

# Synthèse de polymères hautement fluorés amorphes et à $T_g$ élevées: copolymérisation de maléimides fluorés avec des éthers vinyliques

O. Beaune, J.M. Bessière, B. Boutevin\* et J.J. Robin

URA D 11930, C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier Cedex (France)

(Reçu le 2 mars 1993; accepté le 24 mai 1993)

## Abstract

We have prepared and characterized (by  $^1\text{H}$  NMR and MS methods) *N*-4-(2'-*F*-hexylethoxy)phenylmaleimide and *N*-4-(2'-*F*-hexylethylthio)phenylmaleimide. The behaviour of these fluorinated maleimides (FM) towards various vinyl ethers (2-chloroethylvinyl ether, benzylvinyl ether) in radical copolymerization has been studied. Generally, maleimides and vinyl ethers lead to alternated copolymers but, in this case, the copolymer was not alternated. The thermal behaviour of the copolymers has been evaluated and their thermal decomposition explained.

## Résumé

Le *N*-4-(2'-*F*-hexyléthoxy)phénylmaléimide et le *N*-4-(2'-*F*-hexyléthylthio)phénylmaléimide ont été préparés et caractérisés (RMN  $^1\text{H}$ , SM). Nous avons ensuite, étudié en copolymérisation radicalaire, le comportement de ces maléimides fluorés (MF) vis à vis d'éthers vinyliques comme le 2-chloroéthylvinyléther et le benzylvinyléther. Généralement, les maléimides et les éthers vinyliques conduisent à des copolymères alternés mais, dans notre cas les copolymères obtenus ne le sont pas. Le comportement thermique des copolymères synthétisés a été évalué et, le mécanisme de décomposition a été élucidé.

## Introduction

La recherche de polymères amorphes et donc transparents fait l'objet de nombreux travaux: le développement du PMMA et PS en est un exemple. Cependant, ces deux polymères présentent une  $T_g$  trop basse (aux environs de 100 °C) pour leur ouvrir certaines applications pour lesquelles on peut avoir des pointes de températures voisines de 80 °C. Les sociétés Mitsubishi [1] et Rohm et Haas [2] ont beaucoup travaillé sur la stabilisation du PMMA en créant des liaisons glutarimides [3, 4] dans la chaîne au moyen de l'ammoniac ou d'amines primaires. Une autre voie est la copolymérisation de MMA et de maléimides [5–7].

Dans le domaine des produits fluorés, des  $\alpha$ -fluoroacrylates [8] permettent aussi d'accéder à des polymères à  $T_g$  voisine de 150 °C. Cependant, dans les acrylates ou méthacrylates, lorsque la chaîne latérale est longue, la  $T_g$  diminue beaucoup [9, 10] et il est difficile d'introduire des fonctions réactives tout en maintenant les propriétés thermiques. Wagener *et al.*

[11] et Butler *et al.* [12, 13] ont étudié certaines copolymérisations de maléimides et éthers vinyliques et ont obtenu des matériaux intéressants du point de vue thermique, mais ces composés ne possèdent pas de chaînes fluorées.

Dans le but d'obtenir de tels matériaux, nous avons préparé dans un premier temps des maléimides fluorés que nous avons copolymérisés avec des éthers vinyliques et ce travail fait l'objet de cette première publication.

## Résultats et discussion

Rappelons (Fig. 1) l'allure des courbes de variations de  $T_g$  de méthacrylates fluorés en fonction de la largeur et de la nature des chaînes fluorées. Or les propriétés de surface sont liées à ces deux derniers paramètres; ainsi, il faut d'une part entre six et neuf atomes de carbones perfluorés et d'autre part, que l'extrémité soit un  $-\text{CF}_3$  [14–16]. Dans le meilleur des cas, la  $T_g$  est alors de l'ordre de 50 °C. Les revêtements fluorés à très basses tensions superficielles trouvent des applications dans les revêtements textiles mais également

\*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

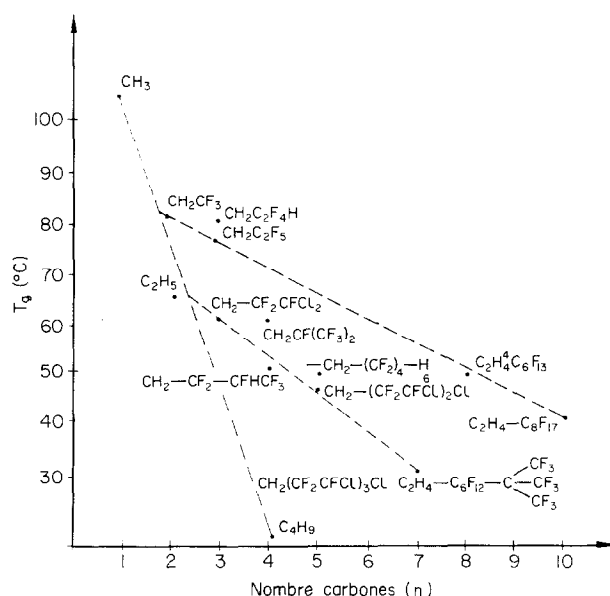


Fig. 1. Variation de la  $T_g$  des polymères d'acrylates  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}$  en fonction du nombre,  $n$ , carbones. Les groupements indiqués sont les groupements R de l'acrylate.

dans les revêtements de fibres optiques où le fluor apporte, en plus de l'hydrophobie, de très faibles indices de réfraction.

Il était donc intéressant de préparer de tels composés, mais qui présentent en plus des valeurs de  $T_g$  très largement supérieures à 100 °C. En nous inspirant des travaux sur les copolymères maléimide/éther vinyliques très étudiés par Buttler *et al.* [12, 13, 17–19], nous avons préparé de nouveaux monomères maléimides à chaîne latérale aliphatique perfluorée et étudié leurs copolymérisations avec des éthers vinyliques.

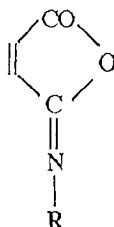
#### Synthèse de maléimides fluorés

Les maléimides et bis-maléimides sont des monomères souvent utilisés; cependant, on ne trouve commercialement que le *N*-phénylmaléimide, le *N*-méthylmaléimide et le maléimide pour les maléimides simples et quelques bis-maléimides à chaîne principale aromatique (exemple: Kherimid de Rhône-Poulenc).

