



Synthèse et polymérisation de monomères acryliques perfluorés : caractérisations physico-chimiques de leurs polymères

Bernard Pees

► To cite this version:

Bernard Pees. Synthèse et polymérisation de monomères acryliques perfluorés : caractérisations physico-chimiques de leurs polymères. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ056S . tel-01775415

HAL Id: tel-01775415

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775415>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 1845
Cote	S/M300/56
Loc	

THESE

Présentée à l'Université de Metz
en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
MENTION CHIMIE.

par

Bernard PEES

Ingénieur E.N.S.C.M.

**SYNTHESE ET POLYMERISATION
DE MONOMERES ACRYLIQUES PERFLUORES.
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES
DE LEURS POLYMERES.**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536109 0

Soutenue à huis-clos le 20 Octobre 2000

Membres du Jury

M. B. BOUTEVIN

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
(Rapporteur)

M. Y. FORT

Professeur, Université Henri Poincaré (Vandœuvre-les-Nancy)
(Rapporteur)

M. D. JUHUE

Ingénieur au Centre d'Application de Levallois (CAL) de
ATOFINA.

M. J.M. PAUL

Ingénieur au Centre de Recherches et de Développement de l'Est
(CRDE) de ATOFINA.

M. J.L. MIELOSZYNSKI

Professeur, Université de Metz
(Directeur de Thèse)

Mme. M. SINDT

Maître de Conférences, Université de Metz

PPW 086 95 4385

A ma femme Isabelle,

A mes parents, à ma sœur, à ma famille,

A ma belle-famille et à mes amis.

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Organique de Metz (L.C.O.), et a fait l'objet d'une étroite collaboration avec la société ATOFINA (Centre de Recherche de l'Est, CRDE).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur J.-L. MIELOSZYNSKI, directeur du Laboratoire de Chimie Organique qui m'a accueilli au sein de son équipe et m'a permis d'effectuer mon travail de thèse. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse.

Je prie Monsieur Y. FORT, Professeur à la faculté des Sciences de Vandoeuvre-lès-Nancy et Monsieur B. BOUTEVIN, Professeur au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J.M. PAUL, Ingénieur au Centre de Recherche de l'Est ATOFINA (CRDE) et Monsieur D. JUHUE, Ingénieur au Centre d'Application de Levallois ATOFINA (CAL) d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidé tout au long de ces trois années.

Je remercie sincèrement Madame M. SINDT pour son expérience et ses conseils qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux de recherche.

Je remercie vivement Monsieur M. ESCH, Chef du Service Acrylique du Centre de Recherche de l'Est ATOFINA (CRDE) et Monsieur J.M. CORPART, Chef du Service Agent d'Interface du Centre de Recherche de Levallois ATOFINA (CAL), de m'avoir apporté leur expérience et les moyens techniques nécessaires à l'analyse de mes produits, résultats de mes recherches. Merci de m'avoir accueilli occasionnellement au sein de leur service respectif.

Je remercie Mmes et Ms M. CERF, G. DRIVON, A.C. GAYON, S. GIRAULT, B. LANTERI, D. LEPIZZERA, C. LEROUX, M.J. LINA et D. RONDEAU d'avoir accepté de participer activement à mes recherches grâce à leurs travaux et à leurs participations aux multiples réunions de travail.

Mes remerciements vont aussi aux encadrants de recherche, aux techniciennes de laboratoire et à l'ensemble du personnel du laboratoire sans qui ce travail ne pourrait être complet. Enfin, je remercie tout particulièrement les personnes avec qui j'ai partagé ces trois années au laboratoire, thésards ou stagiaires, et surtout amis : Anne, Babeth, Barbara, Céline, Goknil, Hélène, Damien, David, Philippe, Squale, Stéphane, Yannick et sans oublier mon « juste » collègue de travail : Tof.

Merci à tous.

Sommaire

AVANT-PROPOS	1
SOMMAIRE	2
ABREVIATIONS	6
INTRODUCTION	8
 <u>CHAPITRE I : Etude bibliographique.</u>	 10
A) Modification chimique d'un polymère.	15
B) Polymères perfluorés non acryliques.	18
B1) Polystyrène.	18
B2) Polysiloxane.	19
B3) Poly(vinyl éther).	22
B4) Polyesters.	23
B5) Polyfumarates.	26
C) Polymères (méth)acrylatiques perfluorés et polymères <i>en peigne</i> à structure <i>cristaux liquides</i> .	26
C1) Polymères (méth)acryliques porteurs de groupements latéraux perfluorés.	26
C2) Polymères <i>en peigne</i> de type <i>cristaux liquides</i> non-perfluorés.	36
C3) Polymères (méth)acryliques <i>en peigne</i> « perfluorés » avec groupement aromatique.	45
C4) Polymères (méth)acryliques à chaînes latérales « perfluorées » et fonctionnalisées.	49
D) Conclusion.	53
 <u>CHAPITRE II : Synthèse des acrylates de perfluoroalkyle fonctionnalisé.</u>	 55
A) Acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle.	56
A1) Synthèse des ω -perfluorooctyl-alcools à espaceurs $n = 3, 4, 6, 10$ et 11 .	57
A2) Synthèse des ω -perfluorooctyl-alcools à espaceurs $n = 5$ et 7 .	62
A3) Estérification des différents ω -perfluorooctyl-alcools.	64
B) Acrylates de ω -perfluoroalkyl- x -thia-alkyle.	66

B1) Synthèse des alcools : 2-perfluoroalkyl-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéther.	67
B2) Estérification des alcools : 2-perfluoroalkyl-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéther.	79
B3) Synthèse des acrylates de 14-perfluorooctyl- <i>x</i> -thia-tétradécyle ($x = 3$ et 4).	87
C) Oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl- <i>x</i> -thia-alkyle.	90
C1) Oxydation d'un thioéther en sulfoxyde.	92
C2) Oxydation d'un thioéther en sulfone.	93
D) Acrylate de 6-perfluorooctyl-3-oxa-4-sulfone-héxyle.	98
E) Acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle.	99
E1) Synthèse du 1,2-époxy-3-perfluoroalkyl-propane.	99
E2) Ouverture d'un cycle oxirane perfluoré par l'acide acrylique.	101
F) Acrylate de 3-méthyl-6-perfluorooctyl-4-oxo-3-aza-hexyle.	105
F1) Synthèse du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.	106
F2) Estérification du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.	109
G) Acrylate de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle (alkyl : H ou Me).	110
G1) Synthèse du 2-bromo-propanoate de 2-perfluorooctyl-éthyle.	111
G2) Synthèse du 2-bromo-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle.	112
G3) Synthèse des acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle par catalyse par transfert de phase liquide/liquide.	113
H) Acrylates de perfluoroalkyle aromatiques.	114
H1) Synthèse des acrylates de <i>x</i> -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- <i>x</i> -oxa-alkyle ($x = 3, 6, 11$ et alkyle = propyle, hexyle et undécyle).	114
H2) Synthèse des acrylates de 3-(<i>x</i> -(3-perfluorooctyl-1-thia (<i>oxa</i>) -propyl)-phényl)-3-thia-propyle ($x = 2, 4$).	118
 <u>CHAPITRE III : Synthèse des polymères.</u>	 124
A) Polymérisation en solution des monomères acryliques perfluorés.	124
A1) Choix de la méthode de polymérisation.	124
A2) Mise en œuvre de l'homopolymérisation des monomères.	125
B) Copolymérisation en solution.	132
C) Oxydation de polymères porteurs de chaînes latérales avec fonction thioéther.	133

<u>CHAPITRE IV : Propriétés physico-chimiques des polymères.</u>	136
A) Principe et description des différentes méthodes analytiques.	136
A1) Analyse thermique différentielle (ATD) ou enthalpimétrie différentielle à balayage.	136
A2) Diffraction des rayons X aux grands angles.	137
A3) La tensiométrie.	139
B) Propriétés physico-chimiques des polymères	142
B1) Polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle	142
B1-1) Comportement thermique des polymères en fonction de la taille de l'espaceur.	142
B1-2) Allures générales des thermogrammes.	148
B1-3) Etude tensiométrique.	149
B2) Polyacrylates de ω -perfluoroalkyl- <i>x</i> -thia-alkyle.	151
B2-1) Influence de la taille du segment perfluoré (taille de l'espaceur constante).	151
B2-2) Influence de la taille et de la structure de l'espaceur.	157
B2-3) Influence de la position de l'atome de soufre au sein de l'espaceur.	160
B2-4) Propriétés de surface.	161
B3) Polyacrylates de perfluoroalkyle comportant une fonction <i>sulfoxyde</i> , <i>sulfone</i> ou <i>sulfonate</i> .	163
B3-1) Comparaison des propriétés des polyacrylates de perfluoroalkyle comportant une fonction thioéther, sulfoxyde, sulfone et sulfonate.	163
B3-2) Propriétés des polyacrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle.	166
B3-3) Influence de la position de la fonction <i>sulfone</i> au sein des chaînes latérales <i>perfluoroalkyle</i> .	168
B4) Polyacrylates de perfluoroalkyle comportant divers groupements organiques.	169
B4-1) Fonction ester.	170
B4-2) Groupement <i>hydroxyle</i> .	171
B4-3) Groupement aromatique.	172
B5) Comparaison des propriétés physico-chimiques des polyacrylates porteurs des fonctions <i>sulfone</i> et <i>sulfonamide</i> .	173
B5-1) Analyse thermique différentielle	173
B5-2) Analyse structurales.	176
B5-3) Tensiométrie et test de résistance à l'eau (Spray Test – Test eau/ipa).	178
CONCLUSION	181

<u>PARTIE EXPERIMENTALE.</u>	184
A) Appareillage d'analyse.	184
B) Réactifs et indications générales.	185
C) Modes opératoires.	186
C1) Synthèse des alcools fluorés.	186
C1-1) Synthèse de ω -perfluoroalkyl-alcool.	186
C1-2) Synthèse de 2-(perfluoroalkyl)-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers.	190
C1-3) Synthèse de ω -(perfluorooctyl)-alkyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers.	198
C1-4) Synthèse de la 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl sulfone.	200
C1-5) Synthèse de la <i>N,N</i> -méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.	201
C1-6) Synthèse de 2-perfluorooctyl-éthyl amino-phényl thioéthers.	202
C1-7) Synthèse de 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω -hydroxy-alkyl éther.	204
C2) Synthèse des monomères acryliques.	206
C2-1) Estérification des alcools synthétisés.	206
C2-2) Synthèse de l'acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle.	215
C2-3) Synthèse d'acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle (alkyl : H ou Me).	217
C2-4) Synthèse de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle.	219
C2-5) Oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl- <i>x</i> -thia-alkyle.	220
C3) Polymérisation des monomères acryliques.	227
C3-1) Polymérisation des monomères acryliques.	227
C3-2) Copolymérisation de monomères acryliques avec divers monomères (méth)acryliques.	235
C3-3) Oxydation de polymères porteurs de chaînes latérales avec fonction thioéther.	237
C4) Réactions diverses.	238
C4-1) Addition radicalaire de 2-perfluorooctyl-éthyl-1-thiol sur l'allyl phényl éther.	238
C4-2) Réaction du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane sur le 2-amino-phénol.	239
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	240
ANNEXES	

Abréviations

o/crist	indice de cristallinité
o/mol	pourcentage molaire
A.T.R.P.	polymérisation par transfert d'atome
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
aléa	aléatoire
AM	acrylate de méthyle
APTS	acide paratoluènesulfonique
Ar, R	Aryle et Alkyle
ATD	analyse thermique différentielle
Bu	groupement butyle
CAN	nitrate d'ammonium cérique
CAO	chlorure d'acryloyle
Cata	catalyseur
CG	chromatographie en phase gazeuse
CrDips	aquo-hydroxy-bis(1,3-diisopropylsalicylate) de chrome III
CTP	catalyse par transfert de phases
DMF	diméthylformamide
$(\overline{DP_n})_i, (\overline{DP_n})_{cum}$	degré de polymérisation moyen en nombre instantané et cumulé
DSIMS	dynamic secondary ion mass spectroscopie
EMHQ	ether monométhylique de l'hydroquinone
E ^{paul}	électronégativité (échelle de Pauling)
éq.	équivalent
Et	Ethyle
F113	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane
f _a , f _r	force à l'avancée et au retrait
fig.	figure
h, min	heure, minute
HEA	acrylate de 2-hydroxy-éthyle
HMPA	hexaméthylphosphonamide
IR	infrarouge
J	constante de couplage
k	constante cinétique
MAM	méthacrylate de méthyle
mCPBA	acide métachloperbenzoïque
Me	Méthyle
MEK	méthyl éthyl cétone
Mn	masse molaire en nombre
PDMS	polydiméthylsiloxane
PMA	polyacrylate de méthyle
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
ppm.	partie par million
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PVA	alcool polyvinylique

Introduction

Depuis la découverte du poly(chlorotrifluoroéthylène) en 1934, puis du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par Plunkett en 1938, les polymères fluorés ont connu un développement tout à fait considérable [1]. Les caractéristiques physiques particulières de ces derniers sont à la base de leur très large exploitation industrielle dans une gamme étendue d'applications [2,3].

Dans la littérature, une grande variété de polymères fluorés est décrite et notamment les polymères *en peigne*. Parmi ceux-ci, les polyacrylates de perfluoroalkyle, constitués d'une chaîne macromoléculaire polyacrylique pourvue de groupements latéraux porteurs de segments perfluoroalkyles, ont retenu toute notre attention. En effet, nombreux sont les travaux qui ont mis en avant le remarquable caractère oléophobe et hydrophobe de cette famille de polymères. Les multiples études réalisées récemment ainsi que l'utilisation croissante de ces composés ou dérivés (copolymères) dans le domaine du traitement de surface et de l'imperméabilisation des matériaux (textiles, cuirs, papier, ...) témoignent de l'intérêt grandissant que leur portent chercheurs et industriels.

Depuis un demi siècle, l'optimisation des propriétés de surface de ces polymères a donné lieu à un grand nombre d'investigations et il est rapidement établi un lien très étroit entre leur caractère hydrophobe (et oléophobe) et la conformation des chaînes latérales perfluorées au sein du matériau. A.G. Pittman [4] met ainsi en évidence que dans certains cas (nature et taille des chaînes latérales) les chaînes macromoléculaires s'arrangent de façon à ce que les segments latéraux perfluorés puissent s'organiser en une structure de type *cristaux liquides*, les segments perfluorés jouant le rôle de groupements mésogènes [5].

Dans le but d'améliorer l'organisation semi-cristalline de ces composés, nous avons pensé introduire au sein des chaînes latérales perfluorées un groupement organique pouvant jouer le rôle d'un groupement mésogène bien plus important que celui représenté par les segments perfluorés seuls. Ainsi dans ce travail, nous présentons la synthèse et l'homopolymérisation d'une série d'acrylate de ω -perfluorooctyl-alkyle comportant diverses fonctions organiques au sein de la chaîne estérifiante.

Dans l'étude bibliographique, nous présenterons les diverses familles de polymères perfluorés en peigne décrites dans la littérature. Nous montrerons ainsi que le taux de fluor au

sein d'un polymère est un facteur bien moins déterminant que l'organisation interne des segments perfluorés. Les phénomènes de ségrégation de phases induisant l'arrangement des chaînes macromoléculaires sous forme d'une structure lamellaire seront décrits et discutés selon la nature des chaînes latérales perfluoroalkyle. Grâce à l'étude des polymères *cristaux liquides* non-fluorés, nous établirons les paramètres structuraux (nature et taille des chaînes latérales, groupements mésogènes, etc ...) qui régissent l'organisation semi-cristalline de ces composés. Nous montrerons ainsi l'intérêt d'introduire des groupements organiques au sein des chaînes latérales des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-alkyle afin d'en améliorer les propriétés.

Dans un second temps, la synthèse d'une série de monomères acryliques perfluorés comportant divers groupements organiques (sulfinyle, sulfonyle, hydroxyle, etc ...) sera décrite. Notamment, nous présenterons quelques voies de synthèse originales qui nous ont permis d'obtenir de nouveaux composés acryliques. De même, nous montrerons comment l'intervention d'un ion thiiranium peut contrarier l'estérification d'alcools β -sulfurés en milieu acide.

Enfin, après avoir détaillé la polymérisation de ces monomères (homopolymérisation et copolymérisation), nous terminerons par l'étude des propriétés des divers polyacrylates perfluorés préparés. Les résultats des analyses physico-chimiques (mesure d'angles de contact dynamique et analyse thermique différentielle) seront discutés et nous montrerons ainsi comment l'introduction de groupements organiques polaires peut augmenter de manière significative l'organisation des chaînes latérale au sein des domaines lamellaires et par conséquent les propriétés de surface de ces matériaux. De même, nous étudierons l'influence de la parité du nombre de méthylène au sein des chaînes latérales des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle sur l'organisation interne de ces composés. L'*effet pair-impair*, souvent observé dans le cas des polymères *cristaux liquides* non fluorés [6], sera ainsi mis en évidence pour des polymères perfluorés.

Nous concluons ce travail par l'utilisation d'un nouveau monomère acrylique fluoré qui incorporé au sein de copolymères confère, dans l'application *textile*, de très bonnes propriétés imperméabilisantes à l'eau et aux graisses.

Etude Bibliographique

La présence d'atomes de fluor ou de segments perfluorés au sein des polymères fluorés est à l'origine de leurs remarquables propriétés de surface [7] et thermiques. L'énergie de la liaison carbone-fluor élevée ($E_{C-F}=485 \text{ KJ.mol}^{-1}$), ainsi que la très forte électronégativité et la faible polarisabilité de l'atome de fluor permettent d'expliquer les propriétés suivantes des polymères fluorés [8] :

- faible énergie de surface [9,10],
- bas coefficient de friction [11,12],
- bonne tenue thermique,
- faible indice de réfraction,
- grande résistance aux solvants et produits chimiques agressifs [13,14].

Les domaines d'applications de ces composés sont très nombreux et nous pouvons ainsi citer : l'adhésion [15] et la lubrification [12,16,17], le stockage de produits chimiques, l'optique non-linéaire [18], le stockage de données sur support électro-optique [19,20], les matériaux biocompatibles [21-23], les matériaux thermorésistants ou les stabilisants d'émulsion [24]. Mais une des applications la plus répandue est le traitement de surface de matériaux afin d'améliorer leur caractère hydrophobe et oléophobe [25]. Ainsi sont traités le textile [26-29], le cuir [30,31], le papier [32,33], le métal [34,35], la pierre (monuments) et les matériaux de construction tels que le béton et la brique [36,37], le verre et les fibres optiques [38,39], ...

Il existe une large variété structurale de polymères fluorés (homopolymères et copolymères) et nous pouvons citer par exemple les *élastomères linéaires* qui par opposition aux polymères *en peigne* présentent des chaînes macromoléculaires essentiellement linéaires et peu ou pas ramifiées (groupements latéraux très courts) [40,41]. Nous nous intéresserons à cette seconde forme de composés : les polymères *en peigne* perfluorés. Ceux-ci présentent une chaîne

macromoléculaire principale pourvue de groupements latéraux de taille, de structure (linéaire ou ramifiée), de nature (aliphatique ou aromatique) et de composition chimique (hydrocarboné ou hétéroatomique) très variables, et comportant un segment fluoré (atome de fluor ou groupement perfluoré) (fig. I-1).

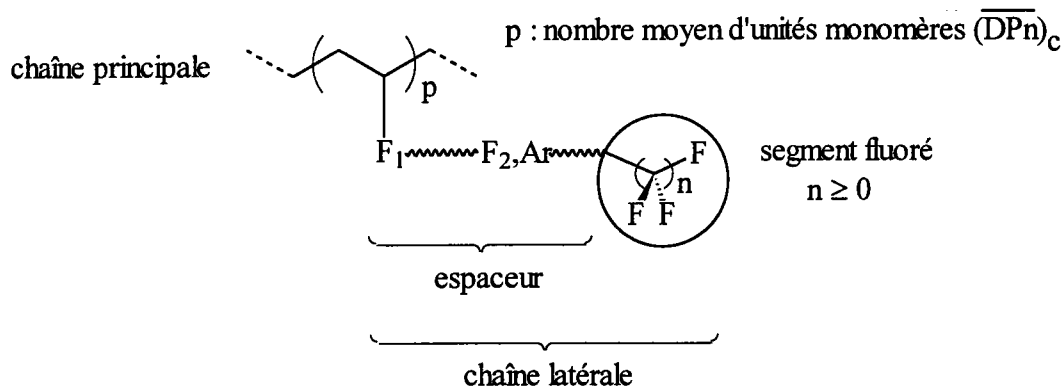


Figure I-1 : schéma d'un polymère porteur d'une chaîne latérale perfluorée.

Sur cette représentation, la fonction (F_1) est caractéristique du monomère ($C(O)O$: (méth)acrylate, $OC(O)$: vinylique, C_6H_4 : styrène, ...) et l'espaceur, aussi nommé *spacer*, est une chaîne *alkyle* de taille variable, comportant ou non une fonction (F_2) (ester, amide, ...) et/ou des groupements aromatiques (Ar) (*phényle*, *biphényle*, ...).

Dans ces structures, les deux types d'unités structurales apportent au matériau leurs propres caractéristiques. Il existe ainsi une large gamme de composés macromoléculaires fluorés aux propriétés très différentes selon le choix de l'entité entrant dans le squelette principal (acrylate, ester, amide, styrène, ...) et la nature de la chaîne latérale greffée à cette entité. Toutefois si la taille de l'espaceur le permet, les chaînes latérales peuvent s'organiser indépendamment de la chaîne principale.

Dès les années 1950-1960, dans le but d'optimiser les propriétés de surface de ces polymères fluorés, des équipes de recherche commencent à mettre en évidence un lien très étroit entre leur mouillabilité et la conformation des chaînes latérales perfluorées [42,43]. W.A. Zisman [44] attribue les très faibles tensions superficielles de ces composés (10 mN.m^{-1} contre 18 mN.m^{-1} pour le PTFE) à la présence de segments perfluorés situés perpendiculairement à la surface du matériau et formant ainsi à l'interface solide-air un « tapis » de groupements *perfluorométhyle*. Cet enrichissement en fluor de la surface du matériau fut plus tard mis en

évidence par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) permettant l'analyse chimique de la surface de film polymère [45]. Enfin, R. R. Thomas [46] réalise le même constat lorsqu'il analyse par *Dynamic Secondary Ion Mass Spectroscopy* (DSIMS) un copolymère à base d'isocyanates perfluorés.

A.G. Pittman [4], lors de l'étude des propriétés de mouillabilité du polyacrylate de perfluoroalkyle, met en évidence que dans certains cas (nature et taille des chaînes latérales) les chaînes macromoléculaires s'arrangent de façon à ce que les segments latéraux perfluorés puissent s'organiser en une structure *cristaux liquides*. Il montre l'amélioration des propriétés de surface du polymère lorsque la cristallinité (mésomorphie) au sein de ces « lamelles » augmente. Cette structuration des polymères perfluorés *en peigne* sous la forme de lamelles *bi-couches* est alors largement adoptée et observée pour de nombreux autres polymères perfluorés (fig. I-2).

Par l'étude systématique de ces polymères perfluorés mésomorphes par diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD), cette structure lamellaire ainsi que l'ordre semi-cristallin au sein des lamelles a pu être confirmée. Selon V.V. Volkov [5], le segment perfluoré joue le rôle de groupement mésogène ; il va induire l'arrangement des chaînes macromoléculaires.

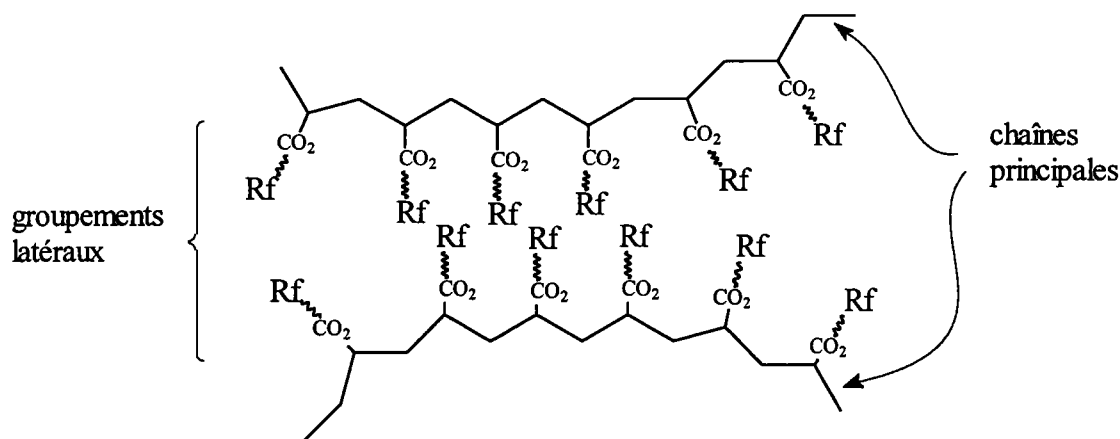


Figure I-2 : Schéma d'une lamelle formée par deux séries de chaînes latérales adjacentes.

Du fait du rayon supérieur de l'atome de fluor sur celui de l'atome d'hydrogène, les segments perfluorés adoptent une conformation hélicoïdale (fig. I-3) qui rendent ces derniers linéaires, encombrants (surface projetée d'un segment perfluoré : 27-35 Å contre 20 Å pour une chaîne hydrocarbonée) et rigides [47,48].

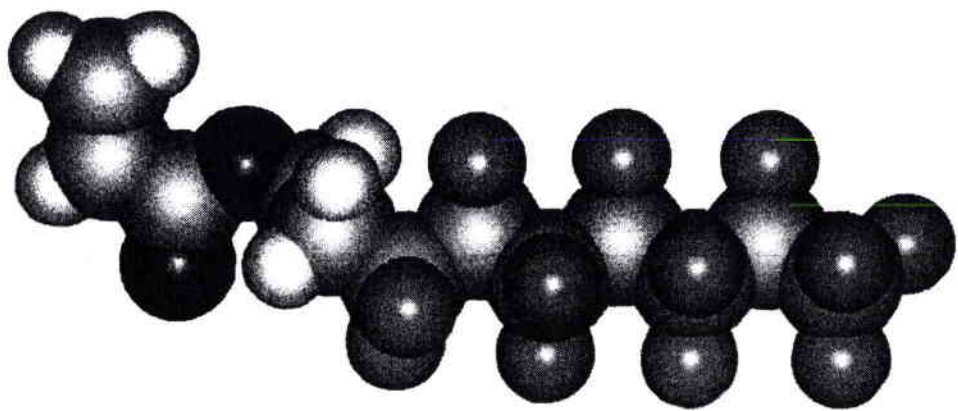


Figure I-3 : Conformation hélicoïdale du segment perfluoré d'un acrylate de 2-perfluoroheptyl-éthyle (simulation informatique).

Ainsi, au sein de ces lamelles, les segments perfluorés rigides peuvent s'aligner les uns par rapport aux autres. Il en résulte un ordre de type smectique à cristallin (S_A , S_B , ...) [49] selon la nature ou la taille du groupement latéral. Il est acquis que la structure semi-cristalline au sein de ces lamelles est de type hexagonale pour la majorité des polymères perfluorés ou non-perfluorés [50]. Dans le cas d'un bromure de polyammonium quaternaire (ionène) à chaîne latérale perfluorée, E.J. Kramer [51] décrit une lamelle et représente une vue de la surface du matériau (fig. I-4).

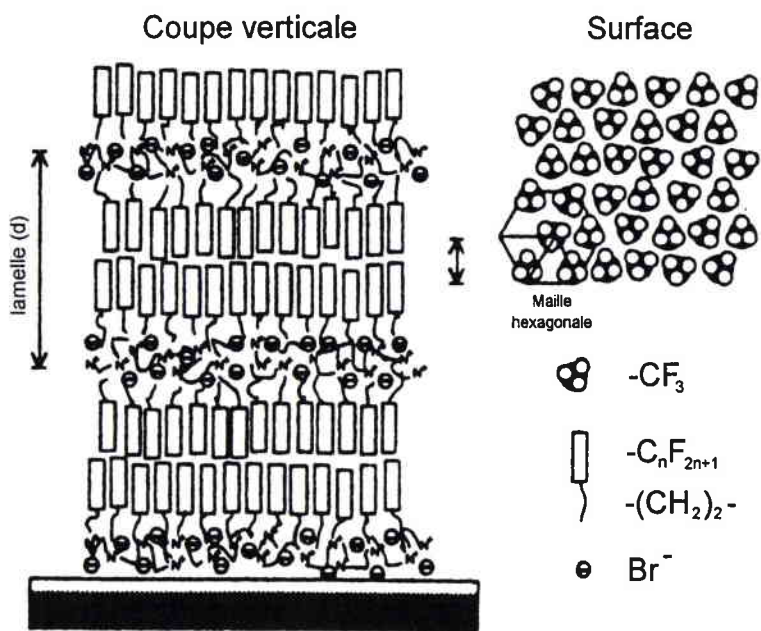


Figure I-4 : Représentation d'un structure lamelle et de la surface d'un polymère porteur de chaînes latérales perfluorées ; cas d'un ionène [51].

De même, il peut être observé différents réarrangements (transition) au sein d’une lamelle en fonction de la température [52] ; ainsi l’analyse thermique différentielle (ATD) est couramment utilisée pour déterminer les différents ordres semi-cristallins d’un polymère par visualisation des différentes transitions au cours d’un programme de température. La température d’isotropisation (T_i), correspondant à la fusion des zones lamellaires en une structure amorphe, permet de rendre compte de la stabilité de l’arrangement lamellaire d’un polymère. L’analyse par microscopie optique sous lumière polarisée permettant de déterminer le type de phase présent en fonction de la température d’observation, est également un outil souvent utilisé. En effet, par l’étude de la biréfringence du polymère sous lumière polarisée, on peut attribuer un type d’ordre semi-cristallin à celui-ci.

La conception de polymères perfluorés possédant des propriétés de surface intéressantes nécessite donc de tenir compte de cet arrangement de type lamellaire ainsi que de l’ordre au sein de celle-ci. De plus, de nombreuses études montrent une amélioration des propriétés de surface avec un accroissement de la mésomorphie de ces composés [53-55].

La figure I-5 est la représentation selon J. Wang [56] de l’arrangement des groupements *perfluorométhyle* (CF_3) à la surface du polymère en fonction de la structure smectique observée au sein des lamelles (S_A , S_B , cristalline ou amorphe) et établit un lien entre cet ordre et l’énergie de surface de ces matériaux.

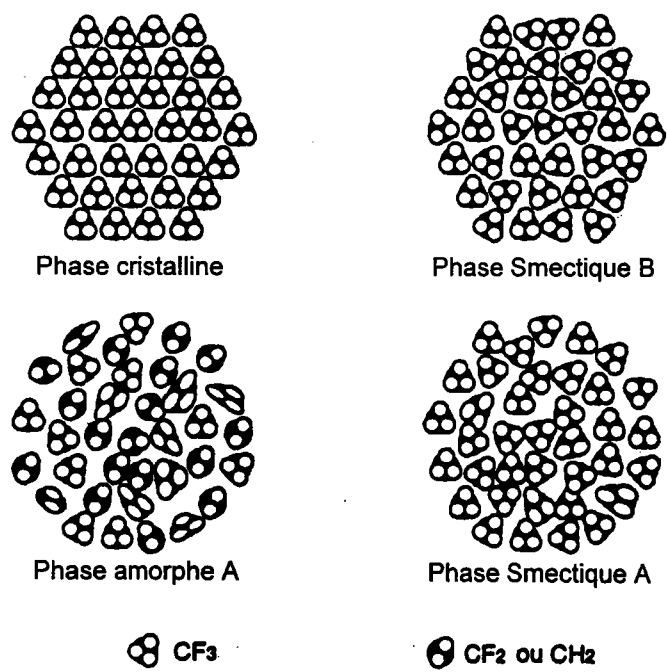


Figure I-5 : Représentation de la relation entre la structure cristaux liquides des chaînes latérales perfluorées et les tensions de surface critiques. [56].

A) Modification chimique d'un polymère.

L'une des voies de synthèse des polymères fluorés ou perfluorés consiste à modifier chimiquement, par fluoration ou greffage d'une entité fluorée, un polymère non-fluoré.

Une première méthode repose sur la fluoration directe d'un polymère. Un exemple de ce type de réaction a été réalisé par R.J. Lagow [57] par fluoration de divers polyéthers par le fluor (F₂).

Une seconde méthode consiste à greffer sur la chaîne principale ou sur des groupements latéraux d'un polymère, des entités fonctionnalisées comportant un atome de fluor ou un segment perfluoré. La réalisation de ce type de modification chimique ne peut être réalisée que si le polymère à fluorer présente des fonctions susceptibles de permettre le greffage des entités fluorées. Ainsi, nous pouvons citer à titre d'exemple les travaux de C.K. Ober [58,59] portant sur la synthèse de copolymère poly(styrène-d₈-*b*-isoprène) modifié. Une première étape de fonctionnalisation des unités monomères isoprène est réalisée par hydroboration suivie d'une oxydation des doubles liaisons. Le polymère ainsi préparé présente des groupements *hydroxyle* susceptibles de réagir avec l'entité fluorée à greffer, dans ce cas un chlorure d'acide perfluoré.

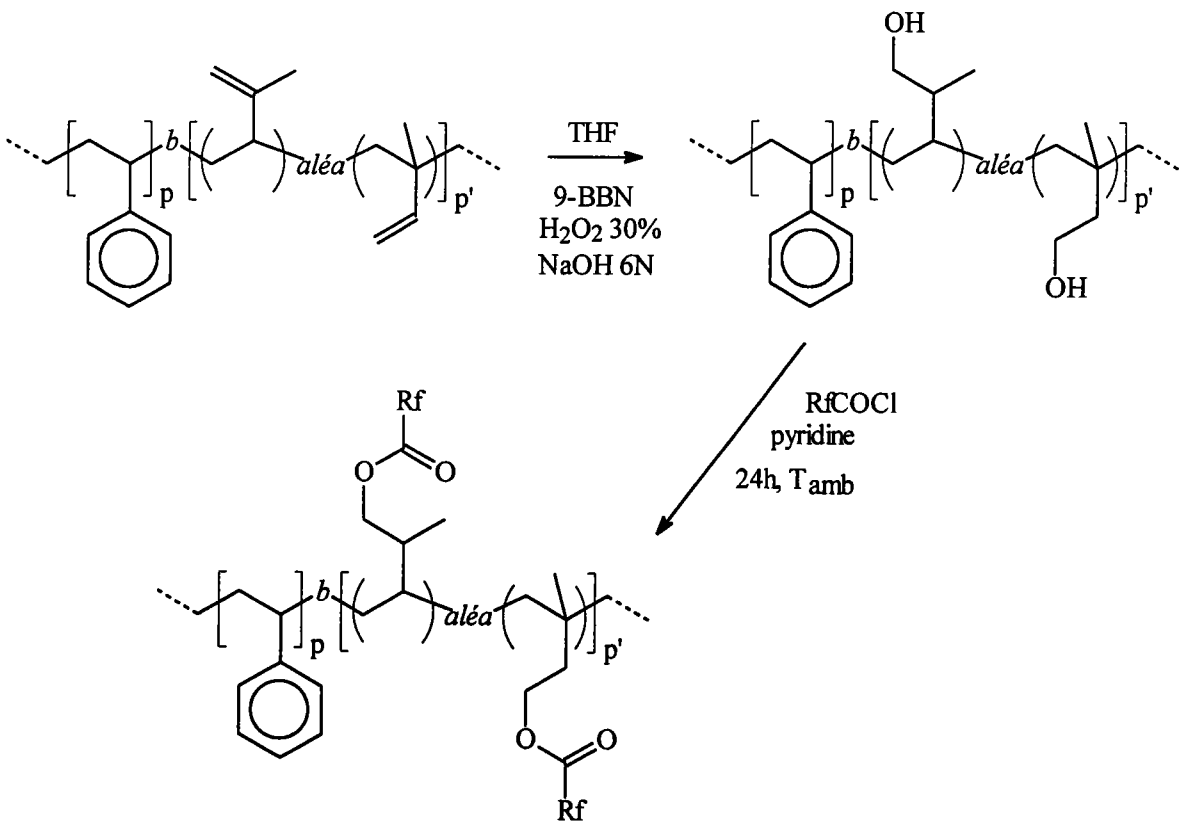


Figure I-6 : Schéma réactionnel de la modification chimique d'un polyisoprène [58,59].

Une autre stratégie peut être envisagée et repose sur l'utilisation de polymères déjà fonctionnalisés. F.E. Karasz [60] , présente la synthèse d'un polystyrène fluoré par greffage en milieu basique d'une entité fluorée comportant un atome de brome sur le poly(4-hydroxy-styrène).

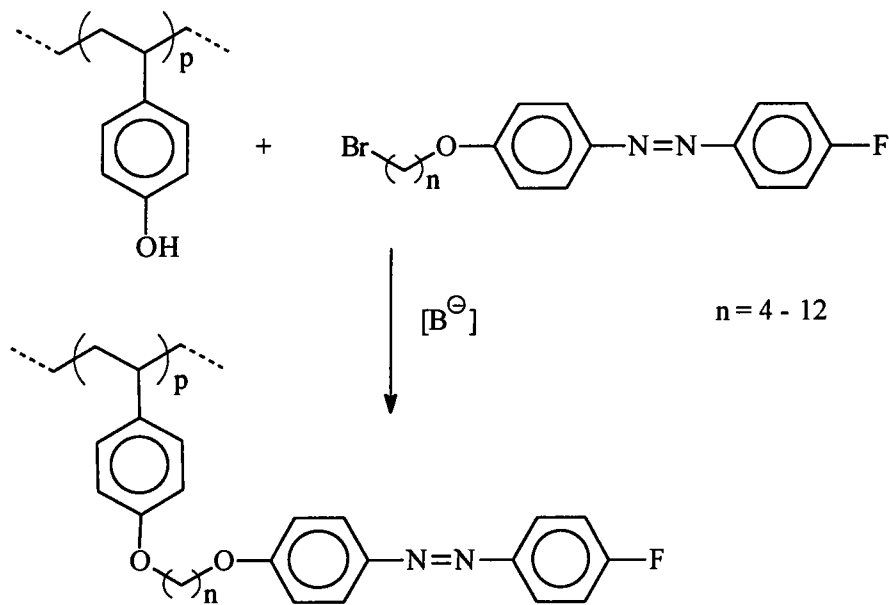


Figure I-7 : *Modification chimique d'un poly(4-hydroxy-styrène)* [60].

De même, M. Mitani [61,62] réalise la modification chimique du polystyrène par perfluoroalkylation des groupements aromatiques par différents peroxydes de diperfluoroacyle.

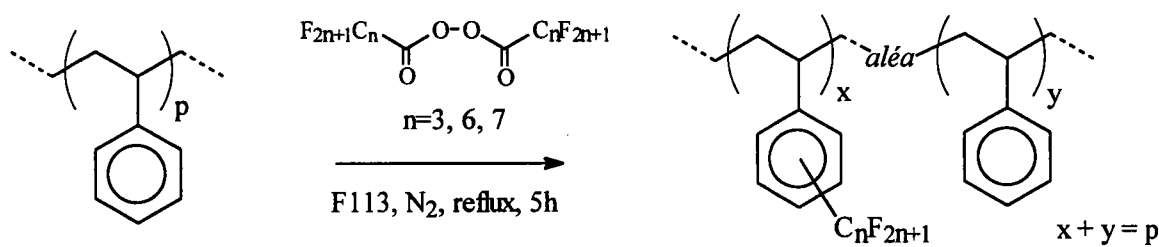


Figure I-8 : *Modification chimique d'un polystyrène* [61,62].

Du fait de la non miscibilité du polymère perfluoré final dans le solvant de la réaction (F113), celui-ci précipite en cours de réaction et la réaction de perfluoroalkylation n'est que partielle. La proportion en cycle aromatique perfluoroalkylé varie alors de 60 à 69 % selon la taille du segment perfluoré du peroxyde utilisé. La perfluoroalkylation du cycle aromatique a lieu après génération du radical perfluorooctyl. Une réaction équivalente a été décrite par A. Bravo [63], ainsi que T. Nakamuna [64] dans le cas d'un amorçage photochimique.

Enfin, Nishino [65] effectue la perfluoration de l'alcool polyvinylique (PVA) par le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane (PF-SiCl₃) et réalise une modification en surface du polymère (fig. I-9). Pour réaliser le greffage de groupements *perfluoroalkyle* en surface du polymère uniquement, un film de PVA est immergé dans une solution de PF-SiCl₃. L'immersion est maintenue à température ambiante pendant une durée définie. La réaction ne se fait qu'à l'interface solide-solution, les chaînes macromoléculaires d'alcool polyvinylique au sein du film sont donc inaccessibles et le cœur du substrat n'est pas modifié.

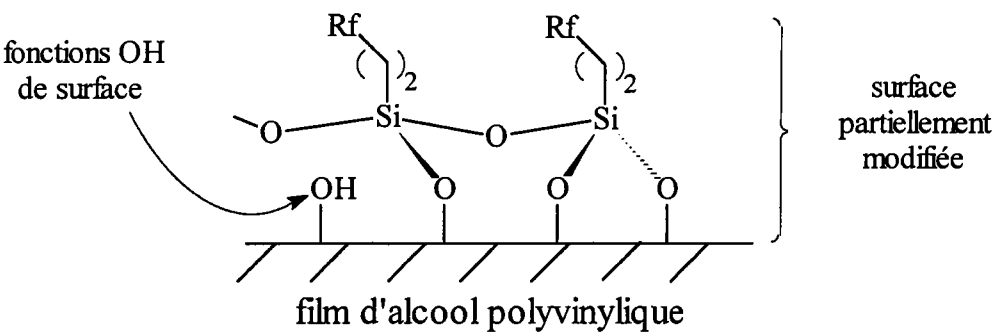


Figure I-9 : *Modification chimique de la surface d'un film PVA [65].*

L'auteur montre que par la limitation du temps de mouillage, les propriétés de surface du polymère peuvent être contrôlées. Une corrélation entre l'angle de contact de l'eau sur ce polymère et la durée de réaction de perfluoration a été établie.

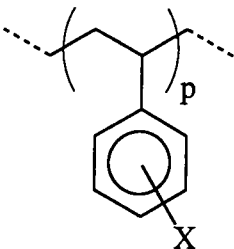
Par ces quelques exemples très représentatifs des diverses voies de modifications chimiques de polymères, nous pouvons établir les avantages mais aussi les limitations de cette méthode. En effet, le greffage d'une entité perfluorée sur un polymère peut être contrôlé et limité afin que tout le polymère ne soit pas modifié. De même, dans le cas de copolymère pour lequel seul l'un des comonomères est susceptible de réagir, la perfluoration incomplète permet de réguler les propriétés de surface de ces polymères fluorés. Le dernier exemple montre la synthèse d'un polymère modifié uniquement en surface ce qui permet de diminuer la quantité d'agent perfluorant et donc le coût de ce type de composé. Néanmoins, le polymère à modifier doit être fonctionnalisé d'une part et doit aussi réagir avec l'entité perfluorée sans être dégradé lors de la réaction. De plus, les problèmes de solubilité des polymères perfluorés dans le milieu réactionnel ne permettent souvent pas d'obtenir un polymère complètement modifié. Une autre voie d'obtention de polymères perfluorés, plus largement utilisée, consiste à réaliser la polymérisation de monomères comportant un groupement fluoré.

B) Polymères perfluorés non acryliques.

Dans la littérature, nous trouvons une grande quantité de polymères perfluorés présentant une structure en peigne. Nous nous proposons ici de faire un inventaire succinct des plus employés d’entre eux.

B1) Polystyrène.

Quelques exemples de structures de polystyrènes comportant un segment perfluoré *greffé* au cycle aromatique (fig. I-10) sont référencées dans le tableau I-1.



position	X	référence
<i>méta</i> (30%) <i>para</i> (70%)	$\text{CH}_2\text{-A-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$, A = O et S	[66]
<i>para</i>	$\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$, n = 4 et 8	[67]
<i>para</i>	$\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$, n = 6, 8 et 10	[66,68]
<i>para</i>	$\text{CH}_2\text{-O-C(O)-(CH}_2\text{)}_m\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$, m = 2, 3 et 10 , n = 6 et 8	[68]
<i>para</i>	$\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$, n = 4, 6,8 et 10	[69]

Figure I-10 et Tableau I-1 : Exemples de polystyrènes porteurs de chaînes perfluorées.

J. Höpken [67] montre que le polymère comportant un groupement *perfluorooctyle* présente une tension superficielle critique ($\gamma_c= 6 \text{ mN.m}^{-1}$) inférieure à celle du composé porteur du groupement *perfluorobutyle* ($\gamma_c= 12 \text{ mN.m}^{-1}$). L’étude thermique des deux polystyrènes permet de mettre évidence la cristallinité du polymère porteur du segment perfluoré le plus long ($T_i = 82^\circ\text{C}$) à l’inverse du polymère porteur du groupement *perfluorobutyle* qui est amorphe à température ambiante. Cette meilleure organisation du groupement latéral le plus long permet d’accroître les propriétés de surface du polystyrène. L’auteur observe également pour ce dernier une adsorption préférentielle des segments perfluorés à la surface du matériau.

D'autre part, V. Bouteiller [66,68] note une légère diminution de la stabilité thermique des polymères porteurs de groupements *perfluoroalkyléther* par rapport au polystyrène. Cette diminution est attribuée à la présence d'un « point de fragilité » correspondant à la rupture de la liaison « carbone-oxygène » située entre $\text{Rf}(\text{CH}_2)_2-$ et $-\text{OCH}_2\text{Styrène}$. La position de la chaîne perfluoroalkyléther sur le groupement aromatique influe de façon importante sur les propriétés thermiques. Ainsi un polymère porteur de cette chaîne en *para* présente une température de transition vitreuse supérieure à celle du polymère analogue comportant une fraction de chaîne en position *méta* (30%). Les polymères présentant le groupement *perfluorohexyle* sont amorphes alors que ceux porteurs de groupements *perfluorooctyle* ou *perfluorodécyle* sont mésomorphes à température ambiante. Dans ce cas, les chaînes latérales s'organisent en structures lamellaires *bi-couches*. Enfin, la présence dans la chaîne latérale de fonction ester plus rigide que la fonction éther entraîne des températures de transition de phases plus élevées et une mésomorphie plus importante.

B2) Polysiloxane.

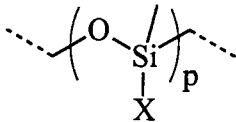
Nous avons choisi et classé en deux catégories des exemples de polysiloxanes porteurs de groupements perfluorés. Ainsi, nous pourrions mettre en évidence l'apport d'un groupement mésogène au sein d'une chaîne latérale perfluorée sur les propriétés thermiques et la tension superficielle d'un polymère perfluoré *en peigne*.

Quelques polymères représentatifs de la première catégorie de polysiloxanes sont référencés dans le tableau I-2.

Les polysiloxanes comportant des groupements perfluorés présentent tous des tensions de surface inférieures à celles de leurs homologues non-fluorés (PDMS : polydiméthylsiloxane, $\gamma_c=24 \text{ mN.m}^{-1}$). E. Beyou [70] met en évidence l'amélioration des propriétés de surface lorsque les chaînes latérales sont organisées. Une meilleure organisation des chaînes perfluorées est obtenue lorsque celles-ci sont très éloignées du squelette macromoléculaire (espaceur long). Il n'y a plus d'interaction entre le segment perfluoré et le squelette macromoléculaire : le segment perfluoré et la chaîne principale sont découplés.

