

Received: December 14, 1981

SYNTHÈSE ET POLYMÉRISATION DE MONOMÈRES CHLOROFLUORÉS ALLYLIQUES
VINyliques ET ACRYLIQUES

B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et A. SIDERIS

Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

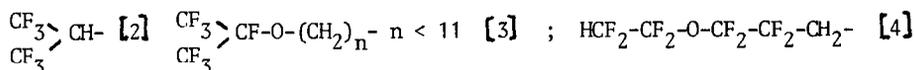
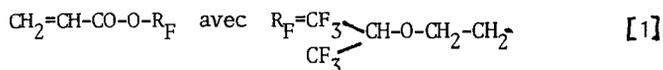
RESUME

Nous étudions la synthèse, la polymérisation et la copolymérisation de monomères allyliques, vinyliques et acryliques possédant des substituants chlorés ou chlorofluorés. La réactivité des alcools ou acides situés à l'extrémité des chaînes de ces composés est étudiée en fonction des groupements qui leur sont adjacents. Les sous-produits obtenus sont décrits et leur mécanisme de formation sont discutés.

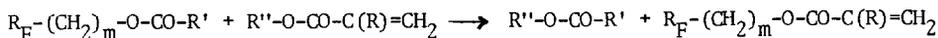
SUMMARY

Synthesis, polymerization and copolymerization of allylic, vinylic and acrylic monomers containing chlorinated or chlorofluorinated substituents were studied. The reactivity of terminal alcohols or acids is influenced by their neighbouring group. By products and their mechanism of formation were studied.

La synthèse et la polymérisation d'acrylates fluorés, a donné lieu à de nombreux travaux. Une première méthode d'obtention de ces composés consiste à faire réagir un alcool fluoré avec un chlorure d'acide insaturé. Les acrylates obtenus sont de la forme :



Une seconde méthode permettant de préparer des monomères acryliques fluorés, est la réaction suivante mise au point par Tiers [5] :



avec $R_F = C_nF_{2n+1}$ $3 < n < 12$; $2 < m < 12$

$R' =$ groupement alkyle

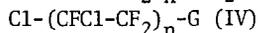
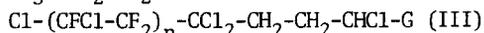
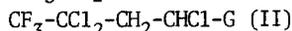
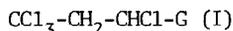
Les polyacrylates à chaînes latérales perfluorées ont trouvé des applications industrielles dans le domaine de la protection de fibres textiles (Scotchgard) [6,7,8] et également dans le gainage des fibres optiques [9,10]. En ce qui concerne les composés allyliques, Pittman et coll. [11] ont préparé des monomères fluorés du type éthers allyliques $CH_2=CH-CH_2-O-CF-(CF_2)_n$ avec $X=H,F$ ou Cl et ont étudié les propriétés de surface des polymères correspondants.

Enfin, des monomères vinyliques ont été préparés par addition de l'acide fluoré sur l'acétylène [12,13]

Ainsi, Howk et Jacobson [12] ont fixé l'acide trifluoroacétique sur l'acétylène en utilisant des sels mercuriques comme catalyseurs. De même, T.S.Reid [13] a obtenu par ce procédé les esters de formule générale $C_nF_{2n+1}-CO_2-CH=CH_2$ avec $n=3$ à 6.

Ces auteurs ont noté la présence d'un sous-produit résultant de la diaddition sur l'acétylène, sous-produit également obtenu au cours de la synthèse de l'acétate de vinyle.

Nous avons précédemment [14] synthétisé des alcools et des acides chlorofluorés du type :



avec $G : CH_2OH$ ou $COOH$ et $n < 5$

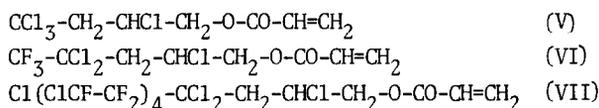
Dans ce travail nous avons étudié à partir des composés monofonctionnels précédents la synthèse et la polymérisation des trois grands types de monomères. La différence de réactivité de ces alcools et acides suivant leur environnement a été envisagée.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Synthèse et polymérisation de monomères acryliques chlorofluorés

L'estérification respective des alcools (I,II,III) est effectuée par deux méthodes, l'une par addition directe du chlorure d'acryloyle en présence de pyridine et l'autre, par estérification directe en milieu benzénique avec distillation azéotrope de l'eau.

Nous obtenons ainsi les esters :



Nous avons constaté au cours de ces réactions que la réactivité de l'alcool est accrue lorsque le radical fluoré est d'autant plus éloigné de la fonction.

La polymérisation radicalaire en présence de peroxyde de benzoyle de ces acrylates dans le benzène à l'ébullition, conduit aux polymères correspondants (VIII) (IX) (X).

Ces derniers sont solubles dans les solvants organiques classiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrahydrofurane).

Lorsque les réactions de polymérisation sont effectuées en masse, on constate une diminution de la solubilité des polymères obtenus.

Les masses moléculaires de ces polymères ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (C.P.G. étalon de polystyrène) et sont réunies dans le tableau ci-dessous :

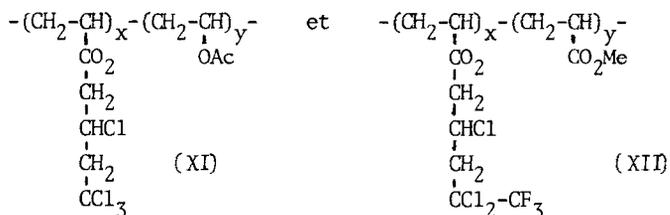
Polymères	\bar{M}_n	\bar{M}_p	Indice de polydispersité	% Molaire peroxyde
(VIII)	5.900	17.736	3.01	5
(IX)	12.840	39.239	3.05	2
(X)	10.223	32.714	3.2	2

L'étude par R.M.N. de ces polymères montre la disparition totale des protons éthyléniques (confirmée par l'absence en I.R. de la bande d'absorption $\nu_{\text{C=C}}$ à 1635cm^{-1}) au profit des groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ et -CH- , qui ré-

sonnent respectivement à 1,80p.p.m. et à 2,5p.p.m. Les protons des groupements $\text{CH}_2\text{-O-}$ et -CH-Cl résonnent à 4,42p.p.m. et ceux du groupement méthylène en α du dichlorométhyle $\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-}$ à 2,85p.p.m. Ces deux types de protons résonnent aux mêmes champs dans le monomère et le polymère.

