

SYNTHESE D'OLIGOMERES A GREFFONS PERFLUORES

M. PRISSETTE, M. ABADIE* and F. SCHUE

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

and

G. RIGAL and Y. PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, rue de l'Ecole Normale,
34075 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 5 mars 1976)

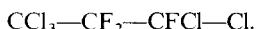
Résumé—La synthèse d'oligomères et de cooligomères séquencés comportant des greffons perfluorés a été réalisée. La méthode consiste à greffer sur un oligomère tronc [oligo (o ou p-chlorostyrène) ou cooligomère isoprène-chlorostyrène] préalablement "métallé" le composé R_1Cl perfluoré par désactivation carbanionique.

INTRODUCTION

La synthèse de copolymères greffés obtenus par voie anionique nécessite une étape réactionnelle supplémentaire par rapport à la synthèse de cooligomères séquencés. Cette réaction consiste à créer des sites anioniques dans la chaîne, par métallation ou échange métal-halogène.

De ce fait, tous les oligomères ne peuvent être utilisés. En effet, ceux-ci doivent permettre la création de ces sites anioniques, ce qui élimine un grand nombre de monomères. Seuls les monomères contenant des hydrogènes "acides" (groupements allyliques ou benzyliques) ou des groupements fonctionnels échangeables (halogènes) peuvent être utilisés. C'est pourquoi les oligomères utilisés sont l'oligochlorostyrène (ortho et para) et le cooligomère séquéncé isoprène-chlorostyrène.

Les sites anioniques ainsi créés réagissent ensuite par désactivation carbanionique sur un télomère perfluoré R_1Cl de formule:



Ce télomère est obtenu par catalyse Assher-Vofsi du taxogène $CF_2 = CFCl$ dans CCl_4 utilisé comme télogène [1]. Il a été montré par RMN du ^{19}F que le séquençage d'espèces isoprényles sur le R_1Cl s'effectuait par réaction sur le CP du groupe CCl_3 [2].

REACTION D'ECHANGE METAL HALOGENE

Le terme "métallation" décrit dans son sens le plus général une réaction de substitution dans laquelle un hydrogène acide est remplacé par un métal pour donner un composé organo-métallique.

L'échange métal-halogène décrit une réaction de substitution entre un halogène et un métal.

Les métaux les plus couramment utilisés dans ce type de réaction sont ceux du premier groupe; ils peuvent être utilisés seuls ou sous forme de dérivée.

Trois types d'agents de métallation sont utilisés:

les métaux alcalins en solution dans des solvants polaires (THF, HMPT, glymes);

les organoalcalins seuls ou en présence d'agents complexants;

les complexes aromatiques des métaux alcalins.

Les métaux alcalins

Leur usage est limité à très peu d'hydrocarbures. Il faut un produit fortement stabilisé par délocalisation de la charge: di et triphénylméthane, carbures contenant les radicaux benzhydryle, cyclopentadienyle . . .

D'autre part, l'utilisation de solvants polaires est nécessaire pour assurer la stabilisation du cation métallique.

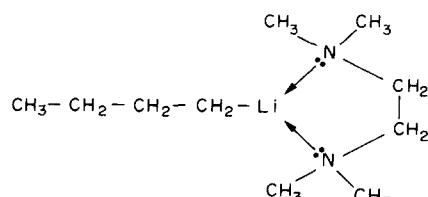
Les dérivés organoalcalins

Les plus usités sont les alcoyllithiens. Ces dérivés, caractérisés par une structure essentiellement covalente, présentent une grande réactivité chimique résultant d'une charge négative résiduelle sur le radical carboné. La délocalisation des électrons de la liaison carbone-métal est à l'origine de la structure polymérique des organolithiens. En effet, les atomes de lithium possèdent plus d'orbitales de basse énergie qu'ils ne disposent d'électrons. Ceci provoque la délocalisation des liaisons, les radicaux organiques formant des centres de liaisons multiples avec deux ou trois atomes de lithium.

La découverte des propriétés chélatantes des polyamines tertiaires [3] comme la TMEDA a permis d'accroître la réactivité des organolithiens, accroissement dû essentiellement à la désagrégation des associations et complexation des espèces formées.



