

Received: December 7, 1990; accepted: February 28, 1991

TELOMERISATION DES ETHERS VINyliQUES ET LEUR COTELOMERISATION AVEC LES MONOMERES FLUORES

B.BOUTEVIN, F.CERSOSIMO, B.YOUSSEF

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

P.KAPPLER

Centre de Recherches Rhône Alpes (Atochem)
Rue Henri Moissan - 69310 Pierre Benite (France)

SUMMARY

Radical cotelomerization of vinylic ethers VE (butyl vinyl ether and 2-acetoxy ethyl vinyl ether) with chlorotrifluoroethylene and mercaptans (2-hydroxy ethyl mercaptan and $C_6F_{13}C_2H_4SH$) are studied. The homo-telomerization of vinylic ethers with these thiols and CCl_3CH_2OH leads to complex mixtures including acetals obtained by addition of the VE to hydroxy groups after telomerization of the thiol with the vinyl ether. Cotelomerization is similar, but we have also shown that the transfer activity of the thiols on all radical species bearing a vinyl ether end is very important and leads almost solely to monoadditions consuming large quantities of thiol. We deduce therefore, that in these reactions, we obtain mixtures of copolymers (formed after total consumption of the thiol) and of these adducts having a low molecular weight.

RESUME

Les cotélorisations des éthers vinyliques (EV) (butyl vinyl éther et acétoxy-2-éthyl vinyl éther) avec le chlorotrifluoroéthylène et les mercaptans (hydroxy-2-éthyl mercaptan et $C_6F_{13}-C_2H_4-SH$) sont étudiées par

voie radicalaire. Nous avons étudié l'homo-télomérisation des éthers vinyliques avec ces thiols $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et nous avons montré que les thiols porteurs de groupements alcools conduisent à des mélanges complexes comprenant des acétals obtenus par addition des éthers vinyliques sur les alcools après la télomérisation du thiol sur ces éthers vinyliques. Dans les cotélomérisations, il en est de même, mais nous avons montré de plus que l'activité de transfert des thiols sur toute espèce radicalaire qui porte une extrémité vinyl éther est très importante et que cela conduit quasiment à des monoadditions consommatrices de quantité énorme de thiol. On en déduit que dans ces réactions, on obtient des mélanges de copolymères (formés après consommation totale du thiol) et de ces adduits de bas poids moléculaire.

INTRODUCTION

Les éthers vinyliques sont des monomères particuliers. D'une façon générale, ils sont utilisés en polymérisation cationique et sont même considérés comme très réactifs. Depuis peu, Higachimura [1] a montré qu'ils réagissent par des systèmes HI/I_2 pour donner des polymères parfaitement contrôlés. Nous avons également préparé des éthers vinyliques à chaînes latérales perfluorées [2]. Par contre, la polymérisation radicalaire de ces monomères est considérée comme impossible et il existe très peu d'articles sur ce sujet. On ne peut cependant ignorer les travaux importants de Schostakoski dans ce domaine et cela, aussi bien sur la polymérisation amorcée par l'AIBN [3,4] ou le peroxyde de benzoyle [5], que sur la télomérisation notamment avec CCl_4 [6] et H_2S [7].

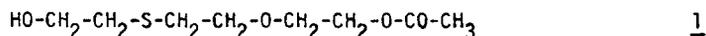
Enfin, il faut signaler les travaux plus récents sur la télomérisation cationique des éthers vinyliques avec des acétals comme télogènes [8,9] et des isocyanures [10] et DMF [11].

Nous étudions dans ce travail la télomérisation radicalaire des éthers vinyliques avec des thiols et leur copolymérisation avec des monomères fluorés. En effet, les monomères fluorés sont des monomères accepteurs d'électrons [12] et les éthers vinyliques sont de très bas donneurs d'électrons [13] ; on peut donc s'attendre à une bonne réaction de cotélomérisation radicalaire.

RESULTATS ET DISCUSSION

1°) Homo-télomérisation des éthers vinyliques avec des thiols

Nous avons réalisé la réaction à 68°C avec le perpivalate de tertiobutyle comme amorceur, le mercaptoéthanol comme tégène et l'acétoxy-2-éthyl vinyl éther (AEVE). Avec des quantités stoechiométriques de tégène et monomère, on obtient un seul pic en CPV dont l'identification conduit à la formule :



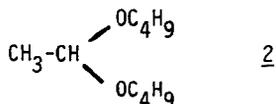
Notons que cette addition est instantanée et quantitative.