La synthèse de ce type de composés est réalisée en deux étapes: la première est une réaction entre l'amine et l'anhydride maléique qui conduit à l'acide amique [20]; la seconde est une cyclodéshydratation de ce dernier en maléimide. Les méthodes de cyclisation font intervenir divers agents déshydratants comme par exemple  $\text{P}_2\text{O}_5$  à haute température [21, 22]. Avec ce produit, les rendements sont faibles (<25%) et on observe diverses réactions secondaires: (a) formation d'isoimide; (b) formation d'amidures; et (c) réaction de décarboxylation.

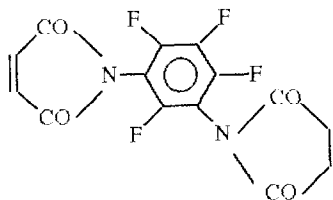
Crivello [23] a mis en évidence ces produits lors de synthèses réalisées à 160 °C, catalysées par  $\text{SOCl}_2$  où

il obtient cependant des rendements beaucoup plus élevés. En 1966, Hedaya *et al.* [24] a mis en évidence les isoimides de formule:

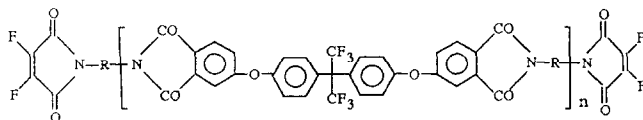


D'une manière générale, lorsque la première étape est réalisée à basse température, la formation d'isoimide est très atténuée. La déshydratation est effectuée par un mélange  $\text{ACOH}/\text{AcONa}$  à une température de 90 °C.

Avant de détailler nos synthèses, il faut rappeler les maigres travaux concernant les maléimides porteurs de groupements fluorés. Barrales-Rienda *et al.* [25] a préparé des *N*-pentafluorophénylmaléimides alors que Searle [20, 26] a préparé ces mêmes produits mais partiellement fluorés. Cummings et Lynch (Monsanto Chemicals) [27] a synthétisé le bis-maléimide suivant:

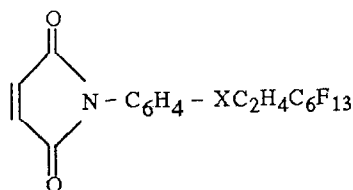


Enfin, Green *et al.* [28] ont obtenu les prépolymères suivants:



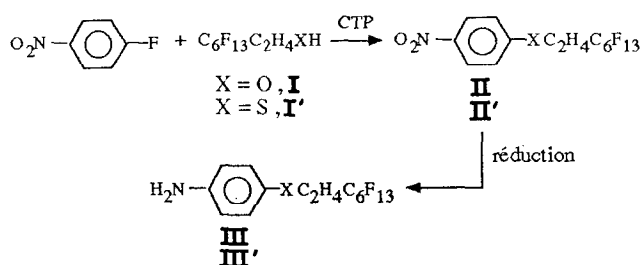
avec  $n < 3$  ( $R$  = radical aromatique).

Pour notre part, nous nous intéresserons à la synthèse de nouveaux maléimides fluorés de formule:



avec  $X = \text{O}$  ou  $\text{S}$  ( $\phi = \text{C}_6\text{H}_4$ ).

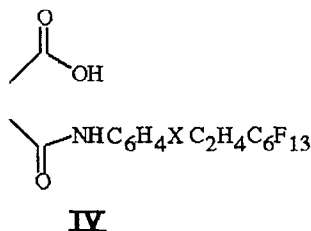
Le schéma réactionnel de synthèse des amines est le suivant:



Scheme 1.

La première étape (CTP) est réalisée avec un bon rendement mais par contre, l'étape de réduction est plus délicate. Avec X = O, on utilise l'hydrogène gazeux catalysé par Pd/C; l'amine est alors obtenue avec un rendement de 40%. Avec X = S, le soufre empoisonne le catalyseur et nous avons utilisé pour la réduction le dithionate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) en milieu basique et dans le DMF à reflux; le rendement est alors de l'ordre de 30%. Il faut remarquer que les amines (**III**) et (**III'**) sont instables et doivent être conservées sous azote.

On peut différencier facilement par analyse RMN <sup>1</sup>H du système aromatique les composés nitro **II** et aminé **III**. La différence entre les quatre protons aromatiques des deux composés est tout à fait marquante. En effet, on passe d'un système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> dans lequel un groupement est donneur et l'autre attracteur, à un système où les deux groupements sont donneurs, ce qui rapproche les deux protons A et B. L'addition de l'anhydride maléique sur les amines est réalisée dans le chloroforme à une température inférieure à 5 °C et l'on obtient les acides maléimiques de formule générale:



(avec  $\phi = \text{C}_6\text{H}_4$ ). Ce composé, qui précipite dans le milieu, est isolé par filtration, caractérisé par RMN et spectrométrie de masse (SM). La cyclisation est réalisée à 90 °C avec le mélange anhydride acétique/acétate de sodium. Le produit est précipité par l'eau et l'imide est recristallisé.

L'analyse RMN <sup>1</sup>H montre clairement la transformation du système AB dû aux deux protons de l'acide amique en système A<sub>2</sub> dans le cas de la maléimide. On constate que nos synthèses se font sans la création de sous-produits. Cependant, au cours de ces travaux, nous avons remarqué que lorsque la température de la réaction d'obtention de l'acide amique dépasse 20 °C, on obtient après cyclisation un spectre RMN plus complexe entre 6 et 8 ppm.

D'un point de vue synthèse, il y a peu de différence entre les dérivés oxygénés et soufrés, hormis pour la réduction du composé nitré. En RMN, le CH<sub>2</sub> en  $\alpha$  du soufre résonne à 3,2 ppm au lieu de 4,4 ppm de façon logique. De plus, les systèmes A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> sont légèrement décalés vers les hauts champs et les écarts entre les parties A et B varient de façon aléatoire. Cependant, dans une même série, on voit clairement que par RMN, il est aisé de contrôler la pureté de tous les intermédiaires réactionnels.

#### Copolymérisation des maléimides fluorés

Nous avons réalisé la copolymérisation du maléimide fluoré (MF) avec deux éthers vinyliques: les 2-chloroéthylvinyléther (CEVE) et le benzylvinyléther (BzVE) en présence de 2,2-azobis(2-méthylpropionitrile)-(AIBN) comme amorceur et de tétrahydrofurane comme solvant, pendant 6 h à 80 °C sous atmosphère d'azote.

#### Copolymérisation du MF ( $M_1$ ) avec le BzVE ( $M_2$ )

Les conditions de copolymérisation sont résumées dans le Tableau 1. Il est intéressant de constater que le rendement massique est bon (66%) mais il ne permet pas d'affirmer que les deux monomères sont consommés simultanément.

