

Synthèse et polymérisation de monomères fluorés acryliques substitués en position α . Partie III. Synthèse et polymérisation de l' α -heptadécafluoro-undécanoyloxyacrylate d'éthyle

J.M. Bessière, B. Boutevin*

URA D 11930, Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cedex 1 (France)

A. El Bachiri et A. El Harfi

Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Kénitra, Université Ibn Tofail, Kénitra (Maroc)

(Reçu le 18 septembre 1992; accepté le 14 janvier 1993)

Abstract

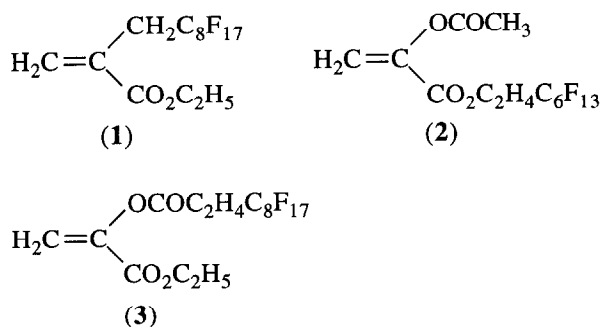
The synthesis of ethyl α -heptadecafluoro-undecanoyloxyacrylate (**3**), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, has been performed in three steps starting from ethyl bromopyruvate and heptadecafluoro-undecanoic acid, with an overall yield of c. 70%. The homopolymerization and copolymerization of **3** have been easily carried out. From the kinetic study of homopolymerization and copolymerization of monomer **3** with styrene, k_p^2/k_{tc} and r_1 , r_2 , the reactivity ratios of the two monomers, can be determined.

Résumé

La synthèse de l' α -heptadécafluoro-undécanoyloxyacrylate d'éthyle (**3**), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, a été réalisée en trois étapes à partir du bromopyruvate d'éthyle et de l'acide heptadécafluoro-undécanoïque, avec un rendement global voisin de 70%. Le monomère **3** a été aisément homopolymérisé et copolymérisé. L'étude cinétique d'homopolymérisation et de copolymérisation de **3** avec le styrène, permet de déterminer le rapport k_p^2/k_{tc} ainsi que les rapports de réactivité r_1 et r_2 des deux monomères.

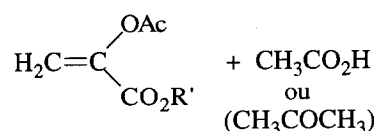
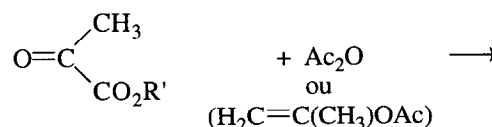
Introduction

Après avoir obtenu le dérivé méthacrylique fluoré **1** [1] et l' α -acétoxyacrylate fluoré **2** [2], nous avons synthétisé et étudié la polymérisation de l'analogue **3**:

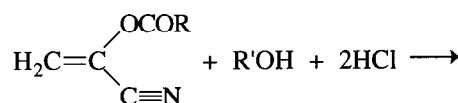


Trois méthodes sont couramment utilisées pour préparer les α -acyloxyacrylates [2–7]:

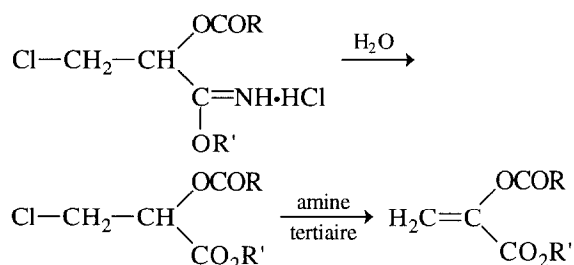
(i) L'acétylation de l'ester d'énol pyruvique:



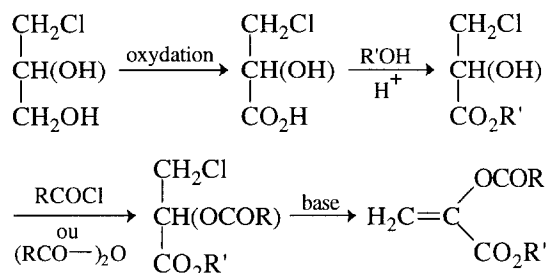
(ii) L'alcoolyse de l' α -acyloxyacrylonitrile:



*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.



