

OBTENTION PAR COOLIGOMERISATION DE NOUVEAUX AGENTS PROTECTEURS ANTI-U.V. DES MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

MEKKI EL ALAOU, YASSA DAOUDI, JEAN PIERRE BUSNEL* et ALAIN PLEURDEAU

Laboratoire de Physicochimie Macromoléculaire URA509, Université du Maine, 72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 6 novembre 1991)

Résumé—De nouveaux agents protecteurs anti-u.v. pour polymères ont été obtenus par cooligomérisation, après monomérisation des structures protectrices, étude de la réactivité des monomères ainsi obtenus et mise au point des conditions de cooligomérisation en présence de n-butylmercaptan comme agent de transfert.

INTRODUCTION

La protection des matériaux polymères contre les dégradations résultant de l'action u.v. du rayonnement solaire est un problème important dans de nombreux domaines d'application, en particulier pour les revêtements de faible épaisseur tels que peintures et vernis.

La chimie des mécanismes de dégradation est bien connue et des additifs capables d'enrayer ces processus de dégradation ont été mis au point [1-3]. Les additifs anti-u.v. [4] couramment utilisés sont des absorbeurs possédant un groupe hydroxyle phénolique pouvant établir une liaison hydrogène intramoléculaire avec un groupe accepteur de proton voisin (carbonyle ou azote). De telles structures, favorisées par l'apparition d'un cycle à six maillons, sont absorbantes pour des longueurs d'onde dans la région 300-350 nm et éliminent ainsi les réactions photochimiques provoquées sur les squelettes macromoléculaires par ces rayonnements u.v.

Cependant l'efficacité réelle de ces additifs est limitée. Ces composés organiques ne sont pas totalement compatibles avec les composants macromoléculaires des matériaux à protéger, et de ce fait, ils ont tendance à migrer vers la surface. Leur faible masse moléculaire provoque une élimination relativement rapide par évaporation, exsudation ou lessivage. Plusieurs voies d'accès à des additifs ne possédant pas ces limitations ont été explorées:

—Il est possible d'intégrer ces additifs au sein d'une chaîne macromoléculaire par synthèse d'un monomère actif possédant à la fois le site protecteur anti-u.v. et un groupement fonctionnel polymérisable: on peut alors copolymériser ce nouveau monomère avec les monomères constitutifs du matériau à protéger [5]. Bien que les résultats obtenus suivant cette méthode soient intéressants,

l'inconvénient majeur reste la difficulté d'application de cette technique en milieu industriel.

—Une autre méthode [6] consiste simplement à alourdir une molécule protectrice, en la modifiant sans altérer le groupe protecteur responsable de la propriété anti-u.v., par introduction d'un substituant "lourd". Ce type d'additifs s'élimine alors plus lentement mais sa compatibilité n'est pas parfaite pour autant.

La voie retenue, dans la présente étude, consiste à combiner les avantages des deux méthodes précédemment exposées, en pratiquant une cooligomérisation de la molécule active convenablement modifiée en monomère avec les monomères constitutifs du matériau à protéger. L'additif macromoléculaire ainsi obtenu présente un nombre élevé d'avantages potentiels:

—la molécule active est alourdie et donc sa migration et son élimination seront ralenties, ce qui se traduit par une durée accrue d'efficacité;

—l'incorporation de cet additif macromoléculaire au matériau à protéger est effectuée au même niveau de la chaîne de formulation qu'un additif conventionnel.

Le présent travail porte sur la synthèse de tels additifs par cooligomérisation de monomères porteurs de groupements hydroxybenzophénones et de monomères acryliques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits utilisés

2-Hydroxydiphénylméthane, 8-hydroxyquinoléine, 2,4-dihydroxybenzophénone et 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, produits commerciaux ont été utilisés après vérification de leur pureté par les méthodes spectroscopiques habituelles (RMN-H et ^{13}C), ainsi que par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le chlorure d'acryloyle est

*A qui toute correspondance doit être adressée.

purifié par distillation sous pression réduite. L'AIBN a été recristallisé dans le méthanol.

