

Etude de la télomérisation et de la cotélomérisation du fluorure de vinylidène (VF₂). Part I. Cotélomérisation du VF₂ avec l'acétate de vinyle et le 2-hydroxyéthylmercaptan

Bernard Boutevin*, Yves Furet, Yves Hervaud et Gérard Rigal

URA D11930 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Laboratoire de Chimie Appliquée, 8 rue Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cedex 1 (France)

(Reçu le 15 avril 1993; accepté le 8 novembre 1993)

Abstract

The radical telomerization of vinylidene fluoride (VF₂) and of vinyl acetate (VAc) with 2-hydroxyethylmercaptan, and the radical cotelomerization of both monomers with the same thiol have been investigated. In each case, the chemical structures and the chain lengths have been determined by various methods in order to understand the reactivity and the direction of addition of both monomers. This study indicates a greater reactivity for VAc relative to VF₂ since a twofold excess of VAc may be introduced into the cotelomers for an equimolar initial feed concentration of the monomers. Of the telomers produced, it was noted that the diadduct is HOCH₂CH₂SCH₂CF₂CH₂CH₂OCOCH₃, indicating that the thiyl radical reacts preferentially with VF₂. This study is a preliminary to obtaining curable VF₂ oligomers.

Résumé

Ce travail concerne les télomérisations radicalaires du fluorure de vinylidène (VF₂) et de l'acétate de vinyle (VAc) avec le 2-hydroxyéthylmercaptan ainsi que la cotélomérisation de ces trois constituants. Dans chaque cas, les structures chimiques et les longueurs de chaîne ont été établies par diverses méthodes pour connaître le comportement de ces réactions. Cette étude permet de montrer que la réactivité du VAc est plus élevée que celle du VF₂ puisque l'on introduit environ deux fois plus de VAc que de VF₂ pour des concentrations initiales en monomères identiques. Cependant, il est à noter que parmi les adduits isolés, le diadduit présente la structure suivante HOCH₂CH₂SCH₂CF₂CH₂CH₂OCOCH₃, ce qui montre que le radical thiyle réagit de préférence sur le VF₂. Ce travail constitue donc une étude préliminaire pour l'obtention d'oligomères réticulables à base de VF₂.

Introduction

Les polymères fluorés présentent des propriétés intéressantes de résistance chimique, thermique et également aux UV [1]. Par ailleurs, ils sont connus pour améliorer les propriétés de surface. Ces qualités s'accompagnent d'un certain nombre de défauts dus à leur cristallinité, à leur faible solubilité, à leur température de fusion élevée et au fait qu'ils sont difficiles à réticuler [2]. Ces défauts sont rédhibitoires lorsqu'on veut utiliser de tels polymères comme revêtements ou dans la réalisation de peintures. Cependant, pour celles-ci, en particulier pour les peintures d'extérieur, il est souvent intéressant de conserver les caractéristiques apportées par le fluor, ce qui amène à réaliser des compromis en rajoutant d'autres monomères. Ceci explique les

nombreuses recherches effectuées dans ce sens et notamment la mise en oeuvre de réactions de copolymérisation entre composés fluorés et composés hydrocarbonés.

Il existe des copolymères parfaitement alternés entre un monomère fluoré – principalement le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) – et des éthers vinyliques [3]. Ceux-ci sont soit fonctionnels (réticulation), soit cycloaliphatiques (solubilité), soit enfin ils apportent les facultés d'adhésion par une fonction carboxylique. Notre recherche consiste à obtenir ce type de polymère à partir de réactifs plus accessibles et en mettant en oeuvre la réaction de télomérisation. Notre choix s'est porté sur la cotélomérisation du fluorure de vinylidène (VF₂) avec l'acétate de vinyle (VAc) et le mercaptoéthanol. En effet, le télomère et le VAc peuvent apporter des fonctions hydroxyles pour la réticulation et l'adhésion; quant au VF₂ il apporte un taux de fluor suffisant

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

et il est déjà très largement utilisé pour la réalisation de peintures, notamment en poudre. De plus, le fait de préparer des cotélobères permet de limiter la masse moléculaire, ce qui contribue à améliorer l'ensemble des propriétés requises de ces produits pour la réalisation de revêtements.

Partie expérimentale

Les spectres RMN du proton et du fluor ont été enregistrés sur des spectrographes Bruker CW 60 et Bruker SF 250 (références internes respectives TMS et CFCl_3). La RMN du carbone-13 a été réalisée sur un spectrographe Bruker WP 80 (référence interne TMS). Les constantes de couplage sont données en hertz (Hz), les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en 10^{-6} (ppm) et sont comptés positivement à champ magnétique croissant dans le cas du ^{19}F et à champ décroissant dans le cas du ^1H et du ^{13}C .