Dans le Tableau 2, nous donnons les résultats des analyses élémentaires théoriques et expérimentales d'un copolymère de composition 50:50. On constate une grande dérive entre les deux premières valeurs; or, il faut rappeler que l'on peut s'attendre ici à obtenir un copolymère alterné, compte tenu de la polarité des deux monomères et des divers et nombreux résultats relevés dans la littérature.

De plus, on sait que les éthers vinyliques n'homopolymérisent pas par voie radicalaire: ils sont tout au plus susceptibles de donner des réactions d'addition

TABLEAU 1. Conditions expérimentales de copolymérisations avec  $f_{1,0}$  = fraction molaire de  $M_1$  à  $t = 0$  dans le milieu réactionnel

| $f_{1,0}$ | [ $M_1$ ]<br>(g) | [ $M_2$ ]<br>(g) | $m_{\text{AIBN}}$<br>(g) | $V_{\text{THF}}$<br>(cm <sup>3</sup> ) | $T$<br>(°C) | $t$<br>(h) |
|-----------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------------------------|-------------|------------|
| 0,5       | 5                | 1,25             | 0,031                    | 50                                     | 80          | 6          |

TABLEAU 2. Analyse élémentaire des copolymères 50:50 synthétisés

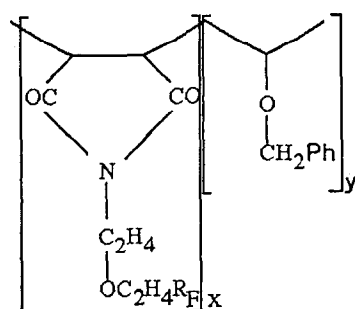
|                  | C<br>(%) | H<br>(%) | N<br>(%) | F<br>(%) |
|------------------|----------|----------|----------|----------|
| Théorique        | 48,43    | 2,98     | 2,09     | 36,92    |
| Expérimentale    | 44,03    | 2,39     | 2,42     | 42,32    |
| Maléimide fluoré | 40,37    | 1,87     | 2,62     | 46,17    |

[29]. En ce qui concerne les maléimides, jusqu'à ces dernières années, ils étaient considérés comme inaptes à l'homopolymérisation mais depuis peu, Otsu *et al.* [30–32] a montré que ce n'est pas le cas et que le substituant du maléimide a un rôle important. Enfin, il faut préciser que les maléimides sont susceptibles de donner des réactions de dimérisation sous ultraviolets [33, 34]. C'est la raison pour laquelle nous avons donné dans le Tableau 2 la composition élémentaire du monomère maléimide qui est aussi celle de l'homopolymère. Là aussi, les résultats expérimentaux sont très différents de cette composition, ce qui prouve donc que nous n'avons pas préparé un homopolymère du maléimide fluoré.

Grâce à la chromatographie par perméation de gel, nous avons montré que le copolymère ne contient pas de monomères résiduels, ni de dimère après l'opération de précipitation par le méthanol que nous avons réalisée sur notre échantillon. Ainsi, on est amené à admettre que le copolymère n'est pas alterné, contre toute attente, et nous avons effectué des analyses complémentaires [35] qui vont toutes dans ce sens.

Une autre confirmation du fait que la structure n'est pas alternée est donnée par l'étude de spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce copolymère. Ce spectre comporte quatre séries de pics: (i) les premiers, dus aux protons de la chaîne carbonée, qui résonnent depuis 4–2 ppm sous forme de massifs larges et mal résolus; (ii) ensuite les deux méthylènes de la chaîne fluorée à 4,2 et 2,6 ppm, respectivement en  $\alpha$  de l'azote et en  $\alpha$  du  $\text{CF}_2$ ; (iii) enfin, on trouve les deux noyaux aromatiques aux environs de 7 ppm.

Si l'on écrit la structure du copolymère comme suit:



on peut calculer aisément les valeurs de  $x$  et  $y$  en comptant les intégrations des protons des noyaux aromatiques (H) et de l'un des deux  $-\text{CH}_2-$  (h) de la chaîne fluorée à partir des relations  $4x + 5y = KH$  et  $2x = Kh$ . Avec  $H = 160$  et  $h = 55$ , on trouve  $x = 0,75$  et  $y = 0,25$ . On peut alors calculer la composition du copolymère 3MF/BzVE et comparer à la valeur expérimental (Tableau 3).

Il est évident que l'accord est correct entre les deux séries de valeurs. Ainsi, on peut nettement conclure que l'alternance du copolymère synthétisé n'est pas

TABLEAU 3. Analyse élémentaire du copolymère MF/BzVE

|          | C (%) | H (%) | N (%) | F (%) |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 3MF/BzVE | 43,47 | 2,30  | 2,415 | 42,61 |
| Trouvé   | 44,03 | 2,39  | 2,42  | 42,32 |

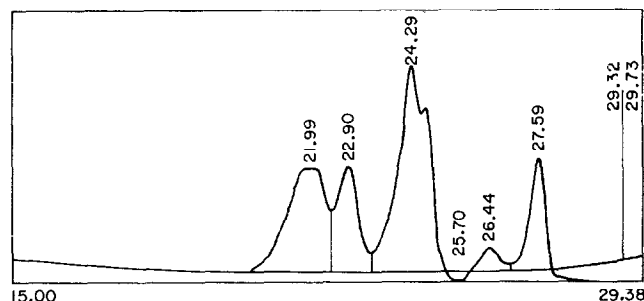


Fig. 2. Chromatogramme GPC de l'homopolymère du N-4-(2'-F-hexyléthoxy)phénylmaléimide.

TABLEAU 4. Résultats de la copolymérisation MF/CEVE

| $f_{1,0}$ | $[M_1]$ (g) | $[M_2]$ (g) | Poids obtenu (g) |
|-----------|-------------|-------------|------------------|
| 0,2       | 2,0         | 1,593       | 1,21             |
| 0,5       | 2,0         | 0,398       | 0,69             |
| 0,8       | 4,0         | 0,199       | 0,57             |

obtenue. Nous avons conforté ce fait en réalisant l'homopolymérisation du maléimide fluoré.

#### Homopolymérisation du maléimide fluoré

Récemment, l'aptitude des maléimides à homopolymériser a été mise en évidence à plusieurs reprises [30–32, 36–38]. Aussi, nous avons tenté cette polymérisation sous atmosphère d'azote et en présence d'AIBN. Contrairement à notre attente, l'analyse du produit formé par GPC (Fig. 2) laisse apparaître uniquement la présence de dimère et de trimère: il ne se forme pas d'homopolymère de masse élevée. Ce résultat peut s'expliquer par les données bibliographiques faisant apparaître une réactivité inférieure des N-arylmaléimides par rapport aux N-alkylmaléimides [32].