Le dosage des hydroxyles du composé 1 est de 7,95 par 8,2 théorique et les RMN du ^1H et ^{13}C confirment sans ambiguïté cette structure.

Il faut remarquer qu'il n'y a pas du tout d'addition inverse et que l'addition est donc de type radicalaire anti Markovnikov.

Dans un deuxième temps, nous avons mis cinq fois plus de butyl vinyl éther (BVE) par rapport au thiol.

La réaction est beaucoup plus complexe et en GPC, on observe quatre pics. Le premier d'entre eux est l'acétal 2 :

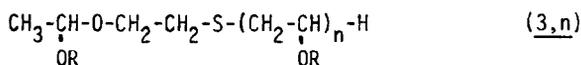


En effet, en RMN du ^1H on trouve le quadruplet caractéristique à 4,7 ppm et le doublet correspondant à 1,28 ppm.

L'analyse des fractions de distillation montre en IR (absence des bandes à 3500cm^{-1}) par le dosage des hydroxyles, que les produits de la réaction ne contiennent pas de fonctions alcools.

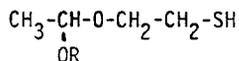
En RMN du ^1H les spectres sont complexes, mais on observe la formation du cétal : $(\text{C}_4\text{H}_9\text{-O})_2\text{-CH-CH}_3$

Ces mêmes fragments sont observés en spectrométrie de masse par les fragments caractéristiques $m/e=57$ (C_4H_9) et $m/e=101$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$). Ainsi, pour les trois produits, on peut avancer la structure suivante :



Nous pouvons résumer (Tableau 1) toutes les voies réactionnelles possibles. La première à éliminer est la voie 3 ; en effet, en RMN du ^1H des fractions de distillation, on observe le quadruplet à 4,65 ppm $\text{CH}_3-\underline{\text{CH}}$ que l'on ne pouvait avoir avec les produits 4,n.

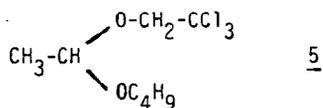
Il est plus difficile de conclure entre les deux autres voies ; cependant, il faut rappeler que lorsque $R_0=1$ on n'obtient que le produit d'addition radicalaire et non le cétal.



D'ailleurs, pour $R_0=1$, le dosage par l'iode des fonctions SH ne montre aucune présence de fonctions SH libres. On peut donc penser que c'est la voie 1 qui représente le mieux nos résultats.

Pour confirmer ces résultats, c'est-à-dire l'addition des alcools sur les éthers vinyliques, nous avons réalisé cette réaction avec le composé $\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{OH}$ et le butyl vinyl éther dans les mêmes conditions. En effet, Ameduri et Boutevin [14] ont montré que ce composé est un bon agent télégène avec l'acétate d'allyle.

Avec $R_0=1$, on obtient également rapidement et quantitativement le composé 5 suivant :

