

Received: August 12, 1987; accepted: December 6, 1987

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORESPARTIE 6. OLIGOMERES DE POLYDIMETHYL SILOXANES A EXTREMITES FLUOREES
PAR CONDENSATION DE CHLOROSILANES FLUORES AVEC DES α,ω DISILANOLS

B. BOUDEVIN, Y. PIETRASANTA et B. YOUSSEF

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

RESUME

Nous étudions la condensation de disilanols moléculaires $\text{HO-Si(CH}_3)_2\text{-}\phi\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OH}$ ou macromoléculaires $\text{HO-(Si(CH}_3)_2\text{O-)}_n\text{H}$ avec des monochlorosilanes fluorés $\text{Cl-Si(CH}_3)_2\text{-R}_F$. Le groupement fluoré est soit aromatique $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ soit aliphatique $\text{-C}_3\text{H}_6\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$. Nous avons également montré le rôle catalytique de la pyridine ou du chlorhydrate de guanidine et nous avons comparé la vitesse de réaction et sa sélectivité par rapport à la réaction non catalysée. Enfin les études RMN du ^1H et du ^{29}Si permettent de caractériser les produits de la réaction et de proposer des méthodes pour suivre son avancement. Cette étude montre que la condensation SiOH avec SiCl est une bonne méthode pour obtenir des polysiloxanes.

SUMMARY

We studied the condensation of molecular disilanols $\text{HO-Si(CH}_3)_2\text{-}\phi\text{-Si(CH}_3)_2\text{-OH}$ or macromolecular $\text{HO-(Si(CH}_3)_2\text{O-)}_n\text{H}$ with fluorinated monochlorosilanes $\text{Cl-Si(CH}_3)_2\text{-R}_F$. The fluorinated group is either aromatic $\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ or aliphatic $\text{-C}_3\text{H}_6\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$. We also showed the catalytic activity of pyridine or guanidine chlorhydrate and we compared the reaction rate and its selectivity compared with the non-catalysed reaction. Finally studies of ^1H and ^{29}Si NMR Spectra allowed us to characterize the products of the reaction and to propose methods to follow its progress. This study shows that the SiOH condensation with SiCl is a good method to obtain polysiloxanes.

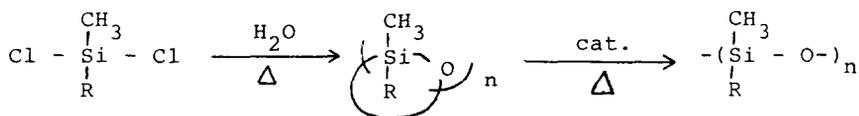
INTRODUCTION

Nous avons préparé divers chlorosilanes à chaînes fluorées [1] à partir d'oléfines allyliques fluorées [2,3] par addition de $\text{HSiCl}_x (\text{CH}_3)_{3-x}$ ou de $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_x (\text{CH}_3)_{3-x}$ [4]. A partir de ces monochlorosilanes nous avons préparé dans un premier temps des disiloxanes symétriques ou non, soit par hydrolyse directe soit par addition de $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HSi} - \text{O} - \text{SiH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ sur les oléfines fluorées [5]. Nous pour-

suivons ces recherches dans le but d'obtenir des polysiloxanes fluorés parfaitement contrôlés et, dans une étape transitoire, nous nous intéresserons aux homologues supérieurs de disiloxanes, c'est-à-dire les chaînes de 5 à 50 chaînons siloxanes et à extrémité de chaîne fluorée.