Préparation des monomères actifs porteurs de groupements fonctionnels à propriété anti-u.v.

Les monomères actifs sont préparés dans un ballon tricol, muni d'un système d'agitation. Les réactions sont conduites en solution 0,5 M de réactif dans le THF, sous atmosphère d'azote, à température ambiante. Une quantité stœchiométrique de triéthylamine, permettant de neutraliser l'acide chlorhydrique formé, est ajoutée au milieu réaction-

nel. Le chlorure d'acryloyle, en solution 0,5 M dans le THF est ajouté goutte à goutte pendant 30 min, jusqu'à ce que le rapport molaire (chlorure d'acryloyle/molécule active) soit égal à l'unité. Après 2 hr de réaction, le chlorure de triéthylammonium (cristaux blancs) est éliminé par filtration, le reste de la solution est concentré par évaporation du solvant jusqu'au voisinage de la saturation, puis cristallisé dans le méthanol. On obtient ainsi: le 2-acryloyloxydiphénylméthane (I), le 4-acryloyloxy-2-hydroxybenzophénone (II), le 4,4'-diacryloyloxy-2,2'-dihydroxybenzophénone (III) et le 8-acryloyloxyquinoléine (IV) (Fig. 1).

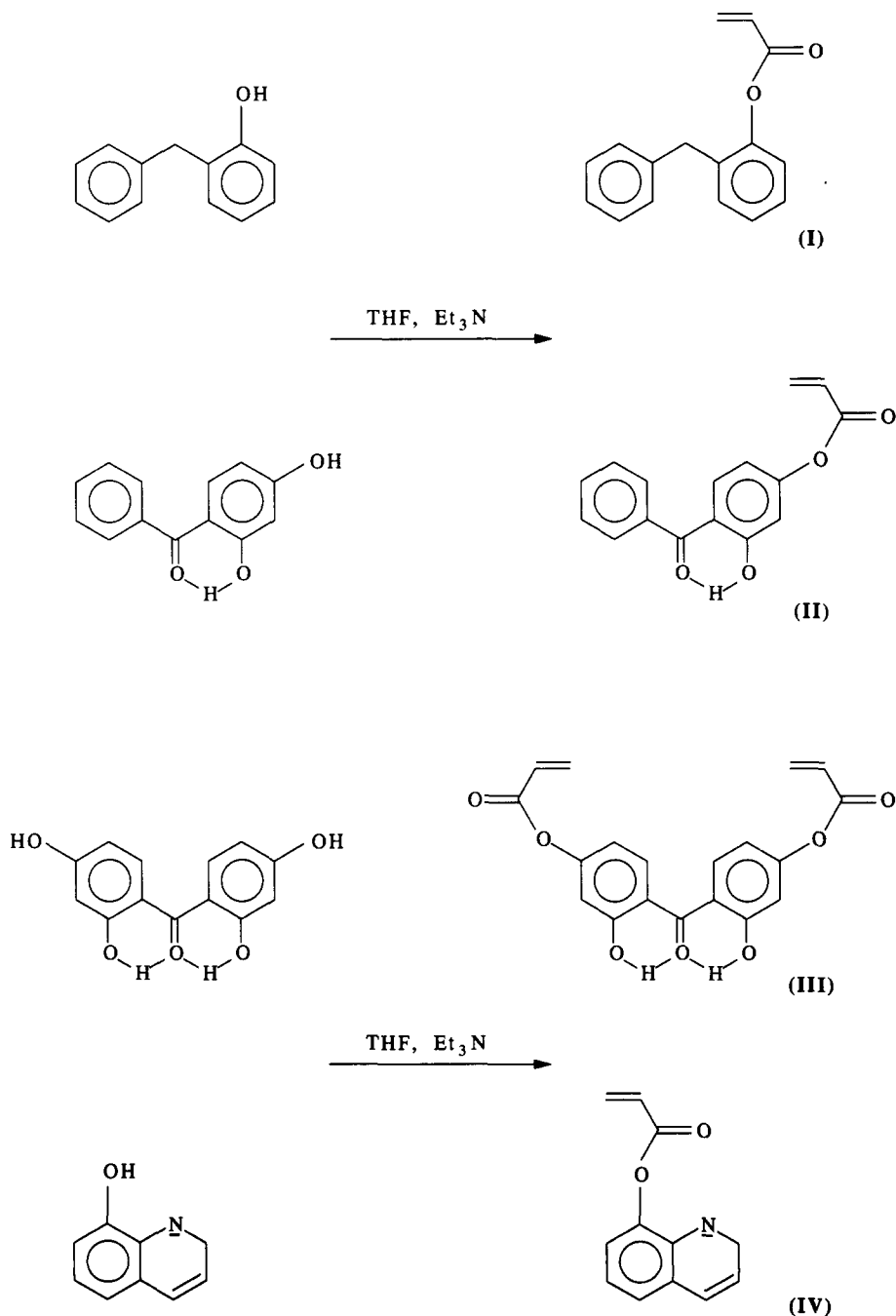
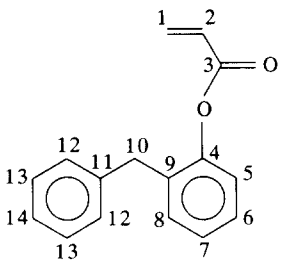
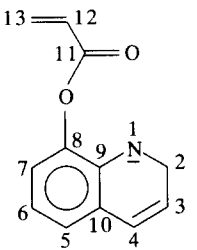
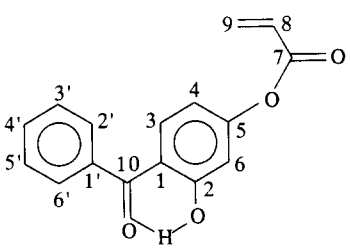
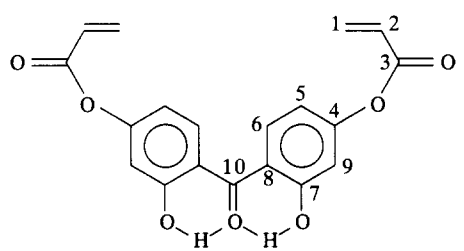