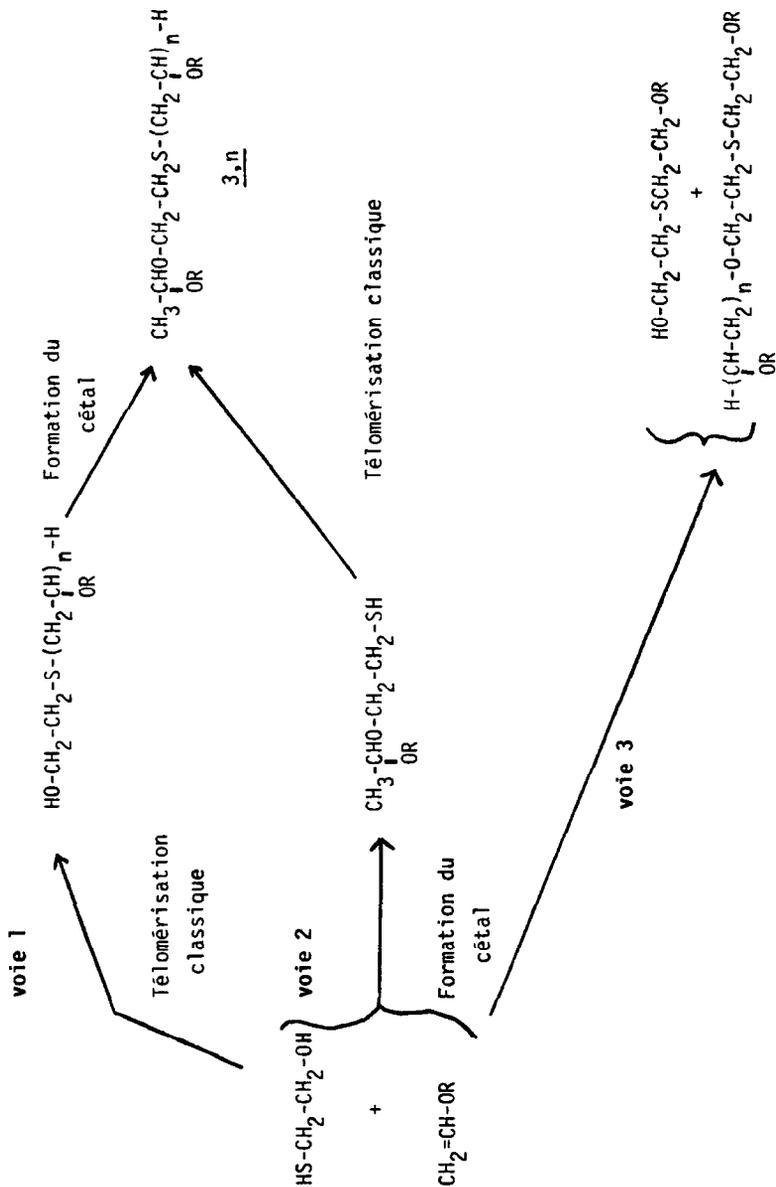


La structure de ce produit est établie par RMN du ^1H essentiellement.

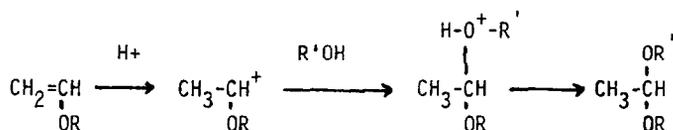
Il faut remarquer sur les spectres, comme sur celui de l'acétal précédent 2, que les deux groupements CH_2 en α de l'oxygène, forment un système plus complexe de type AA'BB'. Cela est particulièrement évident sur le groupement en α du CCl_3 à 4,1.

Ainsi, les télégènes porteurs de groupement alcool réagissent de façon très rapide par leur fonction alcool, et cela est d'autant plus vrai que l'alcool présente un caractère acide, comme c'est le cas du trichloroé-

TABLEAU 1

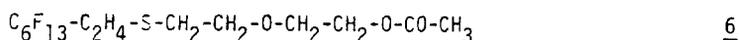
Schémas réactionnels possibles issus de la télomérisation radicalaire éther vinylique mercapto-2 ethanol $R_0 < 1$  $4, n$

thanol. Il est en effet connu [15] qu'en milieu acide, les éthers vinyliques conduisent à des acétals par le mécanisme suivant :



Par utilisation d'un agent tampon tel que l'hydrogénocarbonate de sodium, nous n'avons pas pu éliminer ces réactions de cétalisation.

Nous avons alors utilisé un tégène non fonctionnel fluoré $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$. Avec un excès molaire de deux fois en acétoxy-2-éthyl vinyl éther, et dans les mêmes conditions, nous obtenons exclusivement le composé 6 suivant :



Le composé est caractérisé en RMN du ^1H et ^{13}C ; on peut noter les quatre séries de pics à 4,2 ppm CH_2 en α de l'ester (2H)
à 3,65 ppm CH_2 en α de l'éther (4H)
à 2,75 ppm CH_2 en α du thioéther (4H)
et à 2,4 ppm CH_2 en α du CF_2 (2H)

Il faut constater de plus que le thiol est consommé totalement et que l'éther vinylique restant est intact. Par contre, nous n'observons pas d'adduits d'ordre supérieur.