Les polymères pourvus du groupement *perfluorooctyle* étant mésomorphes, ils présentent des tensions de surface critiques plus faibles que celles des polymères possédant des greffons perfluorés plus courts et donc amorphes. Dans le cas d'un espaceur très long

$(-(CH_2)_{10}-C(O)-O-(CH_2)_2-)$, la chaîne latérale permet un arrangement semi-cristallin même dans le cas de groupements *perfluorohexyle*. Dans ce dernier cas, l'arrangement est moindre par rapport au polymère homologue porteur d'un groupement *perfluorooctyle* ($T_i^{C_6F_{13}}$ (46 °C) < $T_i^{C_8F_{17}}$ (60 °C)). La tension de surface est alors plus élevée ($\gamma_c^{C_6F_{13}}$ (19 mN.m⁻¹) > $\gamma_c^{C_8F_{17}}$ (17,5 mN.m⁻¹)).



X	γ_c (mN.m ⁻¹)	T _i (°C)	T _d (°C)	référence
(CH ₂) ₂ -CF ₃	21,4	amorphe		[71,72]
(CH ₂) ₂ -C ₈ F ₁₇	14,9	12,6		[73-76]
(CH ₂) ₂ -C ₁₀ F ₂₁		62		[77]
(CH ₂) ₂ -C _n F _{2n+1} , n = 3, 6, 7		amorphe		[77]
(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -C ₆ F ₁₃	16	amorphe	390	[78]
(CH ₂) ₃ -O-(CH ₂) ₂ -C ₈ F ₁₇	14,6	3	400	[78]
(CH ₂) ₁₀ -C ₈ F ₁₇	12,7	62	485	[70]
(CH ₂) ₁₀ -C(O)-O-(CH ₂) ₂ -C ₆ F ₁₃	19	46	405	[70,79]
(CH ₂) ₁₀ -C(O)-O-(CH ₂) ₂ -C ₈ F ₁₇	17,5	60	410	[70,79]
(CH ₂) ₄ -O-C(O)-(CH ₂) ₁₀ -C ₈ F ₁₇	14,4	55	425	[70,79]

Figure I-11 et Tableau I-2 : Exemples de polysiloxanes porteurs de chaînes perfluorées.

Toutefois, tous les polysiloxanes porteurs de greffons perfluorés possèdent une température de décomposition plus faible que le PDMS (Td = 475°C) mais une température de transition vitreuse supérieure. Dans le cas où X = $-(CH_2)_2-C_nF_{2n+1}$, la température de transition vitreuse augmente lorsque le segment perfluoré s’allonge (n croît).

Les polymères comprenant un groupement mésogène aromatique au sein des chaînes latérales constituent la seconde catégorie de polysiloxanes « perfluorés ».

J.D. Laffite [80] détermine les propriétés thermiques des trois polysiloxanes porteurs de segments perfluorés décrits dans la figure I-12 et obtient des polymères mésomorphes quelle que soit la taille du groupement perfluoré, y compris pour le groupement le plus court (*perfluorométhyle*).

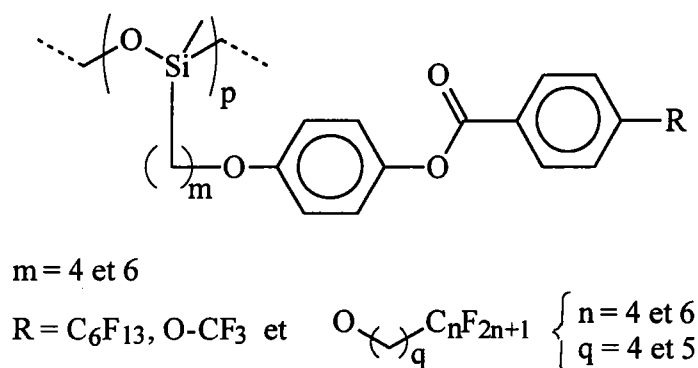


Figure I-12 : Polysiloxanes porteurs de chaînes latérales perfluorées comportant un ensemble de groupements aromatiques [80].

Comparativement au polysiloxane homologue comportant un radical R non-perfluoré de type octyléther qui est aussi mésomorphe, les polysiloxanes perfluorés possèdent des températures d'isotropisation plus élevées et une structure lamellaire de type *bi-couche*. Pour un même type de radical, le polymère présentant le segment perfluoré le plus long présente des températures de transition de phases plus élevées et donc une mésomorphie supérieure.

De même, Bracon [81] présente les analyses thermiques différentielles et les observations en microscopie optique sous lumière polarisée des deux séries de polysiloxanes représentées sur la figure I-13.

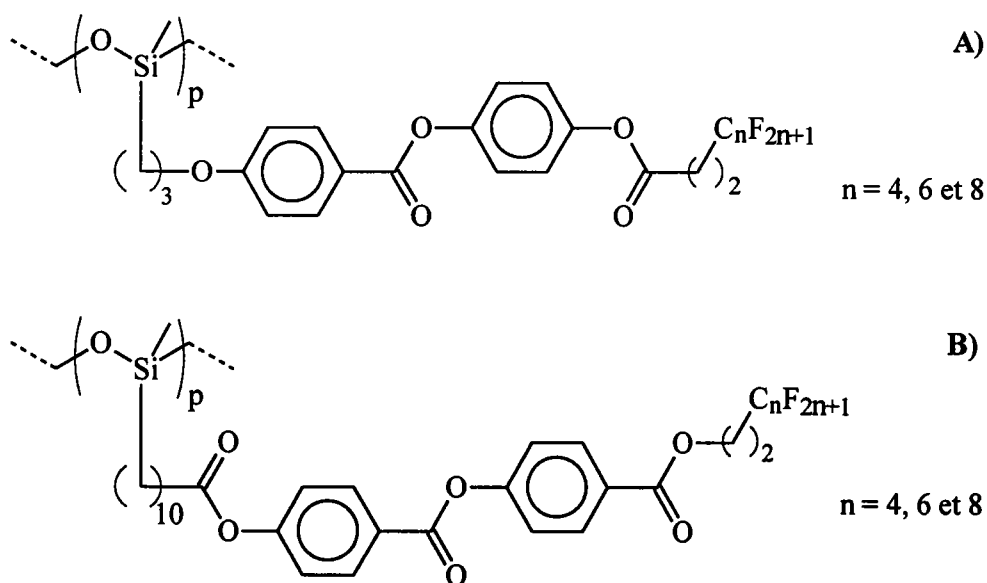


Figure I-13 : Polysiloxanes porteurs de chaînes latérales perfluorées comportant un ensemble de groupements aromatiques [81].

Tous les polymères présentent une structure mésomorphe quelque soit le nombre de perfluorométhylènes dans le segment perfluoré. Les polymères du type **A)**, présentés dans la figure I-13, sont composés de mésophases smectiques plus larges que dans le cas des polymères du type **B)**. Un accroissement de la taille du chaînon perfluoré conduit à des températures de transition de phases (T_t) et d'isotropisation (T_i) plus élevées (tab. I-3). L'auteur attribue, dans les deux cas, la première transition au passage d'un ordre cristallin à un arrangement smectique A (S_A), et la seconde transition à la fusion des zones mésomorphes (isotropisation).

Type	n	T_t (°C)	T_i (°C)
A)	4	78	147
	6	90	176
	8	95	196
B)	4	-	85
	6	91	109
	8	108	123

Tableau I-3 : *Comportement thermique de polysiloxanes porteurs de chaînes latérales perfluorées comportant un ensemble de groupements aromatiques [81].*

Les températures d'isotropisation présentées (tab. I-3) sont très supérieures aux températures observées pour des polysiloxanes porteurs de chaînes latérales perfluorées non-aromatiques (tab. I-2). Ces quelques exemples de polymères « perfluorés » possédant un groupement mésogène aromatique permettent de montrer l'apport très important d'un second groupement mésogène (en plus du segment perfluoré) sur les propriétés structurales (mésomorphie) d'un polymère *en peigne* perfluoré.

B3) Poly(vinyl éther).

J. Höpken [82] met à nouveau en évidence l'influence du nombre de perfluorométhylènes au sein du segment perfluoré sur l'organisation des chaînes latérales d'un polymère en peigne. L'étude des propriétés thermiques des deux poly(vinyl éthers) suivants le démontre.

L'homopolymère porteur du groupement *perfluorohexyle*, amorphe, ne présente qu'une température de transition vitreuse (-42°C), alors que le polymère porteur du groupement

perfluorooctyle présente une transition vitreuse (-8°C) et deux transitions de phases à 23°C et 30°C.

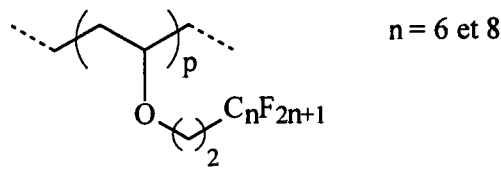


Figure I-14 : *Poly(vinyl éthers) porteurs de chaînes latérales perfluorées* [82].

Ce dernier polymère, mésomorphe, a été étudié au microscope optique sous lumière polarisée, permettant de révéler entre la première transition de phases et l’isotropisation des *textures de Schlieren*.

B4) Polyesters.

L.M. Wilson [83,84] étudie les polyesters porteurs d’un groupement *perfluoroalkylsulfonamide* décrits sur la figure I-15.

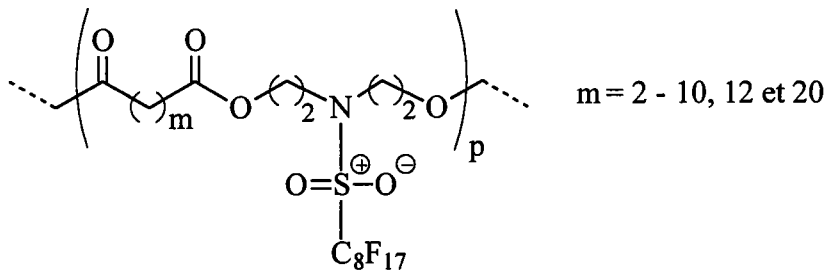


Figure I-15 : *Polyesters porteurs de chaînes latérales perfluorées* [83].

Grâce à l’analyse thermique différentielle et l’étude par microscopie optique sous lumière polarisée de ces différents polymères, l’auteur montre que les composés comportant des chaînes *alkyle* de plus de trois unités méthyléniques sont mésomorphes. Il explique ce comportement semi-cristallin par la rigidité du groupement 2-perfluorooctylsulfonamino et la ségrégation de phases induite par l’incompatibilité naturelle des segments perfluorés et des chaînes hydrocarbonées.

Les polymères dont les chaînons *alkyle* au sein de la chaîne principale sont courts ($n < 3$) sont amorphes : les groupements latéraux ne peuvent s’arranger du fait de la rigidité du squelette

macromoléculaire. Les thermogrammes (ATD) présentent deux transitions de phases que l'auteur attribue à la désorganisation des chaînons hydrocarbonés du squelette principal, pour la première transition et à la désorganisation des chaînes latérales pour la seconde. Entre ces deux températures de transitions, les polymères présentent un ordre smectique de type S_A .

L'absence d'espaceur entre la chaîne macromoléculaire et le segment perfluoré est palliée par la structure coudée (*épingle à cheveux*) induite par la géométrie et la rigidité des deux fonctions esters. La figure I-16 représente la structure de la chaîne principale coudée entre chaque fonction ester.

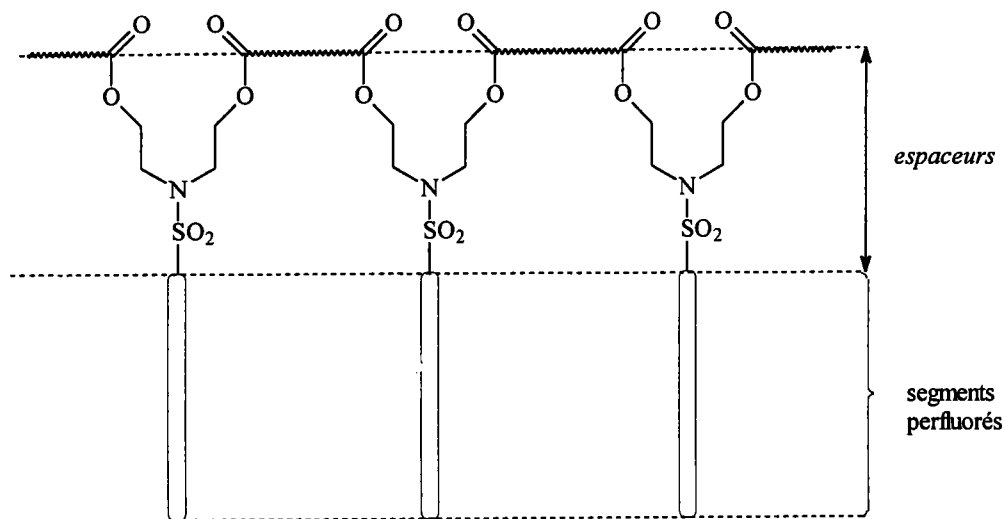


Figure I-16 : Structure en « épingle à cheveux » de la chaîne principale [83,84].

Sur cette représentation du polymère, quelle que soit la taille du chaînon *alkyle* au sein de la chaîne principale, la taille des groupements latéraux (espaceur + chaîne perfluorée) ne varie pas. Ceci explique la relative invariance de la seconde température de transition de phases (isotropisation) en fonction du paramètre m ($T_i = 150^\circ\text{C}$) [84].

Cependant, une seconde étude menée par L.M. Wilson [83] présente des polymères homologues comportant des chaînons *alkyle* avec un nombre impair d'unités méthyléniques. Les températures d'isotropisation mesurées en fonction de m varient selon la parité du nombre d'unités méthyléniques, ce qui met en évidence dans le cas présent un *effet pair-impair* souvent observé dans le cas des polymères à structure *cristaux liquides* non-fluorés (fig. I-17).

Enfin, la tension de surface critique des différents polymères augmente lorsque le squelette macromoléculaire comporte des séquences hydrocarbonées plus longues. L'accroissement de la chaîne principale entraîne une diminution du taux de fluor dans le matériau.

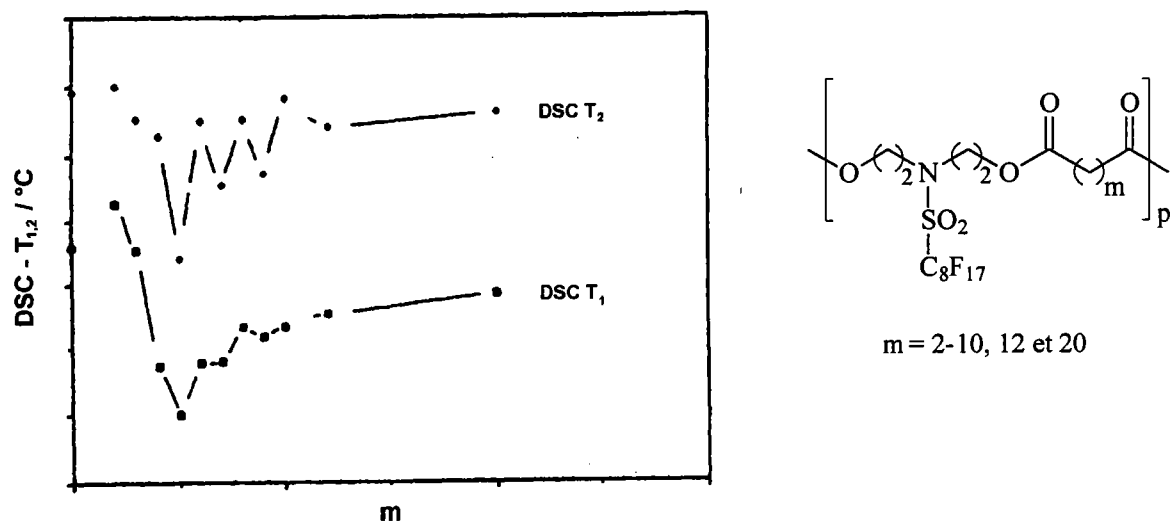


Figure I-17 : Températures de transition de phases (ATD), solide à mésomorphe (T_1) et mésomorphe à isotrope (T_2) pour une série de polyesters fluorés [83].

Une autre classe de polyesters « perfluorés », représentée sur la figure I-18, est développée par L.M. Wilson [85].

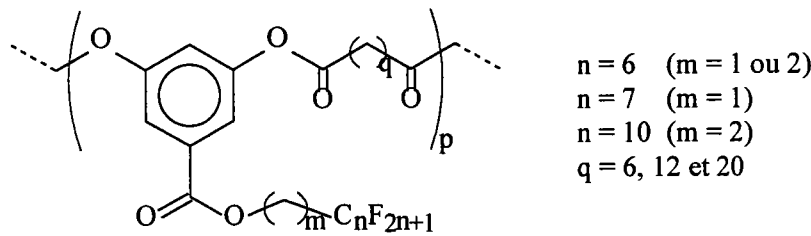


Figure I-18 : Polyesters aromatiques porteurs de chaînes latérales perfluorées [85].

Les polymères porteurs du groupement *perfluorohexyle* sont amorphes, alors que les polymères pourvus d'un segment perfluoré mésogène plus long (*perfluoroheptyle* et *perfluorodécyle*) présentent une structure *cristaux liquides*. L'étude de ces derniers par microscopie optique sous lumière polarisée, analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X, révèle une structure lamellaire *bi-couche* avec recouvrement partiel des chaînes latérales et un ordre de type smectique S_A au sein des lamelles. Ce recouvrement permet d'expliquer des distances de périodicité (épaisseur d'une lamelle) plus faibles (13 à 25 %) que les longueurs théoriques des chaînes latérales. La distance entre chaînes latérales varie de 5,1 Å à 4,25 Å selon qu'il s'agisse de l'espace entre chaînes hydrocarbonées ou entre segments perfluorés respectivement.

B5) Polyfumarates.

Une dernière classe de polymères *en peigne* perfluorés intéressante pour l'étude de la structuration semi-cristalline, correspond aux polyfumarates. V.V. Volkov [5] s'est intéressé aux composés présentés sur la figure I-19.

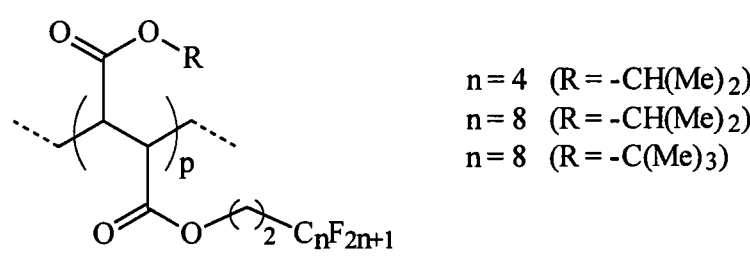


Figure I-19 : *Polyfumarates porteurs de chaînes latérales perfluorées* [5].

Ces polymères sont amorphes quelle que soit la longueur du segment perfluoré, y compris pour le groupement *perfluorooctyle* qui est présent dans la majorité des polymères *en peigne* perfluorés mésomorphes. L'auteur attribue cette inorganisation des chaînes latérales à la rigidité de la chaîne principale qui ne permet pas un arrangement de type lamellaire au sein du matériau.

C) Polymères (méth)acrylatiques perfluorés et polymères *en peigne* à structure cristaux liquides.

C1) Polymères (méth)acryliques porteurs de groupements latéraux perfluorés.

Les polymères acryliques porteurs de groupements latéraux perfluorés sont largement présentés dans la littérature [86]. Les propriétés thermiques (température de transition vitreuse : T_g) et les tensions de surface critiques (γ_c) du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et du polyacrylate de méthyle (PMA) sont rassemblées dans le tableau I-4 [87], afin de servir de référence par rapport aux divers polymères « perfluorés » décrits et étudiés par la suite.

	PMMA	PMA
T_g (°C)	105	-10
γ_c (mN.m ⁻¹)	33	41

Tableau I-4 : Propriétés de surface et thermiques du PMMA et du PMA [87].

V.V. Volkov [5] présente des résultats intéressants concernant les poly(méth)acrylates de perfluoroalkyle de structure suivante :

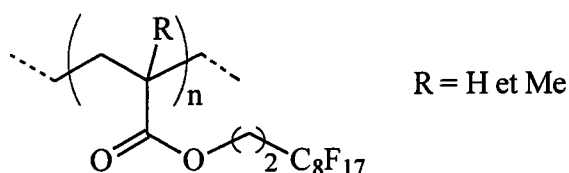
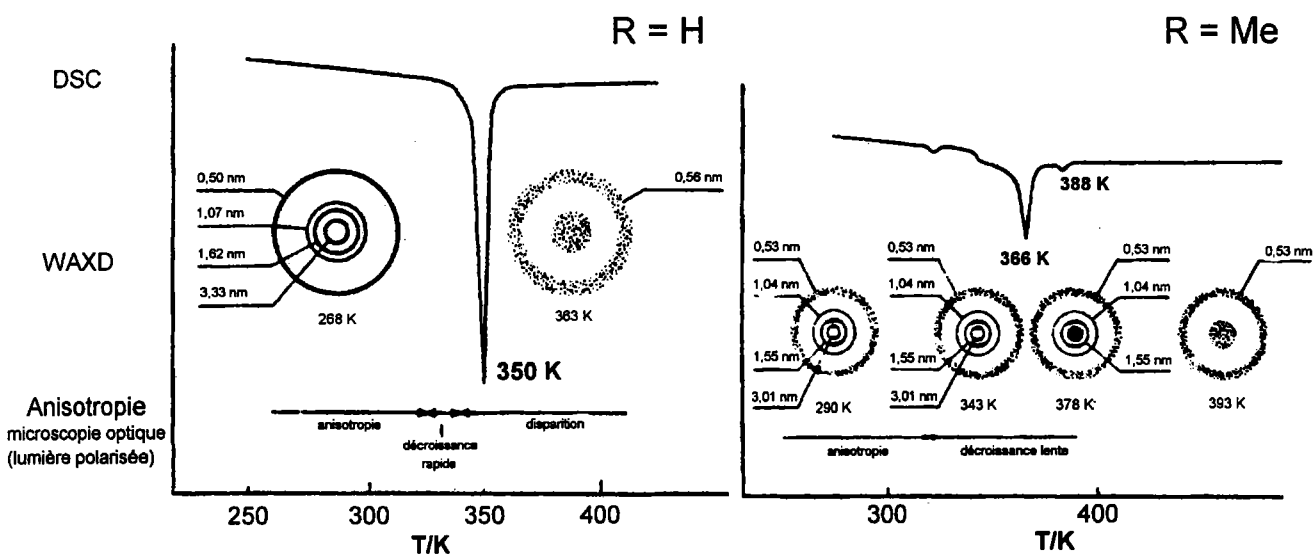


Figure I-20 : Poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 2-(perfluoroalkyl)-éthyle [5].

Les deux composés possèdent une structure lamellaire à température ambiante qui a été établie grâce aux analyses thermiques différentielles (ATD) et aux spectrogrammes de diffraction de rayons X réalisés à différentes températures (fig. I-21).



R	T _f (1) (°C)	T _f (2) (°C)
H	77	/
Me	93	115

Figure I-21 et Tableau I-5 : Propriétés de surface et thermiques de poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 2-(perfluoroalkyl)-éthyle selon V.V. Volkov [5].

La structure semi-cristalline des deux polymères est ainsi démontrée. Le groupement *perfluoroalkyle* joue le rôle de groupement mésogène.

Par l'observation des polymères au microscope optique sous lumière polarisée, l'auteur identifie au sein des lamelles un ordre de type *smectique B* (S_B) dans le cas du polyacrylate : arrangement parallèle des chaînes latérales successives et perpendiculairement à la chaîne principale (aspect granuleux). Le polyméthacrylate présente quant à lui une phase smectique de type S_A : la structure est lamellaire mais l'ordre au sein des lamelles est faible (aspect uniforme). La meilleure organisation de polyacrylate est attribuée à la plus grande flexibilité de la chaîne principale acrylique par rapport à la chaîne méthacrylique. Cette différence de flexibilité peut être visualisée dans le cas du polyméthacrylate de méthyle et du polyacrylate de méthyle par la comparaison des températures de transition vitreuse. La T_g du PMMA plus élevée démontre la nécessité d'un apport plus important d'énergie pour « assouplir » la structure figée de ce dernier et donc confirme la plus grande rigidité du squelette macromoléculaire méthacrylique par rapport au squelette acrylique.

La température d'isotropisation du polyacrylate de *perfluoroalkyle* est de 77°C (tab. I-5). A cette température, on obtient la désorganisation simultanée des chaînes latérales (fusion des zones semi-cristallines) et la désorganisation de la structure lamellaire (fusion du polymère). L'observation de ce polymère autour de cette température au microscope optique sous lumière polarisée révèle la perte de la biréfringence caractéristique du passage d'une structure organisée à une structure amorphe.

L'analyse par diffraction de rayons X, réalisée sous la température d'isotropisation (température ambiante) indique les paramètres relatifs à la structure de ce polymère : la distance entre chaînes latérales est de 5 Å et l'épaisseur d'une lamelle est de 33,3 Å, soit à peu près la longueur théorique de deux chaînes latérales en opposition. Les lamelles sont donc composées de deux *peignes* de chaînes latérales placées l'une en face de l'autre, constituant ainsi une lamelle *bi-couche*.

Le thermogramme (ATD) du polyméthacrylate de *perfluoroalkyle* présente deux pics endothermes principaux à $T_f(1) = 93^\circ\text{C}$ et $T_f(2) = 115^\circ\text{C}$ (tab. I-5). La première transition ($T_f(1)$) est attribuée à la fusion des régions lamellaires *bi-couches* alors que la seconde ($T_f(2)$) est attribuée à la fusion des régions lamellaires de type *mono-couche*. L'auteur montre ainsi la coexistence de régions lamellaires *mono-couches* et *bi-couches* à température ambiante pour les deux polymères.

T. Shimizu [88] étudiant ces composés, a réalisé les mêmes analyses que V.V. Volkov [5] et obtient les diagrammes représentés sur la figure I-22 et en extrait les valeurs de température d'isotropisation (tab. I-6).

R	T _i (°C)
H	76
Me	88

Tableau I-6 : Températures d'isotropisation de poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 2-(perfluoroalkyl)-éthyle selon T. Shimizu [88].

Les résultats obtenus pour le composé polyacrylate sont semblables à ceux de V.V. Volkov. Cependant dans le cas du polyméthacrylate, bien que l'auteur suggère également la présence d'arrangements *mono-couches* (diffraction RX), ce dernier n'observe pas de pic de fusion spécifique à ces arrangements (ATD). T. Shimizu attribue cette absence de signal à la différence d'histoire thermique du polymère avant l'analyse calorimétrique (température de préparation, de stockage, durée, ...).

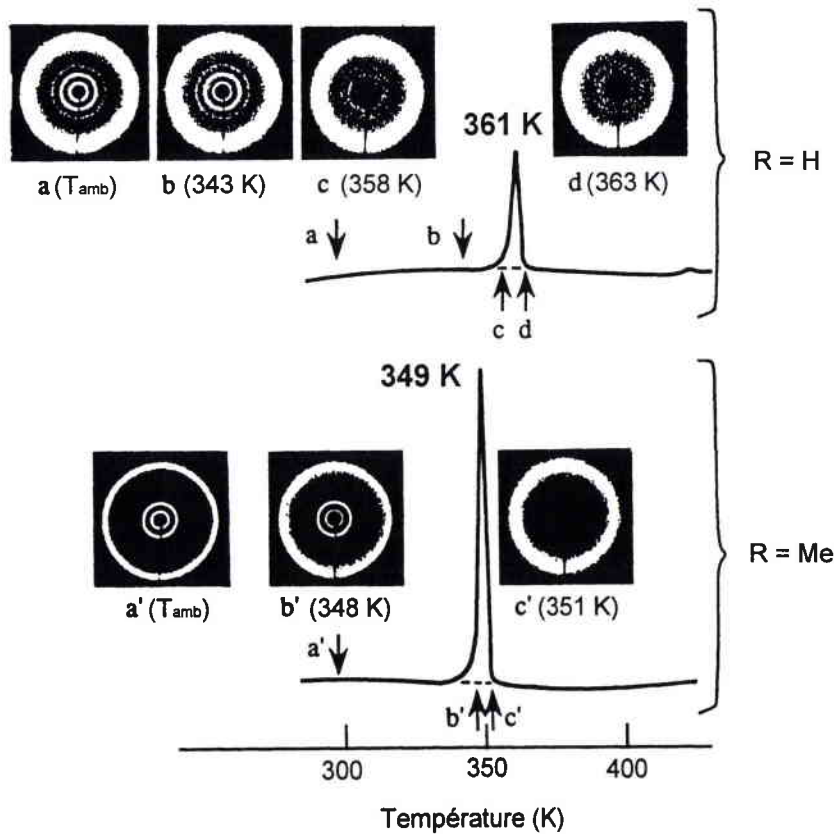


Figure I-22 : Propriétés de surface et thermiques de poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 2-(perfluoroalkyl)-éthyle selon T. Shimizu [88].

Une série d'étude sur des polyacrylates présentant des chaînes latérales *perfluoroalkyle* démontrent l'influence de la taille du segment perfluoré sur l'organisation (mésomorphie) des polyacrylates « perfluorés » [54].

A. Okawara [89] note que les polyacrylates « perfluorés » (la structure de l'espaceur n'est pas décrite) comportant plus de sept unités perfluorométhyléniques (C_7F_{15}) présentent une cristallinité croissante avec l'allongement du segment perfluoré. La structure lamellaire du polymère est mise en évidence par diffraction de rayons X et expliquée par le phénomène de ségrégation de phases hydrocarbonées et perfluorées. Il semble donc qu'il existe une taille critique de la chaîne perfluorée ($R_f > \textit{perfluoroheptyle}$). Cette notion est également reprise par K. Motonobu [90] (fig. I-23).

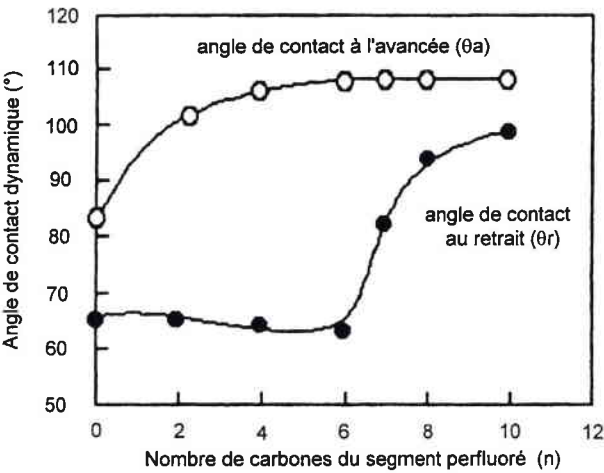


Figure I-23 : Evolution des angles de contact dynamique d'un polyacrylate « perfluoré » avec l'eau en fonction de la taille du segment $-C_nF_{2n+1}$ [90].

La mesure des angles de contact dynamique permet de visualiser la mouillabilité d'un polymère vis à vis d'un liquide donné (angle à l'avancée, θ_a), ainsi que la mobilité des chaînes perfluorées et leur réorganisation à la surface du matériau (angle au retrait, θ_r) [54] (fig. I-24).

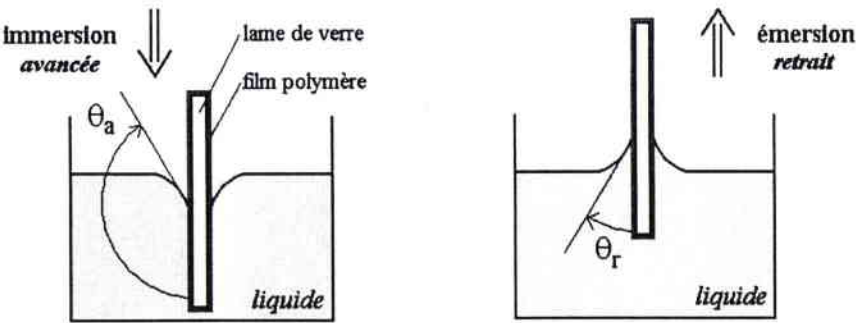


Figure I-24 : Angles de contact dynamique d'un film polymère avec un liquide (θ_a et θ_r).

Par conséquent, un angle au retrait élevé peut être interprété par un réarrangement minimal à la surface du polymère et donc à une stabilité et une uniformité importante des groupements perfluorés à l’interface solide-liquide. De faibles perturbations de l’énergie libre de surface peuvent être aisément détectées par une différence entre l’angle de contact au retrait et l’angle de contact à l’avancée (hystérésis de mouillage). Dans le cas présenté par K. Motonobu [90], les polymères porteurs de segments perfluorés à structure organisée ($R_f > \textit{perfluoroheptyle}$) possèdent des propriétés de surface (hydrophobe) bien plus intéressantes que celles de leurs homologues amorphes ($R_f < \textit{perfluorohexyle}$).

Y. Katano [91], T. Shimizu [92], A.G. Pittman [9], ainsi que F.A. Bovey [13] ont étudié et caractérisé les propriétés thermiques et structurales des polymères acryliques représentés sur la figure I-25.

Seuls les polyacrylates porteurs des groupements *perfluoroheptyle* et *perfluorononyle* sont mésomorphes. Bien que la cristallisation du polymère porteur du groupement *perfluoroheptyle* soit difficile, celle du composé porteur du groupement *perfluorononyle* est très bien définie. Cela confirme bien la notion de seuil critique ($R_f > \textit{perfluoroheptyle}$) à partir duquel un polyacrylate de perfluoroalkyle est mésomorphe. Cette cristallinité augmente ensuite lorsque le segment perfluoré est de taille croissante.

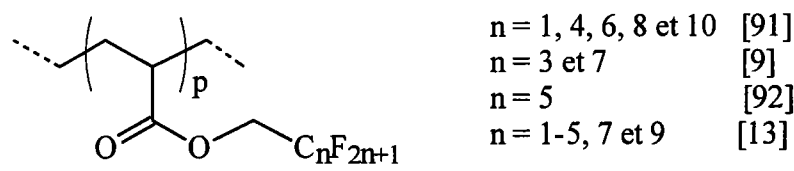


Figure I-25 : Poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 1-(perfluoroalkyl)-méthyle.

A.G. Pittman [9] a réalisé les mesures de tension de surface critique des deux polyacrylates porteurs des groupements *perfluoropropyle* et *perfluoroheptyle*. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I-7 :

n	$\gamma_c \text{ (mN.m}^{-1}\text{)}$
3	15,2
7	10,4

Tableau I-7 : Tension de surface critique des polyacrylates de 1-(perfluoropropyl)-méthyle et de 1-(perfluoroheptyl)-méthyle [9].

La tension de surface critique du polymère mésomorphe ($n = 7$) est bien inférieure à celle du polymère amorphe ($n = 3$). Ces résultats correspondent effectivement aux observations de K. Motonobu [90] sur les angles de contact dynamiques présentés précédemment (fig. I-23). La mésophorphie d'un polyacrylate perfluoré influence donc fortement ses propriétés de surface.

Les résultats présentés par Y. Katano [91] sont en adéquation avec les observations précédentes. Les angles de contact dynamique et les températures d'isotropisation référencés dans le tableau I-8 mettent une nouvelle fois en évidence l'influence des propriétés structurales des polymères en peigne perfluorés sur leurs propriétés de surface.

n	θ_a (°)	θ_r (°)	T_i (°C)	Taille de la chaîne latérale (Å)	Taille des lamelles (Å)
1	130	22	/	7	/
4	130	20	/	11	/
6	135	47	/	14	/
8	117	110	75	16	32
10	120	99	128	19	37

Tableau I-8 : *Propriétés de surface, thermiques et structurales de polyacrylates de 1-(perfluoroalkyl)-méthyle* [91].

L'auteur s'est intéressé principalement aux propriétés de surface du matériau et plus précisément à la conformation des chaînes latérales proches de la surface selon le mouillage.

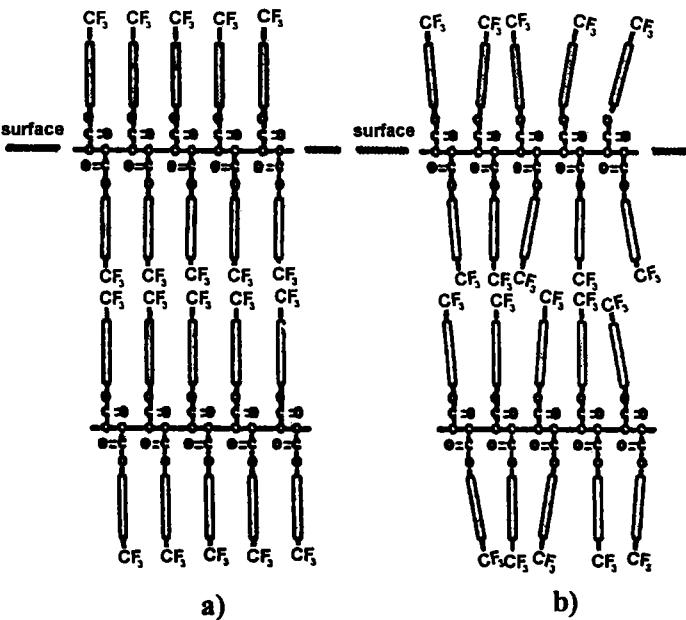


Figure I-26 : *Arrangement des chaînes latérales d'un polymère perfluoré en fonction du mouillage* [91].

Le polymère subit un traitement préalable : le film polymère déposé sur une lame de verre est chauffé à une température de 130 °C (à cette température, les chaînes latérales peuvent s’organiser avec un maximum de liberté) puis refroidi dans un bain d’eau pure et non à l’air comme dans le cas habituel. Le matériau ainsi traité possède des propriétés de surface plus faibles qu’un polymère non traité. L’étude de diffraction de rayons X indique que le polymère ayant subi ce « trempage » présente toujours une structure lamellaire (dans le cas où $n > 8$) mais l’ordre au sein des lamelles diminue. Les chaînes latérales ne s’arrangent plus parallèlement entre elles et perpendiculairement au squelette macromoléculaire (phase smectique S_A) (a)) mais avec un angle (*tilt*) par rapport au plan formé par les chaînes principales (b)) (fig. I-26).

De plus, Y. Katano confirme la structure *bi-couche* des polyacrylates « perfluorés » en comparant l’épaisseur d’une lamelle avec la taille de deux chaînes latérales. Enfin, il est intéressant de noter que les valeurs des angles de contact dynamiques au retrait (θ_r) sont bien plus faibles dans le cas d’un polymère amorphe, ce qui confirme les observations de K. Motonobu [90].

De même, F.A. Bovey [13] présente les températures de transition vitreuse de ces polymères (tab. I-9). Lorsque le nombre d’unité perfluorométhylénique augmente au sein du segment perfluoré (de CF_3 à C_5F_{11}), la valeur de T_g diminue régulièrement de -10 °C à -39 °C. A partir du groupement *perfluorohexyle*, l’auteur note l’apparition sur les thermogrammes (ATD) d’un pic endotherme caractéristique de la fusion d’une phase organisée au sein du polymère.

Rf	CF_3	C_2F_5	C_3F_7	C_4F_9	C_5F_{11}	C_7F_{15}	C_9F_{19}
T_g (°C)	- 10	- 26	- 30	- 37	- 39	- 17	/
T_i (°C)	/	/	/	/	/	30	100

Tableau I-9 : *Propriétés thermiques de polyacrylates de 1-(perfluoroalkyl)-méthyle* [13].

Au delà de la *taille critique* du segment perfluoré, le phénomène de ségrégation de phases va induire la structure lamellaire des polymères *en peigne* perfluorés. En raison des incompatibilités existant entre les enchaînements hydrocarbonés et perfluorés, les chaînes principales et les groupements latéraux se regroupent dans des phases hydrocarbonées d’une part et fluorées d’autre part [93]. Cette incompatibilité étant fonction de la proportion entre fluor et chaîne hydrocarbonée, ceci explique qu’il existe un seuil critique (*perfluoroheptyle*) à partir duquel la ségrégation a lieu. Cette ségrégation de phases « force » les groupements perfluorés à

se réunir tout en tenant compte de la chaîne principale à laquelle ils sont fixés. La structure lamellaire est donc le meilleur compromis car il représente l'arrangement correspondant au plus bas niveau énergétique.

Ainsi, F.A. Bovey [94] présente des polyacrylates comportant une chaîne latérale pourvue d'une fonction éther au sein de l'espaceur (fig. I-27).

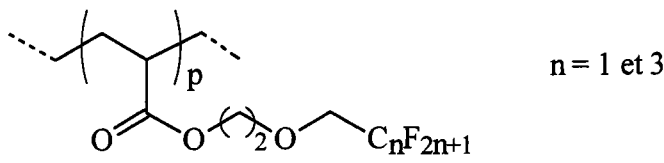
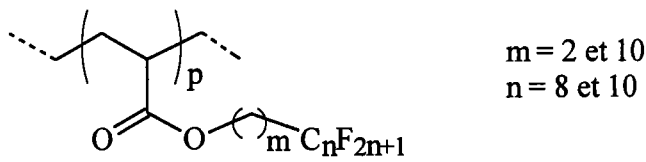


Figure I-27 : Polyacrylates porteurs de chaînes latérales 4-(perfluoroalkyl)-3-oxa-butyle [94].

Ces polymères sont amorphes car ils ne comportent pas un segment perfluoré assez long, le seuil critique n'est pas atteint et la ségrégation de phases n'est pas effective.

R.M. Thompson [54] expose dans un brevet les conditions nécessaires à un polymère en peigne perfluoré pour posséder de bonnes propriétés de surface. Les polyacrylates de perfluoroalkyle, détaillés dans la figure I-28, sont caractérisés par calorimétrie et tensiométrie dynamique. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau I-10.



m	n	T _i (°C)	θ _a (°)	θ _r (°)
2	8	51	125	76
2	10	118	125	103
10	8	46	128	109
10	10	96	132	124

Figure I-28 et Tableau I-10 : Propriétés de surface et thermiques de polyacrylates porteurs de chaînes latérales ω-(perfluoroalkyl)-alkyle [54].

Selon l'auteur, il est préférable de limiter la mobilité des chaînes latérales perfluorées et de les « bloquer » dans une structure cristalline afin d'éviter la perte du caractère hydrophobe (et

oléophobe) du matériau. Ce type de structure est obtenu en ajustant la taille de la chaîne latérale (espaceur (*m*) et segment perfluoré (*n*)). Tous les polymères étudiés sont mésomorphes et possèdent une température de fusion plus élevée lorsque le segment perfluoré comporte dix unités perfluorométhyléniques par rapport au groupement *perfluorooctyle*. Lorsque *m* = 10, l'espaceur a une longueur optimale pour faciliter l'alignement des segments perfluorés, ce qui se traduit par des angles de contact dynamique au retrait plus élevés. Les zones cristallines ainsi obtenues restent relativement stables dans les conditions normales de mouillage et les chaînes latérales *perfluoroalkyle* se maintiennent perpendiculairement à la surface du substrat.

Pour sa part, S. Girault [95] a étudié les polymères décrits figure I-28 avec un espaceur à 2, 3, 4, 6, 10 et 11 unités méthyléniques (*m*) et un groupement *perfluorooctyle* (*n* = 8). Tous les polymères décrits présentent une structure lamellaire, mais l'auteur met en évidence l'influence de la longueur de l'espaceur sur l'organisation semi-cristalline au cœur des lamelles. En confrontant les résultats obtenus par diffraction des rayons X et l'observation du polymère au microscope optique sous lumière polarisée, il montre qu'à température ambiante le polymère évolue d'un système très organisé (phase smectique *S_B*) à un système moins organisé mais plus étendu (phase smectique *S_A*) lorsque la valeur du paramètre *m* augmente.

Une autre catégorie de polymères acryliques a été étudiée par A.G. Pittman [4] d'une part et par L.D. Budovskaya [96] d'autre part. Ces polymères sont porteurs de chaînes latérales comportant un segment perfluoré terminé par le groupement *difluorométhyle* (-CF₂H) (fig. I-29).

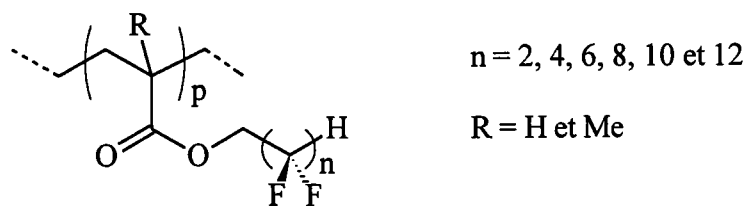


Figure I-29 : *Poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales 1-(ωH-perfluoroalkyl)-méthyle.*

La caractérisation de ces polymères, par analyse calorimétrique (ATD) et par diffraction de rayons X, indique une structure mésomorphe des composés porteurs de groupements latéraux *perfluoroalkyle* comportant 8, 10 ou 12 unités perfluorométhyléniques.

Le degré d'organisation est directement relié au nombre d'unités perfluorométhyléniques dans la chaîne latérale, ce qui se traduit par des températures d'isotropisation croissantes avec

l'allongement du segment perfluoré. L.D. Budovskaya [96] indique que les chaînes latérales s'arrangent selon un ordre cristallin de type hexagonal (5 Å de paramètre de maille) et propose une structure lamellaire bi-couche avec interpénétration totale des chaînes latérales (fig. I-30).

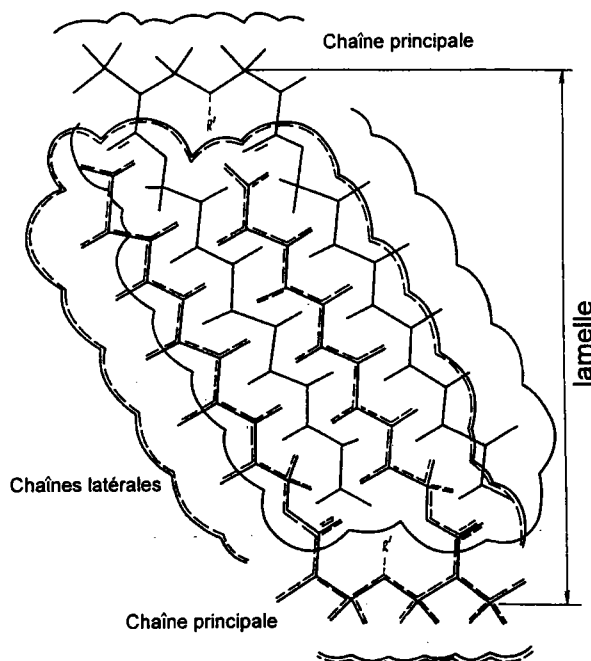


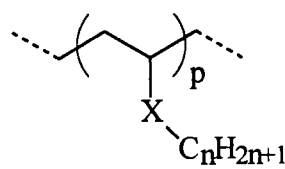
Figure I-30 : Schéma de la structure lamellaire d'un poly(méth)acrylate porteur de chaînes latérales 1-(ω H-perfluoroalkyl)-méthyle selon L.D. Budovskaya [96].

Les tensions de surface mesurées pour ces polymères sont plus élevées que celles de leurs homologues totalement perfluorés, ceci s'explique par la présence de groupements difluorométhyle ($-\text{CF}_2\text{H}$) à la surface du matériau et non pas trifluorométhyle ($-\text{CF}_3$).

C2) Polymères en peigne de type cristaux liquides non-perfluorés.

Afin de mieux appréhender les paramètres qui influencent l'organisation interne d'un polymère en peigne, nous allons nous intéresser aux polymères non perfluorés (principalement polyacrylates) présentant un arrangement des chaînes latérales de type *cristaux liquides*.