L'espèce monomérique complexée ayant pour structure:



* A qui devra être adressée toute demande de tiré à part.

Ces composés ont de plus l'avantage d'être solubles dans les solvants hydrocarbonés. Par ailleurs, l'utilisation de solvants aromatiques ou étherés est à proscrire à cause de la trop grande réactivité de ces composés vis-à-vis de ces solvants.

De nombreux auteurs ont utilisé les propriétés des polyamines tertiaires dans le but de synthétiser des polymères greffés. Une récente revue rassemble les divers travaux sur ce sujet [4].

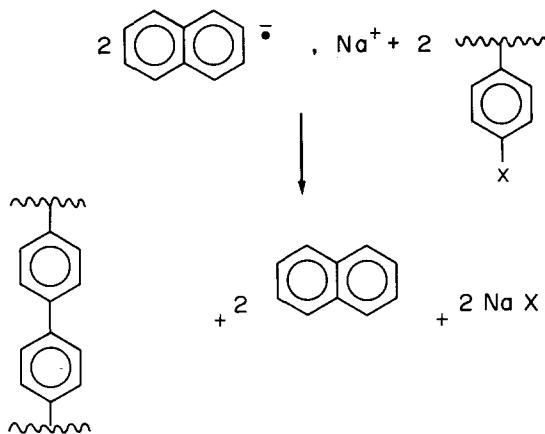
Halasa [5] et Minoura [6] ont utilisé le complexe $nBuLi-TMEDA$ pour métaller le polybutadiène et le polyisoprène, de nombreux monomères étant utilisés pour le greffage. Les résultats obtenus sont généralement excellents quant au taux de greffage et à l'efficacité du complexe. Halasa a également effectué le même travail sur des copolymères butadiène ortho et parachlorostyrène et obtient des résultats identiques.

A la vue de ces travaux, il nous a semblé intéressant d'utiliser ce complexe $nBuLi-TMEDA$ comme agent d'échange métal-halogène sur des motifs chlorostyréniques.

Les complexes aromatiques des métaux alcalins

Le caractère nucléophile très puissant de ces complexes a été largement utilisé par de nombreux chercheurs pour effectuer des métallations ou des échanges métal-halogène sur des troncs polymériques, en particulier par Rempp et Dondos [7], Golé et Goutiere [8].

Ces chercheurs ont déterminé les conditions expérimentales optimales pour obtenir un rendement valable et une minimisation des réactions de pontage de type Wurtz-Fittig. En effet, dès que quelques motifs monomériques sont métallés, cette réaction, conduisant à des pontages intermoléculaires, peut intervenir.



Cette réaction parasite peut être évitée soit par:
une réaction à basse température;
une grande dilution (1 à 2%);
une métallation totale.

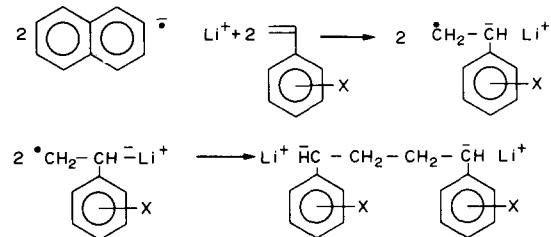
SYNTHESE D'OLIGOMERES GREFFES

1. Utilisation du naphtalène lithium comme agent d'échange métal-halogène

D'après les travaux de Dondos [7] et Clouet [9] nous avons utilisé comme tronc oligomérique un oligohalogénostyrène.

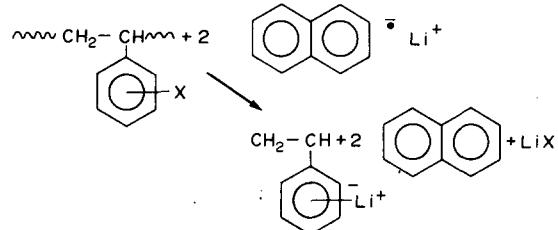
Le naphtalène lithium est utilisé à la fois comme amorceur et comme agent d'échange. La réaction est effectuée dans le THF à -78° .