Nous avons réalisé cette réaction avec un excès de monomère (100 pour 1) pour orienter la réaction vers un $\overline{\text{DP}}_n$ plus élevé.

Nous avons obtenu avec un rendement de 15% un liquide visqueux de couleur jaune. En GPC (solvant THF), nous observons un diagramme caractéristique d'une répartition télomère. Le premier pic apparaît négativement [16] et les suivants positivement. Ce premier pic est l'adduit 6, et, par rapport à un étalonnage polystyrène, la $\overline{\text{M}}_n$ est de l'ordre de 1400 avec un indice de polymolécularité de 1,5. La mesure du fluor par analyse élémentaire conduit à une masse de 1100, ce qui est compatible avec le résultat précédent.

Ainsi, il est possible d'obtenir des télomères avec des télogènes ne comportant pas des alcools, ni des acides, mais le rendement est très faible.

2°) Cotélomérisation des éthers vinyliques et du chlorotrifluoroéthylène (CTFE)

Dans une étude antérieure [17], nous avons montré que la copolymérisation des éthers vinyliques avec le chlorotrifluoroéthylène conduit à des copolymères parfaitement alternés quelle que soit la composition initiale en monomères. Nous avons donc utilisé tout d'abord le mercapto-2-éthanol comme télogène avec trois rapports molaires R_0 du télogène au monomère : $R_0=0,05$, $0,075$ et $0,1$. Le chlorotrifluoroéthylène et le butyl vinyl éther sont utilisés en quantité stoechiométrique. Nous obtenons les GPC décrites sur la figure 1 qui montre des pics de masses faibles totalement identiques à ceux décrits précédemment, et des pics de masses élevées qui varient très peu en position avec R_0 .

Après élimination des pics de masses faibles par lavage au méthanol, on obtient trois produits qui sont comparés en viscosité inhérente (THF à 30°C) à une réaction de copolymérisation modèle. Les résultats sont réunis dans le tableau 2 suivant :

TABLEAU 2

Variation de la viscosité inhérente en fonction de R_0

R_0	0	0,05	0,075	0,1
inh. g/dl	0,119	0,11	0,11	0,1

Ces résultats montrent clairement que le thiol est consommé rapidement par addition sur le butyl vinyl éther et cela est confirmé par les pics de masses faibles. Ensuite, il y a réaction de copolymérisation entre le chlorotrifluoroéthylène et le butyl vinyl éther selon un mécanisme accepteur-donneur [12] et on obtient des valeurs de (η) comparables à celle d'une copolymérisation.

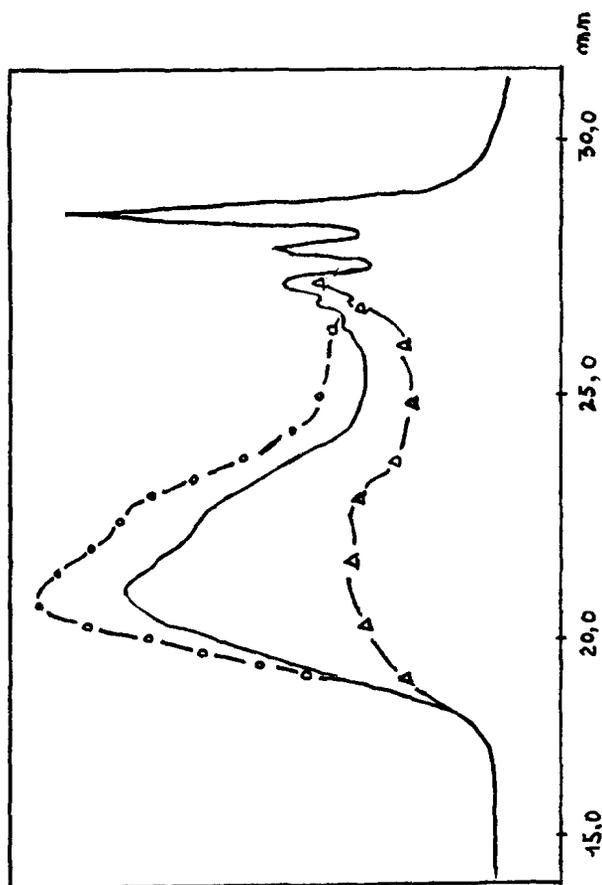


Fig. 1. Chromatogrammes GPC des réactions de cotélomérisation,
 CTFE - éther vinylique/mercapto-2 éthanol; —○—, $R_0 = 0,05$; —, $R_0 = 0,075$;
 —△—, $R_0 = 0,1$.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé la cotélomérisation par le thiol fluoré $C_6F_{13}-C_2H_4-SH$ avec l'acétoxy-2-éthyl vinyl éther dans les conditions suivantes :

