Les compositions azéotropiques pour ce couple monomère sont données dans le Tableau 3. Pour cette composition initiale, toutes les chaînes ont une com-

Tableau 3. Composition azéotropique (F_{az}) de TBDMSMA-MMA dans différentes conditions

Conditions	F azéotrope
Masse (50°)	0,2339
Masse (60°)	0,2340
Toluène (60°)	0,3148
MP (60°)	0,1403
MIBK (60°)	0,3125

position unique, quel que soit le pourcentage de conversion.

Distribution en composition des copolymères en fonction du temps

Dans la pratique, il est utile d'évaluer la répartition en composition, à conversion totale des copolymères. D'après Skeist [26], on peut écrire l'équation suivante:

$$\log \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{(F_1)_0}^{F_1} \frac{dF_1}{f_1 - F_1} \quad (4)$$

avec $X = [M]_0 - [M]/[M]_0$ (taux de conversion); F_1 = Fraction molaire dans le mélange en fonction du temps; f_1 = Fraction molaire instantanée.

Pour une fraction molaire (F_1) initiale, et à partir de l'équation de composition donnant f_1 en fonction de F_1 [équation (2)], l'intégrale graphique permet d'attribuer, à une fonction molaire moyenne dans le copolymère, une fraction de conversion. Le pas d'intégration est pris égal à 0,01% en fraction molaire dans le mélange. Le calcul numérique de la surface est déterminé selon la méthode de Simpson. Un exemple de distribution en composition est donné sur la Fig. 2. L'examen de ces distributions montre que la dispersité des compositions est faible pour ces mélanges.

Influence de la température

Une variation de température affecte peu la réactivité; son élévation diminue, en général, la sélectivité de l'attaque, si bien que r tend en général vers l'unité lorsque T augmente. Toutefois, une interaction spécifique peut donner lieu à une modification particulière de la réactivité [27-29]. Pour le couple TBDMSMA-MMA, les rapports de réactivités sont déterminés à 50, 60 et 80°. Les courbes de composition pour ces trois températures sont portées sur la Fig. 3. Dans ce cas, une élévation de température affecte très peu r_2 proche de l'unité, alors que r_1 croît rapidement. L'équation d'Arrhénius permet de linéariser la variation de $\ln(r)$ avec $1/T$. On peut alors calculer la température pour laquelle r_1 est égal à l'unité, soit 72°.

$$\ln r = -\left(\frac{\Delta E_{AA} - \Delta E_{AB}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S_{AA} - \Delta S_{AB}}{R}\right) \quad (5)$$

La différence d'énergie d'activation $\Delta(\Delta E)$ est égale à 33 kJ mol⁻¹, cette valeur élevée confirme stérique évoqué précédemment.

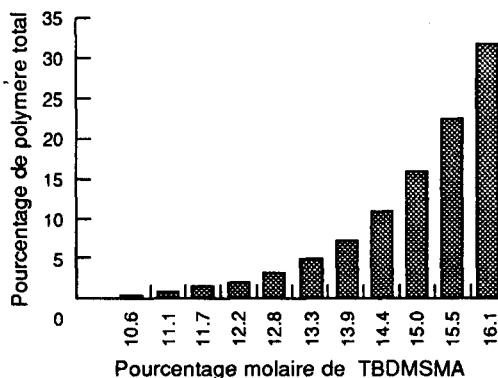


Fig. 2. Distribution de composition à conversion totale (F initial = 15%).

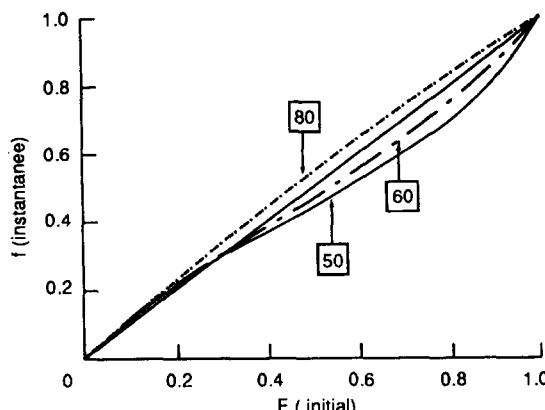


Fig. 3. Courbes de composition calculées à différentes températures du couple TBDMMSMA-MMA.

Influence du solvant

Le solvant, comme la température, a peu d'influence sur la réactivité, sauf dans le cas où les monomères ont une polarité très différente ou lorsque des liaisons hydrogènes sont possibles avec le solvant [30-32]. Dans ce dernier cas, avec les solvants protiques, la réactivité diminue, ceci étant vraisemblablement dû à l'appauvrissement électronique de la double liaison [29]. Les variations que nous notons pour TBDMMSMA-MMA sont faibles. Les deux monomères étudiés possèdent le même groupement carbonyle, seul susceptible de former des liaisons hydrogènes avec le solvant, aucune modification notable des rapports de réactivités n'est observée avec un solvant protique tel que le méthoxypropanol.