Polymérisation ou oligomérisation.

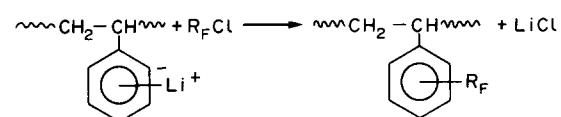


C'est à partir de ce dimère que s'effectue la propagation.

Échange métal-halogène.



Greffage.



A chaque étape, un prélèvement de la solution est effectué afin de contrôler le déroulement de la réaction. Nous nous sommes limités à des masses moléculaires moyennes assez faibles ($M_n \simeq 5.10^3 - 10^4$) pour mieux étudier les produits obtenus.

Résultats

Nous avons utilisé comme monomère les dérivés chlorés et bromés du styrène, ainsi qu'un mélange industriel para-ortho chlorostyrène (35-65, Dow Chemical).

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Le pourcentage de métallation trouvé est toujours supérieur au pourcentage de métallation théorique. Ceci est peut être dû à la formation de quelques réactions de pontages de type Wurtz-Fittig et, de ce fait, le pourcentage de métallation réel est nécessairement plus faible (puisque un pontage élimine deux chlores sans qu'il y ait pour autant formation d'une espèce carbanionique). Donc le taux de greffage réel est nécessairement plus élevé que celui donné dans le tableau.

Nous avons essayé d'effectuer des métallations plus importantes, dans le but d'augmenter le taux de greffage, mais nous avons obtenu dans ce cas un pourcentage important de réticulation. Les polymères obtenus sont insolubles et, de ce fait, empêchent toute étude physico-chimique.

Le dérivé parabromé n'a pas donné de résultats intéressants à cause de son point de fusion élevé.

Tableau 1. Pourcentage de métallation et de greffage des oligomères synthétisés

Monomère	% Métallation *	% Greffage
Dow	20	22,4
oCl Styrene	20	16,2
pCl Styrene	10	traces

* Théorique.

† Apparent.

(Le pourcentage apparent de métallation est calculé à partir de la diminution du poids de Cl rapporté à l'unité monomérique.)

Dans les conditions utilisées, le monomère gèle au contact du THF froid et la polymérisation est très hétérogène. Il en résulte un produit très réticulé, difficilement exploitable.

2. Utilisation du complexe *nBuLi-TMEDA* comme agent d'échange métal-halogène

Dans le but d'éviter les inconvénients que nous avons rencontrés en utilisant le naphtalène-lithium, nous avons préféré synthétiser des cooligomères-séquences isoprène-chlorostyrène contenant peu de motifs chlorés et effectuer un échange métal-halogène total. En agissant ainsi, nous diminuons sensiblement les réactions de couplage de type Wurz-Fittig.

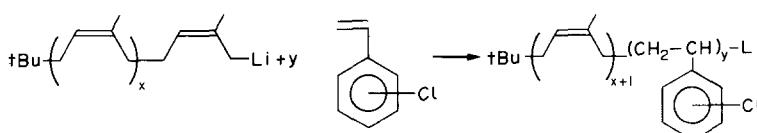
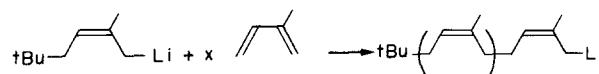
Ceci nous oblige à effectuer la synthèse en deux temps:

synthèse du cooligomère:

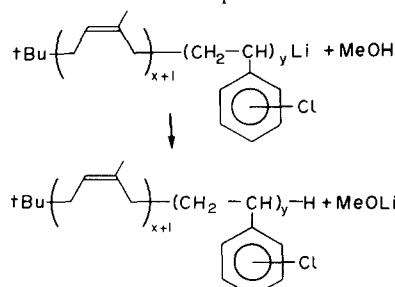
échange métal-halogène et greffage.

Dans le but de faciliter l'étude physico-chimique de nos produits, nous nous sommes limités à des produits de faible masse moléculaire.