$$(CTFE) = (AEVE)$$

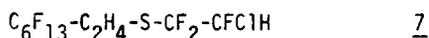
$$R_0 = \frac{(RSH)}{(CTFE) + (AEVE)} = 0,5$$

$$C_0 = \frac{(\text{perpivalate de tBu})}{(CTFE) + (AEVE)} = 10^{-2}$$

$\theta = 70^\circ C$, $t = 4h$ dans l'acétonitrile

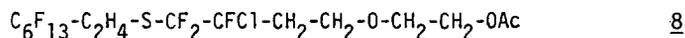
L'analyse par GPC sur le brut réactionnel nous montre la présence de trois produits que nous avons isolés par distillation. Le second est le monoadduit du thiol avec l'acétoxy-2-éthyl vinyl éther 6 déjà décrit.

Le premier produit 7 est le monoadduit du thiol sur le chlorotrifluoroéthylène.



La structure est établie sans ambiguïté par RMN du 1H , tout d'abord où l'on observe le signal du groupement $CFClH$ par le couplage géminé $F-H$, $J=50Hz$. Ensuite, en RMN du ^{19}F , le CF_2 en du groupement asymétrique $CFClH$ donne un système ABX pour ces trois atomes de fluor.

Le dernier produit 8 est le diadduit 1-1 du $C_6F_{13}-C_2H_4SH$ avec le chlorotrifluoroéthylène et l'éther vinylique de structure :



L'analyse de la structure de ce produit est extrêmement importante pour la compréhension du mécanisme, aussi, nous y avons attaché beaucoup d'importance.

Les RMN du 1H et ^{13}C sont présentées dans le Tableau 3. En RMN du 1H on ne retrouve pas le doublet détriplé caractéristique du $CFClH$, ni un

TABLEAU 3

Résultats de RMN du ^1H et du ^{13}C du composé 6

^1H	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CF}_2 - \text{CFCI} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - \text{CH}_3$										
allure du signal	m	t	m	m	t	s					
déplacements chimiques ppm	2,55	3,15	2,55	3,85	3,65	4,25	2,1				
^{13}C	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CF}_2 - \text{CFCI} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - \text{CH}_3$										
allure du signal	m	t	s	m	m	d	d	s	s	s	s
déplacements chimiques ppm	90-135	32,75	19,32	90-135	90-135	36,62	65,10	63,16	68,94	170,5	19,54

triplet dédoublé d'un éventuel $\text{CF}_2\text{-H}$. Le chlorotrifluoroéthylène n'est donc pas le monomère de bout de chaîne.

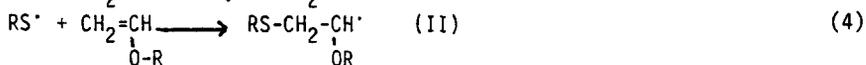
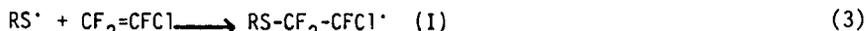
En RMN du ^{19}F , on observe deux séries de pics à $-84,5$ ppm (2F) et $-116,75$ ppm (1F), et si l'on compare avec le monoadduit 7 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S-CF}_2\text{-CFClH}$, les deux séries de pics sont à $-85,5$ et -147 , ceci confirme bien que le soufre est fixé sur le CF_2 qui résonne à -85 environ, cependant le CF est déblindé pour le produit 8 par la présence du CH_2 . De plus, la partie X du système ABX est détriplée par ce CH_2 montrant l'enchaînement : $\text{-S-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2\text{-}$

Il faut signaler que les proportions des trois produits sont les suivantes :

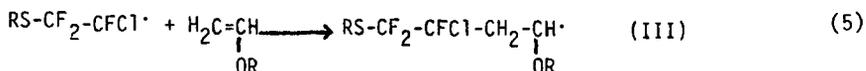
produit	<u>7</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	résidus de distillation
%	18	50	23	8

Le produit majoritaire est l'adduit du thiol sur l'éther vinylique 6, mais si l'on additionne les pourcentages des produits 7 et 8 (c'est-à-dire ceux pour lesquels le thiol s'ajoute sur le chlorotrifluoroéthylène), on obtient des quantités voisines de celles du composé 6.