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Deisi F 30, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un programmeur de température. Les colonnes utilisées sont du type OV1 (3% de graisse silicone sur Chromosorb G) de longueur 1 m et de diamètre 1/8 in. La pression du gaz vecteur (azote) est de 0,6 bar. Les chromatographies par perméation de gel (GPC) sont réalisées à l'aide d'un appareil Waters modèle 590 équipé de trois colonnes phénogel (10^3 Å, 500 Å et 100 Å) et d'un détecteur réfractométrique différentiel. Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane (débit $1,5 \text{ ml mn}^{-1}$).

Les spectres de masse sont obtenus sur un appareil Hewlett Packard HP 5970 A. Nous donnons pour les principaux pics, les valeurs de m/e et entre parenthèses leur abondance relative par rapport au pic de base. Les spectres IR ont été pris avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 398. La position des bandes est donnée en cm^{-1} . Les lettres f, m, F et FF signifient respectivement: intensité faible, moyenne, forte et très forte.

Les réactions de télomérisation et de cotélomérisation du VF_2 ont été effectuées dans un réacteur haute pression Hofer de 1 l, en inox chemisé intérieurement de tantale. L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur magnétique, le chauffage par un four et la régulation de température par un programmeur relié à un thermocouple. Le gaz est introduit sous pression. La masse de ce gaz mis en réaction est connue par double pesée. Le réacteur comprend aussi un circuit de prélèvement d'échantillons, un manomètre et une vanne de sécurité avec un disque d'éclatement.

Les réactions de télomérisation des monomères hydrolysables ont été effectuées dans des tubes de Carius en Pyrex (épaisseur, 2 mm; longueur, 260 mm; diamètre extérieur, 23 mm). Après introduction des réactifs et

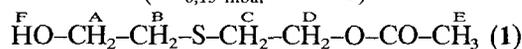
refroidissement dans un mélange azote liquide/acétone, les tubes sont scellés et placés dans les cavités d'un bloc en aluminium qui est introduit dans un four Prolabo agité par balancement et muni d'un système de régulation de température. Après réaction, les tubes sont ouverts après avoir été refroidis tout d'abord à l'air puis dans l'azote liquide.

Les réactions durent 16 h à 110°C pour les catalyses redox, 4 h à 80°C pour l'amorçage par AIBN et Bz_2O_2 et 4 h à 130°C pour l'amorçage par Bu_2O_2 .

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS, division de Montpellier à l'ENSCM.

Télomérisation de l'acétate de vinyle

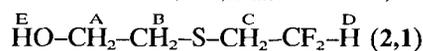
Dans un tube de Carius, nous introduisons 8,67 g d'acétate de vinyle (0,101 mol), 7,84 g de 2-hydroxyéthylmercaptan (0,100 mol), 0,17 g d'AIBN ($1,04 \times 10^{-3}$ mol) et 21,9 g d'acétonitrile. Par distillation sous vide, on isole 12,68 g ($7,73 \times 10^{-2}$ mol) de produit de mono-addition **1** ($E_{b,0,15 \text{ mbar}} = 75^\circ\text{C}$).



RMN ^1H δ : 1 triplet (2H_D) à 4,06 ($^3J_{\text{HDHC}} = 6,8$ Hz); 1 triplet (2H_A) à 3,59 ($^3J_{\text{HAHB}} = 6,3$ Hz); 1 singulet (1H_F) mobile; 1 triplet (2H_C) à 2,62 ($^3J_{\text{HCHE}} = 6,8$ Hz); 1 triplet (2H_B) à 2,59 ($^3J_{\text{HBHA}} = 6,3$ Hz); et 1 singulet (3H_E) à 1,92 ppm. Spectre de masse m/z (%): 43 (100) CH_3CO^+ ; 45 (31) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$; 47 (10); 60 (39) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+$; 61 (41); 73 (14) $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3^+$; 104 (21) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2^+ - \text{H}$. Analyses élémentaires: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$: Calculé: C, 43,87; H, 7,37%. Trouvé: C, 42,88; H, 7,59%.

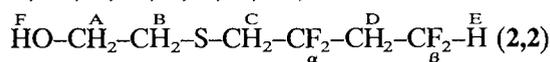
Télomérisation du fluorure de vinylidène par amorçage radicalaire (Bz_2O_2)

On met dans le réacteur 51,15 g de 2-hydroxyéthylmercaptan (0,655 mol), 7,48 g de peroxyde de benzoyle ($3,09 \times 10^{-2}$ mol) et 542 g d'acétonitrile. Après fermeture du réacteur, on introduit en continu (pression totale constante égale à 20 bars) pendant 4 h, 710 g de fluorure de vinylidène (11,09 mol). Le mélange réactionnel après réaction, est distillé sous vide. On récupère 60,92 g (0,429 mol) de télomère **2,1** ($E_{b,26,7 \text{ mbar}} = 102^\circ\text{C}$) et 7,28 g ($3,53 \times 10^{-2}$ mol) de télomère **2,2** ($E_{b,0,20 \text{ mbar}} = 55^\circ\text{C}$).



