

SYNTHESES ET APPLICATIONS DE POLY(DIMETHYLSILOXANES) PHOTORETICULABLES—II. SYNTHESE DE POLYSILOXANES A GREFFONS URETHANNES ACRYLATES

L. ABDELLAH, BERNARD BOUTEVIN* et B. YOUSSEF

U.R.A. D11930, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'école Normale,
 34053 Montpellier Cedex 1, France

(Reçu le 16 octobre 1990)

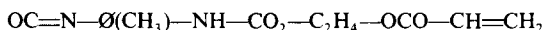
Résumé—Nous avons réalisé la synthèse de poly(diméthylsiloxanes) comportant des greffons réticulables acryliques par l'intermédiaire de fonctions uréthannes. Deux méthodes ont été utilisées. La première, qui met en oeuvre des silanes comportant des groupements acryliques:



et des groupements réactifs vis-à-vis des α,ω -dihydroxy poly(diméthylsiloxanes):



la seconde, qui utilise le greffage de composé acrylique possédant un isocyanate en extrémité de chaîne:



Après caractérisation ces produits sont utilisés comme revêtement de papier pour des applications antiadhérentes ou "release" et comparés aux produits commerciaux. Cette étude montre l'importance du rapport des groupements insaturés aux groupements siloxanes et de la masse moléculaire.

INTRODUCTION

Les polysiloxanes à greffons ou à extrémités acryliques sont décrits depuis longtemps et nous avons récemment [1] donné les diverses méthodes d'introduction des groupements acryliques sur ces polymères. On peut dire que ce sont les mêmes méthodes que sur les prépolymères classiques. Nous n'avions pas retenu une méthode importante, celle qui consiste à utiliser des ponts uréthannes. Ceci est l'objet de ce travail.

Les groupements uréthannes apportent dans les élastomères des liaisons physiques qui contribuent aux propriétés des matériaux. Leur utilisation n'a pas échappé aux dérivés siliciés, ainsi à partir d' α,ω -hydroxy propyl poly(diméthylsiloxane), divers auteurs [2–5] ont obtenu en deux étapes les composés recherchés: la première est une réaction avec un diisocyanate HMDI [2], TDI ou MDI [3–5], de sorte qu'ils obtiennent un dérivé α,ω -diisocyanate sur lequel ils font réagir un acrylate hydroxylé.

Ces divers produits sont réticulés soit sous u.v. [1, 4] soit sous neutrons [6]. Les applications visées sont bien sûr les papiers "release" mais aussi les revêtements de fibres optiques [3] pour leurs propriétés hydrophobes. Enfin, il faut noter que dans la plupart des cas, ces polymères présentent des allongements de l'ordre de 30%. Nous étudions ici plusieurs méthodes pour obtenir ce type de composés et dans une seconde partie, nous les comparons du point de vue de leurs propriétés antiadhérentes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux

L'isocyanate propyl-triéthoxysilane, le copolydiméthyl copolyméthyl vinyl siloxane (92,5–7,5%) (Petrarch systems), l'hydroxyéthyl acrylate, le toluène diisocyanate (MERCK) et les dihydroxy α,ω -poly(diméthylsiloxanes) (Rhône-Poulenc) sont des produits commerciaux et ont été utilisés sans purification spéciale.

Spectroscopie

Les spectres i.r. ont été pris avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 398. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de $2,5\ cm^{-1}$; les lettres f, M et F signifient respectivement: intensité faible, moyenne et forte. Les spectres RMN du 1H ont été obtenus avec un appareil Bruker W H 250 M Hz en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres du ^{13}C ont été pris avec un appareil Bruker WP 80 M Hz dans le $CDCl_3$.

Les analyses viscosimétriques sont effectuées avec un viscosimètre automatique AMTEC 52 à Capillaire de 0,5 mm de type Ubbelohde, à $25^\circ \pm 0,01^\circ$.

Le dosage des fonctions OH est effectué par acétylation classique en présence du mélange anhydride acétique-pyridine. On dose par la soude l'acide acétique résiduel.