(iii) L'estérification de l'acide β -chlorolactique:



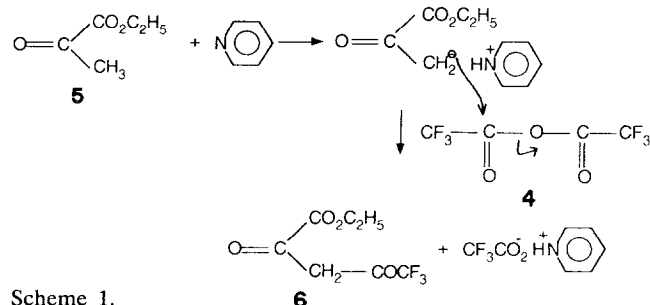
L'objet de ce mémoire est la synthèse et la polymérisation du composé **3**; nous avons étudié et comparé ces différentes méthodes pour y accéder.

Résultats et discussion

Préparation du monomère **3**

A l'image de ce qui avait été réalisé pour préparer la molécule **2**, nous prévoyions de synthétiser **3** en une seule étape. La faisabilité du processus a été testée avec l'anhydride trifluoroacétique **4**.

La réaction de **4** avec le pyruvate d'éthyle **5** dans la pyridine est effective, mais on n'obtient pas l'oléfine attendue. Le produit isolé après purification sur colonne d'alumine est le trifluoroacétylpyruvate d'éthyle **6** identifié d'après son spectre de masse. Le produit **6** se forme vraisemblablement selon le mécanisme ci-après:

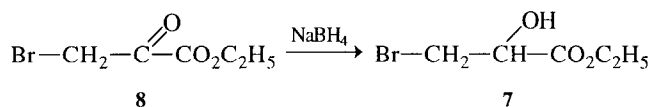


Scheme 1.

Compte tenu de ce résultat peu prometteur nous avons utilisé une variante de la troisième méthode pour accéder au **3**.

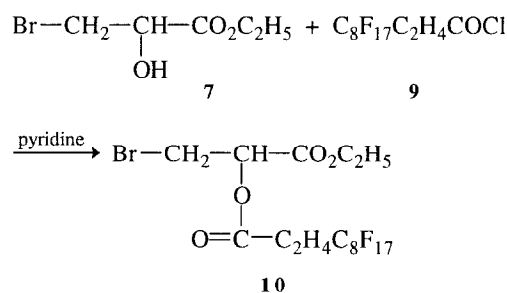
Selon la littérature [6, 7], l'ester β -chlorolactique est obtenu par oxydation sélective du β -chloroglycérol suivie d'une estérification par un alcool. Pour notre part, nous

avons obtenu le β -bromolactate d'éthyle **7**, en une seule étape avec un meilleur rendement, par réduction du bromopyruvate d'éthyle **8**. L'opération a été réalisée par le borohydrure de sodium dans l'eau [8].



On obtient quantitativement le composé **7** caractérisé par spectrométrie de masse et par résonance magnétique nucléaire.

Les opérations suivantes se sont déroulées normalement: l'estérification du β -bromolactate d'éthyle **7** par le chlorure d'acide fluoré **9** en présence de pyridine a fourni l'ester **10** avec un rendement de 85% après purification sur alumine.



La déshydrobromation par la collidine donne quantitativement l' α -oxyperfluoroacrylate d'éthyle (**3**) attendu dont la structure a également été confirmée par SM et RMN spectroscopie.

C'est donc cette dernière voie qui permet d'accéder au monomère **3** désiré avec un rendement global voisin de 70%.

Polymérisation du monomère **3**

Les α -acyloxyacrylates d'alkyles, utilisés souvent en tant qu'intermédiaire de synthèse [9-11], peuvent aussi bien homopolymériser que copolymériser avec des monomères classiques tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acétate de vinyle. Unruh et Laakso [6b, c] ainsi que Yamada et Otsu [7] ont étudié la copolymérisation de l' α -acétoxyacrylate d'éthyle avec ces différents monomères; il ressort de leurs résultats, commentés dans notre récent travail [2], que les α -acyloxyacrylates se rapprochent beaucoup plus des acrylates que de l'acétate de vinyle; ainsi l'introduction d'un groupe acyloxy en α d'un acrylate ne modifie que très peu sa réactivité en polymérisation. Ceci a été confirmé par l'étude de l' α -acétoxyacrylate de 2-perfluorohexyléthyle (**2**) [2] montrant que ce monomère présente une réactivité intermédiaire entre le styrène et un homologue acrylique. La présence d'un groupement volumineux en α était susceptible de modifier ce comportement; nous avons

donc polymérisé le monomère **3** et étudié sa copolymérisation avec le styrène.