RMN ^{19}F δ : 1 doublet à -113 ($^2J_{\text{FH}} = 56,5$ Hz), détriplé ($^3J_{\text{FH}} = 15,8$ Hz) ppm. RMN ^1H δ : 1 triplet (1H_D) à 5,51 ($^2J_{\text{FHD}} = 56,6$ Hz), détriplé ($^3J_{\text{HDHC}} = 4,5$ Hz); 1 triplet (2H_A) à 3,40 ($^3J_{\text{HAHB}} = 6,1$ Hz); 1 singulet (1H_E) mobile; 1 triplet (2H_C) à 2,41 ($^3J_{\text{HCF}} = 15,7$ Hz), dédouble ($^3J_{\text{HCHE}} = 4,5$ Hz); et 1 triplet (2H_B) à 2,37 ($^3J_{\text{HBHA}} = 6,5$ Hz) ppm. Spectre de masse m/z (%): 43 (19); 44 (34);

45 (100); 46 (40); 47 (55); 59 (18); 61 (46); 111 (66); 112 (14); 122 (36); 142 (15). Analyses élémentaires: C₄H₈F₂SO: Calculé: C, 33,79; H, 5,67; F, 26,73%. Trouvé: C, 32,54; H, 5,40; F, 26,86%.



RMN ¹⁹F δ: 1 quintuplet (2F_α) à -93,5 (³J_{F_αH_C} = ³J_{F_αH_D} = 15,3 Hz), détriplé (⁴J_{F_αF_β} = 5,7 Hz); 1 doublet (2F_β) à -113,5 (²J_{F_βH_E} = 54,6 Hz), détriplé (³J_{F_βH_D} = 15,8 Hz), détriplé (⁴J_{F_βF_α} = 5,7 Hz) ppm. RMN ¹H δ: 1 triplet (1H_E) à 5,71 (²J_{H_EF_β} = 53,0 Hz), détriplé (³J_{H_EH_D} = 4,6 Hz); 1 triplet (2H_A) à 3,42 (³J_{H_AH_B} = 6,1 Hz); 1 singulet (1H_F) mobile; 1 triplet (2H_C) à 2,57 (³J_{H_CF_α} = 14,9 Hz); 1 triplet (2H_B) à 2,42 (³J_{H_BH_A} = 6,1 Hz); 1 quintuplet (2H_D) à 2,25 (³J_{H_DF_α} = ³J_{H_DF_β} = 15,7 Hz), dédoublé (³J_{H_DH_E} = 4,6 Hz) ppm. Spectre de masse m/z (%): 115 (26); 121 (17); 123 (19); 129 (22); 135 (21); 142 (12); 155 (29); 175 (90); 176 (12); 186 (100); 206 (21). Analyses élémentaires: C₆H₁₀F₄OS: Calculé: C, 34,95; H, 4,89; F, 36,85%. Trouvé: C, 35,17; H, 5,16; F, 35,82%.

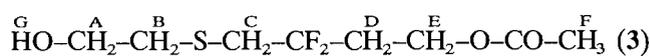
Dosage des fonctions hydroxyles par acétylation

On introduit environ 2 g d'échantillon à doser dans un ballon de 100 ml avec 10 ml de réactif. Ce réactif acétylant est constitué de 1 vol. d'anhydride acétique et 3 vol. de pyridine. Il doit être préparé le jour du dosage (l'anhydride acétique s'hydrolysant à l'air). Le bouchon de verre du ballon est graissé avec de la pyridine. Le ballon est ensuite chauffé (80–100 °C) pendant 45 min. Puis on ajoute 10 ml d'eau distillée dans le ballon et on agite efficacement de façon à ce que toute l'eau rentre en contact avec le mélange réactionnel. Après 2 min, le ballon est ensuite refroidi et on y ajoute 10 ml de n-butanol et quelques gouttes d'indicateur (1 vol. de rouge de crésol 0,1% aqueux et 3 vol. de bleu de thymol 0,1%, neutralisés par NaOH). Le mélange réactionnel est alors titré par de la soude de normalité 1 N.

Il est nécessaire de procéder pour chaque dosage à un essai à blanc subissant les mêmes opérations que l'échantillon au même moment.

Cotélomérisation du fluorure de vinylidène

Dans le réacteur, on fait réagir 85 g de fluorure de vinylidène (1,33 mol), 107,58 g d'acétate de vinyle (1,25 mol), 19,59 g de 2-hydroxyéthylmercaptan (2,51 × 10⁻¹ mol), 6,10 g de peroxyde de benzoyle (2,52 × 10⁻² mol) et 415 g d'acétonitrile pendant 4 h. Nous obtenons après évaporation du solvant et distillation du brut 3,61 g de télomère 2,1 (2,54 × 10⁻² mol), 4,16 g de télomère 1 (2,54 × 10⁻² mol) et 10,92 g de cotélomère 3 (4,79 × 10⁻² mol) ainsi que 19,50 g de résidu (Eb_{0,50 mbar} = 115 °C).