L'indice OH est calculé suivant cette formule:

$$\% OH = \frac{(V_b - V_e)N \cdot 17 \cdot 100}{m_e \cdot 1000}$$

avec:

V_b = volume de NaOH nécessaire pour l'essai à blanc (ml);

V_e = volume de NaOH nécessaire pour l'échantillon (ml);

N = normalité de la soude;

m_e = masse de l'échantillon (g).

*Prière d'expédier la correspondance à cette adresse.

1. Préparation du produit 3

On mélange à température ambiante 11 g de l'isocyanate propyl triéthoxy silane (0,044 mol) **2**, 5, 16 g de l'hydroxy éthyl acrylate (0,044 mol) **1**, on ajoute 0,05 g d'hydroquinone et 0,1 g du DBDTL. Le mélange est agité pendant 10 min à température ambiante. La formation du produit **3** est exothermique.

i.r.; RMN du ^1H et du ^{13}C : décrit dans le texte.

2. Préparation du produit 5

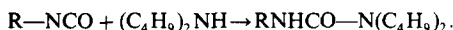
Décrit dans le texte.

3. Synthèse du produit 10

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on ajoute 10 g de TDI (0,086 mol), 0,1 g de DBDTL et 0,05 g d'hydroquinone et 50 g de toluène anhydre. A l'aide de l'ampoule à Brome, on ajoute goutte à goutte 6,6 g de l'hydroxy 2 éthyl acrylate et 10 g de toluène.

La réaction s'effectue à 90° sous atmosphère d'azote pendant 5 hr. Nouse évaporons ensuite le toluène sous pression réduite.

Le dosage des fonctions NCO libre s'effectue en présence de la dibutylamine. On dose l'excès par l'acide chlorhydrique:



La teneur en isocyanate libre est exprimée en pourcentage en poids selon la formule:

$$\% \text{NCO} = \frac{(V_b - V)N \cdot 42}{1000 \cdot m} 100$$

avec:

V_b = volume de HCl nécessaire pour l'essai à blanc (ml);

V = volume de HCl nécessaire pour l'échantillon (ml);

N = normalité de l'acide chlorhydrique;

m = masse de l'échantillon en g;

on trouve en pourcentage NCO = 13,8%.

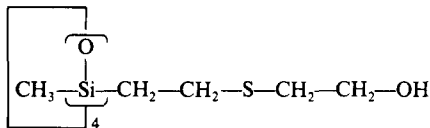
4. Préparation du composé 8

Décrit dans le texte. %OH: théorique = 1,38%; %OH: trouvé 1,2%.

5. Préparation du D_4OH 9

Dans un ballon de 250 ml à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, on introduit successivement: 34,8 g de D_4V (0,1 mol) 31,2 g de thioéthanol (0,4 mol), 60 ml de toluène et 0,65 g d'AIBN. Le mélange est porté 70° pendant 7 hr.

Après refroidissement, on élimine le toluène et les produits qui n'ont pas réagi sous pression réduite. Rdt: 95%.



RMN ^1H :	0,15	0,9	2,6	2,75	3,7	2,6	δ en ppm
	10,6	7,5		7,2	7,2		intensité
	s	m	m	t	m		allure du signal

RMN ^{13}C :	-0,8	17,6	25,9	34,3	60,5	δ en ppm
-----------------------	------	------	------	------	------	-----------------

i.r. (KBr): bande large 3400 M; 2960 F; 2910 F; 2860 F, 1410 M, 1260 F, 1170 M, bande large entre 1100 et 1000 F; 800 M et 750 M cm^{-1}

6. Préparation du composé 12

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 32,5 g du composé **6** ($\bar{M}_n = 8500$; %OH = 0,7%) et 4,4 g du composé **10** (%NCO = 11,5%) et 0,05 g d'hydroquinone et 40 ml de toluène anhydre. Le mélange est

porté à 60° pendant 6 hr. Après refroidissement, on chasse le solvant sous pression réduite (Rdt quantitatif).

i.r. (KBr): 3330 f; 2970 F; 2900 M; 1730 M; 1620 f; 1540 M; 1450 f; 1415 M; 1270 f; 1170 F; bande large entre 1020 et 1120 F; 870 M; 800 F; 700 M et 670 f cm^{-1} .