Nous avons, de plus, effectué la copolymérisation équimoléculaire, en masse, des monomères (V) avec l'acétate de vinyle et (VI) avec l'acrylate de méthyle.

On obtient les copolymères statistiques (XI) et (XII) :



En C.P.G. les masses moléculaires calculées à partir des mêmes étalons sont réunies ci-dessous :

Polymères	M_n	M_p	Indice de polydispersité	% Molaire peroxyde
(XI)	11.300	42.000	3.70	3
(XII)	34.000	96.000	2.83	1,5

La R.M.N. nous permet de plus, de calculer la composition exacte de ces copolymères.

En effet, pour le copolymère (XII), le rapport des intensités des pics à 3,7p.p.m. (groupement méthyle de l'acrylate de méthyle) et à 4,42p.p.m. (les trois protons définis précédemment), montre une composition équimoléculaire entre les deux monomères acryliques.

Dans le composé (XI), le pic à 2p.p.m. (groupement méthyle de l'acétate de vinyle) et le pic à 4,42p.p.m., confirment le mélange équimoléculaire des deux monomères de départ.

La polymérisation d'esters acryliques d'alcools fluorés dont la synthèse présente de nombreux avantages par rapport aux alcools fluorés classiques a donc pu être menée à bien.

Synthèse et polymérisation de monomères allyliques chlorofluorés

La réaction d'estérification de l'alcool allylique avec le chlorure de 2,2 dichloroperfluoropropanoyle $\text{CFC}_2-\text{CF}_2-\text{COCl}$ [15] est exothermique et conduit au composé $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CF}_2-\text{CFC}_2$ (XIII) attendu.

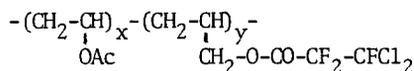
L'estérification directe de l'alcool allylique, dans le benzène à l'ébullition, avec le monoacide fluoré conduit également à l'ester (XIII) avec un rendement quantitatif. Nous utiliserons donc cette méthode qui nécessite une seule étape.

La polymérisation de l'ester allylique (XIII) en présence de peroxyde de benzoyle (2% en poids par rapport au monomère) effectuée entre 80 et 100°C ne conduit pas à l'homopolymère correspondant.

Nous avons alors étudié la réaction de copolymérisation de l'acétate de vinyle avec le composé (XIV).

En effet, l'acétate de vinyle étant un monomère très réactif, nous avons pensé qu'il pouvait favoriser une copolymérisation de l'ester allylique fluoré. La réaction de copolymérisation s'effectue en masse à la température de 80°C.

Nous obtenons le copolymère statistique de formule générale (XIV) :



En spectroscopie R.M.N. le proton du groupement $-\text{CH}-\text{OAc}$ résonne à 5p.p.m. aussi bien dans le copolymère que dans l'acétate de polyvinyle. Le signal du groupement $-\text{CH}_2-$ en α de l'ester fluoré est à 4,3p.p.m. Enfin, les autres protons résonnent entre 1,5 et 2p.p.m. La comparaison des intensités des signaux à 4,3 et 5p.p.m. permet de définir la composition équimoléculaire du copolymère statistique.

En spectroscopie infra-rouge, on observe les deux bandes d'absorption des deux groupements carbonyles à 1775 (valeur élevée due à l'effet hypsochrome des atomes de fluor) et 1735cm^{-1} . La masse moléculaire de ces composés n'a pas été déterminée, cependant, la viscosité intrinsèque dans l'acétone est de $(\eta)=7,2\text{ml/g}$, ce qui montre que le \overline{DP}_n est faible (voisin de 40 si l'on prend les coefficients du polyacrylate de vinyle, $K=66.10^{-3}\text{ml/g}$, $\alpha=0,53$) [16].

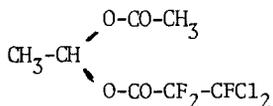
Ainsi, la copolymérisation des esters allyliques fluorés, qui n'avait pas été envisagée jusqu'à présent, avec l'acétate de vinyle nous a permis de préparer des polymères solubles dans les solvants organiques classiques (benzène, acétone, solvants chlorés).

Synthèse et polymérisation de monomères vinyliques chlorofluorés

Deux méthodes ont été utilisées, celle de T.S.Reid [13] par action d'un acide sur l'acétylène et la transvinylation d'esters vinyliques par les acides fluorés.

