

Received: January 3, 1989; accepted: March 2, 1989

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORES. PARTIE 7**COPOLYCONDENSATION de 1,4 BIS (HYDROXYDIMETHYLSILYL) BENZENE AVEC LES
DICHLOROSILANES FLUORES.**

B. BOUTEVIN et B. YOUSSEF

Laboratoire de Chimie Appliquée - U.A. CNRS 1193

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

SUMMARY

We study the copolycondensation of 1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)-benzene $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ with dichlorosilanes bearing fluorinated groups such as $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})$ and $\text{Si}(\text{H})$ or Si (vinyl) groups. By adding fluorinated monochlorosilanes, the molecular mass is controlled in order to obtain two series of liquid oligomers called 'pompables', cross-linkable through their complementary groups $\text{SiH}/\text{SiCH}=\text{CH}_2$. We have synthesized monodisperse molecules having molecular masses in the range of 500 to 3000 in order to draw a standardized weights curve for GPC studies allowing an evaluation of the average molecular masses. Finally, using ^1H and ^{29}Si NMR we have been able to calculate the composition of copolymers and to confirm the copolycondensation of the various monomers.

RESUME

Nous étudions la copolycondensation de 1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)benzene $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ avec des dichlorosilanes porteurs de groupements fluorés tels que $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})$ et de groupements $\text{Si}(\text{H})$ ou $\text{Si}(\text{vinyl})$. Par addition de monochlorosilanes fluorés, on contrôle la masse moléculaire pour obtenir deux séries d'oligomères liquides dits 'pompables', réticulables par leurs groupements complémentaires $\text{SiH}/\text{SiCH}=\text{CH}_2$. Nous avons au préalable réalisé la synthèse de molécules monodispersées de masses moléculaires comprises entre 500 et 3000 afin de mettre au point une courbe d'étalonnage pour G.P.C. qui permet une bonne évaluation des masses moléculaires moyennes. Enfin,

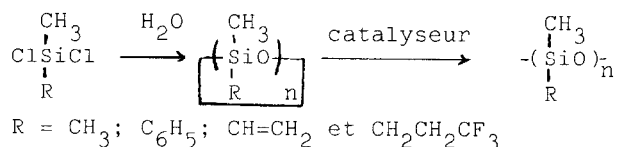
l'étude RMN du ^1H et du ^{29}Si permet de calculer la composition des copolymères et de confirmer la copolycondensation des divers monomères.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, des silicones fluorés sont vendus dans le commerce, notamment par la Société Dow Corning. Ce sont des gommés réticulables en vue de l'obtention d'élastomères résistant aux solvants utilisés dans la connectique. La structure de base du polysiloxane est $-(\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3))_n$. Un renouveau d'intérêt de ces produits est apparu dans ces toutes dernières années et les sociétés Chinetsu, General Electric et Wacker proposent des produits du même type et de structure voisine. A côté de cela, des applications nouvelles de silicones à plus longue chaîne fluorée sont apparues dans les revêtements de verre, l'hydrofugation de mousses etc... Tous ces travaux ont fait l'objet principalement de brevets et nous les avons résumés dans une récente mise au point [1]. Nous proposons ici une nouvelle méthode d'obtention de ces polymères à chaîne latérale fluorée longue par copolycondensation du 1,4 - bis (hydroxydimethylsilyl) benzène avec des dichlorométhylsilanes fluorés, et soit du dichlorométhylsilane, soit du dichlorométhylvinylsilane.

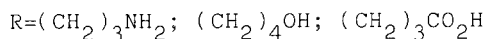
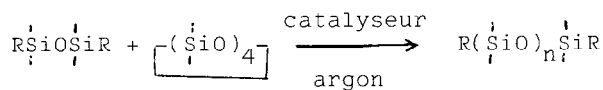
RESULTATS ET DISCUSSION

La polymérisation des silanes est en principe réalisée par la série de réactions suivantes [2]:

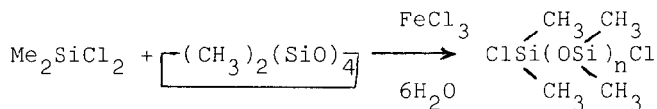


A partir du trimère on utilise souvent des catalyseurs basiques (KOH par exemple) mais aussi le tétraméthylammonium hydroxyde [3] et plus récemment, PhCH₂N(CH₃)₃OH [4]. Avec le butyllithium, Lee [5] obtient en deux minutes un polymère de $\overline{\text{DP}}_n=270$ avec une faible polydispersité avec CF₃C₂H₄Si(C₆H₅)Cl₂. McGrath et coll. [6] préparent également des polysiloxanes difonctionnels à partir de silanolate du

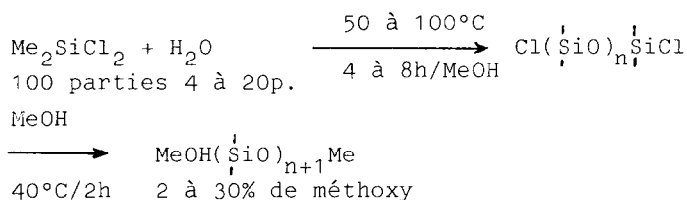
D₄ avec KOH (préparé dans les proportions 1 pour 10 à 120°C pendant 24h sous argon) et d'un bloqueur de chaîne.



Il faut noter une méthode particulière proposée par W.Noll [7] en 1966 avec le trichlorure ferrique comme amorceur :

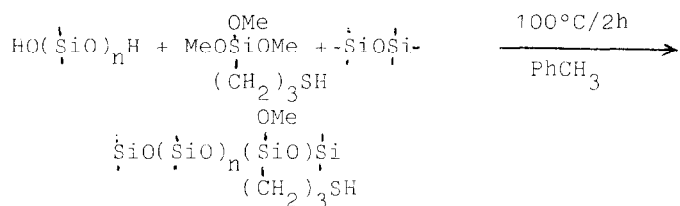


A côté de ces polymérisations des cycles siloxaniques, on trouve des réactions de condensation utilisées souvent pour préparer des composés téléchéliques. Aussi, Clayton [8] prépare en deux temps des diméthoxypolysiloxanes, ainsi :

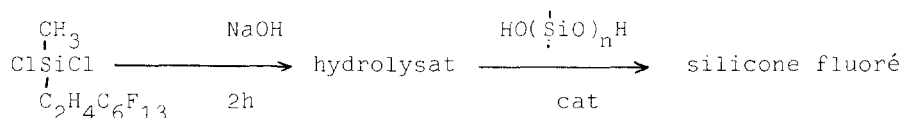


Les auteurs notent le rôle catalytique du HCl sur ces réactions et de plus, son rôle pour casser les liaisons SiOSi et réarranger les molécules. Cependant, ces auteurs notent que l'on a 60% de molécules cycliques D₄ et D₅ pour 40% de diol long à 0,1 à 0,2% en poids, si l'on procède à une hydrolyse classique. Par contre, la chaleur, la pression et la présence de MeOH permettent de favoriser la formation des α, ω -dichloropolysiloxanes intermédiaires.