Homopolymérisation du monomère **3**

Nous avons réalisé aisément l'homopolymérisation radicalaire du monomère **3** en présence d'AIBN. Sa formation est attestée, en RMN ^1H , par la disparition des signaux relatifs aux protons de la double liaison.

L'analyse thermique différentielle à balayage (DSC) du polymère obtenu indique une faible température de transition vitreuse égale à -65°C . Comme pour le monomère **2** ($T_g = -58^\circ\text{C}$) [2], cette valeur est inférieure à celles du polyacétate de vinyle (32°C) [12], du polyacrylate (9°C) et du polyméthacrylate (49°C) à chaînes latérales fluorées [13]. Ainsi l'introduction d'un groupement perfluoroacétoxy en position α d'un acrylate diminue logiquement la T_g du polymère correspondant.

Afin de comparer la réactivité du monomère **3** avec celle des monomères connus, nous avons examiné l'évolution de sa concentration en fonction du temps au cours d'une réaction d'homopolymérisation.

Selon Tobolsky *et al.* [14] la concentration du monomère à chaque instant t est donnée par l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = 2\left(\frac{k_p}{\sqrt{k_{Te}}}\right)\sqrt{\frac{f}{k_d}}\sqrt{[I_2]_0}(1 - e^{-k_d t/2})$$

dans laquelle $[M]_0$, $[M]$ et $[I_2]_0$ représentent les concentrations respectives du monomère M à l'instant $t=0$ et l'instant t et d'amorceur I_2 à l'instant $t=0$; k_p , k_{Te} et k_d sont les constantes de vitesse de propagation, de terminaison et de décomposition de l'amorceur et enfin f est le coefficient d'efficacité de l'amorceur.

En portant $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $(1 - e^{-k_d t/2})$ on obtient une droite dont la pente permet de calculer k_p^2/k_{Te} .

Nous avons effectué la polymérisation du monomère **3** par amorçage radicalaire (AIBN) à 80°C dans l'acétonitrile et suivi sa consommation en fonction de temps par chromatographie en phase vapeur en utilisant le dichlorobenzène comme étalon interne. Nous donnons sur la Fig. 1 la droite représentant $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $(1 - e^{-k_d t/2})$.

A partir de cette droite nous déduisons une valeur de k_p^2/k_{Te} égale à $5,58 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Celle-ci est voisine de celle obtenue lors de l'homopolymérisation dans les mêmes conditions de l' α -acétoxyacrylate de 2-perfluorohexyléthyle (**2**) [2], mais elle est nettement inférieure à celle des acrylates de méthyle et de butyle obtenues à basse température [15–17]. Ainsi le monomère **3** est moins réactif que l'acrylate de méthyle et la position de la chaîne fluorée sur les deux types

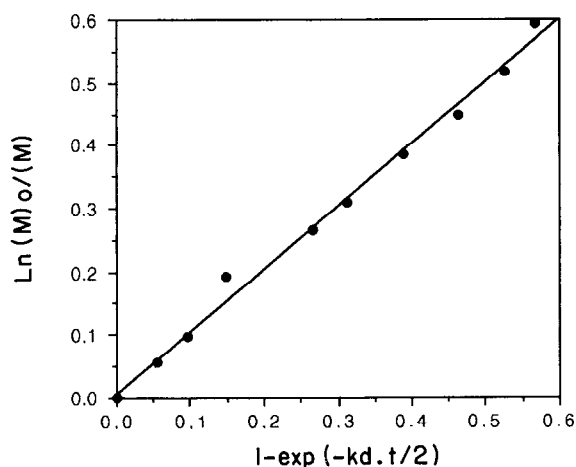


Fig. 1. Homopolymérisation du monomère **3**: variation de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $(1 - e^{-k_d t/2})$.

d'ester **2** et **3** ne modifie pas sa réactivité en homopolymérisation.