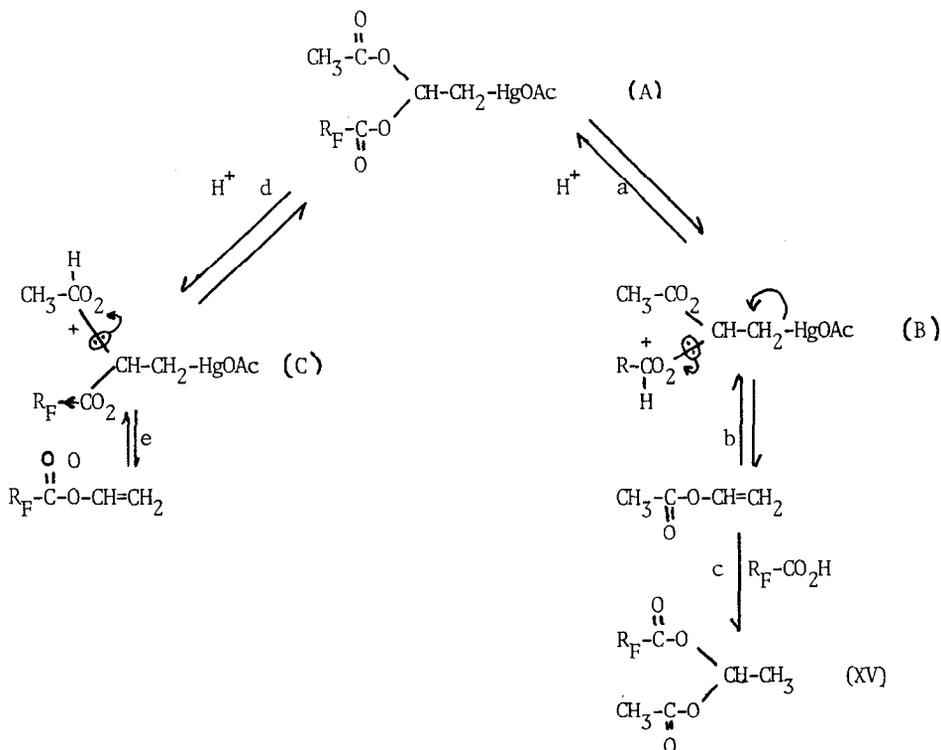
Nous avons étudié l'action de $\text{CFC1}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ sur l'acétate de vinyle dans les conditions décrites par Mondal et coll. [17].

Dans tous les cas, nous avons obtenu le composé de formule (XV) :



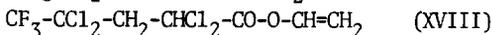
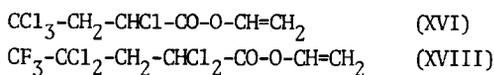
Ainsi, non seulement la réaction de transvinylation ne se fait pas, mais encore, nous observons l'addition de l'acide sur la double liaison de l'acétate de vinyle comme le montre, en R.M.N. le doublet $\delta=1,6\text{p.p.m.}$, $J=5\text{Hz}$ et le quadruplet $\delta=6,92\text{p.p.m.}$, $J=5\text{Hz}$ caractéristique d'un système $\text{CH}_3\text{-CH}$.

Une explication de ce phénomène peut être donnée à partir du mécanisme décrit par Mondal :

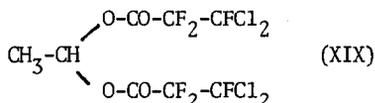


Le composé intermédiaire (A) peut se protonner de deux façons, conduisant respectivement aux composés (B) et (C). On constate que dans le cas de dérivés fluorés électroattracteurs, c'est la séquence de réactions a-b qui est favorisée. Ceci peut s'expliquer à partir du mécanisme proposé. En effet, R_F étant beaucoup plus attracteur que $-CH_3$, le doublet électronique de la liaison $CH-O-$ se déplace de préférence vers le groupement R_F-CO_2 et donc, favorise la réaction b. La transvinylation ne peut donc pas se faire avec un acide fluoré. Ceci explique l'obtention du composé (XV).

Cette méthode ne nous ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous avons utilisé la seconde voie d'accès aux esters vinyliques. Pour cela, nous faisons réagir l'acétylène, en présence de sels mercuriques comme catalyseurs, sur les acides $CCl_3-CH_2-CHCl-COOH$ et $CF_3-CCl_2-CH_2-CHCl-COOH$ et nous obtenons les esters correspondants.



L'acide $CFCl_2-CF_2-COOH$ conduit lui aussi à l'ester $CFCl_2-CF_2-CO-O-CH=CH_2$ (XVIII), mais on note la présence d'un autre dérivé de formule :



La structure des divers monomères vinyliques chlorés ou chlorofluorés (XVI) et (XVIII) a été établie par spectrographie R.M.N. (Figs. 1 et 2). Les protons éthyléniques de la partie vinylique résonnent sous la forme d'un système de type AMX ($\Delta\nu/J=15$). Ceci est confirmé par le spectre du composé (XVIII) où l'absence de protons sur le substituant vinylique permet une détermination simple. Les trois protons ($-CH_2-CH-Cl$) de ce substituant pour les composés (XVI) et (XVII) résonnent sous la forme d'un système de type ABX ($\Delta\nu/J=5$) observé déjà sur les acides chlorés et chlorofluorés de départ, mis en réaction avec l'acétylène. La difficulté d'interprétation des spectres des composés (XVI) et (XVII) résulte de la superposition des signaux des protons vinyliques $CH_2=$ et ceux du groupement $-CHCl-$.

