

Received: July 6, 1987; accepted: August 14, 1987

SYNTHESE DE MATERIAUX POLYMERES TRANSPARENTS - PARTIE II

SYNTHESE ET POLYMERISATION D'ACRYLATES ET DE METHACRYLATES

D'HALOGENOALKYLE

B. BOUTEVIN, G. RIGAL et A. ROUSSEAU

Laboratoire de Chimie Appliquée - Unité Associée 1193 au CNRS
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cédex (France)

D. BOSCH

Centre Nationale d'Etudes des Télécommunications - LANNION B
Route de Trégastel - 22300 Lannion (France)

RESUME

Plusieurs acrylates et méthacrylates fluorés et chlorofluorés sont synthétisés à partir des alcools R_FCH_2OH avec $R_F=CCl_3$, $CHClCH_2CCl_3$, $(CF_2CFCl)_nCl$, $(C_2F_4)_nH$, CF_3 , C_7F_{15} et $C_6F_{13}CH_2$. Les polymères correspondants ont également été étudiés en vue de leur utilisation comme matériaux polymères transparents. Pour cela, les indices de réfraction n_D^{20} des monomères comme des polymères sont mesurés ainsi que les T_g des polymères. L'étude IR montre dans quelle mesure ces produits sont utilisables compte tenu de leur absorption dans la zone de longueurs d'onde comprise entre 0,85 et 1,50 μ m. L'étude des indices de réfraction des polymères qui sont d'autant plus faibles qu'il y a plus de fluor dans la molécule et celle des T_g situés entre 50 et 70° C pour les méthacrylates fluorés, montrent la possibilité préférentielle d'utilisation de ces polymères comme matériaux pour gaines de fibres optiques polymères.

SUMMARY

Several fluorinated and chlorofluorinated acrylates and methacrylates were synthesized from the alcohols R_FCH_2OH with $R_F=CCl_3$, $CHClCH_2CCl_3$, $(CF_2CFCl)_nCl$, $(C_2F_4)_nH$, CF_3 , C_7F_{15} and $C_6F_{13}CH_2$. The corresponding polymers were also studied for their application as transparent polymeric materials. For this purpose the refractive indices n_D^{20} of the monomers and the polymers were measured

as were the T_g values of the polymers. A study of their infrared spectra shows to what extent these products could be utilized taking into consideration their absorption in the long wavelength range between 0.85 and 1.50 μ m. The refractive indices of these polymers, which are reduced when increasing the number of fluorine atoms in the molecule, and that of the T_g measured between 50 and 70° C for the fluorinated methacrylates, indicate a potential use of these polymers as sheathing materials for optical fibres.

INTRODUCTION

Nous nous intéressons à la synthèse de matériaux polymères intervenant dans la réalisation de composants optiques passifs et principalement de fibres optiques plastiques. Les polymères visés pourront être utilisés aussi bien dans le coeur que dans la gaine des fibres, ce qui nécessite plusieurs propriétés :

- un indice de réfraction n variable plus élevé pour le coeur que pour la gaine ;
- une faible absorption dans le proche infrarouge entre 0,6 et 1,5 μ m afin d'avoir une faible atténuation ;
- un ensemble de propriétés mécaniques alliant la résistance à la souplesse, ce qui nécessite une T_g suffisamment élevée.

Afin d'éliminer les absorptions importantes dues aux vibrations C-H, les auteurs américains (DU PONT DE NEMOURS) et japonais (ASAHI GLASS et N.T.T.) ont choisi de remplacer les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. En ce qui nous concerne, nous avons choisi d'introduire dans les molécules des atomes de chlore et de fluor et nous avons d'ailleurs évalué, au cours d'études précédentes, l'influence des halogènes sur les indices de réfraction de certains composés [1]. Nous nous intéressons, ici, à la synthèse d'acrylates et de méthacrylates d'alcools fluorés, chlorofluorés ou chlorés et aux polymères correspondants.

RESULTATS ET DISCUSSION

Il existe de nombreux travaux concernant la synthèse et la polymérisation d'acrylates d'alcools perfluorés principalement utilisés pour leurs propriétés hydrophobes et oléophobes dans le domaine des revêtements, surtout dans l'industrie textile. On trouve, par contre, relativement peu de composés chlorofluorés. Or, si l'atome de chlore fait chuter les propriétés de surface, il est intéressant sur le plan des propriétés optiques car il augmente considérablement la valeur de l'indice de réfraction [2]. Par ailleurs, compte tenu du fait que les composés de ce type ont été préparés pour des applications différentes de celles que nous visons, l'ensemble des propriétés attendues, que nous avons précédemment signalées, n'est jamais réuni. Ceci nous a amenés, d'une part à refaire la synthèse de certains composés pour les comparer à d'autres et, d'autre part, à compléter cette gamme pour l'application dans les composants optiques.

Dans le Tableau 1, nous avons réuni les composés connus qui sont intéressants pour notre étude. Il y a des composés perfluorés ou hydrogénéofluorés, ainsi que des composés chlorés, chlorofluorés ou hydrogénéochlorés. Pour faire le choix des composés utiles dans ce travail, nous tenons compte, non seulement de la nécessité de remplacer le maximum d'atomes H par des halogènes, mais aussi de la nécessité d'avoir des indices de réfraction convenables. Ceux des polymères utilisés pour la réalisation de la gaine doivent être inférieurs à ceux des polymères du coeur de la fibre dans les limites imposées pour avoir une ouverture numérique satisfaisante.