Les polymères en peigne possédant de longues chaînes latérales *n-alkyle* peuvent présenter une structure organisée selon la taille de ces chaînes. Ainsi D.W. Aubrey [97] a observé lors de l'analyse calorimétrique des polymères de la figure I-31, un pic endothermique attribué au passage d'une structure smectique à une structure amorphe. Les températures d'isotropisation obtenues sont regroupées dans le tableau I-11.



X	n	T _i (°C)
OC(O)	14	41
	16	47
	20	57
O	17	47
C(O)O	17	50
-	15	41

Figure I-31 et Tableau I-11 : *Températures d’isotropisation de polymères porteurs de longues chaînes latérales n-alkyle.*

Un premier travail de N.A. Platé [98] sur les polyacrylates de *n-alkyle* et les poly(vinyl esters) montre que la structure de ces polymères est lamellaire lorsque les chaînes latérales sont composées d’un minimum de 10 ou 11 carbones, quelle que soit la tacticité des chaînes principales. L’auteur indique que si les chaînes latérales n’atteignent pas cette longueur, les polymères sont amorphes. La structure au sein des lamelles formées par les groupements latéraux est de type hexagonale.

Une seconde étude menée par E.F. Jordan [99] sur les polyacrylates et les polyacrylamides de *n-alkyle* ainsi que les poly(vinyl esters) confirme que les polymères comportant des chaînes latérales *n-alkyle* à 12, 14, 16, 18, ou 22 unités méthyléniques sont mésomorphes. Les résultats d’analyses (températures et enthalpies de fusion) démontrent que seules les chaînes latérales sont présentes dans les phases cristallines. L’auteur évoque également une taille de chaîne latérale critique conduisant à la stabilité des noyaux de cristallisations. La valeur de cette taille critique peut varier de 9 à 12 atomes de carbones selon la série de polymères.

Enfin, sur la base des analyses thermiques et diffraction des rayons X sur les polymères décrits sur la figure I-32, N.A. Platé [100] constate que la mésomorphie des poly(méth)acrylates de *n-alkyle* dépend de la flexibilité du squelette macromoléculaire. En effet, il apparaît que dans le cas de polymères acryliques la chaîne principale participe à la cristallisation alors que dans le cas des polyméthacrylates le squelette méthacrylique, rigide et volumineux, n’est pas impliqué

dans la cristallisation. Les chaînes latérales au sein des phases cristallines adoptent un arrangement de type hexagonal quel que soit le type de polymère et la taille des chaînes latérales, la distance interplanaire reste relativement constante à 4,15-4,19 Å.

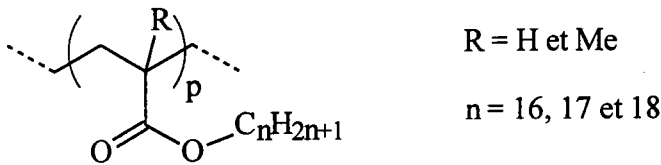
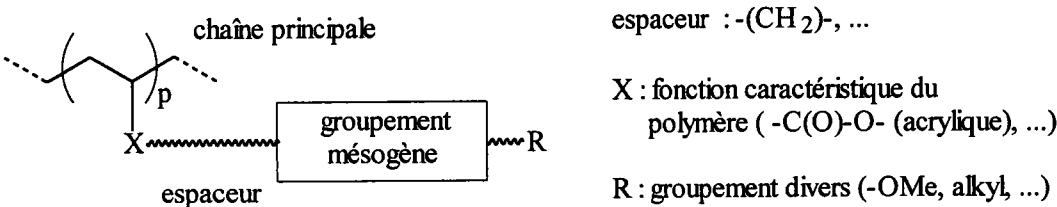


Figure I-32 : Poly(méth)acrylates de n-alkyle étudiés par N.A. Platé [100].

Cependant, la structure type d'un polymère *en peigne cristaux liquides*, comporte au sein de la chaîne latérale un groupement mésogène (généralement des cycles aromatiques) ainsi qu'un espaceur flexible (typiquement une chaîne *alkyle*) entre la chaîne principale et le groupement mésogène [101].



Groupements mésogènes :

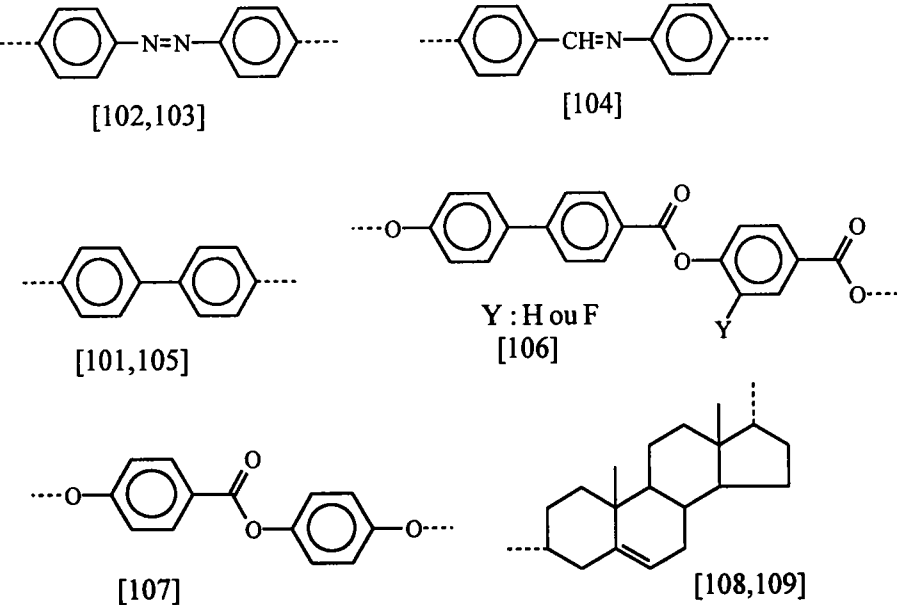


Figure I-33 : Schéma d'un polymère cristaux liquides type et exemples de groupements mésogènes.

L'introduction de ce groupement mésogène va entraîner une mésomorphie importante qui se traduit fréquemment par une température d'isotropisation du polymère élevée. Une série de groupements mésogènes est présentée sur la figure I-33.

H. Finkelmann [110] propose un modèle permettant de corréler la conformation des chaînes latérales autour de la chaîne principale en fonction de la taille de l'espaceur. Ce modèle est présenté sur la figure I-34. La première structure (a) schématise l'absence de couplage entre la chaîne principale et les groupements mésogènes. La taille de l'espaceur est élevée et il n'y a aucune intervention du squelette macromoléculaire dans l'organisation des chaînes latérales. Les groupements mésogènes se répartissent aléatoirement dans le polymère. Leur organisation est très faible et ne dépend que de leurs interactions mutuelles. La structure (c) correspond au cas limite où l'espaceur est court. L'influence du squelette macromoléculaire sur les chaînes latérales est très importante. L'organisation des groupements mésogènes repose sur la flexibilité de la chaîne principale.

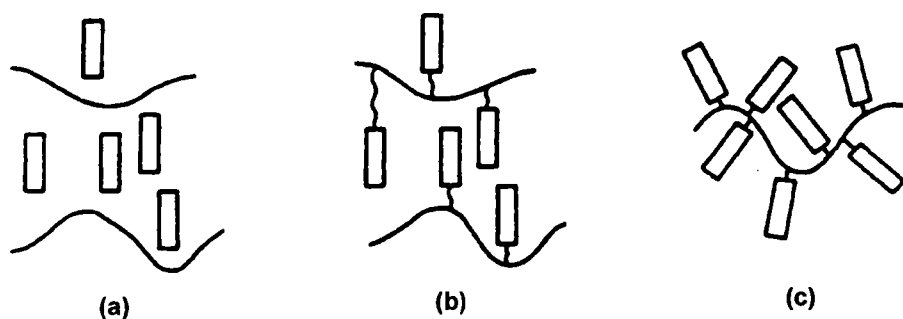


Figure I-34 : Modèles d'organisation des chaînes latérales selon H. Finkelmann [110].

Habituellement, les polymères étudiés comportent un espaceur de taille intermédiaire permettant de se situer entre les deux cas limites précédents. Les chaînes latérales s'organisent selon le schéma (b). Les groupements mésogènes liés au squelette macromoléculaire se rassemblent sous forme de lamelles (*mono-couches* ou *bi-couches* (avec ou sans interpénétration)). Cependant, l'espaceur d'une longueur et d'une flexibilité suffisante permet aux groupements mésogènes de s'ordonner les uns par rapport aux autres en une phase de type *cristaux liquides* plus ou moins ordonnée (cristalline ou smectique (S_A , S_B , S_C , ...)).

Les figures I-35 et I-36 représentent respectivement un modèle de structure lamellaire d'un polymère *en peigne* selon P. Von Eberhard [111] et le schéma d'une phase smectique A (avec interpénétration (totale S_{A1} ou partielle S_{Ad}) et sans (S_{A2})) selon C.T. Imrie [112].

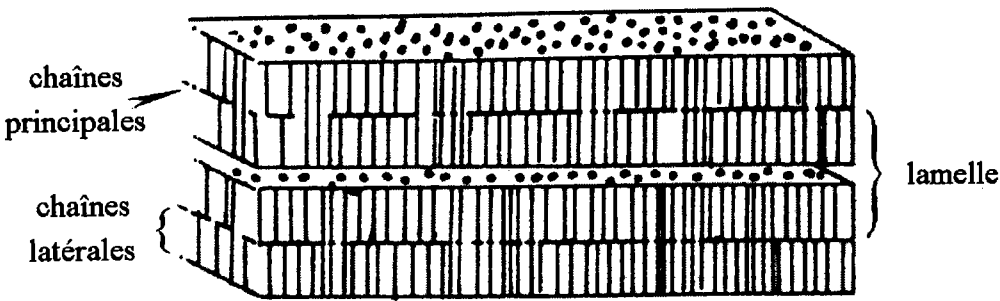


Figure I-35 : Modèles de structures lamellaires selon P. Von Eberhard [111].

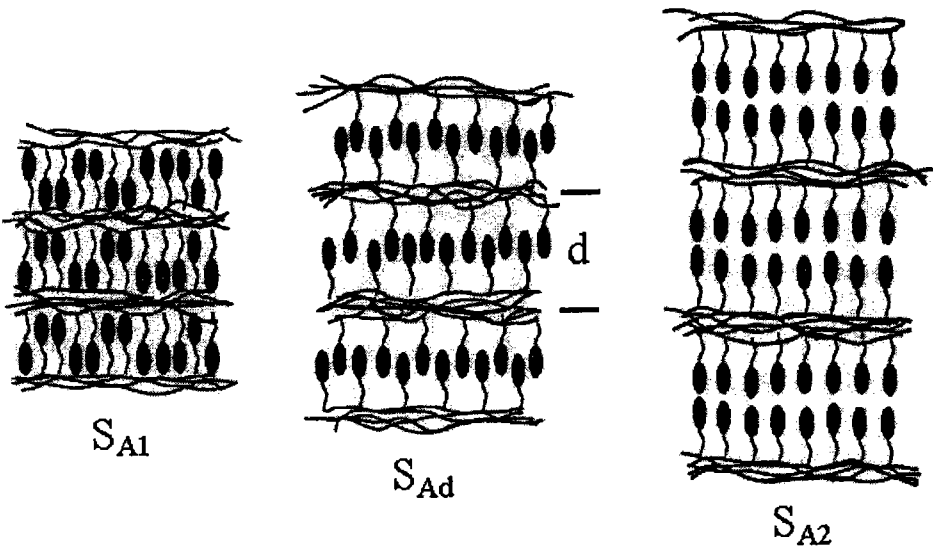


Figure I-36 : Schémas de phases de type smectique A au sein de polymère en peigne selon C.T. Imrie [112].

L'organisation interne d'un polymère *en peigne* à structure *cristaux liquides* est fortement influencée par la taille de l'espaceur. Ainsi, C.S. Hsu [113] a préparé les cinq séries de polysiloxane contenant une chaîne latérale comportant un groupement mésogène et un espaceur de taille variable (fig. I-37).

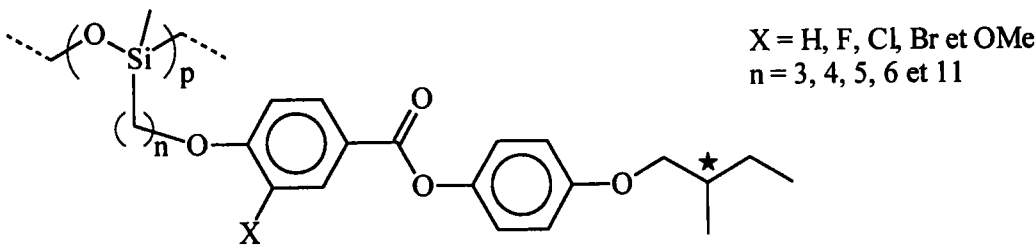


Figure I-37 : Polysiloxane à chaîne latérale cristaux liquides [113].

Sur la base des analyses thermiques différentielles, l’auteur montre que la nature du substituant latéral **X** et la longueur de l’espaceur ont un effet très important sur la stabilité thermique des différentes mésophases observées. La présence d’un substituant latéral volumineux (bromé ou méthoxylé) gêne de façon non négligeable l’arrangement mésomorphe à l’inverse de substituant plus petit (hydrogène, chlore ou fluor).

De même, pour une série de polymères comportant un même substituant **X**, les températures de transition de phases augmentent lorsque la taille de l’espaceur croît. De même, on observe l’absence d’organisation cristalline de type S_A pour les polymères comportant un espaceur trop court ($n = 3$), ce qui est bien en accord avec le modèle de H. Finkelmann [110] pour les espaceurs courts (fig. I-34).

Cependant, l’évolution de la mésomorphie d’un polymère *cristaux liquides* en fonction de la taille de l’espaceur placé entre la chaîne principale et le groupement mésogène n’est pas toujours aussi régulière. Ainsi, de nombreux travaux [6,114-119] font état de l’impact de la parité du nombre d’unité méthylénique au sein de l’espaceur sur l’évolution des paramètres caractéristiques de la cristallinité d’un polymère. Cette influence est appelée « effet pair-impair ».

Par exemple S. Koltzenburg [115] a établi que les enthalpies totales d’isotropisation d’une série de polyméthacrylates et de polyacétylènes ayant des tailles d’espaceur croissantes varient de façon irrégulière selon que le nombre de carbone dans la chaîne *alkyle* de l’espaceur est pair ou impair (fig. I-38).

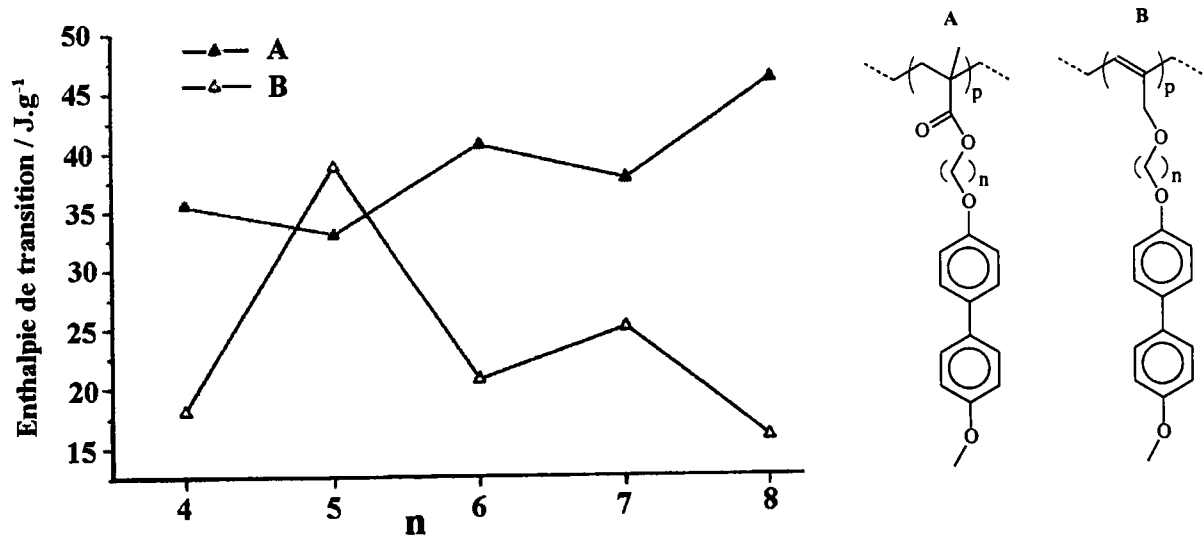


Figure I-38 : Dépendance des enthalpies totales de transition de phases de deux séries de polymères (A et B) en fonction du nombre de carbone de l’espaceur [115].

De même, G.S. Attard [117] montre que les températures d'isotropisation d'une série de polystyrènes *cristaux liquides* subissent de façon marquée « l'effet pair-impair » et évoluent de façon irrégulière selon la parité du nombre d'unité méthylénique dans l'espaceur (fig. I-39).

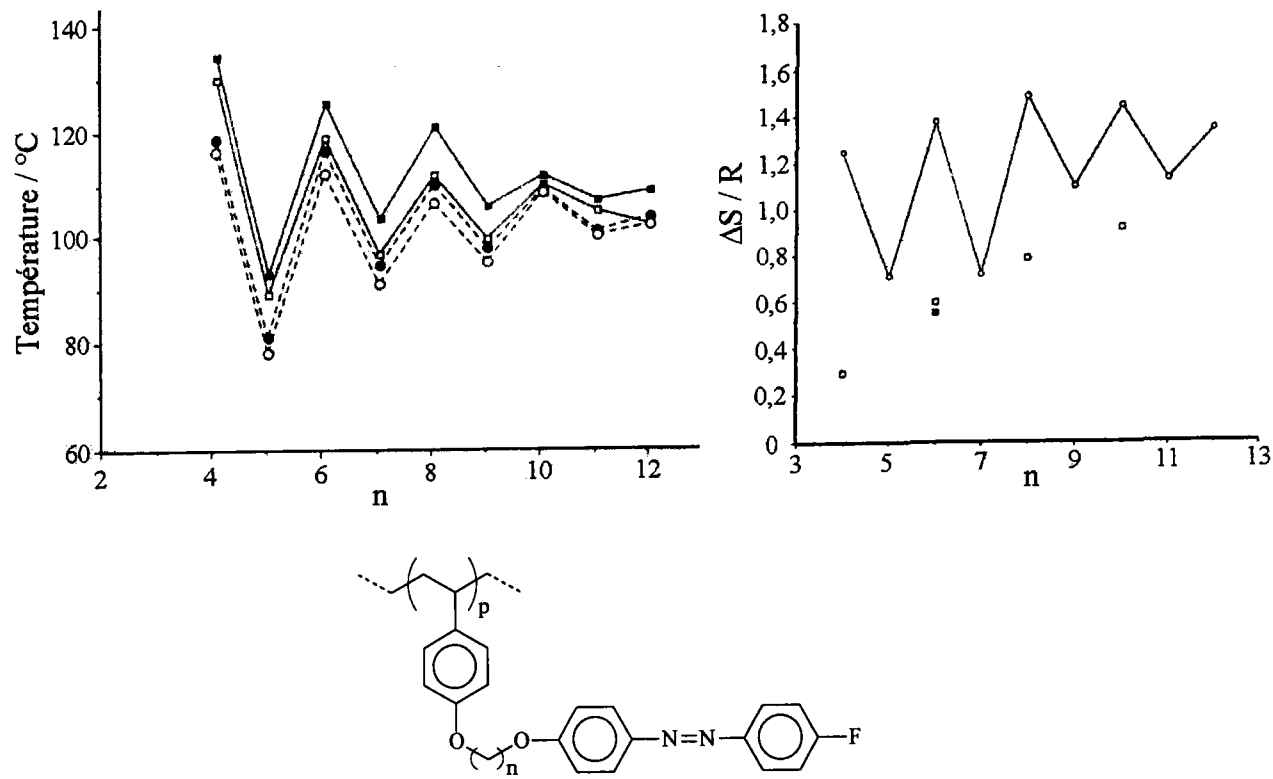


Figure I-39 : Températures et entropies d'isotropisation d'un polystyrène cristaux liquides en fonction de la taille des chaînes latérales. Sur le premier graphique, les lignes continues correspondent aux valeurs observées lors de la montée en température et les lignes discontinues à la descente. Les marques pleines correspondent aux limites supérieures de la transition et les marques creuses aux limites inférieures [117].

C.T. Imrie [6] a analysé l'effet pair-impair sur la série de polymères précédente (fig. I-39). L'auteur remarque la forte dépendance des températures de transition de phases en fonction de la taille de l'espaceur. La valeur de T_i croît et décroît alternativement selon la parité du paramètre n . De plus, l'amplitude de cette alternance diminue lorsque n augmente. L'évolution alternative des températures de transition a déjà été attribuée à la conformation de la chaîne *alkyle* flexible de l'espaceur. Ainsi pour un espaceur composé d'un nombre pair de carbones, le groupement mésogène (4-méthoxy-4'-oxyazophényle) se présente orthogonalement au squelette macromoléculaire. Dans le cas inverse (nombre impair de carbones), le groupement mésogène forme un angle avec la chaîne principale. C.T. Imrie étend cette théorie à une distribution

conformationnelle des chaînes *alkyle* de l'espaceur, plutôt qu'à une seule conformation de l'espaceur et de la chaîne principale.

La figure I-40 montre l'effet induit par l'introduction d'un carbone supplémentaire au sein d'un espaceur déjà composé d'un nombre pair d'unité méthylénique. Dans le cas de la chaîne *alkyle a*), il est clair qu'il existe un nombre plus important de conformations pour lesquelles les groupements mésogènes sont parallèles les uns par rapport aux autres.

Cette configuration correspond à l'état le plus stable et le mieux organisé, dans la mesure où les interactions entre les cycles aromatiques des groupements mésogènes sont maximales (recouvrement plus important). Aussi, ces conformères étirés sont favorisés dans un environnement *cristaux liquides*. Par conséquent à la transition entre phase smectique et amorphe, l'entropie d'isotropisation est plus importante pour les polymères comportant des chaînes latérales pourvues d'espaceur composé d'un nombre pair d'unité méthylénique.

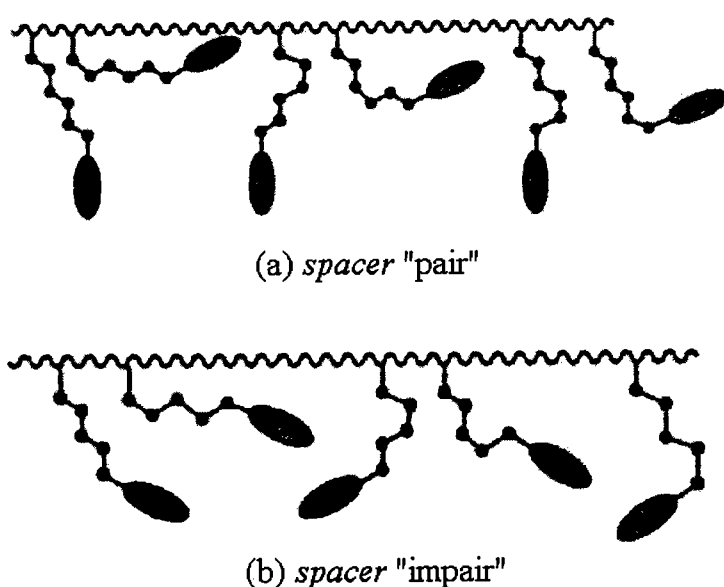


Figure I-40 : Représentation schématique des chaînes latérales d'un polymère « cristaux liquides » avec un espaceur « pair » (a) et un espaceur « impair » (b) [6].

Lorsque la taille de l'espaceur augmente, l'amortissement de la variation de température et d'enthalpie peut être attribuée à l'augmentation de flexibilité de l'espaceur et au découplage entre groupement mésogène et squelette macromoléculaire. Les groupements mésogènes acquièrent des degrés de liberté tels qu'ils s'organisent indépendamment de la chaîne principale : il y a découplage entre le squelette macromoléculaire et les groupements mésogènes. L'influence de la conformation des chaînes *alkyle* de l'espaceur s'atténue et finit par s'annuler.

W.S. Choi [120] d'une part et C.T. Imrie [121] d'autre part, ont étudié deux séries de copolymères *en peigne* respectivement décrits sur les figures I-41 et I-42.

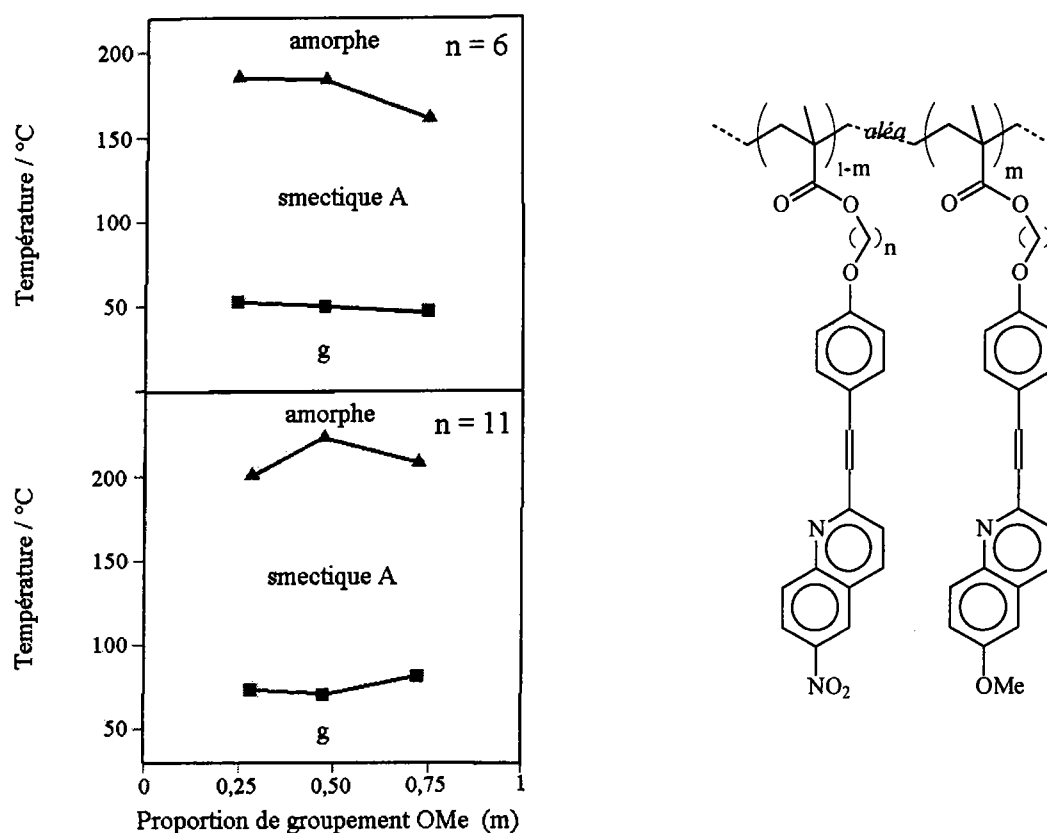


Figure I-41 : Dépendance des températures de transition de phases en fonction de la proportion en comonomère porteur du groupement méthoxyle [120].

Dans les deux cas, les copolymères présentent une mésomorphie plus importante que leurs deux homopolymères correspondants : apparition d'une structure smectique [120] ou température de transition de phases plus élevée [121]. Les auteurs attribuent l'amélioration des propriétés structurales de ces copolymères par la présence à l'extrémité d'une partie des chaînes latérales d'une fonction nitro, et d'un groupement *méthoxy* pour l'autre partie. Il apparaît ainsi entre ces deux types de fonction des interactions de type *donneur - accepteur d'électron*. Ces interactions entre les fonctions en bout de chaînes latérales vont induire un meilleur arrangement de ces dernières. Dans le cas des homopolymères, ceux-ci ne comportent que des chaînes latérales pourvues de l'une des deux fonctions, ainsi ces interactions n'existent pas et l'arrangement des chaînes latérales est moindre et ne dépend plus que du groupement mésogène. Ces deux exemples permettent d'illustrer l'importance des interactions entre chaînes latérales dans leur aptitude à s'arranger de façon plus ou moins stable et ordonnée.

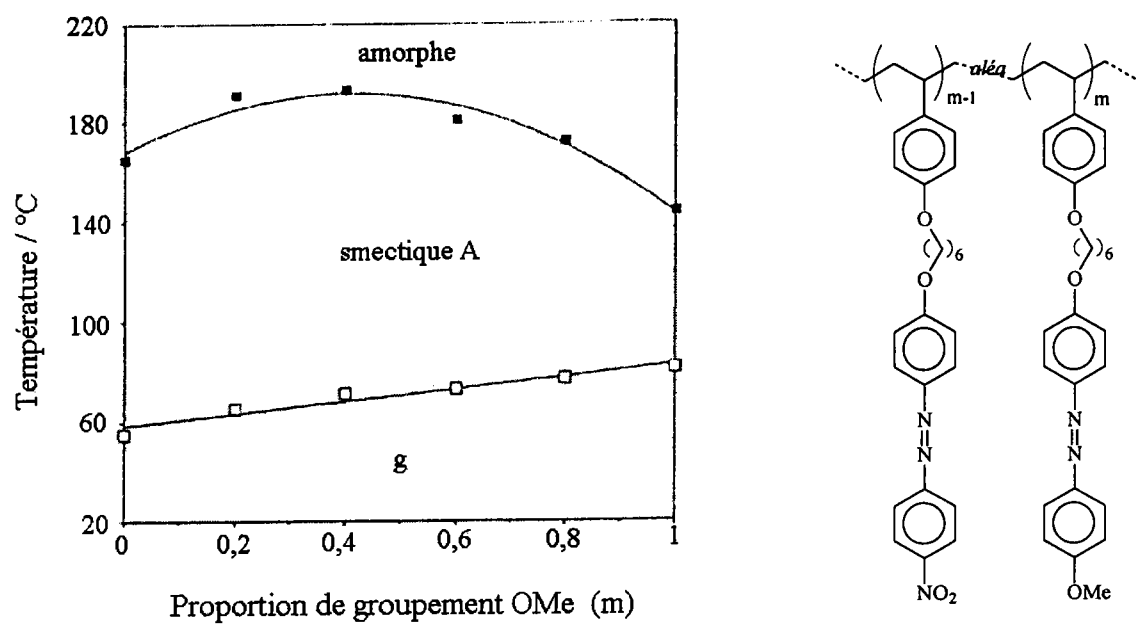


Figure I-42 : Dépendance des températures de transition de phases en fonction de la proportion en comonomère porteur du groupement méthoxyle [121].

C3) Polymères (méth)acryliques en peigne « perfluorés » avec groupement aromatique.

Dans la littérature, on trouve quelques exemples de poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales comportant un groupement mésogène aromatique, un espaceur de taille variable et un segment perfluoré.

Y.X. Shen [122] d’une part et M.J. Lina [123] d’autre part, présentent la synthèse d’une série de poly(méth)acrylates *en peigne* perfluorés comportant un groupement *méthylène-di-(4-phényl)-dicarbamate* (fig. I-43).

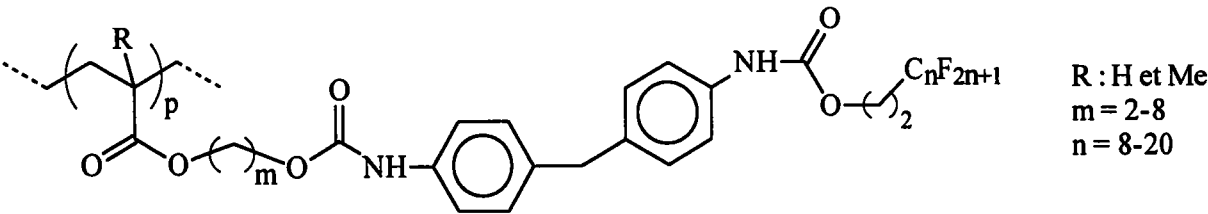


Figure I-43 : Poly(méth)acrylate perfluoré porteur d’un groupement di-uréthane aromatique [122,123].

L'affinité d'une fonction uréthane placée au sein d'une première chaîne latérale, pour une fonction uréthane présente sur une seconde chaîne latérale, permet de maintenir l'intégralité des deux chaînes perfluorées alignées l'une par rapport à l'autre. Ces interactions entraînent un meilleur arrangement de l'ensemble des chaînes latérales au sein des lamelles composant la structure lamellaire du polymère.

Cette amélioration de l'organisation structurale permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés de répulsion à l'eau (caractère hydrophobe) et aux graisses (caractère oléophobe) optimales. En effet selon Y.X. Shen [122], pour atteindre des propriétés de surface intéressantes, un polymère *en peigne* perfluoré doit avoir de longues chaînes latérales alignées parallèlement les unes avec les autres en permanence (fig. I-44).

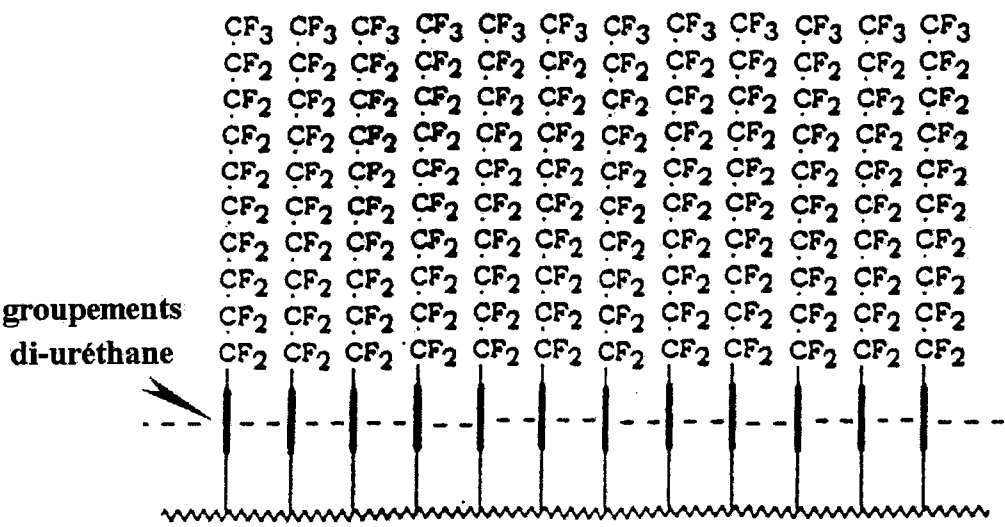


Figure I-44 : Arrangement idéal des chaînes latérales d'un poly(méth)acrylate perfluoré porteur d'un groupement di-urétane aromatique [122].

Ainsi, l'auteur annonce que les tests d'évaluation du caractère hydrophobe pratiqués sur ces polymères pourvus de groupements uréthanes au sein des chaînes latérales démontrent une mouillabilité à l'eau moindre et une plus grande résistance au lessivage des textiles traités par ce composé par rapport à ceux traités par des agents d'imperméabilisation formulés à partir de polyacrylates de perfluoroalkyle (chaîne latérale = espaceur *alkyle* + chaîne perfluorée).

D. Wolff [124,125] a caractérisé par analyse thermique différentielle, microscopie optique sous lumière polarisée et diffraction de rayons X, une série de polyméthacrylates *cristaux liquides* porteurs de chaînes latérales comportant des groupements mésogènes de type : 4'-perfluoroalkyloxyazobenzène (fig. I-45).

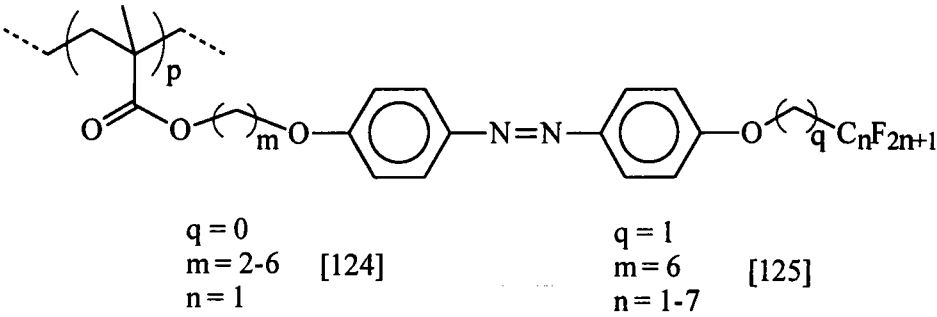


Figure I-45 : Polyméthacrylates perfluorés porteurs d'un groupement diazoïque [124,125].

Tous ces polymères sont mésomorphes quelle que soit la taille du groupement perfluoré, à l'inverse des polyacrylates et polyméthacrylates de perfluoroalkyle comportant un espaceur *alkyle* qui sont mésomorphes seulement pour des groupements perfluorés de taille supérieure au *perfluoroheptyle*.

La présence d'un groupement mésogène aromatique permet donc d'améliorer considérablement la structuration interne des polymères *en peigne* perfluorés : obtention de polyméthacrylates mésomorphes comportant des segments perfluorés courts (inférieur au *perfluorohexyle*) et températures d'isotropisation élevées (stabilité importante de la structure lamellaire) (fig. I-46). Enfin, l'auteur note la disparition des arrangements de type nématique, généralement observés pour les polymères *cristaux liquides* non-perfluorés, au profit de phases smectiques.

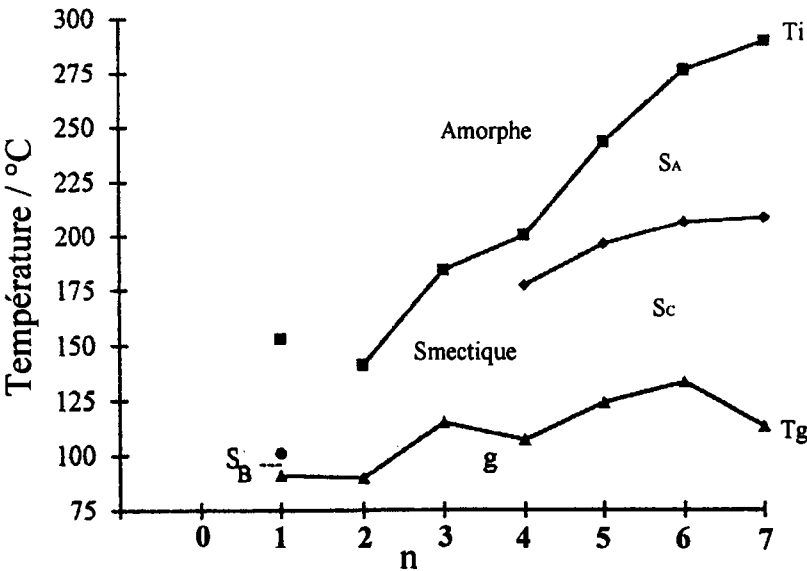


Figure I-46 : Diagramme de phases d'une série de polyméthacrylates perfluorés porteurs d'un groupement mésogène azobenzène [125].

La figure I-47 présente trois polyacrylates « perfluorés » synthétisés et caractérisés par l'équipe de J.P. Vairon [126].

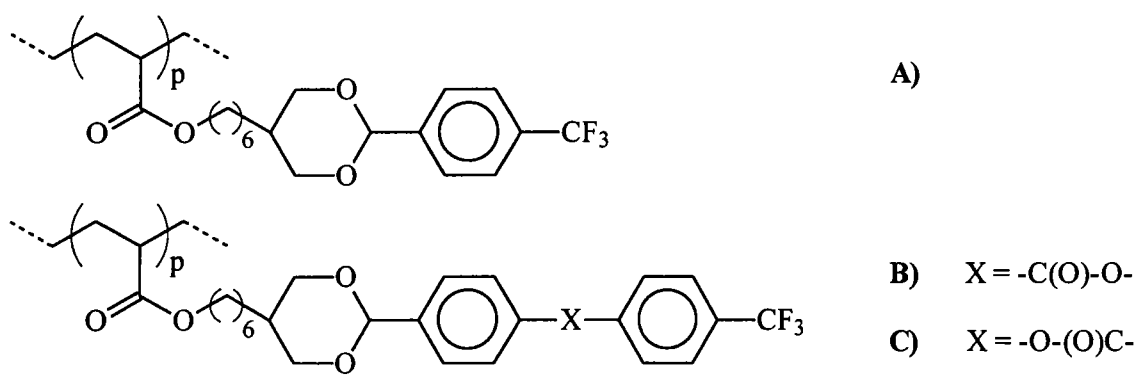


Figure I-47 : Polyacrylates perfluorés porteurs d'un groupement mésogène [126].

Les températures de transition de phases (tab. I-12) permettent de souligner le fait que seul le polymère A) est amorphe bien que le groupement perfluoré à l'extrémité des chaînes latérales soit très court (*trifluorométhyle*). Dans ce cas, la stabilisation des mésophases n'est obtenue que si le groupement mésogène (acétal + cycle(s) aromatique(s)) comporte deux cycles aromatiques. Les températures de transition de phases élevées confirment bien la stabilisation des structures semi-cristallines des poly(méth)acrylates perfluorés par l'introduction de groupements mésogènes, déjà évoquée précédemment.

	T _g (°C)		T _i (°C)		T _i (°C)
A)	9				
B)	37	cristalline	123	smectique A	205
C)	61	smectique B	132	smectique A	222

Tableau I-12 : Propriétés thermiques de polyacrylates perfluorés porteurs d'un groupement mésogène [126].

Enfin, deux derniers exemples de poly(méth)acrylates porteurs de chaînes latérales comportant un groupement mésogène et un segment perfluoré sont présentés dans la figure I-48.

Les polymères étudiés par T. Kitazume [127] présentent tous une structure smectique et des températures d'isotropisation variant de 109°C à 131°C pour les espaceurs et les segments perfluorés les plus courts, et de 128°C à 169°C pour les plus longs. Les chaînes latérales se présentent à température ambiante soit dans une structure figée (T_g<T_{amb}) soit selon un

arrangement smectique C, puis après une transition de phases située en moyenne entre 50°C et 70°C, elles adoptent un arrangement dans un ordre plus faible (smectique A). Il est donc important de noter que, pour ces polymères également, malgré des segments perfluorés courts (*trifluorométhyle* et *perfluoroéthyle*) la présence d'un groupement mésogène permet d'obtenir des polymères très bien organisés.

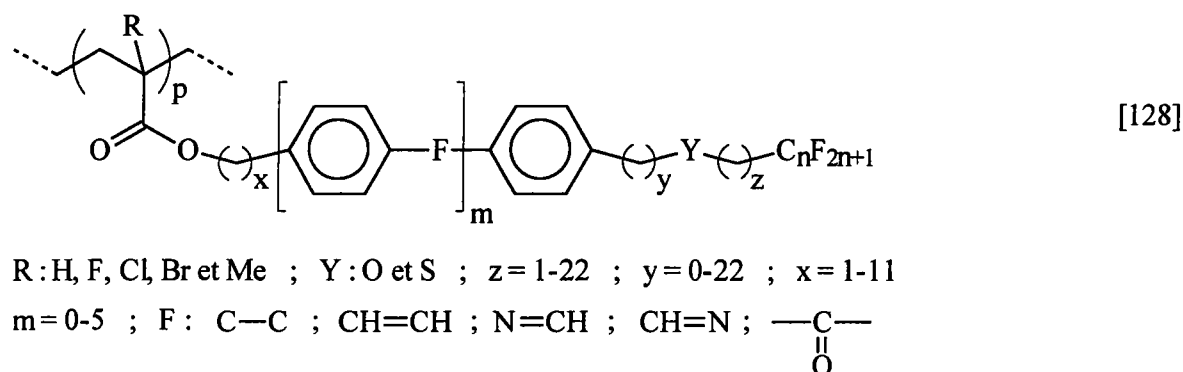
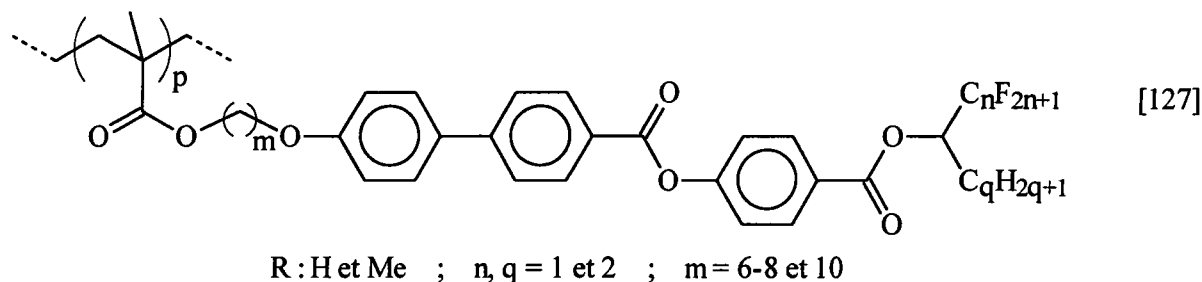


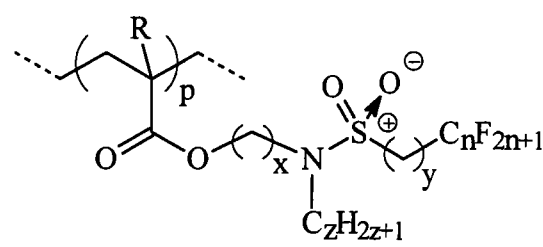
Figure I-48 : Exemples de poly(méth)acrylates perfluorés porteurs d'un groupement mésogène aromatique [127,128].

La seconde série de polymères est extraite d'un brevet de T. Maekawa [128] traitant de l'utilisation de polymères perfluorés dans le domaine de l'imperméabilisation des textiles. Malheureusement, aucune donnée (propriétés thermiques ou de surface) n'est disponible, mais l'auteur fait état de propriétés de mouillabilité remarquables.

C4) Polymères (méth)acryliques à chaînes latérales « perfluorées » et fonctionnalisées.

Il existe une large variété de polymères acryliques présentant des chaînes latérales *perfluoroalkyle* pourvues d'une fonction (alcool, éther, amide, ...). Le composé présentant les propriétés de surface (faible tension de surface) et le comportement thermique (T_i élevé) les plus intéressants sont les polyacrylates comportant une fonction sulfonamide au sein des chaînes

latérales [129]. La figure I-49 représente les polyacrylates étudiés par S. Girault [130] d’une part et par R. Ramharack [131] d’autre part.



$R : H \ ; \ x = 2 \ ; \ y = 2 \ ; \ z = 1 \ ; \ n = 6 \text{ et } 8$ [130]

$R : H \text{ et } Me \ ; \ x = 2 \ ; \ y = 0 \ ; \ z = 1, 2, 3 \text{ et } 4 \ ; \ n = 8$ [131]

Figure I-49 : *Poly(méth)acrylates perfluorés porteurs d’une fonction sulfonamide* [130,131].

S. Girault [130] a caractérisé ces polymères par microscopie optique sous lumière polarisée, diffraction de rayons X et analyse thermique différentielle. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau I-13. Afin de comparer les performances des deux polymères, l’auteur donne les caractéristiques d’un polymère de référence, le polyacrylate de 1H,1H-perfluorodécyle, qui est très utilisé dans les formulations d’agent d’imperméabilisation pour textile [132,133].

n	T _t (°C)	T _i (°C)	d (Å)	L (Å)
6	107	182	4,95	32
8	150	220	4,89	40,8
référence	-	78	-	35,6

Tableau I-13 : *Propriétés thermiques et structurales de polyacrylates de 2-(N-méthyl 2-perfluoroalkyléthyl-sulfonylamino)-éthyle* [130].