Fig. 1. Schéma réactionnel de préparation des monomères.

Tableau 1. Caractéristiques spectrales des monomères I, II, III et IV

Nom et formule	RMN-H	RMN- ¹³ C*	Taille en n-alcane (SEC)†	T _f (°C)	R _{dt} (%)
2-Acryloyloxydiphénylméthane 	$H_2C=CH-$ $\nu_A = 585 \text{ Hz}$ $\nu_B = 564 \dots$ $\nu_X = 527 \dots$ $J_{AX} = 1,45$ $J_{BX} = 10,55$ $J_{AB} = 17,25$	1: 133,14; 9: 139,69 2: 127,44; 10: 36,24 3: 164,04; 11: 122,36 4: 148,4; 12: 128,38 5: 121,24; 13: 127,67 6: 130,89; 14: 128,84 7: 126,14 8: 132,42	10,5	22	74
8-Acryloyloxyquinoléine 	$H_2C=CH-$ $\nu_A = 611 \text{ Hz}$ $\nu_B = 596 \text{ Hz}$ $\nu_X = 552 \dots$ $J_{AX} = 1,7 \dots$ $J_{BX} = 9,3 \dots$ $J_{AB} = 17,2 \dots$	2: 150,45; 8: 147,17 3: 121,60; 9: 141,07 4: 136,13; 10: 129,55 5: 126,20; 11: 164,75 6: 125,95; 12: 127,82 7: 121,71; 13: 132,76	8,5	35	80
4-Acryloyloxy-2-hydroxybenzophénone 	$H_2C=CH-$ $\nu_A = 610 \text{ Hz}$ $\nu_B = 572 \dots$ $\nu_X = 546 \dots$ $J_{AX} = 3 \dots$ $J_{BX} = 9,8 \dots$ $J_{AB} = 16 \dots$	1: 117,13; 3': 128,43 2: 163,57; 4': 134,85 3: 112,55; 5': 128,43 4: 156,55; 6': 129,09 5: 111,16; 7: 164,81 6: 132,03; 8: 127,46 1': 137,79; 9: 133,46 2': 129,06; 10: 200,76	11,7	76	78
4,4'-Diacyloyloxy-2,2'-hydroxybenzophénone 	$H_2C=CH-$ $\nu_A = 608 \text{ Hz}$ $\nu_B = 568 \dots$ $\nu_X = 548 \dots$ $J_{AX} = 2,8 \dots$ $J_{BX} = 9,6 \dots$ $J_{AB} = 15,8$	1: 131,5 2: 126,2 3: 164,6 4: 110,8 5: 156,2 6: 112,2 7: 163,01 8: 118,2 9: 132,1 10: 200,7	14,2	?	70