Dans un premier temps, nous oligomérisons l'isoprène à l'aide du *tBuLi*, dans des conditions déjà décrites [10]. Une fois celle-ci terminée, nous rajoutons au mélange réactionnel le deuxième monomère (ortho ou para chlorostyrène).



Le copolymère est désactivé au méthanol, puis précipité dans le méthanol et purifié.



Les cooligomères sont analysés afin d'en déterminer la teneur exacte en chlore, et de calculer la quantité de complexe *nBuLi-TMEDA* nécessaire pour un échange métal-halogène total.

Dans un deuxième temps, nous effectuons cet échange dans les conditions décrites par Halasa [5]. La solution de cooligomère polyli thié est ensuite rajoutée à une solution de *R₁Cl*. Au bout de 24 h de réaction, la solution est désactivée au méthanol, le produit final étant obtenu par distillation sous vide.

Résultats et discussion

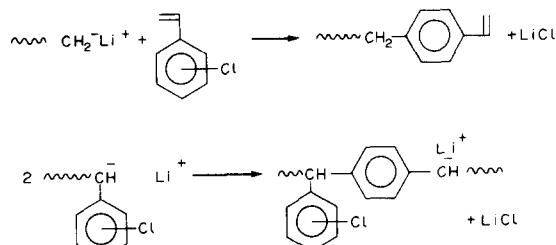
(a) *Analyses des cooligomères.* La RMN du proton permet de calculer le \overline{DP}_n de chaque séquence du cooligomère. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2. (cf. Fig. 1).

Les valeurs trouvées sont en accord avec le calcul théorique, sauf pour la séquence styrénique du deuxième copolymère, plus faible que prévue (\overline{DP}_n théorique = 2).

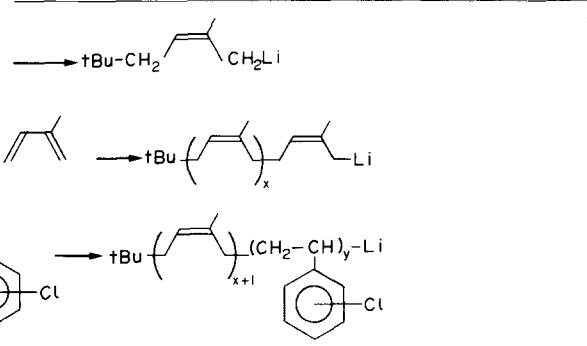
Ces copolymères sont analysés afin d'en connaître leur composition exacte. (Tableau 3).

Ces analyses montrent une nette diminution de la quantité de chlore par rapport au calcul théorique.

Ceci est explicable par les réactions de terminaison possibles entre les extrémités vivantes et les chlores [11].



Ces réactions sont limitées dans le cas du dérivé ortho à cause de sa position protégée stériquement.



mais sont beaucoup plus importantes dans le cas du dérivé para.

La mesure des masses moléculaires moyennes par tonométrie est significative de ces réactions puisque

Tableau 2. \overline{DP}_n des cooligomères biséquencés synthétisés

Cooligomères	\overline{DP}_n isop.	\overline{DP}_n ClSt	\overline{M}_n théorique
isoprène-oClSt	5,40	2,15	720
isoprène-pClSt	6,25	1,20	650

nous obtenons dans les deux cas des masses beaucoup plus fortes que prévues. (Tableau 4).

(b) *Analyse des cooligomères greffés.* La mesure des masses moléculaires moyennes (par tonométrie) nous permet de constater une légère augmentation dans le cas du dérivé ortho, celle-ci étant beaucoup plus forte dans le cas du dérivé para (Tableau 5).

L'analyse élémentaire fait apparaître un pourcentage relativement élevé de greffage. (Tableau 6).

Par RMN du fluor nous avons montré [2] que les fluors du téloïmère n'interviennent pas dans la réaction de couplage. On a ainsi pu calculer le rendement de la réaction de greffage (par rapport au taux de métallation) en ramenant les valeurs de l'analyse élémentaire à une séquence, c'est-à-dire à 3 atomes de F pour $R_F Cl$.