Enfin, on trouve des réactions de condensation de composés possédant des groupements SiCl ou SiOMe avec des silanols SiOH moléculaires ou macromoléculaires. Ces réactions sont souvent accompagnées de réactions d'équilibration [9]. On peut citer la réaction suivante [10]:



Ces réactions d'équilibration se développent de plus en plus, même dans le cas des silicones fluorés [11] comme le montre l'exemple suivant :



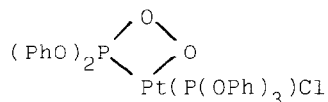
Dow Corning utilise également ce type de réaction pour préparer des mousses contenant ou non des chaînes fluorées en condensant un dihydropolysiloxane avec divers réticulants réactifs tels que $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{CETMe})_3$ [12] et de copolymère de PDMS greffé styrène-acrylate en présence de silice et d'un agent d'expansion. De même, Lim et coll. [13] introduisent dans les formulations précédentes les dichlorosilanes tels que : $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}$

Divers catalyseurs de condensation sont employés : les sels d'étain [14] les métaux alcalins ou alcalino-terreux complexes par des amines tertiaires ou des cryptands [15].

Cependant, d'une manière générale, l'introduction de groupement long sur les silanes provoque des modifications importantes de la réactivité de ces derniers, et favorise notamment la formation de cycles stables par rapport aux polymères linéaires.

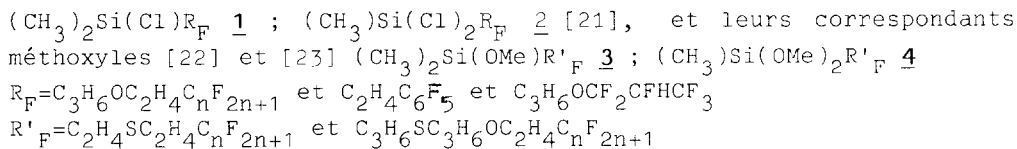
Enfin, il faut remarquer que la mise en oeuvre des élastomères de silicones non fluorés a fait des progrès notables et que General Electric a mis au point une formulation de deux composants particulièrement performants puisque réticulants en quelques secondes à partir de mélanges de faible viscosité. Pour cela, il faut introduire des groupements SiH dans une partie de la formulation et $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ dans l'autre (avec les catalyseurs au Pt), mais il faut également contrôler le poids moléculaire pour prédéterminer les viscosités des formulations chargées (SiO_2).

D'autres compagnies proposent également des "silicones pompables", Dow Corning [16,17], Toray Silicone [18] et Shin Etsu [19]. Notons enfin la variété des nouveaux complexes du platine utilisé comme catalyseur tel que celui de General Electric [20] par exemple :

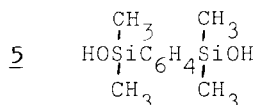


C'est dans ce cadre là que nous avons réalisé nos recherches en visant des silicones fluorés dits "pompables", les deux composants étant préparés par des réactions de condensation.

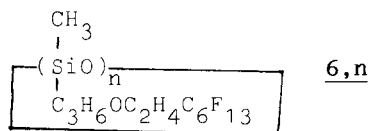
Nous disposons des composés suivants fluorés en ce qui concerne les composés dits "acides" :



En ce qui concerne le "diol", nous avons utilisé le composé :

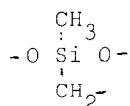


Nous avons tout d'abord procédé à une hydrolyse directe des difonctionnels 2 avec $n=6$ en milieu basique et obtenu un mélange de composés analysés par G.P.C. Le produit majoritaire est isolé et correspond à un composé cyclique :



En effet, en IR, on n'observe pas de groupement SiOH, mais c'est surtout la R.M.N. du ^{29}Si qui prouve catégoriquement la structure

cyclique de ce composé. En effet, on n'a pas de pic à -11.10^{-6} [24] dû au SiOH, par contre, les pics entre -21 et -23.10^{-6} correspondent bien à la structure :

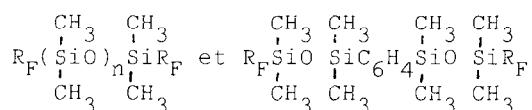


De plus, en R.M.N. du ^1H on observe un déplacement chimique caractéristique qui prouve l'hydrolyse :



Bien que l'on ne puisse l'affirmer, mais compte tenu des connaissances générales sur la stabilité thermodynamique de ce type de composé cyclique, on peut penser qu'il s'agit du D_4 [25]. L'hydrolyse basique ne constitue donc pas une méthode pour ce type de réaction et nous avons tenté l'hydrolyse acide (H_2SO_4 concentré) à basse température pour éviter les cyclisations en présence de chlorotriméthylsilane comme limitateur de chaîne. Nous obtenons des composés solides souples à très fort taux de fluor ($\approx 35\%$). Ces composés sont infusibles et insolubles dans tous les solvants organiques, montrant ainsi qu'ils sont réticulés. Cette méthode ne permet également pas de préparer des composés à poids moléculaires choisis et nous l'avons abandonnée.

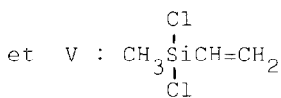
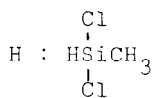
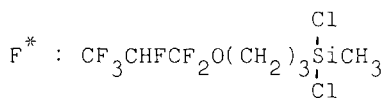
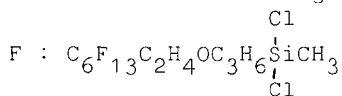
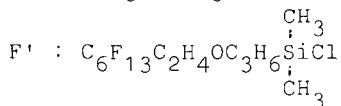
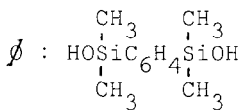
La troisième méthode consiste à copolycondenser les chlorosilanes à chaînes fluorées 1 à 4 avec le composé 5 en présence de catalyseur tels que la pyridine ou un sel de guanidine comme ceux utilisés par Dow Corning [26]. Nous avons utilisé cette méthode auparavant pour préparer des polysiloxanes à extrémités fluorées [24]:



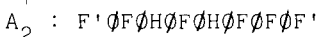
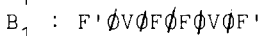
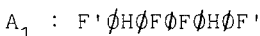
Compte tenu des éléments bibliographiques précédemment exposés, nous nous sommes orientés vers la synthèse de silicones fluorés pompables. En effet, nous avons un substituant fluoré très long (C₁₂) donc, peu apte à conduire à des masses moléculaires élevées et d'autre part, les méthodes industrielles de transformation s'orientent vers des systèmes pompables. L'analyse des produits industriels pompables bicomposants montre que les masses moléculaires sont de l'ordre de 3000 à 5000. Nous avons donc réalisé trois expériences en calculant les quantités respectives de monochlorosilanes, dichlorosilanes fluorés (ou hydrogénés ou vinylés) et de disilanols à partir de l'équation de Flory : $\overline{DP}_n = 1+r/1-r$.

