

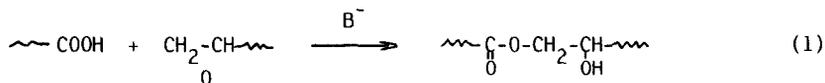
Po₁₆

SYNTHÈSE ET POLYMERISATION DE MONOMÈRES ACRYLIQUES POSSEDANT UN GROUPEMENT PERFLUORE

C. Guéry, M. Viguier et A. Commeyras*

Laboratoire de Chimie organique U.A. 1097 "Hétérochimie et Amino-Acides", USTL Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

Les monomères acryliques possédant un groupement ester fluoré sont généralement obtenus par réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique avec un alcool fluoré. Une autre voie d'accès à ces monomères consiste à faire réagir l'acide sur un époxyde fluoré tel que $R_F-CH_2-CH-CH_2$ où $R_F=C_nF_{2n+1}$ selon le schéma réactionnel (1)



Cette réaction conduit à la formation d'un groupement hydroxyle pouvant présenter un intérêt pour une réaction ultérieure sur le polymère (greffage-réticulation). En l'absence de catalyseur, la réaction (1) est lente. D'une part, nous avons étudié la réaction (1) catalysée par divers composés basiques dans des conditions stoechiométriques et non-stoechiométriques, en l'absence de solvant. L'un de ces catalyseurs, même en faible concentration (quelques pourcents/ époxyde) accroît de façon importante la vitesse de réaction, permettant ainsi d'obtenir 80% de taux de conversion en demi-heure. L'ordre global par rapport aux réactifs (époxyde, acide) est de 2,5 et de 1 par rapport au catalyseur. L'ordre fractionnaire de la cinétique indique que la réaction est complexe ; nous avons pu montrer que l'ouverture de l'époxyde n'était pas univoque. L'étude en fonction de la température a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS .

D'autre part, les monomères acryliques $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}-\text{R}_F(\text{M}_1)$ où R est un groupement alcoyl saturé ou insaturé pouvant comporter un groupement réactif, ont été copolymérisés par voie radicalaire avec des acrylates non fluorés $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'(\text{M}_2)$ (R' étant un groupement alcoyle C_1-C_{20}).

Les valeurs des rapports de réactivité r_1 et r_2 indiquent que l'on a une répartition aléatoire des monomères fluorés dans la chaîne polymère. Les coefficients Q et e d'Alfrey et Price ont été déterminés. Compte tenu de l'inertie chimique de la chaîne perfluorée vis-à-vis des carbanions, les monomères fluorés ne possédant pas d'hydrogène labile ont pu être polymérisés par voie anionique permettant ainsi la synthèse de copolymères à blocs fluoré-non fluoré. La présence de monomère fluoré, même en faible proportion, modifie de façon significative et intéressante les propriétés des matériaux obtenus. Nous tenons à remercier la Société ATOCHEM pour l'ensemble de son aide dans la réalisation de ce travail.