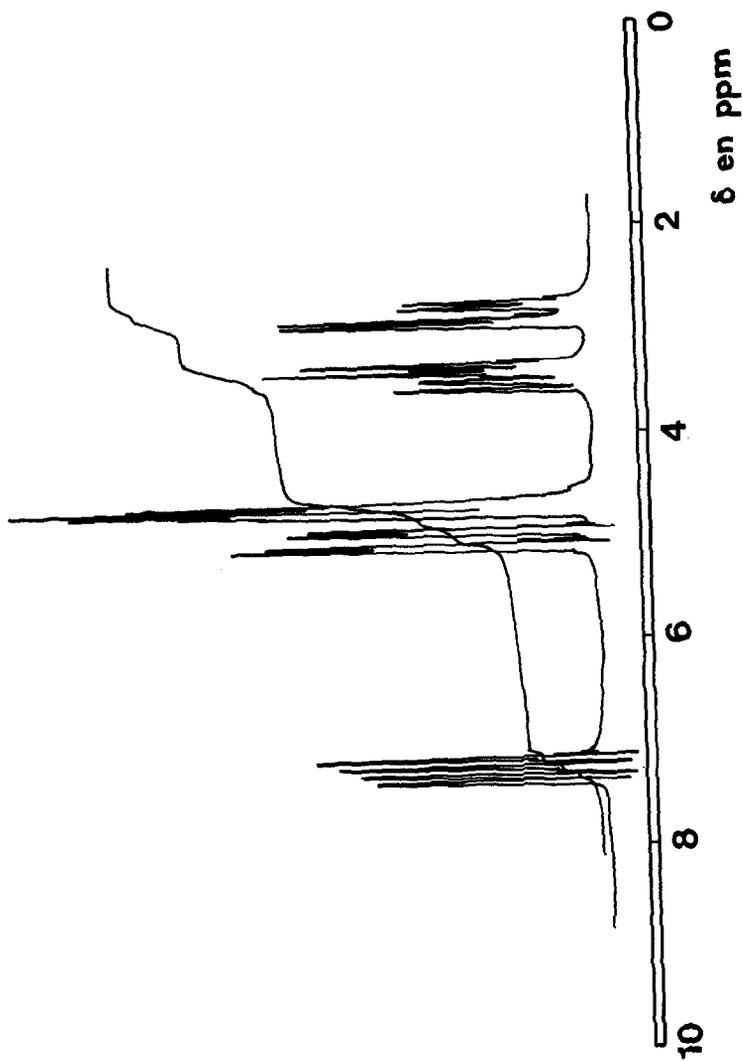


Fig. 1. R.M.N. du ^1H monomère vinylique.

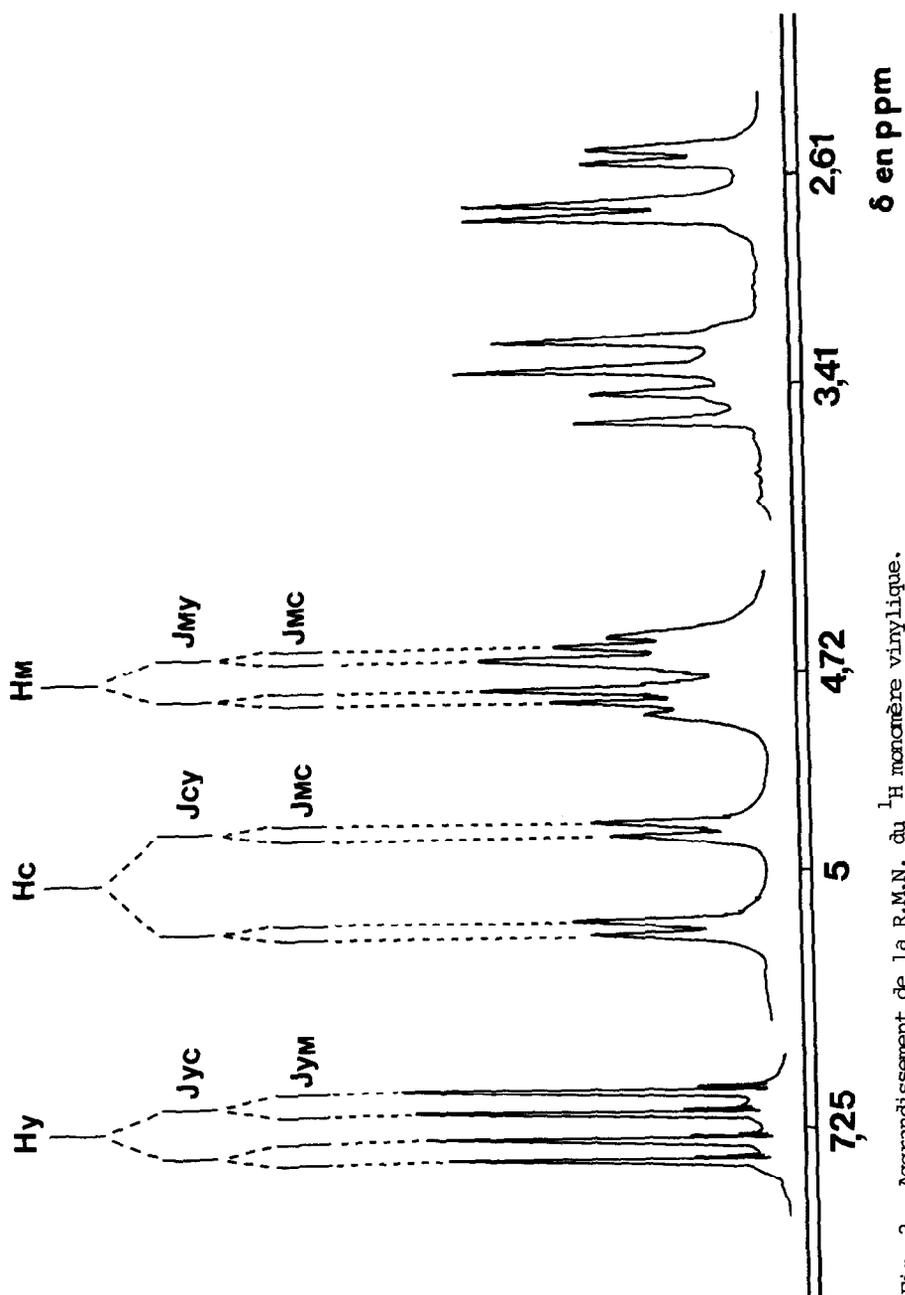


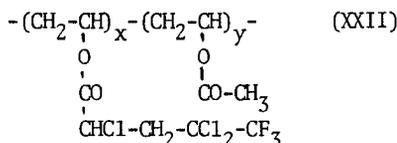
Fig. 2. Aggrandissement de la R.M.N. du ^1H monomère vinylique.