RESULTATS ET DISCUSSION

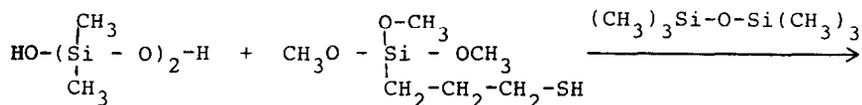
La polymérisation des silanes est en principe réalisée par la suite de réactions suivantes [6]:

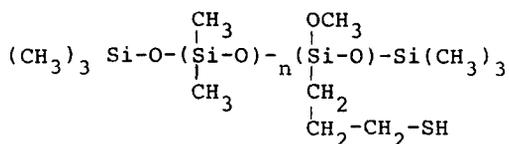


$\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$

Souvent la première étape est basocatalysée et la seconde met en œuvre des catalyseurs ioniques tels que $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^-$ [7] ou bien des silanolates obtenus par action de KOH sur le D_4 [8].

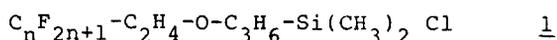
Enfin, en plus de ces réactions d'équilibrage, on trouve des réactions de condensation de composés contenant les groupements $\text{Si}-\text{Cl}$ ou $\text{Si}-\text{OCH}_3$ avec les silanes $\text{Si}-\text{OH}$ comme le montre la réaction suivante [9]



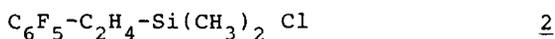


LIM et Wright [10] introduisent également des groupements fluorés, par cette méthode, dans les mousses de polysiloxanes.

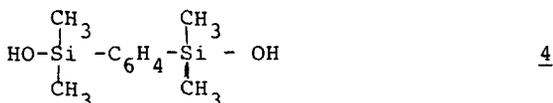
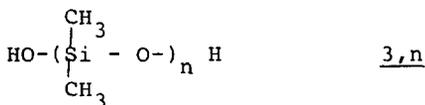
Nous avons envisagé d'utiliser la méthode de condensation et dans un premier temps nous avons utilisé les monochlorosilanes fluorés avec divers disilanolés afin de tester ces réactions sur modèles. Nous disposons des deux monochlorosilanes suivants :



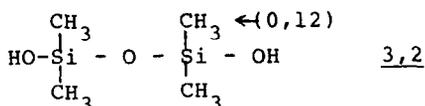
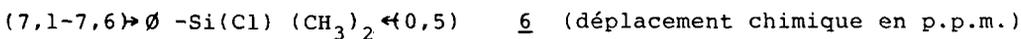
$n = 6$ et 8

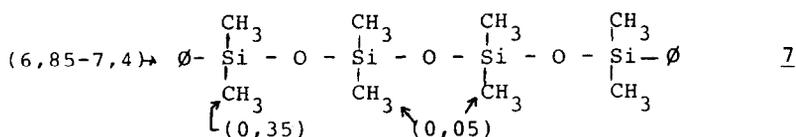


Par ailleurs nous utilisons les disilanolés $\alpha-\omega$ téléchéliques suivants :

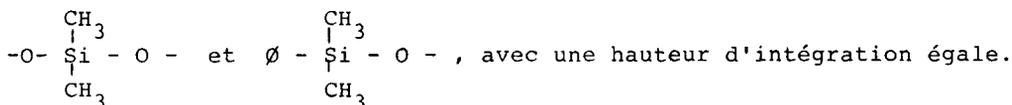


Nous avons réalisé une étude préalable pour choisir les catalyseurs en condensant $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ avec le composé 3,2. Nous avons comparé la réaction sans catalyseur, avec la pyridine et avec le chlorhydrate de guanidine [11]. Les réactions sont effectuées à 80°C pendant 18 heures dans le benzène et après traitement on compare en RMN du ^1H les intégrations des divers signaux.

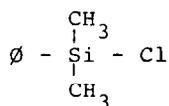




Lorsque les réactions sont réalisées avec la pyridine ou le sel de guanidine on obtient uniquement les deux pics à 0,05 et 0,35 ppm, correspondant respectivement aux groupements



Par contre, sans catalyseur on observe les trois signaux à 0,5 ; 0,35 et 0,05 ppm, les deux derniers sont identiques au précédent et le premier correspond à

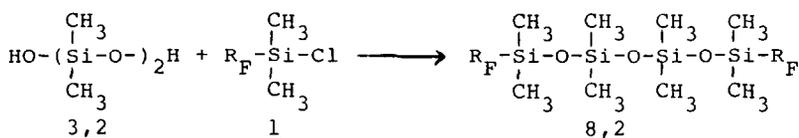


le même temps de réaction. Le rendement atteint 95 % au bout de 48 heures.