Nous avons montré précédemment [1] la contribution des atomes F, Cl et Br dans la valeur de l'indice de réfraction n à l'occasion d'une étude réalisée avec des halogénoalcanes comme modèles. On a une relation du type

$$n = \frac{\sum K_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

N_i étant le nombre d'atomes de l'élément i dans la molécule et K_i la contribution correspondante de chaque atome à l'indice de réfraction. A 20°C, les contributions sont les suivantes :

TABLEAU 1

Acrylates et méthacrylates d'halogénoalkyles

ALCOOL R-OH	ACRYLATES	METHACRYLATES
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$	(3) (4)	(5) (6)
$-\text{CH}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$	n=7 , n=1 à 6 et n=9 (7) (9)	n = 7 (8)
$-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	(9) (11) (12) (13) (14)	(11) (10) (12) (13)
$-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{H}$	n=2 , n=1,2,3,4 (9) (15) (31)	n = 1 (3), (16) (17)
$-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$	-	(18)
$\begin{array}{l} \text{CF}_2\text{Y} \\ \diagdown \\ \text{CX} \\ \diagup \\ \text{CF}_2\text{Y} \end{array}$ Y=Cl ou F et X=H ou F	(7) (18) (20) (21)	(7)
$\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2$ $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2$ $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2$ $\text{CF}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2$	(22)	

$$K_{\text{C}}^{20} = 2,622 ; K_{\text{F}}^{20} = 0,7215 ; K_{\text{Cl}}^{20} = 1,161 \text{ et } K_{\text{Br}}^{20} = 1,429.$$

On remarque donc bien que, si le F abaisse notablement l'indice de réfraction, l'intervention du chlore permet d'augmenter celui-ci.

Ces considérations nous ont amenés à choisir, pour la suite de ce travail, la gamme de produits 1 à 14 répertoriée dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Acrylates et méthacrylates halogénés

Alcools	Acrylates	Méthacrylate
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>1</u>	<u>2</u>
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-OH}$	<u>3</u>	<u>4</u>
$\text{Cl-(CFCl-CF}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>5,n</u>	<u>6,n</u>
$\text{H-(C}_2\text{F}_4\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>7,n</u>	<u>8,n</u>
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>9</u>	<u>10</u>
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>11</u>	<u>12</u>
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	<u>13</u>	<u>14</u>

Synthèse et caractérisation des acrylates et méthacrylates halogénés

Cette synthèse est réalisée de façon classique, soit par estérification azéotropique dans le benzène des acides acrylique ou méthacrylique, soit par réaction des chlorures d'acides correspondantes. L'acide sulfurique et l'hydroquinone sont respectivement employés comme catalyseur d'estérification et comme inhibiteur de polymérisation. Au cours des réactions d'estérification effectuées, nous avons constaté que les alcools les plus acides, c'est-à-dire ceux comportant un $-\text{CF}_2$ en α du $-\text{CH}_2\text{OH}$ sont moins réactifs que les autres [23]. L'avancement de la réaction et surtout la pureté des

produits est suivie par RMN du ^1H . Notamment lorsqu'on passe de l'alcool à l'ester acrylique, le $-\text{CH}_2-$ situé en α de l'atome d'oxygène subit un déblindage caractéristique de l'ordre de 0,5 ppm, le signal se trouvant entre 4,5 et 4,8 ppm, valeur forte mais logique compte tenu du voisinage des atomes d'halogènes. On établit les structures des produits essentiellement par RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{19}F . La conjugaison de ces trois spectres permet, la plupart du temps, de confirmer de façon absolue la structure et la pureté des produits. Par exemple, pour l'acrylate $\underline{9}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, on observe :

- en ^1H RMN, un système ABX centré à 6,25 ppm pour les protons acryliques et un quadruplet ($J=9\text{Hz}$) à 4,6 ppm ;
- en ^{19}F RMN, on observe un triplet à 74 ppm (référence FCCl_3) $J=9\text{Hz}$;
- en ^{13}C RMN, le carbonyle résonne à 164,14 ppm, le CH_2 et le CH éthyléniques respectivement à 132,37 et 126,7 ppm, le CH_2 en α de l'oxygène à 60,15 (triplet $J=36,3\text{ Hz}$) et le CF_3 à 123,14 ppm (quadruplet ; $J=276\text{ Hz}$). Les autres spectres sont donnés dans la partie expérimentale.

Analyse des indices de réfraction

En nous référant à l'étude antérieure [1], appelons $K_A, K_C, K_F, K_{\text{Cl}}$ et K_H les contributions respectives pour l'indice de réfraction, à 20°C , du groupement acrylique $\text{>C}=\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$ et des atomes C, F, Cl et H.

$N_A, N_C, N_F, N_{\text{Cl}}$ et N_H sont les nombres de ces groupements ou atomes présents dans la molécule.

La formule précédente s'écrit alors :

$$n_D^T = \frac{\sum K_i^T N_i}{\sum N_i} = \frac{K_A^T \cdot N_A + K_C^T \cdot N_C + K_F^T \cdot N_F + K_{\text{Cl}}^T \cdot N_{\text{Cl}} + K_H^T \cdot N_H}{N_A + N_C + N_F + N_{\text{Cl}} + N_H}$$

Pour accéder aux coefficients K^{20} des composés acryliques et méthacryliques, nous avons mesuré les indices de réfraction des esters 11 et 13 et nous avons également utilisé les valeurs de quelques acrylates et α -chloroacrylate de la littérature [24]. Les valeurs sont données dans le tableau 3.

Le calcul conduit aux valeurs suivantes :

$$K_{C=C-C(=O)-O}^{20} = 3,558 ; K_C^{20} = 2,579 ; K_H^{20} = 0,8489 ; K_{Cl}^{20} = 1,147$$

$$\text{et } K_F^{20} = 0,6699$$

A titre de vérification nous avons calculé, grâce à ces valeurs les indices de réfraction de quelques composés acryliques halogénés connus et comparé les résultats obtenus avec ceux calculés par la méthode de contribution des groupes [25] et avec les résultats expérimentaux. Les valeurs sont données dans le tableau 4. Les acrylates choisis sont, soit des α -chloro et fluoro-acrylates, soit des acrylates substitués par des groupements hydrogénéofluorés.

On constate un excellent accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales et ceci avec des précisions meilleures que 1,2 %. Cette méthode est donc valable pour prévoir les indices de réfraction des acrylates et méthacrylates halogénés.

Absorption dans le proche infrarouge :

Ainsi que nous l'avons dit, afin que les polymères soient utilisables dans les fibres optiques, il est nécessaire d'avoir une faible absorption I.R. des acrylates plus ou moins halogénés avec celle d'acrylates hydrocarbonés.