*Déplacements chimiques en ppm/TMS.

†Cette taille indique le nombre de carbones du n-alcane ayant même volume d'élution.

Préparation des copolymères et mesure des rapports de réactivité

Les copolymérisations de deux couples de comonomères ont été effectuées:

- méthacrylate de méthyle (MMA)/I;
- MMA/II.

Les réactions sont effectuées dans des tubes scellés, munis d'un agitateur magnétique. Les comonomères sont mis en solution dans le THF, en présence d'AIBN comme amorceur (AIBN/comonomère = 0,5%). Le mélange réactionnel est porté à 70° pendant 2 hr. La détermination des rapports de réactivité de ces deux couples de comonomères a été réalisée dans des conditions identiques, le temps de réaction étant de 40 min la concentration initiale de chaque comonomère est de 0,1 mol/l, et au cours des deux séries de

six copolymérisations, on fait varier les rapports molaires des deux comonomères.

Préparation des oligomères

Plusieurs monomères classiques ont été soumis à l'oligomérisation: MMA, acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle et acrylate de n-butyle. Dans un tube à sceller muni d'un barreau aimanté on place: 2 g de monomère, 10 g de THF, 0,2 g de n-butylmercaptan (agent de transfert), 10 mg d'AIBN (AIBN/comonomère = 0,5%). Le tube est ensuite scellé et maintenu à 70° pendant 4 hr sous agitation.

Préparation des cooligomères

Chacun des monomères (méth)acryliques cités précédemment a fait l'objet d'une cooligomérisation avec II, dans les mêmes conditions que celles retenues pour

l'oligomérisation. Le rapport molaire des deux comonomères [II/monomère (méth)acrylique] est fixé à 0,1.

Caractérisation

Les analyses de SEC sont effectuées à température ambiante, avec le THF comme éluant (débit 1 cm³/min) et un système de double détection réfractométrique et u.v. (à 254 nm).

Plusieurs jeux de colonnes sont utilisés suivant la zone de sélectivité désirée:

- Deux colonnes PL gel 100 Å, 2 × 60 cm (séparation et identification des oligomères).
- Cinq colonnes μ Styragel: 1000 Å, 3 × 500 Å, 100 Å, 5 × 30 cm [détermination des masses moléculaires moyennes des (co)oligomères].
- Une colonne PLgel lin, 1 × 60 cm (détermination des masses moléculaires moyennes des copolymères).

Les spectres RMN-¹H et -¹³C ont été établis sur des appareils VARIAN 90 MHz et VARIAN FT 20. Les caractéristiques spectrales et physiques des monomères I, II, III et IV sont présentées dans le Tableau 1.

La composition des copolymères MMA/I et MMA/II a été calculée suivant deux méthodes indépendantes:

