Tetrahedron Letters No. 2, pp 129 - 132, 1978. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

# SYNTHESE DE POLYURETHANES FLUORES

B.BOUTEVIN et J.P.HUGON
Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex

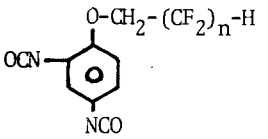
(Received in France 12 September 1977; received in UK for publication 21 November 1977)

La synthèse des polyuréthanes hydrocarbonés a donné lieu à de nombreuses études (1)(2) ; cependant, peu de travaux ont été effectués à partir de composés fluorés.

L'introduction de groupements fluorés dans les polyuréthanes est réalisée en utilisant 3 types de monomères.

- des monomères à squelette hydrocarboné porteurs de greffons fluorés.

Le greffage d'un groupement fluoré peut être réalisé par action d'un alcool fluoré sur un triisocyanate tel que : $OCN-CH_2-CH(NCO)-CH_2-NCO$ (3) ou bien par la transformation chimique de diisocyanates qui conduit aux composés :



(4)

$$OCN-C_6H_4-\underset{\displaystyle CF_3}{\overset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_4-NCO \qquad (5)$$

- des monomères totalement fluorés parmi lesquels on peut citer $HO-CH_2-(CF_2)_n-CH_2-OH$ (6) et parmi les diisocyanates $OCN-C_6F_4-NCO$ (7). Des diols perfluorés de masses moléculaires variables (1800) ont été utilisés (8) : leur formule est : $HO-CH_2-CF_2-O-(CF_2-CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OH$ ;

- des monomères contenant des séquences fluorées qui sont, d'une manière générale, des polyesters ou des polyéthers, de formules respectives :

$$H-O-CH_2-(CF_2)_n-CH_2-O-CO-(CH_2)_m-CO-O-CH_2-(CF_2)_n-CH_2OH \qquad (7)$$

et

$$HO-CH_2-(CF_2)_n-CH_2-O-\left(CH(CH_3)-CH_2-O\right)_m-H \qquad (9)$$

Dans tous les cas, les diols fluorés, qu'il s'agisse de molécules simples ou de prépolymères, sont moins réactifs que leurs homologues hydrocarbonés et conduisent à des polymères dont les masses sont relativement faibles (6).

La transformation chimique (10) des télomères du chlorotrifluoroéthylène avec le $CCl_4$ permet d'accéder aux diols $HOCH_2-(CF_2-CFH)_x-CF_2-CH_2OH$ (I). A partir de ces diols et du diphényl méthane 4,4' diisocyanate ou de l'hexaméthylène diisocyanate, nous avons préparé les polyuréthanes suivants :

$$-(O-CH_2-CF_2-CFH-CF_2-CH_2-O-CO-NH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO)- \quad (II)$$

$$-(O-CH_2-CF_2-CFH-CF_2-CH_2-O-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO)- \quad (III)$$

Ces réactions sont effectuées en solution dans la méthyléthyl cétone (MEC) ou le DMF entre 80° et 150°C. Les catalyseurs utilisés sont la triéthylène diamine (DABCO) et le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL). Nous avons effectué une étude de l'activité des catalyseurs à 80°C par viscosimétrie automatique. Sans catalyseur, la réaction est lente et demande 2 heures pour obtenir le temps d'écoulement limite. Avec la triéthylamine (TEA), le DABCO et le DBTDL, la réaction est immédiate. La température de fusion commençante est voisine de 180°C et celle de fin de fusion de 220°C pour les composés (II). Elles sont plus faibles pour les composés (III) (de 80° à 120°C).

Les polyuréthanes ainsi préparés sont solubles dans les cétones (acétone ou MEC) et le DMF. Ils sont insolubles dans le DMSO, tous les solvants chlorés et les éthers. L'analyse élémentaire et la RMN confirment la structure des motifs (II) et (III). Les masses moléculaires, déterminées par diffusion de la lumière sont comprises entre 15000 et 35000. Les viscosités intrinséques déterminées à 30°C dans le DMF, sont comprises entre 0,12 et 0,35 dl/g. Les polyuréthanes préparés dans la MEC et le DMF à basse température (80-120°C) sont linéaires. Par contre, ceux obtenus en solution dans le DMF entre 120 et 158°C sont partiellement réticulés.

En effet, le problème fondamental, lorsqu'on prépare des polyuréthanes, est la détermination de la linéarité de ces composés. Le groupement isocyanate peut réagir sur les alcools, l'eau, les amines, mais aussi, sur tout hydrogène mobile, tels que ceux des groupements uréthanes ou urées, pour conduire à des structures réticulées par l'intermédiaire des fonctions allophanates ou biurées.