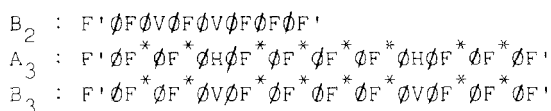
De plus, nous visons des quantités de fluor comprises entre 25% et 35% puisque les gommes de Dow Corning (OSi(CH₃)₂(CH₂CH₂CF₃))_n contiennent environ 30% de fluor.

Pour simplifier les écritures, nous avons choisi la nomenclature suivante :



Les formules théoriques prévues peuvent s'écrire :





Les quantités des divers substituants, la masse \overline{Mn} visée, le % de fluor théorique sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I
Conditions opératoires de synthèses des oligomères de fluorosilicones

mole exp	$\phi_{10^{-3}}$	$R_{F_{10^{-3}}}$	$R'_{F_{10^{-3}}}$	$V_{10^{-3}}$	$H_{10^{-3}}$	\overline{Mn}	%F
						théori- que	théori- que
A ₁	8,77	3,51	3,51	—	3,51	3050	32,40
B ₁	8,77	3,51	3,51	3,51	—	3100	31,80
A ₂	4,386	2,506	1,25	—	1,25	4360	33,90
B ₂	4,386	2,506	1,25	1,25	—	4410	33,60
A ₃	4,386	3,189*	0,797	—	0,797	5794	24,26
B ₃	4,386	3,189*	0,797	0,797	—	5846	24,05

* $R_F = CF_3CFHCF_2O(CH_2)_3$

On obtient avec des rendements compris entre 80% et 90% des liquides visqueux que nous avons étudiés par diverses méthodes. Tout d'abord, par RMN, pour prouver la coexistence des divers monomères dans les copolymères et ensuite, par GPC, pour évaluer les masses moléculaires. Ceci est possible car ces composés sont très solubles dans les solvants classiques (benzène, éther éthylique, $CHCl_3$, etc...).

Etude RMN

En RMN du 1H (Figure 1), on observe bien tous les pics de chaque monomère et on peut en plus vérifier leurs proportions relatives (voir calcul en partie expérimentale). Dans les deux cas, on obtient une bonne concordance entre les formules visées et les résultats

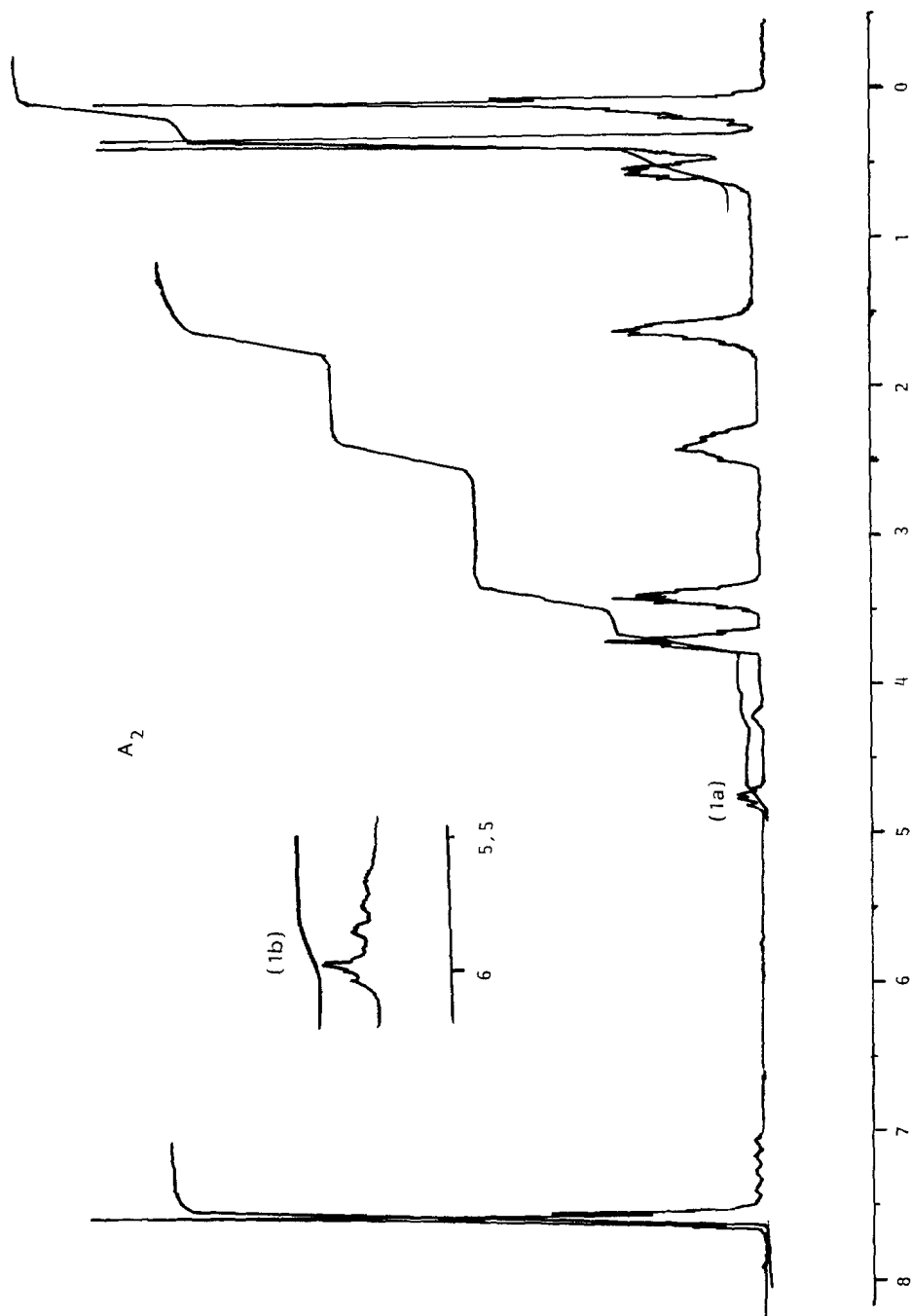


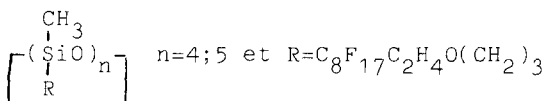
Fig. 1 . Spectre R.M.N. du ^1H (250MHz) des silicones fluorés porteurs de groupements SiH (1a) et de groupements vinyloxy (1b) .

