

Synthèse de nouveaux silanes *F*-alkyles dérivés de tensioactifs non-ioniques *F*-alkyles

J. Bommelaer, F. Szönyi et A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex (France)

(Reçu le 18 mai 1991; accepté le 7 août 1991)

Résumé

Dans le domaine des silicones fluorés, on observe une additivité des propriétés dues à la liaison SiOSiO, et à la présence de chaînes perfluorées. Dans ce travail nous rapportons la synthèse de nouveaux silanes issus d'une série de tensioactifs non-ioniques *F*-alkylés monodisperses permettant de faire varier leur degré de réticulation et leur BHL (balance hydrophile lipophile).

Abstract

Additivity of the properties due to the SiOSiO bonding and to the perfluorinated chain is observed in the field of the fluorinated silicones. In this work we report the synthesis of new silanes derived from a series of non-ionic *F*-alkylated monodisperse surfactants allowing modulation of their degree of crosslinking and their HLB (hydrophilic lipophilic balance).

Introduction

Les silicones conduisent à une très grande diversité d'applications qui résulte simultanément de la richesse des réactions chimiques des silanes précurseurs et des possibilités offertes par la formulation de ces macromolécules avec de nombreux constituants solides ou liquides.

Les propriétés générales de cette grande classe de composés sont leur inertie chimique et leur stabilité thermique. Outre ces propriétés schématiquement dues à la liaison SiOSiO, ils montrent entre autre un certain caractère amphipatique, ce qui leur permet notamment d'abaisser la tension superficielle critique des solides, mais aussi de stabiliser des émulsions aqueuses d'huiles siliconées ou de mélanges d'huiles siliconées et d'huiles naturelles ($\gamma_s = 20\text{--}30 \text{ mN m}^{-1}$) [1]. Ils montrent cependant une faible résistance aux solvants. Lorsqu'on modifie un silicone par introduction d'un motif ou d'une chaîne perfluoroalkylée, les propriétés d'inertie chimique et thermique, ainsi que celles liées aux propriétés amphipatiques sont renforcées. De même, la résistance aux solvants est considérablement accrue [2]. On observe donc une additivité des propriétés dues à la liaison SiOSiO et à la présence de chaînes perfluorées.

Ce phénomène d'additivité nous a conduit à synthétiser de nouveaux silanes précurseurs de silicones [3, 4] utilisables dans le traitement des surfaces polymériques et des milieux dispersés.

En effet, dans un travail précédent, nous avons rapporté la synthèse des molécules *F*-alkylées biséquencées possédant des propriétés tensioactives et répondant à la formule suivante [5, 6]: $R_F C_2 H_4 S [(C_2 H_4 O)_m C_2 H_4 S]_p - (C_2 H_4 O)_n H$, avec $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$. m et $n =$ nombre entier, et $p = 0$ ou 1.

Ces tensioactifs nous avaient permis d'obtenir des microémulsions ou des gels de fluorocarbures dans l'eau et d'améliorer la résistance à l'abrasion de plaques de polycarbonate lorsqu'ils étaient utilisés comme additif dans un vernis thermodurcissable [5, 7].

Dans ce travail nous avons tenté de synthétiser des molécules à caractère amphiphile combinant les propriétés dues aux chaînes perfluorées et à la liaison SiOSiO, comprenant: (i) une chaîne perfluoroalkylée, et (ii) un motif silylé susceptible d'être réticulé directement à la surface d'un polymère sous forme de monocouche lui conférant une meilleure résistance aux agressions (solvants, abrasion, etc.) ou encore d'être polymérisé avec des polysiloxanes modifiés (tensioactifs siliconés).

Partie expérimentale

Préparation des composés 1 à 6; $R_F C_2 H_4 S (C_2 H_4 O)_n CH_2 CH = CH_2$

Dans un ballon rodé muni d'une agitation magnétique, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 0,01 mol d'alcool perfluoroalkyléthylthiopolyoxyéthylénique, 0,035 mol de chlorure d'allyle et 8×10^{-4} mol d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.

On additionne alors lentement par l'ampoule à brome une solution de 1,12 g de soude caustique dans 1 ml d'eau.

Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange à 50 °C pendant 6 h sous agitation vigoureuse.

Le mélange réactionnel est neutralisé avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N, puis extrait à l'éther éthylique.