L'irradiation du proton éthylénique =CH- et l'étude des spectres correspondants confirment les constantes de couplage et les déplacements chimiques des différents noyaux.

La polymérisation radicalaire, en présence de peroxyde de benzoyle, des composés (XVI) et (XVII) a été effectuée et conduit aux polymères statistiques correspondants :



La copolymérisation de (XXI) avec l'acétate de vinyle conduit au composé (XXII) :



La R.M.N. des composés (XX) et (XXI) montre un massif à 2,1p.p.m. correspondant aux deux atomes d'hydrogène du groupement -CH₂- de la chaîne, un multiplet centré à 3,2p.p.m. qui correspond aux deux protons du groupement -CH₂- en α du -CCl₂. Enfin, à 4,8p.p.m. et 5,1p.p.m. résonnent le proton du groupement -CHCl- et le proton en α du groupement -O-CO-.

Pour le composé (XXII), viennent s'ajouter à 2,1p.p.m. le -CH₃- et les -CH₂- de l'acétate. A 5,1p.p.m. résonne le proton du groupement -CH- en α du groupement -OAc.

Nous avons utilisé deux méthodes de synthèse d'esters vinyliques fluorés. La transvinylation de l'acétate de vinyle avec des acides chloro-fluorés ne nous donne pas de résultats satisfaisants, par contre l'action de l'acétylène avec des acides fluorés conduit aux esters fluorés correspondants que nous avons polymérisés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., Division de Montpellier, E.N.S.C.M.

Les spectres I.R. ont été déterminés par un spectrophotomètre BECKMAN ACCULAB 6. Les lettres FF, F, m, et f signifient respectivement : intensité très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres R.M.N. du proton ont été pris avec un appareil VARIAN A60 référence interne T.M.S. Les glissements chimiques sont exprimés en p.p.m.

Les viscosités intrinsèques ont été déterminées à 30°C grâce à un viscosimètre automatique FICA, avec un capillaire de diamètre 0,4 mm.

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie par perméation de gel, grâce au chromatographe WATERS ASS.

Colonnes : μ styrage, 10^3 , 10^4 , 10^5 Å ; solvant THF ; débit : 2ml/mn.

Synthèse d'acrylates fluores

Elle se fait par estérification des alcools fluorés selon deux procédés.

- en versant lentement une mole d'alcool fluoré sur un excès de chlorure d'acryloyle en présence d'un courant d'azote, pour éliminer HCl, et sous forte agitation. L'apparition de l'ester est suivie par C.P.V. Une fois la réaction terminée, l'excès de chlorure d'acryloyle est évaporé et l'ester distillé.

- en faisant réagir une mole d'alcool fluoré sur un sel de pyridinium du chlorure d'acryloyle, en excès. On verse goutte à goutte l'alcool sur le sel en agitant très fortement. Une fois la réaction terminée, on détruit les sels de pyridinium à l'eau, on chasse la pyridine et on extrait l'ester.

Acrylate de tetrachloro-2, 4, 4, 4, butyle (V)

Analyse $C_7H_8O_2Cl_4$ Calc. % C 31,58 Cl 53,38

Tr. 31,22 53,12

I.R. ($CHCl_3$) 1730FF, 1635m, 1460f, 1410FF, 1300F, 1260F, 1180F, 1120m, 1060m, 1010f, 980m, 970m, 910f.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.m.) Un massif à 3,30 (2 protons), un pic à 4,42 (3 protons) un multiplet entre 5,7 et 6,7 (3 protons).

Acrylate de trichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 pentyle (VI)

Analyse $C_8H_8O_2Cl_3F_3$ Calc.% C 32,05 Cl 35,60 F 19,30
Tr. 32,23 35,32 19,02

I.R. ($CHCl_3$) 1730FF, 1635m, 1640f, 1410FF, 1290F, 1260F, 1240F, 1180F, 1080m, 1060m, 980m, 930m, 710m.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.m.) Un massif à 2,85 (2 protons), un pic à 4,42 (3 protons), un multiplet entre 5,7 et 6,6 (3 protons).

Acrylate de octochloro-2,4,4,6,8,10,12,12 dodécafluoro-5,5,6,7,7,8,9,9,10,11,11,12 dodécanyle (VII)

Analyse $C_{15}H_8O_2Cl_8F_{12}$ Calc.% C 24,59 Cl 38,79 F 31,15
Tr. 24,86 38,69 31,05

I.R. 1720FF, 1635m, 1460f, 1400FF, 1290F, 1260FF, 1180FF, 1120FF, 1070m, 960F, 930m, 900F.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.m.) Identique au composé (VI)

Polymérisation des acrylates chlores et chlorofluores

La réaction de polymérisation s'effectue en faisant réagir une mole d'acrylate en présence d'un amorceur, le peroxyde de benzoyle, utilisé à une concentration de 2 à 5% en mole par rapport au monomère, dans du benzène à l'ébullition. On laisse la réaction s'effectuer pendant 24 heures, puis on évapore le benzène. Le polymère est précipité dans du méthanol, lavé à l'eau, solubilisé dans un minimum de chloroforme puis reprécipité dans du méthanol. Il est alors extrait puis séché, sous vide poussé.

Polyacrylate de tetrachloro-2,4,4,4 butyle (VIII)

Analyse $C_7H_8O_2Cl_4$ Calc.% C 31,58 Cl 53,38
Tr. 31,88 53,12

I.R. ($CHCl_3$) 1740FF, 1450f, 1400F, 1250F, 1160F, 1090F, 1010m, 910f.