Les deux polymères sont mésomorphes (structure smectique B à température ambiante) et présentent deux températures de transitions de phases. La première transition (T_t) correspond à la fusion des phases cristallines au sein des lamelles. Au delà de cette température, la présence d’une structure lamellaire est confirmée par la microscopie. Le polymère présente alors une structure de type smectique A. La seconde transition (T_i) a été attribuée à la fusion de l’organisation lamellaire (passage à une structure amorphe : isotropisation).

La comparaison des tailles de lamelles observées par diffraction de rayons X avec les tailles calculées grâce à des modèles moléculaires permet de montrer que les chaînes latérales au sein des lamelles s’organisent parallèlement les unes aux autres en formant un angle (*tilt*) de 30° à 40° par rapport au squelette macromoléculaire. La distance entre deux chaînes latérales consécutives est de l’ordre de 4,9 Å.

Il est très intéressant de noter que les températures d’isotropisation des polymères porteurs d’une fonction sulfonamide sont très supérieures à celles de leurs homologues comportant un simple espaceur *alkyle* non fonctionnalisé. L’introduction au sein des chaînes latérales du polymère « perfluoré » d’une fonction sulfonamide permet donc d’améliorer son organisation structurale. De même, le polyacrylate possédant un groupement *perfluorohexyle*, amorphe dans le cas d’un espaceur *alkyle*, est mésomorphe lorsqu’il comporte la fonction sulfonamide au sein des chaînes latérales. La fonction sulfonamide semble donc intervenir en tant que groupement mésogène.

R. Ramharack [131] s’est intéressé à l’augmentation des tensions de surface de ces polymères (fig. I-49) provoquée par la présence d’une chaîne *alkyle* de taille croissante sur l’atome d’azote de la fonction sulfonamide. Les résultats des analyses thermiques différentielle et des mesures de tension superficielles sont rassemblés dans le tableau I-14.

R	z	γ_s (dynes.cm ⁻¹)	analyse thermique
H	1	-	mésomorphe
H	2	10,7 - 11,1	mésomorphe
H	3	13,4	amorphe
H	4	11,7 - 12,1	amorphe
Me	1	10,1	mésomorphe
Me	2	11,7	amorphe
Me	3	14,1	-

Tableau I-14 : *Propriétés de surface et thermiques de divers poly(méth)acrylates de 2-(N-alkyl perfluorooctyl-sulfonylamino)-éthyle [131].*

L’auteur insiste sur le fait que le taux de fluor n’est pas l’unique facteur influençant les propriétés de surface de ces polymères. En effet, le PTFE composé à 76 % de fluor possède des tensions superficielles (18,7 dynes.cm⁻¹) plus élevées que les polymères décrits sur la figure I-46 et présentant des pourcentages massiques de fluor compris entre 49,5 % et 53 %. Aussi, les composés mésomorphes possèdent des tensions de surface plus faibles que les composés amorphes.

Les polymères comportant une chaîne *alkyle* de grande taille ($z > 3$) sur l'atome d'azote de la fonction sulfonamide sont amorphes. La désorganisation des chaînes latérales est proportionnelle à la taille de cette chaîne *alkyle*. Les températures de transition vitreuse et d'isotropisation diminuent lorsque le paramètre z croît. L'auteur démontre ainsi l'influence de la gêne stérique occasionnée par le volume des groupements présents au sein des chaînes latérales, sur la cristallinité (amorphe ou mésomorphe) et la stabilité des phases semi-cristallines.

Enfin, les polyacrylates fluorés présentent des tensions de surfaces inférieures à celles de leurs homologues polyméthacrylates fluorés. Ceci confirme à nouveau les meilleures propriétés de mouillabilité des polymères acryliques par rapport aux polymères méthacryliques.

De nombreux autres poly(méth)acrylates ou monomères (méth)acrylate comportant des chaînes latérales *perfluoroalkyle* fonctionnalisées (alcool, éther, amide, ...) sont cités dans la littérature (fig. I-50) mais beaucoup n'ont pas encore fait l'objet d'analyses thermiques, structurales ou de tensiométrie sur les homopolymères. Il est ainsi difficile de connaître leurs propriétés et pouvoir les comparer aux autres polymères que nous avons présentés dans cette étude bibliographique.

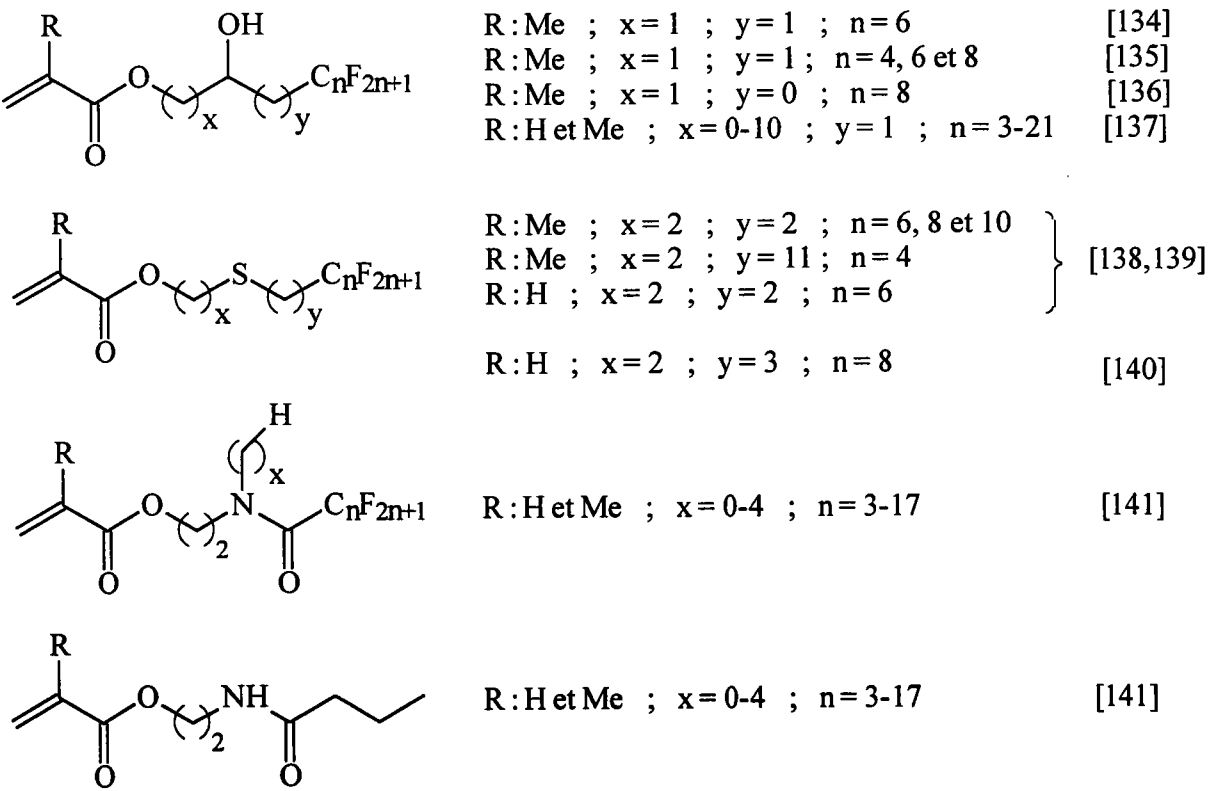


Figure I-50 : (Méth)acrylates fluorés porteurs de diverses fonctions.

D) Conclusion.

Les polymères « perfluorés » présentant une structure *en peigne* sont largement utilisés dans la conception d'agent d'imperméabilisation pour divers matériaux et principalement les textiles. Après traitement, ces derniers possèdent une mouillabilité moindre et une meilleure résistance aux taches grasses.

Les formulations les plus efficaces sont composées de polymères « perfluorés » présentant des tensions de surface très faibles. Le taux de fluor contenu dans ces polymères s'avère ne pas être le principal paramètre régissant les propriétés de surface. En effet, il a été largement démontré que la structuration des chaînes macromoléculaires et l'arrangement des chaînes latérales, porteuses des segments perfluorés, au sein de ces polymères est un facteur prépondérant.

Les polymères *en peigne* perfluorés mésomorphes possèdent des tensions de surface plus faibles que celles de leurs homologues amorphes. La structure interne de ces polymères semble bien établie et se compose généralement d'un arrangement lamellaire *bi-couche* des chaînes macromoléculaires et latérales. Au sein de ces lamelles, les segments perfluorés adoptent une configuration de type *cristaux liquides* et forment une structure semi-cristalline hexagonale.

Le type d'arrangement au sein des lamelles (smectique A, B, C ou cristallin) dépend essentiellement de la structure et de la nature des chaînes latérales. Le comportement thermique de ces composés est un bon indicateur de la nature et de la stabilité de la structure interne de ces polymères. L'analyse thermique différentielle, la tensiométrie dynamique, la diffraction de rayons RX et la microscopie optique sous lumière polarisée sont des outils analytiques fréquemment utilisés pour la caractérisation de ces polymères.

Il est donc établi qu'en améliorant l'arrangement des chaînes au sein des polymères perfluorés, on augmente la probabilité de concevoir un polymère qui présentera un caractère hydrophobe et oléophobe remarquable. Dans ce sens, nous nous sommes intéressés aux polymères *en peigne* non-perfluorés comportant une structuration des chaînes latérales de type *cristaux liquide*. Il apparaît que l'introduction au sein de ces chaînes latérales d'un groupement mésogène de type aromatique permet d'obtenir des structures semi-cristallines très stables. De même, le rôle prépondérant de la taille du chaînon *alkyle* (espaceur) séparant le groupement mésogène de la chaîne principale a été souligné (*effet pair-impair*).

Les polyacrylates « perfluorés » grâce à la flexibilité de leur squelette macromoléculaire, comparativement aux polyméthacrylates ou aux polyfumarates, permettent d'avoir les structures

les mieux organisées, avec les segments perfluorés les plus courts. Ainsi, ils présentent les tensions de surface les plus faibles.

Dans le cas de polyacrylates de perfluoroalkyle (espaceur *alkyle* simple), l'arrangement lamellaire du polymère n'est obtenu que dans le cas où le segment perfluoré a une taille supérieure à celle du groupement *perfluoroheptyle* (ségrégation de phases). Cependant, les polymères comportant un cycle aromatique ou une fonction sulfonamide peuvent être mésomorphes pour des segments perfluorés en deçà de cette taille critique. L'importance de l'incorporation d'un groupement mésogène au sein des chaînes latérales a ainsi été montrée. En effet, en générant diverses interactions (attractives) entre les chaînes latérales, ces groupements permettent d'accroître l'arrangement des segments perfluorés dans les structures lamellaires.

Enfin, un grand nombre de polyacrylates « perfluorés » comportant des chaînes latérales fonctionnalisées (alcool, sulfure, amide, ..) sont cités dans la littérature. Cependant, aucune étude systématique de l'influence de la présence de ces fonctions au sein des chaînes latérales sur les propriétés de surface, structurales et thermiques n'a été réalisée. Il est donc utile d'étudier l'apport de fonctions pouvant créer des interactions entre chaînes latérales de polyacrylates *en peigne* (interaction polaire, dipôle-dipôle, liaison hydrogène, ...) afin d'augmenter leur mésomorphie et d'atteindre des polymères ayant des propriétés de surfaces intéressantes.

Synthèse des monomères

Au vue des données de la littérature, nous pouvons établir une structure « type » de monomères acryliques qui pourrait permettre d'accéder à des polymères acryliques perfluorés présentant des propriétés visées améliorées (tension de surface faible, températures de transition de phase élevées et mésomorphie importante). Le schéma de cette structure est représenté ci-dessous (fig. II-1).

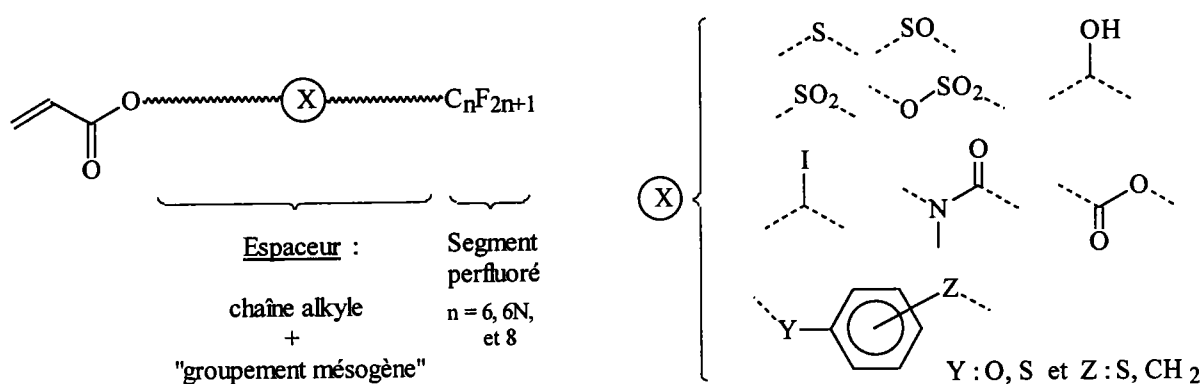


Figure II-1 : Structure générale des monomères à préparer.

Au cours de ce travail, nous nous sommes appliqués à synthétiser puis à polymériser des monomères présentant une large gamme de groupements organiques X capables de générer des interactions « attractives » entre chaînes latérales vicinales. L'attraction mutuelle de ces fonctions devrait favoriser l'arrangement de l'ensemble des chaînes latérales sous la forme d'une structure lamellaire au sein desquelles les segments perfluorés adopteront un ordre de type smectique à cristallin (fig. II-2). Le rôle de cette fonction s'apparente ainsi à celui du groupement mésogène dans le cas de polymères *en peigne* à structure *cristaux liquides*.

Dans ce chapitre, nous détaillerons donc la synthèse des différents monomères acryliques pourvus de chaînes estérifiantes de tailles variables (espaceurs) et possédant divers groupements chimiques.

Dans un premier temps, afin d'établir une gamme de polymères de référence, une série d'acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle non fonctionnalisés a été préparée. En effet, la littérature fait état dans le cas des polymères *en peigne* à structure *cristaux liquides*, d'un effet

pair-impair correspondant à l'hétérogénéité de leurs propriétés en fonction de la parité du nombre d'unité méthylénique au sein des chaînes latérales [6]. Il nous fallait donc valider cette hypothèse pour envisager par la suite les longueurs de chaînes (espaceurs) à incorporer à ses molécules. Nous présentons donc la synthèse d'acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle comportant un espaceur de 2 à 11 unités méthyléniques.

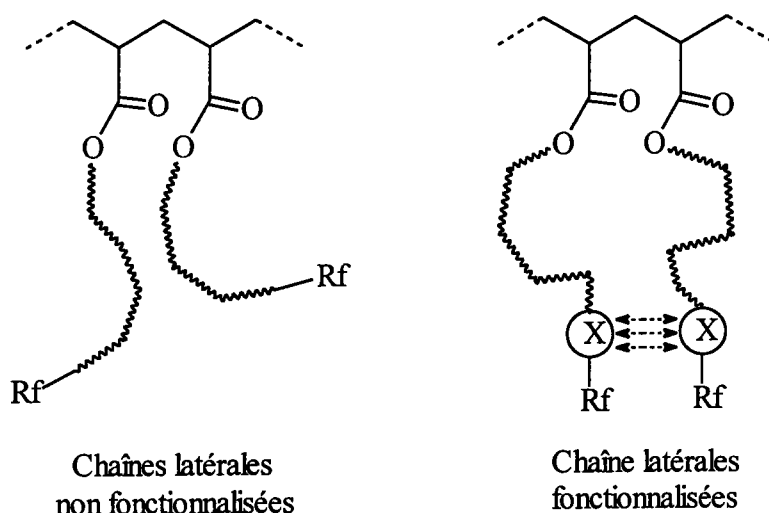


Figure II-2 : Influence attendue d'un groupement organique sur l'arrangement de deux chaînes latérales consécutives.

A) Acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle.

Dans la littérature [49,142,143], le schéma de synthèse habituellement adopté pour la préparation de ces monomères est décrit sur la figure II-3.

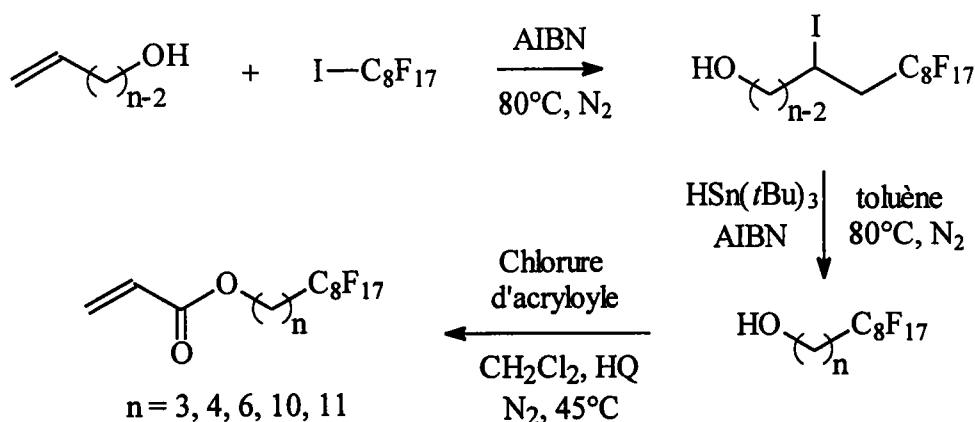
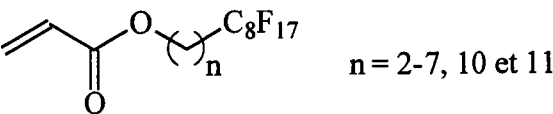


Figure II-3 : Schéma de synthèse des acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle [49,142,143].

Le nombre d'unité méthylénique (espaceur) au sein de la chaîne estérifiante du monomère est ainsi directement lié au nombre de carbones *n* présents dans l'alcool ω-insaturé initial. Ainsi, cette voie de synthèse ne permet d'atteindre que les monomères comportant un espaceur à 3, 4, 6, 10 et 11 méthylènes. En effet les alcools ω-insaturés commerciaux à 5, 7, 8 et 9 carbones n'existent pas.

Nous allons ici décrire les voies de synthèse qui nous ont permis d'obtenir la gamme de monomères la plus complète possible (fig. II-4).



n	2	3	4	5	6	7	10	11
n° produit	38	39	40	41	42	43	44	45

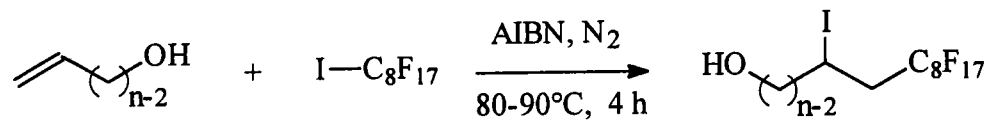
Tableau II-1 et figure II-4 : Acrylates de ω-perfluorooctyl-alkyle : 38-45.

A1) Synthèse des ω-perfluorooctyl-alcools à espaceurs n = 3, 4, 6, 10 et 11.

Nous avons apporté deux modifications au schéma réactionnel de la figure II-3. La première concerne la réduction de (ω-1)-iodo-ω-perfluorooctyl-alcool et la seconde la réaction d'estérification qui sera décrite ci-après (cf. Chap. II § A3). Les différentes étapes sont décrites ci-dessous.

A1-1) Addition de l'iodure de perfluorooctyle sur un alcool ω-insaturé.

La réaction d'addition de l'iodure de perfluorooctyle sur les alcools ω-insaturés à 3 (alcool allylique), 4 (but-3-èn-1-ol), 10 (déc-9-èn-1-ol) et 11 carbones (undéc-9-èn-1-ol), ne présente pas de difficulté majeure. Le mode opératoire a déjà été largement développé dans la littérature. Cette réaction peut être réalisée en présence d'un solvant tel que le toluène [144] ou, comme lors de ce travail, sans solvant, dans la mesure où l'iodure de perfluorooctyle est soluble dans la totalité des alcools insaturés utilisés. L'addition radicalaire est amorcée par le 2,2'-isobisisobutyronitrile (AIBN) et la réaction conduite à 80°C, température optimale d'utilisation de l'AIBN (t_{1/2}=1h) (fig. II-5).



n = 3, 4, 6, 10, 11

n	3	4	6	10	11
n° produit	01	02	03	04	05
Rdt %	72	83	90	quantitatif	quantitatif

Tableau II-2 et figure II-5 : Addition de l'iodure de perfluorooctyle sur un alcool ω-insaturé.

Les rendements sont excellents (80 à 90 %), mais l'utilisation d'un léger excès d'alcool insaturé (1,1 éq.) conduit à la présence de traces d'alcool dans le produit final. Dans le cas des trois alcools « courts » (n = 3, 4 et 6), ces derniers sont éliminés du brut réactionnel par distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif (chauffage : 50 à 80°C). Pour les alcools lourds (n = 10 et 11), les températures d'ébullition sont trop élevées et la purification ne peut pas se faire par distillation. Le traitement des alcools 9-iodo-10-perfluorooctyl-décanol et 10-iodo-11-perfluorooctyl-undécanol n'est donc pas réalisé à ce niveau mais après l'étape suivante (réduction).

La composition du brut réactionnel (10% d'alcool insaturé) laisse à penser que l'alcool résiduel correspond parfaitement à l'excès d'alcool utilisé. Cette constatation, ainsi que l'étude des spectres RMN ¹³C (absence de signaux caractéristique du carbone du groupement CF₂I), montre que cette addition permet un taux de conversion de 100% et la consommation totale du composé perfluoré initial.

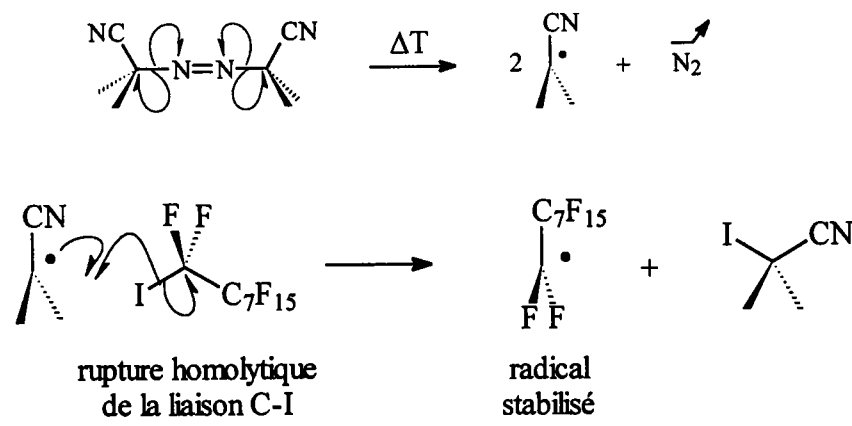


Figure II-6 : Formation du radical perfluoroalkyle.

La première étape de la réaction correspond à l'amorçage de type radicalaire. Après décomposition thermique de l'AIBN, le radical formé interagit avec l'iodure de perfluorooctyle et conduit à la formation d'un radical *perfluorooctyl* (fig. II-6). La réactivité particulière de l'iodure de perfluorooctyle vis à vis des radicaux est le résultat de deux phénomènes complémentaires :

- malgré la différence d'électronégativité entre l'atome d'iode ($E^{\text{Paulg.}}=2,66$) et l'atome de carbone ($E^{\text{Paulg.}}=2,55$), l'effet inductif attracteur important des atomes de fluor permet de réduire cette différence et la rupture de la liaison $\text{I}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ est de type homolytique,
- le radical perfluoré correspondant est stabilisé par l'effet inductif attracteur des atomes de fluor.

La seconde étape correspond à l'addition radicalaire du radical *perfluorooctyl* sur la double liaison de l'alcool ω -insaturé et la dernière étape, au transfert d'un atome d'iode du iodure de perfluorooctyle vers le radical formé lors de la seconde étape (fig. II-7). Le produit final est de type anti-Markovnikov ; en effet, l'analyse des spectres RMN ^1H et ^{13}C montre l'absence du groupement *iodo-méthyle* qui serait présent sur le produit de type Markovnikov.

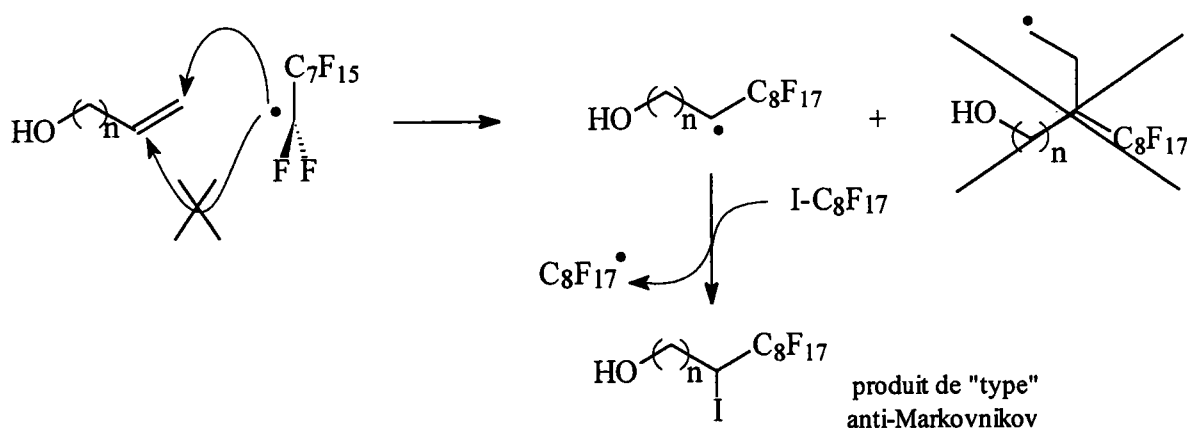


Figure II-7 : Addition du radical *perfluorooctyle* sur un alcool ω -insaturé et transfert d'un atome d'iode.

A1-2) Réduction (déhalogénéation) de l'alcool perfluoroalkyle iodé.

Le schéma réactionnel décrit sur la figure II-3 inclut la réduction de l'alcool iodé précédemment synthétisé, par l'hydruure de tributyl étain ($\text{HSn}(\text{nBu})_3$). Cette réaction est réalisée en présence d'AIBN car la déhalogénéation se fait selon un mécanisme radicalaire.

Selon W.P. Neumann [145], le fluor est le seul halogène qui n’est pas réactif vis à vis du radical trialkyl étain ; ceci permet d’expliquer sa large utilisation pour la réduction d’alcool perfluoroalkyle iodé. Cependant, ce réducteur est difficile d’emploi du fait de sa très grande réactivité avec l’eau et conduit à des traces de composés organo-minéraux difficiles à éliminer du produit final.

D’autres réactifs de déhalogénéation ont été utilisés dans le cas de composés perfluoroalkylés halogénés [146-148]. Nous avons pour notre part, choisi de travailler avec l’aluminohydrure de lithium (fig. II-8) qui ne conduit pas à des sous-produits organo-métalliques et ne peut réduire que des composés chlorés, bromés et iodés [149]. Le segment perfluoré étant insensible à ce réactif, on trouve dans la littérature des exemples de déhalogénéation de composés perfluoroalkylés iodés par l’aluminohydrure de lithium [150].

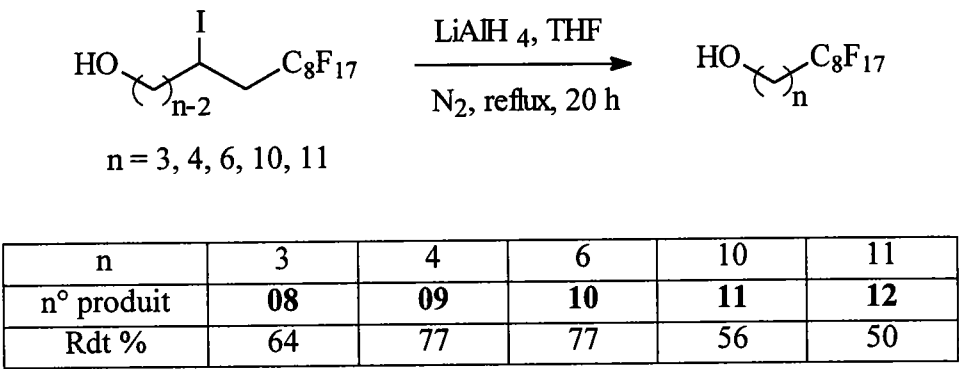


Tableau II-3 et figure II-8 : Réduction de (ω-1)-iodo-ω-perfluorooctyl-alcools.

La réaction est réalisée sous atmosphère inerte (N₂) afin éviter l’hydrolyse de l’aluminohydrure de lithium au cours de la réaction. J.E. Johnson [151] d’une part et S. Krishnamurthy [152] d’autre part ont montré que la proportion en réactif est d’un équivalent de réducteur pour un équivalent de (ω-1)-iodo-ω-perfluorooctyl-alcool et ceci malgré la présence de quatre *hydrures* potentiels par molécule d’aluminohydrure de lithium. Afin de favoriser la réduction de la totalité de l’alcool iodé, l’aluminohydrure de lithium est utilisé en léger excès (1,25 éq.). Cet excès est ensuite hydrolysé en fin de manipulation par l’ajout contrôlé d’une solution saturée de chlorure d’ammonium.

Si les taux de conversion sont élevés, les rendements peuvent être très variables, le produit étant en grande partie perdu lors de la filtration du précipité de sels alumino-lithiens [153]. Pour notre part, les rendements ont effectivement variés de 50 à 77 %, malgré un rinçage abondant du précipité au chloroforme afin d’en extraire un maximum d’alcool final.

Néanmoins, les composés obtenus sont exempts d'alcool iodé initial résiduel, la réduction est donc totale.

Les alcools perfluoroalkylés iodés longs ($n = 10$ et 11), bien qu'impurs (présence d'alcools ω -insaturés résiduels), ont été utilisés en l'état. En effet, les restes d'alcool ($<10\%$) ne présentent pas de gêne lors de cette réaction. De plus, après la réduction, cet alcool insaturé est aisément séparé du ω -perfluorooctyle-alcool obtenu par recristallisation dans l'acétonitrile.

Cette purification est nécessaire car l'alcool insaturé résiduel peut réagir lors de l'étape suivante d'estérification et donner un monomère acrylique capable de copolymériser avec notre monomère perfluoré.

Dans le cas des ω -perfluorooctyl-alcools ainsi que de la grande majorité des composés porteurs d'un groupement *perfluoroalkyle* décrit dans ce mémoire, le spectre RMN ^1H présente systématiquement un signal centré sur 2,0 à 2,3 ppm et d'une forme caractéristique (fig. II-9). Ce dernier est attribué aux protons du groupement *méthylène* placé en α du segment perfluoré et en α d'un autre groupement *méthylène*.

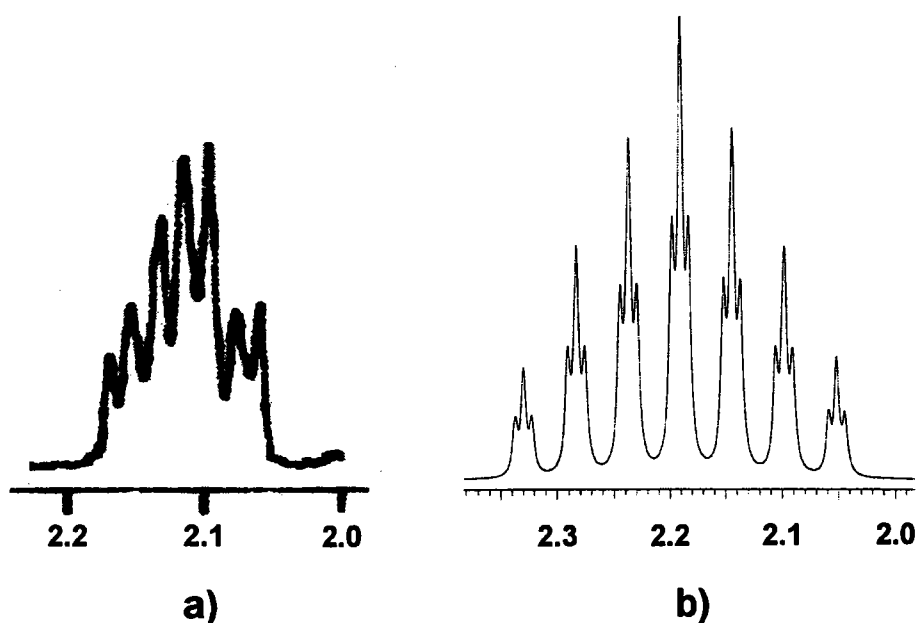


Figure II-9 : Signal des atomes d'hydrogène d'un groupement méthylène en position α d'un segment perfluoré et d'un méthylène, spectre expérimental (a) et simulation informatique (b).

En RMN ^1H , pour un système du type $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, il est généralement admis que le groupement *méthylène* en position α du segment perfluoré apparaisse sous la forme d'un

signal de type triplet de triplet de triplet dans un système $A_2B_2X_2Y_2$. En moyenne sur l'ensemble des composés perfluorés présentant ce système, les valeurs des constantes de couplage sont de l'ordre de $J_{AB}=9$ Hz, $J_{BX}=18$ Hz et $J_{BY}=1,5$ Hz. Cependant, la simulation informatique (logiciel gNMR) réalisée sur la base de ces constantes de couplage ne rend pas tout à fait compte du spectre réel (fig. II-9), essentiellement au regard des intensités des différents pics. Une simulation (analyse) au second ordre semble nécessaire afin d'obtenir une bien meilleure corrélation des résultats. Ce phénomène peut s'expliquer par la rigidité et à la forme hélicoïdale de la chaîne perfluorée qui induiraient le fait que les atomes de fluor géminés (X_2 et Y_2) ne sont pas équivalents, ce qui conduit à un signal complexe.

A2) Synthèse des ω -perfluorooctyl-alcools à espaceurs $n = 5$ et 7 .

Le 5-perfluorooctyl-pentanol et le 7-perfluorooctyl-heptanol ne peuvent être obtenus par le schéma réactionnel précédent (fig. II-3) dans la mesure où les alcools ω -insaturés commerciaux à 5 et 7 carbones n'existent pas. Une nouvelle voie de synthèse a été établie selon le schéma rétro-synthétique décrit sur la figure II-10.

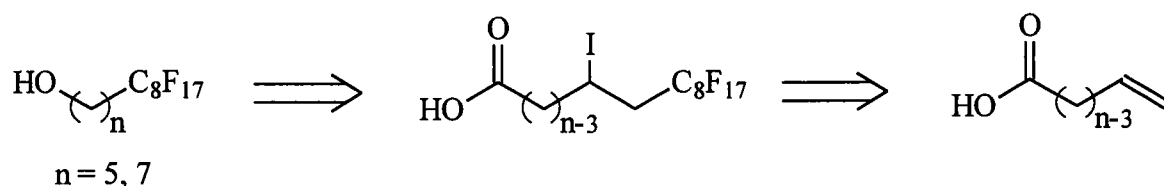


Figure II-10 : Schéma rétro-synthétique de la préparation du 5-perfluorooctyl-pentanol 13 et du 7-perfluorooctyl-heptanol 14.

N.O. Brace [154] présente la synthèse d'acides $(\omega-1)$ -iodo- ω -perfluorooctyl-carboxyliques. Ceux-ci sont obtenus par addition radicalaire de divers iodures de perfluoroalkyle sur différents esters ω -insaturés suivie de la réduction de l'iode en présence de zinc en milieu acide chlorhydrique. Enfin, l'acide final correspondant est obtenu après hydrolyse de l'ester en milieu basique (potasse alcoolique). Cependant, l'auteur ne présente que la formation de l'acide et n'a pas réalisé la réduction de ce dernier.

A. Commeyras [155] a réalisé la perfluoroalkylation de l'acide undécylénique par réaction d'iodure de perfluoroalkyle, en présence de zinc, en milieu protique ou aprotique afin d'obtenir directement l'acide 11-perfluoroalkyl-undécanoïque. Cependant, malgré

l'optimisation de divers facteurs (nature du solvant), l'auteur note la présence d'un composé de di-addition : l'acide 10,11-bis(perfluoroalkyl-méthyl)icosanedioïque.

De même, A.H. Ahlbrecht [156] a breveté une méthode de préparation de perfluoroalkyl-alcools en trois étapes : addition de l'iodure de perfluoroalkyle sur un acide α,ω -insaturé, suivie de la substitution de l'iode par un hydrogène en présence de Nickel de Raney puis de la réduction de l'acide par l'aluminohydrure de lithium (LiAlH_4).

La synthèse en deux étapes des deux alcools précités a été mise au point (fig. II-11) en nous basant sur les travaux de V. Percec [150]. Lors de la première étape, les alcools insaturés de départ ont été remplacés par leurs homologues *acide carboxylique* afin d'obtenir les acides $(\omega-1)$ -iodo- ω -perfluorooctyl-carboxyliques correspondants. La seconde étape repose sur la réduction complète de ces acides iodés afin d'obtenir les alcools souhaités (réduction de la fonction acide carboxylique [157] et déhalogénéation).

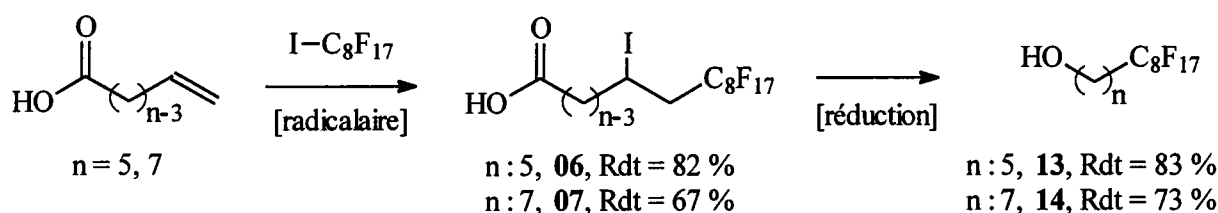


Figure II-11 : Schéma de synthèse du 5-perfluorooctyl-pentanol 13 et du 7-perfluorooctyl-heptanol 14.

A2-1) Addition de l'iodure de perfluorooctyle sur un acide ω -insaturé.

Le mode opératoire de l'addition de l'iodure de perfluorooctyle sur un alcool ω -insaturé a été adapté à l'addition radicalaire sur un acide ω -insaturé. En effet, les fonctions *acide carboxylique* et *alcool* sont éloignées de la double liaison et n'influencent donc pas sur la réactivité de cette dernière. Cependant à l'inverse des alcools, les acides ω -insaturés ne sont pas miscibles dans l'iodure initial. La réaction doit donc être réalisée en solution ; divers solvants ont donc été testés.

Ainsi, les solvants aromatiques (benzène et toluène) ne permettaient pas d'effectuer la réaction, car les rendements obtenus sont trop faibles.

L'heptane s'est avéré être un excellent solvant de réaction et conduit aux produits souhaités avec de meilleurs rendements (Rdt = 67-82 %). La réaction est amorcée par l'AIBN

à 80°C et effectuée en présence d'un léger excès d'acide ω -insaturé (1,125 éq.) (fig. II-12). Ainsi, la totalité de l'iodure de perfluorooctyle est consommé et seul l'excès d'acide ω -insaturé reste présent dans le brut réactionnel. La purification du composé final est réalisée par recristallisation dans l'heptane.

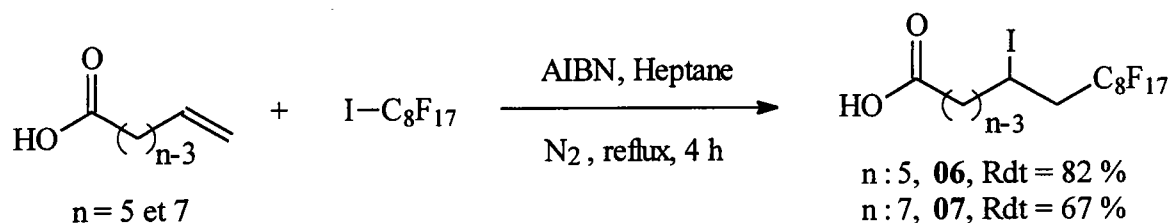


Figure II-12 : Addition radicalaire de l'iodure de perfluorooctyle sur un acide ω -insaturé.

A2-2) Réduction de l'acide perfluoroalkyle iodé.

Les acides (ω -1)-iodo- ω -perfluorooctyl-carboxyliques obtenus précédemment ont été totalement réduits dans les mêmes conditions opératoires établies dans le cas des (ω -1)-iodo- ω -perfluorooctyl-alcools (cf. Chap. II § A1-2), seule la quantité d'aluminohydru de lithium a été augmentée afin de réduire dans un même temps la fonction *acide carboxylique* et l'atome d'iode.

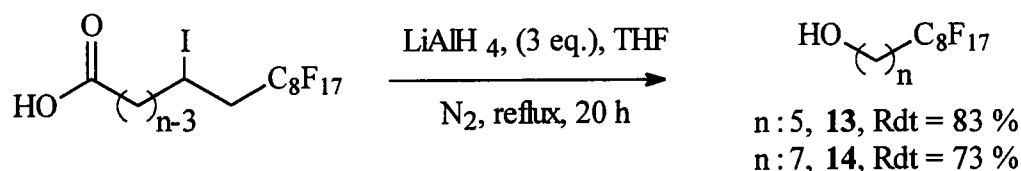


Figure II-13 : Réduction d'acides (ω -1)-iodo- ω -perfluorooctyl-carboxyliques.

Les produits finaux sont obtenus sans purification supplémentaire avec des rendements respectifs pour le 5-perfluorooctyl-pentanol et le 7-perfluorooctyl-héptanol de 83 % et 73%.

A3) Estérification des différents ω -perfluorooctyl-alcools.

La dernière étape de la synthèse correspond à l'estérification des alcools obtenus ci-dessus par le chlorure d'acryloyle (fig. II-3) [143]. Nous avons donc réalisé cette réaction à

partir du 2-perfluorooctyl-éthan-1-ol avec le chlorure d'acryloyle en présence de triéthylamine (piège l'acide formé), en prenant toutes les précautions d'usage (solvant et triéthylamine distillé sur agent déshydratant et réaction effectuée sous atmosphère anhydre). Cependant malgré un taux de conversion élevé (la totalité de l'alcool perfluoroalkylé est consommée), le rendement reste faible du fait de la difficulté à éliminer la triéthylamine du brut réactionnel (nombre élevé de lavage acide du brut réactionnel) (fig. II-14).

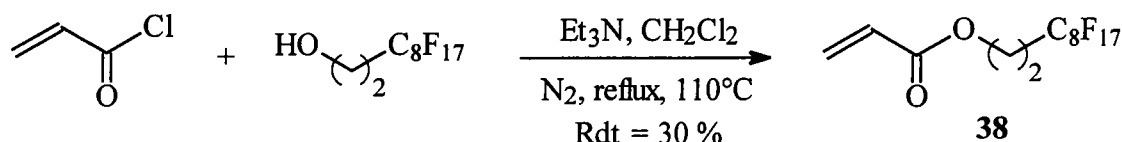
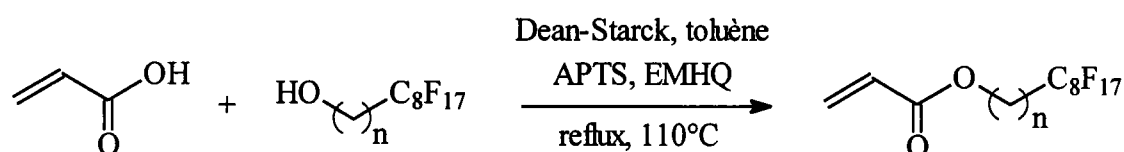


Figure II-14 : Estérification du 2-perfluorooctyl-éthan-1-ol par le chlorure d'acryloyle.

Une autre méthode consiste à pratiquer l'estérification de l'alcool perfluoroalkylé par l'acide acrylique selon un mode opératoire bien établi [158]. La réaction se déroule sous catalyse acide en présence d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) [159]. L'ajout en début de réaction d'un inhibiteur de radicaux (EMHQ : éther mono-méthylique de l'hydroquinone) permet de s'affranchir des risques de polymérisation lors de la réaction. Enfin, l'emploi de toluène pour solvant et d'un appareil de type Dean-Stark permet d'atteindre une conversion totale de l'alcool perfluoroalkylé initial [160]. Par cette technique, les monomères acryliques ont été obtenus purs et avec des rendements de 64 % à 89 % (fig. II-15).



n	2	3	4	5	6	7	10	11
n° produit	38	39	40	41	42	43	44	45
Rdt %	65	78	89	83	70	82	81	80

Tableau II-4 et figure II-15 : Estérification des ω -perfluorooctyl-alcools par l'acide acrylique.

Le chemin réactionnel présenté sur la figure II-16 résume la synthèse d'une large gamme d'acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle purs grâce à des traitements simples et efficaces, et à des taux de conversion très élevés.

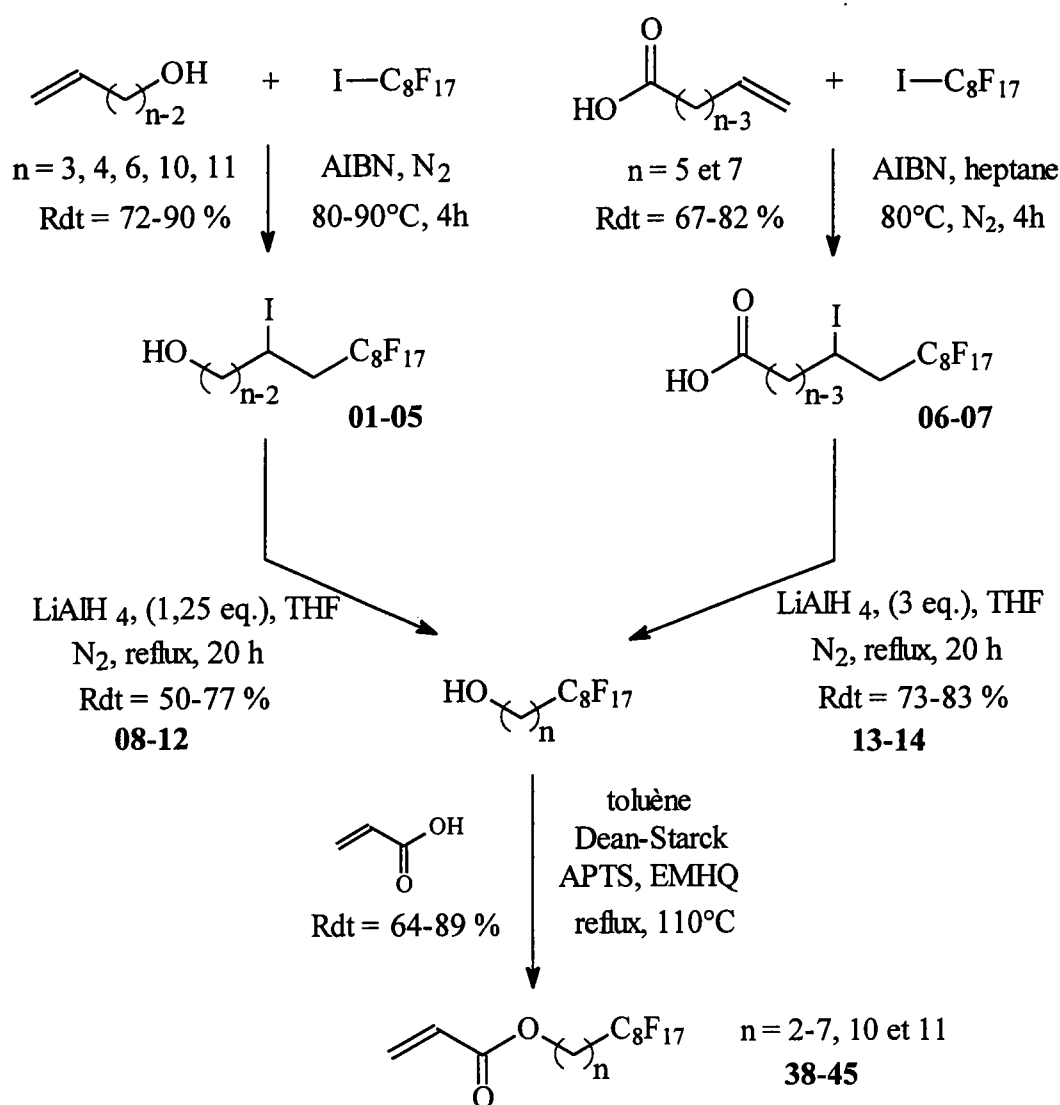


Figure II-16 : Schéma de synthèse des acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle : 38-45.

B) Acrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle.

La synthèse de monomères acryliques perfluorés comportant une fonction thioéther au sein de la chaîne estérifiante est réalisée en deux étapes : synthèse d'un 2-perfluoroalkyl-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéther et estérification de cet alcool afin obtenir le composé acrylique correspondant. Les différentes voies de synthèse des divers alcools : 2-perfluoroalkyl-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers, ainsi que de leurs homologues acryliques sont présentées.

B1) Synthèse des alcools : 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéther.

B1-1) Première voie : substitution nucléophile.

L'obtention de l'alcool par substitution nucléophile de l'atome d'halogène d'un halogénure de perfluoroalkyle (ou tosylate) par le sel basique d'un hydroxy-alkylthiolate est une réaction bien connue [138,161,162].

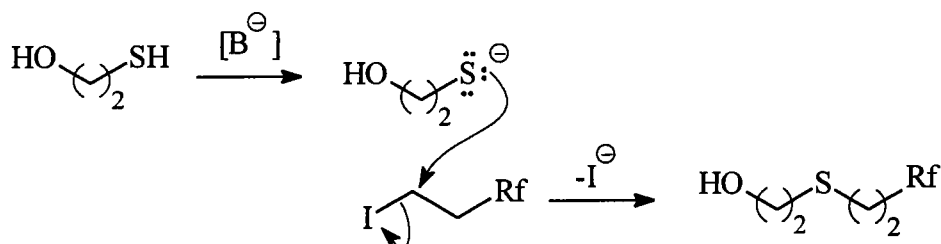


Figure II-17 : Synthèse de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers par substitution nucléophile.

Dans un premier temps, cette synthèse a été réalisée selon les conditions décrites par C.S. Rondestvedt [138] (2-méthyl-propan-2-ol à reflux durant 4 heures trente minutes). Cependant, afin de faciliter la mise en œuvre de cette synthèse, nous avons substitué le 2-méthyl-propan-2-ol ($T_f = 26^\circ\text{C}$) par l'éthanol et travaillé en léger excès d'ω-mercapto-alcool (1,4 eq.), durant 6 heures sous atmosphère d'azote (fig. II-18). Après élimination de l'excédent de mercaptan par lavages successifs avec une solution aqueuse basique, l'alcool final est obtenu avec un rendement de 82 %.

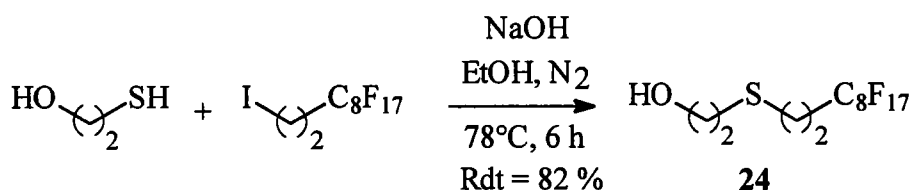


Figure II-18 : Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther à partir du 2-mercapto-éthanol : **24**.

Cependant cette synthèse présente l'inconvénient majeur de ne pas permettre l'accès aisé à une large gamme de monomères. En effet, la taille de l'espaceur (nombre de méthylène, n) présent au sein de l'alcool final, et par voie de conséquence dans le monomère acrylique recherché, va dépendre du choix de l'ω-mercapto-alcool à utiliser, or la diversité de ces

réactifs commerciaux est faible et leur synthèse reste difficile [163]. Par conséquent, seul le 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther ($n = 2$, $m = 8$) a été préparé selon cette voie.

Suite à ces résultats, nous avons envisagé de faire réagir le 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol avec divers ω -halogéno-alcools. En effet, l'atome de soufre du 2-perfluoroalkyl-éthane-thiolate en milieu basique est un agent nucléophile très efficace et peut être utilisé dans le cadre de la substitution nucléophile de l'halogène (chlore ou brome) d'un halogénure d'alkyle [164].

Dans un premier temps, nous avons laissé réagir un 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol sur un ω -halogéno-alcool dans les mêmes conditions que pour la réaction précédente (soude, éthanol, reflux, 6 h). Nous n'avons pas obtenu le produit attendu, mais l'oxydation du thiol qui a été mise en évidence par la présence dans le produit final de disulfure (fig. II-19).

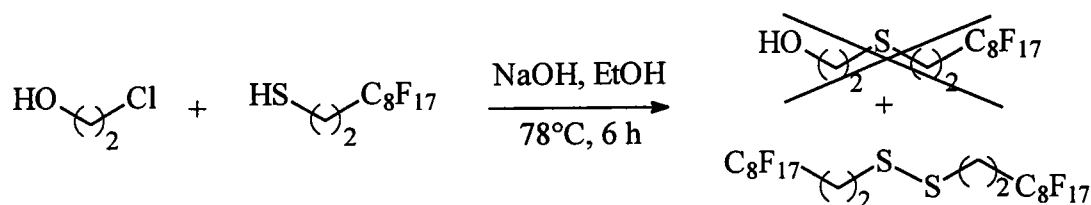


Figure II-19 : Formation de disulfure lors de la réaction du 2-perfluorooctyl-éthane-thiol sur le 2-chloro-éthanol.

Cette formation de disulfure est obtenue selon un mécanisme faisant intervenir l'oxygène de l'air et l'action d'une base (fig. II-20).

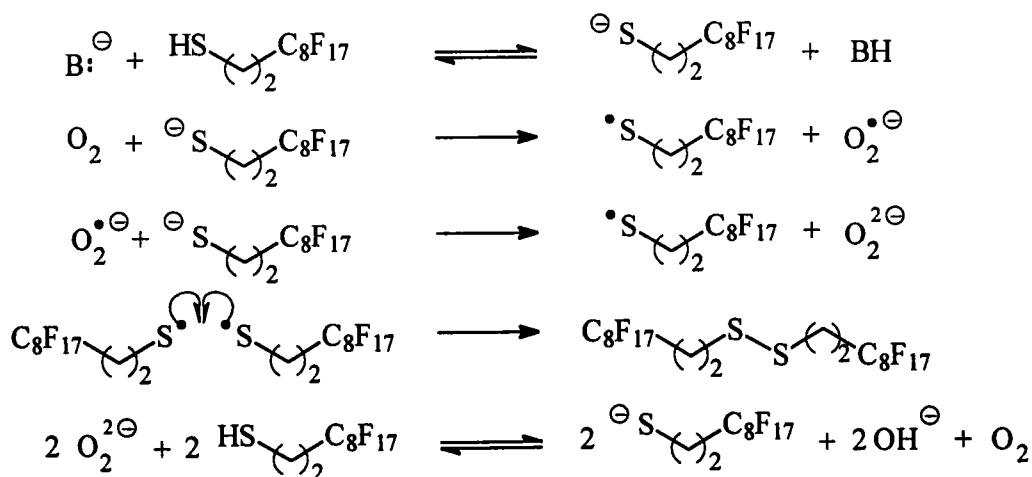
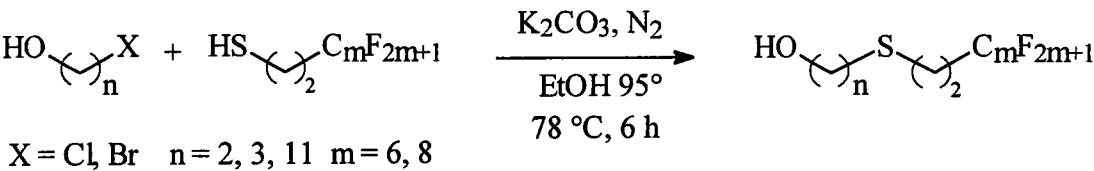


Figure II-20 : Mécanisme d'oxydation des thiols par l'air : catalyse basique.

Il faut noter que plus la base utilisé est forte et plus l’oxydation est rapide [165]. Suite à ces constatations, nous avons modifié nos conditions opératoires en travaillant sous atmosphère d’azote et avec une base plus faible que la soude, le carbonate de sodium (fig. II-21).

L’alcool halogéné est utilisé en léger excès (1,1 eq.) et l’excédant est séparé du produit final par lavage répété à l’aide d’un mélange eau / éthanol. Le thioéther est alors synthétisé avec une pureté remarquable et un rendement très correct (82-91 %).



n / m	2 / 8	3 / 6	3 / 8	11 / 8
n° produit	24	15a	17a	21
Rdt %	80	98	91	70

Tableau II-5 et figure II-21 : Synthèse de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers à partir d’ω-halogéno-alcool.

B1-2) Deuxième voie : addition radicalaire.

B. Améduri [140] a effectué l’addition radicalaire d’un mercapto-alcool sur la double liaison d’un composé perfluoroalkylé insaturé (fig. II-22). Néanmoins, cette synthèse présente la même limitation que dans le cas de la substitution nucléophile de l’atome d’halogène d’un halogénure de perfluoroalkyle par un hydroxy-alkylthiolate et ne permet pas d’accéder à une large gamme d’alcools du fait du peu d’ω-mercapto-alcools disponibles.

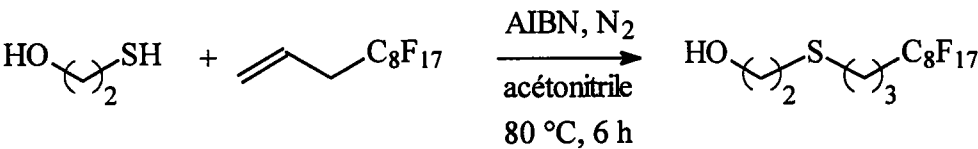


Figure II-22 : Synthèse du 3-perfluoroalkyl-propyl 2-hydroxy-éthyl thioéther [140].

Dans le même ordre d’idée, nous avons réalisé l’addition radicalaire du 2-mercapto-éthanol sur la double liaison du 2-perfluorooctyl-éthylène (fig. II-23) et ainsi synthétisé l’alcool **24** avec cependant un rendement relativement bas (25 %). La très faible réactivité de

la double liaison du composé perfluoré peut s'expliquer par la proximité du segment perfluoré. Ce dernier applique sur la double liaison un effet inductif attracteur très important qui défavorise la formation d'un radical sur le carbone porteur de ce dernier.

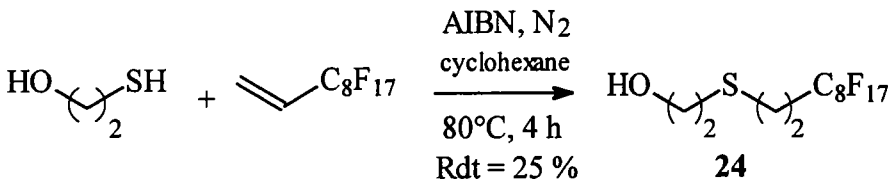
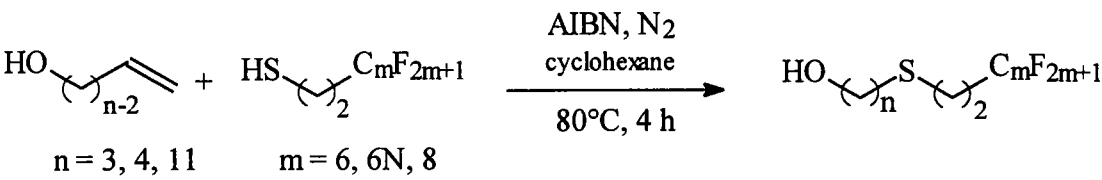


Figure II-23 : Addition radicalaire du 2-mercapto-éthanol sur le 2-perfluorooctyl-éthylène.

Du fait de sa relative inefficacité, cette méthode a été rapidement abandonnée au profit des différentes voies de synthèse décrites ci-après.

Nous proposons ici une voie de synthèse mettant en œuvre l'addition radicalaire de trois différents 2-perfluoroalkyl-éthanethiols (Rf = C₆F₁₃, C₈F₁₇ et 6N) sur divers alcools ω-insaturés (fig. II-24). La synthèse d'un plus grand nombre d'alcool perfluoroalkyl thioéthers (n = 3, 4, 11) a ainsi pu être réalisée.



n / m	3 / 6	3 / 6N	3 / 8	4 / 8	11 / 6	11 / 6N	11 / 8
n° produit	15	16	17	18	19	20	21
Rdt %	64	75	87	85	46	81	82

Tableau II-6 et figure II-24 : Synthèse de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers par voie radicalaire : 15-21.

Dans le cas des réactifs perfluorés utilisés lors de notre travail (produits Forafac[®] d'Atofina), leur synthèse débute par la télomérisation du tétrafluoroéthylène en présence d'iodure d'éthyle. En fin de réaction, le mélange de composés comportant des tailles de segments perfluorés variables est distillé afin d'obtenir différentes fractions contenant majoritairement un composé d'une longueur de chaîne donnée (ex : la coupe 6N correspond à un mélange riche en composé porteur du groupement *perfluorohexyle* et dont le nombre moyen d'atome de carbone présent dans le segment perfluoré est 7,5). Une séparation plus poussée permet ensuite d'obtenir chaque composé séparément.

En règle générale, après amorçage radicalaire (thermique, photochimique, ...), le radical *thiyl* résultant de la rupture homolytique de la liaison S-H du 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol peut s'additionner sur la double liaison d'un composé insaturé. L'addition du radical 2-perfluoroalkyl-éthane-thiyl peut ainsi être réalisée et aboutir au 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéther selon le mécanisme réactionnel *multi-étape* présenté sur la figure II-25 [166].

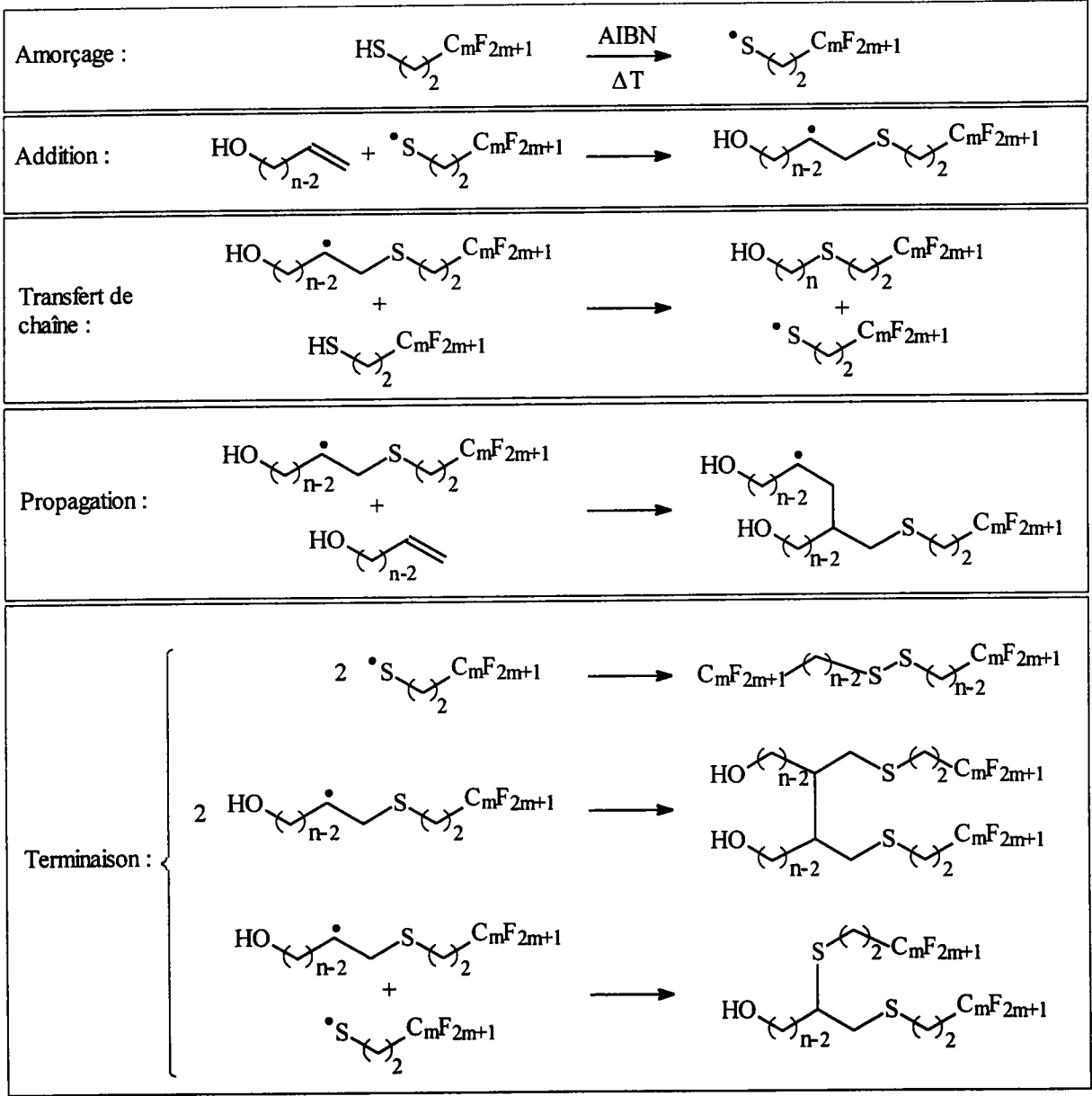


Figure II-25 : Mécanisme réactionnel de l'addition radicalaire d'un 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol sur un alcool ω-insaturé [166].

Pour cette réaction, l'amorçage est de type thermique, à 80°C, en présence d'AIBN en solution dans le cyclohexane. La décomposition de l'amorceur génère des radicaux qui vont engendrer la formation des radicaux *thiyl*. Lors d'une addition radicalaire typique, les étapes d'addition et de transfert de chaîne sont exothermiques. Lorsqu'un radical *thiyl* est généré, il s'additionne très rapidement sur la double liaison de l'oléfine et le transfert de chaîne intervient également quasi instantanément. Les trois premières étapes (amorçage, addition transfert de chaîne) du mécanisme réactionnel présenté sur la figure II-25 restent les étapes déterminantes de cette réaction. Les étapes de propagation et de terminaison sont largement minoritaires et les composés obtenus selon ces deux étapes ne sont généralement pas observés [167]. Différents facteurs permettent d'expliquer ce phénomène :

- étape de propagation : la constante cinétique de transfert est largement supérieure à la constante cinétique de propagation, de plus le mercaptan est en excès par rapport au composé insaturé. Ceci favorise la formation du produit d'addition simple [166]. Dans le cas de l'addition d'un mercaptan sur l'alcool allylique, le phénomène d'inhibition interne des composés allyliques, détaillée sur la figure II-26, va bloquer la propagation [168]. Les radicaux allyliques formés sont trop stables pour amorcer la polymérisation et la chaîne cinétique s'arrête ainsi. Dans le cas présent, la formation de composés polymères n'a pas été observée.

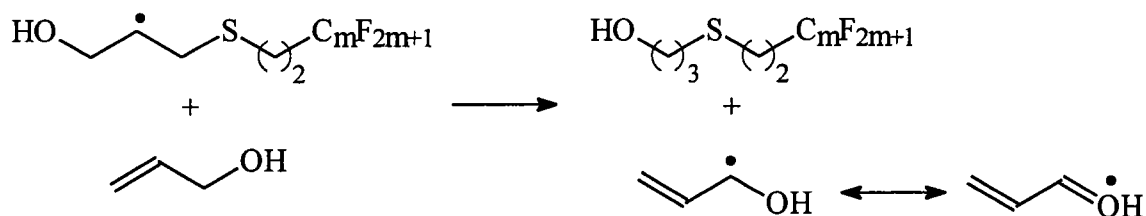
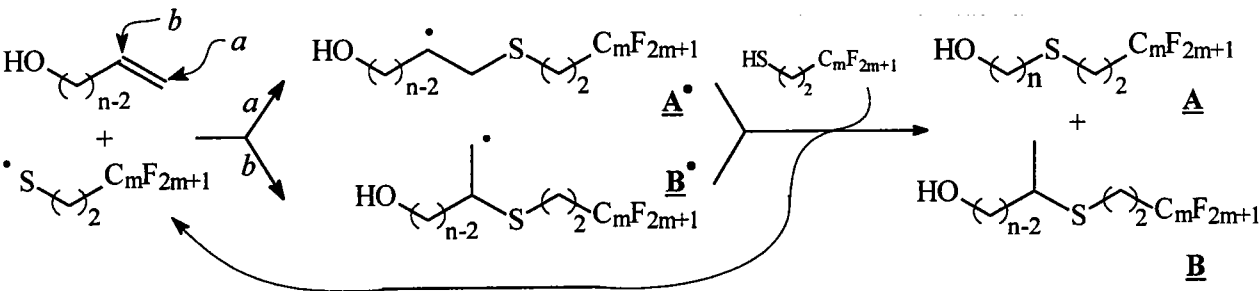


Figure II-26 : Mécanisme de l'auto-inhibition des monomères allyliques [168].

- étape de terminaison : les composés obtenus lors des 3 différentes réactions de terminaison ne sont généralement pas observés. En comparaison avec les vitesses des réactions d'addition et de transfert de chaîne, les réactions de terminaison sont très rapides. Cependant, étant donné que les longueurs de chaîne cinétique des réactions d'addition de mercaptan sont généralement élevées, la proportion des produits de terminaison reste très faible [166].

Par cette méthode, une large gamme de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers peut être obtenue avec des rendements très corrects après purification (46-87 %). Il

faut cependant noter dans certains cas l’obtention d’un isomère en quantité variable selon la nature de l’alcool utilisé (tab. II-7). La présence de cet isomère ramifié **B** est la conséquence des deux sites d’attaque possible du radical *thiyl* sur la double liaison de l’alcool ω-insaturé (fig. II-27).



n° produit	n / m	A	B
15	3 / 6	90 %	10 %
16	3 / 6N	90 %	10 %
17	3 / 8	90 %	10 %
18	4 / 8	95 %	5%
19	11 / 6	100 %	-
20	11 / 6N	100 %	-
21	11 / 8	100 %	-

Tableau II-7 et figure II-27 : *Addition du radical thiyl sur les deux carbones de la double liaison d’un alcool ω-insaturé (proportion des isomères).*

Pour un alcool insaturé donné, les pourcentages d’isomères observés sont indépendants de la taille du segment perfluoré porté par le 2-perfluoroalkyl-éthyl-éthanethiol (tab. II-7).Ce dernier n’influence donc pas l’addition du radical *thiyl* sur l’un ou l’autre des deux sites d’attaque.

La présence de l’isomère ramifié **B** peut être mise en évidence et quantifiée grâce à l’analyse des spectres RMN ¹H. Le signal correspondant au groupement *méthyle* est un doublet caractéristique à 1,3 ppm, que l’on distingue très nettement dans les cas des réactions avec l’alcool allylique et le but-3-en-1-ol. L’attribution de ce signal à l’isomère ramifié a été confirmée par l’analyse du composé **17b** synthétisé séparément (fig. II-28 et II-29).

Le schéma rétro-synthétique de la préparation du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther (**17b**) est représenté sur la figure II-28. Cette synthèse nécessite l’utilisation

de réactifs hydroxylés difficilement accessible. En effet, le 2-mercapto-1-propanol n'est pas commercial et le 2-chloro-1-propanol est d'un coût très élevé.

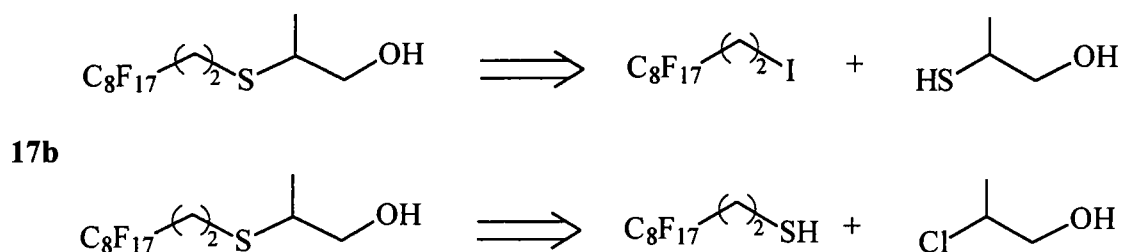


Figure II-28 : Schéma rétro-synthétique de préparation du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther : **17b**.

Par conséquent, la perspective d'une voie de synthèse en une seule étape a été abandonnée et la préparation du composé **17b** a été réalisée selon un schéma réactionnel en deux étapes (fig. II-29) :

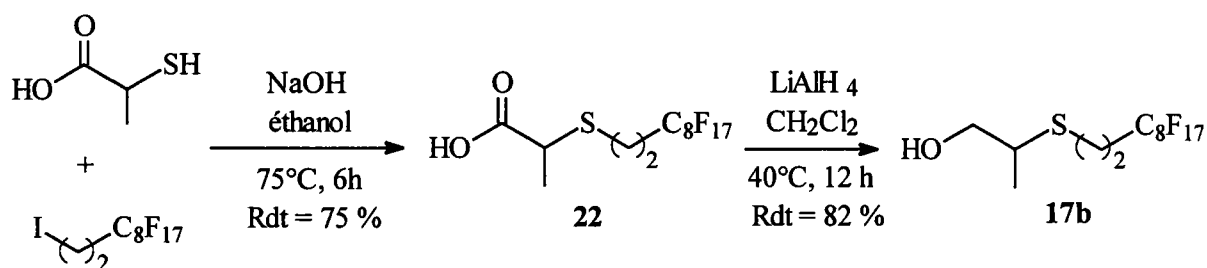


Figure II-29 : Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther : **17b**.

La première étape de la synthèse correspond à la substitution nucléophile de l'atome d'iode du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane par le sel basique de l'acide mercapto-lactique. Cette réaction a été effectuée dans les conditions décrites précédemment (cf. Chap. II § B1.1) dans le cas de la synthèse d'alcool perfluoroalkyl thioéther à partir de mercapto-alcool et d'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle. Cependant, la quantité de base est doublée afin de compenser la perte de soude par réaction acido-basique avec la fonction acide carboxylique de l'acide mercapto-lactique. Enfin, l'acide **22** ainsi préparé est réduit par l'aluminohydrure de lithium selon le mode opératoire mis au point dans le cas de la réduction d'acide 2-perfluorooctyl-propanoïque (cf. Chap. II § A.2.2), afin d'obtenir l'alcool souhaité avec un rendement correct (82 %).

Dans l'optique d'une utilisation ultérieure (cf. Chap. II §. B2) l'alcool **60** (isomère du composé **17b**) a été synthétisé par réaction du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane sur le 1-mercato-propan-2-ol selon le mode opératoire décrit précédemment (cf. Chap. II §. B1.1) (fig. II-30).

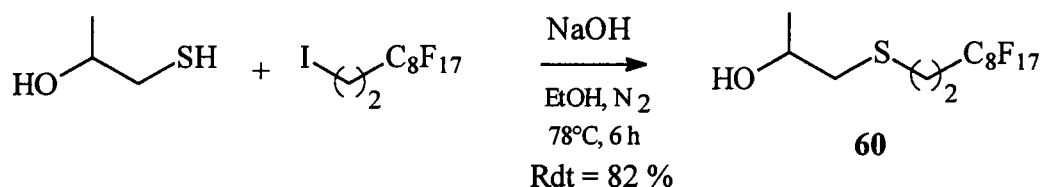


Figure II-30 : Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-propyl thioéther : **60**.

Deux irradiations successives à 3,90 ppm. et 2,76 ppm. ont permis de déterminer les paramètres du système ABMX₃ du composé **60** (fig. II-31) :

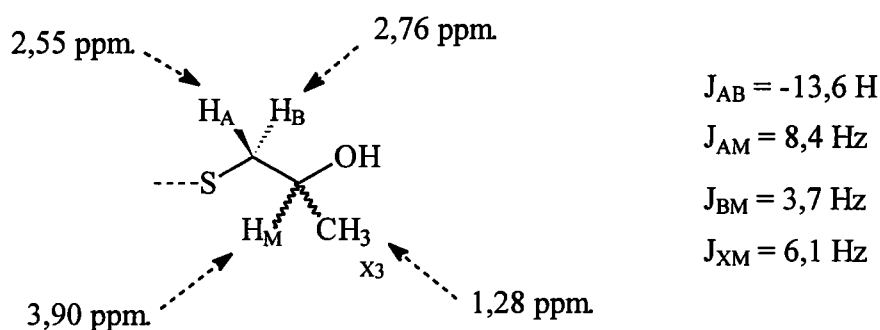


Figure II-31 : Paramètre RMN 1H du système ABMX₃ du composé **60**.

Enfin, dans le cas de l'addition radicalaire de 2-perfluorooctyl-éthane-thiol sur le undec-10-énol, l'absence de tout isomère ramifié est confirmée par comparaison des spectres RMN ¹H et ¹³C du produit de cette réaction avec les spectres de l'alcool **21** préparé par voie ionique.

Ainsi, la proportion de l'isomère 2 décroît pour des alcools ω-insaturés de plus en plus longs et n'est plus présent dans le cas du undéc-10-en-1-ol, et cela quel que soit le 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol utilisé (Rf = C₆F₁₃ ou C₈F₁₇). Cette observation peut-être interprétée par l'étude de la stabilité relative des différents radicaux intermédiaires. En effet comme présenté sur la figure II-27, la double liaison présente deux sites d'attaque possibles (a et b) pour le radical thiyl, conduisant aux deux radicaux intermédiaires **A**[•] et **B**[•].

Intrinsèquement, le radical secondaire $\underline{\text{A}}^\bullet$ est plus stable que le radical primaire $\underline{\text{B}}^\bullet$, tout comme un carbocation secondaire (R_2CH^+) sera plus stable qu'un carbocation primaire (RCH_2^+) [169,170]. Ceci explique la proportion toujours majoritaire de l'isomère $\underline{\text{A}}$ (produit de type anti-Markovnikov) dans le mélange résultant de la réaction d'addition radicalaire d'un mercaptan sur un alcool α,ω -insaturé.

Néanmoins, on peut comparer la stabilité relative des radicaux de type $\underline{\text{A}}^\bullet$ et $\underline{\text{B}}^\bullet$ en fonction du nombre de méthylène séparant le radical du groupement *hydroxyle* (fig. II-32). Un radical sera d'autant plus déstabilisé qu'il subira l'effet inductif attracteur ($-I$) d'un groupement plus ou moins proche. R.W. Taft [171] a montré que l'effet inductif d'un groupement attracteur décroît d'un facteur 2,7 pour chaque unité méthylénique intercalée, ainsi dans le cas d'alcool court ($n = 3$) la déstabilisation du radical $\underline{\text{A}}^\bullet$ par la présence proche du groupement *hydroxyle* est plus importante que dans le cas du radical $\underline{\text{B}}^\bullet$ comportant un groupement *méthylène* supplémentaire. Cette déstabilisation du radical $\underline{\text{A}}^\bullet$ permet au radical $\underline{\text{B}}^\bullet$ de se former et conduire à une proportion faible d'isomère ramifié $\underline{\text{B}}$.

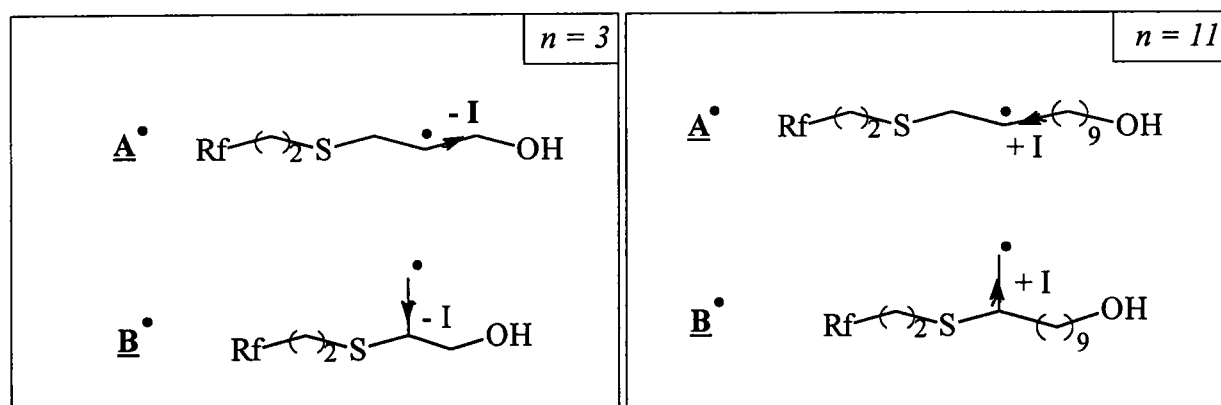


Figure II-32 : Différence d'effet inductif pour les divers radicaux intermédiaires.

Enfin, si l'on travaille avec des alcools ω -insaturés de plus en plus longs, le nombre d'unités méthyléniques augmente et la différence entre les radicaux $\underline{\text{A}}^\bullet$ et $\underline{\text{B}}^\bullet$ diminue. Ceci permet d'expliquer que la proportion en isomère $\underline{\text{B}}$ décroît lorsque la taille de l'alcool ω -insaturé augmente ($n = 4$), jusqu'à s'annuler pour le undéc-10-énol.

Cette hypothèse a pu être vérifiée en effectuant l'addition radicalaire dans les mêmes conditions du 2-perfluorooctyl-éthane-thiol sur l'allyl phényl éther (fig. II-33).

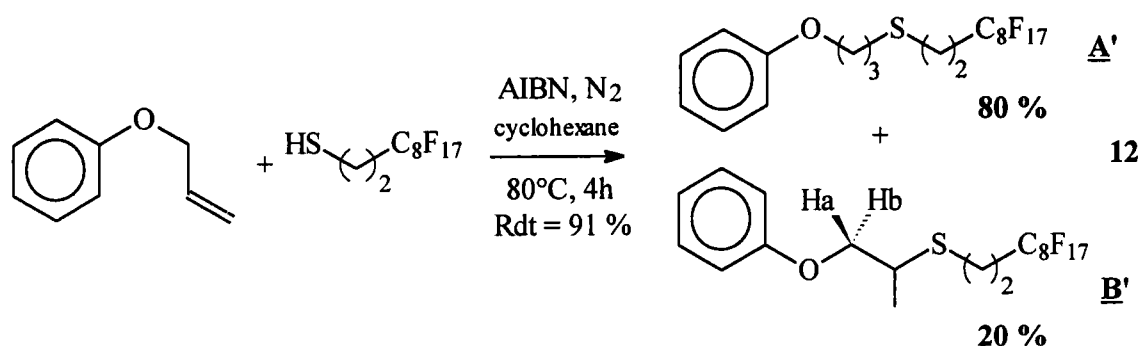


Figure II-33 : Addition radicalaire du 2-perfluorooctyl-éthane-thiol sur l'allyl phényl éther.

Le radical intermédiaire de type **A''** est alors en position β d'un groupement *phenoxy* dont l'effet attracteur est supérieur à celui d'un groupement *hydroxyle*, la déstabilisation est plus forte et l'isomère **B'** est bien obtenu en plus grande proportion (20 %).

De plus, N.O. Brace [172,173] a étudié l'addition radicalaire de 2-perfluoroalkyl-alcane-thiol sur diverses oléfines. Le produit de la réaction entre le 2-perfluorohexyl-éthane-thiol et l'hexène correspond au 2-perfluorohexyl-éthyl hexyl thioéther avec une très faible proportion de 2-perfluorohexyl-éthyl 1-méthyl-pentyl thioéther (2 %). Cela démontre que l'utilisation d'un composé insaturé sans groupement inductif attracteur (-I) proche de la double liaison entraîne la formation de l'isomère linéaire (**A**) en majorité.

Dans le même ordre d'idée, l'addition radicalaire du 2-perfluorooctyl-éthane-thiol sur l'acétate de vinyle conduit à la formation de l'isomère linéaire exclusivement. Le groupement attracteur est dans ce cas directement lié à la double liaison mais ici le radical **A''** est stabilisé par effet mésomère alors que le radical primaire **B''** est déstabilisé par l'effet inductif attracteur de la fonction ester en position β (fig. II-34). Ainsi, seul l'isomère correspondant au radical **A''** est obtenu.

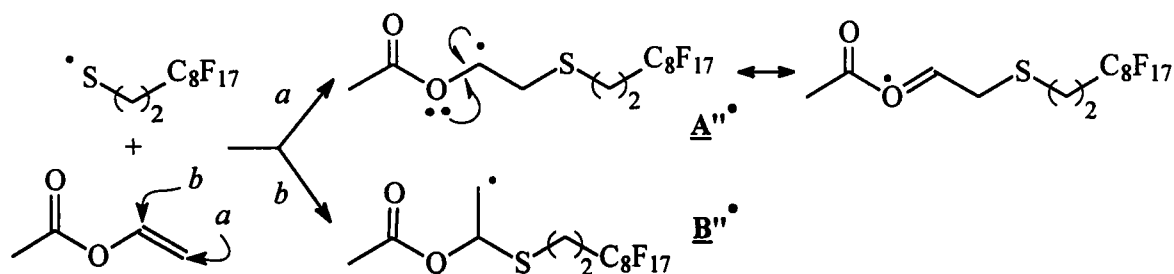
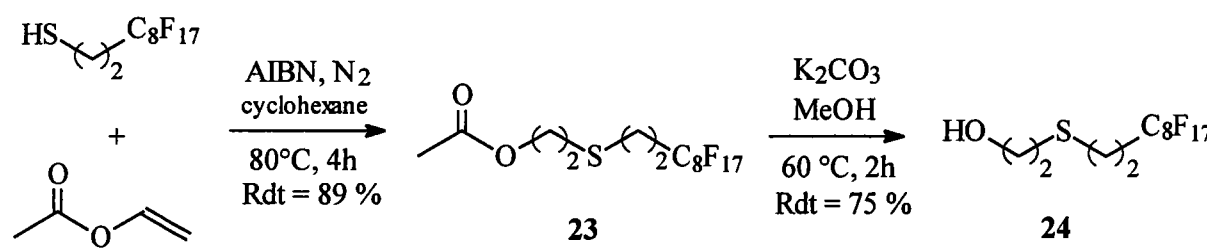


Figure II-34 : Différence de stabilité des radicaux obtenus après addition du radical 2-perfluorooctyl-éthane-thiyl sur l'acétate de vinyle.

La réaction précédente conduit à un isomère unique (23) avec un rendement de 89 %, celui-ci peut alors être hydrolysé en milieu basique afin d’obtenir le 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther (24). Les conditions opératoires ont été définies à partir des travaux de Y. Tezuka [174] d’une part et de M. Imoto [175] d’autre part. La saponification de l’acétate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle est conduite dans le méthanol en présence de carbonate de potassium à reflux durant 2 h et permet d’obtenir l’alcool 24 avec un rendement de 75 %.

Une nouvelle voie de synthèse en deux étapes de l’alcool 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther (24) a ainsi été mise au point (fig. II-35).



- les mélanges d'alcools linéaires et ramifiés (fig. II-37).

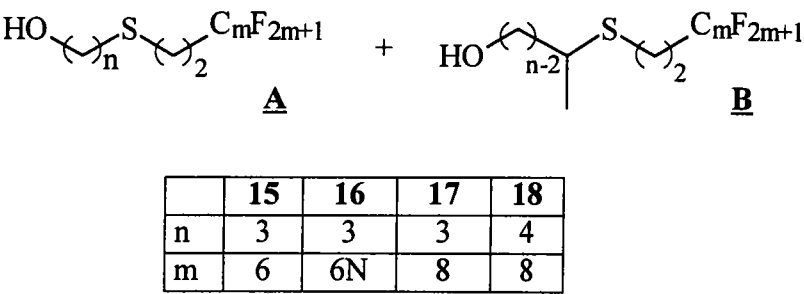


Figure II-37 et Tableau II-9 : Mélanges d'isomères de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéther : 15-18.

B2) Estérification des alcools : 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéther.

La seconde étape de la synthèse des monomères acryliques est l'estérification des divers 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers préparés précédemment (alcools purs et mélanges d'isomères **A** / **B**). Cette dernière a été réalisée selon deux méthodes : l'acylation par le chlorure d'acryloyle (méthode 1) et l'estérification de Fisher par l'acide acrylique (méthode 2).

- *méthode 1 :*

L'estérification par le chlorure d'acryloyle de l'alcool linéaire **24** ainsi que des alcools ramifiés **17b** et **60** a été réalisée au reflux du dichlorométhane durant 12 heures et en présence de triéthylamine (fig. II-38).

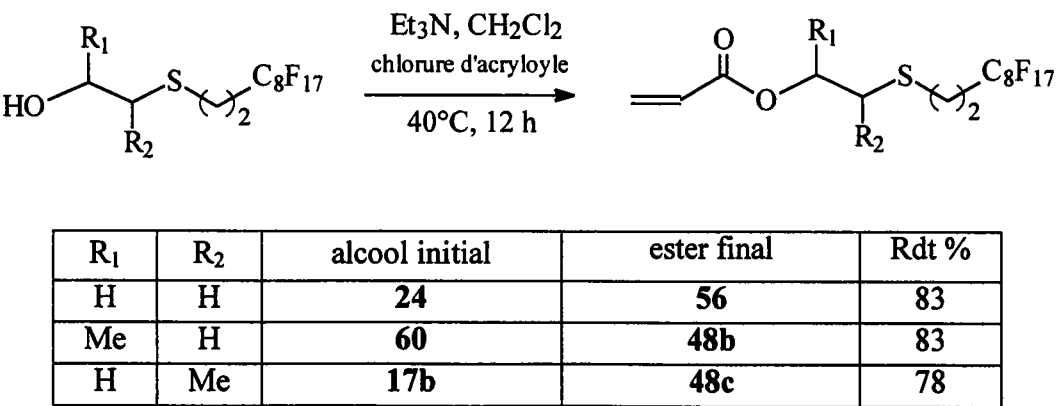


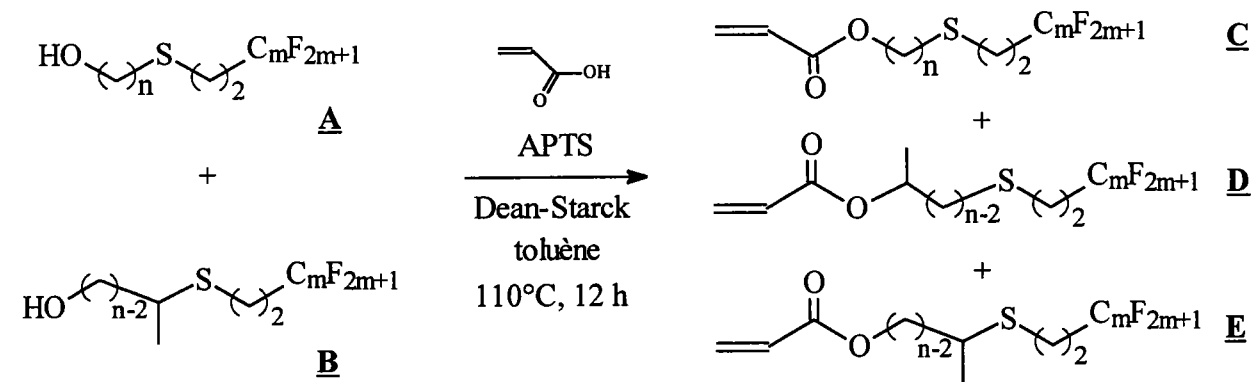
Figure II-38 et tableau II-10: Estérification de 2-perfluorooctyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers par le chlorure d'acryloyle acrylique (méthode 1).

Le traitement du brut réactionnel a été modifié par rapport au mode opératoire suivi lors de l'estérification du 2-perfluorooctyl-éthanol (cf. Chap. II §. A3). L'élimination de la triéthylamine par lavage acide a été remplacé par un premier lavage basique suivi d'une distillation de l'amine sous pression réduite.

Par cette méthode d'estérification les monomères **48b**, **48c**, **56** et **57** sont obtenus avec des rendements convenables (Rdt = 76-82%). Notons les résultats des travaux de A. Coussot-Cahuzac [176] portant sur l'estérification par le chlorure d'acryloyle d'un mélange d'isomères équivalent à notre composé **15** : les proportions en chacun des deux esters acryliques obtenus restent identiques à celles du mélange d'isomères hydroxylés initial (l'ester ramifié étant l'homologue acrylique de l'alcool ramifié).

- méthode 2 :

L'estérification de Fisher est réalisée en solution dans le toluène et en présence d'un séparateur de solvant léger de type Dean Starck surmonté d'un réfrigérant. La réaction est catalysée par l'acide para-toluène sulfonique (APTS) (fig. II-39).



n/m	alcool initial			ester final				
	n° composé	A	B	n° composé	Rdt %	C	D	E
3/6	15a	100 %	-	46a	80	100 %	-	-
3/6	15	90 %	10 %	46	80	90 %	10 %	-
3/6N	16	90 %	10 %	47	74	90 %	10 %	-
3/8	17a	100 %	-	48a	78	100 %	-	-
3/8	17	90 %	10%	48	83	90 %	10 %	traces
4/8	18	95 %	5 %	50	54	95 %	-	5%
11/6	19	100 %	-	51	83	100 %	-	-
11/8	21	100 %	-	52	82	100 %	-	-

Figure II-39 et tableau II-11: Estérification de 2-perfluoroalkyl-éthyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers par l'acide acrylique (méthode 1).

Cette méthode d'estérification conduit à des résultats surprenants et variables selon les alcools estérifiés. Les rendements restent constants, de l'ordre de 80 à 85 % après traitement mais selon les alcools (purs ou mélanges d'isomères) utilisés, la nature des composés acryliques obtenus est variable (tab. II-11).

L'estérification des alcools **15a**, **17a**, **19** et **21** conduit aux monomères acryliques désirés, respectivement les acrylates **46a**, **48a**, **51** et **52** purs. Dans le cas du mélange d'isomères **18**, le mélange d'esters acryliques **50** est obtenu avec les proportions attendues : 95 % de composé linéaire (**C**) et 5 % de composé ramifié (**E**).

A contrario, l'estérification des mélanges d'isomères **15**, **16** et **17** conduisent à des mélanges (**46**, **47** et **48**) plus surprenants de l'isomère linéaire **C** et d'un isomère ramifié inattendu **D**. Dans le cas du mélange **48**, l'étude minutieuse du spectre RMN ^{13}C du mélange d'isomères acryliques et la comparaison des spectres des composés **48a**, **48b** et **48c** purs, permettent d'établir avec certitude la nature du mélange obtenu (la quantification étant rendue possible grâce aux spectres RMN ^1H). Dans le cas des produits **46** et **47**, nous avons aisément pu identifier l'isomère **D**. Néanmoins bien que la présence d'isomère **E** n'ait pu être révélée, nous montrerons par la suite que ce dernier est très certainement présent mais dans des quantités telles qu'il ne peut être observé par analyses RMN ^1H et ^{13}C .