Par ailleurs il est intéressant de remarquer qu'il n'y a pas de dimérisation du D_2OH , ou même de cyclisation de ce produit, car dans les trois cas on respecte les hauteurs d'intégration entre les trois produits (5 H aromatique, 6H et 6H sur les deux atomes de silicium). Si ces réactions secondaires avaient eu lieu le signal à 0,05 ppm aurait notablement augmenté.

On peut donc conclure que si l'absence de catalyseur ne conduit pas à des produits secondaires, son utilisation favorise nettement la réaction de condensation tout en éliminant l'acide chlorhydrique formé qui risque de provoquer des rééquilibrages ultérieurs.

Nous avons repris cette étude avec les monochlorosilanes fluorés dans les conditions précisées ci-dessus.

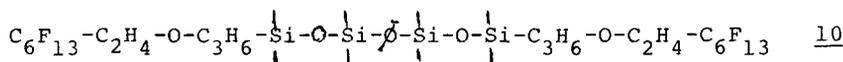
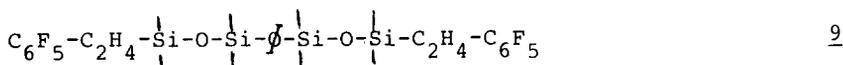


En RMN du ^1H les méthyles des composés 1 et 8,2 résonnent à 0,4 et 0,04 ppm en suivant les mêmes règles que pour les composés 6 et 7. De même le CH_2 en α du silicium passe de 0,84 à 0,5 ppm.

Il est très intéressant d'étudier la RMN du ^{29}Si (figure 1) : les pics à - 12,6 et + 31,4 ppm des produits de départ 3,2 et 1 respectivement disparaissent au profit de deux nouveaux pics à - 21,5 et 7,7 ppm des Si du centre et des extrémités de la molécule 8,2. Cela est tout à fait caractéristique et le pic des SiOH constitue une excellente façon de suivre ou contrôler la réaction.

Nous avons repris cette réaction avec des disilanol beaucoup plus longs 3 ; 3,7 et 3 ; 56,5 et on obtient respectivement les polysiloxanes fluorés 8 ; 3,7 et 8 ; 56,5. Dans les deux cas on vérifie comme précédemment l'absence de groupements Si-OH en RMN du ^{29}Si et l'absence de réaction de cyclisation ou du moins la non augmentation des cycles au cours de la condensation par l'intégration des Si- CH_3 et Si- CH_2 en RMN du ^1H .

Nous avons ensuite réalisé l'addition du disilanol aromatique 4 sur les deux monochlorosilanes 1 et 2 et nous avons préparé les siloxanes 9 et 10.