R.M.N. (CCl_4 , p.p.m.) Un massif entre 1,5 et 2,7 (3 protons), un pic large à 3,3 (2 protons), un pic large à 4,40 (3 protons).

Polyacrylate de trichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 pentyle (IX)

<u>Analyse</u>	$C_8H_8O_2Cl_3F_3$	Calc. %	C 32,05	Cl 35,60	F 19,3
		Tr.	32,45	35,32	19,12
<u>I.R.</u>	1740FF, 1635m, 1450f, 1400F, 1250F, 1180F, 1070m, 1060m, 970m, 920m, 710m.				
<u>R.M.N.</u> ($CHCl_3$, δ p.p.m.)	Un massif à 1,80 (2 protons), un massif à 2,5 (1 proton), un pic large à 2,85 (2 protons), un massif à 4,40 (3 protons).				

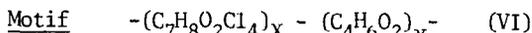
Polyacrylate de octochloro-2,4,4,6,8,10,12,12 dodécafluoro-5,5,6,7,7,8,9,9,10,11,11,12 dodécanyle (X)

<u>Analyse</u>	$C_{15}H_8O_2Cl_8F_{12}$	Calc. %	C 24,59	Cl 38,79	F 31,15
		Tr.	24,75	38,69	30,92
<u>I.R.</u> ($CHCl_3$)	1740FF, 1450f, 1400m, 1380f, 1290F, 1160FF, 1120F, 1070F, 1020m, 970f, 910f, 890f.				
<u>R.M.N.</u> (CCl_4 , δ p.p.m.)	Un massif entre 1,5 et 2,7 (3 protons), un pic large entre 2,8 et 3,5 (2 protons), un pic large entre 3,8 et 4,6 (3 protons).				

Réaction de copolymérisation de (V) avec l'acétate de vinyle

On fait réagir une mole de (V) avec une mole d'acétate de vinyle, en masse, en présence de peroxyde de benzoyle utilisé à une concentration de 3 % en mole par rapport aux monomères.

Le milieu réactionnel se prend en masse après quelques heures de réaction. On ajoute alors du benzène pour solubiliser le copolymère formé et poursuivre la réaction. Une fois celle-ci terminée, on évapore le benzène, on lave le copolymère à l'eau, puis il est solubilisé dans un minimum de chloroforme et précipité dans de l'éther de pétrole. Le produit est alors séché sous vide poussé.



<u>Analyse</u>	Tr.	C 37,90	Cl 40,12
<u>I.R.</u> ($CHCl_3$)	1740FF, 1405f, 1400F, 1375f, 1240F, 1165F, 1120m, 1080F, 1050F, 970F, 940f, 915f.		
<u>R.M.N.</u> (CCl_4 , δ p.p.m.)	Un massif large entre 1,5 et 2,7 (8 protons), un pic large à 3,30 (2 protons), un pic large à 4,40 (4 protons).		

Réaction de copolymérisation de (VI) avec l'acétate de méthyle

Le mode opératoire est identique à celui du composé (VI). Le peroxyde de benzoyle est utilisé à une concentration de 1,5 % en mole par rapport aux monomères.

Motif $-(C_8H_8O_2Cl_3F_3)_x - (C_4H_6O_2)_y -$ (XII)

Analyse Tr. c 38,25 Cl 27,42 F 14,65

I.R.(CHCl₃) 1735FF, 1450m, 1430m, 1400m, 1269F, 1180F, 1160F, 1120m, 1090m, 1010m, 980f, 940f.

R.M.N.(CHCl₃, δp.p.m.) Un massif à 1,85 (4 protons), un massif à 2,4 (2 protons), un pic élargi entre 2,80 et 3 (2 protons), un pic à 3,7 (3 protons), un massif entre 4,2 et 4,8 (3 protons).

Estérification de l'alcool allylique

L'estérification se fait dans le benzène à reflux en présence de chlorure d'acide CFC1₂-CF₂-COCl ou de l'acide correspondant. L'alcool allylique est mis en excès afin que la réaction soit complète. On agite le mélange réactionnel pendant 12 heures puis on refroidit, on chasse le benzène et on distille.

Dichloro-3,3 perfluoropropanoate d'allyle (XIII)

Analyse C₆H₅O₂F₃Cl₂ Calc.% C 30,37 H 2,10 F 24,05 Cl 29,95
Tr. 30,39 2,12 24,12 29,98

I.R.(CHCl₃) 2860f, 2920f, 1775FF, 1650m, 1450m, 1310F, 1125F, 1080F, 990m, 940m, 900F.

R.M.N.(CDCl₃, δp.p.m.) Un multiplet à 4,85 (2 protons) et un massif à 5,5 (3 protons) correspondant aux protons vinyliques.

Copolymérisation de l'acétate de vinyle avec (XIII)

La copolymérisation s'effectue en masse, dans un réacteur, en mélangeant une mole d'acétate de vinyle et une mole d'ester allylique (XIII).

Le catalyseur est le peroxyde de benzoyle, utilisé à une concentration de 2 % en poids par rapport au monomère.

Le milieu réactionnel se prend en masse après 1h30 de réaction.

On ajoute alors du benzène pour solubiliser le copolymère formé et poursuivre la réaction. Une fois celle-ci terminée, on évapore le benzène. Le produit est ensuite séché.

Motif $-(C_4H_6O_2)_x - (C_6H_5O_2F_3Cl_2)_y -$ (XIV)

Analyse Tr. C 37,71 H 3,39 F 17,38 Cl 22,48

I.R.(CHCl₃) 2920m, 2820f, 1775FF, 1735FF, 1450m, 1375F, 1310F, 1170m, 1125FF, 1080F, 1050f, 950f, 900FF.