RMN ¹H δ: 1 triplet (2H_E) à 4,23 (³J_{H_EH_D} = 6,6 Hz); 1 singulet (1H_G) mobile; 1 triplet (2H_A) à 3,72 (³J_{H_AH_B} = 6,5 Hz); 1 triplet (2H_C) à 3,12 (³J_{H_CF} = 15,3 Hz); 1 triplet (2H_B) à 2,77 (³J_{H_BH_A} = 6,5 Hz); 1 triplet (2H_D) à 2,42 (³J_{H_DF} = 16,3 Hz), détriplé (³J_{H_DH_E} = 6,6 Hz); 1 singulet (3H_I) à 2,01 ppm. RMN ¹⁹F δ: 1 quintuplet à -94,7 (³J_{F_H} = 15,8 Hz) ppm. IR (KBr) (cm⁻¹): 3400 (FF large); 2970 (F); 2940 (m); 1740 (FF); 1375 (F); 1245 (FF); 1120 (m); 1050 (F); 610 (f). Analyses élémentaires: C₈H₁₄F₂O₃S: Calculé: C, 42,09; H, 6,14; F, 16,66%. Trouvé: C, 41,99; H, 6,24; F, 16,02%.

Resultats et discussion

Il faut rappeler que les monomères fluorés ont un comportement particulier et sont en général moins réactifs que les monomères hydrocarbonés acryliques. Cela est dû au fort caractère accepteur des halogènes des monomères fluorés [4] qui ne s'accromodent pas du caractère également accepteur des acryliques précités.

Pour obtenir un copolymère alterné, il est donc indispensable d'associer au monomère fluoré un monomère donneur d'électrons: c'est le cas des éthers vinyliques avec le CTFE car ce couple présente les valeurs de e de signe opposé et de valeurs absolues les plus élevées possibles. Pour ce qui nous concerne, le couple choisi VF₂/VAc a le même profil cependant moins marqué.

Notre étude comprend donc trois parties. Tout d'abord, nous étudions les homotélomérisations de chacun des deux monomères avec le mercaptoéthanol et ensuite, nous réalisons les cotélomérisations.

Télomérisation du VAc avec le 2-hydroxyéthylmercaptan

La télomérisation du VAc avec plusieurs télogènes a été réalisée par divers auteurs, soit par catalyse redox, soit par catalyse radicalaire. Elle conduit principalement à des composés de monoaddition ou à des télomères de degrés de polymérisation relativement bas. Nous ne citons pas de façon exhaustive toutes les réactions mais le Tableau 1 donne les exemples les plus significatifs réalisés sur ce sujet. Comme on peut l'observer, divers télogènes ont été utilisés mais peu d'exemples mettent en oeuvre des télogènes fonctionnels et plus spécialement sur les thiols fonctionnels qui sont connus pour limiter très efficacement la longueur de chaîne du télomère.

Compte tenu de l'efficacité des thiols, nous avons choisi d'utiliser des amorceurs radicalaires. Avec Bz₂O₂

TABLEAU 1. Télomérisation de l'acétate de vinyle par amorçages redox ou radicalaire

Télogènes	Amorceurs	Conditions, R_0^a	Résultats	Réf.
CCl_4	FeCl_3 , benzoïne	$> 0,1$	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ $n = 1$ (majoritaire) à 3	5
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{CH}_3$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 (110 °C)	$\text{H}_3\text{CO}_2\text{CCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClOAc}$ Rdt. = 50%	6
CCl_4	Bz_2O_2	0,6 à 0,2	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ $n = 16$ à 42	7
CCl_4	Bz_2O_2	1 à 0,03	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ $n = 2,6$ à 28,7	8
CCl_4	AIBN	0,25	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ $n = 6,8$	9
$\text{CCl}_3(\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}})_7\text{Cl}$	Bz_2O_2	0,03 à 0,1	$\text{Cl}(\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_7\text{CCl}_2(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n\text{Cl}$ $n = 13$ à 100	10
$\text{HOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Bz_2O_2	0,03 à 0,2	$\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	11
$\text{HOP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Bz_2O_2	0,03 à 0,2	$\text{H}(\underset{\text{OAc}}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ $n = 10$ à 100	12
CH_3OH	Bu_2O_2	115 °C	hauts télomères	13
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Bu_2O_2	115 °C	$\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	14

$^a R_0 = [\text{télogène}]_0 / [\text{taxogène}]_0$.

et l'AIBN, les rendements à 80 °C en 4 h en composé de monoaddition **1** sont respectivement de 6% et de 30% pour $R_0 = 0,4$. Poursuivant les réactions avec l'AIBN, nous avons obtenu avec $R_0 = 1$ un rendement de 80%.



Sur le plan de la structure, l'addition du thio radical peut se faire de deux façons en α ou en β du groupement acétate du VAc, pour conduire aux deux composés:



Cela est fréquent dans l'addition des silanes HSiR_3 sur les oléfines [15] mais nous l'avons également observé dans l'addition des mercaptans sur les dérivés allyliques.