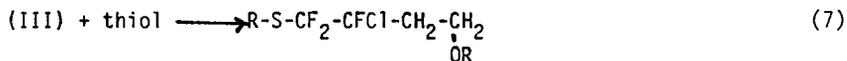
Ainsi, on peut considérer que le thiol s'ajoute indifféremment sur l'un ou l'autre des monomères dans un premier temps, selon les équations suivantes :



Les étapes qui suivent sont intéressantes à considérer ; ainsi, le radical (I) est apte à propager selon (5) pour donner (III).



Par contre, ni (II), ni (III) ne propagent de façon majoritaire bien sûr, mais donnent des réactions de transfert selon (6) et (7).



Tout cela explique qu'il est très difficile d'obtenir des hauts téléomères avec les éthers vinyliques et les thiols, car tous les radicaux terminés par $\sim\text{CH}_2\text{-CH}'$ transfèrent de façon très importante et logique aux thiols présents dans le milieu et consomment très rapidement ceux-ci. Par la suite, s'il reste des monomères et de l'amorceur, on assiste à une copolymérisation classique de type accepteur donneur.

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons montré que si la copolymérisation des éthers vinyliques avec le $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ est non seulement possible, mais aisée, il n'en est pas de même pour l'homo-télomérisation de ces éthers vinyliques et pour leur cotélomérisation avec le $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$. On peut attribuer ce phénomène à un transfert très élevé au thiol des radicaux terminés par l'unité éther vinylique.

Ainsi, nous avons proposé un mécanisme de réaction qui procède par la monoaddition du thiol sur l'éther vinylique de l'entité chlorotrifluoroéthylène-éther vinylique, et consomme donc prématurément le thiol mis dans le milieu ; ensuite, il se produit une copolymérisation normale.

Enfin, il faut rappeler les réactions parasites des alcools sur les éthers vinyliques qui donnent des réactions secondaires pour compliquer ces réactions et conduire à des acétals.

PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse de l'acétoxy-2-éthyl vinyl éther a été effectuée selon la méthode de catalyse par transfert de phase [15].

Le chlorotrifluoroéthylène et le thiol fluoré sont fournis par la Société ATOCHEM.

Les réactions de cotéomérisation mettant en jeu le chlorotrifluoroéthylène ont été effectuées dans des tubes de Carius en pyrex (épaisseur : 2mm, longueur : 260mm, diamètre extérieur : 23mm).

Les réactifs non volatils sont placés dans le tube, puis celui-ci est refroidi dans un mélange acétone-azote (-80°C). Le chlorotrifluoroéthylène est alors introduit. Le tube est scellé, puis placé dans la cavité 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 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 tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres du ^{13}C ont été pris avec un appareil BRUKER WP 80MHZ dans le CDCl_3 .

Les analyses viscosimétriques sont effectuées avec un viscosimètre automatique AMTEC 52 à capillaire de 0,5mm de type UBBELHODE, à 25°C 0,01°C.

* Obtention du produit 1 : $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$

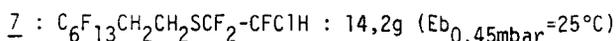
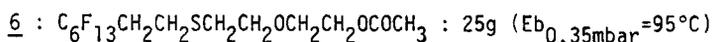
Dans un ballon à deux tubulures, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, une solution composée de 0,038 mole d'acétoxy-2 éthyl vinyl éther (5g), 0,038 mole de mercapto-2-éthanol (3g) et 20 ml d'acétonitrile, est agitée à la température de 68°C et 0,2g de perpivalate de tertiotbutyle sont additionnés. Après réaction, le solvant est éliminé au ROTAVAPOR, puis sous vide plus poussé. Nous obtenons 7,8g de produit de monoaddition.