Nous obtenons ainsi des rendements de greffage de 40% pour le dérivé para et de 90% pour le dérivé ortho. L'échange métal-halogène a été total dans le premier cas, de 30% dans le deuxième.

L'utilisation du complexe $nBuLi-TMEDA$ comme agent d'échange métal-halogène permet d'obtenir le taux de greffage optimum. L'effet chelatant de la diamine a donc notablement accru la réactivité du carbanion.

CONCLUSION

Nous avons synthétisé dans oligochlorostyrènes et des cooligomères isoprène-chlorostyrène de faible DP_n . Une réaction d'échange métal halogène, effectuée à l'aide du naphtalène-lithium ou du complexe $nBuLi-TMEDA$, a permis la formation de sites anioniques le long de la chaîne, sites sur lesquels vient se greffer par désactivation carbanionique le $R_F Cl$.

Les taux de greffage pour les polyhalogénostyrènes restent faibles, 22,4% dans le meilleur des cas (mélange 35% para-65% ortho) et ceci pour des taux de métallation de 20% soit 4,48% par rapport au polymère initial.

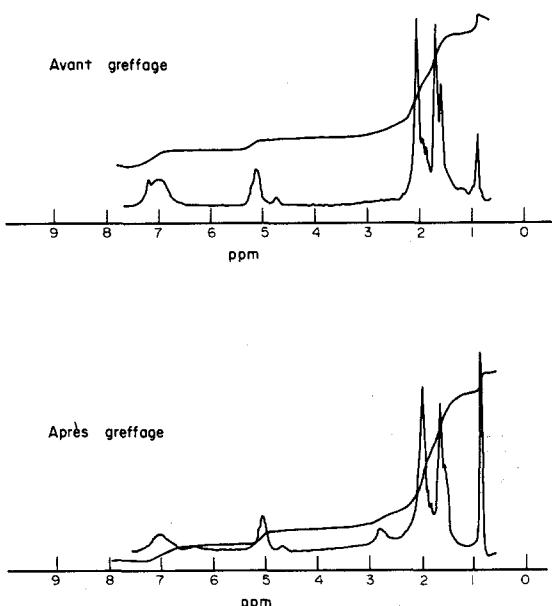


Fig. 1. Spectra RMN 1H du cooligomère séquencé polyisoprène-polyorthochlorostyrène.

Tableau 3. Valeurs de l'analyse élémentaire des cooligomères

Cooligomères		%C	%H	%Cl
isop-oClSt	Calculé*	79,97	9,43	10,60
	Trouvé	83,46	9,89	7,17
isop-pClSt	Calculé*	82,90	10,54	6,56
	Trouvé	87,82	10,72	1,42

* D'après la RMN.

Tableau 4. Masse moléculaire des cooligomères synthétisés

Cooligomères	\bar{M}_n RMN)	\bar{M}_n (Tono)
isop-oClSt	720	1640
isop-pClSt	650	2150

Tableau 5. Masses moléculaires des cooligomères greffés

Cooligomères	\bar{M}_n avant greffage	\bar{M}_n après greffage
isop-oClSt	1640	1750
isop-pClSt	2150	2800

Tableau 6. Analyse élémentaire des cooligomères greffés

	%C	%H	%Cl	%F
isop-oClSt	83,46	9,89	7,17	
isop-oClSt	84,01	10,29	5,62	
isop-oClSt	74,47	9,58	10,65	1,50
isop-pClSt	87,82	10,72	1,42	
isop-pClSt	88,35	11,58		
isop-pClSt	83,62	10,41	2,69	0,89

Par contre pour les cooligomères biséquencés isoprène-chlorostyrène où la métallation se fait respectivement à 100% pour le dérivé para et 40% pour le dérivé ortho, les rendements sont de 30% dans le premier et 90% dans le second soit 36% par rapport à la séquence polyorthochlorostyrène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions de synthèse ont toutes été effectuées par la technique de la "rampe à vide" (10^{-5} - 10^{-6} mm de Hg).

La purification des solvants, des monomères et des agents de fonctionnalisation ainsi que la synthèse d'oligomères de l'isoprène et l'analyse des produits ont été décrites [2].