La RMN du ^1H permet d'exclure totalement la structure **1,b**; en effet, au-dessus de 4 ppm, on observe un triplet correspondant au CH_2 en α d'un ester couplé avec un autre CH_2 au lieu d'un quadruplet pour la structure **1,b** d'un CH couplé avec un CH_3 . De même, on n'observe pas le doublet pour ce même CH_3 vers 2 ppm.

On a donc 100% d'addition du thiol sur le CH_2 du VAc.

Il faut également noter que lorsque $R_0 = 0,1$ le taux de conversion en composé **1** chute à 15% mais on observe en GPC une répartition de télomères de degré de télomérisation plus élevé.

Télomérisation du VF_2 avec le mercaptoéthanol

La télomérisation du VF_2 a été très étudiée aussi bien en ce qui concerne les méthodes que la nature des télogènes. On retiendra notamment la télomérisation au moyen des radiations UV lorsqu'on utilise comme télogènes des halogénoalcane fluoriodés ou bromés [16–18] ou bien des composés soufrés tels que CF_3SSCF_3 [19].

Cependant, pour aboutir à des télomères fonctionnels, l'étude a été principalement réalisée, aussi bien par catalyse redox que par amorçage radicalaire par Boutevin *et al.* [20]. Nous avons utilisé comme télogènes CCl_4 , $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{CH}_3$. Grâce à l'analyse détaillée des spectres RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{19}F , nous avons montré que l'on obtient les télomères attendus dans lesquels le groupement chloré le plus important, issu de la rupture du télogène, se fixe sur le $-\text{CH}_2-$. Nous avons noté toutefois que lorsque le télogène est en défaut, ce que l'on fait couramment pour augmenter le \overline{DP}_n , il y a création de faux adduits. Par exemple, avec CCl_4 , nous avons obtenu le composé

$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_x\text{CCl}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_y\text{Cl}$. Nous avons constaté enfin que les catalyseurs redox tels que FeCl_3 , benzoin conduisent à des produits à longueur de chaîne plus faible que les amorceurs radicalaires tels que Bz_2O_2 . Toutefois, les rendements de ces diverses réactions sont loin d'être importants et, en ce qui concerne les amorceurs radicalaires, l'AIBN est jugé totalement inefficace.

Plus récemment [21] un autre télogène a été utilisé: il s'agit du méthanol qui conduit aux télomères de formule $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ avec 40% de rendement. Il faut noter que pour $R_0=0,9$ la \overline{M}_n du produit obtenu est de l'ordre de 2500, ce qui montre la faible activité en tant qu'agent de transfert du méthanol.

Ces diverses constatations nous ont amenés à conclure que lorsqu'on veut employer un télogène fonctionnel alcoolique, il vaut mieux choisir un agent télogène opérant un bon transfert par voie radicalaire en utilisant un peroxyde comme amorceur; c'est pourquoi nous avons choisi $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, la rupture de la liaison S-H étant facile dans ces conditions.

Il faut noter que les réactions de télomérisation de VF_2 ne peuvent pas être effectuées en tubes scellés, comme pour le VAc, compte tenu de son faible point d'ébullition ($E_{b760} = -84^\circ\text{C}$). Nous avons donc opéré dans un réacteur métallique haute pression. La première réaction a été réalisée en utilisant Bz_2O_2 comme amorceur et avec une alimentation en continu de VF_2 . La distillation permet ensuite d'isoler les deux premiers télomères dont nous précisons la structure par RMN du proton et du fluor. Leur formule générale est $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ (2,n). Par exemple, pour le composé 2,1 le spectre RMN du ^{19}F ne montre qu'un doublet ($J=56,5$ Hz) détriplé ($J=15,8$ Hz) caractéristique d'une extrémité $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$. Dans le cas où l'addition inverse se serait produite, et où nous aurions eu formation du groupement $-\text{CF}_2\text{CH}_3$, le spectre du ^{19}F montrerait un quadruplet ($J \approx 15$ Hz). De même, en RMN du ^1H , on retrouve la partie $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ qui donne à $5,5 \times 10^{-6}$ un triplet ($J=56,6$ Hz) détriplé ($J=4,5$ Hz). La valeur de la constante de couplage de 56,6 Hz du triplet correspond à un couplage HF *gem*, ce qui montre que la structure de l'extrémité est CF_2H .

Nous avons aussi étudié une fraction de télomère 2,2 contenant 17% de 2,1. Le signal du groupement CF_2 de l'extrémité de chaîne, en RMN du ^{19}F , comprend outre le doublet détriplé du 2,1 centré à $-112,7$ ppm, un doublet, centré à $-113,5$ ppm ($J=54,6$ Hz) détriplé ($J=15,8$ Hz) et redétriplé ($J=5,7$ Hz). Ces signaux sont caractéristiques d'un groupement $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$. De même, en observant le spectre RMN du ^{19}F d'un brut de télomérisation contenant les télomères 2,n acétylés, on voit que plus les télomères sont lourds, plus le doublet correspondant au groupement $-\text{CF}_2\text{H}$ terminal est blindé. Cependant, à partir de $n=3$, les doublets résonnent au même champ.