Ainsi, nous avons observé la formation de gel lorsque les réactions sont effectuées en l'absence de solvant ou bien à température élevée (180°C). Il était donc intéressant de trouver une méthode qui permette de déterminer le degré de réticulation de ces composés.

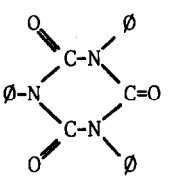
Etant donné les problèmes de solubilité des polymères partiellement réticulés, une seule méthode applicable est la spectrographie I.R. Paradoxalement, peu de travaux ont été effectués dans ce domaine, peut être à cause de la difficulté de synthèse des molécules modèles de départ. Nous avons préparé les molécules suivantes :

$\text{Ø-NH-CO-O-C}_4\text{H}_9$ a $\quad$ $\text{Ø-NH-CO-O-CH}_2\text{-(CF}_2\text{-CFCl)}_n\text{-Cl}$ b $\quad$ n = 1 et 2

uréthane

$\text{H}_9\text{C}_4\text{-O-CO-NH-Ø-CH}_2\text{-Ø-NH-CO-O-C}_4\text{H}_9$ c $\quad$ $\text{H}_3\text{C-O-CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-CO-O-CH}_3$ d

urée $\text{Ø-NH-CO-NH-C}_4\text{H}_9$ e $\quad$ $\text{Ø-NH-CO-NH-Ø}$ f

uretidione $\begin{matrix}\text{Ø-N-C=O}\\ \text{O=C-N-Ø}\end{matrix}$ g $\quad$ isocyanurate  h

allophanate $\begin{matrix}\text{Ø-N-CO-O-C}_4\text{H}_9\\ \text{CO-O-Ø}\end{matrix}$ i $\quad$ biurée $\begin{matrix}\text{Ø-NH-CO-N-CO-NH-Ø}\\ \text{Ø}\end{matrix}$ j

Les composés a,b,c,d ont été préparés par action des isocyanates avec les alcools correspondants dans le chloroforme. Notons cependant que dans le cas des deux composés b, nous avons dû utiliser la triéthylamine pour amorcer la réaction, ce qui confirme les travaux de MALICHENKO (6) sur la réactivité des alcools fluorés vis-à-vis des isocyanates. La synthèse des composés e et f ne présente pas de difficulté, elle s'effectue par réaction de l'amine et de l'isocyanate correspondants. Grâce aux travaux de W.Z.BALON et coll. (11), nous avons obtenu le produit g en utilisant $P\emptyset_3$ et $PMe_2\emptyset$ comme catalyseurs.

L'isocyanurate g a été, quant à lui, préparé par chauffage prolongé à 150°C en tube scellé du monomère Ø-N=C=O selon la méthode décrite par R.G.ARNOLD (12). Les composés i,j n'ont pu être obtenus purs malgré les nombreux essais de synthèse, basés sur l'action de ØN=CO sur les composés a et f respectivement en présence de DABCO.

Toutes ces réactions sont délicates car elles conduisent à des mélanges très difficiles à séparer et à caractériser. D'autre part, pour l'étude que nous désirions effectuer, une pureté absolue était indispensable. La caractérisation est obtenue par la RMN, l'analyse élémentaire et surtout la spectrographie de masse. Enfin, il faut signaler que la mesure des points de fusion donne un précieux renseignement sur l'avancement des réactions. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, nous avons réuni les paramètres physiques les plus significatifs des molécules modèles dans le tableau suivant :

| COMPOSES | a | b | c | d | e | f | g | h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Theta_F$ | 58 | - | 85-7 | 80 | 130 | 240 | 174 | 260 |
| $\delta_{NH}(10^{-6})$ | 8,8 | 9,1 | 9 | 6,1 | 6 aliph. 8,6 arom. | 8,5 | - | - |
| $\nu_{C=O}(cm^{-1})$ | 1700 | 1750 | 1700 | 1690 | 1650 | 1645 | 1750 et 1775 | 1705 inflex.172 |
| REMARQUES | $\nu_{N-H}$:3300 | - | $\nu_{N-H}$:3330 | $\nu_{N-H}$:3340 | $\nu_{N-H}$:3300 3400 | - | - | très large bande à 1400 |

Pour $\delta_{NH}$ il s'agit du déplacement chimique en RMN dans le DMSO $d_6$. Les IR sont tous pris en pastilles KBr.