7. Préparation du composé 13

Dans le même dispositif que précédemment, on introduit 7,5 g du composé **7** ($\bar{M}_n = 29,900$; %OH = 1,2%) 1,4 g du produit **8** et 30 ml de toluène. La réaction est conduite et traitée de la même manière que pour le produit **12** (rendement quantitatif) (résine blanche).

i.r. (KBr): 3330 f; 2970 F; 2900 M; 1730 M; 1620 f; 1540 M; 1450 f; 1415 M; 1270 F; 1170 f; bande large entre 1120 et 1020 F; 870 F; 800 F; 700 M et 670 f cm^{-1} .

8. Préparation du siloxane uréthane acrylate cyclique 14

Dans le même dispositif que précédemment on introduit 4 g de D_4OH ; 4,88 g du composé **10** 0,03 g d'hydroquinone et 20 ml de toluène. Le mélange est porté à 60° pendant 6 hr. Après, on élimine le solvant sous pression réduite. On obtient une résine blanche.

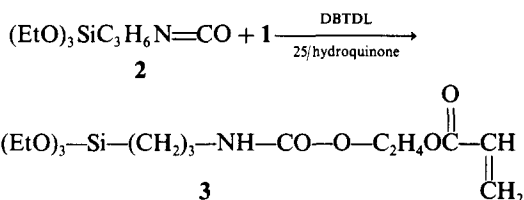
i.r. (KBr): 3320 M; 2960 F; 2920 F; 2880 M; 1720 F; 1620 M; 1600 M; 1540 M; 1500 f; 1450 M; 1410 f; 1370 f; 1260 F; 1240 F; 1220 F; 1190 F; 1180 F; bande large 1100 et 1000 cm^{-1} F 800 M; et 1760 f cm^{-1} .

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail, nous utilisons deux méthodes: la première consiste à copolycondenser un silane réactif porteur de groupements uréthanes acryliques et la seconde consiste à greffer des acrylates ω isocyanates.

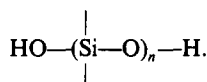
1. Synthèse et polymérisation de silanes substitués par des acrylates

La synthèse est réalisée par addition de l'acrylate d'hydroxy 2 éthyle **1** sur le triéthoxy, 3 isocyanate propyl silane **2**.