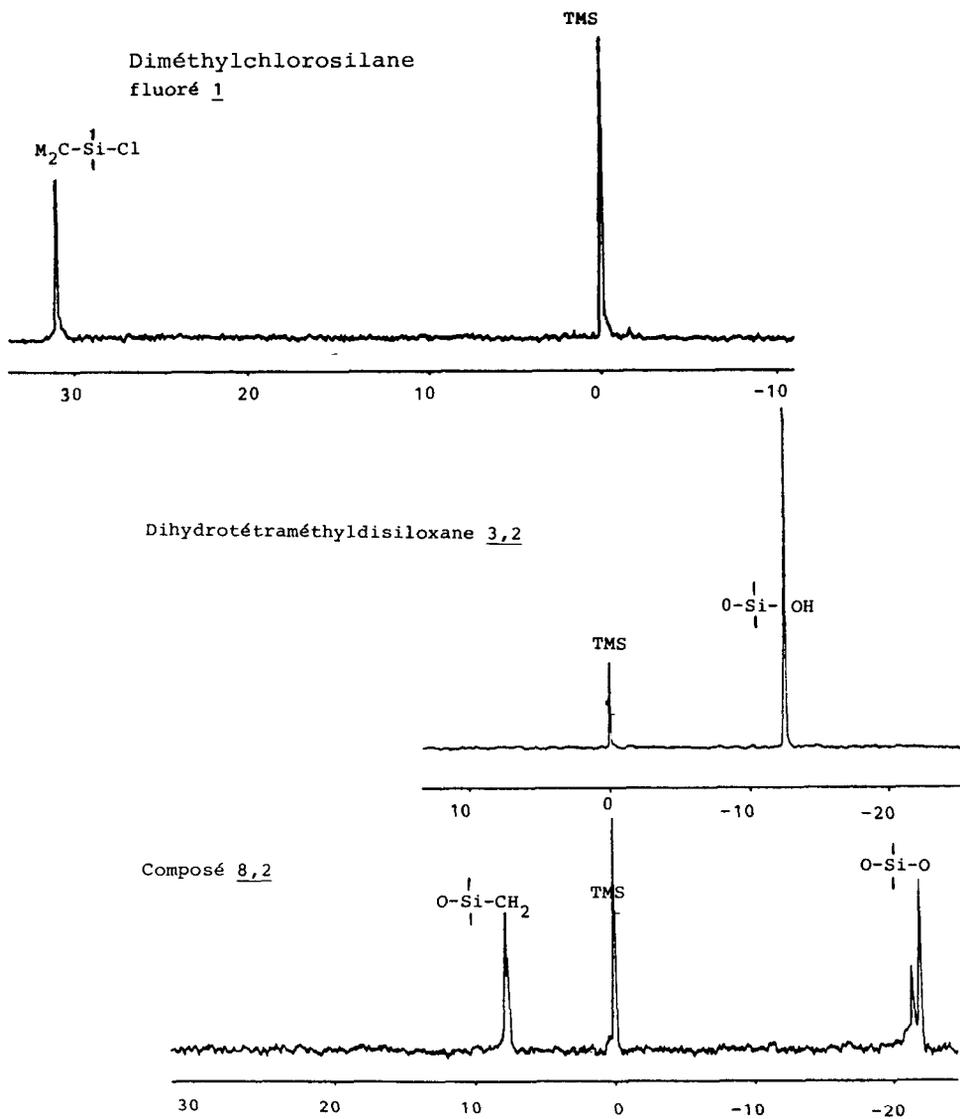


Fig. 1. RMN du ^{29}Si ($CDCl_3$) de 1, 3,2 et 8,2.

En ce qui concerne le composé 9 en RMN du ^1H on observe les deux signaux des Si-CH_3 à 0,1 et 0,4 ppm, les plus déblindés correspondant à ceux en α du groupement aromatique, les deux méthyles en α et β du silicium résonent à 0,85 et 2,65 ppm et les quatre protons aromatiques à 7,6 ppm. Il faut remarquer cependant que les intégrations sont en parfait accord avec la formule 9 ce qui montre qu'avec ce type de catalyseur et ce diol, il n'y a également pas de réaction d'autocondensation du diol sur lui-même.

En RMN du ^{29}Si l'atome de silicium O-Si-OH passe de +7,7 à - 1,5 ppm soit un $\Delta\delta$ de - 9, ce qui est parfaitement logique car O-Si-OH et O-Si-O-Si passent de - 11 à - 20 ppm.

De même en ^{13}C on observe les pics des deux monomères et on observe deux méthyles vers 0,2 et 0,8 ppm pour O-Si-CH_3 et $-\text{CH}_2-\text{Si-CH}_3$ respectivement.