TABLEAU 3

Indice de réfraction des monomères utilisés pour le calcul des contributions K_i^{20}

Monomères	n_D^{20}
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3984
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,4140
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,4420
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,4128
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	1,4565
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad *$	1,503 * Publications en cours
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,338
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{F}_{15} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,328

Par exemple en ce qui concerne le composé 5,2
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CFC1})_2\text{Cl}$ nous observons cinq bandes d'absorption dans la région entre $1,0 \mu\text{m}$ et $1,7 \mu\text{m}$ dues aux différentes vibrations C-H [29,30] :

- la première harmonique de la vibration d'élongation $-\text{C}-\text{H}$ à $1,7 \mu\text{m}$ (fondamentale se situe à $3,3 \mu\text{m}$)
- la première harmonique de la vibration d'élongation $=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ à $1,6 \mu\text{m}$ (fondamentale se situant à $3,2 \mu\text{m}$),
- aux secondes harmoniques de ces deux vibrations à $1,17 \mu\text{m}$ et $1,1 \mu\text{m}$,
- et enfin, les différentes bandes d'absorption situées entre $1,30 \mu\text{m}$ et $1,40 \mu\text{m}$, correspondent aux combinaisons des deux fondamentales avec les bandes de vibration de déformation C-H dont la fondamentale se situe à $7,70 \mu\text{m}$.

Nous avons limité notre étude au domaine des longueurs d'onde comprises entre $0,85 \mu\text{m}$ et $1,50 \mu\text{m}$ puisque c'est celui utilisé à l'heure actuelle, pour les télécommunications par fibres optiques.

Les atténuations exprimées en décibel par centimètre (dB/cm), à une longueur d'onde donnée, ont été calculées de la manière suivante : la cuve mesurant 1cm d'épaisseur, l'absorption est obtenue à l'aide de la formule [31] :

$$\beta_{\text{dB/cm}} = 10 \log \frac{I_0}{I}$$

où I_0 est égale à la valeur de l'intensité incidente et I la valeur de l'intensité transmise.

Sur la figure 1, nous avons comparé les absorptions dans le proche I.R. du styrène et des composés 3, 11 et 5,3. L'analyse de ces figures permet de faire les remarques suivantes :

- l'absorption, pour tous les monomères acryliques halogénés est beaucoup plus faible que celles du styrène.
- l'absorption, à la longueur d'onde $1,17 \mu\text{m}$, est considérablement diminuée pour les composés ne possédant qu'un seul groupement méthylène situé en α de la fonction ester.

TABLEAU 4

Comparaison des différentes méthodes permettant de calculer à priori, l'indice de réfraction à 20°C.

PRODUITS	n_D^{20} _{exp}	n_D^{20} _{calc} formule(1)	n_D^{20} _{calc} contribution des groupes
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CCl}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,493	1,485 E=0,5 %	1,450 E=3 %
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{CF}_2 - \text{CFCl})_3 - \text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,418	1,403 E=1 %	1,399 E=1,3 %
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{CF}_2 - \text{CFCl})_2 - \text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,416	1,408 E=0,6 %	1,402 E=1 %
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,351	1,349 E=0,15 %	1,348 E=0,2 %

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{F}_{15} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,338	1,337 E=0,07 ‰	1,341 E=0,22 ‰
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>[27]</p>	1,387	1,3814 E=0,4 ‰	1,3677 E=1,4 ‰
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>[26]</p>	1,4729	1,4639 E=0,6 ‰	1,4589 E=0,95 ‰
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{F} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>[28]</p>	1,4094	1,3935 E=1,2 ‰	1,3795 E= 2 ‰
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,474	1,487 E=0,9 ‰	1,456 E=1,2 ‰
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,3508	1,3474 E=0,25 ‰	1,338 E= 1 ‰

Le rôle des atomes d'halogène s'avère donc très important puisque leur proportion dans la molécule régit le phénomène d'absorption intrinsèque dans le domaine des longueurs d'onde étudiées.

Ainsi, le monomère acrylique 5,3 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{CFC1})_3-\text{Cl}$ qui possède le plus fort taux d'halogènes, présente la plus faible absorption. Par ailleurs, son indice de réfraction étant relativement élevé ($n_D^{20} = 1,418$), il sera très intéressant d'envisager son utilisation dans l'élaboration de composants optiques passifs.

Polymères des acrylates et méthacrylates halogénés

Tous les monomères 1 à 14 préparés précédemment polymérisent sans aucune difficulté par amorçage radicalaire soit au moyen des peroxydes classiques ou l'A.I.B.N., soit sous U.V. en présence d'un photoinitiateur tel que le DAROCUR 1173. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour préparer, en masse, les divers polymères. Nous avons obtenu des barreaux de 1 à 3 cm de diamètre pouvant constituer les préformes pour les fibres optiques.

Nous avons mesuré les indices de réfraction n_D^{20} de ces polymères ainsi que leur température de transition vitreuse T_g afin d'avoir en première approximation, des indices sur leurs propriétés mécaniques.

En ce qui concerne les indices de réfraction on constate généralement une augmentation de 0,004 à 0,007 lorsqu'on passe du monomère au polymère. Par exemple, pour le polymère issue du monomère 1 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$, on passe de $n_D^{20} = 1,477$ à 1,5191 ; de même pour les méthacrylates MR_F ($\text{M}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2$), pour $\text{R}_F=\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFC1}_2$, 6,1, n_D^{20} passe de 1,4209 à 1,4639 ; pour 6,2, $\text{R}_F=\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Cl}$ on passe de 1,4217 pour le monomère à 1,4551 pour le polymère et lorsque $\text{R}_F=-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CFC1})_3\text{Cl}$, 6,3 on passe de 1,4257 à 1,4438.