R.M.N.(CD₃- $\overset{H}{\underset{O}{C}}$ -CD₃, δ p.p.m.) Un massif à 2 (8 protons), un massif à 4,5 (2 protons) et un massif à 5 (1 proton).

Transvinylation de l'acétate de vinyle avec CFCl₂-CF₂-COOH

On place dans un réacteur 12g d'acide CFCl₂-CF₂-COOH, 24g d'acétate de vinyle et 300mg d'acétate mercurique et deux gouttes d'acide sulfurique. On agite à température ambiante pendant 6 heures. Une fois la réaction terminée, on évapore l'acétate de vinyle en excès et on neutralise l'acide restant avec une solution d'acétate de sodium. La couche organique est décantée, séchée sur sulfate de sodium puis distillée.

Acétate dichloro-3,3 trifluoro-2,3,3 propanoate d'éthylidène (XV)

Analyse C₇H₇O₄F₃Cl₂ Calc.% C 29,68 Cl 25,09 F 20,14

Tr. 29,74 25,07 20,11

I.R.(CCl₄) 1775FF, 1450f, 1370F, 1160m, 1130F, 1010F, 1070F, 1040F, 1010m, 940m, 910F, 860m, 700m.

R.M.N.(CCl₄, δ p.p.m.) Un doublet à 1,6 (3 protons) ; J = 5Hz, un singulet à 2,1.10⁻⁶ (3 protons), un quadruplet à 6,9 (1 proton), J = 5Hz.

Synthèse des esters fluorés

Dans un réacteur, on introduit une mole d'acide et 6g d'oxyde mercurique rouge. Le mélange est agité et chauffé légèrement jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 3g de P₂O₅ afin de rendre le milieu anhydre. Tout en maintenant la température du milieu à 40°, on fait arriver dans celui-ci un courant d'acétylène qui a été préalablement purifié par passage dans des réacteurs en série contenant de l'eau, du chlorure de calcium, puis de la soude en pastilles. La durée de la réaction est de 6 heures. Une fois celle-ci terminée, on transvase les produits de la réaction dans une ampoule à decanter et on lave avec une solution de carbonate de sodium. L'ester est extrait à l'éther. La solution étherée est séchée à l'aide de sulfate de sodium. On évapore et l'ester vinylique est recueilli.

Tetrachloro-2,4,4,4 butyrate de vinyle (XVI)

<u>Analyse</u>	$C_6H_6O_2Cl_4$	Calc. %	C	28,57	Cl	56,35
		Tr.		28,62		56,32

I.R. (CCl_4) 1760FF, 1645F, 1420m, 1400m, 1320m, 1250F, 1230F, 1160FF, 1090m, 1010F, 940m, 850m.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.m.) Un multiplet entre 3,1 et 4,2 (2 protons), un multiplet entre 4,5 et 5,3 (3 protons), un multiplet entre 7,1 et 7,5 (1 proton).

Trichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 valerate de vinyle (XVII)

<u>Analyse</u>	$C_7H_6O_2Cl_3F_3$	Calc. %	C	29,42	Cl	37,30	F	19,96
		Tr.		29,51		37,22		19,92

I.R. ($CHCl_3$) 1760FF, 1640F, 1425m, 1400m, 1330f, 1260FF, 1160F, 1120F, 1050m, 1020F, 940m, 890m, 710F.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.p.m.) Un multiplet entre 2,6 et 3,7 (2 protons, partie AB d'un spectre ABX ; $\nu_A = 3,42$; $\nu_B = 2,82$; $J_{AB} = 15$ Hz), un multiplet entre 4,4 et 5,2 (3 protons, partie X du spectre ABX, et partie CM d'un spectre CMY ; $\nu_X = 4,72$; $J_{AX} = 8,08$ Hz ; $J_{BX} = 3,92$ Hz ; $\nu_C = 5$; $\nu_M = 4,72$), un quadruplet entre 7 et 7,4 (1 proton, partie Y du spectre CMY ; $\nu_Y = 7,24$; $J_{CY} = 6,3$ Hz ; $J_{MY} = 13,8$ Hz).

Dichloro-3,3 perfluoropropanoate de vinyle (XVIII)

<u>Analyse</u>	$C_5H_3O_2Cl_2F_3$	Calc. %	C	26,90	Cl	31,84	F	25,56
		Tr.		26,92		31,78		25,52

I.R. ($CHCl_3$) 1775FF, 1640m, 1370m, 1310F, 1280F, 1220f, 1160F, 1120F, 1080F, 1050m, 930m, 890FF, 810f, 710F.

R.M.N. (CCl_4 , δ p.p.m.) Un multiplet à 4,7 - 5,5 (2 protons, partie AM d'un spectre AMX ; $\nu_A = 4,85$; $\nu_M = 5,2$; $J_{AM} = 2$ Hz), un quadruplet à 7,1 - 7,5 (1 proton, partie X d'un spectre AMX ; $\nu_X = 7,3$; $J_{AX} = 6$ Hz ; $J_{MX} = 13$ Hz).

Réaction de polymérisation des composés (XVI) et (XVII)

On fait réagir une mole d'ester vinylique en présence d'un amorceur, le peroxyde de benzoyle, utilisé à une concentration déterminée en mole par rapport au monomère, dans du benzène à l'ébullition. La réaction s'effectue pendant 24 heures, puis le benzène est évaporé. Le polymère est précipité dans de l'éther de pétrole ; il est lavé à l'eau, solubilisé dans du chloroforme, puis reprécipité. Il est ensuite séché sous vide poussé.