L'identification du produit aliphatique fluoré est réalisée de la même façon et nous donnons à titre d'exemple le spectre RMN du ^1H du tétrasiloxane 10 (Fig. 2.).

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons étudié la condensation de monochlorodiméthylsilane à chaîne fluorée dont la longueur de chaîne est de 12 atomes, avec deux types de disilanols : les premiers aliphatiques contiennent un enchaînement de polydiméthylsiloxane de 2 à 50 atomes de silicium et le second aromatique avec un catalyseur à base de guanidine. Ces réactions sont très sélectives et conduisent aux siloxanes dont les extrémités de chaîne sont fluorées. De plus on n'observe aucune réaction de condensation des disilanols sur eux-mêmes comme le montrent les spectres de RMN du ^1H et ^{29}Si . C'est donc une méthode intéressante pour préparer des huiles de silicone bien définies mais également pour préparer des polymères de plus haut poids moléculaire.

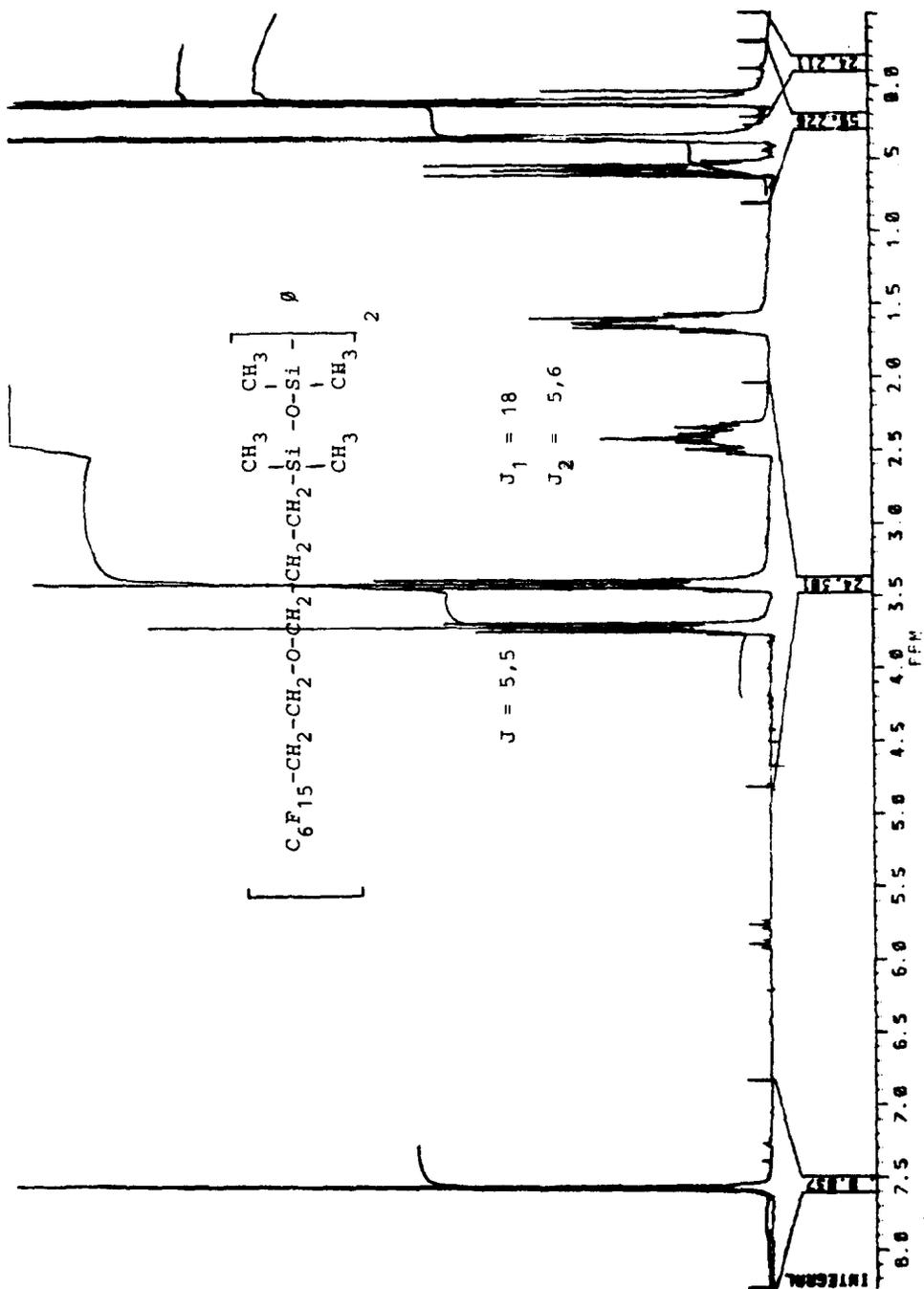


Fig. 2. RMN du ^1H du tétrasiloxane linéaire 10.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été pris avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER 398. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$. Les lettres f, m et F signifient respectivement : intensité faible, moyenne et forte.

Les spectres RMN du ^1H ont été obtenus avec un appareil BRUKER WH 360 MHz en utilisant le TMS comme référence.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. L'allure du signal est notée s : singulet, d : doublet, t : triplet et m : multiplet.

Les spectres RMN du ^{29}Si ont été obtenus sur un appareil BRUKER S.W. 80. La référence est le tétraméthylsilane et un mélange chloroforme deutéré - $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ est utilisé comme solvant.

Les spectres infra-rouge ont été tirés avec un appareil PERKIN ELMER Type 398. Les produits sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone qui est aussi utilisé comme référence.