expérimentaux. En RMN du ^{13}C il en est de même, mais on peut en retirer des renseignements sur la structure. Par contre, en RMN du ^{29}Si (Figure 2), on observe les trois types de silicium ; ceux des silanols PhSiOH , ceux des extrémités de chaînes RSiO et ceux de la chaîne. Les valeurs sont très caractéristiques et montrent bien le déblindage lorsqu'on passe des liaisons SiCl à SiOSi :

PhSiOH :	+7,7ppm	PhSiOSi :	-2ppm
RSiCl :	+27ppm	RSiO :	+9ppm
ClSiCl :	+32ppm	OSiO :	-21ppm

Etude G.P.C. des polymères

Nous disposons des silanes, disiloxanes et multisiloxanes cycliques et linéaires et nous avons préparé des siloxanes étalons de haute masse moléculaire :



Cela nous a permis de faire une courbe d'étalonnage de polysiloxane fluoré pour la G.P.C. (Figure 3) et de comparer les résultats avec les étalons polystyrènes qui sont réputés très bons pour les polydiméthylsiloxanes. Nous donnons les masses moléculaires et volume d'éluion de nos étalons siloxanes fluorés dans le tableau N°2.

Etude D.S.C. des polymères

Nous avons comparé sur la figure 4 le composé A_2 avec un polyméthyltrifluoropropylsiloxane de la Société Dow Corning. Notre polymère présente un Tg de -71°C et le produit commercial de -68°C . Comme on le constate, l'introduction de nombreux groupements aromatiques dans la chaîne qui rigidifie normalement le polymère est compensé par l'introduction de chaîne latérale fluorée longue (11 à 12 atomes). Ce résultat est intéressant car il permet d'envisager nos polymères dans des applications à basse température comme le produit commercial.

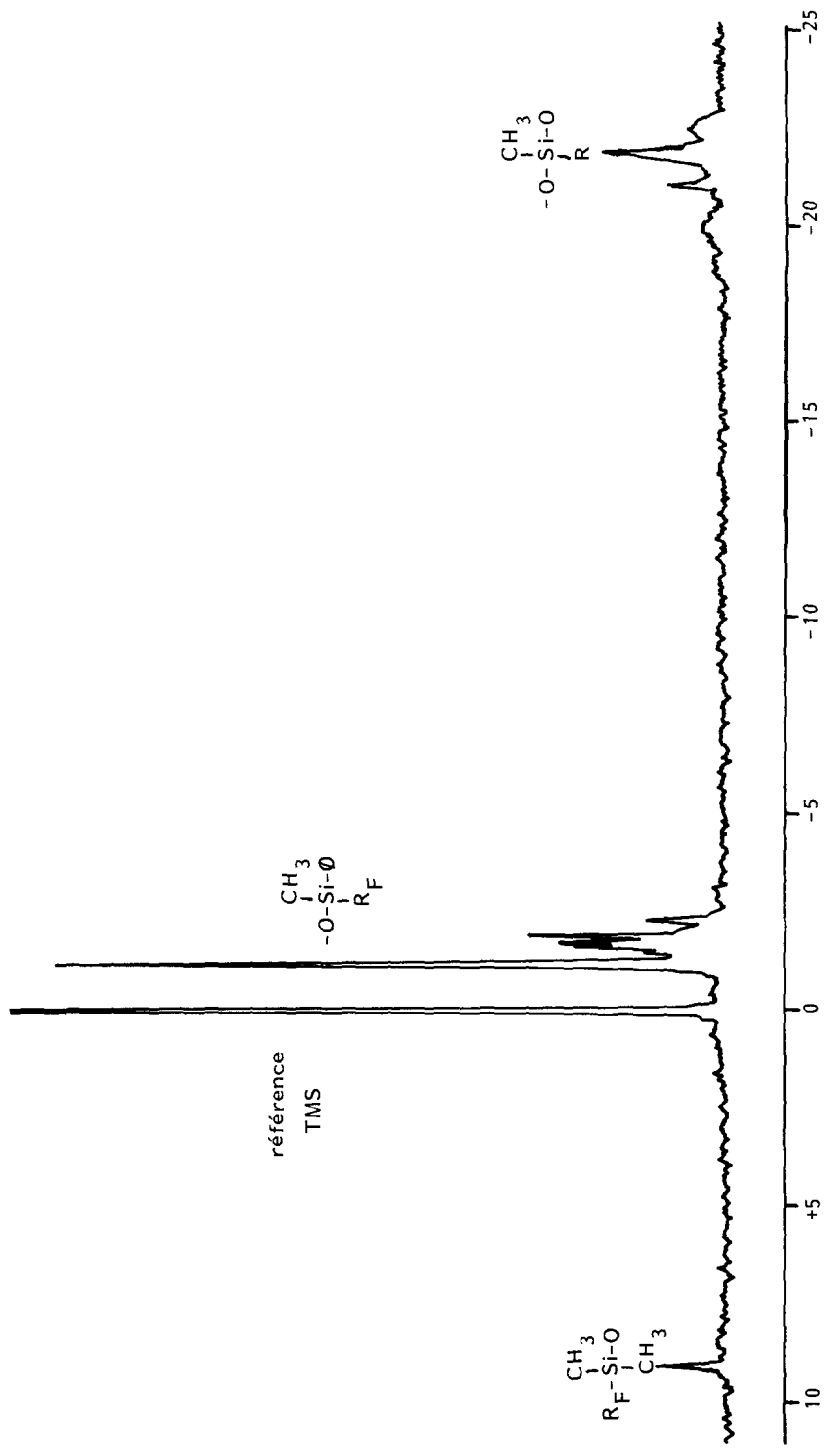


Fig.2 . Spectre R.M.N. du ^{29}Si (80MHz) du composé A₃.