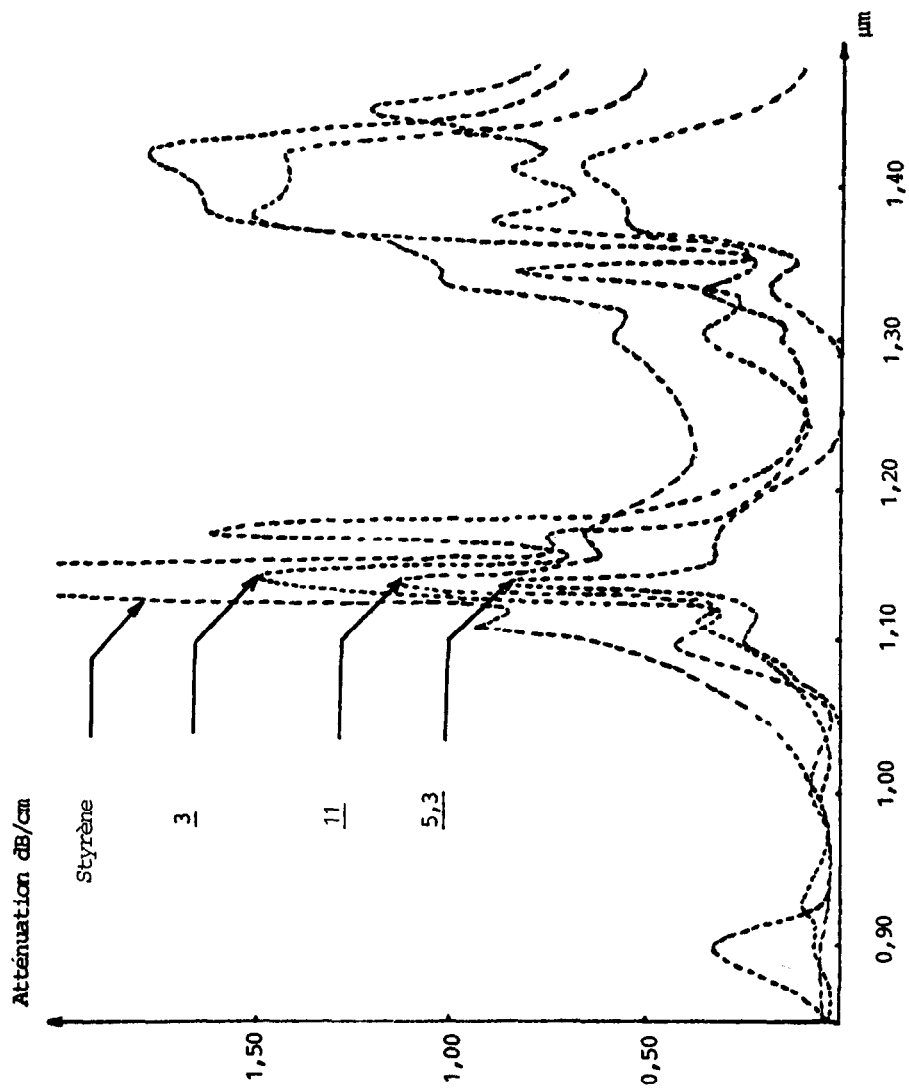
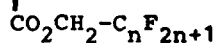


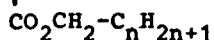
Fig. 1. Atténuation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde

On remarque d'ailleurs que lorsque la longueur de la chaîne augmente l'écart entre les n_D^{20} du monomère et du polymère diminue, en effet cet écart Δ_n est de 0,043 pour 6,1, 0,034 pour 6,2 et 0,018 pour 6,3. Les indices de réfraction des monomères comme des polymères sont d'autant plus faibles qu'il y a davantage d'atomes de fluor. Enfin, il faut remarquer que les polyacrylates ont des indices de réfraction plus faibles que les polyméthacrylates correspondants. Par exemple, pour le polyacrylate de trifluoroéthyle 9 on trouve $n_D^{20} = 1,407$ [9] et pour le polyméthacrylate 10 $n_D^{20} = 1,4146$ [33].

En ce qui concerne les Tg nous avons des indications à partir des travaux de BOVEY et coll. [9] qui ont comparé l'évolution des Tg des polymères de perfluoroacrylates $-(CH_2-\underset{|}{CH})-$

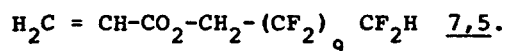


et de leurs homologues hydrocarbonés $-(CH_2-\underset{|}{CH})-$



Ils constatent tout d'abord, que les Tg des hydrocarbonés sont toujours plus faibles que ceux des polymères fluorés. Par ailleurs, la courbe des polymères diminue jusqu'à $n = 5$ et celle des polymères fluorés remonte à partir de cette valeur pour laquelle on a une valeur Tg = - 39°C, tandis que pour $n=7$, Tg= - 17°C.

Ces travaux sont confirmés par ceux de PITTMAN et Coll. [15] qui ont étudié les polyacrylates comportant les substituants perfluoro ω -hydrogéné alkyles. Cependant, pour ces polymères, il convient de remarquer le comportement particulier de ceux des acrylates $H_2C = CH - CO_2CH_2 - (CF_2)_7 CF_2H$ 7,4 et



En effet, ces polymères sont essentiellement cristallins et l'on observe plus de Tg mais des zones de fusion variant de 45 à 56°C pour le premier et de 97 à 113°C pour le second. Il est donc évident que ces produits ne sont aucunement intéressants pour la réalisation de fibres optiques.

Plus récemment, ISHIWARI et Coll. [33] ont mesuré les Tg des polyméthacrylates fluorés dans lesquels le groupement fluoro-alkyle est soit du type $-\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, 12 soit $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n - \text{H}$ 8,n ils ont trouvé pour le Tg des variations dans le même sens que précédemment mais avec des valeurs de Tg beaucoup plus élevées que celles des polyacrylates variant entre 47 et 82°C.

En ce qui nous concerne, nous avons mesuré les Tg de polyméthacrylates chlorofluorés $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{R}_{\text{F},\text{Cl}}$ et avec

$\text{R}_{\text{F},\text{Cl}}=\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{Cl}$ l'on trouve les valeurs suivantes :

- lorsque $n=1$, $T_g=67^\circ\text{C}$
- si $n=2$, $T_g= 47^\circ\text{C}$
- si $n=3$, $T_g= 31^\circ\text{C}$.