#### Copolymérisation de la MF ( $M_1$ ) avec le CEVE ( $M_2$ )

Compte tenu des résultats précédents, nous avons réalisé trois expériences à des compositions d'alimentations variables décrites dans le Tableau 4.

Comme précédemment, l'analyse élémentaire a été effectuée et donne les résultats suivants (Tableau 5).

Les chiffres montrent clairement que les variations pour C, H et N sont faibles et voisines de la valeur

TABLEAU 5. Résultats de variations de composition des copolymères MF/CEVE

| $f_{1,0}$ | (C) (%) |        | H (%) |        | N (%) |        | Cl (%) |        | F (%) |        |
|-----------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
|           | Alt.    | Trouvé | Alt.  | Trouvé | Alt.  | Trouvé | Alt.   | Trouvé | Alt.  | Trouvé |
| 0,2       | 41,15   | 41,17  | 2,65  | 2,76   | 2,18  | 2,18   | 5,53   | 3,96   | 38,5  | 38,26  |
| 0,5       | 41,15   | 41,15  | 2,65  | 2,48   | 2,18  | 2,36   | 5,53   | 2,77   | 38,5  | 41,24  |
| 0,8       | 41,15   | 41,51  | 2,65  | 2,53   | 2,18  | 2,34   | 5,53   | 2,27   | 38,5  | 42,89  |

théorique. Il n'en est pas de même pour les halogènes qui montrent une plus importante variation de la composition. Ces résultats traduisent également que plus  $f_{1,0}$  augmente, plus on s'écarte de l'alternance, même pour  $f_{1,0}=0,2$ ; la composition en Cl est faible, ce qui confirme le manque d'éther vinylique.

L'étude RMN  $^1\text{H}$ , dont nous donnons un des spectres (Fig. 3,  $f_{1,0}=0,2$ ) est également très intéressante. On retrouve les pics du MF à 6,8–7,1 ppm (protons aromatiques); 4,2 ppm ( $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de N); 2,6 ppm ( $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de  $\text{CF}_2$ ) mais on trouve de plus entre 3,4 et 4 ppm les pics relatifs aux  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  de l'éther vinylique (chaîne latérale).

A partir des intégrations, nous avons calculé le rapport molaire  $x/y$  défini précédemment et les valeurs des halogènes théoriques; ces résultats figurent dans le Tableau 6.

L'accord est évidemment bien meilleur, surtout pour le fluor et cela montre également la bien meilleure

réactivité des maléimides par rapport aux éthers vinyliques. Une analyse plus fine montre de plus que le CEVE est plus réactif que le BzVE vis à vis du MF. En effet, pour comparaison, lorsque  $f_{1,0}=0,5$ , on incorpore 1,69 parties de MF au lieu de trois parties de MF pour une partie d'éther vinylique. Cela montre clairement que l'effet d'encombrement sur l'éther vinylique est très important pour la copolymérisation [39].

#### Propriétés des copolymères obtenus

Nous nous sommes intéressés essentiellement au comportement thermique de ces copolymères. En effet, ces produits sont transparents et pourraient permettre d'obtenir des verres organiques à bonnes propriétés thermiques et bonnes propriétés de surface. Les polyméthacrylates de méthyle et polystyrènes présentent des défauts à ce sujet car la  $T_g$  est trop basse et la  $T_d$  est trop faible. Il nous a donc paru intéressant d'étudier ces produits car Wagener *et al.* [11] et Butler

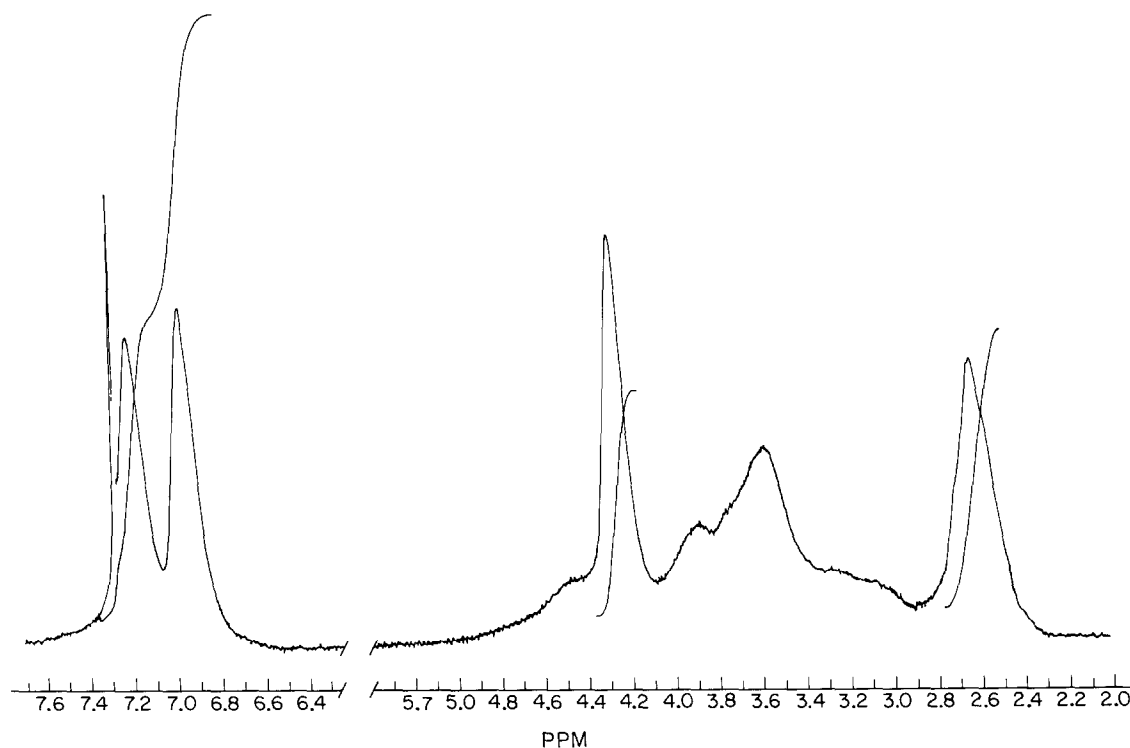


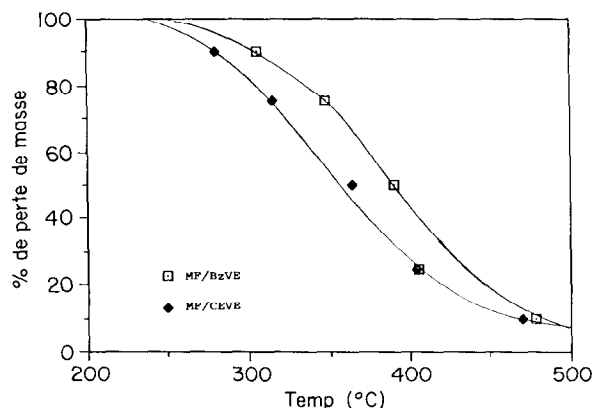
Fig. 3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du N-4-(2'-F-hexyléthoxy)phénylmaléimide-co-2-chloroéthylvinyléther.