Copolymérisation du monomère **3**

Pour apprécier le comportement du monomère **3** (M_1) en copolymérisation radicalaire, nous l'avons fait réagir avec le styrène (M_2). La réaction est conduite comme ci-dessus avec des différentes stoechiométries de M_1 et M_2 . Les rapports de réactivité r_1 et r_2 sont déterminés à partir de l'équation de Macret [18] qui dérive de celle de Yezrielev *et al.* [19] et qui est représentée comme suit:

$$\frac{X}{Y}(Y-1) = -r_2 + r_1\left(\frac{X^2}{Y}\right)$$

Dans cette expression $X = [M_1]/[M_2]$ représente le rapport des concentrations des monomères dans le milieu réactionnel et $Y = d[M_1]/d[M_2]$ est le rapport des concentrations des monomères dans le copolymère. En portant pour chacun des monomères (M_1 et M_2) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente α ; d'où $[M] = [M]_0 e^{-\alpha t}$ et on déduit alors $d[M]$ à chaque instant.

Nous donnons à titre d'exemple, les résultats de copolymérisation du monomère **3** (M_1) avec le styrène (M_2) obtenus avec un rapport molaire $[M_1]_0/[M_2]_0 = 20:80$ (Tableau 1).

La représentation de $X/Y(Y-1)$ en fonction de X^2/Y permet d'obtenir les rapports de réactivité r_1 et r_2 de chacun des deux monomères.

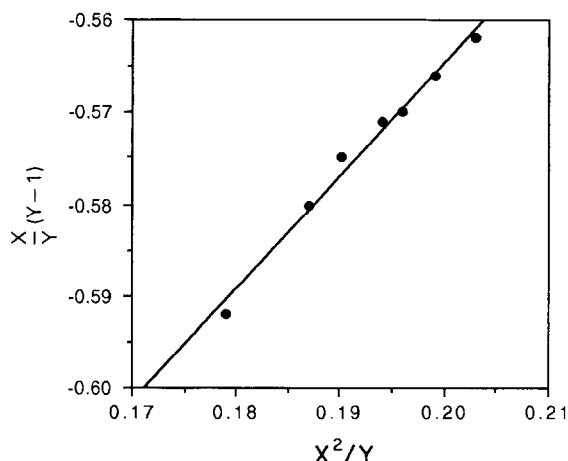
Nous donnons dans le Tableau 2, les résultats de la copolymérisation du monomère **3** avec le styrène avec différentes stoechiométries. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation de $X/Y(Y-1)$ en fonction de X^2/Y pour un rapport molaire initial $[M_1]_0/[M_2]_0 = 0,25$.

TABLEAU 1. Cinétique de copolymérisation du monomère 3 (M_1) avec le styrène (M_2): $[M_1]_0/[M_2]_0 = 20:80$

Temps (min)	$\frac{[M_1]}{[M_1]_0}$	$\frac{[M_2]}{[M_2]_0}$	$\ln\left(\frac{[M_1]_0}{[M_1]}\right)$	$\ln\left(\frac{[M_2]_0}{[M_2]}\right)$	$1 - e^{-k_d t/2}$	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$	$\frac{X^2}{Y}$	$\frac{X}{Y}(Y-1)$
0	1	1	0	0	0	0,250	0,308	0,203	-0,562
9	0,961	0,980	0,040	0,020	0,033	0,245	0,302	0,199	-0,566
24	0,900	0,926	0,105	0,077	0,086	0,242	0,298	0,196	-0,570
64	0,832	0,863	0,184	0,147	0,213	0,240	0,296	0,195	-0,571
113	0,750	0,786	0,288	0,241	0,345	0,239	0,295	0,194	-0,571
151	0,678	0,723	0,389	0,324	0,432	0,235	0,290	0,190	-0,575
174	0,640	0,721	0,446	0,327	0,479	0,221	0,272	0,179	-0,592
190	0,638	0,691	0,449	0,370	0,509	0,231	0,285	0,187	-0,580

TABLEAU 2. Rapports de réactivité r_1 (M_1) et r_2 (M_2)

f_1^0	r_1	r_2	$r_1 r_2$
0,2	0,81	1,23	0,996
0,5	0,77	1,28	0,986
0,8	0,74	1,34	0,992

Fig. 2. Copolymérisation de 3 (M_1) avec le styrène (M_2): évolution de $X/Y(Y-1)$ en fonction de X^2/Y : $[M_1]_0/[M_2]_0 = 0,25$.