On constate que ces valeurs sont inférieures à celles des polymères ne contenant pas de chlore. Ces résultats sont représentés sur la figure 2.

D'autre part nous avons mesuré les Tg des polyacrylates perfluorés 13 et polyméthacrylates 14 avec $\text{R}_{\text{F}}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ et on a obtenu respectivement 9° et 49°C.

En ce qui concerne les polyacrylates notre valeur se situe bien dans la remontée signalée par BOVEY et Coll.[9] et, pour les méthacrylates, le point se retrouve parfaitement sur la courbe donnant les variations de la Tg en fonction de la longueur de la chaîne fluorée.

CONCLUSION

Cette étude a permis de comparer les paramètres caractéristiques d'un certain nombre de polymères acryliques et méthacryliques diversement fluorés, hydrogénéfluorés ou chlorofluorés en vue de leur utilisation comme matériaux pour la réalisation de fibres optiques. Nous avons constaté que ces polymères halogénés apportent un progrès en ce qui concerne une plus faible atténuation que pour les hydrocarbonés.

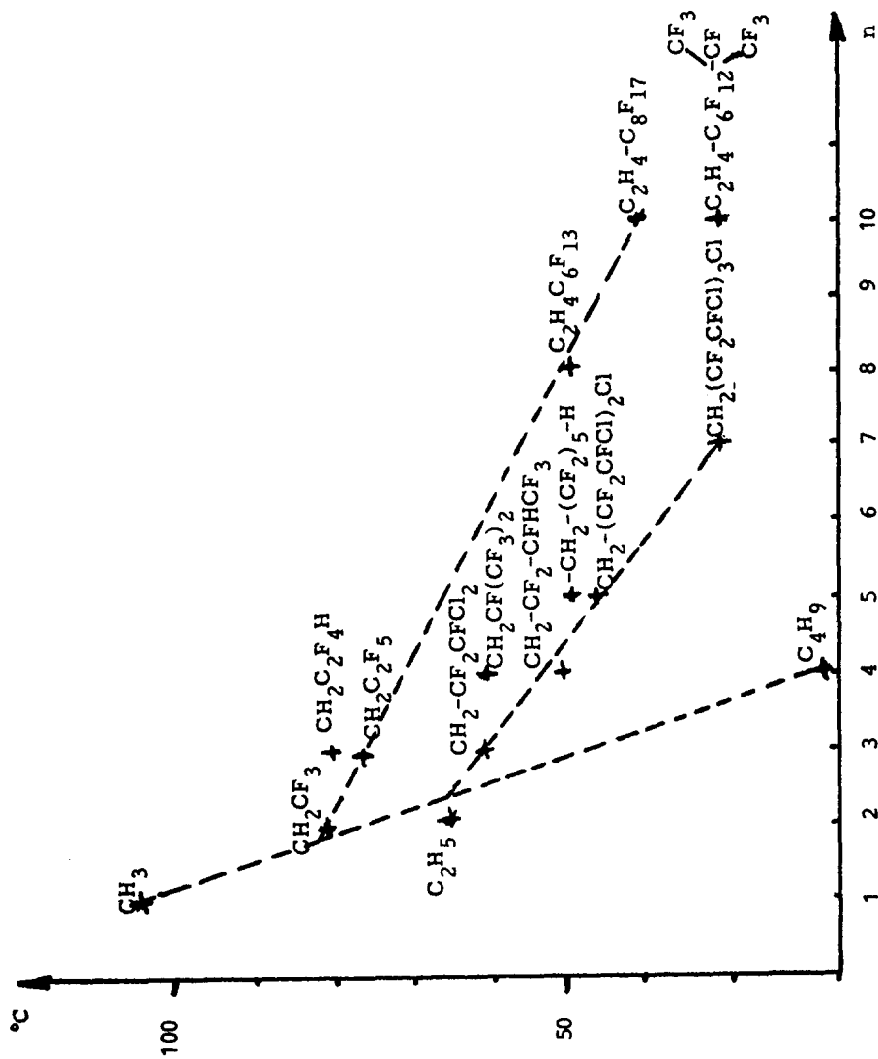


Fig. 2. Variation de la température de transition vitreuse en fonction du nombre, n , de carbonnes.

En ce qui concerne les indices de réfraction, ceux-ci sont d'autant plus faibles qu'il y a davantage de fluor dans la molécule. En ce qui concerne la tenue mécanique de ces polymères les polyacrylates ont, sans aucun doute des Tg trop faibles pour être utilisés dans le coeur des fibres optiques.

Pour ces raisons il sera préférable d'envisager les polyméthacrylates fluorés pour la réalisation des coeurs de fibres, les plus fluorés étant utilisables pour les gaines.

Enfin, il convient d'observer l'évolution de la cristallinité avec la longueur de la chaîne fluorée, ces produits ne seraient utilisables que sous forme de copolymères statistiques.

Compte tenu de ces données, ce seraient donc les polyméthacrylates comportant des chaînes latérales fluorées de C₄ à C₆ qui nous paraissent actuellement plus adaptés comme matériaux pour gaines de fibres optiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été déterminés avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER 398. La position des bandes est donnée en cm⁻¹ avec une incertitude de $\pm 2,5$ cm⁻¹.

Les lettres FF, F, M et f, signifient respectivement : intensité très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres RMN du ¹H ont été obtenus avec un appareil VARIAN EM 360 en utilisant le TMS comme référence interne.

Les spectres RMN ¹⁹F ont été réalisés avec un appareil BRUCKER 60 CW en utilisant le monofluorotrichlorométhane comme référence ; les déplacements chimiques sont donnés positivement à champ croissant.

Quant au spectre ¹³C ils ont été obtenus avec un appareil du type BRUCKER 80 WP en utilisant le TMS comme référence interne.

Les températures de transition vitreuse (Tg) sont déterminées avec un appareil PERKIN ELMER DSC 4, l'élévation de température étant de 20°C/mn.