Nous avons essayé ensuite d'augmenter la longueur de chaîne des télomères en jouant, sur l'amorceur, qui peut être Bz_2O_2 ou Bu_2O_2 et sur le rapport molaire R_0 du télogène au taxogène, que nous avons fait varier de 0,05 à 1. Les produits bruts de la réaction ont été analysés, directement ou après acétylation, par CPV; on a ainsi montré la présence des télomères pour lesquels n varie de 1 à 6 mais on n'exclut pas la présence de télomères plus lourds.

La mesure des \overline{DP}_n est réalisée par plusieurs méthodes: le dosage des hydroxyles par acétylation; la RMN du ^1H après acétylation; la RMN du ^{19}F après acétylation; et la consommation du monomère et du télogène.

Tout d'abord, il faut signaler que pour les valeurs de \overline{DP}_n inférieures à 5, le brut réactionnel est soluble dans l'acétone (le meilleur des solvants organiques utilisés). Par contre, au-dessus de 5, le brut n'est que partiellement soluble dans l'acétone et se présente sous la forme d'une pâte contenant des parties solides lorsqu'il est sec. Cela corrobore nos précédents travaux sur la CTFE et confirme que dès que cinq unités de ce type de monomères se suivent, on observe la formation de solides et la chute de la solubilité. Cependant, la barrière est repoussée vers des \overline{DP}_n de 8 lorsque le brut est acétylé; c'est la raison pour laquelle la mesure du \overline{DP}_n par RMN est réalisée sur les bruts acétylés.

En RMN du ^1H , c'est le groupement CH_3 de l'acétyl à 2 ppm qui est comparé à la somme des CH_2 de la chaîne du VF_2 et des deux CH_2 du télogène. En RMN du ^{19}F , on compare le CF_2H terminal à -115 ppm aux CF_2 de la chaîne (-90 ppm à -95 ppm).

On peut également mesurer le \overline{DP}_n à partir des chromatogrammes CPV mais nous n'avons pas utilisé cette méthode car les télomères lourds ne sont pas toujours observables et cela influence beaucoup la mesure. Par contre, nous avons utilisé une méthode intéressante pour les hauts télomères: celle-ci demande la mesure du taux de conversion en monomère α_M (par pesée) et en télogène α_T (par CPV avec étalon interne). On utilise ensuite une loi que nous avons déjà démontrée [22]:

$$(\overline{DP}_n)_{\text{cum}} = \frac{\alpha_M}{\alpha_T} \times \frac{1}{R_0}$$

Par exemple, avec Bz_2O_2 et $R_0=0,1$ on obtient $\alpha_M=0,2$ et $\alpha_T=0,55$ ce qui donne $\overline{DP}_n=3,64$ alors qu'en RMN on obtient 3,5 et par dosage des hydroxyles $\overline{DP}_n=3,48$.

Dans le Tableau 2, nous avons donné quelques résultats obtenus avec les trois amorceurs et des valeurs de R_0 variables. Ce tableau montre que l'AIBN est l'amorceur le moins efficace des trois et cela est souvent observé avec les monomères fluorés. Pour les deux autres amorceurs, les rendements sont voisins mais

TABLEAU 2. Télomérisation du VF₂ avec HSCH₂CH₂OH

Réaction n°	Amorceur	R ₀	\overline{DP}_n par dosage OH	Rdt. thiol (%)	Rdt. VF ₂ (%)
1	AIBN	0,106	2,23	65	15,5
2	AIBN	0,05	2,35	36,5	4,5
3	Bz ₂ O ₂	0,105	3,48	54,5	20
4	Bz ₂ O ₂	0,05	7,52	40	15
5	Bu ₂ O ₂	0,115	3,03	50	17
6 ^a	Bu ₂ O ₂	0,051	4,21	61,4	14,50

^an_{RMN 1H} = 4,12 et n_{RMN 19F} = 3,63.

Bz₂O₂ permet d'obtenir des télomères de plus haut \overline{DP}_n .

Enfin, en ce qui concerne la comparaison des valeurs du \overline{DP}_n réalisée sur l'essai n° 6, on constate un excellent accord entre les diverses méthodes de détermination.

Ces résultats montrent clairement que le 2-hydroxyéthylmercaptan est un excellent télogène pour le VF₂ et que l'on peut contrôler aisément la longueur de chaîne des télomères.

Cotélomérisation du VF₂ avec l'acétate de vinyle

La réaction de cotélomérisation entre le VF₂ et l'acétate de vinyle en présence de mercapto-2-éthanol et de peroxyde de benzoyle est faite dans le réacteur haute pression (150 bars) de type Hofer, d'une capacité de 1 l, chemisé en tantale, équipé d'un système de régulation de température. On peut lire à tout instant la température et la pression. On peut rajouter du gaz ou du liquide et faire des prélèvements.