Afin de comprendre la formation de l'ester acrylique de structure de type **D** à la place de l'isomère **E** attendu (obtenu à l'état de traces), nous nous sommes intéressés à l'estérification, dans les mêmes conditions, de l'alcool **24** comportant deux unités méthyléniques entre le groupement *hydroxyle* et l'atome de soufre (alcool β -sulfuré). Le produit de la réaction est un mélange complexe d'esters et d'éthers (majoritairement : l'ester **56** et le di-(5-perfluorooctyl-3-thia-pentyl) éther) et le rendement est très faible (Rdt = 40 %) (fig. II-40).

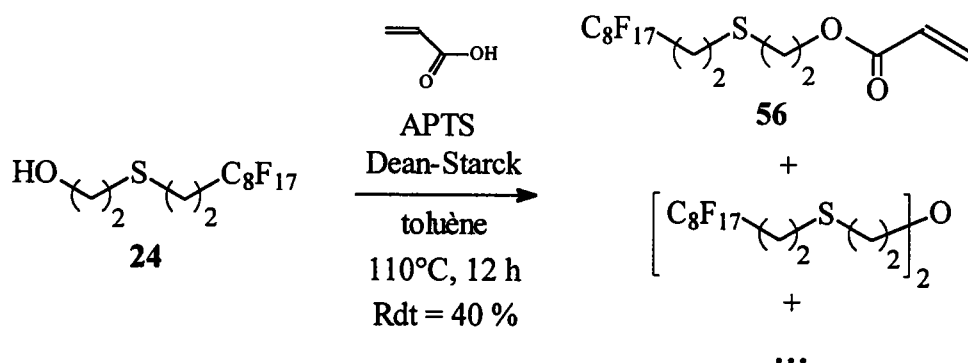


Figure II-40 : Estérification du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther par l'acide acrylique (méthode 1).

Dans la littérature, quelques auteurs notent les difficultés rencontrées lors de l'estérification des thioéthers β -hydroxylés. Ainsi, C.S. Rondestvedt [138] est également confronté à des problèmes de rendements anormalement faibles (19 %) et attribue cela à une polymérisation incontrôlée. Au sein du laboratoire, M. Cerf [177] avait aussi noté une baisse de rendement pour l'estérification en milieu acide de divers thioéthers β -hydroxylés non perfluorés. Enfin, C. Schies [178] a étudié le comportement en milieu acide de certains composés sulfurés fonctionnalisés pourvus de deux méthylènes entre l'atome de soufre et un groupement nucléofuge. La formation d'ion thiiranium a été démontrée. Celle-ci s'explique par la possibilité de protonation de la fonction alcool et l'assistance anchimérique par l'atome de soufre (du fait de sa forte polarisabilité) du départ d'eau. Dans le cas du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther **24**, le mécanisme de formation de l'ion thiiranium est décrit sur la figure II-41.

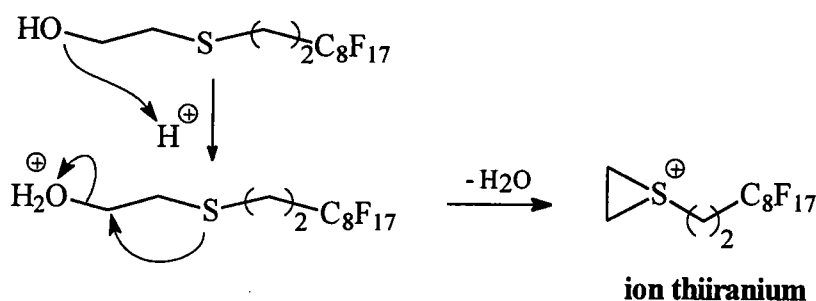


Figure II-41 : Formation de l'ion thiiranium à partir du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther en milieu acide.

L'obtention d'un mélange complexe de composés peut ainsi s'expliquer par la réactivité spécifique de cet intermédiaire réactionnel qu'est l'ion thiiranium. L'atome de soufre peut être le siège de diverses attaques nucléophiles [179,180]. Cependant ce sont les deux atomes de carbone du cycle thiirane qui, de par leur position en α du soufre très électropositif, sont préférentiellement attaqués par les espèces nucléophiles présentes dans le milieu (thioéther, acide, alcool, ...) [181].

Les cinq produits principaux composant le produit de cette réaction ont été mis en évidence par analyse chromatographique couplée à un spectromètre de masse ; leur nature et proportion ont ainsi été déterminés. La formation de ces composés est décrite sur les figures II-42 et II-43.

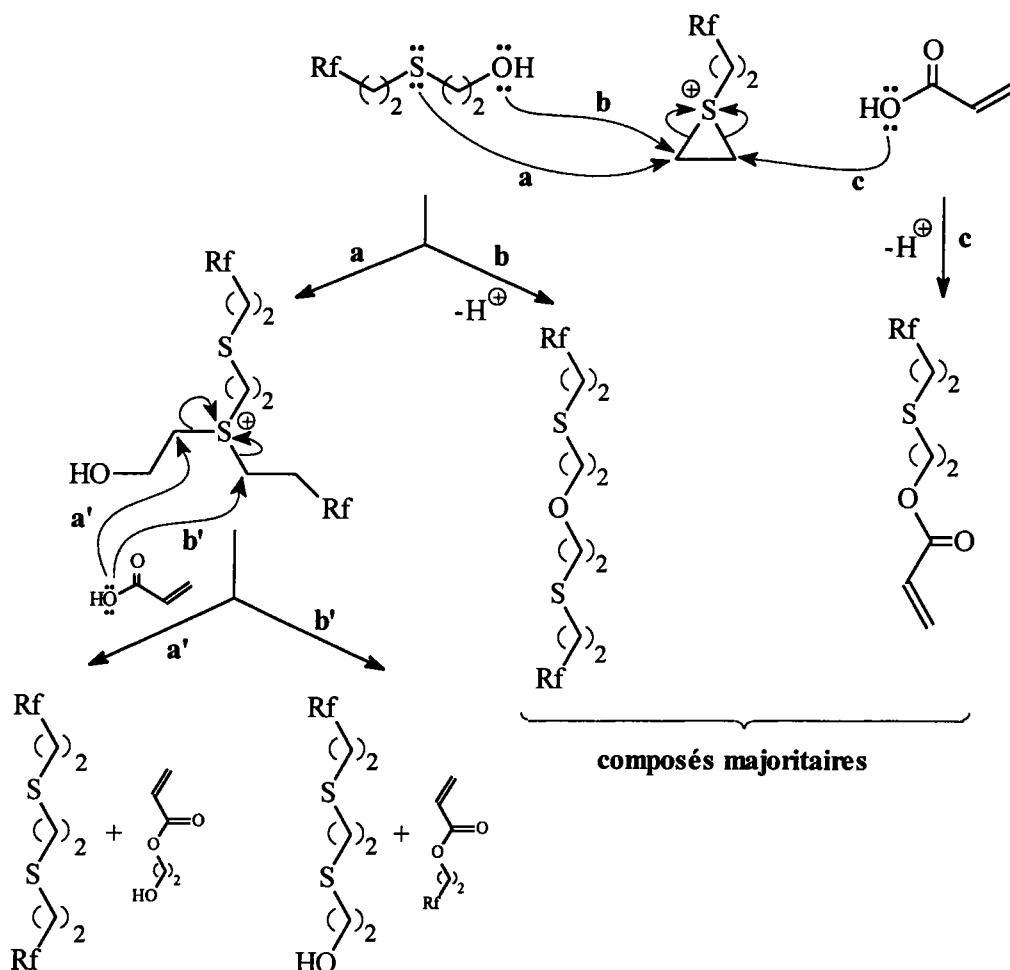


Figure II-42 : Formation des principaux composés produits lors de l'estérification de 2-perfluoroalkyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther par l'acide acrylique.

L'acrylate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle **56** et le di-(5-perfluorooctyl-3-thia-pentyl) éther sont les composés obtenus majoritairement et en égale proportion. Le cinquième composé (acrylate de 8-perfluoroalkyl-3-oxa-6-thia-octyle) identifié est issu de la réaction entre l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle, produit lors de la formation d'un premier constituant, et l'ion thiiranium. Sa formation est décrite sur la figure II-43 mais reste un sous-produit très minoritaire.

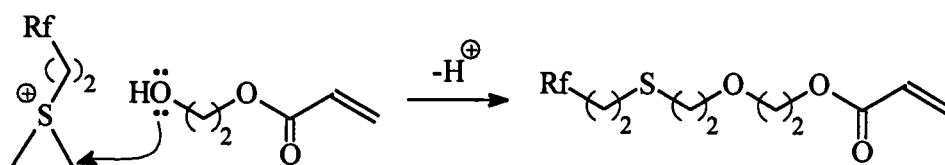


Figure II-43 : Formation de l'acrylate de 8-perfluoroalkyl-3-oxa-6-thia-octyle lors de l'estérification de 2-perfluoroalkyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther par l'acide acrylique.

La synthèse du monomère acrylique **56** ne peut donc être effectuée qu'en milieu neutre (ou basique), afin d'éviter la formation de l'ion thiiranium. C'est la raison pour laquelle, nous avons pu réaliser l'estérification de l'alcool **24** par le chlorure d'acryloyle assistée par la triéthylamine et obtenu le monomère **56** pur avec un rendement de 80 % (tab. II-10). Ceci démontre bien l'influence de l'ion thiiranium sur le résultat de l'estérification d'un thioéther β -hydroxylé en milieu acide.

Concernant le mélange d'isomères **17**, l'estérification par l'acide acrylique de l'isomère linéaire **17a** seul conduit de manière spécifique au composé **48a** avec un rendement de 78 % après purification. Seul l'isomère **17b** est impliqué dans la formation des esters acryliques **48b** principalement et **48c** de façon minoritaire. De même, lors de l'estérification du mélange d'isomères **18**, l'alcool **18b** conduit à l'ester **50b** ayant une structure de type **E** (tab. II-11). Ainsi, la structure ramifiée de l'alcool n'est pas à la base d'un possible réarrangement conduisant à l'ester de structure inattendu de type **D**.

L'acylation par le chlorure d'acryloyle de l'alcool **17b** permet d'obtenir le monomère ramifié souhaité **48c** de façon sélective avec un rendement de 78 %. Cette dernière réaction étant effectuée en milieu basique démontre bien que l'isomère **D** ne se forme que lorsque la réaction se déroule en milieu acide.

Il est maintenant concevable que lors de l'estérification du mélange **17** selon la *méthode 1*, l'isomère ramifié **17b**, de part sa structure *thioéther β -hydroxylé* et les conditions opératoires en milieu acide, conduit à un ion thiiranium intermédiaire qui par réaction avec l'acide acrylique permet d'obtenir l'ester **48b**. Les traces du produit « normal » d'estérification **48c** peuvent s'expliquer par la présence sur l'ion thiiranium de deux sites différents d'attaque nucléophile par l'acide acrylique (fig. II-44) avec majoritairement l'attaque sur le carbone le plus substitué du cycle thiirane (attaque **a**).

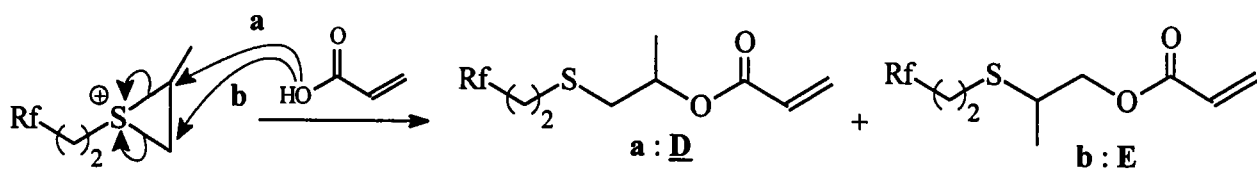


Figure II-44 : Formation des deux isomères ramifiés (**D** et **E**) lors de l'estérification d'un alcool perfluoroalkyl β -sulfuré ramifié par l'acide acrylique.

Cette dernière hypothèse a été confirmée par l'estérification selon la *méthode 1* de l'alcool **60**. Cette réaction conduit au même mélange d'isomères (**48b** (80%) / **48c** (20%)) que lors de l'estérification menée dans les mêmes conditions avec l'alcool **17b** (fig. II-45).

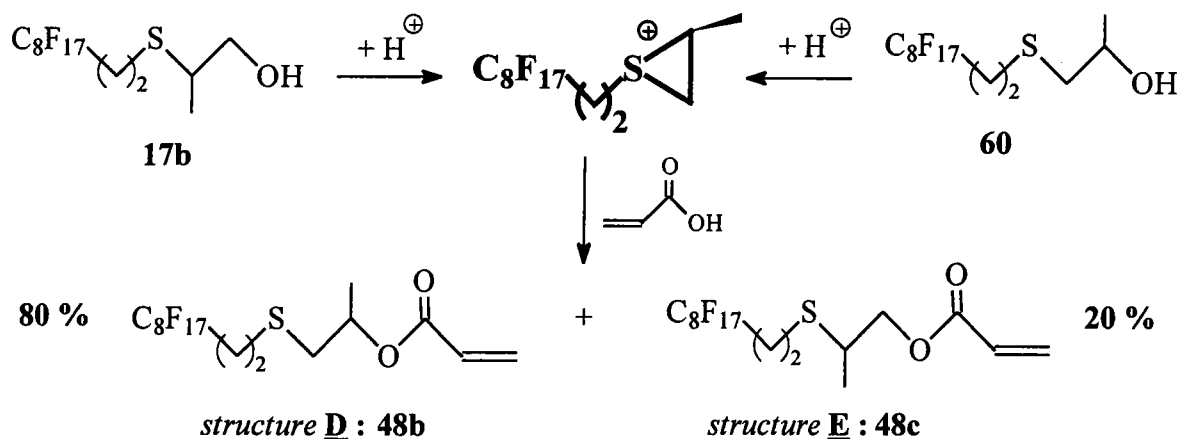


Figure II-45 : Estérification des deux alcools isomères **17b** et **60** par l'acide acrylique selon la méthode 1.

L'attaque prédominante de l'acide acrylique sur le carbone le plus substitué du cycle sulfuré correspond bien aux conclusions faites par W.H. Muller [182] d'une part et par L.N. Owen [183] d'autre part lors de travaux sur l'ouverture de cycle thiiranium dissymétrique par différentes espèces nucléophiles. Par analogie avec ces travaux, nous pouvons proposer la structure décrite sur la figure II-46 de l'ion thiiranium intermédiaire qui peut expliquer la prédominance du composé **D** aux dépens du composé **E** lors de l'estérification de Fischer des mélanges d'isomères **15**, **16** ou **17**.

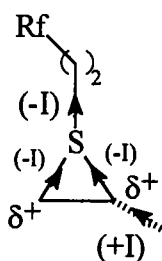


Figure II-46 : Structure de l'ion thiiranium formé lors de l'estérification des mélanges **15**, **16** ou **17** selon la méthode 1.

Le groupement *2-perfluoroalkyl-éthyle* placé sur l'atome de soufre attire les électrons de ce dernier. Celui-ci affaibli au point de vue électronique attire à son tour les électrons des deux atomes de carbone du cycle. L'atome de carbone le plus ramifié est stabilisé par l'effet inductif donneur du groupement *méthyle*. La charge sur ce dernier est donc la plus stabilisée et cet atome sera attaqué en priorité.

Si la présence de l'isomère **E** après l'estérification des mélanges d'alcools **15** et **16** par l'acide acrylique n'a pu être mise en évidence, il est toutefois probable que ce dernier se forme tout comme lors de l'estérification du mélange **17**. La quantité de ce dernier dans le mélange final d'esters est infime (en théorie 2%) et peut donc ne pas être identifié sur les différents spectres RMN ^1H ou ^{13}C de ces derniers. De même lors des analyses chromatographiques (CG), les temps de rétention des deux isomères **48b** et **48c** sont identiques, on ne pourra donc pas différencier les deux isomères **D** et **E** par cette technique.

Cependant, la formation du composé **D** lors de l'estérification par l'acide acrylique confirme bien la formation d'un ion thiiranium en tant qu'intermédiaire réactionnel pour chacun des trois mélanges d'alcools.

De plus, l'étude des chromatogrammes (CG) et des spectrogrammes de masse (SM) des mélanges d'isomères acrylates (**46**, **47** et **48**) permet de montrer la présence systématique d'un sous-produit issu de l'addition nucléophile de l'alcool 2-perfluoroalkyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther sur le cycle de l'ion thiiranium (fig. II-47). Cependant, ce composé est présent en très faible quantité, ce qui confirme la nette prédominance de l'attaque du cycle thiirane par l'acide acrylique aux dépens des autres agents nucléophiles présents dans le milieu.

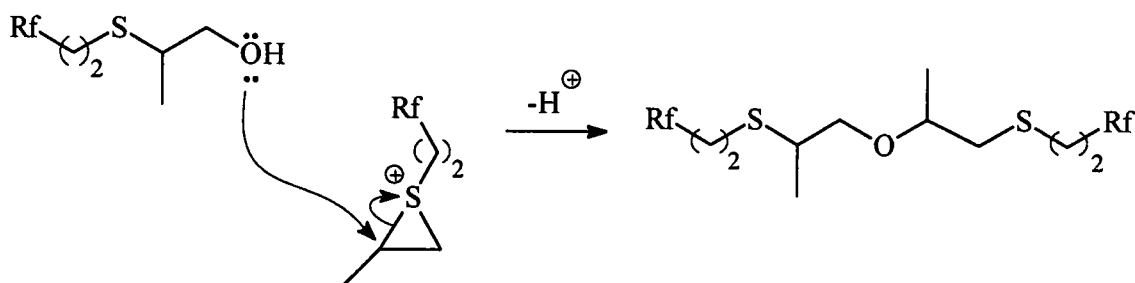


Figure II-47 : Formation du 2-méthyl-5-perfluoroalkyl-3-thia-pentyl 2-(6-perfluoroalkyl-4-thia-hexyl) éther lors de l'estérification des mélanges **15**, **16** et **17** par l'acide acrylique.

L'estérification des deux isomères ramifiés **60** et **17b** par le chlorure d'acryloyle avec catalyse basique permet de d'obtenir séparément les esters **48b** et **48c** respectivement. Cette dernière synthèse permet de confirmer la formation d'un ion thiiranium lors de l'estérification en milieu acide d'alcools hydroxylés β -sulfurés.

B3) Synthèse des acrylates de 14-perfluorooctyl-x-thia-tétradécyle ($x = 3$ et 4).

Les composés visés sont les suivants (fig. II-48) :

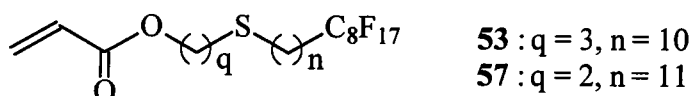


Figure II-48 : *Acrylates de 14-perfluorooctyl-x-thia-tétradécyle : 53 et 57.*

La préparation de ces deux monomères se décompose en trois étapes principales, les réactifs perfluorés de base étant deux alcools perfluorooctylés (**11** et **12**) précédemment synthétisés (cf. Chap. II §.A1.2) :

- bromation du ω -perfluorooctyl-alcool,
- synthèse du 14-perfluorooctyl-x-thia-tétradécanol,
- estérification de l'alcool.

Afin de comparer les propriétés des différents polyacrylates perfluorés, il nous fallait synthétiser des monomères acryliques présentant un espaceur (chaîne séparant le segment perfluoré de l'entité acrylique) comportant un nombre constant d'unité méthylénique et une atome de soufre (fonction thioéther) en position variable le long de ce dernier.

Le monomère **52** (acrylate de 14-(perfluorooctyl)-12-thia-tétradécyle ($n = 2$ et $q = 11$)) préparé précédemment (cf. Chap. II §.B2) comporte un espaceur à 14 unités méthyléniques et un atome de soufre en position β par rapport au groupement *perfluorooctyle*.

Les deux acrylates dont la synthèse est décrite ci-dessous comportent également un espaceur à 14 unités méthyléniques ($q + n = 14$) et un atome de soufre en position β et γ de la fonction acrylique.

B3-1) Bromation des alcools perfluorooctylés.

Il existe dans la littérature quelques références portant sur la chloration d'un alcool perfluoroalkylé. Ainsi C.K. Ober [184] décrit la bromation d'un alcool perfluoroalkylé par le mélange tétrabromure de méthyle / triphénylphosphite à 0°C. F.G. Tournilhac [185] a réalisé la bromation du 11-perfluorooctyl-undécanol par l'acide bromhydrique en présence d'acide sulfurique à 130-140°C.

Pour notre part, le réactif utilisé est le tribromure de phosphore (PBr₃). La réaction est effectuée selon un mode opératoire développé au sein du laboratoire [186] (fig. II-49).

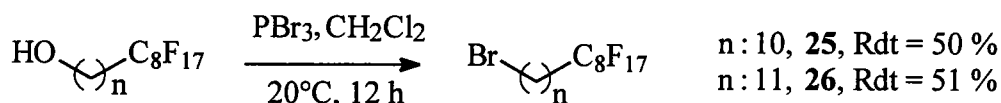


Figure II-49 : *Bromation de ω-perfluorooctyl-alcool par PBr₃.*

B3-2) Synthèse des ω-perfluorooctyl-alkyl ω'-hydroxy-alkyl thioéthers.

Les deux alcools ω-perfluorooctyl-alkyl ω'-hydroxy-alkyl thioéthers ont été préparés. L'atome de brome des deux composés halogénés **25** et **26** peuvent être substitués en milieu basique par un ω-hydroxy-alkyl-mercaptate comme nous avons pu le voir précédemment (cf. Chap. II §.B1.1). Cependant, peu de réactifs mercapto-alcools sont facilement accessibles ; nous avons donc choisi de synthétiser différemment les alcools **28** et **29**.

B3-2.1) Synthèse du 10-perfluorooctyl-décyl 3-hydroxy-propyl thioéther.

Dans un premier temps, la substitution nucléophile de l'atome de brome du 1-bromo-10-perfluorooctyle-décane par l'acide 3-mercapto-propanoïque en milieu basique est effectuée en présence d'un excès de soude afin de compenser l'acidité de la fonction acide carboxylique. Le mode opératoire suivi est semblable à celui utilisé lors de la synthèse de l'alcool **17b** (cf. Chap. II §.B1.2). L'acide final **27** est alors obtenu avec un rendement convenable de 70 % (fig. II-50).

Enfin, l'acide 14-perfluorooctyl-4-thia-tétradécanoïque précédent est réduit par l'aluminohydruure de lithium afin d'obtenir l'alcool souhaité avec un rendement de 62 % (fig. II-50).

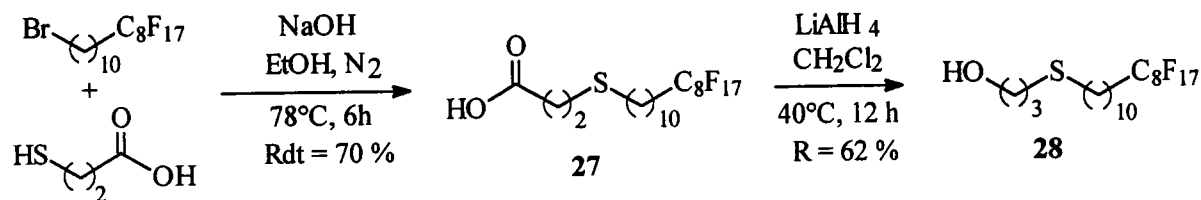


Figure II-50 : Synthèse du 10-perfluorooctyl-décyl 3-hydroxy-propyl thioéther : **28**.

B3-2.2) Synthèse du 11-perfluorooctyl-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther.

L'alcool 11-perfluorooctyl-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther est directement obtenu par la réaction réalisée en milieu basique entre le 1-bromo-11-perfluorooctyl-undécane et le 2-mercapto-éthanol (83 %) (fig. II-51).

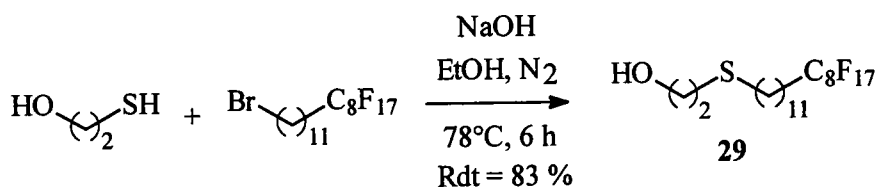


Figure II-51 : Synthèse du 11-perfluorooctyl-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther : **29**.

B3-3) Estérification des perfluorooctyl-alkyl ω-hydroxy-alkyl thioéthers.

Dans un dernier temps, les deux alcools **28** et **29** sont estérifiés afin d'obtenir les monomères acryliques correspondants, respectivement **53** et **57**. Cependant l'alcool 11-perfluorooctyl-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther présente une fonction thioéther en position β du groupement *hydroxyle* ; celui-ci est donc estérifié par le chlorure d'acryloyle selon la *méthode 1* présentée précédemment (cf. Chap. II §.B2). La réaction étant menée en milieu basique, l'ion thiiranium intermédiaire ne se forme pas et l'estérification se déroule selon le processus normal. Dans le cas du 10-perfluorooctyl-décyl 3-hydroxy-propyl thioéther, trois unités méthyléniques séparent l'atome de soufre du groupement *hydroxyle* ; l'estérification est donc réalisée selon la *méthode 1* en présence d'acide acrylique et catalyse acide.

Le schéma général de synthèse des acrylates de 14-perfluorooctyl-*x*-thia-tétradécyle (*x* = 3 et 4) est présenté sur la figure II-52.

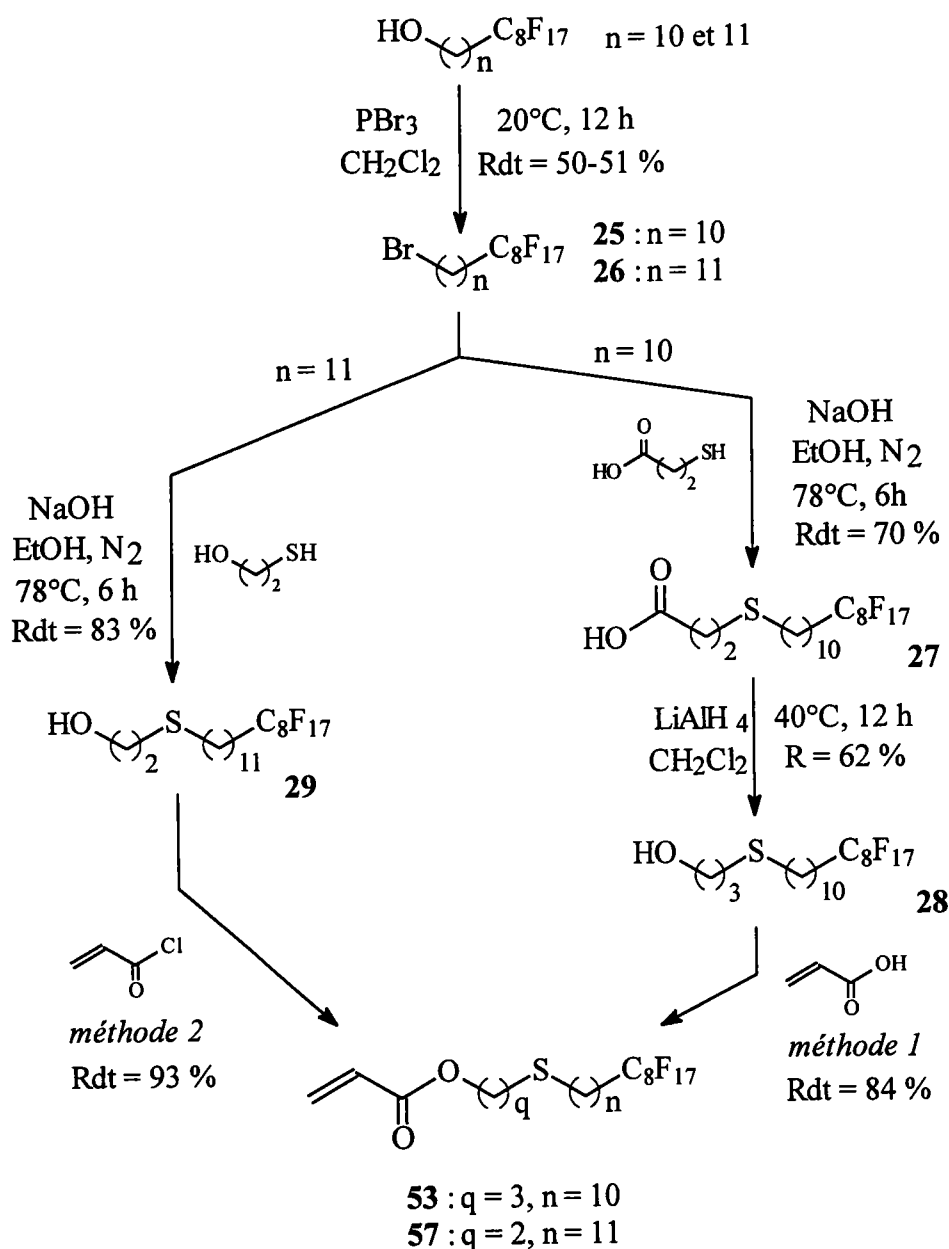


Figure II-52 : Schéma général de synthèse des acrylates de 14-perfluorooctyl-*x*-thia-tétradécyle (*x* = 3 et 4) : 53 et 57.

C) Oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle.

Afin d'obtenir des composés acryliques perfluorés pourvus de groupements fonctionnels possédant une polarité plus importante que dans le cas des précédents

monomères, la synthèse d'une série d'acrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfinyl)-alkyle et d'acrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle a été réalisée (fig. II-53).

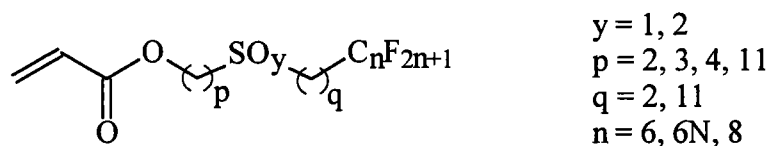


Figure II-53 : Acrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfinyl)-alkyle ($y = 1$) et acrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle ($y = 2$).

Dans un premier temps, nous avons envisagé la synthèse de ces composés en deux étapes : oxydation de l'atome de soufre des différents alcools synthétisés précédemment (obtention de la fonction sulfoxyde ou sulfone) puis estérification de ces alcools par l'acide acrylique (obtention du monomère acrylique). Dans cette optique, l'oxydation de l'alcool **17a** par l'acide 4-chloro-peroxybenzoïque (mCPBA) [187] a été effectuée dans les conditions permettant d'obtenir une sulfone (fig. II-54).

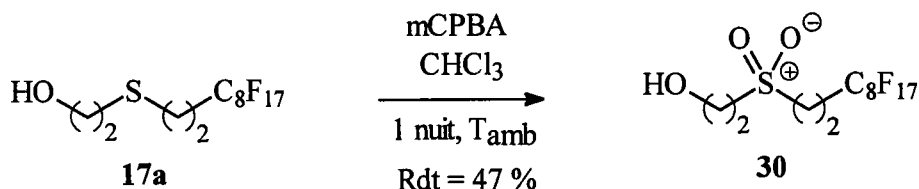


Figure II-54 : Oxydation du 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther : **30**.

Cependant, le produit final reste difficile à obtenir du fait de la formation d'une émulsion très stable lors du traitement. De plus, le produit n'est soluble que dans l'acétone et reste donc insoluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane ou le toluène. Ainsi, cet alcool ne peut, par la suite, être estérifié selon l'une ou autre des méthodes décrites précédemment (cf. Chap. II §. A3) du fait de sa non miscibilité dans les solvants de réaction.

Une seconde voie de synthèse reposant sur l'oxydation de divers acrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle a été développée. Le monomère comportant la fonction sulfoxyde ou sulfone est ainsi obtenu directement et ne nécessite pas de transformation supplémentaire avant polymérisation. L'oxydant doit alors être choisi de telle sorte que la réaction soit suffisamment sélective afin d'obtenir, à partir de l'atome de soufre, un groupement *sulfinyle* ou *sulfonyle* d'une part, et sans que la double liaison acrylique ne soit oxydée d'autre part. Au

sein du laboratoire, M. Cerf [188] a déjà réalisé ce type de réaction sur des monomères acryliques sulfurés non perfluorés : nous avons appliqué sa méthode à nos produits.

C1) Oxydation d'un thioéther en sulfoxyde.

Dans la littérature, il existe une large gamme de réactifs permettant d'obtenir un sulfoxyde de façon sélective à partir d'un thioéther [190]. Notons que ces réactifs peuvent être classés en deux catégories : les sélectifs (obtention spécifique de sulfoxyde ou sulfone) [191-193] et ceux pour lesquels la sélectivité est acquise par l'ajustement exact des proportions en chacun des réactifs [194,197].

Lors de notre travail, nous nous sommes intéressés à deux réactifs : le nitrate d'ammonium cérique [198,199] et le periodate de sodium [200]. Dans ce dernier cas, il s'agit d'une oxydation nucléophile tout à fait compatible avec la nature nucléophile de l'atome de soufre du thioéther [165].

Récemment, M. H. Ali [198] a décrit l'oxydation d'une large gamme de composés sulfurés par le nitrate d'ammonium cérique (IV) (CAN) avec de très bons rendements (80 à 100 %) et une très bonne sélectivité. Les conditions opératoires très douces (CH_2Cl_2 , T_{amb} , 15' à 2 h) devaient nous permettre d'oxyder des acrylates de perfluoroalkyl-x-thia-alkyle sans altérer la double liaison acrylique (oxydation, polymérisation,...). Cependant, l'oxydation du thioéther **48a** dans ces conditions n'a pas permis d'obtenir le sulfoxyde souhaité. En effet, si la réaction d'oxydation a lieu : elle est caractérisée par la disparition de la coloration orange du CAN. Or celle-ci n'est pas observée dans le cas de l'oxydation du composé **48a** malgré un temps de réaction de 24 heures. L'inefficacité du CAN pour l'oxydation de thioéthers perfluorés peut s'expliquer par sa non miscibilité dans le solvant de réaction. Initialement, ce dernier est mélangé à du gel de silice lors de la réaction ce mélange est mis en suspension dans le dichlorométhane et la réaction se fait à la surface des particules de silice. Le composé perfluoré possède un caractère hydrophobe très importante qui doit certainement l'éloigner de la silice hydratée et donc du réactif d'oxydation.

En ce qui concerne le periodate de sodium (NaIO_4), l'oxydation des composés **48a** et **52** effectuée en milieu homogène a été réalisée avec succès. Le méthanol permet la solubilisation simultanément du thioéther perfluoré et du periodate de sodium (dilué dans un minimum d'eau). Ce réactif permet donc une méthode de synthèse d'acrylates de ω -(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-alkyle très intéressante dans la mesure où si elle est conduite à

une température strictement inférieure à 0°C durant 12 heures, la totalité du thioéther est consommée et seul le sulfoxyde est obtenu (fig. II-55).

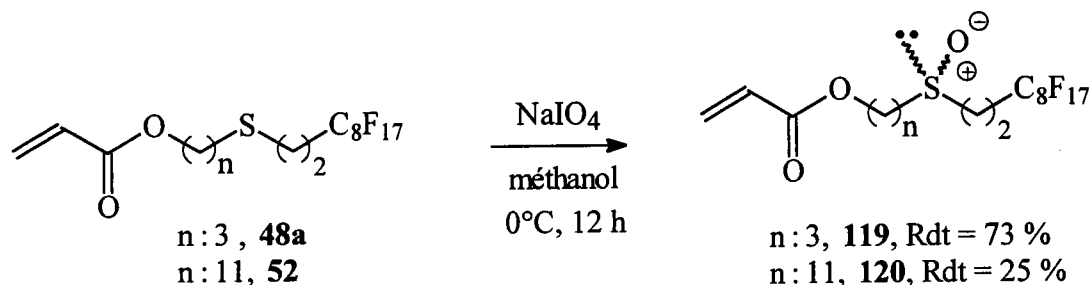


Figure II-55 : *Oxydation d'acrylate de ω -perfluorooctyl-x-thia-alkyle par le periodate de sodium.*

C2) Oxydation d'un thioéther en sulfone.

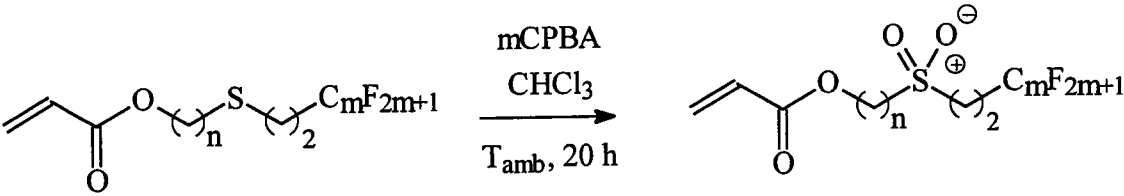
L'obtention d'une sulfone à partir du thioéther correspondant présente moins d'inconvénients que l'opération consistant à obtenir le sulfoxyde. En effet, comme nous avons pu le voir ci-dessus (cf. Chap. II §. C1), la sélectivité de la réaction conduisant à l'un ou l'autre produit d'oxydation, dépend dans de nombreux cas (H_2O_2 , mCPBA, ...) de la proportion en chacun des réactifs. Dans le cas de la préparation d'une sulfone, l'utilisation d'un excès d'oxydant permet bien souvent d'obtenir le composé souhaité sans traces de sulfoxyde. Cependant, dans le cas précis des acrylates de ω -perfluorooctyl-x-thia-alkyle, le réactif d'oxydation doit être suffisamment sélectif ou utilisé en quantité telle qu'on ne puisse pas avoir une réaction avec la double liaison acrylique.

Le premier réactif d'oxydation testé est l'Oxone[®], sel de peroxymonosulfate de potassium (2KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4). Celui-ci a précédemment été utilisé avec de très bons résultats lors d'oxydations de divers thioéthers (non perfluorés) en leurs homologues sulfonés [192]. Cependant, le produit d'oxydation du composé **48a** par l'Oxone[®] est un mélange de sulfoxyde (70 %) et de sulfone (30 %) et ce malgré un temps de réaction bien plus important que celui habituellement décrit dans la littérature (24 h au lieu de 1 à 4 h). Comme précédemment dans le cas de la réaction entre un thioéther perfluoré et le CAN, la réaction se déroule en présence d'alumine afin de permettre la réaction entre un réactif soluble dans l'eau (Oxone[®]) et un thioéther insoluble dans l'eau. La relative inefficacité de l'Oxone[®] peut sans doute être expliquée, comme dans le cas de l'oxydation par le CAN, par le caractère

hydrophobe important du composé perfluoré. On notera toutefois que l'utilisation de tétra-n-butylammonium Oxone® (sel de peroxymonosulfate de tétra-n-butylammonium) bien que permettant de travailler en milieu anhydre et homogène [201], conduit à des résultats tout à fait comparables quant aux proportions en chacun des produits obtenus (sulfoxyde : 70% et sulfone : 30 %).

L'acide 4-chloro-péroxybenzoïque (mCPBA) est un agent d'oxydation très efficace. Son utilisation en proportion 2 : 1 par rapport au sulfure permet d'atteindre aisément la sulfone correspondante [202].

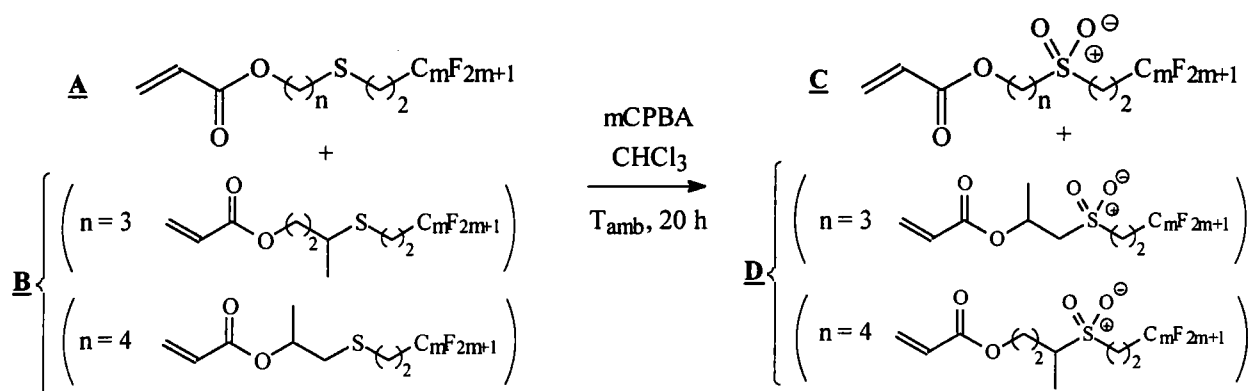
Appliqué à nos composés perfluorés, ce réactif nous a permis d'oxyder une large gamme d'acrylates de ω-perfluorooctyl-x-thia-alkyle et ceci sans altérer la double liaison acrylique (fig. II-56).



n / m	thioéther initial	sulfone	Rdt %
3 / 6	46a	121a	66
3 / 8	48a	123a	54
11 / 6	51	125	87
11 / 8	52	126	73

Figure II-56 : Oxydation d'acrylate de ω-perfluoroalkyl-x-thia-alkyle par l'acide 4-chloro-péroxybenzoïque.

Dans le cas des composés sulfurés composés d'un mélange d'isomères (**46**, **47**, **48**, **50**), le produit d'oxydation se présente sous la forme du mélange des homologues sulfonés des différents isomères (respectivement : **121**, **122**, **123**, **124**) en proportions équivalentes à celles des isomères thioéthers avant oxydation (fig. II-57).



n / m	thioéther initial			sulfone			
	n° composé	<u>A</u>	<u>B</u>	n° composé	Rdt %	<u>C</u>	<u>D</u>
3 / 6	46	90%	10%	121	87	90%	10%
3 / 6N	47	90%	10%	122	46	90%	10%
3 / 8	48	90%	10%	123	49	90%	10%
4 / 8	50	95%	5%	124	62	95%	5 %

Tableau II-12 et figure II-57 : Oxydation d'acrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyl (mélange d'isomères) par le mCPBA.

Cependant, l'oxydation du composé **56** conduit à un mélange composé de 75 % du produit visé (sulfone **127**) et 25 % de 2-perfluorooctyl-éthyl vinyl sulfone. La formation de ce dernier pourrait s'expliquer par une réaction d'élimination d'acide acrylique à partir de l'acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle **127** (fig. II-58).

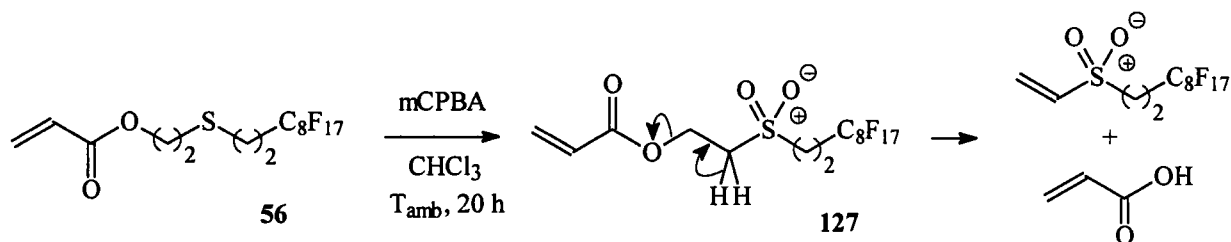


Figure II-58 : Formation du 2-perfluorooctyl-éthyl vinyl sulfone.

Afin de vérifier cette hypothèse, la sulfone **127**, dont la synthèse sera décrite ultérieurement (oxydation par l'eau oxygénée de **56**, fig. II-61), est placée en solution dans l'éthanol à 50°C durant une nuit et conduit à la formation de 10 % de produit d'élimination. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence le fait que le 2-perfluorooctyl-éthyl vinyl sulfone se forme à partir de l'acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle et non à partir du thioéther initial. De même, lors de la synthèse du composé **127** en présence d'eau oxygénée, la vinyl sulfone n'est pas obtenue et sa formation n'est observée que lorsque la sulfone **127** se

trouve en présence d'éthanol. Nous pensons ainsi que l'éthanol peut catalyser la réaction d'élimination par réaction acido-basique avec l'hydrogène en α du groupement *sulfonyle* qui induit par la suite l'élimination de l'acide acrylique et la formation de la vinyl sulfone, stabilisée par résonance. Nous pouvons aussi émettre l'hypothèse que l'éthanol assiste le départ du proton et favorise ainsi l'élimination (fig. II-59).

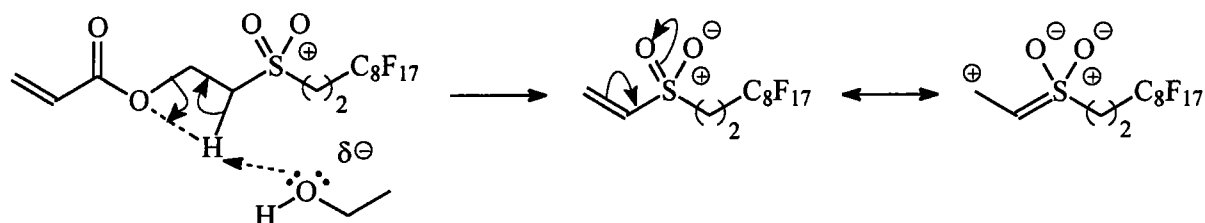


Figure II-59 : Influence de l'éthanol lors de la formation du 2-perfluorooctyl-éthyl vinyl sulfone.

Ainsi, lors de l'oxydation de l'acrylate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle **56** par le mCPBA, afin d'obtenir l'acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle **127**, nous avons émis deux hypothèses quant au rôle de l'acide 4-chloro-benzoïque lors de la formation de la vinyl sulfone comme sous-produit. Celui-ci peut initier la réaction d'élimination de l'acide acrylique en assistant le départ du proton ; comme dans le cas de l'éthanol (fig. II-59), l'atome d'oxygène du carbonyle (δ^-) peut fragiliser la liaison carbone-hydrogène. D'autre part, nous pouvons imaginer une réaction acido-basique initiale entre l'hydrogène en α du groupement *sulfonyle* du composé **127** et le mCPBA (fig. II-60).

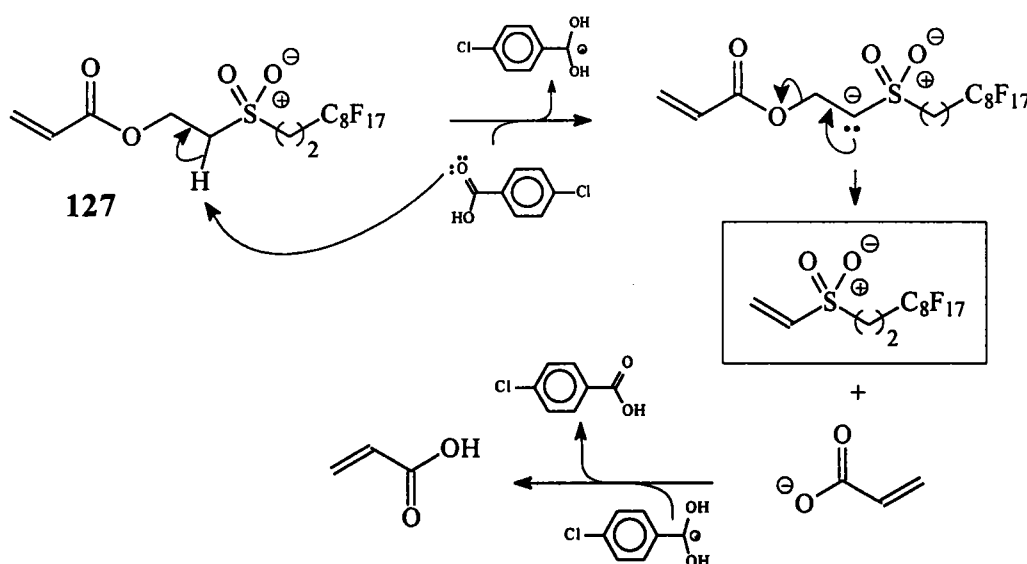


Figure II-60 : Influence du mCPBA lors de la formation du 2-perfluorooctyl-éthyl vinyl sulfone.