Le Tableau 2 montre que, quelque soit le rapport molaire initial des réactifs, le monomère 3 est moins réactif que le styrène. Ceci est dû à l'augmentation de stabilité de résonance du styrène. Notons que le rapport $r_1 r_2$ est proche de 1; ceci montre que le copolymère obtenu n'a pas une structure alternée, contrairement au cas du couple styrène/ α -acétoxyacrylate d'éthyle reporté dans la littérature [6, 7]. Cette différence peut être expliquée par l'encombrement stérique créé par le groupe perfluoré du monomère 3.

Partie expérimentale

Les analyses par chromatographie gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG/SM) ont été ef-

fectuées sur un appareillage Hewlett Packard. Le chromatographe, de type 5890 A, est équipé d'une colonne capillaire de silice (25 m $\times$ 0,23 mm) greffée de polydiméthylsiloxane (DBP₁); l'éluant est l'hélium au débit de 1 ml min⁻¹. Dans toutes les analyses la température du four a été programmée de 50 °C (palier de 2 min) à 250 °C à raison de 10 °C min⁻¹. Le détecteur de masse, de type 5970 A est un système quadrupolaire avec une énergie d'ionisation de 70 eV.

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées au moyen d'un chromatographe Perkin-Elmer F30 muni d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée est de type OV₁₇ de longueur 1 m et de diamètre interne 1/8 m.

Les spectres de RMN du proton ont été obtenus avec un appareil Bruker AC 250 en utilisant le TMS comme référence interne. Les lettres s, d, t, q et m, signifient respectivement: singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet. Les déplacements chimiques sont exprimés en 10⁻⁶ (ppm).

Les spectres de RMN du ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 dans le chloroforme deutéré (référence interne TMS).

La température de transition vitreuse (T_g) a été déterminée avec un appareil Perkin-Elmer DSC4; l'élévation de température est de 20 °C min⁻¹.

Préparation du monomère

Trifluoroacétylpyruvate d'éthyle 6

A une solution agitée de 5,8 g (5×10^{-2} mol) de pyruvate d'éthyle 5 et 4,74 g (6×10^{-2} mol) de pyridine dans 20 ml d'éther éthylique anhydre, on ajoute goutte à goutte 12,6 g (6×10^{-2} mol) d'anhydride trifluoroacétique 4. La réaction dure 48 h à température ambiante. On filtre le sel de pyridinium formé et on évapore sous vide les réactifs non consommés. On obtient après purification sur colonne d'alumine 8,02 g du trifluoroacétylpyruvate d'éthyle 6 (rendement = 76%). Analyses élémentaires: calculé: F, 26,89; C, 39,62; H, 3,30%. Trouvé: F, 27,51; C, 39,37; H, 3,42%. Spectre de masse m/z (%): 212 (1); 167

(10); 139 (9); 111 (12); 97 (7); 73 (30); 69 (87); 46 (25); et 42 (100).

β -Bromolactate d'éthyle 7

A 5,85 g (3×10^{-2} mol) de bromopyruvate d'éthyle 8 on ajoute, à 0 °C, une solution de 0,56 g ($1,5 \times 10^{-2}$ mol) (excès) de borohydrure de sodium dans 20 ml d'eau. Après 48 h de réaction on ajoute une solution saturée de chlorure de sodium; on extrait à l'éther éthylique, sèche, filtre et évapore. Après purification sur silice, on obtient 5,20 g de β -bromolactate d'éthyle 7 (rendement = 88%). Spectre de masse m/z (%): 196 (1); 178 (1); 155 (2); 123 (41); 93 (5); 75 (7); 45 (26); 44 (100); et 43 (69). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,30 (t, $J=7,2$ Hz, 3H); 3,68 (d, $J=4,50$ Hz, 2H); 4,3 (m, 3H); et 4,5 (t, $J=4,5$ Hz, 1H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 13,80 (q, $-\text{CH}_3$); 29,10 (t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$); 62,20 (t, $-\text{O}-\text{CH}_2$); 69,80 (d, $-\text{C}-\text{H}$; et 166 (s, $-\text{CO}-$) ppm.