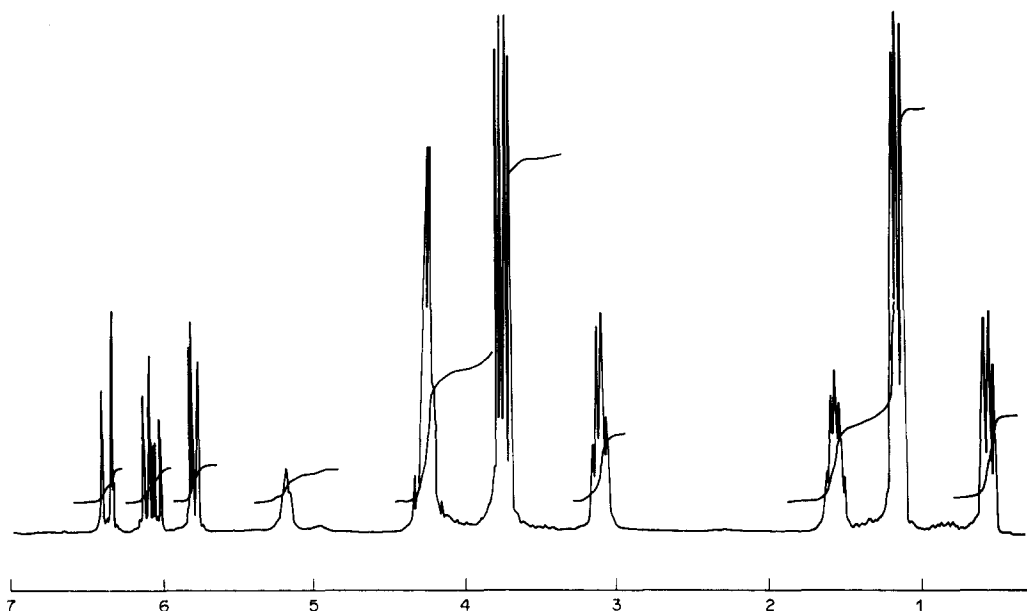


Sur la Fig. 1, nous donnons le spectre RMN du ^1H du composé **3** dont on remarquera la pureté. L'uréthane aliphatique résonne à $5,3 \cdot 10^{-6}$ et les deux groupements CH_2 de l'acrylate résonnent sous la forme d'un A_4 alors qu'il présente un système A_2B_2 dans le monomère **1**.

La deuxième étape de la synthèse est une copolycondensation du monomère **3** avec un α,ω -dihydroxy poly(diméthylsiloxane) **4**



A priori, on peut considérer que le silane **3** est trifonctionnel et donc inapte pour préparer des polymères linéaires. Il est cependant connu que la réactivité des éthoxy silanes varie en fonction du nombre de substituants du silicium. Ainsi si le triéthoxy est très réactif, le diéthoxy l'est moins et le mono éthoxy peut être considéré comme non réactif. Ainsi, à partir du triéthoxy, seulement deux fonctions peuvent réagir.

Fig. 1. RMN du ^1H du composé 3.

Nous avons utilisé un excès de silane insaturé **3** (2,95 mol pour 2 mol de diol **4**); le diol **4** porte 0,95% d'hydroxyle soit une masse moléculaire \bar{M}_n de 3545. La réaction est réalisée dans le toluène avec 1% de sel de tétraméthylguanidine.

Selon la théorie de Flory et en considérant **3** comme un difonctionnel, $r = 0,673$ ce qui correspond à un \overline{DP}_n de l'ordre de 5, soit $\bar{M}_n \approx 8000$.

A l'issue de la réaction, nous obtenons un produit visqueux, soluble dans le toluène, le CCl_4 et autres solvants montrant ainsi qu'il n'y a pas eu de réticulation.

Par l'étude viscosimétrique dans la butanone ($K = 0,48 \text{ dl/g}$, $\alpha = 0,48$ à 25°) on obtient $\eta = 0,0109 \text{ g/l}$ soit $\bar{M}_n = 19,000$.

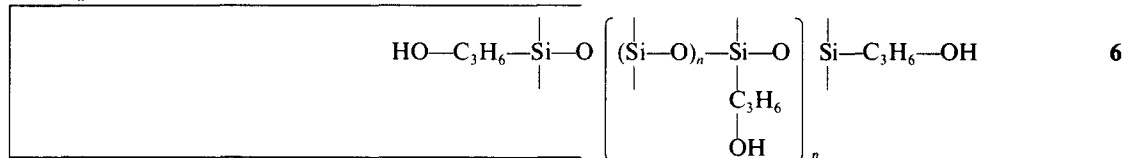
a peu de différence car les groupements OH du PDMS téléchélique sont remplacés par les N—H du silane; tout au plus on observe à 1100 cm^{-1} , les groupements Si—O—Si de ce silicone.

II. Modification chimique de PDMS hydroxyles

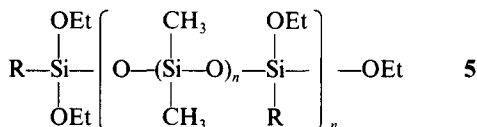
La réaction est réalisée en trois étapes:

- synthèse du PDMS polyol;
- synthèse d'un acrylate à groupement isocyanate;
- le greffage de l'acrylate sur le polyol.