Les rapports R₀ = (télogène)₀ / (taxogène)₀ et C₀ = (amorceur)₀ / (taxogène)₀ étant choisis respectivement égaux à 0,1 et 0,01. Les analyses CPV et GPC conjointes montrent la présence des cotélomères et l'on peut arbitrairement repérer deux séries de produits: les adduits **2,1**, **1** et **3** et un mélange de cotélomères appelés **3,n**. Les proportions de chaque produit sont données dans le Tableau 3 et nous avons séparé par distillation les trois premiers produits et conservé le mélange **3,n**.

Les deux premiers adduits du VF₂ et du VAc avec le thioéthanol sont aisément caractérisés par comparaison avec les composés isolés précédemment.

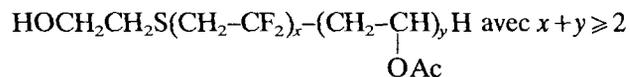
TABLEAU 3. Composition massique du brut de cotélomérisation entre VF₂/VAc et HSCH₂CH₂OH en présence de Bz₂O₂

Produits	% en masse
HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CF ₂ H (2,1)	9,5
HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃ (1)	10,9
HOCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃ (3)	28,6
Reste de distillation (3,n)	51,0

En ce qui concerne le produit **3** la structure est la suivante HOCH₂CH₂SCH₂CF₂CH₂CH₂OCOCH₃. En RMN du ¹⁹F, la présence d'un quintuplet (J = 15,8 Hz) démontre l'existence d'un groupement -CF₂ de type -CH₂-CF₂-CH₂-. Par contre, en RMN du ¹H, on ne retrouve pas le triplet détriplé caractéristique du groupement -CF₂ terminal (-CH₂CF₂H) mais un singulet à 2,0 ppm qui correspond à l'extrémité -OCOCH₃. De plus, à 3,1 ppm, on a un triplet (J = 15,8 Hz) qui correspond aux deux protons CH₂ en α du groupement -CF₂ et en α de l'atome de soufre, alors que les protons D résonnent à 2,42 ppm sous forme d'un triplet (J = 16,3 Hz) détriplé par les protons en α de la fonction acétate (J = 6,6 Hz).

La structure du produit **3**, établie sans ambiguïté, est extrêmement intéressante à commenter du fait de sa grande sélectivité; il n'y a qu'un seul produit et l'on peut en attendre au moins deux suivant que le radical issu du thiol s'ajoute sur le VAc ou sur le VF₂. De plus, on n'observe aucune inversion de sens d'addition et on peut constater que ces additions successives se font sur les carbones les moins encombrés.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la fraction de degré de polymérisation supérieur, qui est soluble dans l'acétone. Ceci nous permet d'envisager la présence de cotélomères entre le VF₂ et l'acétate de vinyle de structure suivante:



L'analyse GPC montre la superposition du chromatogramme du cotélomère **3** et de celui des cotélomères **3,n**; ceci confirme bien la formation de cotélomères de plus haut poids moléculaire.

En RMN du ¹H, nous avons évalué les valeurs de x et y en comparant les protons des fonctions acétates (à 2 × 10⁻⁶) par rapport à l'ensemble des protons et d'autre part les protons CH₂ des motifs du VF₂ (à 2,4 × 10⁻⁶) par rapport à l'ensemble des protons également.

TABLEAU 4. Composition chimique des fractions de cotélobères 3,n

Télobère	2,1	1	3	3,n
Poids (W_i) (g)	3,61	4,16	10,92	19,5
% massique	9,5	10,9	28,6	51
Nombre mole ((N_i) $\times 10^2$)	2,54	2,54	4,79	2,32
% molaire	21,3	21,1	40	17,7
M_i	142	164	228	919
Structure chimique	1 VF ₂ 0 VAc	0 VF ₂ 1 VAc	1 VF ₂ 1 VAc	3 VF ₂ 7 VAc
i	1		2	10

Ainsi

$$\frac{h_{\text{CH}_2\text{CF}_2}}{h_{\text{totale}}} = \frac{h_1}{h_t} = \frac{2x}{6y + 2x + 6}$$

et

$$\frac{h_{\text{OCOCH}_3}}{h_{\text{totale}}} = \frac{h_2}{h_t} = \frac{3y}{6y + 2x + 6}$$

avec $h_1 = 22,5$, $h_2 = 77,5$ et $h_t = 199,5$.

En résolvant ce système, on obtient les valeurs de x et y et donc le pourcentage en nombre de motif VAc par rapport aux motifs VF₂ des composés 3,n. Ainsi, on trouve $x = 3,05$ et $y = 6,98$.

En effectuant un dosage des fonctions OH du composé 3,n par acétylation, on trouve que le pourcentage en poids des fonctions hydroxyles est de 1,85%, ce qui correspond à une valeur de 1,088 mequiv. g⁻¹ de composé 3,n (soit une fonction -OH pour environ 919 g de composé). On peut alors écrire: $919 = 78 + 64x + 86y$ avec 78, 64 et 86 les masses molaires des réactifs.