TABLEAU 6. Corrélation des résultats de composition obtenus par RMN et analyse élémentaire

| $f_{1,0}$ | F (%)   |        | Cl (%)  |        | $x/y$ par RMN |
|-----------|---------|--------|---------|--------|---------------|
|           | Calculé | Trouvé | Calculé | Trouvé |               |
| 0,2       | 39,28   | 38,26  | 4,97    | 3,96   | 1,13          |
| 0,5       | 41,30   | 41,24  | 3,51    | 2,77   | 1,7           |
| 0,8       | 43,16   | 42,89  | 2,17    | 2,77   | 2,8           |

TABLEAU 7. Variation des températures de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de la composition des copolymères

| $T_g$ des copolymères (°C) | Rapport $x/y$ dans copolymères MF/CEVE |
|----------------------------|----------------------------------------|
| 140                        | 1,1                                    |
| 158                        | 1,7                                    |
| 173                        | 2,8                                    |

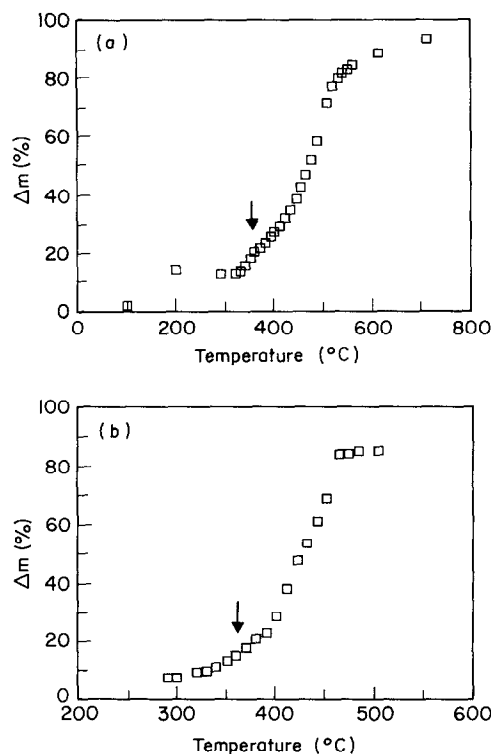
Fig. 4. Thermogrammes sous  $N_2$  des copolymères MF/BzVE et MF/CEVE.

et al. [12, 13] ont montré que les copolymères mal-éimides/éther vinylique présentent d'excellentes propriétés.

Nous donnons dans le Tableau 7 les  $T_g$  des copolymères MF/éther vinylique en fonction du rapport  $x/y$ .

Pour réaliser l'étude de la thermostabilité de nos copolymères, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques. Ainsi, les copolymères précédemment préparés ont été étudiés sous air et sous azote avec une montée en température de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , ce qui permet d'accéder à la température de début de décomposition ( $T_{\text{init}}$ ).

Comme le montre la Fig. 4, les thermogrammes des copolymères sont similaires d'un point de vue début de décomposition (aux environs de  $270^\circ\text{C}$ ). Cependant, le copolymère à base de benzylvinyléther se décompose

Fig. 5. Thermogrammes  $\Delta m = f(T)$ . (a) Pour le copolymère MF I (MF/CEVE=1,1); (b) pour le copolymère MF III (MF/CEVE=2,8).

moins rapidement que son homologue à base de 2-chloroéthylvinyléther.

Nous avons réalisé une étude plus approfondie en ce qui concerne le dernier copolymère [Fig. 5, thermogrammes (a) et (b)].

Les thermogrammes montrent que c'est d'abord le motif  $-C_2H_4Cl$  qui se dégrade vers  $270-280^\circ\text{C}$ . La corrélation entre les pertes de poids théoriques et pratiques (Tableau 8) est d'autant meilleure que le copolymère est riche en éther vinylique. Le second phénomène apparaissant vers  $410^\circ\text{C}$  est la superposition de plusieurs phénomènes difficilement interprétables.

### Partie expérimentale

Les analyses RMN  $^1H$  ont été réalisées sur des appareils Bruker WP 250, et  $^{13}C$  sur Bruker 80; en utilisant le TMS comme référence interne. Les lettres s, d, t, q et m signifient respectivement: singulet, doublet, triplet, quadruplet et quintuplet. Les déplacements chimiques sont exprimés en  $10^{-6}$  (ppm).

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service de Microanalyse du CNRS à Vernaison.

Les chromatographies par perméation de gel ont été effectuées sur un appareil Spectra Physics SP 4290, équipé de colonnes 'Phénomex' ( $10^4$ ,  $10^3$ , 500, 100, 50 Å) et d'un détecteur réfractométrique différentiel

TABLEAU 8. Etude de la perte de masse des copolymères MF/CEVE (résultats)

|        | Copolymère 2-chloroéthylvinyléther/MF | Perte du motif    |                  |
|--------|---------------------------------------|-------------------|------------------|
|        | Composition MF/CEVE                   | % perte théorique | % perte pratique |
| MF I   | 1,1                                   | 9                 | 9                |
| MF II  | 1,7                                   | 6                 | 4                |
| MF III | 2,8                                   | 4                 | pas observé      |

de type SP 8430; l'éluant est le tétrahydrofurane avec un débit de  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ .

#### Synthèse du 4-(2'-F-hexyl)éthoxynitrobenzène (II)

A un mélange de 11 g ( $0,030 \text{ mol}$ ) de 2-F-hexyléthanol et de 2 g ( $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, on ajoute 28,6 g ( $0,202 \text{ mol}$ ) de parafluoronitrobenzène. On introduit ensuite, goutte à goutte, une solution de soude 25 N (27 g de soude dans 27 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le milieu réactionnel est porté à  $40^\circ\text{C}$  durant 48 h; la réaction terminée, on dilue avec de l'eau, puis on extrait au dichlorométhane. On obtient, après purification sur alumine (éluant: tétrachlorure de carbone) 9 g de 4-(2'-F-hexyl)éthoxynitrobenzène (rendement, voisin de 62%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,2 (d,  $J=9,7 \text{ Hz}$ , 2H); 6,95 (d,  $J=9,7 \text{ Hz}$ , 2H); 4,3 (t,  $J=6,5 \text{ Hz}$ , 2H); 2,6 (tt, 2H) ppm.