Le peroxyde d'hydrogène est un agent d'oxydation fréquemment utilisé dans le cas de la synthèse de sulfoxyde ou de sulfone à partir de thioéther et son utilisation dans le cas de composé perfluoré a déjà été décrite par N. Nemoto [18]. La synthèse de l'acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle **127** peut ainsi être réalisée par oxydation du thioéther **56** par l'eau oxygénée. Cette réaction pourrait être catalysée par voie basique [203]) ou en présence d'un acide carboxylique [204]; cependant la présence de la fonction ester (acrylique) n'autorise pas cette catalyse puisqu'il y a risque d'hydrolyse acide ou de saponification. D'ailleurs cette dernière a été mise en évidence en réalisant la manipulation (thioéther **56**, K_2CO_3 , H_2O_2 , $50^\circ C$, 24 h). La réaction d'oxydation est donc réalisée en milieu neutre en présence du thioéther sous forme liquide et d'un large excès d'eau oxygénée. L'intermédiaire sulfoxydé (solide insoluble) forme une suspension homogène dans l'eau oxygénée, ce qui assure un meilleur contact entre les réactifs et permet une oxydation complète. Néanmoins, la présence de l'alcool 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl sulfone, produit par hydrolyse de l'ester acrylique, a été notée. La quantité de ce sous produit dans le composé final peut être diminué (10 %) en réalisant cette réaction à $50^\circ C$ durant 24 heures, la sulfone **127** est alors obtenu avec un rendement correct de 61 % (fig. II-61).

Ce mode opératoire a aussi permis la synthèse du composé **128** à partir du thioéther **57** présentant une structure acrylique β -sulfuré risquant de conduire au composé d'élimination de type vinyl sulfone.

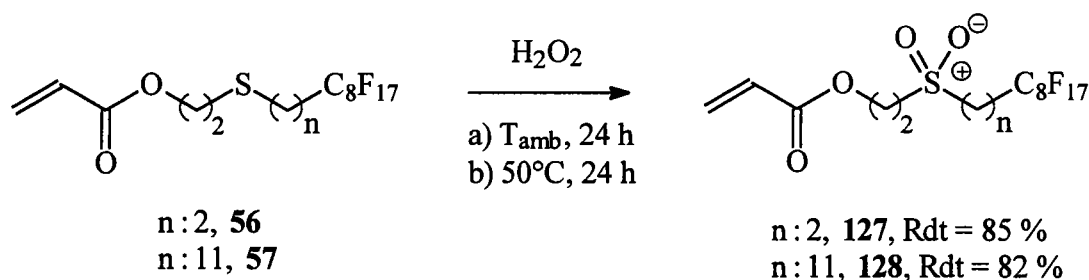


Figure II-61 : Oxydation d'acrylates de ω -perfluorooctyl- x -thia-alkyle par l'eau oxygénée.

Nous mentionnerons pour terminer une propriété intéressante des différents acrylates de ω -(2-perfluoroalkyléthyl-sulfonyl)-alkyle en « solution » concentrée dans le chloroforme ou le dichlorométhane. Cette « solution » se présente sous forme de gel transparent qui se liquéfie rapidement après un apport d'énergie sous forme de chaleur ou d'agitation mécanique. Cette propriété, déjà mise en évidence par C. Tschierske [205], est caractéristique de composés qui en solution s'organisent dans une structure cristaux liquides en formant un gel thixotrope. Le

fait que les monomères acryliques perfluorés sulfonés possèdent de telles propriétés laisse présager des propriétés structurales très intéressantes dans le cas des polymères correspondants.

D) Acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle.

La synthèse de composés perfluorés comportant une fonction sulfonate a été décrite par Q.Y. Chen [206] par réaction entre un alcool et le fluorure de 1,1,1-trifluorométhyl-sulfonyle (fig. II-62).

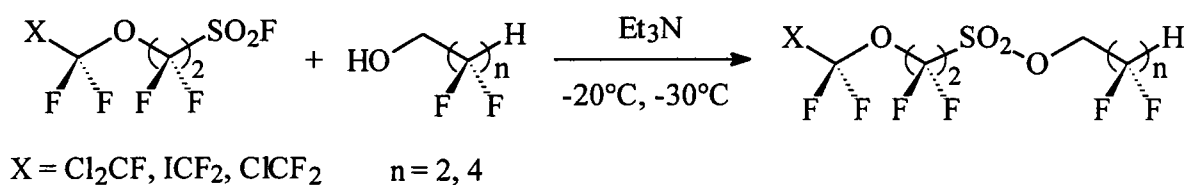


Figure II-62 : Synthèse de sulfonates perfluorés selon Q.Y. Chen [206].

La réaction est conduite en présence d'une base (triéthylamine) afin de piéger l'acide fluorhydrique formé. Cependant, l'auteur insiste sur la nécessité de ne pas utiliser un trop large excès d'amine qui favoriserait la formation de sel d'ammonium quaternaire au détriment du sulfonate recherché. De même, la température de la réaction doit rester très basse.

Ainsi, nous avons établi une méthode de synthèse de l'acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle sur la base d'une réaction similaire entre l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle (HEA) et un halogénure de 2-perfluorooctyléthyl-sulfonyle. Disposant du chlorure de 2-perfluorooctyl-éthyl-sulfonyle et non du fluorure, nous avons adapté un mode opératoire communément utilisé lors de synthèse de sulfonate à partir de chlorure d'alkyl-sulfonyle et d'un alcool [207].

La réaction a donc été réalisée à 0°C, en présence de pyridine et en solution dans le tétrahydrofurane afin de dissoudre le réactif perfluoré dans le milieu réactionnel (fig. II-63). Le monomère **67** est alors obtenu pur, après recristallisation dans un mélange eau/THF, avec un rendement de 54 %.

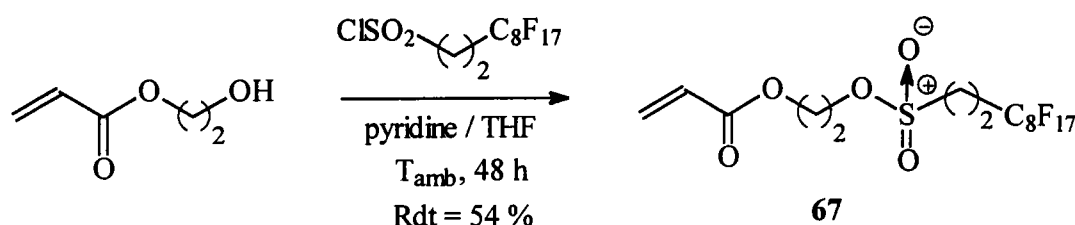


Figure II-63 : Synthèse de l'acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle: 67.

E) Acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle.

La synthèse de ce type de monomère en série méthacrylique a déjà été décrite dans la littérature. En effet, pour améliorer les propriétés adhésives sur les surfaces métalliques des polymères perfluorés, l'introduction au sein des chaînes latérales d'un groupement *hydroxyle* a été réalisée [208,209].

La voie que nous avons choisie d'adapter aux monomères acryliques est décrite par C. Guéry [210] et concerne la synthèse du méthacrylate de 2-hydroxy-3-perfluoroalkyl-propyle en deux étapes (fig. II-64).

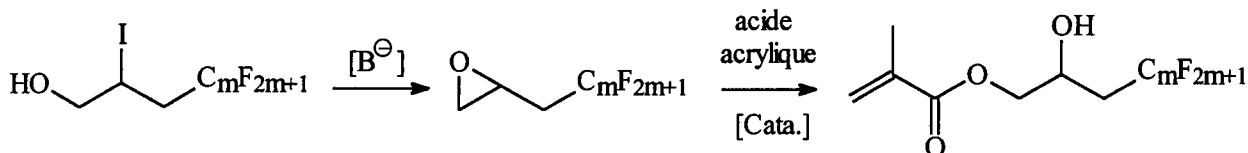


Figure II-64 : Synthèse des méthacrylates de 2-hydroxy-3-perfluoroalkyl-propyle ($m = 6, 8$) [210].

E1) Synthèse du 1,2-époxy-3-perfluoroalkyl-propane.

L'oxirane est généralement obtenu par substitution nucléophile intramoléculaire de l'atome d'iode du 2-iodo-3-perfluoroalkyl-propanol par l'alcool en milieu basique [211-213]. Notons aussi l'utilisation par V. Cirkva [214] de l'acétate de 2-iodo-3-perfluoroalkyl-propyle en présence de potasse. L'espèce nucléophile (alcoolate) est générée in-situ par saponification de l'ester, la formation de l'oxirane final est ainsi favorisée.

Pour notre part, nous avons réalisé la synthèse du 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane (**61**) sur la base des travaux de L.D. Moore [213]. Le mode opératoire utilisé est alors le

suivant : en milieu hétérogène, l'alcool iodé est mis en suspension dans une solution aqueuse de soude sous vive agitation. L'oxirane est obtenu avec un rendement de 84 % (fig. II-65) ; cependant la présence du 3-perfluorooctyl-prop-3-ène (10 %) a été mise en évidence.

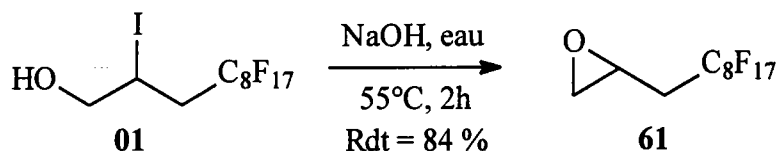


Figure II-65 : Synthèse du 1,2-époxy-3-perfluoroalkyl-propane en milieu hétérogène (solide/liquide) : **61**.

En milieu basique, l'ion hydroxyde peut réagir sur deux sites d'attaque et conduire aux deux réactions concurrentes suivantes : substitution nucléophile intramoléculaire (S_Ni) ou une élimination (E₂) (fig. II-66).

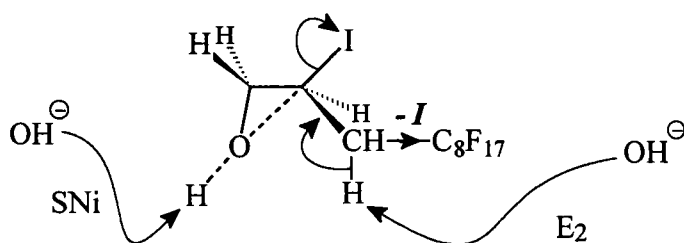


Figure II-66 : Réaction du 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane en présence d'une base.

L'effet inductif attracteur important du groupement *perfluorooctyle* contribue à fragiliser la liaison C-H en α de ce dernier, ce qui induit la relative acidité de cet atome d'hydrogène [215]. De plus, l'atome d'iode étant un bon groupement partant, la réaction d'élimination de l'iodure d'hydrogène devient non négligeable ; on obtient ainsi par le mode opératoire précédent 10 % de produit d'élimination.

Dans un second temps, nous avons réalisé la synthèse avec catalyse par transfert de phase : l'alcool iodé étant en solution dans le chloroforme et en présence de bromure de tétra-*n*-butylammonium comme agent de transfert. Avec ces conditions opératoires plus douces, le composé **61** est obtenu avec un rendement de 89 % et avec sensiblement moins de produit d'élimination (5 %) (fig. II-67).

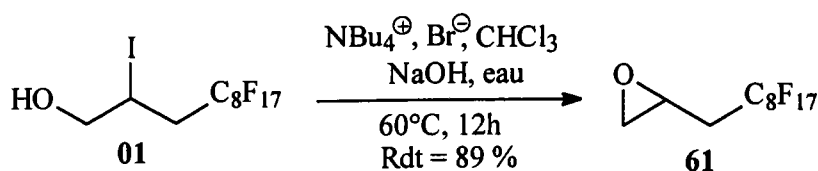


Figure II-67 : Synthèse du 1,2-époxy-3-perfluoroalkyl-propane avec catalyse par transfert de phase.

La distillation du produit final ne permet pas la séparation des deux isomères. Cependant, la faible proportion en produit d'élimination lors de la réaction permet d'obtenir l'oxirane de manière relativement sélective. En effet, dans ces conditions opératoires de catalyse par transfert de phase, l'espèce réactive est l'alcoolate de tétra-*n*-butylammonium. La nucléophilie accrue de l'atome d'oxygène favorise ainsi la substitution interne au profit de la réaction d'élimination. A l'inverse, en milieu aqueux, la formation d'alcoolate (dissociation de l'alcool, $\text{pK}_a \approx 16-19$) est limitée par le pK_a de l'eau. L'atome d'oxygène du groupement *hydroxyle* présente une nucléophilie moins élevée que celle de l'alcoolate ; la réaction de substitution étant en compétition avec la réaction d'élimination, la proportion en produit d'élimination augmente aux dépens du produit de substitution.

E2) Ouverture d'un cycle oxirane perfluoré par l'acide acrylique.

La dernière étape de la synthèse de l'acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle **62** correspond à l'ouverture du cycle oxirane du 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane **61** par l'acide acrylique (fig. II-68).

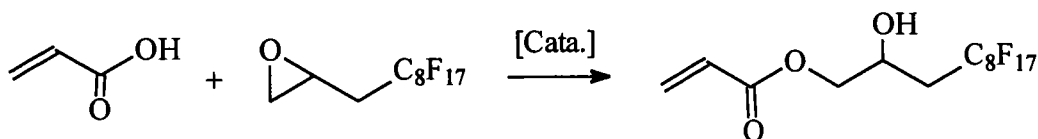


Figure II-68 : Réaction de l'acide acrylique sur le 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane.

C. Guery [216] montre l'importance de catalyser la réaction de l'acide méthacrylique sur un oxirane. En effet, le monomère ainsi obtenu possédant une fonction alcool estérifiable conduit au composé diester méthacrylique représenté sur la figure II-69. La proportion de ce composé secondaire augmente avec la durée de la réaction ; il est donc préconisé d'utiliser un catalyseur.

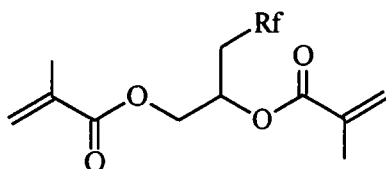


Figure II-69 : *Composé secondaire d'estérification du méthacrylate de 2-hydroxy-3-perfluoroalkyl-propyle par l'acide méthacrylique [216].*

Divers catalyseurs ont été utilisés dans le cas de la synthèse de l'acrylate ou du méthacrylate de 2-hydroxy-3-perfluoroalkyl-propyle par ouverture du cycle oxirane du 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane par l'acide méthacrylique : potasse [216], méthacrylate de potassium [217], amine tertiaire [135], triphénylphosphine [218,219], etc... .

Dans le cadre de la réaction entre un oxirane et un acide carboxylique, N. Uri [220] préconise l'utilisation de l'aquo-hydroxy-bis(1,3-diisopropylsalicylate) de chrome III (CrDips), un complexe métallique (fig. II-70).

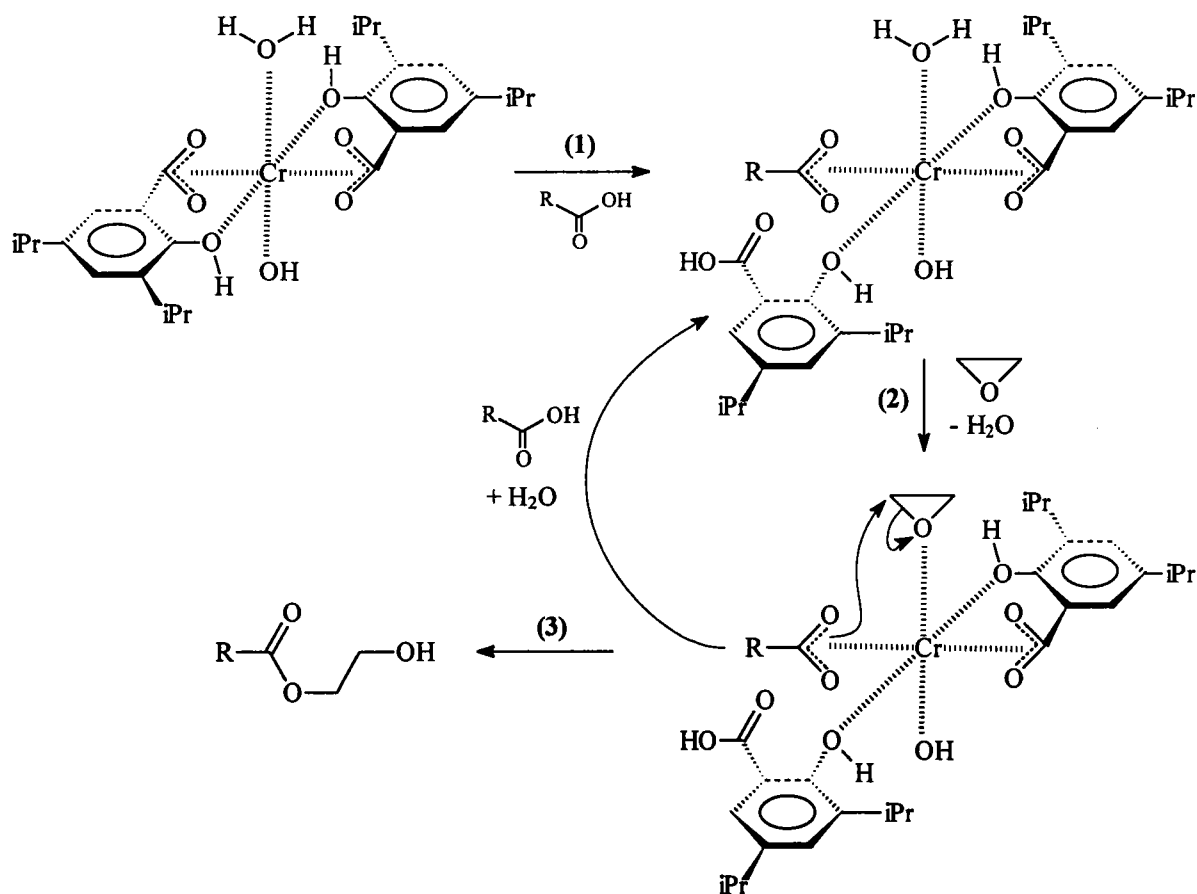


Figure II-70 : *Mécanisme d'addition d'un acide carboxylique sur un époxyde catalysée par l'aqua-hydroxy-bis(1,3-diisopropylsalicylate) de Chrome III [220].*

Les études spectrophotométriques et cinétiques montrent que la première étape (1) correspond à la formation rapide d'un intermédiaire réactionnel : chrome chélaté par l'acide carboxylique, deux molécules de diisopropylsalicylate, une molécule d'eau et un ion hydroxyde. La seconde étape (2) correspond à l'activation du complexe par substitution de la molécule d'eau par une molécule d'oxirane. Enfin, la troisième étape (3) (cinétiquement déterminante) concerne la réaction de l'oxirane avec le complexe activé et la libération d'une molécule d'ester par substitution d'une molécule d'eau et d'acrylate (fig. II-70).

L'action catalytique du CrDips est la conséquence de deux paramètres [220] :

- l'atome de chrome lié à l'oxirane fragilise les liaisons C-O du cycle oxirane du fait de l'effet inductif attracteur qu'il produit sur l'atome d'oxygène (fig. II-72).
- la géométrie du complexe activé permet l'approche idéale de l'acide carboxylique (forme déprotonée) sur l'époxyde. La grande solubilité du complexe dans le toluène permet de plus de travailler en milieu totalement homogène. Enfin, le temps de demi-vie de la réaction ainsi catalysée est de 35 minutes contre 160 heures pour une catalyse pour un complexe non chromé.

En adaptant le mode opératoire aux composés acryliques (ajout d'EMHQ), A. Cahuzac [176] a synthétisé les acrylates de 2-hydroxy-3-perfluorohexyl-propyle et de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle. Ainsi, par cette méthode nous avons obtenu le monomère **62** avec un rendement de 67 % (fig. II-71).

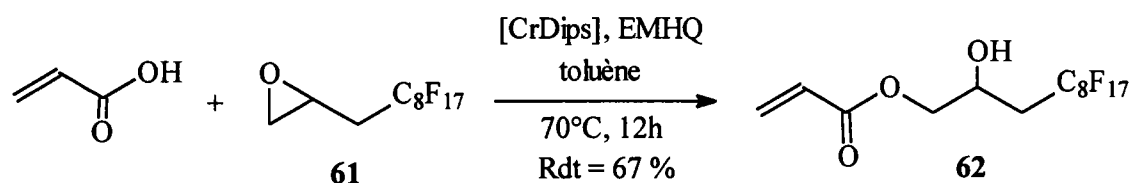


Figure II-71 : Réaction de l'acide acrylique sur le 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane catalysé par l'aqua-hydroxy-bis(1,3-diisopropylsalicylate) de Chrome III.

Toutefois, cette synthèse conduit à un mélange d'isomères (**A** : 84 % et **B** : 16 %) résultant de l'attaque nucléophile de l'acide acrylique sur l'un ou l'autre des atomes de carbone du cycle oxirane dissymétrique (fig. II-72).

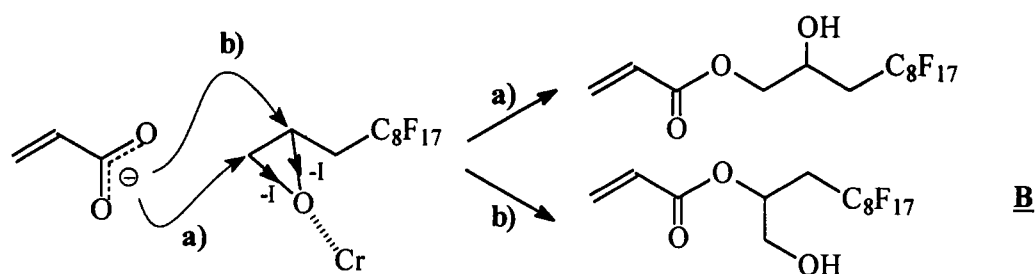


Figure II-72 : Addition de l'acrylate sur les deux sites d'attaque du 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane.

Les proportions d'isomères sont tout à fait compatibles avec les résultats de C. Guery [219] qui établit que ces proportions ne dépendent pas des conditions opératoires mais de l'oxirane perfluoré utilisé, et de A. Cahuzac [176] qui obtient des proportions semblables en chaque isomère (A :85 %, B : 15%).

V. Cirkva [135] a étudié la régiosélectivité de l'ouverture du cycle oxirane de divers 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane par des composés nucléophiles selon que celle-ci soit menée sous catalyse acide ou basique. Ainsi, les époxydes perfluorés réagissent avec les alcools sous catalyse acide de façon régiosélective et seul le composé d'ouverture *normale* (A :voie **a**) est obtenu. L'attaque se fait sur le carbone du cycle le moins substitué. Cependant, ces mêmes époxydes réagissent avec l'acide méthacrylique sous catalyse basique et conduisent à un mélange de 83 % de produit d'ouverture *normale* (A :voie **a**) et 17 % de produit d'ouverture *anormale* (B :voie **b**). L'auteur explique cette différence de comportement par le concept de nucléophile dur ou mou (fig. II-73).

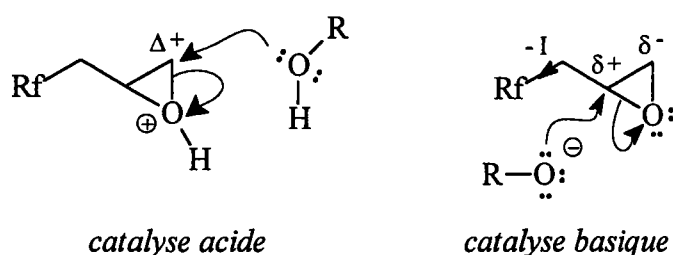


Figure II-73 : Attaque d'un nucléophile sur un site dur ou mou d'un cycle oxirane [135].

Sous catalyse acide (1), l'oxirane est attaqué par un nucléophile mou sur un centre mou (délocalisé). Dans le second cas (2), l'acrylate chargée négativement est un agent nucléophile plus dur que l'atome d'oxygène d'un groupement *hydroxyle* ; il attaque ainsi le cycle oxirane sur un centre dur, le carbone le plus proche du groupement *perfluoroalkyle* très électro-attracteur.

La réaction de l'acide acrylique sur le 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane catalysée par le CrDips correspond à une catalyse basique (2), l'agent nucléophile est l'acrylate et l'attaque prédominante devrait se produire sur le carbone du cycle oxirane le plus proche du segment perfluoré (voie b) et conduire au composé d'ouverture anormale (II). Cependant, ce dernier est obtenu en minorité dans le mélange d'isomère final (16 % d'acrylate de 2-(1-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle). Nous pouvons expliquer l'attaque majoritaire de l'acrylate sur le carbone le moins substitué du cycle oxirane par le fait que celui-ci étant le moins encombré, il sera le plus accessible. De plus, V. Církva [135] émet l'hypothèse d'une interaction répulsive importante entre le groupement perfluoré et la charge négative présente sur l'acrylate qui s'opposerait à l'attaque de ce dernier sur le carbone le plus proche du segment perfluoré.

Enfin, l'observation de C. Guery [219] concernant l'invariance des proportions en isomères selon les conditions opératoires, peut être corroborée par l'hypothèse précédente dans la mesure où toutes les réactions décrites ont été réalisées en milieu basique. Ainsi, seule la structure de l'oxirane peut influencer sur les proportions en chacun des isomères finaux.

F) Acrylate d'acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorooctyléthyl-amido)-éthyle.

Dans ce paragraphe, la synthèse d'un monomère acrylique perfluoré pourvu d'une fonction amide va être décrite. La stratégie de synthèse, adaptée d'un brevet de D.K. Ray-Chaudhuri [221], se décompose en deux étapes (fig. II-74) :

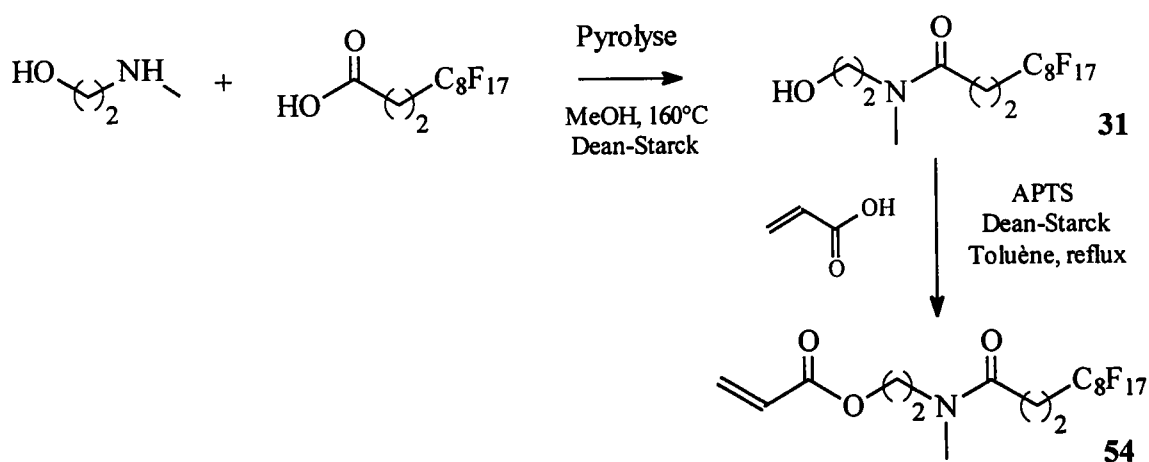


Figure II-74 : Synthèse de l'acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorooctyléthyl-amido)-éthyle [221].

Les réactions ont été judicieusement choisies en fonction des différences de réactivités des fonctions alcool et amine, au demeurant très faibles. Dans le cas d'un composé bifonctionnalisé tel que le N-méthyl-éthan-2-ol-amine, la principale difficulté repose sur le fait que les fonctions alcool et amine réagissent toutes deux sensiblement avec les mêmes réactifs : il est donc difficile de trouver des groupements protecteurs propres à chacune des fonctions. Le chemin réactionnel ci-dessus repose sur deux synthèses pour lesquelles les conditions opératoires permettent une bonne sélectivité des différents réactifs avec l'un puis l'autre des deux groupements fonctionnels.

F1) Synthèse du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.

La première étape correspond à une synthèse classique d'amide à partir d'une amine secondaire et d'un acide carboxylique par pyrolyse. Dans un premier temps, un équilibre acido-basique s'établit [222] (Fig. II-75):

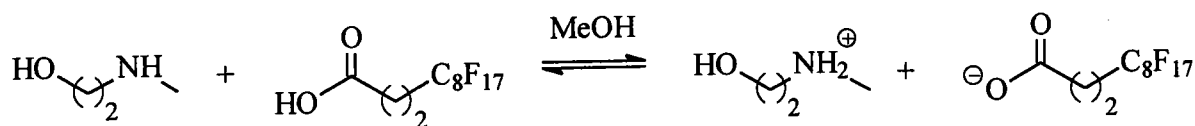


Figure II-75 : *Equilibre acido-basique entre acide 3-perfluorooctyl-propanoïque et N-méthyl-éthan-2-ol-amine.*

La forme déprotonée de l'acide ne permet pas la réaction d'estérification. Dans un second temps la température est portée à 160°C, le méthanol évaporé est récupéré dans l'appareil de type Dean-Starck (fig. II-76). L'amide se forme alors par déshydratation de la paire : carboxylate / ammonium. L'eau formée est également recueillie avec le méthanol.

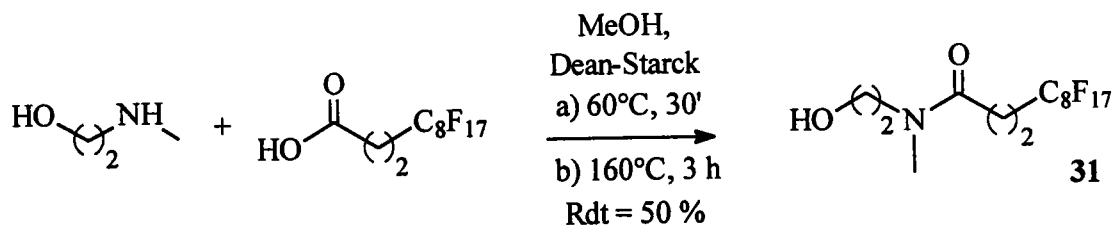


Figure II-76 : *Synthèse du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide : 31.*

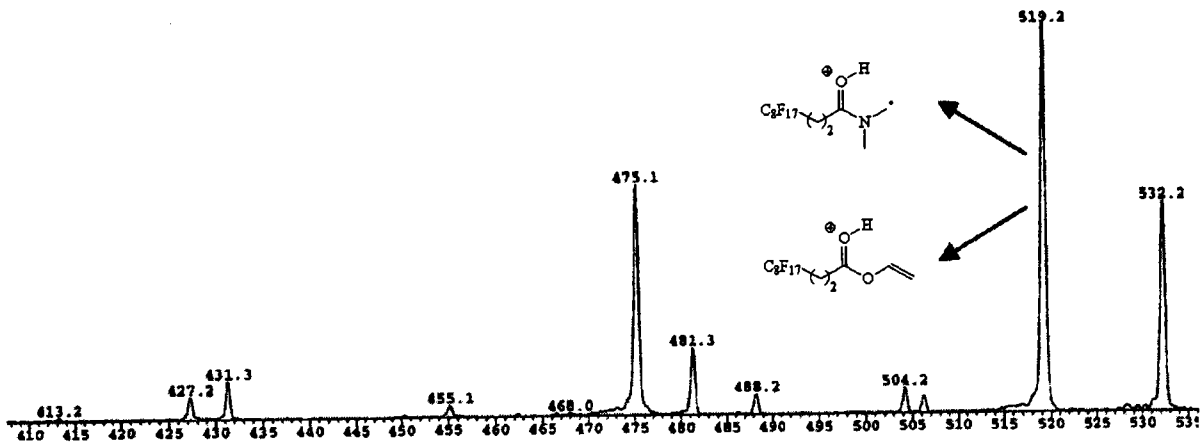


Figure II-79 : *Mesure de la masse des ions fils grâce à l'analyseur à temps de vol (TOF).*

Une mesure en spectrométrie de masse en haute résolution a donc été effectuée et les mesures de masse exacte des ions fragmentés ont été réalisées (FAB(LSIMS) sur appareil de géométrie EBETO, Centre Régional des Mesures Physiques de l'Ouest, Université de Rennes I). Sur l'agrandissement du spectre présenté sur la figure II-80, l'ion de valeur $m/z=518$ correspond à la formule brute $C_{13}H_9ONF_{17}$ (masse mesurée : 518,0409 ; masse théorique : 518,0412) et l'ion de valeur $m/z=519$ correspond à la formule brute $C_{13}H_8O_2F_{17}$ (masse mesurée : 519,0251 ; masse théorique : 519,0251) (fig. II-80). Le premier ion cité a été attribué à la fragmentation de l'amide **31** et le second à la fragmentation de l'ester **C**.

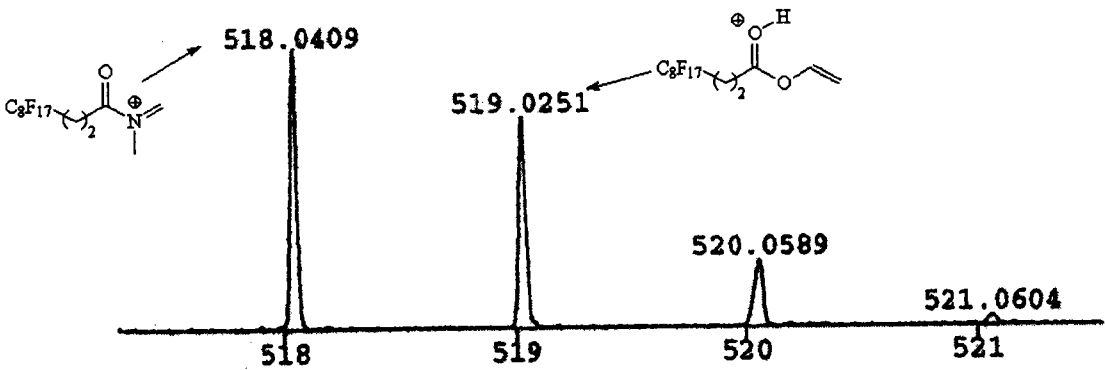


Figure II-80 : *Mesure de la masse exacte sur les ions $m/z=518$ et $m/z=519$.*

La présence du composé **C** a ainsi pu être établie avec certitude. Toutefois, l'étude des spectres RMN 1H permet d'estimer que le composé 3-perfluorooctyl-propanoate de N-méthyl-

2-amino-éthyle **C** est présent à l'état de traces. Ce dernier n'est donc pas considéré lors de la suite de cette synthèse.

Remarque: la similitude de structure des divers composés perfluorés ne permet pas d'envisager des méthodes simples de séparation.

F2) Estérification du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.

La seconde étape menant à l'acrylate correspond à l'estérification du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide par l'acide acrylique. Le monomère **54** est obtenu avec un rendement de 70 % (fig. II-81).

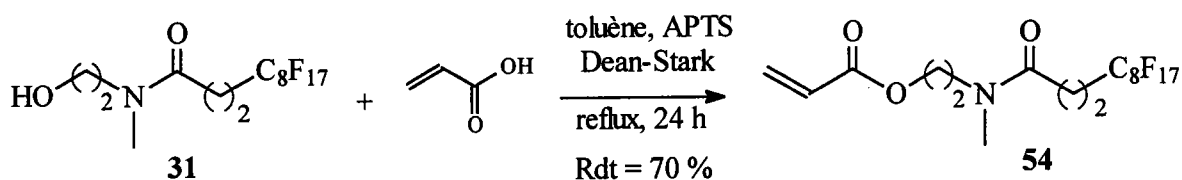


Figure II-81 : Estérification du N,N-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide par l'acide acrylique.

Les différentes impuretés ont pu être mises en évidence par l'étude des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C, puis par CG-SM. Le di-(3-méthyl-6-perfluorooctyl-4-oxo-3-aza-héxyl) éther **A** (sous-produit de la 1^{ère} étape) et le 3-perfluorooctyl-propanoate de 3-méthyl-6-perfluorooctyl-4-oxo-3-aza-héxyle **B** (produit d'estérification de l'alcool **31** par l'acide 3-perfluorooctyl-propanoïque en excès dans la 1^{ère} étape, fig. II-82) sont ainsi observés.

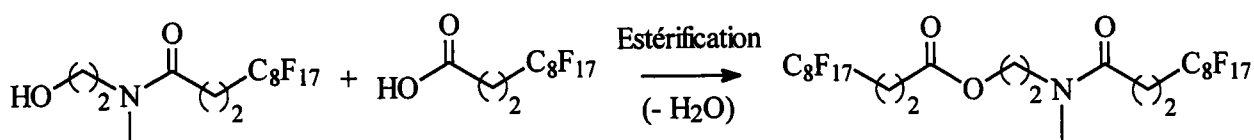


Figure II-82 : Formation du 3-perfluorooctyl-propanoate de 3-méthyl-6-perfluorooctyl-4-oxo-3-aza-héxyle.

La présence des diverses impuretés n'est cependant pas gênante puisqu'elles n'ont pas d'influence sur la pureté du polymère final. En effet, lors de la polymérisation du monomère

54, ces divers composés secondaires, dépourvus de double liaison activée, ne s'intègrent pas dans la chaîne macromoléculaire et sont éliminés par reprecipitations successives du polymère résultant **106** (fig. II-83).

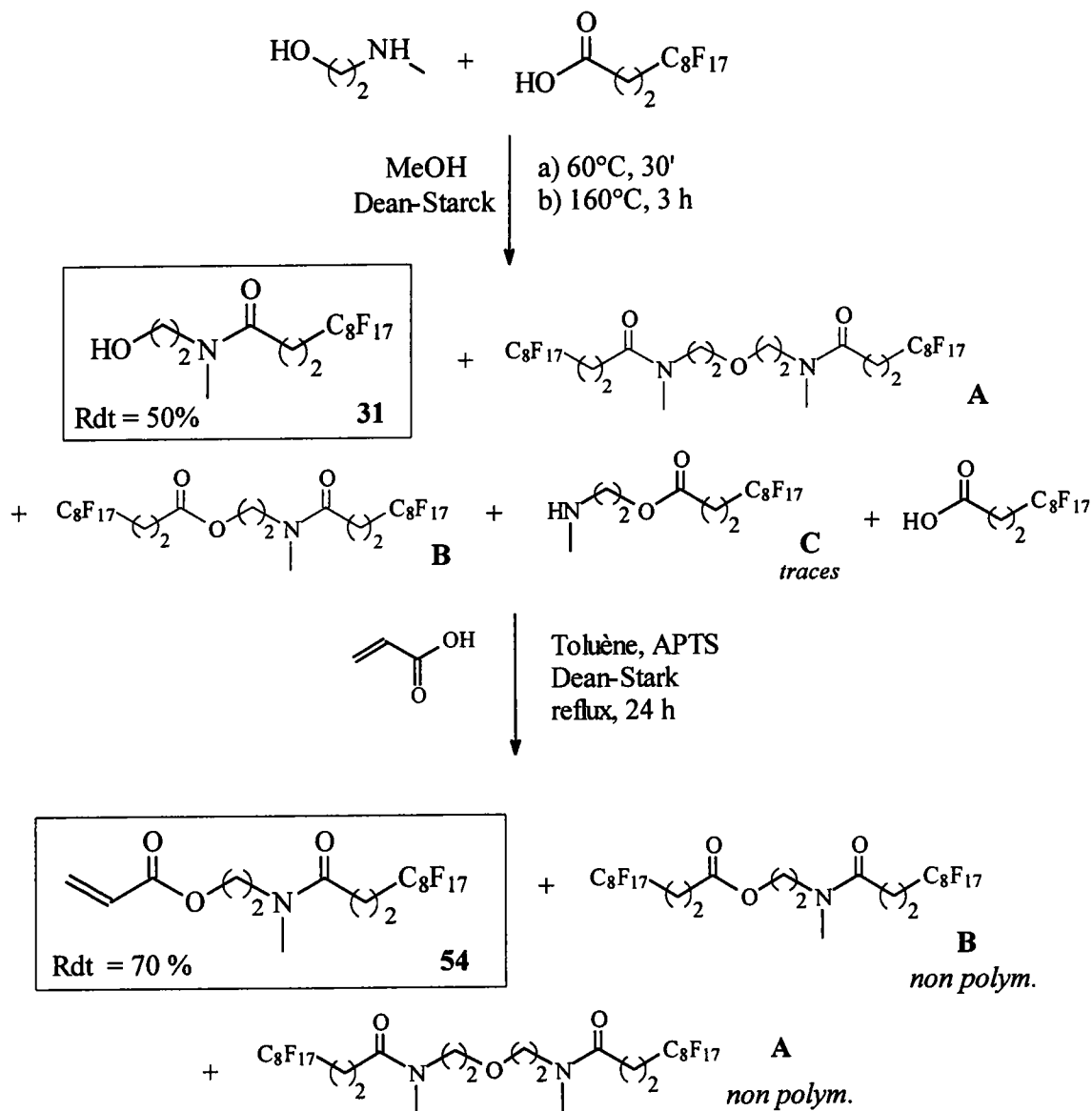


Figure II-83 : Synthèse de l'acrylate de 3-méthyl-6-perfluorooctyl-4-oxo-3-aza-héxyle : 54.

G) Acrylate de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle (alkyl : H ou Me).

La difficulté lors de la synthèse de ces composés réside dans le choix des réactions à mettre en œuvre pour synthétiser les deux fonctions ester présentes sur une même molécule.

En effet, la réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool, comportant déjà l'un ou l'autre une fonction ester, peut conduire à des produits de transestérification. Le schéma rétro-synthétique suivant a ainsi été élaboré (fig. II-84).

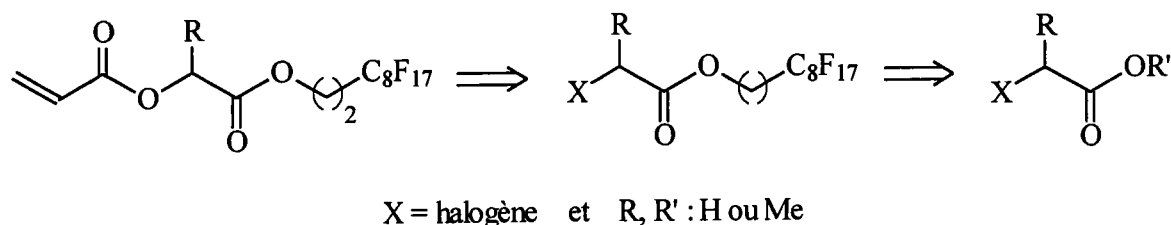


Figure II-84 : Schéma rétro-synthétique de préparation des acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle.

Selon la nature du composé final visé (R : H ou Me), la première estérification est réalisée à partir du 2-perfluorooctyl-éthanol et de l'acide 2-bromo-propionique (estérification de Fisher / R : Me et R' : H) ou du 2-bromo-acétate de méthyle (transestérification / R : H et R' : Me). Un ester bromé est alors obtenu, ce dernier pouvant ensuite réagir avec l'acrylate de potassium, sous des conditions de catalyse par transfert de phases, pour conduire aux composés souhaités **66** (R : H) et **65** (R : Me).

G1) Synthèse du 2-bromo-propanoate de 2-perfluorooctyl-éthyle.

La réaction d'estérification du 2-perfluorooctyl-éthanol avec l'acide 2-bromo-propionique est catalysée par l'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) et conduit dans ces conditions (Dean-Stark, toluène au reflux, 24h) à l'ester **63** avec un rendement très convenable (82 %) (fig. II-85).

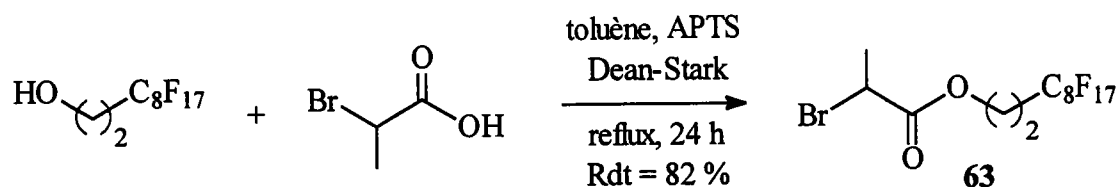


Figure II-85 : Synthèse du 2-bromo-propanoate de 2-perfluorooctyl-éthyle : **63**.

G2) Synthèse du 2-bromo-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle.

La synthèse de l'ester **64** repose sur la réaction de transestérification du 2-bromo-acétate de méthyle en présence de 2-perfluorooctyl-éthanol.

La réaction de transestérification entre l'ester (choisi à la place de l'acide pour des raisons de disponibilité au laboratoire) et l'alcool se fait en présence d'un catalyseur [224], qui peut être acide (APTS, acide sulfurique) ou basique [225] (alcoolates de sodium ou potassium). Dans notre cas, nous avons choisi de travailler en présence d'acide para-toluène sulfonique. Le rendement de ce type de réaction est augmenté par entraînement azéotropique de l'alcool (cyclohexane/méthanol) ; le composé **64** est ainsi obtenu avec un rendement de 85 %.

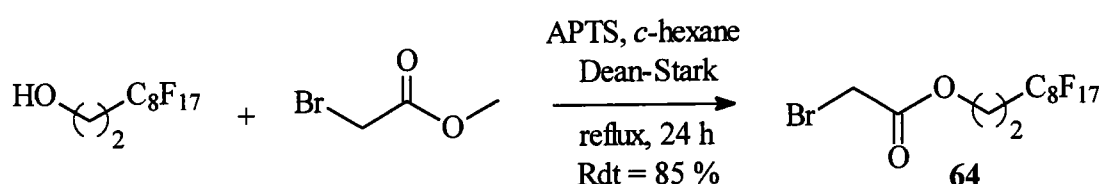


Figure II-86 : Synthèse du 2-bromo-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle : **64**.

G3) Synthèse des acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle par catalyse par transfert de phase liquide/liquide.

Les deux esters synthétisés précédemment **63** et **64** comportent un halogène qui peut être substitué par l'anion acrylate (SN_2). Afin de faciliter cette substitution, les réactifs halogénés de départ comportent un atome de brome qui est connu comme étant un bon groupement partant dans ce type de réaction. Celle-ci est réalisée par catalyse par transfert de phase, le solvant organique étant le chloroforme et l'agent de transfert l'hydrogénosulfate de tétra-*t*-butylammonium.