1. *Synthèse des PDMS polyol.* Dans le mémoire précédent [1] nous avons décrit la synthèse du polyol suivant:



La structure peut être faite de la façon suivante:



$$n = 48$$

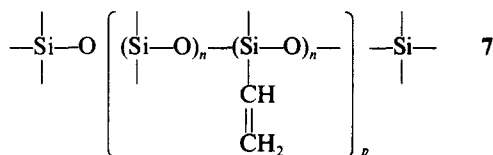
$$x = 5$$



On constate donc une augmentation de masse moléculaire et on obtient un produit parfaitement soluble et donc utilisable pour les applications visées. Les autres analyses confirment la structure établie: en RMN du ^1H on retrouve tous les pics du monomère **3** avec une diminution sensible des groupements Si—OEt confirmant ainsi la condensation. On trouve en plus les Si—CH₃ à $0,01 \cdot 10^{-6}$ de la chaîne de poly(diméthylsiloxane) (PDMS). De même en i.r. il y

Les caractéristiques physiques de ce polyol sont les suivantes $\bar{n} = 56$, $p \sim 1$, $I_{\text{OH}} = 0,6$ et $\bar{M}_n \approx 8500$.

A côté de ce polyol nous avons préparé un autre style de polyol par modification chimique des produits commerciaux suivants:



$$\eta = 10^3 \text{ Cks}$$

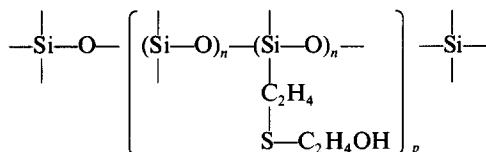
$$\text{avec } \bar{M}_n = 28\,000$$

$$\% \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 = 7,5\%$$

Nous avons réalisé l'addition du mercaptoéthanol sur le polyol **7** à 70° dans le toluène pendant 5 hr, amorcée par l'AIBN. Nous avons déjà utilisé

cette méthode pour greffer des groupements fluorés ($C_nF_{2n+1}-C_2H_4-SH$) sur les poly(diméthylsiloxanes) [7].

Le produit **8** présente la structure suivante:

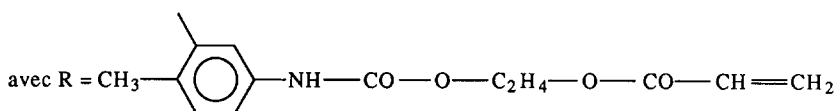
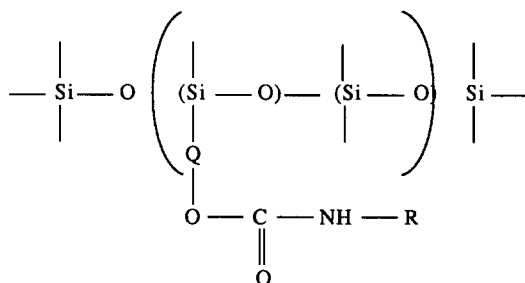
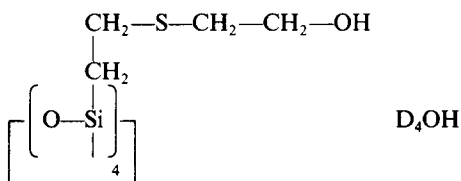


En effet, en RMN du 1H , on observe la disparition totale des groupements vinyliques caractéristiques à $6,0 \cdot 10^{-6}$, par contre les quatre méthylènes $Si-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-H$ sont observés aux positions respectives 0,9; 2,6; 2,7 et 3,6.

Enfin, l'indice d'hydroxyle passe de 0 à 1,2% (1,38% théorique).

La modification est donc pratiquement complète.

Nous avons également réalisé cette réaction sur le D_4V (tetravinyl tetraméthyl cyclo siloxane) et obtenu le tetraol **9** suivant:



$Q = (CH_2)_3$ **12**; $(CH_2)_2-S-(CH_2)_2$ **13** et D_4A **14**.