#### Synthèse du 4-(2'-F-hexyl)éthoxyaminobenzène (III)

Dans un réacteur d'un litre en tantale, on introduit 9 g ( $0,0185 \text{ mol}$ ) de dérivé nitré, 0,09 g de Pd/C et 150 ml de toluène. Le réacteur est alors fermé hermétiquement, puis porté à  $120^\circ\text{C}$ . On introduit alors l'hydrogène sous 30 bars; la réaction dure 3 h. Après refroidissement, l'amine est isolée par filtration, puis recristallisée dans l'hexane; on obtient 3,35 g d'amine III (rendement, 40%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,75 et 6,55 (m, 4H); 4,25 (t,  $J=6,6 \text{ Hz}$ , 2H); 3,5 (m, 2H); 2,6 (tt, 2H) ppm.

#### Synthèse de l'acide N-4-phényl-(2'-F-hexyléthoxy)phénylmaléimique (IV)

Une solution de 1,078 g ( $0,011 \text{ mol}$ ) d'anhydride acétique dans 25 ml de chloroforme est ajoutée goutte à goutte à une solution de 5 g ( $0,011 \text{ mol}$ ) d'amine III dans 25 ml de chloroforme, à  $-25^\circ\text{C}$ . L'acide maléimique IV précipite dans le milieu réactionnel et il est isolé par filtration (rendement quantitatif). RMN  $^1\text{H}$  (DMSO)  $\delta$ : 13,15 (s, 1H); 10,45 (s, 1H); 7,56 (d,  $J=9,00 \text{ Hz}$ , 2H); 6,97 (d,  $J=9,00 \text{ Hz}$ , 2H); 6,46 (d,  $J=12,00 \text{ Hz}$ , 1H); 6,30 (d,  $J=12,00 \text{ Hz}$ , 1H); 4,25 (t,  $J=6,00 \text{ Hz}$ , 2H); 2,79 (tt, 2H) ppm. Spectre de masse ( $m/z$ , %): 554 ( $\text{M}^+$ , 82); 536 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 43); 455 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , 33); 440 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ ,

1); 269 ( $\text{C}_5\text{F}_{11}$ , 1); 219 ( $\text{C}_4\text{F}_9$ , 4); 169 ( $\text{C}_3\text{F}_7$ , 4); 119 ( $\text{C}_2\text{F}_5$ , 12); 99 ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , 46); 69 ( $\text{CF}_3$ , 26).

#### Synthèse du N-4-(2'-F-hexyléthoxy)phénylmaléimide (V)

Le milieu réactionnel constitué de 5 g ( $9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) d'acide maléique IV, de 9,31 g ( $0,09 \text{ mol}$ ) d'anhydride acétique et de 5,33 g ( $0,065 \text{ mol}$ ) d'acétate de sodium, est chauffé à  $90^\circ\text{C}$  durant 2 h. Le mélange est ensuite précipité dans un mélange eau-glace; l'imide brut cristallise. Celui-ci est isolé par filtration, puis recristallisé dans du toluène. On obtient 3,72 g de maléimide V (rendement, 77%). RMN  $^1\text{H}$  (acétone- $d_6$ )  $\delta$ : 7,20 (m, 4H); 7,02 (s, 2H); 4,45 (t,  $J=6,25 \text{ Hz}$ , 2H); 2,85 (tt, 2H) ppm. Spectre de masse ( $m/z$ , %): 536 ( $\text{M}^+$ , 93); 455 ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$ , 8); 440 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4$ , 6); 202 ( $\text{R}_f - \text{CH}_2$ , 12); 188 ( $\text{R}_f - \text{C}_2\text{H}_4$ , 36); 172 ( $\text{R}_f - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , 20); 269 ( $\text{C}_5\text{F}_{11}$ , 2); 219 ( $\text{C}_4\text{F}_9$ , 4); 169 ( $\text{C}_3\text{F}_9$ , 6); 119 ( $\text{C}_2\text{F}_5$ , 36); 69 ( $\text{CF}_3$ , 100).

#### Synthèse du 4-(2'-F-hexyléthylthio)nitrobenzène (II')

On prépare une solution de 17 g ( $0,0447 \text{ mol}$ ) de 2-F-hexylthioéthanol, de 1,08 g ( $3,17 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, de 6,3 g ( $0,044 \text{ mol}$ ) de parafluoronitrobenzène dans 30 ml de dichlorométhane. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de soude 25 N (7,7 g de soude dans 7,7 ml d'eau) et le milieu réactionnel est agité fortement ( $600 \text{ tr min}^{-1}$ ) pendant 48 h à  $40^\circ\text{C}$ . Après refroidissement et dilution, on extrait le milieu réactionnel; puis ce dernier est concentré. Par distillation sous pression réduite, on isole 5,5 g de produit II' (rendement, 25%),  $T_{\text{éb.}}/0,3 \text{ mmHg} = 125^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,1 (d,  $J=9,00 \text{ Hz}$ , 2H); 7,4 (d,  $J=9,00 \text{ Hz}$ , 2H); 3,25 (t,  $J=7,20 \text{ Hz}$ , 2H); 2,5 (tt, 2H) ppm.

#### Synthèse du 4-(2'-F-hexyléthylthio)aminobenzène (III')

A une solution de 4 g ( $8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) de dérivé nitré dans 28 ml de diméthylformamide (DMF), on ajoute une solution de 4,38 g de NaOH dans 28 ml d'eau. Ce mélange est porté à  $110^\circ\text{C}$  sous azote et on additionne par trois fois, 1,996 g ( $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) de dithionite de sodium. Après 12 h de réaction, le milieu réactionnel est dilué avec de l'eau, puis extrait au dichlorométhane. On obtient 1,40 g de produit III' (huile brune conservée sous azote) avec un rendement de 37%. RMN  $^1\text{H}$

(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,1 (d,  $J=8$  Hz, 2H); 6,5 (d,  $J=8$  Hz, 2H); 4,7 (m, 2H); 2,8 (t, 2H); 2,2 (tt, 2H) ppm.