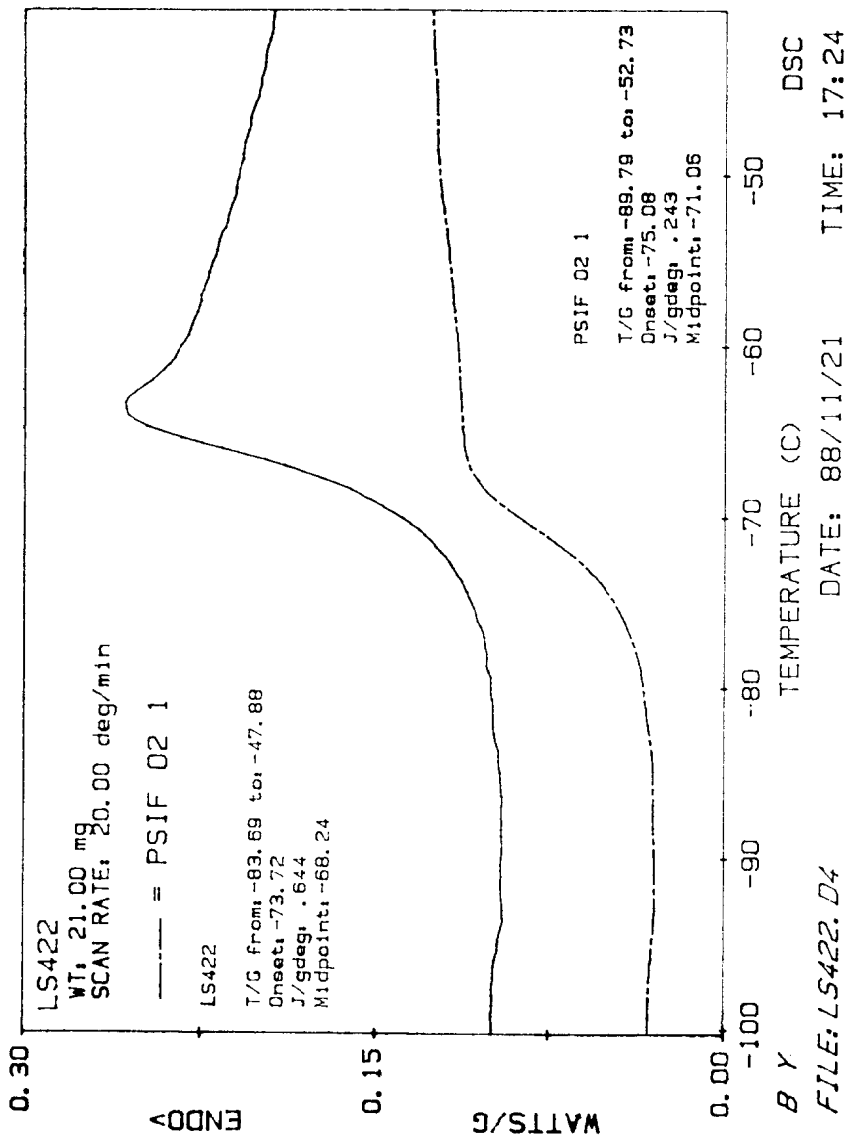


Fig. 3. DSC des composés A₂ (PSIF 02 1) et du polyméthyl trifluoropropyl siloxane (LS422).

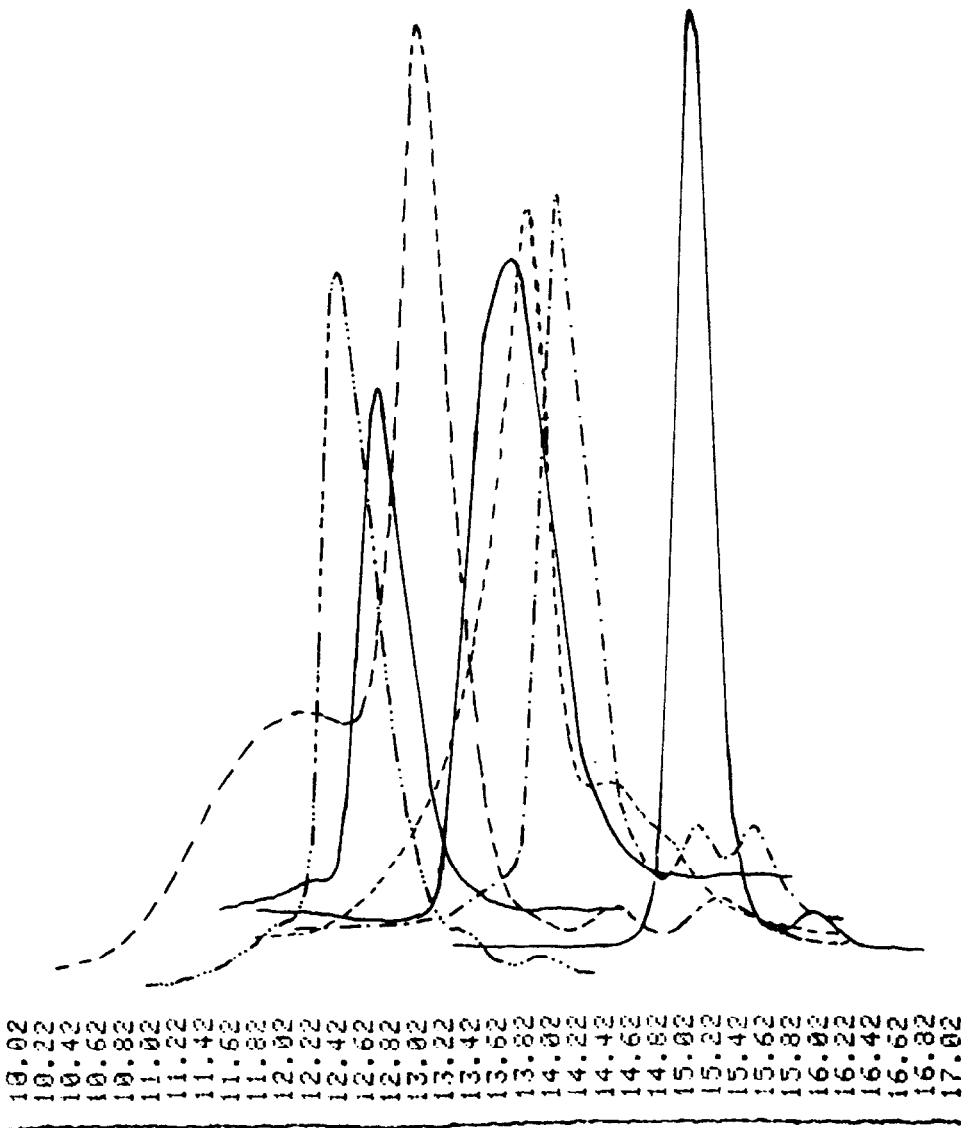


Fig. 4 . Chromatogrammes G.P.C. des divers étalons de fluorosilicones.