- RMN-¹H: rapport d'intégration entre le signal correspondant aux protons aromatiques et le signal des protons des groupements —OCH₃, ces deux signaux étant caractéristiques des deux unités monomères présentes dans le copolymère (*cf* Fig. 2).
- SEC double détection: l'absorption u.v. à 254 nm est seulement liée à la présence des groupements fonctionnels des unités monomères correspondant aux comonomères I et II, les motifs liés au MMA étant transparents à cette longueur d'onde. La mesure de la surface du chromatogramme u.v. donne donc accès à la teneur en comonomère absorbeur (Fig. 3). Le Tableau 2 résume les résultats de ces deux méthodes.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le but recherché étant la mise au point d'additifs macromoléculaires susceptibles de protéger un matériau de la dégradation liée aux radiations u.v., il convient dans un premier temps de préparer des monomères porteurs d'un groupement fonctionnel possédant la propriété recherchée. Des composés utilisés comme agents protecteurs anti u.v., sont modifiés en monomères acryliques par réaction avec le chlorure d'acryloyle. Les composés retenus dans la présente étude sont le 8-hydroxyquinoléine, le 2-hydroxydiphénylméthane, le 2,4-dihydroxybenzophénone, le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone et les monomères résultant de la réaction avec le chlorure d'acryloyle sont présentés sur le Tableau 1. Dans le cas du monomère III, la structure diacrylique obtenue en position 4,4' sur le noyau 2,2'-dihydroxy benzophénone permet d'envisager l'utilisation de ce nouveau composé comme agent de réticulation porteur de groupement protecteur anti-u.v.

Disposant de ces monomères actifs, leur copolymérisation avec le MMA a été étudiée, particulièrement pour les monomères I et II. Il convient d'abord de vérifier l'aptitude à la copolymérisation et l'étude cinétique réalisée a permis de déterminer les rapports de réactivité de deux couples de monomères:

- MMA/I,
- MMA/II.

Cette détermination est effectuée par les méthodes classiques (Fineman-Ross, Kelen-Tüdös et Mayo-Lewis) [7], les calculs étant effectués à l'aide d'un programme informatique réalisé au laboratoire, qui permet de superposer les résultats issus des différentes méthodes.

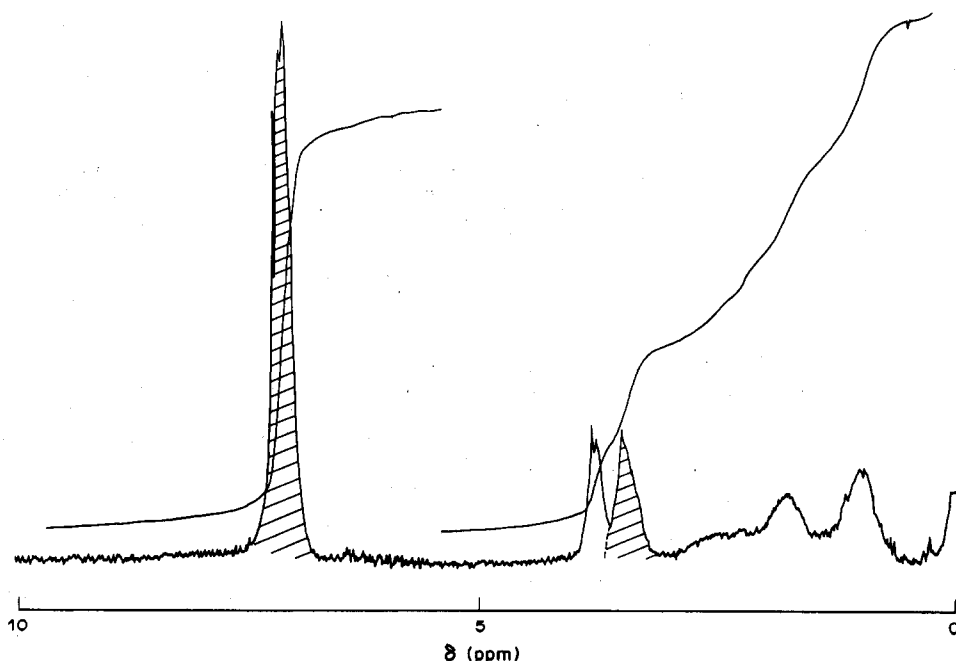


Fig. 2. Spectre RMN-¹H du copolymère MMA/I zones hachurées: protons aromatiques et protons du groupes —OCH₃.