On lave la phase étherée à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium; après filtration, on élimine le solvant et on distille sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 5. RMN 1H (CCl_4/TMS) δ (ppm): 2–3, m, 6H, $R_F CH_2 CH_2 S CH_2$; 3,3–3,8, m, 6H, $CH_2 OCH_2 CH_2 O$; 3,9, d, 2H, $OCH_2 CH = CH_2$; 4,9–5,3, m, 2H, $-CH = CH_2$; 5,5–6,1, m, 1H, $-CH = CH_2$. RMN ^{19}F ($CCl_4/CFCl_3$) δ (ppm): -81,4, 3F, CF_3 ; -126,6, 2F, $CF_{2\omega}$; -123,8, 4F, $(CF_2)_{2\gamma}$; -122,8, 2F, $CF_{2\beta}$; -114,8, 2F, $CF_{2\alpha}$. Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 41, $CH_2 CH = CH_2^{+}$; 57, $OCH_2 - CH = CH_2^{+}$; 69, CF_3^{+} ; 101, $OC_2 H_4 OCH_2 CH = CH_2^{+}$; 119, $C_2 F_5^{+}$; 161, $S(C_2 H_4 O)_2 CH_2 CH = CH_2^{+}$; 451, $C_6 F_{13} C_2 H_4 S C_2 H_4 OC_2 H_4^{+}$; 508, M^{+} . Microanalyse: Calc., C, 35,45% H, 3,35% S, 6,31% F, 48,60%. Tr., C, 36,05% H, 3,29% S, 6,35% F, 48,87%.

Préparation des composés 7 à 14: $R_F C_2 H_4 S(C_2 H_4 O)_n C_3 H_6 Si(Me)_m X_{3-m}$

Dans un ballon rodé muni d'une agitation magnétique, équipée d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place une solution 0,01 mol d'oléfine dans 5 ml d'hexane.

On ajoute ensuite 5 μ l d'une solution de 0,2 g d'acide hexachloroplatinique dans 0,2 ml d'isopropanol.

Dans l'ampoule à brome on place 0,011 mol d'hydrure de silane.

On ajoute quelques gouttes de silane afin d'initialiser la réaction, puis on porte la température à 70 °C.

On additionne alors goutte à goutte le silane restant puis on laisse la réaction sous agitation à 70 °C pendant 6 h.

On distille alors l'hexane et le silane en excès à pression atmosphérique, puis on distille le silane obtenu sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit **10**. RMN 1H ($CDCl_3/TMS$) δ (ppm): 0,32, s, 6H, $-Si(CH_3)_2$; 0,5–1, m, 2H, CH_2Si ; 1,4–1,9, m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2Si$; 2–2,9, m, 6H, $R_FCH_2CH_2SCH_2$; 3,2–3,7, m, 4H, CH_2OCH_2 . RMN ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$) δ (ppm): $-81,5$, 3F, CF_3 ; $-126,7$, 2F, $CF_{2\omega}$; $-123,8$, 4F, $(CF_2)_{2\gamma}$; $-122,8$, 2F, $CF_{2\beta}$; $-114,9$, 2F, $CF_{2\alpha}$. RMN ^{13}C (pur TMS) δ (ppm): 1,49, s, 2C, $Si(CH_3)_2$; 15,98, s, 1C, CH_2Si ; 24,11, s, 2C, CH_2SCH_2 ; 33,20, t, 1C, R_FCH_2 ; 32,56, s, 1C, $OCH_2CH_2CH_2Si$; 73,76, s, et 72,20, s, 2C, CH_2OCH_2 . Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 69, CF_3^+ ; 93, $SiMe_2Cl^+$; 135, $(CH_2)_3SiMe_2Cl^+$; 465, $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4O(CH_2)_3^+$; 523, $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4O(CH_2)_3SiMe_2^+$. Microanalyse: Calc., C, 32,24; H, 3,61; F, 44,19%. Tr., C, 31,95; H, 3,32; F, 44,41%.

Résultats et discussion

Il existe de nombreux procédés pour préparer des monomères siliciés [2], cependant la méthode la plus largement utilisée est l'hydrosilylation des oléfines [8–14]:

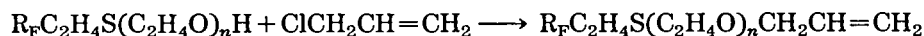


La réaction est catalysée par des promoteurs de radicaux ou plus généralement par des complexes métalliques ($Co(CO)_8$, H_2PtCl_6 , $Rh(PR_3)_4$, etc.).

Cette méthode présente l'avantage de conduire à des produits purs et de structure bien définie.

Nous avons donc mis en oeuvre la voie de synthèse suivante:

Préparation d'un composé éthylénique:



Hydrosilylation de la liaison éthylénique:

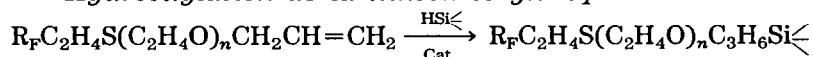


TABLEAU 1

Les caractéristiques physiques et les rendements des intermédiaires obtenus

No.	$R_F C_2 H_4 S(C_2 H_4 O)_n CH_2 CH = CH_2$		Eb (°C/mmHg)	Rdt. (%)
1	$R_F = C_4 F_9$	$n = 1$	65/0,5	85
2	$C_4 F_9$	2	87/0,5	84
3	$C_4 F_9$	3	123/0,3	77
4	$C_6 F_{13}$	1	86/0,5	83
5	$C_6 F_{13}$	2	108/0,4	80
6	$C_6 F_{13}$	3	132/0,3	75