#### Synthèse de l'acide *N*-4-(2'-*F*-hexyléthylthio)phénylmaléimique (IV')

A une solution de 3,25 g ( $6,9 \times 10^{-3}$  mol) d'amine III' dans 14 ml de chloroforme, on introduit à  $-25^\circ\text{C}$ , goutte à goutte, une solution de 0,676 g ( $6,9 \times 10^{-3}$  mol) d'anhydride acétique dans 14 ml de chloroforme. L'acide maléimique IV' qui précipite dans le milieu réactionnel, est isolé par filtration (rendement, 20%). RMN <sup>1</sup>H (acétone-*d*<sup>6</sup>)  $\delta$ : 10,5 (s, 1H); 7,65 (d,  $J=9,2$  Hz, 2H); 7,43 (d,  $J=9,2$  Hz, 2H); 6,4 (d,  $J=11,5$  Hz, 2H); 3,15 (t,  $J=6,9$  Hz, 2H); 2,5 (tt, 2H) ppm. Spectre de masse ( $m/z$ , %): 570 ( $M^+$ , 100); 552 ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 34); 471 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , 48); 319 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ , 5); 269 ( $\text{C}_5\text{F}_{11}$ , 6); 219 ( $\text{C}_4\text{F}_9$ , 9); 169 ( $\text{C}_3\text{F}_7$ , 9); 119 ( $\text{C}_2\text{F}_5$ , 17); 69 ( $\text{CF}_3$ , 38); 99 ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , 76).

#### Synthèse du *N*-4-(2'-*F*-hexyléthylthio)phénylmaléimide (V')

On chauffe à  $90^\circ\text{C}$ , durant 2 h, un mélange constitué de 1,2 g ( $2,11 \times 10^{-3}$  mol) de IV', de 2,16 g (0,021 mol) d'anhydride acétique et de 1,24 g (0,015 mol) d'acétate de sodium. Le maléimide V' est obtenu par précipitation du milieu réactionnel dans un mélange eau-glace (rendement, 50%). RMN <sup>1</sup>H (acétone)  $\delta$ : 7,5 et 7,4 (m, 4H); 7,05 (s, 2H); 3,3 (t, 2H); 2,7 (tt, 2H) ppm. Spectre de masse ( $m/z$ , %): 552 ( $M^+$ , 88), 269 ( $\text{C}_5\text{F}_{11}$ , 2); 219 ( $\text{C}_4\text{F}_9$ , 4); 205 ( $M^+ - \text{C}_6\text{F}_{13} - \text{S}$ , 18); 169 ( $\text{C}_3\text{F}_9$ , 6); 119 ( $\text{C}_2\text{F}_5$ , 18); 69 ( $\text{CF}_3$ , 100).

#### Synthèse du benzylvinyléther

Dans un ballon, on introduit 5 g ( $4,6 \times 10^{-2}$  mol) d'alcool benzylique, 0,05 g ( $1,23 \times 10^{-4}$  mol) de 1,10 phénanthroline diacétate de Pd<sup>II</sup>, puis 10 g (0,139 mol) d'éthylvinyléther. Après 24 h de réaction, on isole par distillation 2,48 g de produit ( $T_{\text{éb.}}/20 \text{ mmHg} = 78^\circ\text{C}$ ); le rendement est de 40%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,44 (m, 5H); 6,60 ( $J_{\text{AB}}=2$  Hz, 1H); 4,82 (s, 2H); 4,39 ( $J_{\text{AX}}=16$  Hz, 1H); 4,18 ( $J_{\text{BX}}=7$  Hz, 1H) ppm. RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 151,58 (s,  $-\text{CH}-\text{O}$ ); 136,91 (s,  $=\text{C}-$ ); 128,36 (s, C *ortho*); 127,75 (s, C *meta*); 127,41 (s, C *para*); 87,35 ( $\text{CH}_2=$ ); 70,04 (s,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ) ppm.

#### Copolymérisation du maléimide fluoré IV

##### Avec le 2-chloroéthylvinyléther

Pour  $f_{1,0}=0,2$ : Dans un ballon sous balayage d'azote, on met en réaction 2 g ( $3,74 \times 10^{-3}$  mol) de maléimide avec 1,59 g (0,0149 mol) de 2-chloroéthylvinyléther et 0,030 g ( $1,86 \times 10^{-4}$  mol) d'AIBN dans 30 ml de tétrahydrofurane, ceci durant 6 h à  $80^\circ\text{C}$ . On précipite le polymère dans le méthanol, puis on sèche (rendement, 49%). Analyse élémentaire (elt: %): C, 41,10; H, 2,60; N, 2,18; Cl, 4,66; F, 38,04. RMN <sup>1</sup>H: 7,1 (m); un massif

compris entre 2,3 et 4,9 ppm avec des signaux centrés à 4,28 ppm, 3,6 ppm et 2,6 ppm.

Pour  $f_{1,0}=0,5$ : De la même manière que précédemment, on met en réaction 2 g ( $3,74 \times 10^{-3}$  mol) de maléimide avec 0,398 g ( $3,74 \times 10^{-3}$  mol) de 2-chloroéthylvinyléther et 0,012 g ( $0,748 \times 10^{-4}$  mol) d'AIBN dans 30 ml de tétrahydrofurane. Après 6 h de réaction à  $80^\circ\text{C}$ , on isole le polymère par précipitation dans le méthanol du mélange réactionnel; le copolymère est ensuite séché (rendement, 50%). Analyse élémentaire (elt: %): C, 40,09; H, 2,39; N, 2,32; Cl, 3,42; F, 41,24. RMN <sup>1</sup>H: identique à celui obtenu pour  $f_{1,0}=0,2$ .

Pour  $f_{1,0}=0,8$ : On fait réagir cette fois 4 g ( $7,47 \times 10^{-3}$  mol) de maléimide avec 0,20 g ( $1,87 \times 10^{-3}$  mol) de 2-chloroéthylvinyléther en présence de 0,199 g ( $1,87 \times 10^{-3}$  mol) d'AIBN et de 50 ml de tétrahydrofurane ceci durant 6 h et à  $80^\circ\text{C}$ . Le copolymère est précipité dans le méthanol, puis séché (rendement, 48%). Analyse élémentaire (elt: %): C, 40,67; H, 2,17; N, 2,92; Cl, 2,05; F, 43,10. RMN <sup>1</sup>H: identique à celui obtenu pour  $f_{1,0}=0,2$ .