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées au moyen d'un chromatographe GIRDEL, série 30, à détecteur d'ionisation de flamme, muni d'un intégrateur HEWLETT PACKARD, série 3390A. La colonne utilisée est du type FFAP (pour les composés acides) d'une longueur de 1m, de diamètre intérieur 1/8 de pouce, remplie d'une phase stationnaire Chromosorb GAW DMCX 80/100, imprégnée de 5% de phase liquide FFPA, avec comme gaz vecteur l'azote sous une pression d'entrée de 0,5 bar.

Pour contrôler la pureté des alcools et des esters, nous utilisons des colonnes OV1 ou OV17, de longueur 1m, de diamètre intérieur 1/8 de pouce garnies d'une phase stationnaire 2,5 % de graisse de silicone sur Chromosorb G.

Les indices de réfraction à 20°C ont été mesurés avec un réfractomètre universel O.P.L. commercialisé par la Société SOPELEM.

Pour les valeurs de l'indice de réfraction, comprises entre 1,3 et 1,7, la précision est de $\pm 0,00015$.

Les calculs de régression multinéaire ont été effectués avec un microordinateur APPLE II.

Les réactions d'estérification sont conduites de manière classique. On porte à reflux un mélange d'alcool et d'acide (en excès 10 %) dans du benzène. On ajoute à ce mélange de l'acide sulfurique en quantité catalytique et de l'hydroquinone. L'eau formée est éliminée au moyen d'une trappe à eau et l'estérification est suivie par RMN du ^1H .

Après élimination du benzène, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice 60 avec comme éluant un mélange pentane-éther (90-10). La pureté des produits obtenus est contrôlée par CPV et par RMN du ^1H .

Produits de base

Les alcools sont commercialisés ou bien préparés par des méthodes connues :

- $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ sont obtenus chez MERCK
 - $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ et $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ nous sont gracieusement fournis par ATOCHEM et les alcools $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{-CH}_2\text{OH}$ par HOECHST (les deux premiers adduits sont séparés par distillation).

L'acide $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ est réduit par l'hydrure d'aluminium lithium dans les conditions décrites par HUSTED et Coll. [34].

Les caractéristiques de cet alcool sont les suivantes :

Dihydro -1,1 perfluoro octanol :

RMN ^1H : 1 triplet centré à $4,00 \cdot 10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 14$ Hz
 1 singulet à $3,2 \cdot 10^{-6}$ (^1H) qui se déplace par dilution.

IR : 3620m, 3350F, 2970f, 1170FF, 1095FF, 1045F.

Les alcools $\text{Cl}-(\text{CFCl-CF}_2)_n\text{-CH}_2\text{OH}$ sont préparés par la méthode de BOUTEVIN et Coll. [35]. Enfin l'alcool $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{OH}$ est préparé selon la méthode de BOUTEVIN et Coll. [36].

Les caractéristiques de cet alcool sont les suivantes :

Tétrachloro -2,4,4,4 butanol :

$E_b_{0,001\text{mmHg}} = 85-90^\circ\text{C}$

RMN ^1H : 1 signal centré à $3 \cdot 10^{-6}$ (2H)
 1 signal centré à $3,72 \cdot 10^{-6}$ (2H)
 1 multiplet centré à $4,15 \cdot 10^{-6}$ (1H)
 1 singulet à $4,22 \cdot 10^{-6}$ (1H) qui se déplace par dilution

IR : 3560F, 3400m, 2520f, 1050FF, 900F, 700F.

Synthèse des acrylates halogènesAcrylate de trichloro -2,2,2 éthyle 1Eb_{0,1mb} = 25°Cn_D²⁰ = 1,477 (monomère)n_D²⁰ = 1,5191 (polymère)

RMN ¹H : CH₂ en α de CCl₃ singulet à 4,8.10⁻⁶
 CH₂=CH- système ABX centré à 6,2.10⁻⁶

RMN ¹³C : CH₂=CH-COOCH₂CCl₃
 1 2 3 4 5 3

δ_{C₁} = 132,64.10⁻⁶ ; δ_{C₂} = 126,88.10⁻⁶ ; δ_{C₃} = 163,78.10⁻⁶ ;

δ_{C₄} = 73,75.10⁻⁶ ; δ_{C₅} = 94,83.10⁻⁶

Méthacrylate de trichloro -2,2,2 éthyle 2

Ce produit a déjà été décrit dans la littérature [18].

Acrylate de tétrachloro -2,4,4,4 butyle 3 :

RMN ¹H : 1 signal centré à 3,30.10⁻⁶ (2H)
 1 signal centré à 4,40.10⁻⁶ (2H) + (1H)
 Système ABX centré à 6,6.10⁻⁶ (3H)

IR : 3060f, 2970m, 1730FF, 1630m, 1450m, 1400FF, 1290m, 1170m, 1100m,
 960F, 800F.

Méthacrylate de trifluoro -2,2,3 dichloro -3,3 propyle 6,1

$$E_{b,1mb} = 29^{\circ}\text{C}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4209 \text{ (monomère)}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4639 \text{ (polymère)}$$

RMN ^1H : 1 signal centré à $2,10 \cdot 10^{-6}$ (3H)
 1 triplet centré à $4,75 \cdot 10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 13,5 \text{ Hz}$
 1 signal centré à $5,66 \cdot 10^{-6}$ (1H)
 1 signal centré à $6,18 \cdot 10^{-6}$ (1H)

RMN ^{19}F : 1 triplet centré à $72 \cdot 10^{-6}$ (1F) $J_{\text{F-F}} = 8,7 \text{ Hz}$
 1 triplet dédoublé centré à $113,8 \cdot 10^{-6}$ (2F) $J_{\text{H-F}} = 13,5 \text{ Hz}$
 et $J_{\text{F-F}} = 8,7 \text{ Hz}$.