Analyse élémentaire :	$C_{14}H_{15}F_{13}O_3S$	% Calc.	C 32,94	H 2,94
	(M=510g)	Tr.	33,41	3,09

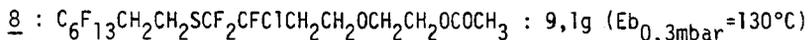
* Obtention des composés 7 : $C_6F_{13}CH_2CH_2SCF_2CFC1H$ et



Dans un tube de Carius, on fait réagir 0,087 mole de chlorotrifluoroéthylène (10,2g), 0,085 mole d'acétoxy-2 éthyl vinyl éther (11,1g), 0,086 mole de thiol fluoré (32,7g), soit $R_o=0,5$ et 0,7g de perpivalate de tertiobutyle, soit $C_o=10^{-2}$. Le mélange est maintenu pendant 4h à 68°C puis distillé pour donner trois produits majoritaires.



Analyse élémentaire :	$C_{10}H_5F_{16}ClS$	% Calc.	C 24,16	Cl 7,15
	(M=496,5g)	Tr.	24,46	7,64



Analyse élémentaire :	$C_{16}H_{15}F_{16}ClO_3S$	% Calc.	C 30,64	H 2,39	Cl 5,66
	(M=626,5g)		31,13	2,45	6,10

Résidu de distillation : 4,7g

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T.HIGASHIMURA, M.MIYAMOTO et M.SAWAMOTO, *Macromolecules*, 18 (1985) 123.
- 2 B.BOUTEVIN, B.YOUSSEF, *J. Fluorine Chem.*, 44 (1989) 395.
- 3 M.F.SHOSTAKOVSKY, F.P.SIDELKOSVSKAYA et E.S.SHAPIRO, *Bull.Acad.Sci., USSR, Div.Chem. Sci.*, (1955) 1085 (T.P.997).
- 4 M.F.SHOSTAKOVSKY, E.S.SHAPIRO et F.P.SIDELKOVSKAYA, *Bull.Acad.Sci., USSR, Div.Chem. Sci.*, 3 (1956) 338 (T.P. 351).
- 5 M.F.SHOSTAKOVSKY, E.S.SHAPIRO et F.P.SIDELKOVSKAYA, *Bull.Acad.Sci., USSR, Div.Chem. Sci.*, 3 (1956) 368 (T.P. 351).

- 6 M.F.SHOSTAKOVSKY,A.V.BOGDANOVA,M.M.ZVEROV et G.I.PLOTNIKOVA,Bull.Acad. Sci.USSR,Div.Chem. Sci.. (1956). (T.P. 1263).
- 7 M.F.SHOSTAKOVSKY,E.N.PRILEZHAEVA et E.S.SHAPIRO,Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem. Sci., 292 (1954) 357 (T.P. 235).
- 8 S.M.MAKIN,V.S.SUDAKOVA,Ibid.3161 (Chem. Abstr. 58, 1066f).
- 9 O.N.MIKHANT'EVA,V.B.MIKHANT'EV et N.A.POPOV,Deposited DOC. VINITI 14 (1977) 3061 (Chem. Abstr. 90, 167988y).
- 10 T.SAEGUSA,N.TAKAISHI,Y.ITO,Polym.J.,1,5 (1977) 532.
- 11 I.A.SUSOROV, V.S.SUKHININ, Plast. Massy, 5 (1986) 59 (Chem. Abstr. 105, 79832r).
- 12 Asahi Glass Company Ltd., Brev. Fr. 2 488 260 (1981).
- 13 K.G.OLSON et G.B.BUTLER,Macromolecules,16 (1983) 707.
- 14 A.AMEDURI et B.BOUTEVIN,Macromolecules,23 (1990) 2433.
- 15 T.REKASHEVA,Russ Chem.Rev,37 (1968) 1009.
- 16 G.BAUDUIN,B.BOUTEVIN,A.ROUSSEAU et K.TADLAOUI,Eur.Polym.J.,(25) 12 (1989) 1303.
- 17 B.BOUTEVIN,F.CERSOSIMO,B.YOUSSEF,Macromolecules (1991), (soumis à publication).