TABLEAU 2

Formule, masse moléculaire et volume d'éluion des étalons de polysiloxanes fluorés en G.P.C.

Formule	\bar{M}_n	Log \bar{M}_n	Ve(ml)
$CF_3CHFCF_2O(CH_2)_3Si)_2O$	550	6,3099	15,04
$C_6F_{13}C_2H_4O(CH_2)_3Si)_2O$	942	6,8480	14,02
$C_6F_{13}C_2H_4O(CH_2)_3SiOSi)_2O$	1090	6,9939	13,82
$C_6F_{13}C_2H_4OC_3H_6SiOSi)_2C_6H_4$	1160	7,0562	13,72
$\begin{array}{c} R \\ \\ \boxed{(SiO)_n} \end{array}$			
n=4 ; R=C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ OC ₃ H ₆	1856	7,5262	13,02
n=4 ; R=C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ OC ₃ H ₆	2256	7,7213	12,62
n=5 ; R=C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ OC ₃ H ₆	2820	7,9445	12,38

TABLEAU 3

Masse moléculaire moyenne des étalons de polystyrène en G.P.C.

\bar{M}_n	Log \bar{M}_n	Ve(ml)
210	5,35	16,3
314	5,75	15,82
418	6,035	15,42
1240	7,123	14,22
3100	8,04	12,82
12500	9,43	11,30
17000	9,74	11,15

Nous avons également envisagé l'utilisation d'étalons commerciau de polystyrène pour les comparer aux étalons précédents (tableau 3).

A partir de ces éléments, et dans la zone entre 12 et 16ml qui nous intéresse, on peut tracer deux courbes qui sont sensiblement des droites d'équation (Figure 5) :

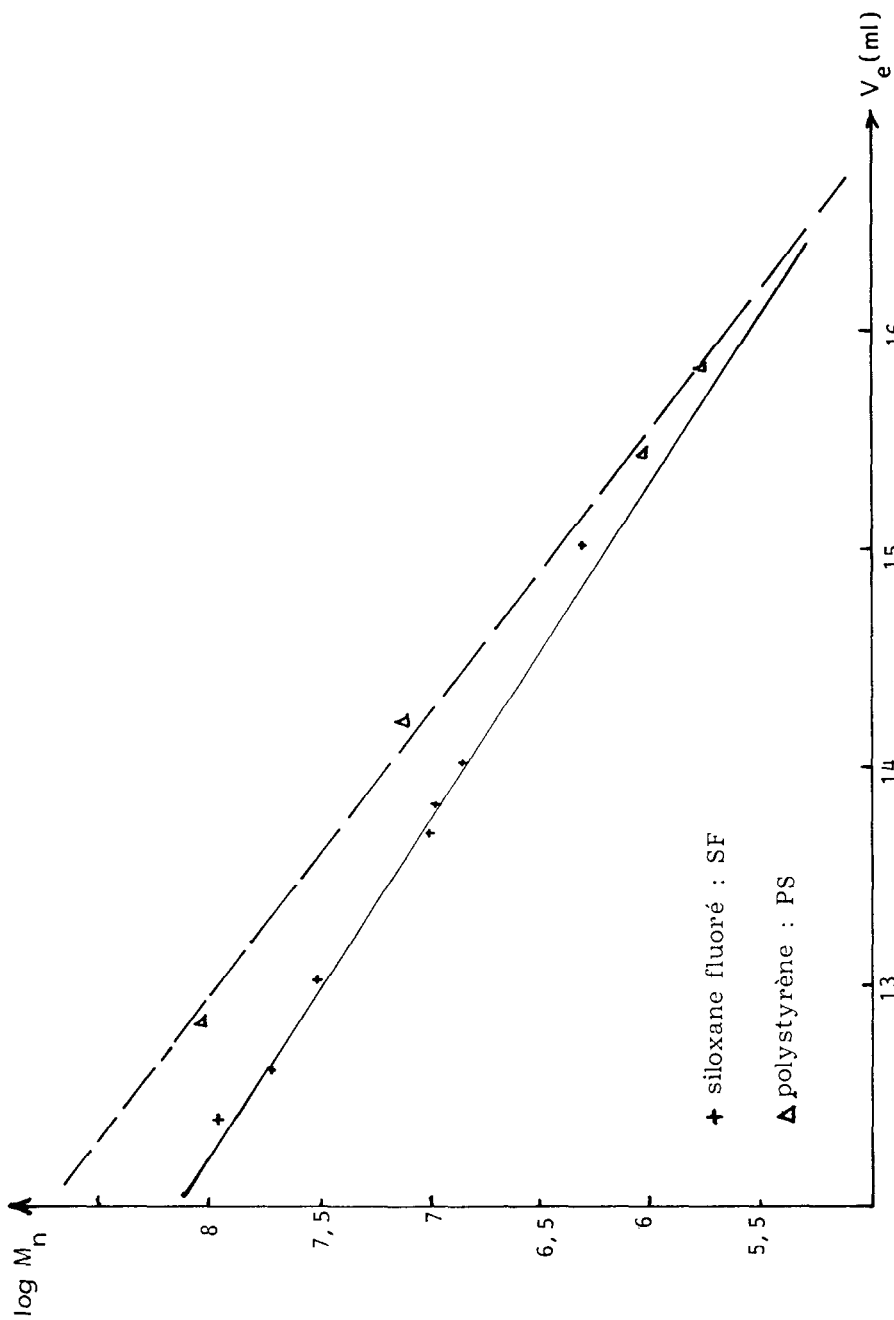


Fig. 5. Courbes d'étalonnage en G.P.C. (étalon polystyrène et étalon fluorosilicone).

$$\log \bar{M}_n = -0,65 \text{ Ve} + 15,95 \text{ (siloxane fluoré : SF)}$$

$$\log \bar{M}_n = -0,773 \text{ Ve} + 18,03 \text{ (polystyrène : PS)}$$

A partir de ces équations et des chromatogrammes des polymères, nous avons calculé les masses moléculaires \bar{M}_n et \bar{M}_p en fonction des deux types d'étalons (Tableau 4).