Méthacrylate d'hexafluoro -2,2,3,4,4,5 trichloro -3,5,5 pentyle 6,2

$$E_{b,1,5mb} = 60^{\circ}\text{C}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4217 \text{ (monomère)}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4551 \text{ (polymère)}$$

RMN ^1H : 1 signal centré à $2,10 \cdot 10^{-6}$ (3H)
 1 triplet centré à $4,75 \cdot 10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 13,5 \text{ Hz}$
 1 signal centré à $5,66 \cdot 10^{-6}$ (1H)
 1 signal centré à $6,18 \cdot 10^{-6}$ (1H)

Méthacrylate de nonafluoro -2,2,3,4,4,5,6,6,7 tétrachloro -3,5,7,7, heptyle 6,3

$$E_{b,0,4mb} = 88^{\circ}\text{C}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4257 \text{ (monomère)}$$

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4438 \text{ (polymère)}$$

Méthacrylate de tétrachloro -2,4,4,4 butyle 4 :

RMN ^1H : 1 signal centré à 2.10^{-6} (3H)
 1 signal centré à $3.32.10^{-6}$ (2H)
 1 signal centré à $4.45.10^{-6}$ (2H) + (1H)
 2 signaux centrés à $5.6.10^{-6}$ (1H) et $6.12.10^{-6}$ (1H)

E_b
 $0,7m_b = 80^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,4975$ (monomère)

$n_D^{20} = 1,5259$ (polymère)

$T_g : 73^\circ\text{C}$

Acrylate de trichloro -3,5,5 hexafluoro -2,2,3,4,4,5 pentyle 5,2 :

RMN ^1H : 1 triplet centré à $4,45.10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 15$ Hz
 Système ABX centré à $6,2.10^{-6}$ (3H)

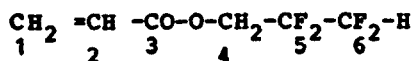
IR : 2960f, 1750FF, 1630m, 1400FF, 1290m, 1150FF, 1100F, 960F, 800F.

Acrylate de tétrachloro -3,5,7,7 nonafluoro -2,2,3,4,4,5,6,6,7 heptyle 5,3 :

RMN ^1H : 1 triplet centré à $4,45.10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 15$ Hz
 1 système ABX centré à $6,2.10^{-6}$ (3H)

IR : Identique au composé 5,2 pour les bandes principales

RMN ^1H : 1 signal centré à 2.10^{-6} (3H)
 1 triplet centré à $4,75.10^{-6}$ (2H) $J_{\text{H-F}} = 13,5$ Hz
 1 multiplet centré à $5,66.10^{-6}$ (1H)
 1 signal centré à $6,18.10^{-6}$ (1H)

Acrylate de trihydro -1,1,3 tétrafluoropropyle 7,1

RMN ^1H : Protons 1 : système AB centré à 6.10^{-6}
 Protons 3 : signal centré à 2.10^{-6}
 Protons 5 : Triplet ($J_{\text{H-F}} = 12,75 \text{ Hz}$) détriplé ($J_{\text{H-F}} = 1,8 \text{ Hz}$)
 Protons 7 : Triplet ($J_{\text{H-F}} = 52,6 \text{ Hz}$) détriplé ($J_{\text{H-F}} = 4,3 \text{ Hz}$)
 centré à $5,98.10^{-6}$

RMN ^{19}F : fluors 6 : Triplet ($J_{\text{H-F}} = 12,5 \text{ Hz}$) dédoublé ($J_{\text{H-F}} = 4,3 \text{ Hz}$)
 détriplé ($J_{\text{F-F}} = 3,2 \text{ Hz}$) à $122,8.10^{-6}$
 fluors 7 : Doublet ($J_{\text{H-F}} = 52,8 \text{ Hz}$) détriplé ($J_{\text{F-F}} = 3,2 \text{ Hz}$)
 détriplé ($J_{\text{H-F}} = 1,5 \text{ Hz}$) à $136,8.10^{-6}$

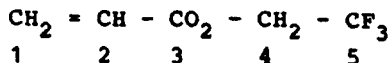
Acrylate de trifluoro -2,2,2 Ethyle 9

$E_b_{1013\text{mb}} = 91^\circ\text{C}$

$n_D^{20} = 1,3513$ (monomère)

$n_D^{20} = 1,407$ (polymère)

$T_g = -10^\circ\text{C}$



RMN ^1H : Protons 1 et 2 : Système ABX centré à $6,25.10^{-6}$
 Protons 4 : quadruplet à $4,6.10^{-6}$ ($J_{\text{H-F}} = 9 \text{ Hz}$)

RMN ^{19}F : Fluors 5 : Triplet ($J_{\text{H-F}} = 9 \text{ Hz}$) à 74.10^{-6}

RMN ^{13}C : Carbone 1 : Singulet à $132,37.10^{-6}$
 Carbone 2 : Singulet à $126,7.10^{-6}$
 Carbone 3 : Singulet à $164,14.10^{-6}$
 Carbone 4 : Quadruplet à $60,15.10^{-6}$ ($J_{\text{C-F}} = 36,29 \text{ Hz}$)
 Carbone 5 : Quadruplet à $123,14.10^{-6}$ ($J_{\text{C-F}} = 276 \text{ Hz}$)

Méthacrylate de trifluoro -2,2,2 éthyle 10

Produit décrit dans la littérature voir Tableau I

Acrylate de dihydro -1,1 perfluorooctyle 11

RMN ^1H : 1 triplet centré à $4,65 \cdot 10^{-6}$ (2H) ($J_{\text{H-F}} = 20$ Hz)
 Système ABX centré à $6,2 \cdot 10^{-6}$

IR : 2960f, 1750FF, 1630m, 1400FF, 1290m, 1150FF, 1100FF

Méthacrylate de dihydro -1,1 perfluorooctyle 12

RMN ^1H : 1 triplet centré à $4,65 \cdot 10^{-6}$ (2H) ($J_{\text{H-F}} = 19$ Hz)
 1 système ABX centré à $6,18 \cdot 10^{-6}$ (2H)
 1 signal centré à $2 \cdot 10^{-6}$ (3H)

IR : Identique au composé 11 pour les bandes principales

Acrylate de tétrahydro -1,1,2,2 perfluorooctyle 13

RMN ^1H : 1 triplet détriplé centré à $2,55 \cdot 10^{-6}$ (2H) ($J_{\text{H-F}} = 7$ Hz)
 et ($J_{\text{H-F}} = 18$ Hz)
 1 triplet à $4,55 \cdot 10^{-6}$ (2H) ($J_{\text{H-F}} = 7,0$ Hz)
 1 système ABX centré à $6,2 \cdot 10^{-6}$ (3H)