PREPARATION DES OLIGOMERES DU CHLOROSTYRENE—REACTION DE GREFFAGE

L'appareillage utilisé permet d'effectuer simultanément l'oligomérisation, la métallation et la réaction de greffage. Le solvant utilisé est le THF, le naphtalène lithium étant à la fois l'agent de polymérisation et de métallation.

L'appareil (Fig. 2) est raccordé à la rampe à vide. Après distillation du THF sur paroi froide on scelle en *a*. On ajoute la quantité calculée de naphtalène lithium dans le ballon *A* puis le monomère. Ces deux opérations sont effectuées à basse température (-78°). Quand la polymérisation

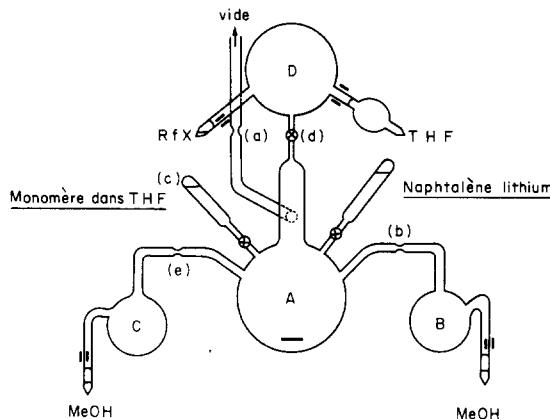


Fig. 2. Synthèse des oligomères du chlorostyrène—réaction de greffage.

est amorcée, la solution prend une coloration rouge, caractéristique de la présence d'ions styryls. On effectue un prélèvement de la solution à l'aide du ballon *B* que l'on scelle en *b*. Cette fraction est désactivée (MeOH) et sert à l'analyse élémentaire et à la détermination de M_n .

Toujours à basse température on rajoute un excès de naphthalène lithium pour la métallation. La solution devient plus foncée, signe que de nouveaux centres anioniques sont créés (sur le noyau). Comme précédemment on effectue un prélèvement dans le ballon *C*. (Contrôle de la réaction de métallation).

L'appareil est ensuite retourné et l'on admet l'espèce vivante dans une solution de R_fCl dans le THF (10%) (ballon *D*).

Les deux fractions recueillies et le polymère greffé sont ensuite précipités dans le méthanol, lavés et redissous jusqu'à élimination totale du naphthalène et du R_fCl n'ayant pas réagi.

Préparation des cooligomères séquencés

La synthèse des cooligomères séquencés est effectuée dans l'appareil représenté par la Fig. 3.

L'appareil est branché, après montage, sur la rampe à vide et dégazé. Le solvant est distillé par paroi froide dans le ballon *A*. On scelle en (a). Après thermostatation à 25°, l'amorceur ($tBuLi$) est mis en solution par bris de la paroi fragile; (b) L'isoprène est alors rajouté goutte à goutte sous agitation magnétique. La réaction est totale en 24 hr.

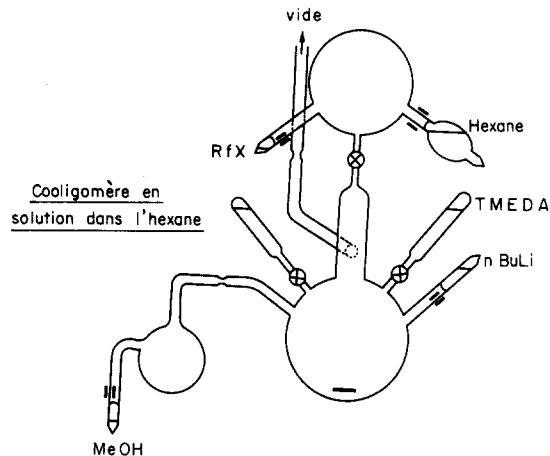


Fig. 4. Réaction de greffage.

La solution d'isoprényllithium est alors également répartie entre les ballons *A* et *B*, ceux-ci étant séparés par scellement en (c). Le deuxième monomère (*o* et *p* chlorostyrène) est admis dans les ballons réactionnels. La solution jaunit fortement puis se colore en rouge. Cette coloration s'intensifie au cours de la réaction (plus intense dans le cas du dérivé ortho).