TABLEAU 4

Résultats G.P.C. par rapport à nos étalons (SF) et par rapport au polystyrène (PS)

Essai	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_n (SF) expérim.	\bar{M}_p	I	\bar{M}_n (PS)	Ve au sommet
A ₁	3050	2760	3530	1,27	3650	12,22
B ₁	3100	3660	4240	1,16	4950	11,82
A ₂	4360	2645	3090	1,17	4250	12,21
B ₂	4410	3260	3980	1,22	4950	11,82
A ₃	5800	3770	4530	1,20	6700	11,42
B ₃	5850	3310	4310	1,30	5345	11,82

L'analyse des résultats G.P.C. montre que les deux premières séries de produits sont voisines ; par contre, on augmente les masses moléculaires dans le sens choisi dans la troisième série. Comme le prévoyait la courbe d'étalonnage, les valeurs subissent une translation vers les fortes masses moléculaires quand on passe de l'étalonnage FS à celui de polystyrène. Cela montre bien que les étalons de polystyrène ne conviennent pas pour les FS, même s'ils conviennent pour les PDMS. Il faut souligner que dans ce cas précis il ne subsiste aucune ambiguïté puisque le dernier étalon présente une masse moléculaire de 2800 ce qui est très voisin des moyennes des polymères eux-mêmes.

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 $+ 2,5\text{cm}^{-1}$. 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 250MHz en utilisant le TMS comme référence.

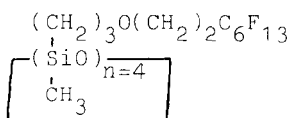
Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. L'allure du signal est notée s : singulet ; d : doublet ; t : triplet et m : multiplet.

Les spectres RMN du ^{13}C et du ^{29}Si ont été obtenus sur un appareil Bruker SW 80MHz, le solvant étant le chloroforme deutéré. Pour la RMN du ^{29}Si , le tétraméthylsilane est utilisé comme référence.

Les masses moléculaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) à l'aide d'un chromatographe "Waters Associates Model 5900" muni de trois colonnes microstyrigel dont les perméabilités limites sont respectivement 1000A, 500A et 100A. Le détecteur est un réfractomètre différentiel R 401 de chez Waters Associates. L'éluant utilisé est le tétrahydrofurane.

Les températures de transition vitreuse (Tg) sont déterminées avec un appareil PERKIN ELMER DSC 4, l'élévation de température étant de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Synthèse du composé 6,n



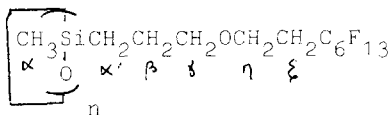
Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant, on introduit successivement 92g du composé 2 (0,177 mole), 400ml d'éther et 400ml d'eau ; le mélange réactionnel est porté à reflux de l'éther avec une agitation magnétique pendant 30mn. On recueille ensuite la phase organique, on sèche sur du sulfate de sodium et on évapore le solvant à pression réduite.

Rdt = 100%

Indice de réfraction à 25°C = 1,3672

IR (KBr) : 2930m, 2870m, 1470f, 1490f, 1435f, 1410f, 1370f, 1350f, 1360m, 1350f, 1310m, 1245f, 1235f, 1205f, 1190f, 1140f, 1130f, 1080f, 1050m, 1020m, 960f, 950f, 900f, 840m, 810f, 770f, 745m, 730m, 705m, 695m, 650m, 630f, 605f, 570f, 530fcm⁻¹.

RMN du ¹H :



H_α(s) à 0,06 ; H_{α'}(m) à 0,52 ; H_β(s élargi) à 1,58 ;
H_γ(s élargi) à 3,38 ; H_η(s élargi) à 3,65 ; H_ξ(t élargi) à 2,38ppm.

RMN du ²⁹Si :

un pic à -22ppm qui forme 34% ; un pic à -19,74ppm qui forme 65% ;

GPC :

75% du D₄F : Ve = 13,02 ; 25% du linéaire : Ve = 11,82 ; pour le produit initial CH₃SiCl₂R_F : Ve = 15,32.

Préparation du catalyseur de polycondensation

Nous avons effectué la préparation du sel d'amine en mélangeant 14,4g d'acide éthyl 2 hexanoïque (0,1 mole) avec 5,6g de tétraméthylguanidine (0,05 mole). La formation du sel s'effectue avec un dégagement de chaleur.

Polycondensation

Dans un ballon de 50ml muni d'un réfrigérant, on introduit :

- 1g du disilanol (4,386.10⁻³ mole)
- 1,3g du dichlorométhylsilane fluoré (2,506.10⁻³)
- 0,62g du diméthylchlorosilane fluoré (1,25.10⁻³ mole)
- 0,145 du dichlorométhylsilane (1,25.10⁻³ mole)
- 10ml du benzène anhydre
- 0,5g du sel d'amine (catalyseur)

On porte le mélange réactionnel à 80°C pendant 18h, après refroidissement on élimine un précipité blanc formé au cours de la réaction par filtration, on évapore le solvant et les produits qui n'ont pas réagi sous vide et à 120°C.

RMN du ^1H (CDCl_3 , 250MHz) soit :

h_1 : la hauteur de l'intégration des H du groupement phényle (7,6ppm)

h_2 : la hauteur de l'intégration des H (SiH) ou les H du (SiCHCH_2)
(respectivement à 4,75ppm et à 6,0ppm)

h_3 : la hauteur de l'intégration des H du CH_2OCH_2 du groupement fluoré
en bout ou dans la chaîne.

h_4 : la hauteur de l'intégration des H en β du Si (1,6ppm)

h_5 : la hauteur de l'intégration des H en α du Si (0,6ppm)

h_6 : la hauteur de l'intégration des H liés à $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{Si} \text{---} \text{Ph} \text{---} \text{Si} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (0,35ppm)

h_7 : la hauteur de l'intégration des H liés à $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OSi} \end{array}$ (0,15ppm)

Sur le spectre du produit A_2 par exemple, nous avons calculé la cohérence entre la structure théorique et celle obtenue par le calcul suivant (tableau 5).

TABLEAU 5

Etude RMN du ^1H des polysiloxanes fluorés

	hauteur expérimentale	Nb des H théoriques	N/h
h_1	53	28	0,52
h_2	3,5	2	0,57
h_3	44	24	0,51
h_4	28	12	0,43
h_5	26	12	0,46
h_6	166	84	0,50
h_7	56	24	0,43

RMN du ^{13}C (CDCl_3 , 80MHz)

Elle nous permet d'attribuer tous les signaux aux différents carbones de la chaîne. Pour le produit A_2 , nous avons :

- deux singulets à 140,9 et 132,6ppm pour les C aromatiques,
- un singulet à 73,8ppm pour le C en α du Si,

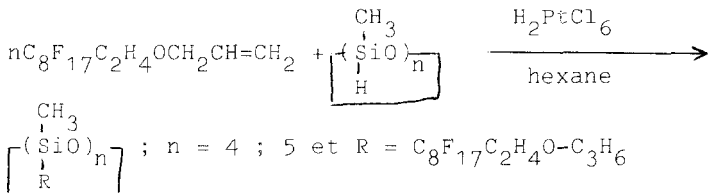
- deux triplets à 62,44 et à 31,7ppm pour les deux carbones en α et β du groupement $-\text{CF}_2-$.
- à 23,2 et à 13,6ppm nous avons les différents C en α et β du Si au coeur et au bout de la chaîne.
- à 0,87ppm les C des CH_3 liés aux différents Si