Préparation du composé 10

Synthèse du chlorure d'acide 9 — A 9,84 g (2×10^{-2} mol) d'acide 3-perfluorooctyl propionique en solution dans 20 ml de tétrahydrofurane on ajoute, sous agitation, 4 ml du chlorure de thionyle (excès). Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 1,5 h. On évapore les solvants et on distille le chlorure d'acide formé 9 ($T_{\text{eb}} = 40-45$ °C/0,1 mmHg). Analyses élémentaires: Calculé: F, 63,27; C, 25,86; H, 0,78; Cl, 6,95%. Trouvé: F, 64,02; C, 25,91; H, 0,80; Cl, 6,50%. Spectre de masse m/z (%): 510 (0); 475 (100); 427 (11); 381 (3); 363 (4); 219 (2); 169 (6); 119 (10); et 69 (3). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,55 (m, 2H); 3,25 (t, 2H) ppm.

Estérification du β -bromolactate d'éthyle 7 par le chlorure d'acide fluoré 9 — Une solution de 10,21 g (2×10^{-2} mol) de chlorure d'acide fluoré 9 dans 20 ml de tétrahydrofurane anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution de 3,94 g (2×10^{-2} mol) de β -bromolactate d'éthyle 7 et 1,58 g (2×10^{-2} mol) de pyridine dans 10 ml de THF anhydre. La réaction est conduite à température ambiante pendant 16 h. On filtre le chlorure de pyridinium et évapore, sous vide les réactifs non consommés. On obtient, après purification sur alumine, 11,40 g de l'ester fluoré 10 (rendement = 85%). Analyses élémentaires: Calculé: F, 48,14; C, 28,61; H, 1,79; Br, 11,92%. Trouvé: F, 48,94; C, 28,50; H, 1,81; Br, 11,68%. Spectre de masse m/z (%): 670 (9); 590 (2); 519 (4); 475 (100); 427 (5); 313 (2); 169 (12); 119 (9); 93 (2); 73 (2); 69 (7); et 55 (24). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,30 (t, $J=7,2$ Hz, 3H); 2,54 (m, 4H); 3,70 (d, $J=4,5$ Hz, 2H); 4,28 (q, $J=7,2$ Hz, 2H); et 5,43 (t, $J=4,5$ Hz, 1H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 13,80 (q, $-\text{CH}_3$); 26,20 (tdt, $J_{\text{C-F}} = 22$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}$); 29,1 (t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$); 44,80 (t, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$); 62,20 (t, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 71,70 (d, $-\text{CH}-$);

entre 95 et 120 (C fluorés); 166,50 (s, $-\text{CO}-\text{OEt}$); et 170 (s, $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4\text{R}_\text{F}$) ppm.

α -Heptadécafluoro-undécanoyloxyacrylate d'éthyle 3

Une solution de 6,70 g (10^{-2} mol) du dérivé 10 et 1,5 g ($1,2 \times 10^{-2}$ mol) de collidine dans 30 ml de toluène anhydre est portée à reflux (120 °C) pendant 8 h. A la fin de la réaction on ajoute de l'eau, extrait à l'éther éthylique, sèche sur du sulfate de sodium et filtre. On évapore sous vide le solvant et l'excès de collidine; on obtient, après purification sur silice, 5,32 g du monomère 3 (rendement voisin de 90%). Analyses élémentaires: Calculé: F, 54,75; C, 32,54; H, 1,86%. Trouvé: F, 55,03; C 32,17; H, 1,90%. Spectre de masse m/z (%): 590 (1); 545 (7); 475 (100); 427 (5); 169 (2); 131 (7); 119 (6); 73 (5); 69 (21); 45 (10); et 42 (19). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,30 (t, $J=7,2$ Hz, 3H); 2,54 (m, 4H); 4,28 (q, $J=7,2$ Hz, 2H); 5,50 (d, $J_{\text{gem}} = 2,2$ Hz, 1H); et 6,70 (d, $J_{\text{gem}} = 2,2$ Hz, 1H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 13,70 (q, $-\text{CH}_3$); 26,10 (tdt, $J_{\text{C-F}} = 22$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}$); 44,80 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_\text{F}$); 61,80 (t, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); entre 95 et 120 (m, C fluorés); 114,00 (s, $=\text{C}(\text{CO}-)\text{O}-$); 144,50 (t, $=\text{CH}_2$); 160,90 (s, $\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{O}-$); et 169,10 (s, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2$) ppm.