TABLEAU 2

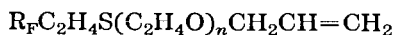
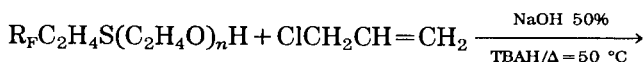
Les caractéristiques physiques et les rendements des différents silanes obtenus

No.	$R_F C_2 H_4 S(C_2 H_4 O)_n C_3 H_6 Si(Me)_m X_{3-m}$					Eb (°C/mmHg)	Rdt. (%)
7	$R_F = C_4 F_9$	$n = 1$	$m = 2$	$X = Cl$		103/0,5	75
8	$C_4 F_9$	1	1	Cl		105/0,5	73
9	$C_4 F_9$	1	0	OEt		120/0,5	73
10	$C_6 F_{13}$	1	2	Cl		129/0,4	72
11	$C_6 F_{13}$	1	1	Cl		132/0,5	70
12	$C_6 F_{13}$	1	0	OEt		158/0,3	70
13	$C_6 F_{13}$	2	2	Cl		148/0,3	72
14	$C_6 F_{13}$	2	1	Cl		169/0,1	70

Synthèse des 3-(2-F-alkyléthylthiopolyoxyéthylène oxy)-1,2-propènes

Nous avons choisi les alcools perfluoroalkyléthylthiopolyoxyéthyléniques appartenant à la série de molécules *F*-alkylées biséquencées citées précédemment en raison de leur caractère amphiphile.

Nous avons mis à réagir ces alcools avec le chlorure d'allyle en présence d'une solution aqueuse de soude à 50% et d'un catalyseur de transfert de phase selon une méthode récemment mise au point [15].

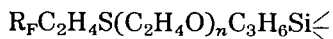
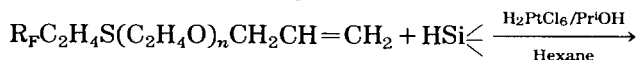


La réaction s'effectue en 6 h à 50 °C et conduit aux éthers allyliques sans produits secondaires, avec de bons rendements. Ceux-ci ainsi que les caractéristiques physiques des intermédiaires obtenus sont reportés dans le Tableau 1.

Synthèse des silanes 3-(2-F-alkyléthylthiopolyéthylène oxy)propyliques

Nous avons utilisé l'acide hexachloroplatinique comme catalyseur dans la réaction d'hydrosilylation, car celui-ci conduit à des concentrations ex-

trêmement faibles (jusqu'à 10^{-6} mol de H_2PtCl_6 par mol d'oléfine) à un seul produit d'addition [16]:



Après une courte période d'induction, il se produit une réaction exothermique et rapide. Pour cette raison, il est nécessaire de contrôler le dégagement de chaleur en début d'addition avant de porter à 70 °C pour achever la réaction.

Les différents silanes obtenus ainsi que les rendements et les caractéristiques physiques correspondants sont consignés dans le Tableau 2.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à la société ATOCHEM pour son aide matérielle.

References

- 1 B. J. Kollmeier, *Chemicals*, 3 (1968) 26.
- 2 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Prog. Org. Coat.*, 13 (1985) 297.
- 3 J. Bommelaer, F. Szönyi et A. Cambon, *MC88 1973* (1988).
- 4 J. Bommelaer, F. Szönyi et A. Cambon, *MC88 1974* (1988).
- 5 J. P. Lampin, A. Cambon, F. Szönyi, J. J. Delpuech, G. Serratrice, G. Thiollet et L. Lafosse, (IRCHA), *Fr. Pat. 8 408 376* (1984).
- 6 F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 36 (1987) 195.
- 7 A. Cambon, J. J. Delpuech, L. Matos, G. Serratrice et F. Szönyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1986) 965.
- 8 J. L. Speier et D. E. Hook (Dow Corning Corp.), *US Pat. 2 762 823* (1956).
- 9 J. L. Speier et D. E. Hook (Dow Corning Corp.), *US Pat. 2 823 218* (1958).
- 10 J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 407.
- 11 C. W. Lentz (Dow Corning), *Fr. Pat. 1 470 823* (1967).
- 12 E. D. Brown (Dow Corning), *Fr. Pat. 1 499 082* (1967).
- 13 E. R. Ewans (General Electric Co.), *Fr. Pat. 8 164 276* (1981).
- 14 A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, K. Leedham et R. J. Marklow, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4472.
- 15 S. Boileau, B. Boutevin et Y. Pietrasanta (Atochem.), *Fr. Demande 8 409 662* (1984).
- 16 A. Hosomi, S. Iijima et H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 2 (1981) 243.