RMN du ^{29}Si (CDCl_3 , 80MHz) (décrit dans le texte)

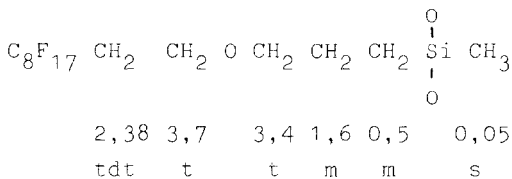
Préparation des étalons siloxanes fluorés

L'hydrolyse des chlorosilanes fluorés nous permet d'obtenir les étalons de masse 550, 942 et 1856 [21] et par condensation entre les monochlorosilanes fluorés et les α,ω -dihydroxysiloxanes on aura les étalons de masse 1090 et 1160 [24].

Pour obtenir les étalons de masse 2256 et 2820, nous avons réalisé la réaction d'hydrosilylation entre une oléfine fluorée préparée par réaction de transfert de phase et tétraméthylcyclotétrasiloxane noté D_4H ou l'octaméthylcyclooctasiloxane D_5H . Suivant la réaction :



L'analyse de ces deux produits a été réalisée en RMN du ^1H (250MHz, CDCl_3) ; les deux spectres sont identiques :



$$\text{J} = 18\text{Hz} \quad \text{J} = 7\text{Hz} \quad \text{J} = 6,6\text{Hz}$$

$$\text{J} = 6,5\text{Hz}$$

CONCLUSION

Nous présentons ici l'aboutissement d'une recherche de synthèse sur les silicones fluorés. En effet, après avoir préparé les silanes, nous avons obtenu des disiloxanes ou multisiloxanes cycliques ou linéaires d'extrémités fixées qui constituent des étalons pour la mesure des masses moléculaires des polysiloxanes fluorés. Ces polymères sont préparés et analysés par copolymérisation de silanes fluorés et de silanes réactifs (SiH ou Si vinyl) avec un disilanol $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ en présence d'un catalyseur. L'originalité de cette méthode est due au fait que nous préparons des séries d'oligomères de masses molaires comprises entre 3000 et 5000, dont les uns contiennent des groupements SiH, les autres des groupements $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$. Ceci permet d'obtenir des silicones fluorés de faibles viscosités et facilement réticulables par l'addition de catalyseur au platine : nous pouvons donc accéder à des fluorosilicones dits "pomposables".

Dans chaque cas, nous avons vérifié et analysé les structures des deux types d'oligomères par RMN du ^1H et du ^{29}Si et nous avons vérifié la réticulation de ces oligomères sans pour autant optimiser les propriétés mécaniques des élastomères.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Progress in Organic Coatings*, 13, (1985), 297.
- 2 D. J. Cornelius et C. M. Monroe, *Polymer Engineering and Science* (Mid June), 25(8), (1985), 467.
- 3 M. O. Riley, Y. K. Kim et O. R. Pierce, *J. Fluorine Chem.*, 10, (1975), 85.
- 4 G. Von Au, K. Braunsperger (Wacker Chemie), Ger Offen, DE, 3 414 358 (1985) *Chem. Abstr.* 104, 150056c.
- 5 Chi Long Lee, *Fr. Pat.* 6 943 553 (1969) (Dow Corning).
- 6 J. E. McGrath, P. M. Sormani, C. S. Elsbernd et S. Kilic, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 6, (1986), 67.
- 7 W. Noll, *Chem and Technol of Silicones*. Academic Press., (1966) p. 219-226.
- 8 H. J. Clayton, G. Roedel et T. A. Kulpa (General Electric), *Brevet Fr.* 2 458 566 (80 125 27).
- 9 G. Preiner, J. Mueller, W. Kaiser et L. Knauss (Wacker Chemie), *Ger. Offen*, DE 3 126 343 *Chem. Abstr.*, 98, 108 321t.

- 10 P.Huber (Wacker Chemie),Ger.Offen.DE 3 021 043 Chem.Abstr.96, 36226z.
- 11 R.Kaufmann,K.Braunsperger,K.H.Wegehaupt et G.Von Au (Wacker Chemie),Ger.Offen. DE 3 248 546 Chem.Abstr.101,172 333f
- 12 T.H.Baunan,C.L.Lee (Dow Corning),U.S. Pat. 4 548 958 Chem. Abstr.104,7290u.
- 13 T.F.Lim et A.P.Wright (Dow Corning),U.S. Pat. 4 549 003 Chem.Abstr.,104,69747g.
- 14 M.Letoffe (Rhone Poulenc),Eur.Pat.Appl.E.P. 147 323 Chem.Abstr.104,6999v.
- 15 G.Soula,J.J.Lebrun (Rhone Poulenc) Fr.Pat.2 571 731 Chem.Abstr.105,153 695s.
- 16 C.L.Lee,T.Myron (Dow Corning) Eur.Pat.Appl.E.P. 69 451 Chem.Abstr.98,108 453n.
- 17 R.P.Sweet (Dow Corning) U.S. Pat. 4 585 830 du 29/04/86. Chem. Abstr. 105,99002y.
- 18 Toray Silicone.Japan Kokai Tokyo Koho, Jap. Pat. 59 133 252 Chem.Abstr.101,231783c.
- 19 Kondo Kiyohiro,Mihama Takeshi,Hara Yasuafi hasabe Nobuyuki (Shin Etsu) Japan Kokai Tokyo Koho, Jap. Pat. 61 238 851 Chem. Abstr.106,197 383p.
- 20 L.N.Lewis (General Electric) U.S. Pat. 4 645 815 Chem. Abstr.106,197437j.
- 21 B.Boutevin,Y.Piétrasanta et B.Youssef,J. Fluorine Chem., 31,(1),(1986),57.
- 22 B.Boutevin,Y.Piétrasanta et L.Sarraf,J. Fluorine Chem., 31,(1986),425.
- 23 B.Boutevin,E.Fleury,Y.Piétrasanta et L.Sarraf,J. Fluorine Chem., 31,(1986),437.
- 24 B.Boutevin,Y.Piétrasanta et B.Youssef,J. Fluorine Chem., 39,(1988),61.
- 25 H.Jacobson et W.H.Stockmayer,J.Phys.Chem.,18,(1950),1600.
- 26 Dow Corning Corp.Brevet Fr. 1 263 448 (1961).