L'analyse de l'élément fluor dans le cotélobère permet d'accéder à une autre équation:

$$\%F = 0,1309 = \frac{2 \times 19x}{78 + 64x + 86y}$$

On obtient donc un nouveau couple de valeurs pour x et y qui sont respectivement 3,165 et 7,435.

Il y a donc un excellent accord entre ces deux méthodes et la formule du résidu de distillation est:



A partir des structures chimiques des trois fractions, on peut accéder à la composition générale du copolymère au moyen du Tableau 4. On trouve alors un \overline{DP}_n de 3,1 et un \overline{DP}_w de 7, soit une polymolécularité supérieure à 2, valeur normale pour une réaction par batch.

A partir de l'ensemble de ces données, on peut alors calculer un rendement en monomères comme suit:

$$\begin{aligned} \text{Rdt.} &= \frac{\sum_i N_i}{\text{moles de VF}_2 + \text{VAc initiales}} \\ &= \frac{0,3786}{2,58} \approx 15\% \end{aligned}$$

On constate que ce rendement, non optimisé, est relativement faible pour un temps de réaction de l'ordre de 3 h. Par ailleurs, l'acétate de vinyle entre dans le cotélobère deux fois plus que le VF₂, montrant ainsi la réactivité de ces deux monomères. Enfin, on peut constater que ce couple de monomères, contrairement au système CTFE éther vinylique, ne conduit pas à des cotélobères alternés.

Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que la cotélomérisation du VF₂ avec le VAc est réalisée avec le thioéthanol comme télégène. Cela a été possible grâce à l'étude des homotélomérisations des deux monomères avec ce même télégène. Il est intéressant de constater que pour un rapport molaire télégène aux monomères de 10⁻², on obtient un \overline{DP}_n de 3 avec en moyenne deux unités VAc par unité VF₂. On dispose donc d'une méthodologie d'étude de ce type de cotélobères et l'on voit que le VAc est plus réactif que le VF₂ bien que le diadduit isolé soit un composé qui possède successivement 1 thiol, 1 VF₂ et 1 unité VAc.

Remerciements

Nous remercions la Société Atochem pour l'aide financière qu'elle a apportée à ces recherches et plus particulièrement Patrick Kappler et C. Tournut pour leurs précieux conseils.

Références

- 1 L. A. Wall, Fluoropolymers, Wiley-Interscience Polymer Chemistry Section, National Bureau of Standards, 1972.
- 2 R.E. Uschold, *Polym. J.*, 17 (1985) 253.
- 3 Asahi Glass Company Ltd., *Fr. Pat.* 8 115 212 (1981).
- 4 R.Z. Greenley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 14 (1980) 427.
- 5 A. Sideris, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Montpellier, 1975.
- 6 B. Boutevin, E.B. Dongala et Y. Pietrasanta, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 929.
- 7 Y. Yamashita, *Kogakuin Daigaku Kenkyu Hokoku*, 1 (1954) 90; [*Chem. Abs.*, 53 (1959) 16 944].
- 8 M.F. Shostakovskii, Yu.G. Kryazhev, S.A. Volgina et L.I. Vasilenko, *Bull. Acad. Sci. URSS*, 9 (1968) 1828.
- 9 V.M. Zholin, M.G. Gonikberg et R.I. Baikova, *Bull. Acad. Sci. URSS*, 3 (1965) 418.
- 10 B. Boutevin, M. Macret, C. Maubert, Y. Pietrasanta et M. Tanesie, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1978) 3019.
- 11 S. Hayashimoto, I. Furukawa et Y. Okamoto, *Doshisha Daigaku Rikogaku Kenkyu Hokoku*, 7 (1967) 193; [*Chem. Abs.*, 67 (1967) 54 218d].
- 12 J.K. Hoffman et J.P. Russel, *Fr. Pat.* 1 441 248 (1966).
- 13 M.A. Moskalenko, V.I. Dostovalova et A.B. Terent'ev, *Bull. Acad. Sci. URSS*, 6 (1980) 948.
- 14 M. Belbachir, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1978.
- 15 B. Boutevin, Y. Pietrasanta et B. Youssef, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 57.
- 16 J.N. Cape, A.C. Creig, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (3) (1975) 592.
- 17 A. El Soueni, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 407.
- 18 J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 62 (1966) 1859.
- 19 R.E.A. Dear et E.E. Gilbert, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 107.
- 20 B. Boutevin, Y. Furet, L. Lemanach et F. Vial-Reveillon, *J. Fluorine Chem.*, 47 (1990) 95.
- 21 J. Oku, R.J.H. Chan, H.K. Hall, Jr. et O.R. Hughes, *Polym. Bull.*, 16 (1986) 481.
- 22 G. Bauduin, B. Boutevin, J.P. Mistral et L. Sarraf, *Makromol. Chem.*, 186 (1985) 1445.