Les indices de réfraction ont été mesurés avec un réfractomètre universel OPL 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 réactions modèles sont réalisées ainsi : 1 g de silanol 3,2, 2,04 de $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$, 10 g de benzène et dans le cas de la catalyse à la pyridine 5 gouttes ou 200 mg de chlorhydrate de guanidine sont introduits dans un ballon porté à reflux pendant 20 heures (puis 48 heures pour la réaction sous catalyseur). Après la réaction on filtre ou chasse le solvant et on étudie en RMN du ^1H (décrit dans le texte) le produit 7.

Synthèse du catalyseur à base de guanidine

On mélange 14,4 g d'acide éthyl 2 hexanoïque (0,1 m) avec 5,6 g de tétraméthylguanidine (0,05 m). La réaction du sel s'effectue avec un dégagement de chaleur. Le sel est lavé par l'éther et séché sous vide.

Synthèse du composé 8,2

Dans un ballon de 50 ml, muni d'un réfrigérant, on introduit : 2,5 g du composé 3,2 (solide blanc) soit 0,015 mole, 7,5 g du composé 1, 10 ml de benzène et 4 gouttes de pyridine. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 18 h sous agitation magnétique. Après refroidissement, on filtre pour enlever le précipité blanc formé au cours de la réaction, on distille le benzène et les produits qui n'ont pas réagi à 150° C sous 0,005 Torr.

Rdt = 70 %

Indice de réfraction à 25° C : 1,3690

RMN du ¹H : décrit dans le texte

I.R. (KBr) : 2960F, 2870m, 1430f, 1410m, 1360m, 1345m, 1260F, 1240F, 1200F, 1185F, 1150F, 1130F, 1100F, 1080F, 1040F, 1030F, 900m, 830F, bande large entre 840 et 740F, 710m, 700m, 650m, 640f, 570f, 545m, 515f

RMN du ²⁹Si : décrit dans le texte.

Synthèse du composé 8; 3,7

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, on introduit successivement 2 g du 3 ; 3,7 (liquide, 11,5 % OH, indice de réfraction à 25° C : 1,4098), 6,75 g du composé 1 (0,0135 mole), 5 ml de benzène et 3 gouttes de pyridine.

Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 18 h sous agitation magnétique. Après refroidissement, on filtre pour enlever le sel du pyridine (précipité blanc) et on distille sous pression réduite (0,005 Torr, 150° C) pour éliminer le benzène et le reste du composé 1 qui n'a pas réagi.

Rdt = 90 %

Indice de réfraction à 25° C : 1,3670

I.R. (KBr) : 2970m, 2840m, 1440f, 1410f, 1370f, 1360m, 1350f, 1260F, 1240F, 1205F, 1260m, 1145F, bande large entre 1100 et 1040F, 900f, 840F, bande large entre 810 et 740m, 705m, 695m, 655m, 635f, 550f, 530f.

RMN ²⁹Si : décrit dans le texte

Synthèse du composé (7; 56,5)

Dans le même dispositif que précédemment, on introduit : 7,5 g du (3 ; 56,5) (0,8 % fonction OH), 1,7502 g du composé (1), 10 ml de benzène et 3 gouttes de pyridine. On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 19 h sous agitation magnétique. Après refroidissement, on enlève le précipité blanc formé au cours de la réaction par filtration, on distille sous pression atmosphérique, puis sous pression réduite jusqu'à 150° C sous 0,005 Torr.

Rdt = 95 %

Indice de réfraction à 25° C = 1,4016

I.R. (KBr) : 2960F, 2880f, 1440f, 1410m, 1260F, 1240F, 1210m, 1140f, bande large entre 1110 et 1010F, 920F, bande large entre 820 et 740F, 700m, 660f, 630f, 530f, 510f.

RMN du ²⁹Si (CDCl₃, 80 MHz) :

* Produit de départ

- un pic à - 10,8 ppm (% Si molaire = 3,8) pour les O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}$ -OH
- un massif centré à - 20,8 ppm (% Si molaire = 96,2) pour les O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}$ -O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}$ -O-

* Composé 8 ; 56,5

- un pic à 7,54 ppm pour les O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}(\text{CH}_2)_3$
(% Si molaire = 1,2)
- un pic à - 22,03 ppm pour les O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}$ -O- $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}$ -O-
(% Si molaire = 98,8)

Préparation du produit 9

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant on introduit 10 ml du benzène bien anhydre, 1 g du

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{HO-Si} \quad \text{Si-OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (M = 226,4),$$

soit $4,417 \cdot 10^{-3}$ mole et 2,45 g du $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($M = 288,5$) soit $8,5 \cdot 10^{-3}$ mole et quelques gouttes de pyridine.

On porte le mélange réactionnel à 80°C pendant 18 h. Après refroidissement on filtre pour enlever le précipité blanc formé au cours de la réaction et qui est le sel du pyridine. On distille sous vide (0,05 mm Hg) pour enlever le benzène et les produits qui n'ont pas réagi. On obtient 2,45 g soit un rendement de 76 %.

RMN du ^1H (décrit dans le texte)

RMN du ^{13}C les carbones aromatiques fluorés entre 115 et 145 ppm [1], les carbones aromatiques hydrocarbonés entre 140,9 et 132,2 ppm ; les CH_3 liés aux silicium à 0 et 0,66 ppm, le CH_2 en α de Si à 16,43 ppm et celui en β à 18,89 ppm.

RMN du ^{29}Si : un singulet à 7,64 pour $-\text{CH}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$ et un singulet à - 1,54 pour $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$

Préparation du produit 10

Dans le même dispositif que précédemment on introduit 10 ml de benzène anhydre, 1 g de 4 (soit $4,42 \cdot 10^{-3}$ moles), 4,38 g de 1 (soit $8,8 \cdot 10^{-3}$ mole). La réaction est conduite et traitée de la même façon que pour le produit précédent. On obtient 4,4 g de 10, soit 80 % de rendement.

RMN du ^1H (figure 2)

RMN du ^{29}Si : un singulet à 9,04 ppm pour $-\text{CH}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$ et un singulet à - 2,3 ppm pour $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$