Polymérisation du monomère 3

Homopolymérisation de 3

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 5,90 g (10^{-2} mol) du monomère 3, 0,0164 g (10^{-4} mol) d'AIBN et 20 ml d'acétonitrile. La réaction est conduite à 80 °C, sous azote, pendant 6 h. On précipite le mélange dans un large excès du méthanol, filtre et sèche à l'étuve pendant 72 h. On récupère 3,60 g du polymère; $T_g = -65$ °C. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,30 ($-\text{CH}_3$); 2,54 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_\text{F}$); 2,90-3,70 ($-\text{CH}_2-$); et 3,90-4,50 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) ppm.

Cinétique d'homopolymérisation de 3

Dans une fiole jaugée de 20 ml, on pèse 2,36 g (4×10^{-3} mol) du monomère 3, 1,47 g (10^{-2} mol) du dichlorobenzène (étalon interne) et 0,01312 g (8×10^{-5} mol) d'AIBN; on complète le volume à 20 ml avec de l'acétonitrile. On répartit, à volume égal, le mélange réactionnel dans des tubes en Pyrex qui sont ensuite fermés après dégazage et mis dans un bain d'huile porté préalablement à 80 °C. A différents intervalles de temps, les tubes sont retirés du bain et mis immédiatement dans de la glace pour stopper la polymérisation. Les concentrations relatives du monomère 3 sont déterminées par CPV avec le dichlorobenzène comme étalon interne.

Copolymérisation du monomère 3 avec le styrène

Dans une fiole jaugée de 20 ml, on pèse 2,36 g (4×10^{-3} mol) du monomère 3, 0,416 g (4×10^{-3} mol) du styrène, 1,47 g (10^{-2} mol) du dichlorobenzène et 0,0262 g (16×10^{-5} mol) d'AIBN. On complète le volume à 20 ml par addition d'acétonitrile. Le mélange est réparti dans des tubes en Pyrex qui sont ensuite fermés et chauffés à 80 °C. La consommation des deux monomères est déterminée, comme en homopolymérisation, par CPV.

Conclusion

Nous avons préparé un nouveau monomère acrylique fluoré α substitué, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, en trois étapes à partir du bromopyruvate d'éthyle et de l'acide heptadécafluoroundécanoïque, avec un rendement global voisin de 70%. Les études cinétiques d'homopolymérisation et de copolymérisation du monomère 3 montrent que ce produit est moins réactif que le styrène. La présence du groupe fluoroacyloxy en α se manifeste par une forte diminution du T_g par rapport à son homologue acrylique.

Bibliographie

- 1 J.M. Bessière, A. El Bachiri et B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 295.
- 2 J.M. Bessière, B. Boutevin, A. El Bachiri et A. El Harfi, *Makromol. Chem.*, sous presse.
- 3 P. Seifert, E. Vogel, A. Rossi et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 725.
- 4 J. Monnin, *Helv. Chim. Acta*, 39 (1956) 1721.
- 5 J. Wolinsky, R. Novak et R. Vasileff, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3596.
- 6 (a) T.M. Laakso et C.C. Unruh, *Ind. Eng. Chem.*, 50 (1958) 1119; (b) C.C. Unruh et T.M. Laakso, *Ind. Eng. Chem.*, 50 (1958) 1124; (c) C.C. Unruh et T.M. Laakso, *J. Polym. Sci.*, 33 (1958) 87.
- 7 B. Yamada et T. Otsu, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 3 (1969) 1551.
- 8 H.C. Brown et S. Krishnamurthy, *Tetrahedron*, 35 (1979) 567.
- 9 D.H. Rammner et N.G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1997.
- 10 G. Slinckx et G. Smets, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3163.
- 11 G. Kalaus et L. Szantay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 96 (1978) 385.
- 12 J. Brandrup et E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd edn., Wiley-Interscience, New York, 1989.
- 13 B. Boutevin, G. Rigal, A. Rousseau et D. Bosc, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1988) 47.
- 14 A.V. Tobolsky, C.E. Rogers et R.D. Brickman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1277.
- 15 W.J. Bengough et A.C.K. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1553.
- 16 M.S. Matheson, E.E. Auer, E.B. Bevilacqua et E.J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5395.
- 17 W.J. Bengough et H.W. Melville, *Proc. R. Soc., London*, A249 (1959) 445.
- 18 M. Macret, *Thèse*, Strasbourg, 1980.
- 19 A.I. Yezrielev, E.L. Brokhina et Y.S. Roskin, *Vysokomol. Soedin.*, A11 (1969) 1670.