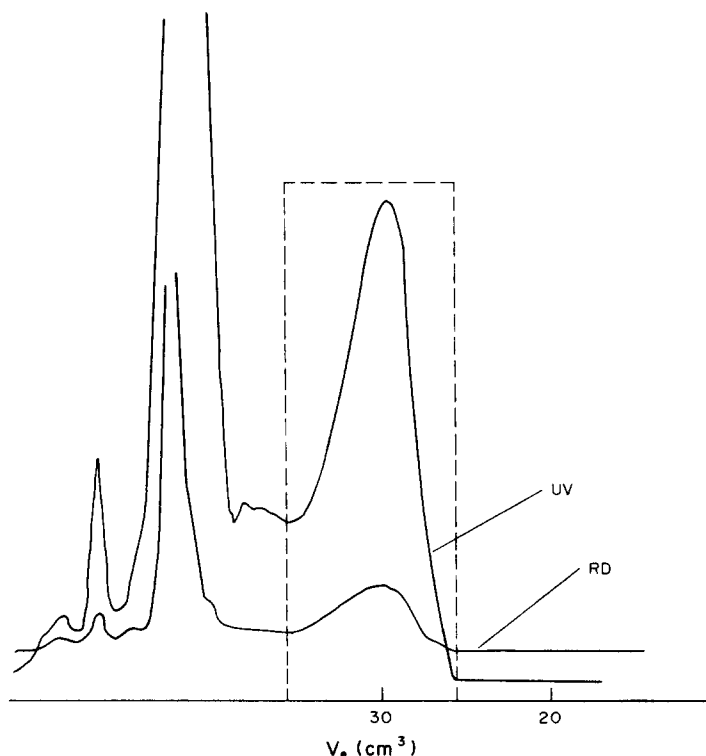


Fig. 3. Chromatogramme du copolymère MMA/II en pointillé: zone d'intégration du copolymère.

Les rapports de réactivité ainsi obtenus sont:

—MMA/I: $r_1 = 0,33$ $r_2 = 0,56$ ($r_1 r_2 = 0,186$)

—MMA/II: $r_1 = 0,33$ $r_2 = 1,25$ ($r_1 r_2 = 0,42$)

Pour le premier couple de comonomères, les deux rapports de réactivité, inférieurs à 1, montrent la tendance qu'ont chacun des centres actifs à additionner, au cours de la copolymérisation, l'autre monomère et conduire ainsi à un copolymère statistique. On constate l'existence d'une composition azéotrope du copolymère pour une valeur des rapports molaires de comonomères et d'unités monomères dans le copolymère de $Fa = fa = 0,38$.

Pour le second couple de comonomères, la situation est différente; si le rapport de réactivité du MMA est identique à celui du premier couple, c'est à dire $r_1 = 0,33$, le rapport de réactivité du comonomère II est supérieur à 1 et indique que le centre actif correspondant entrainera préférentiellement l'addition de ce même monomère. Les valeurs du produit des rapports de réactivité de ces deux couples de comonomères mettent en évidence une

tendance à l'alternance plus marquée pour le premier copolymère que pour le second.

Ces résultats peuvent être interprétés en terme de réactivité des monomères I et II en utilisant la formulation d'Alfrey et Price [8].

Pour ces auteurs Q représente la réactivité du monomère et e sa polarité. Lors d'une copolymérisation entre les monomères 1 et 2 il en résulte:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

En prenant le MMA comme référence avec $Q = 0,74$ et $e = 0,40$ [5] et à l'aide des valeurs r_1, r_2 déterminées, on en déduit les couples Q, e des monomères I et II (une solution significative). Pour I $Q = 1,32$; $e = -0,89$ et pour II $Q = 1,53$; $e = -0,51$.

Si l'on compare les valeurs de e obtenues pour les deux monomères actifs, on remarque que la valeur négative de e correspond à un effet électroattractif des substituants de la double liaison. D'autre part, dans un même couple de comonomères, plus la différence entre les valeurs de e de chacun des monomères est grande, plus la tendance à l'alternance est importante au niveau du copolymère. Dans le cas présent, les valeurs de e obtenues sont en bon accord avec cette prévision:

couple de comonomères

MMA, I: $e_2 - e_1 = -1,29$ $r_1 r_2 = 0,186$

MMA, II: $e_2 - e_1 = -0,91$ $r_1 r_2 = 0,42$

Les valeurs de Q calculées pour les monomères actifs I et II dans chacun des couples de comonomères sont plus élevées que celle du MMA, ce qui indique un effet de résonance marqué se traduisant au niveau