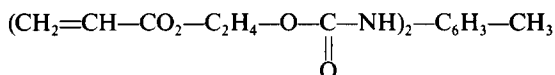
L'indice d'OH est de 11%, le rendement est de 90% et en RMN du ^{13}C , on observe la disparition des vinyliques à 136,4 et 133,4 ppm.

2. Synthèse des acrylates à groupes isocyanates

Nous effectuons la monoaddition prépondérante de l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) sur un diisocyanate. Nous avons choisi le TDI qui présente deux groupements isocyanates de réactivité très différente (facteur de 8) [8, 9]. La réaction est la suivante:

En i.r., on observe les $NC=O$ libres à 2280 cm^{-1} et le dosage des $N=CO$ nous donne 13,8 pour 14,5 de valeur théorique.

En GPC, après réaction avec le méthanol pour stabiliser le mélange [9], on obtient trois pics dans les proportions 5-90-5 de formule TDI, **10** et diacrylate **11**:



11

L'élimination du TDI libre est réalisée sous vide et par extraction au pentane.

3. Synthèse des PDMS uréthannes acrylates

On réalise l'addition du composé **10** (et minoritairement **11**) sur les polyols **6**, **8** et **9**. La réaction est réalisée à 60° dans le toluène en présence d'hydroquinone.

L'avancement de la réaction est suivi par i.r. grâce à la bande $N=CO$ à 2280 cm^{-1} et jusqu'à sa disparition.

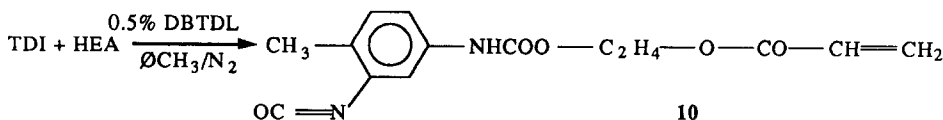
On obtient les trois polyacrylates **12**, **13** et **14** schématisés ci-dessous:

En RMN du 1H , on observe les 3 protons aromatiques et les 3 acryliques mais il est difficile de quantifier le greffage sauf dans le cas du D_4A .

Nous disposons donc de plusieurs multiacrylates dont nous étudions maintenant la réticulation.

III. Réticulation des silicones acrylates uréthannes

Divers essais de réticulation ont été réalisés avec les différents polysiloxanes uréthannes acryliques sur des



10

Tableau 1. Caractéristiques principales des composés 5, 12, 13 et 14

Composés	5	12	13	14
\bar{M}_n	19,000	8500	32,000	1800
Nombre d'insaturations moyennes(I)	6	3	28	4
Nombre de groupements Si—O(S)	240	60	300	4
100(I)/(S)%	2,5%	5%	10%	100%

supports de papier afin de préparer des papiers type "release".

Les formulations contiennent: 4% de photoamorceur (diméthylhydroxyacétophénone: DAROCUR 1173) 2% d'isopropyl thioxanthone (ITX); 2% de méthyl dibutylamine et 20% de toluène dans le cas des polysiloxanes 12, 13 et 14.

Les différents mélanges ainsi préparés sont étalés à l'aide d'un "hand coater" afin d'obtenir des épaisseurs de 10 à 15 μm .

La réticulation est réalisée par des lampes u.v. (80 w/cm²) pendant cinq secondes sur les échantillons situés à 10 cm de la lampe.

Pour tester l'effet release, nous avons ensuite appliqué sur les surfaces réticulées une étiquette adhésive dans le but d'évaluer la résistance à l'arrachement. Nous avons comparé nos produits 5, 12, 13, 14 à ceux commercialisés par la Société Goldschmidt sous les références Tego Sili Konacrylat RC 720 et 705.

Deux séries de tests ont été réalisées. Pour les premiers, les papiers sont maintenus, après irradiation, à température ambiante et pour les seconds, les papiers sont portés à 60° pendant 20 hr.