Les travaux de KUMLER et coll. (13), MERTEN et coll. (14) et OKUTO (15) relatifs à l'étude spectrographique des principales fonctions présentes au cours des synthèses d'uréthanes sont résumées dans le tableau suivant :

| ABSORPTION IR : $\nu_{C=O}$ $cm^{-1}$ (14) | | DEPLACEMENT CHIMISUE $\delta_{(NH)}$ $10^{-6}$ (15) | |
|---|---|---|---|
| groupes urées | 1640-1610 | allophanate aromatique | ≃ 10 |
| groupes biurées | 1720-1690 | uréthane aromatique | ≃ 9,5 |
| groupes allophanates | 1750-1710-1708-1653 | urée aliphatique | ≃ 6 |
| groupes isocyanurates | 1720-1690 | urée aromatique | ≃ 8,5 |
| groupes urétidiones | 1780-1755 | biurée aromatique | ≃ 9,5 |

De plus, OKUTO propose une méthode permettant de rompre les liaisons de réticulation dans les polyuréthanes et de doser par RMN le nombre de ces liaisons. Cette méthode est cependant relativement difficile et nous préférons utiliser le contrôle IR pour déterminer la réticulation. En effet, sur tous les modèles observés et même sur les polymères, on remarque que les liaisons uréthanes présentent une absorption au delà de 1700cm$^{-1}$, par contre, les groupements urées, allophanates ou biurées présentent une bande vers 1650cm$^{-1}$. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé des polymères réticulés par deux méthodes :

- soit en ajoutant un excès de diisocyanate en cours de synthése,
- soit en ajoutant un excés de diisocyanate sur un polyuréthane déjà préparé et en le chauffant pendant une heure à 150°C.

Dans les deux cas, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à 1638cm$^{-1}$ ; cette bande est absente dans les conditions normales. De plus, on observe une légère diminution de la viscosité intrinséque, ce qui tend à montrer que le polymère est réticulé. Dans tous les cas, le point de fusion augmente, ainsi que la masse moléculaire en poids (diffusion de la lumière).

Ainsi, à partir des diols fluorés et des diisocyanates aromatiques ou aliphatiques, nous avons préparé des polyuréthanes linéaires. Nous avons d'autre part obtenu des polyuréthanes réticulés, soit par modification chimique de leurs homologues linéaires, soit directement dans des conditions opératoires drastiques. Enfin, à partir de l'étude des molécules modèles, nous avons montré que la spectrographie IR est une excellente méthode de détermination de la réticulation des polyuréthanes.

## REFERENCES

1.-"Polyurethanes chemistry et technology" Pt 1 Chemistry J.H.SAUNDERS et K.C.FRISCH.Interscience New-York,1962.

2.-"Advances in polyurethanes technology" edited by J.M.BUIST et H.GUDGEON (I.C.I.) Elsevier Publishing Company (1970).

3.-A.KATSUSHIMA,I.HISAMOTO,T.FUKUI,T.KATO et M.MASAYUKI.Japan N° 6 920 639 (1969).

4.-B.F.MALICHENKO,A.V.YAZLOVITSKII et A.E.NESTEROV,Vysokomol.Soedin.1970,A 18(8),1700.

5.-B.R.DYMSHITS,I.L.KNUNYANTS.Ger.Offen. N° 2 120 416 (1971).

6.-B.F.MALICHENKO,YE.V.SHELUD'KO et YU.YU.KERCHA. Vysokomol.Soedin.1967,A 9(11),2482.

7.-J.HOLLANDER,F.D.TRISCHLER et E.S.HARRISON.J.amer.chem.Soc.Div.Polym.chem.Prepints 1967,8(2)1149.

8.-R.A.MITSCH,J.L.ZOLLINGER (M.M.M.) Ger.Offen. N° 2 011 744 (1970).

9.-R.GOSNELL et J.HOLLANDER,J.Macro.Sci.Phys.,1967,B 1(4),831.

10.-B.BOUTEVIN,J.CALS et Y.PIETRASANTA,Tetrahedron Letters,1974,12,937.

11.-W.J.BALON,O.STALIMANN,USP,1954, N° 2 683 144.

12.-R.G.ARNOLD,Chem.Reviews,1957,57,47.

13.-W.D.KUMLER et C.M.LEE,J.amer.chem.Soc.,1960,82,6305.

14.-Von Dr.MERTEN,Dr.G.BRAUN und Dr.D.LAUERER,Kunststoffe,1965,p.249.

15.-OKUTO,Die.Makro.Chem.,1966,98,148.