##### Avec le benzylvinyléther

Dans un ballon sous balayage d'azote, on met en réaction 5 g ( $9,346 \times 10^{-3}$  mol) de maléimide avec 1,25 g ( $9,346 \times 10^{-3}$  mol) de benzylvinyléther et 0,031 g ( $1,86 \times 10^{-4}$  mol) d'AIBN dans 50 ml de tétrahydrofurane. Après 6 h de réaction à  $80^\circ\text{C}$ , on précipite le copolymère obtenu dans le méthanol, puis on sèche (rendement, 66%). Analyse élémentaire (elt: %): C, 44,02; H, 2,39; N, 2,42; F, 42,32. RMN <sup>1</sup>H: 7,1 (m); un massif compris entre 4,6 et 2,2 ppm avec des signaux centrés sur 4,2 ppm et 2,65 ppm.

## Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire est relatif à la synthèse de nouveaux maléimides fluorés et à leur copolymérisation avec des éthers vinyliques non fluorés. Des maléimides présentant des ponts éther ou thioéther ont été réalisés avec des rendements globaux de l'ordre de 35% sans formation d'isomaléimides. La copolymérisation comparée des monomères à pont éther avec le benzyl ou le 2-chloroéthylvinyléther montre une meilleure réactivité de ce dernier. D'autre part, on constate de fortes déviations entre les compositions en monomères mis en réaction et les compositions des copolymères obtenus ainsi que la non alternance des copolymères préparés, tout en sachant que ce type de maléimides n'est pas apte à homopolymériser. Enfin, en ce qui concerne l'étude thermique de ces copolymères MF/CEVE, nous constatons que les premières pertes de poids s'effectuent vers  $270^\circ\text{C}$  avec un départ de motif  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ .



## References

- 1 Mitsubishi Rayon Co. Ltd., *Eur. Pat. Appl.* 0 232 795 (1987); *Eur. Pat. Appl.* 0 300 760 (1989).
- 2 Rohm et Haas Company, *Eur. Pat. Appl.* 0 076 691 (1983).
- 3 J.R. Patterson et C.M. Gruber, *J. Vinyl Technol.*, 10 (1988) 158.
- 4 J.R. Patterson, D.S. Cinoman et D.L. Dunkelberger, *Angew. Makromol. Chem.*, 171 (1989) 175.
- 5 J.M. Barrales-Rienda, J.J. Gonzales De la Compa et J. Gonzales Ramos, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A11 (1977) 207.
- 6 M.Z. Elsabee, M.W. Sabaa, H.F. Naguib et K. Furuhashi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A24 (1987) 1207.
- 7 F. Sato (Mitsubishi Rayon), *Eur. Pat.* 0 208 291 (1986); [*Chem. Abs.*, 106 (1987) 120857p].
- 8 B. Bloch, C. Cavalli et D. Charrier, *Brevet Fr.* 7 835 458 (15.12.1978) (ONERA).
- 9 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés et Dérivés et Applications*, Erec Editeur, Paris, 1988.
- 10 F.A. Bovey, J.F. Abere, G.B. Rathmann et C.L. Sandberg, *J. Polym. Sci.*, 15 (1955) 520.
- 11 K.B. Wagener, H.D. Shoon, M. Johnson et M.A. Smith, *Wright Air Force Aeronautical Laboratories, AFWAL TR*, 87 (1987) 4093.
- 12 G.B. Butler et K.C. Joyce, *J. Polym. Sci., Part A1*, 8 (1970) 545.
- 13 G.B. Butler, K.G. Olson et C.L. Tu, *Macromolecules*, 17 (1984) 1884.
- 14 A.G. Pittman et B.A. Ludwig, *J. Polym. Sci., Part A1*, 7 (1969) 3053.
- 15 A.G. Pittman, *Fluoropolymers*, 1971, Wiley, New York, Chap. 13 p. 414.
- 16 A. Ohmori, N. Tomihashi et T. Kitahara (Daikin Kogyo), *Brevet Eur.* 0 094 057 (16.11.1983); [*Chem. Abs.*, 100 (1984) 52 849m].
- 17 K.G. Olson et G.B. Butler, *Macromolecules*, 16 (1983) 707.
- 18 K.G. Olson et G.B. Butler, *Macromolecules*, 17 (1984) 2480.
- 19 K.G. Olson et G.B. Butler, *Macromolecules*, 17 (1984) 2486.
- 20 N.E. Searle, *US Pat.* 2 444 536 (1949); [*Chem. Abs.*, 42-3 (1949) 7340c].
- 21 L.H. Flett et W.G. Gardner, *Maleic Anhydride Derivatives*, Wiley, New York, 1952, p. 106.
- 22 R. Anschütz et Q. Wirtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 239 (1887) 137; R. Anschütz, *Ber.*, 20 (1887) 3214.
- 23 J.V. Crivello, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11 (1973) 1185.
- 24 E. Hedaya, R.L. Hinman et S. Théodoropoulos, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1311, 1326.
- 25 J.M. Barrales-Rienda, J. Gonzales-Ramos et M. Sanchez-Chaves, *J. Fluorine Chem.*, 9 (1977) 293.
- 26 H.W. Arnold et N.E. Searle, *US Pat.* 2 462 835 (1949); [*Chem. Abs.*, 43 (1949) 4421c].
- 27 W. Cummings et E.R. Lynch, *Br. Pat.* 1 077 243 (1965); [*Chem. Abs.*, 68 (1968) 41104j].
- 28 H.E. Green, R.J. Jones et M.K. O'Rell, *US Pat.* 4 173 700 (1979); [*Chem. Abs.*, 92 (1979) 95022v].
- 29 M.F. Shostakovskii, A.V. Bogdanova, M.M. Zverov et G.I. Plotnikova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1956) 1236.
- 30 T. Otsu et A. Matsumoto, *Acta Polym.*, 39 (1988) 112.
- 31 T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kubota et S. Mori, *Polym. Bull.*, 23 (1990) 43.
- 32 A. Matsumoto, T. Kubota et T. Otsu, *Macromolecules*, 23 (1990) 4508.
- 33 J. Put et F.C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 137.
- 34 J. Finter et H.Z. Weifel, *Angew. Makromol. Chem.*, 128 (1984) 71.
- 35 O. Beaune, J.M. Bessière et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.*, 28 (1992) 1501.
- 36 T. Otsu, H. Minai, N. Toyoda et T. Yasuhara, *Acta Polym.*, 39 (1988) 5.
- 37 T. Otsu, T. Yasuhara et A. Matsumoto, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A25 (1988) 537.
- 38 T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kubota et S. Mori, *Polym. Bull.*, 23 (1990) 43.
- 39 B. Boutevin et F. Malek, *Eur. Polym. J.*, sous presse.