Au bout de 24 hr, la réaction est arrêtée par destruction des centres actifs au méthanol. La solution est filtrée et le solvant chassé sous vide. Nous obtenons des huiles très visqueuses de coloration verte.

Réaction de greffage

L'appareillage de la Fig. 4 est utilisé pour effectuer la réaction de greffage.

Après fixation de l'appareil, dégazage et distillation du solvant, celui-ci est isolé de la rampe par scellement. Le solvant étant thermostaté à 25°, nous rajoutons la solution de cooligomère dans l'hexane. Nous brisons alors les parois fragiles contenant la TMEDA et le *nBuLi*. La solution se colore fortement en rouge. La métallation est totale en 4 hr. Nous effectuons alors un prélèvement à l'aide du petit ballon, afin de contrôler la masse de l'oligomère.

L'appareil est ensuite retourné. Dans le ballon inférieur, nous préparons la solution de R_fX dans l'hexane. Après homogénéisation, nous rejoutons la solution de cooligomère polymétallé. Nous maintenons l'agitation pendant 24 hr avant de désactiver la solution au méthanol.

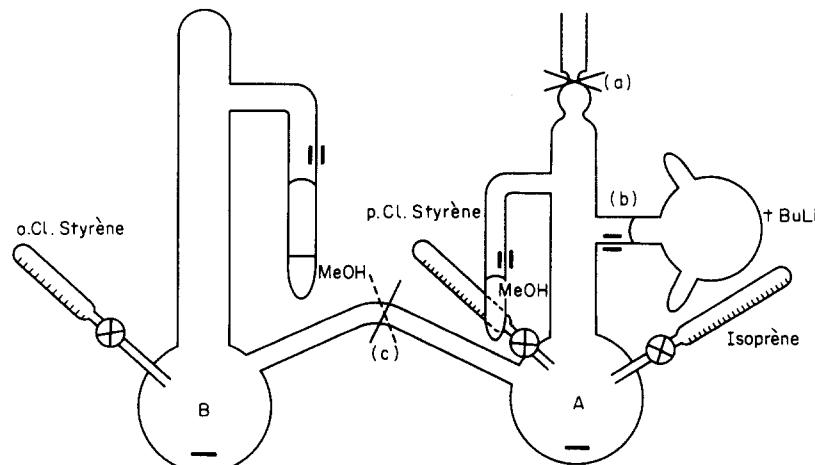


Fig. 3. Synthèse de cooligomères séquencés.

Remerciements—Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrats no 7371129 et no 7470305).

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Boutevin, Thèse Doctorat ès-Sciences, Montpellier (1975).
2. M. Prissette, M. Magnin, M. Abadie and F. Schue, *Europ. Polym. J.* **12**, 713 (1976).
3. A. W. Langer, Jr., *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **27**, 741 (1965).
4. J. Heller, *Polym. Eng. Sci.* **11**, 6 (1971).
5. A. F. Halasa, *Advance in Chemistry*, Series no. 130, chap. 8.
6. Y. Minoura, K. Shina and H. Harada, *J. Polym. Sci. Part A1*, **9**, 3679 (1968).
7. A. Dondos and P. Rempp, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 258 (1964); A. Dondos, Thèse, Strasbourg (1964).
8. J. Gole and G. Goutiere, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 254, 3867 (1962).
9. G. Clouet, Thèse de Spécialité, Le Mans (1972).
10. F. Schue et S. Bywater, *Bull. Soc. chim. Fr.* **1**, 271-3 (1970).
11. A. F. Halasa, H. Adams and C. J. Munter, *J. Polym. Sci. Part A2*, **9**, 677 (1971).

Abstract—Syntheses of oligomers and block co-oligomers containing perfluoro-compounds have been achieved. The method consists of grafting, through carbanionic deactivation, a perfluorocompound (R_1Cl) on an oligo (o or p-chlorostyrene) or on an isoprene-chlorostyrene co-oligomer previously metalated.