Polytetrachloro-2,4,4,4 butyrate de vinyle (XX)

Analyse $C_6H_6O_2Cl_4$ Calc.% C 28,57 Cl 56,35
Tr. 28,72 55,12

I.R. (CHCl₃) 1750FF, 1420m, 1400m, 1370m, 1320m, 1260F, 1240F, 1160FF, 1090F, 1040f, 1010m, 850m.

R.M.N. (CHCl₄, δp.p.m.) Un massif entre 1,5 et 2,7 (2 protons), un multiplet entre 3 et 4,2 (2 protons), un pic large à 4,8 (1 proton), un massif à 5 (1 proton).

Polytrichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 valérate de vinyle (XXI)

Analyse $C_7H_6O_2Cl_3F_3$ Calc.% C 29,42 Cl 37,30 F 19,96
Tr. 30,12 36,70 19,63

I.R. (CHCl₃) 1750FF, 1400m, 1330f, 1270FF, 1180FF, 1170F, 1130F, 1090FF, 1060m, 1020m, 930f, 900f, 790F, 720F.

R.M.N. (CHCl₃, δp.p.m.) Un massif entre 1,5 et 2,5 (2 protons), un massif entre 2,5 et 4 (2 protons), un pic large entre 4,5 et 4,9 (1 proton), un massif entre 4,9 et 5,3 (1 proton).

Copolymérisation du composé (XVII) avec l'acétate de vinyle

Une mole du composé (XVII) et une mole d'acétate de vinyle sont mis en réaction, en présence de peroxyde de benzoyle, à 70°C. Lorsque le milieu réactionnel se prend en masse, on ajoute du benzène pour terminer la réaction. Après quelques heures, le benzène est évaporé, le copolymère est lavé à l'eau, solubilisé dans un minimum de chloroforme puis précipité dans de l'éther de pétrole. Le produit est alors séché sous vide poussé.

Motif $-(C_7H_6O_2Cl_3F_3)_x - (C_4H_6O_2)_y -$ (XXII)

Analyse Tr. C 38,57 Cl 26,76 F 14,32

I.R. (CHCl₃) 1740FF, 1450f, 1440f, 1400m, 1370m, 1330f, 1260FF, 1170FF, 1120F, 1090F, 1050m, 1015m, 940f, 890f, 800f, 690f.

R.M.N. (CHCl₃, δp.p.m.) Un massif entre 1,4 et 2,5 (7 protons), un massif entre 2,5 et 4 (2 protons), un massif entre 4,3 et 5,4 (3 protons).

CONCLUSION

La polymérisation de monomères vinyliques fluorés a été utilisée comme voie d'accès aux polymères fluorés. Nous avons synthétisé par différentes méthodes de nouveaux monomères allyliques, acryliques et enfin viny-

liques. L'étude de ces composés a été effectuée et leur structure déterminée. Ils ont ensuite été polymérisés et copolymérisés en présence de peroxyde de benzoyle pour donner les polymères correspondants. Ceux-ci possèdent des chaînes latérales fluorées qui leur confèrent des possibilités industrielles nombreuses.

Pittman et Zisman [18] ont montré que les tensions superficielles critiques de produits analogues sont très faibles, ce qui les rend oléophobes et hydrophobes. Le but recherché étant la protection de surfaces, celle-ci sera assurée par les couches de chaînons fluorés régulièrement distribués. La partie non fluorée des molécules joue également un rôle important car elle assure la fixation de la partie fluorocarbonée.

En outre, les auteurs ont souligné l'intérêt des polymères comportant des greffons fluorés par rapport aux polymères perfluorés traditionnels. En effet, même pour de faibles taux de greffage, les tensions superficielles critiques sont très voisines entre ces deux types de polymères et ceci rend les polymères ramifiés plus intéressants du point de vue économique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L.G.Anello et R.F.Sweeney,U.S.Patent,3.409.602 (1965).
- 2 J.Hollander,C.Woolf,U.S.Patent,3.117.185 (1963).
- 3 A.G.Pittman,D.L.Sharp et B.A.Ludwig,J.Polym.Sci.,1968,6,1729.
- 4 A.H.Ahlbrecht,W.S.Friedlander and W.A.Severson,U.S.Patent,2.839.513 (1958).
- 5 G.V.D.Tiers,Brevet Français,1.469.423 (1966).
- 6 V.N.Ovysankina et T.M.Aleksandrova,Teks.Prom.St.,1974,(10) 67-8.
- 7 C.Delescluse,Teintex 1974,39(1),7-15.
- 8 T.Nagabhushanam,K.J.Kediaya,D.Ramaswamy et M.Santappa,Leather Science,22, (1975),229.
- 9 H.M.Schleiwitz et P.G.Stephan,U.S.Patent,2.405.806 (1977).
- 10 J.K.Beasley,R.Beckerbauer,H.M.Schleiwitz,F.C.Wilson,U.S.Patent,2.405.807 (1977).
- 11 A.G.Pittman,D.L.Sharp et B.A.Ludwig,J.Polym.Sci.,1968,6,1741.
- 12 W.Howk et R.A.Jacobson,U.S.Patent,2.436.144 (1948).
- 13 T.S.Reid,U.S.Patent,2.592.069 (1952).
- 14 B.Boutevin,J.P.Hugon,Y.Piétrasantà et A.Sidéris,European Polym.J.,1978,14,353
- 15 B.Boutevin et Y.Piétrasantà,European Polym.J.,1976,12,231.
- 16 M.Litt,F.R.Eirich,J.Polym.Sci.,45,379 (1960).
- 17 M.A.S.Mondal,R.Van der Meer,A.L.German and D.Heikens,Tetrahedron,20,4205 (1974).
- 18 A.G.Pittman et A.Zisman "Fluoro Polymers",Leo A.Wall,Ed.,Wiley.Intersciences New York,1972.