Dans les deux cas, l'échelle de résistance au pelage est la même et nous la donnons par ordre croissant:

$$5 < 12 \sim 13 < \text{RC.720} < 14 \sim \text{RC.705}$$

Il faut noter que les résistances au pelage à 60° sont supérieures à celles obtenues à température ambiante. Ceci montre la diminution du pouvoir release au cours du vieillissement.

Il faut signaler que les échantillons obtenus ne sont pas cassants, ne se tachent pas et présentent des propriétés release remarquables vis-à-vis de leurs homologues commercialisés par Goldschmidt.

Pour interpréter ces résultats, nous avons réuni dans le Tableau 1 les caractéristiques principales des produits suivants:

Il est clair que le rapport 100 (I)/(S) %, qui correspond au pourcentage d'insaturation par rapport

au nombre de groupement diméthyl siloxane suit fidèlement l'échelle de réactivité donnée ci-dessus.

Pour affiner l'analyse, on peut constater qu'à un taux voisin, l'effet release est d'autant plus important que la chaîne est longue.

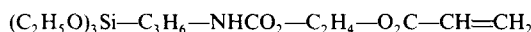
CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse de quatre polysiloxanes, comportant des greffons acrylates par l'intermédiaire de ponts de type uréthannes. Deux voies ont été utilisées, la première à partir de copolycondensats de silicones diols et de nouveaux monomères (EtO)₃Si—(CH₂)₃—NCO sur lequel nous introduisons un acrylate hydroxyle, la seconde à partir de silicones comportant des hydroxyles primaires dans la chaîne et sur lequel nous avons greffés un acrylate comportant une liaison isocyanate. Les synthèses et caractérisations physiques de ces quatre PDMS ont été réalisées et nous obtenons dans les quatre cas des produits non réticulés solubles dans les solvants courants. Enfin, une comparaison des produits entre eux et avec des produits commerciaux a été réalisée dans le domaine des papiers "release" et nous avons pu établir qu'il faut de très faibles rapports entre le nombre d'insaturations et de groupements siloxanes (5%). De plus, il est souhaitable que les masses moléculaires des supports soient aussi élevées que possible.

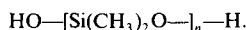
BIBLIOGRAPHIE

1. L. Abdellah, B. Boutevin et B. Youssef. *Eur. Polym. J.* **27**, 695 (1991).
2. Asai Bussan Co. Ltd. *Brevet Jap.* 82 76 016 (1982); *Chem. Abstr.* **97** 129185 w.
3. R. E. Ansel, O. R. Culter et E. P. Moschovis. *PCT int. Appl.* 8400424 (1984); *Chem. Abstr.* **100**, 176623 c.
4. W. Y. Chiang et W. J. Shu. *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 1889 (1988).
5. W. Y. Chiang et W. J. Shu. *Angew. Makromolek. Chem.* **160**, 41 (1988).
6. A. F. Leo. *Eur. Pat.* 157396 (1984); **104**, *Chem. Abstr.* **104**, 52158t.
7. B. Boutevin, Y. Pietrasanta et L. Sarraf. *J. Fluorine Chem.* **31**, 425 (1986); *Brevet Fr.* 8417279 du 13/11/84 (ATOCHEM).
8. H. A. Tucker (Goodrich, B. F. Co). *U.S. Pat.* 4.008 247 (1977).
9. B. Boutevin, J. P. Parisi et Y. Thomas. Travaux non publiés.

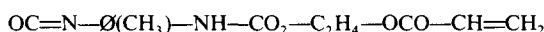
Abstract—We carried out the synthesis of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) bearing acrylic groups linked to the chain by urethane moieties. Two methods were used. In the first we used silanes:



with an acrylic group and three ethoxy groups which were able to react with α,ω -dihydroxy poly(dimethylsiloxane):



In the second method we used PDMS on which hydroxyl groups were introduced in order to graft an acrylate compound with an isocyanate group:



In the last part of the work, we compare the release properties of our products spread on paper with two commercial products. We showed that, when the product contained less than 5% of curing group in the chain and a high molecular weight, the properties were the best.