IR : 2960m, 1750FF, 1630m, 1400FF, 1290m, 1150FF, 1100FF, 960m

Méthacrylate de tétrahydro -1,1,2,2 perfluorooctyle 14

$E_{b20} = 104^\circ\text{C}$

$n_{\text{D}}^{20} = 1,3508$ (monomère)

RMN ^1H : signal centré à $6,1 \cdot 10^{-6}$ (2H)
 1 signal centré à $2 \cdot 10^{-6}$ (3H)
 1 Triplet ($J_{\text{H-H}} = 8$ Hz) à $4,45 \cdot 10^{-6}$
 1 Triplet ($J_{\text{H-F}} = 18$ Hz) détriplé ($J_{\text{H-H}} = 8$ Hz) à $2,55 \cdot 10^{-6}$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **D.BOSC, Y.PIETRASANTA, G.RIGAL et A.ROUSSEAU, J. Fluorine Chem.,** (1984) 26(3), 369.
- 2 **B.BOUTEVIN, Y.PIETRASANTA, G.RIGAL et A.ROUSSEAU, Ann.Chem.Fr.,** (1984) 9, 723.
- 3 **A.G.PITTMAN, Fluoropolymers, 19, p.419.**
- 4 **T.HAYASHI et H.YAMAGUCHI (ASAHI GLASS) Jap. Pat.7 330 611., 21.09.73**
C.A. (1974) 80, 26771d.
- 5 **A.L.LORE et S.RAYNOLDS, U.S.Pat. 4 127 711., 28.11.1978, C.A., (1979)**
90, 887 14C.
- 6 **C.L.HOFFMEYER, U.S.Pat. 3 619 253., 9.11.1971., C.A. (1972) 76, 73 371**
- 7 **A.G.PITTMAN, D.L.SHARP et B.A.LUDWIG, J.Polym.Sci.A1, (1968, 6, 1729.**
- 8 **M.K.BERNETT et W.A.ZISMAN, J.Phys.Chem., (1962) 66, 1207.**
- 9 **F.A.BOVEY, J.F.ABERE, G.B.RATHMANN et C.L.SANDBERG, J.Polym.Sci.,**
(1955) 15, 520.
- 10 **C.U.PITTMAN Jr., C-Y CHEN et MUEDA, J.Polym.Sci., Polymer**
Chemistry Ed., (1980) 18, 3413.
- 11 **T.NARITA, T.HAGIWARA, H.HAMANA, Makromol.Chem., Rapid.Comm.,**
(1985) 6, 175.
- 12 **T.NARITA, T.HAGIWARA, H.HAMANA et M.GOTO, Makromol.Chem., (1986)**
187, 731.
- 13 **T.NARITA, T.HAGIWARA, H.HAMANA, H.YANAGISAWA et Y.AKAZAWA,**
Makromol.Chem., (1986) 187, 744.
- 14 **W.C.CRAWFORD, R.H.STAN LEY, (I.C.I.), Brit.Pat. 580 665.**
16.09.46.
- 15 **A.G.PITTMAN et B.A.LUDWIG, J.of Polym.Sci.,A1, (1969) 7, 3053.**
- 16 **K.HAYAKAWA, K.KAWASE et H.YAMAKITA, J. of Applied Polym.Sci.,**
(1984) 29, 4061.
- 17 **K.KAWASE et K.HAYAKAWA, J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed., (1976, 14, 609**
- 18 **E.WALLACE Jr. et C.U.PITTMAN Jr., Polym.Prep. (Ann.Chem.Soc.Dir.**
Polym.Chem.) (1983) 24(1), 157.
- 19 **J.HOLLANDER et C.WOOLF, U.S.Pat. 3 177 187., 6.04.65., C.A. (1965)**
63, 500.
- 20 **J.HOLLANDER et C.WOOLF, U.S.Pat. 3 177 185., 6.04.65., C.A. (1965)**
63, 760.
- 21 **K.ITO, H.SAKAKURA, F.ISOGAI et Y.YAMASHITA, J.Polym.Sci., Polym.**
Lett. Ed., (1978) 16, 21.

- 22 **B.BOUTEVIN, A.SIDERIS et Y.PIETRASANTA, J.of:Fluorine Chem.,**
(1982) 20, 727.
- 23 **B.BOUTEVIN, E.B.DONGALA et Y.PIETRASANTA, Europ.Polym.J.,** (1977)
13, 929.
- 24 **HAND BOOK of CHEMISTRY,** (1971) 51 St.
- 25 **D.HOSHINO, K.NAGAHAMA et M.HIRATA, J.Japan.Petrol.Inst.,** (1979)
22,4, 218.
- 26 **C.S.MARVEL, J.DEC, H.G.COOKE et J.C.COWAN, J.Am.Chem.Soc.** (1940)
62, 3496.
- 27 **POLYMER HANDBOOK, Second Edition, J.BRANDRUP, IMMERGUT Ed.,1975.**
- 28 **J.A.POWELL et R.K.GRAHAM, J.Polym.Sci., Part.A.,** (1965) 3, 3451.
- 29 **W.KAYE, Spectrochim.Acta,** (1954) 6, 257.
- 30 **R.F.GODDU, Anal.Chem.,** (1957) 29, 12, 1790.
- 31 **J.M.HAUSSONNE, Bull.Soc.Fr.Ceram.,** (1974) 35, 105.
- 32 **DAIKIN KOGYO, Brevet Européen,** 0 094 057 (16.11.83).
- 33 **K. ISHIWARI, A.OHMORI et S.KOISUMI, Nippan Kagaku Karshie,**
(1987) 10, 1924, C.A., 104, 34651.
- 34 **D.R.HUSTED et A.H.AHLBRECHT, J.Am.Chem.Soc.** (1953) 75, 1605.
- 35 **B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, Europ.Polym.J.** (1975) 12, 231.
- 36 **B.BOUTEVIN , J.P.HUGON et Y.PIETRASANTA, Makromol.Chem.,** (1981)
182, 2927 .