Tableau 2

		Analyse						
MMA, I		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
fa		9%	10%	11%	10%	8%	10%	10%
τ		0,231	0,333	0,37	0,451	0,52	0,585	0,67
MMA, II		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	
fa		9%	10%	12%	11%	9%	7%	
τ		0,361	0,483	0,556	0,609	0,650	0,659	

fa , Fraction molaire du comonomère dans le mélange réactionnel;
 Fa , fraction molaire dans le copolymère; τ , taux de conversion.

de la copolymérisation par une réactivité plus grande que celle du MMA. Cette situation est donc très favorable pour envisager efficacement l'incorporation des agents protecteurs par cooligomérisation.

Disposant des résultats de cette étude de la copolymérisation des monomères porteurs de groupements à propriété anti-u.v., il devenait plus aisé de procéder à la synthèse d'additifs macromoléculaires par oligomérisation de ces monomères avec des monomères (méth)acryliques. Préalablement une étude portant sur la synthèse d'oligomères de monomères (méth)acryliques classiques a été réalisée. Ainsi, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de n-butyle ont été soumis à des réactions de polymérisation dans des conditions conduisant à des oligomères de masse moléculaire moyenne comprise entre 800 et 3500. L'agent de transfert utilisé permettant la limitation des masses moléculaires est le n-butylmercaptan.

La détermination précise des masses molaires a été réalisée par SEC à l'aide de colonnes chromatographiques à haute résolution permettant d'identifier chacun des premiers termes des oligomères formés; il est donc possible d'attribuer des masses molaires exactes à chacun des pics et donc d'obtenir des courbes d'étalonnage absolues dans le domaine des faibles masses des oligomères (méth)acryliques. Ces courbes d'étalonnage peuvent être raccordées à celles classiques obtenues par application du principe d'étalonnage universel valable pour la détermination des masses molaires plus élevées. La valeur de la constante de transfert C_t du n-butylmercaptan est calculée à partir de la relation classique suivante:

$$(\overline{DP}_n)^{-1} = (\overline{DP}_n)_0^{-1} + C_t T/M$$

dans laquelle: \overline{DP}_n représente le degré de polymérisation moyen en nombre en présence d'agent de transfert; \overline{DP}_n représente le degré de polymérisation moyen en nombre en absence d'agent de transfert; T molarité en agent de transfert; M molarité en monomère.

Ainsi pour le MMA, d'après les résultats du Tableau 3, nous avons établi la valeur de la constante de transfert $C_t = 0,675$. Elle confirme l'efficacité de n-Bu-SH comme agent de transfert permettant de contrôler précisément les masses molaires des oligomères (méth)acryliques que l'on souhaite obtenir. Les résultats d'oligomérisations de divers monomères (méth)acryliques menées à leur terme sont résumés dans le Tableau 4. L'analyse de ces résultats montre que la masse molaire de l'oligomère polyméthacrylate de méthyle est supérieure à celle observée avec les oligomères acryliques, ce qui laisse penser pour ces derniers, à des réactions de transfert au monomère.

Le but réel de cette étude étant la mise au point d'additifs macromoléculaires possédant des propriétés de protection contre les radiations u.v., et s'étant assuré préalablement de l'aptitude des monomères

Tableau 3. Calcul de la constante de transfert

$[T]_{\text{mol/l}}$	0	0,177	0,222	0,444	0,500
\overline{DP}_n	160	15,1	12,2	6,6	5,8

$[M] = 2 \text{ mol/l}$.