Remerciement—Nous remercions la Direction des Constructions Navales de Toulon pour son soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Dunogues. *Bull. Soc. Chim. France* **4**, 659 (1987).
- A. J. Chapman et N. C. Billingham. *Eur. Polym. J.* **16**, 21 (1980).
- S. Nobuhiro et Y. Tamio. *Jap. Pat. Toshiba Silicone Co.* (1987); *Chem. Abstr.* **111**, 235182 k (1989).
- M. Shigeru. *Jap. Pat. Chugoku Marine Paints, Toshiba Silicone Co.* (1986); *Chem. Abstr.* **110**, 9776 e (1988).
- P. C. Deb, B. C. Chaknabarty, A. B. Samvi et S. C. Sankholkar. *J. appl. Polym. Sci.* **34**, 775 (1987).
- S. N. Ghoya. *Paintindia Octobre*, **19** (1987).
- R. V. Subramanian et K. N. Somasekharan. *Macromol. Sci. Chem.* **16**, 73 (1987).
- A. Margaillan. Thèse de l'Université de Provence (Aix-Marseille I), (1987).
- A. R. D. Stebbing. *Mar. Pollut. Bull.* **16**, 383 (1985).
- A. W. Sheldon. *J. Paint Tech.* **47**, 54 (1975).
- C. Stewart et S. J. de Mora. *Environ. Techn.* **11**, 565 (1990).
- N. Yamamori. *Eur. Pat. Nippon Paint Co.* 0, 286, 243, A1 (1988).
- K. Prosdlock. *Eur. Pat. International Paint Co.* 0, 204, 444, A1 (1986).
- R. Limes. *Eur. Pat. Courtaulds Coatings Limited*, 0, 343, 97, A1 (1989).
- J. Braekeeu. *Eur. Pat.* 0, 289, 481, A2 (1988).
- Y. Tatsuno et S. Shimizu. *Jap. Pat. Chugoku Marine Paints Ltd* (1989); *Chem. Abstr.* **111**, 9002 v (1989).
- E. J. Corey et A. Venkateswarlu. *J. Am. chem. Soc.* **94**, 6190 (1972).
- R. E. Tenbrink. *J. Org. Chem.* **52**, 418 (1987).
- M. Fineman et S. D. Ross. *J. Polym. Sci.* **2**, 259 (1950).
- R. M. Joshi et S. M. Joshi. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A5**, 1329 (1971).
- T. Kelen et F. Tüdös. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 1 (1975).
- F. R. Mayo et F. M. Lewis. *J. Am. chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
- C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet et J. Brossas. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Edn* **26**, 1791 (1988).
- N. A. Ghanemand, N. N. Massiha, N. E. Ikaldious et A. F. Shaaban. *Eur. Polym. J.* **15**, 823 (1979).
- J. Bandrup, E. H. Immergut et W. McDowell. *Polymer Handbook*, Chap. II, pp. 105-386. Wiley Interscience, New York (1975).
- I. Skeist. *J. Am. chem. Soc.* **68**, 1781 (1946).
- M. S. Choudhary et I. K. Varma. *Eur. Polym. J.* **15**, 957 (1979).
- I. K. Varma et S. Patnaik. *Eur. Polym. J.* **13**, 175 (1977).
- C. P. Reghunadhan Nair et G. Clouet. *Eur. Polym. J.* **25**, 251 (1989).
- K. Ito, K. Uchida, T. Katano, E. Yamada et T. Matsumoto. *Polym. J.* **17**, 761 (1985).
- T. Ito et T. Otsu. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A3**, 197 (1969).
- R. Van der Meer, M. W. A. M. Aarts et A. L. German. *J. Polym. Sci.; Chem. Edn* **18**, 1347 (1988).

Abstract—The radical copolymerization of t-butyl dimethylsilyl methacrylate (TBDMMSMA, monomer-1) with methyl methacrylate was investigated in bulk at various temperatures and in various solvents. The reactivity ratios were determined by the methods of Fineman-Ross and Kelen-Tüdös. The distributions in compositions of copolymers were calculated. The reactivity ratios were for r_1 (0.44, 0.64, 1.27) and for r_2 (0.83, 0.89, 0.93) in bulk at 50, 60 and 80° respectively. At the lower temperatures, r_1 is less than unity probably because of steric hindrance due to the t-butyl dimethylsilyl group present on both the macroradical and the monomer. The steric effect prevails over the inductive effect. The steep variation of r_1 with temperature can be explained by this specific interaction.