Tableau 4. Oligomères du méthacrylate et des acrylates

Monomère	\overline{M}_p	\overline{M}_n	I_p	τ (%)
MMA	3600	2000	1,8	62
Acrylate de méthyle	1200	800	1,6	94
Acrylate d'éthyle	1300	800	1,5	92
Acrylate de n-butyle	1200	800	1,5	86,4

τ , Taux de conversion; \overline{M}_n , \overline{M}_p masses moléculaires moyennes en nombre et en poids; $I_p = \overline{M}_p/\overline{M}_n$.

actifs retenus à la copolymérisation, la synthèse de cooligomères comportant au sein de la chaîne macromoléculaire les groupements fonctionnels possédant la propriété recherchée a été effectuée. Nous avons considéré qu'une masse molaire de l'ordre de 2000 était souhaitable, cette masse étant suffisante pour éviter toute élimination de ces composés une fois incorporés au sein du matériau à protéger et nous avons cherché à incorporer 5–10% d'unités monomères actives pour 95–90% d'unités monomères (méth)acryliques. Dans ces conditions des cooligomères ont été préparés à partir des couples de comonomères ci-dessus:

- MMA/II;
- Acrylate de méthyle/II;
- Acrylate d'éthyl/II;
- Acrylate de n-butyle/II.

La masse moléculaire des cooligomères et leur composition sont vérifiées par SEC en particulier le pourcentage d'unités monomères possédant le groupement protecteur contre les radiations u.v. Les résultats de cette étude de cooligomérisation sont présentés dans le Tableau 5 et leur analyse démontre qu'il y a bien maîtrise, d'une part de la masse moléculaire et d'autre part de la composition. Les cooligomères obtenus constituent des véritables additifs macromoléculaires susceptibles d'apporter la propriété recherchée à un matériau auquel ils seraient incorporés lors de la phase de formulation (dans le cas présent, protection contre les radiations u.v.) tout en assurant une bonne compatibilité du fait du choix des comonomères.

CONCLUSION

Cette technique de cooligomérisation, à condition que les études préalables de cinétique et détermination des rapports de réactivité des comonomères ainsi que le contrôle des masses molaires aient été réalisés, est applicable à d'autres domaines que celui prospecté dans ce travail. Chaque fois que l'on dispose d'une molécule active responsable d'une propriété donnée, il est possible de transformer cette molécule de façon à créer un site de polymérisation, tout en préservant les groupements fonctionnels

Tableau 5. Cooligomères avec le monomère anti-u.v. (monomère II)

Monomère	\overline{M}_p	\overline{M}_n	I_p	τ_1 (%)	τ_2 (%)
MMA	2600	1900	1,4	95	75
Acrylate de méthyle	4000	2100	1,9	91	93
Acrylate d'éthyle	3800	2100		92	94
Acrylate de n-butyle	3100	1900	1,7	95	93

τ_1 , Taux de conversion en (méth)acrylate; τ_2 , taux de conversion en monomère anti-u.v. \overline{M}_n , \overline{M}_p , I_p , comme Tableau 4.

responsables de la propriété recherchée et de procéder à la synthèse d'un additif macromoléculaire par cooligomérisation avec des monomères adaptés.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Bailey et O. Vogl. *J. Macromolec. Sci-Chem.* **C14**, 267 (1976).
2. J. Fertig, A. I. Goldberg et Skoultsch. *J. appl. Polym. Sci.* **10**, 663 (1966).
3. G. Bernier, M. Rembold et D. Roger. *Double Liaison-Chimie des peintures* **320**, 152 (1982).
4. H. I. Heller, J. R. Geigy et A. G. Bazel. *Eur. Polym. J. Supp.* **105** (1969).
5. Mahendra Patel, J. S. Parmar, M. R. Patel et M. M. Patel. *J. Macromolec. Sci-Chem.* **A24**, 1085 (1987).
6. R. X. Liu, F. Lin et S. K. Wu. *J. Polym. Sci.* **C26**, 17 (1988).
7. F. Tüdös et T. Kelen. *J. Macromolec. Sci. Chem.* **A9**, 1 (1975).
8. G. E. Ham. *Copolymerization (High Polymers)*, Vol. 18. Wiley-Interscience, New York (1964).

Abstract—New u.v.-absorbing stabilizers for polymers have been synthesized by using cooligomerization. The u.v.-absorbing structure (2,4-dihydroxybenzophenone) has been converted into a monomer by reacting it with acryloyl chloride; the reactivity of the resulting monomer has been studied and cooligomerization condition have been optimized when using n-butyl mercaptan as transfer agent.