La catalyse par transfert de phase est menée dans un système biphasique [226]. Le réactif organique est dissout dans un solvant insoluble dans l'eau (ex. : chloroforme) et le sel contenant le nucléophile dans l'eau. Un catalyseur de transfert de phase est alors ajouté, typiquement un cation lipophile (ex. : phosphonium, ammonium quaternaire) [227]. Ce dernier se combine avec le carboxylate présent dans la phase aqueuse et se diffuse dans la phase organique (caractère lipophile apporté par les groupements hydrocarbonés : il y a transfert des anions de la phase aqueuse vers la phase organique). Les sels d'acides

anioniques, faiblement solvatés dans la phase organique, présentent une nucléophilie accrue. Il en résulte que les réactions de substitutions se déroulent dans des conditions assez douces.

Ces conditions opératoires douces (61 °C) et l'absence de réactif hydroxylé permettent d'éviter les réactions de transestérification sur la fonction ester formée lors de la première étape de cette synthèse. De plus, du fait de la non miscibilité de l'eau dans le chloroforme, les produits d'hydrolyse (saponification) de l'ester initial n'ont pas été observés.

Les monomères acryliques **65** (R : Me) et **66** (R : H) sont obtenus purs avec de bons rendements, respectivement 80 % et 84 % (fig. II-87).

Le schéma réactionnel de préparation des deux composés acryliques souhaités est alors le suivant (fig. II-87):

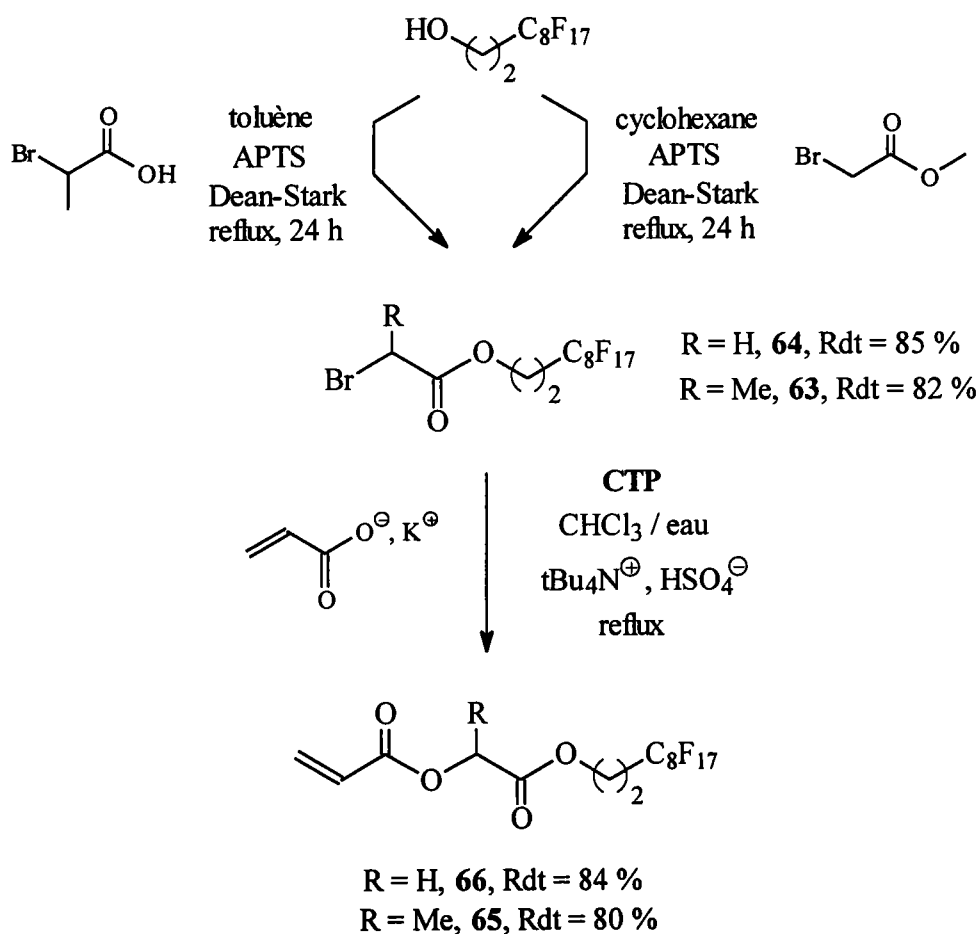


Figure II-87 : Synthèse des acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle (alkyl : H ou Me) : **65** et **66**.

H) Acrylates de perfluoroalkyle aromatiques.

Dans la littérature, il n'existe que très peu d'exemples de monomères acryliques comportant un segment perfluoré et un groupement aromatique au sein de la chaîne estérifiante (cf. Chap. I § C3) : la majorité des monomères étudiés comporte un enchaînement d'au moins deux groupements *phényle*. Dans ce cas, les polymères correspondants comportent tous une structure organisée et il existe déjà une grande quantité d'informations quant à leurs propriétés. Durant cette étude, nous nous sommes ainsi intéressés aux composés ne comportant qu'un seul groupement *phényle*. Deux séries de molécules cibles ont ainsi été choisies, celles-ci sont représentées sur la figure II-88.

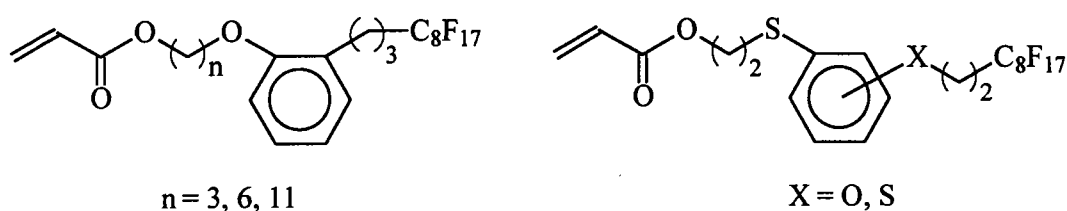


Figure II-88 : *Séries de monomères acryliques pourvus d'un segment perfluoré et d'un groupement phényle.*

H1) Synthèse des acrylates de x -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- x -oxa-alkyle ($x = 3, 6, 11$ et alkyle = propyle, hexyle et undécyle).

La préparation des divers acrylates de x -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- x -oxa-alkyle ($x = 3, 6, 11$ et alkyle = propyle, hexyle et undécyle) nécessite une synthèse en quatre étapes dont le schéma rétro-synthétique est décrit sur la figure II-89.

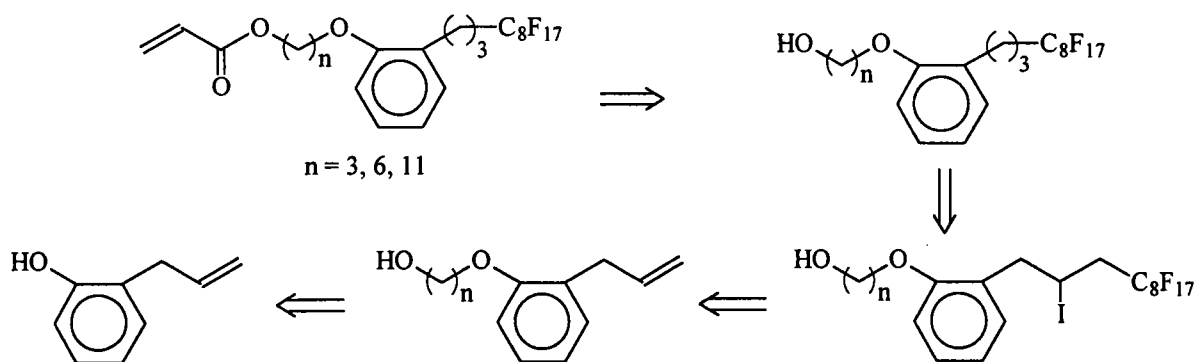


Figure II-89 : *Schéma rétro-synthétique de préparation des acrylates de x -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- x -oxa-alkyle.*

Cette voie de synthèse permet d'obtenir une large gamme de monomères en faisant varier la longueur de chaîne estérifiante ($(\text{CH}_2)_n$). En effet, comme nous le décrirons plus loin, la taille de l'espaceur dans le monomère final dépend de l'alcool ω -halogéné utilisé. Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à trois composés comportant des chaînes hydrocarbonées à 3, 6 et 11 unités méthyléniques.

H1-1) Synthèse des 2-allyl-phenyl ω -hydroxy-alkyl éthers.

A partir du 2-allyl-phénol, il est possible d'obtenir la globalité des éthers ciblés. En milieu basique, le 2-allyl-phénolate est un agent nucléophile capable de substituer l'atome d'halogène présent sur une halogénure d'alkyle, conduisant ainsi à un éther. Dans le cas présent, l'halogénure d'alkyle est un alcool ω -halogéné. Ce dernier possède un groupement *hydroxyle* dont l'acidité ($\text{p}K_a \approx 16-19$) est bien moindre que celle du dérivé phénolique ($\text{p}K_a \approx 9-10$). En milieu aqueux, en présence d'une base faible (carbonate de potassium) l'alcoolate n'est pas présent, seul le phénolate se forme. Il peut alors réagir avec l'halogénure et conduire à l'éther souhaité. J.V. Crivello [228] a décrit un mode opératoire adapté à ce type de réaction (K_2CO_3 , acétone, eau (ϵ), reflux).

Dans ces conditions, la réaction entre le 2-allyl-phénol et le 11-bromo-undécanol conduit au 2-allyl-phenyl 11-hydroxy-undécyl éther **36** avec un rendement très convenable de 95 % et à quelques traces d'un sous-produit minoritaire (fig. II-90).

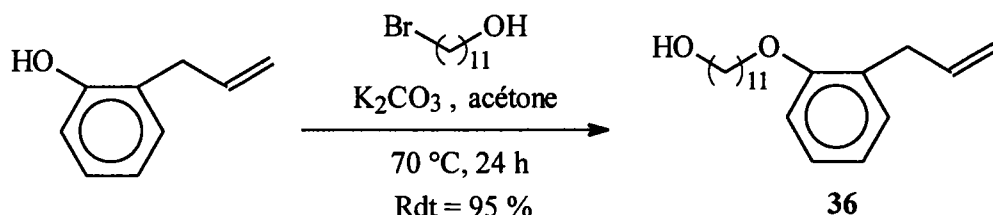


Figure II-90 : Synthèse du 2-allyl-phenyl 11-hydroxy-undécyl éther : **36**.

Cependant dans le cas des réactions menées en présence des alcools chlorés (3-chloropropanol et 6-chloro-hexanol), les produits obtenus (**130** et **131**) contiennent une quantité prédominante du sous-produit cité ci-dessus. L'analyse RMN ^1H de ces composés a permis d'identifier ce sous-produit : la méthyl 2-hydroxy-2-méthyl-propyl cétone. Celui-ci est obtenu par réaction de céto-lisation de l'acétone (fig. II-91).

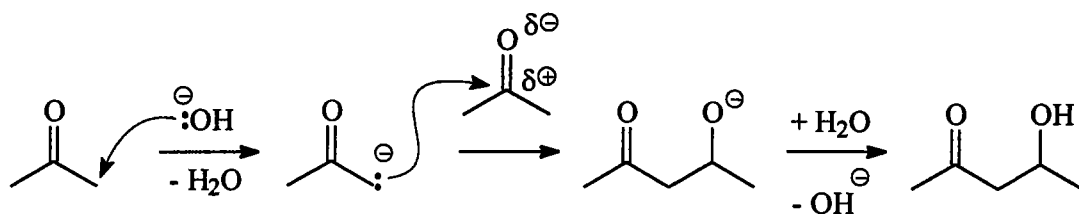


Figure II-91 : Réaction de *cétolisation* de l'acétone.

La *cétolisation* a lieu lorsque l'acétone se trouve en milieu basique ; celle-ci est en compétition avec la réaction de substitution. Nous pensons que la prédominance d'une réaction aux dépens de l'autre peut-être due à des cinétiques différentes. En effet, lors de la réaction entre le 2-allyl-phénolate et le 11-bromo-undécanol la méthyl 2-hydroxy-2-méthyl-propyl cétone n'est présente qu'en très faible quantité dans le produit final. Dans ce cas, l'atome de brome étant un bon groupement partant lors de la réaction de substitution nucléophile, cette réaction est cinétiquement prédominante sur la *cétolisation*, la proportion en éther est très largement supérieure en celle du *cétol*. Cependant, dans le cas des alcools chlorés l'atome de chlore est un bien moins bon groupement partant ; la substitution est cinétiquement défavorable devant la *cétolisation* et la proportion en éther devient minoritaire devant la méthyl 2-hydroxy-2-méthyl-propyl cétone.

Par conséquent, l'utilisation d'un alcool chloré nécessite l'emploi d'un solvant ne pouvant réagir ainsi en milieu basique. La synthèse des composés **130** et **131** a donc été réalisée en présence de diméthyl-formamide, qui présente des propriétés semblables à celles de l'acétone (solvant aprotique polaire) favorisant une substitution de type S_N2 (halogène sur carbone primaire) (fig. II-92). La pureté et les rendements ($Rdt = 76-87\%$) des produits obtenus sont tout à fait convenables.

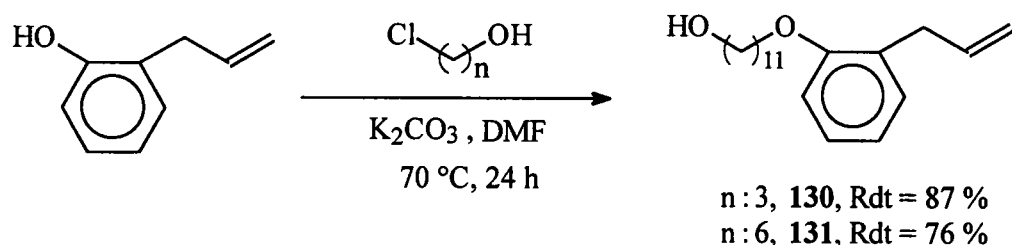


Figure II-92 : Synthèse des 2-allyl-phenyl ω -hydroxy-alkyl éthers : **130-131**.

H1-2) Synthèse des 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω -hydroxy-alkyl éthers.

Lors de la synthèse des acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle décrite précédemment (cf. Chap. II §. A), nous avons décrit une méthode d'obtention de ω -perfluorooctyl-alcools en deux étapes : addition radicalaire de l'iodure de perfluorooctyle puis déhalogénéation du composé iodé (substitution de l'atome d'iode par un atome d'hydrogène). Cette méthode a été adaptée à la synthèse des 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω -hydroxy-alkyl éther **134**, **135** et **136** (fig. II-93).

En effet, les composés **130**, **131** et **36** comportent une double liaison allylique sur laquelle l'addition radicalaire de l'iodure de perfluorooctyle peut être effectuée dans les conditions décrites antérieurement (cf. Chap. II §. A1.1). Les composés iodés **132**, **133** et **37** ainsi obtenus sont alors réduits par réaction avec l'aluminohydrure de lithium (cf. Chap. II §. A1.2).

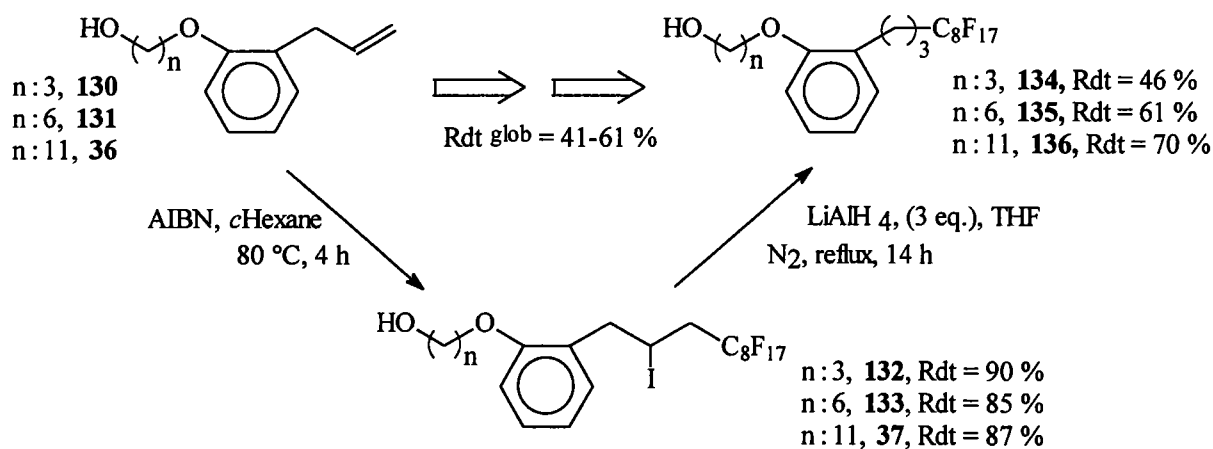


Figure II-93 : Synthèse des acrylates de x -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- x -oxa-alkyle : **134**, **135** et **136**.

H1-3) Estérification des 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω -hydroxy-alkyl éthers.

La dernière étape de cette synthèse correspond à l'estérification des alcools précédents par l'acide acrylique (estérification de Fisher (cf. Chap. II §. A3)). Les monomères sont obtenus avec des rendements de 59 % à 82 %.

La synthèse globale de la série d'acrylates de x -(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)- x -oxa-alkyle est décrite sur la figure II-94.

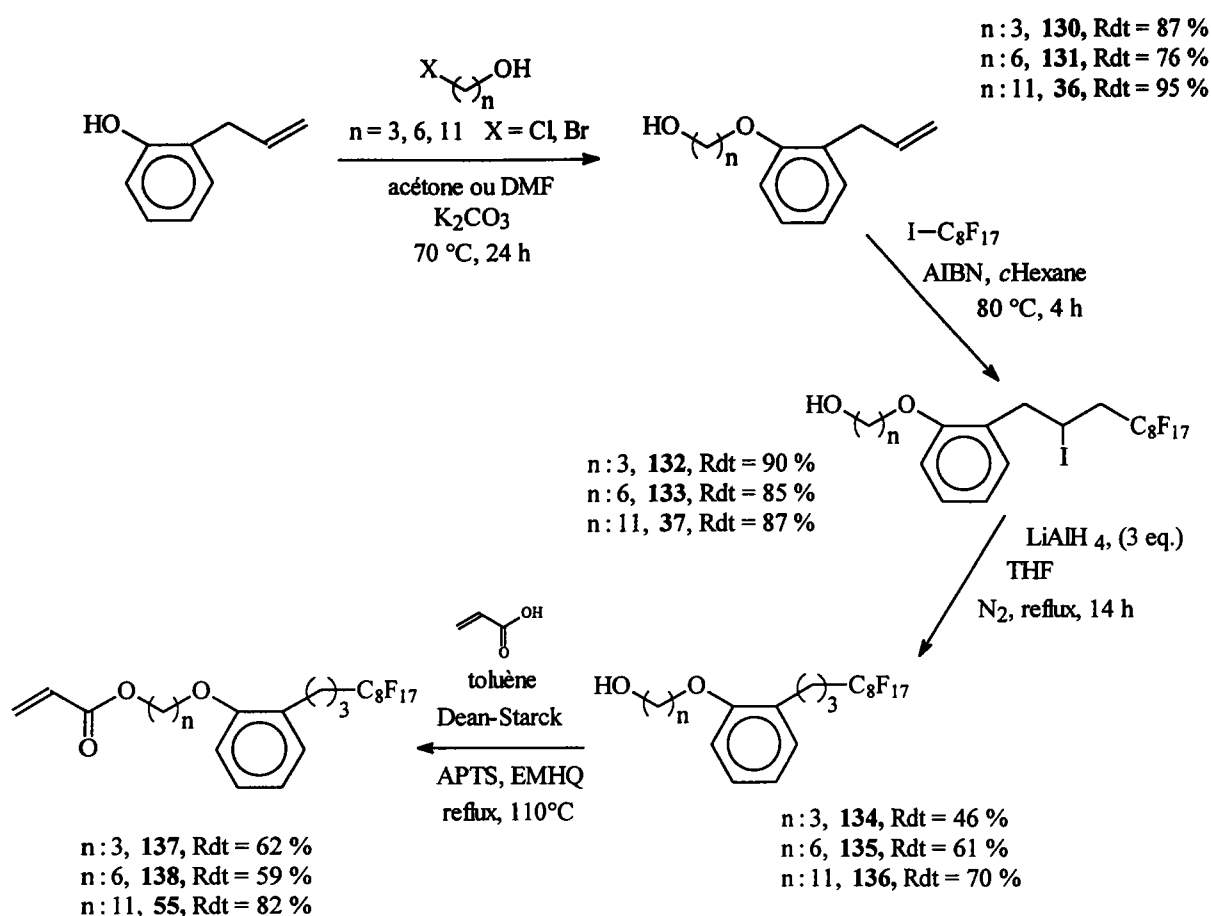


Figure II-94 : Synthèse des acrylates de *x*-(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)-*x*-oxa-alkyle : 137, 138 et 55.

H2) Synthèse des acrylates de 3-(*x*-(3-perfluorooctyl-1-thia (oxa) -propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*x* = 2, 4).

La série précédente de monomères permet d'obtenir des polymères comportant des chaînes latérales pourvues d'espaceur de tailles variables. Néanmoins, ces monomères ne possèdent sur le cycle aromatique que des substituants en position *ortho*. Le 2-allyl-phénol, réactif de base de la synthèse, est un composé aisément accessible mais son homologue le 4-allyl-phénol n'existe pas commercialement. Il est donc très difficile de faire varier la position des substituants sur le cycle aromatique en suivant la voie de synthèse précédente.

Une autre série de composés cibles a donc été choisie et le schéma rétro-synthétique de leur préparation est présenté sur la figure II-95.

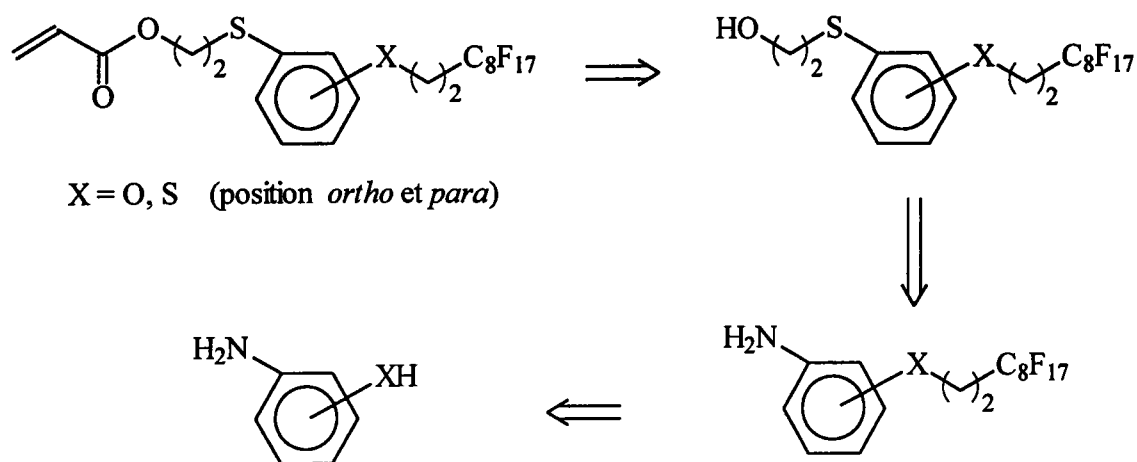
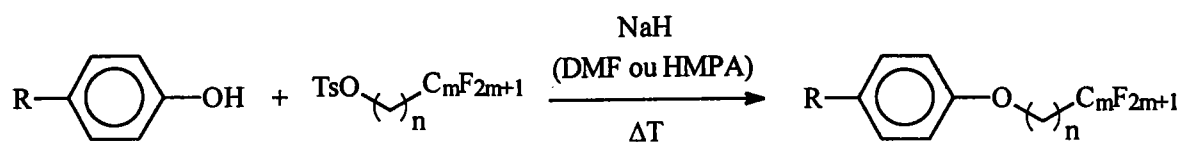


Figure II-95 : Schéma rétro-synthétique de préparation des acrylates de 3-(x-(3-perfluorooctyl-1-thia (oxa) -propyl)-phényl)-3-thia-propyle ($x = 2, 4$).

Cette synthèse s'articule sur la réaction entre le sel d'aryldiazonium, préparé à partir d'une aniline perfluoroalkylée, et le 2-mercapto-éthanol en milieu basique. L'alcool qui en résulte est alors estérifié pour conduire à deux monomères différents selon la position des substituants sur le composé aromatique aminé initial. La première étape consiste à synthétiser une aniline substituée par un groupement *perfluoroalkyle*.

H2-1) Synthèse des 2-perfluorooctyl-éthyl x-amino-phényl thioéthers ($x = 2$ et 4).

Dans la littérature, il existe quelques travaux faisant référence à la perfluoroalkylation de cycle aromatique par voie radicalaire [61-64]. Cependant, ces méthodes ne permettent pas de contrôler la position des différents substituants sur le cycle ni même le nombre de substituants perfluorés additionnés. Récemment, S. Kainz [229] a décrit une méthode intéressante de synthèse de bromo-benzène substitué par un groupement 2-*perfluoroalkyl-éthyl* par réaction de l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle sur un bromure d'aryl-magnésien ; néanmoins la méthode de purification du brut réactionnel reste difficile et onéreuse. Une autre méthode consiste à réaliser la substitution nucléophile par un phénolate comportant une seconde fonction organique sur le cycle aromatique sur un tosylate de ω -perfluoroalkyl-alkyle. Ainsi, H. Liu [230] d'une part et D. Presher [231] d'autre part ont réalisé des synthèses très proches quant aux conditions opératoires et aux réactifs utilisés (fig. II-96).



[230] : R = $\phi\text{-CH}_2\text{-O-}$, n = 3- 6, m = 2 - 6

[231] : R = $\text{NO}_2\text{-}$, n = 1, m = 1 - 7

Figure II-96 : Synthèse de ω -perfluoroalkyl-alkyl aryl éthers selon H. Liu [230] et D. Prescher [231].

Le phénolate est formé par réaction acido-basique entre le dérivé phénolique et une base forte (hydrure de sodium) ; celui-ci substitue alors le groupement *tosyle* du composé perfluoré pour donner l'éther souhaité.

Pour notre part, nous avons choisi de réaliser une réaction semblable entre le 2-amino-phénol et l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle en présence d'une base forte (soude) avec catalyse par transfert de phase selon un mode opératoire décrit par J.V. Crivello [228], dans le cas de composés non perfluorés. Cependant, le produit de la réaction n'est pas l'ester attendu mais le produit d'élimination **91** (fig. II-97).

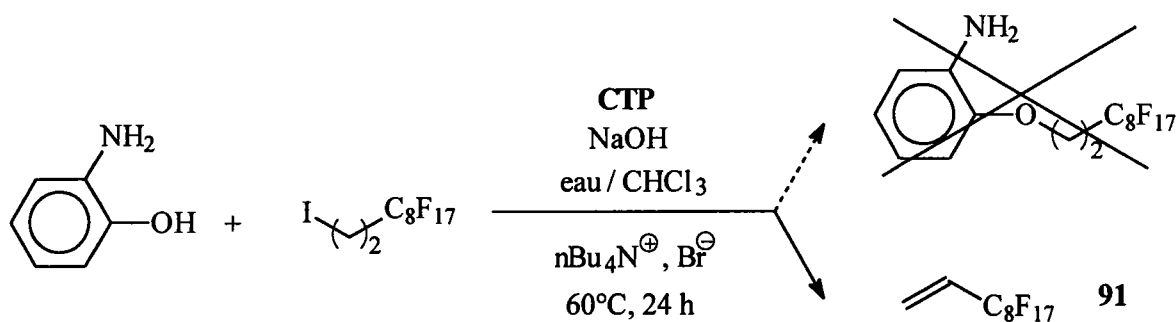


Figure II-97 : Réaction entre le 2-amino-phénol et l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle en milieu basique avec catalyse par transfert de phase.

L'atome d'hydrogène en α du groupement perfluoré de l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle est rendu labile par l'effet inductif attracteur important du segment perfluoré qui fragilise la liaison C-H [215]. Ce proton acide est aisément attaqué par le phénolate, l'anion ainsi formé conduit au composé insaturé **91** par départ d'un ion iodure. Ce phénomène est dû à l'acidité du proton en α du segment perfluoré et à la présence du groupement nucléofuge sur le méthylène adjacent. On remarquera que lors des travaux de H. Liu [230] et D. Prescher [231], les composés perfluorés ne comportent jamais cette structure propice à l'élimination.

Les auteurs n'utilisent que des composés comportant un ou au moins trois méthylènes entre le segment perfluoré et le groupement partant. Ceci permet d'expliquer le succès de leurs expérimentations.

Il est donc établi que la structure de l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle et l'acidité du proton en α du segment perfluoré induit la réaction d'élimination en présence d'une base relativement forte. Il est donc nécessaire d'utiliser un agent nucléophile à la basicité moindre mais à la nucléophilie plus importante que le phénolate. Les thiolates aromatiques répondent tout à fait à ces critères. De plus, ce type de réaction a déjà été expérimenté avec succès par N. Nemoto [18] entre l'iodure de perfluorooctyle et le 4-fluoro-thiophénol.

Ainsi, nous avons effectué la réaction entre le 2-amino-thiophénol et l'iodure de 2-perfluorooctyl-éthyle en présence de la quantité de potasse exacte pour obtenir le thiolate (fig. II-98). Le thioéther **32** a ainsi été obtenu avec un très bon rendement de 90 % et sans trace du produit d'élimination **91**. Cette manipulation a été renouvelée, avec succès, avec le 4-amino-thiophénol et a permis d'obtenir le thioéther **33** pur avec un rendement de 85 %.

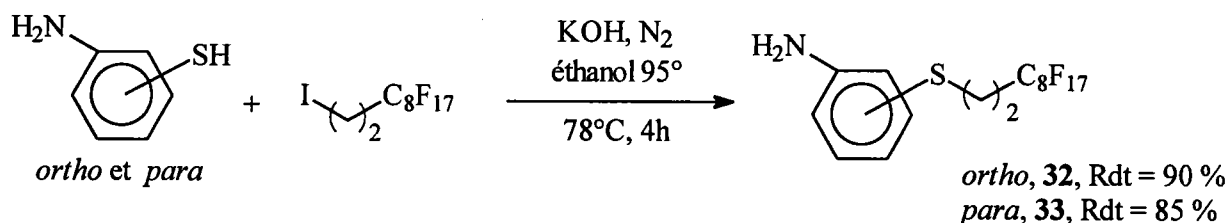


Figure II-98 : Synthèse des 2-perfluorooctyl-éthyl *x*-amino-phényl thioéthers (*x* = 2, 4) : **32** et **33**.

H2-2) Synthèse des *x*-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéthers (*x* = 2 et 4).

Par réaction avec le nitrite de sodium en milieu acide (acide nitreux préparé in-situ), les composés **32** et **33** conduisent aux sels d'aryldiazonium (fig. II-99).

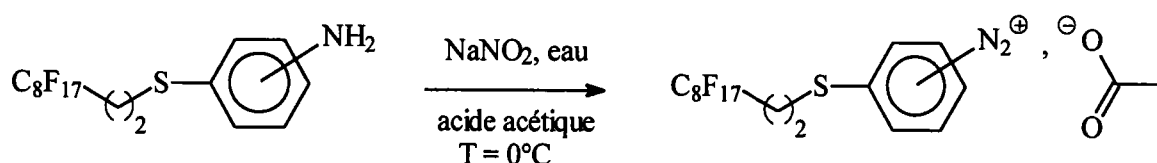


Figure II-99 : Génération du sel d'aryldiazonium à partir de 2-perfluorooctyl-éthyl *x*-amino-phényl thioéthers (*x* = 2 et 4) en milieu acide acétique.

T. Thiele [232] a réalisé la synthèse de composés diazoïques à partir d'aniline, substitué par un groupement *1-perfluoroalkyl-méthoxy*. Cette synthèse nécessitant dans un premier temps la formation du sel d'aryldiazonium intermédiaire, une méthode de diazotation est décrite. Cependant, ce mode opératoire n'a pu être appliqué aux composés **32** et **33**. En effet, l'auteur effectue la réaction en milieu aqueux en présence d'acide chlorhydrique et de nitrite de sodium, le sel d'aryldiazonium est alors dissout par ajout d'acide acétique glacial, ce qui n'est pas possible dans notre cas.

En effet, les composés **32** et **33** comportant un segment perfluoré de taille trop élevée (caractère hydrophobe important) réagissent effectivement avec l'acide nitreux mais le sel obtenu ne peut être dissout dans l'acide acétique. Le mode opératoire a donc été adapté à nos composés ; la réaction est réalisée en présence d'un minimum d'eau (afin de dissoudre le nitrite de sodium) et seul l'acide acétique glacial est présent dans le mélange avec le nitrite de sodium et le dérivé perfluoré de type aniline. Le cation aryldiazonium ainsi formé est alors couplé à l'anion acétate et ce sel reste soluble dans le milieu réactionnel (fig. II-99).

Le 2-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéther et le 2-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéther sont enfin obtenus en faisant réagir les sels d'aryldiazonium obtenus respectivement avec les composés **32** et **33**, sur le 2-mercapto-éthanol, en milieu basique (fig. II-100). La manipulation doit être réalisée en milieu basique et à basse température ($T < 5^{\circ}\text{C}$) afin d'éviter la formation de dérivés phénoliques ou la substitution par un atome d'hydrogène. Les composés **34** et **35** sont obtenus avec des rendements respectifs de 74 % et 61 %.

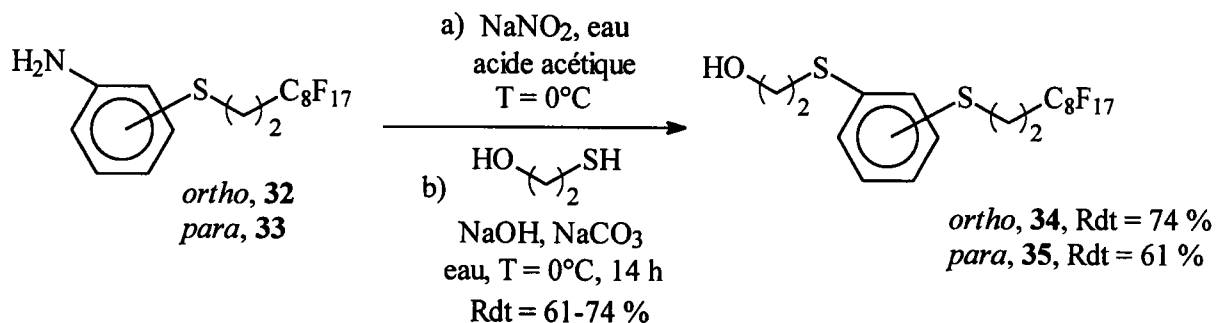


Figure II-100 : Synthèse des *x*-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéthers ($x = 2, 4$) : **34** et **35**.

H2-3) Estérifications des x-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéthers.

Les deux monomères acryliques désirés peuvent aisément être obtenus par estérification des alcools précédents. Néanmoins, cette réaction doit être réalisée dans les conditions opératoires établies dans le cas d'alcools β -sulfurés (cf. Chap. II §. B2). Effectivement les alcools **34** et **35** comportent deux unités méthyléniques entre le groupement *hydroxyle* et l'atome de soufre ; la formation d'ion thiiranium en milieu acide n'est donc pas à négliger. L'utilisation de l'acide acrylique (estérification de Fisher) doit donc être abandonnée au profit du chlorure d'acryloyle. Les monomères **58** et **59** sont ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 82 % et 75 %.

La voie de synthèse globale des acrylates de 3-(x-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phenyl)-3-thia-propyle ($x = 2, 4$) est présentée sur la figure II-101.

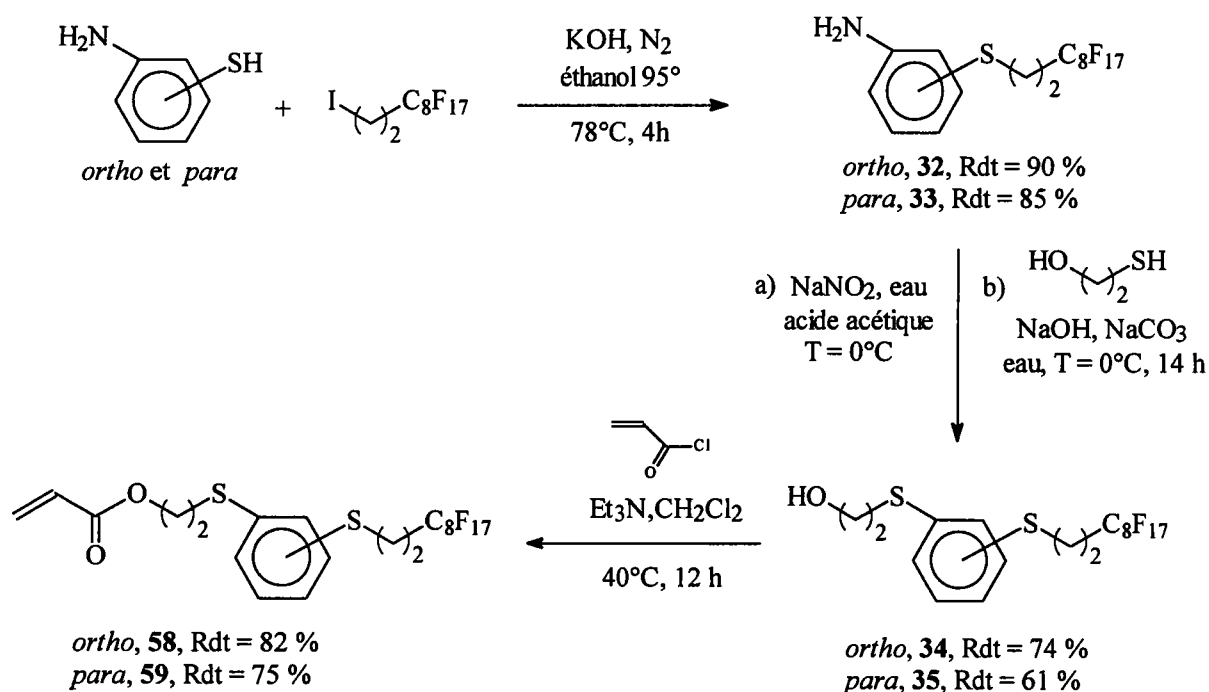


Figure II-101 : Synthèse des acrylates de 3-(x-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phenyl)-3-thia-propyle ($x = 2, 4$) : **58** et **59**.

Synthèse des polymères

Diverses méthodes de polymérisation de monomères (méth)acryliques perfluorés ont été décrites dans la littérature. Si la polymérisation par voie ionique permet un contrôle total de la masse molaire des chaînes macromoléculaires ainsi que de leur distribution [233], la difficulté de mise en œuvre des réactions (conditions opératoires contraignantes) rend cette technique inadaptée à la préparation rapide et simple de polymères.

La polymérisation par voie radicalaire correspond davantage aux réactions (mise en œuvre et conditions opératoires) et aux polymères envisagés dans ce travail.

A) Polymérisation en solution des monomères acryliques perfluorés.

Selon le cahier des charges fixé, nous avons pu choisir le type de polymérisation radicalaire à utiliser lors de notre travail.

A1) Choix de la méthode de polymérisation.

Les différents polyacrylates à préparer doivent présenter des structures et des tailles de chaînes comparables mais pas nécessairement identiques. De plus, la mise en œuvre des réactions de polymérisation doit être simple, rapide et adaptable à la totalité des monomères : ceci dans le but de préparer un nombre élevé d'échantillons différents de telle sorte que la gamme de produits à tester par la suite soit la plus large possible. Ainsi, les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée n'ont pas retenu notre attention (par exemple : l'A.T.R.P. [234]). Ces techniques permettent d'obtenir des polymères dont l'architecture est parfaitement maîtrisée (structure, taille des macromolécule, distribution resserrée des tailles de chaînes (indice de polymolécularité), ...) mais nécessite l'emploi de conditions opératoires souvent très contraignantes (absence totale d'oxygène, pureté parfaite des réactif, ...).

De même, la technique de polymérisation radicalaire en émulsion, souvent citée dans la littérature [235] permet de préparer des poly(méth)acrylates perfluorés sous forme de latex ou d'atteindre des valeurs de masses molaires élevées. Lors des différents tests à réaliser sur nos polymères, ces derniers peuvent se présenter sous forme d'une poudre ou d'une solution ; de plus l'obtention de polymères de masses moléculaires élevées n'est pas une priorité. Ainsi, nous n'avons pas jugé nécessaire d'utiliser cette technique.

Enfin, si la polymérisation en masse est une méthode simple, elle ne peut pas être réalisée dans le cas de monomères solides et ne permet donc que la polymérisation de monomères liquides. En outre, cette méthode nécessite des quantités relativement élevées de monomères ce qui n'a pu être réalisé que dans quelques cas.

La polymérisation en solution de monomères (méth)acryliques perfluorés a été largement étudiée dans la littérature [131,134,143,236,237]. L'utilisation d'un solvant permet d'éviter les inconvénients inhérents à la polymérisation en masse. Par la dilution, le solvant permet de limiter l'accroissement de la viscosité lorsque le taux de conversion augmente, l'agitation reste constante et les transferts de chaleur sont facilités (meilleur contrôle thermique). La diminution de la viscosité permet de retarder le phénomène d'auto-accelération (effet *Trommsdorff*), la cinétique de polymérisation est ainsi mieux maîtrisée [168]. Ce procédé, souvent utilisé dans le cas d'esters acryliques, a été choisi afin de polymériser nos monomères acryliques perfluorés.

A2) Mise en œuvre de l'homopolymérisation des monomères.

Lors de la préparation des homopolymères, tous les monomères acryliques perfluorés ont été polymérisés en solution par voie radicalaire selon un mode opératoire décrit par C. Guéry-Rubio (1,1,1-trichloro-éthane, AIBN, 80°C, 4h) [134].

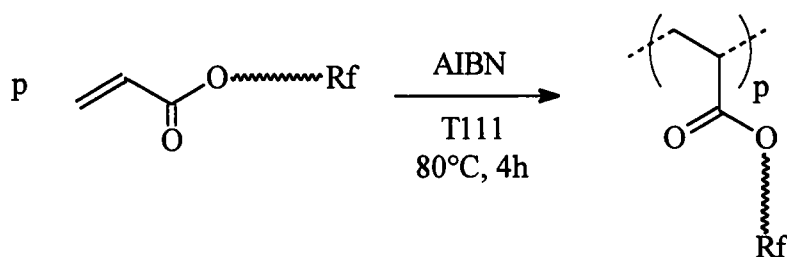


Figure III-1 : *Polymérisation radicalaire en solution de monomères acryliques perfluorés.*

A2-1) Solvant.

Afin de tester différents solvant, une série de polymérisations a été préalablement effectuée (en présence de toluène, méthyl éthyl cétone et α,α,α -trifluoro-toluène). Cependant, seul le 1,1,1-trichloro-éthane (T111) s'est avéré être à la fois solvant de l'ensemble des monomères et des polymères (à 80 °C) obtenus. Durant la totalité de la réaction, monomères et polymères sont solubles dans le milieu réactionnel.

On notera que quelques polymères préparés sont insolubles dans les solvants usuels à toutes températures (acétone, solvants chlorés, solvants aromatiques, THF, etc...). Lors de leur préparation, ces polymères précipitent en cours de réaction ; la masse moléculaire est alors limitée par la précipitation intervenant lorsque la chaîne macromoléculaire atteint une taille limite pour laquelle celle-ci devient insoluble dans le solvant de polymérisation. Ces polymères comportent au sein des chaînes latérales des fonctions organiques de polarité élevée : sulfoxyde, sulfone, alcool et ester.

Ce comportement est très intéressant dans la mesure où R. Ramharack [131] a pu faire les mêmes observations dans le cas de polyacrylate perfluoré comportant la fonction sulfonamide au sein des chaînes latérales des polymères qu'il a étudiés. L'auteur note que la solubilité décroît lorsque l'arrangement des chaînes principales et latérales au cœur du polymère augmente. Les résultats des analyses (ATD, RX) réalisées sur nos homopolymères permettent de confirmer les observations de R. Ramharack, dans la mesure où les homopolymères non-solubles présentent une meilleure organisation (structure lamellaire, cristallinité, ...) que les autres homopolymères (phases smectiques moins organisées ou structure amorphe).

A2-2) Concentrations en réactifs.

Dans le cas général, les conditions opératoires (concentration en réactifs, température, durée, ...) peuvent être ajustées de manière à contrôler l'architecture finale du polymère à préparer (taille des chaînes macromoléculaires, distribution des masses molaires, ...).

En effet, le mécanisme de la polymérisation radicalaire a été largement étudié [168]. Il s'agit d'une séquence de trois étapes : amorçage, propagation et terminaison (fig. III-2).

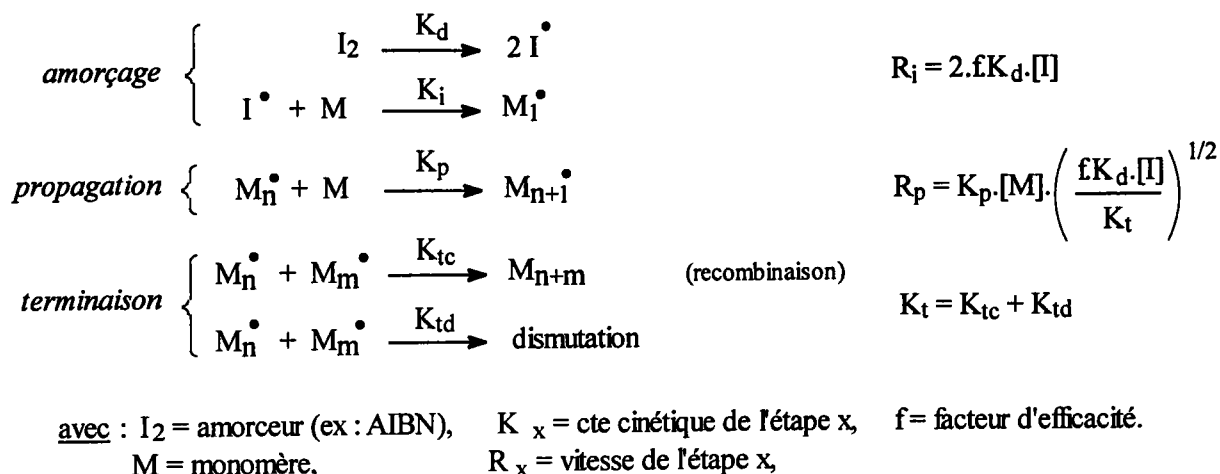


Figure III-2 : Mécanisme réactionnel de polymérisation radicalaire : description des trois étapes et expression des vitesses [168].

Afin de déterminer des expressions de vitesses de réaction aisément exploitables (remplacement du terme $[M^\bullet]$ par des concentrations connues), l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire a été émise. On admet ainsi que la concentration en radicaux reste constante et proche de zéro, la vitesse de formation des radicaux est donc égale à la vitesse de leur consommation ($R_i = R_t$).

A ces trois étapes, il convient d'ajouter les réactions de transfert de chaîne (fig. III-3).

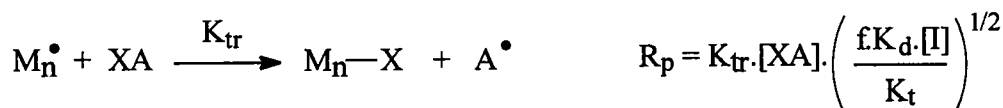


Figure III-3 : Transfert de chaîne : réaction et expression de la vitesse [168].

La constante de transfert (C_{AX}) pour un composé AX (typiquement le solvant, le polymère, le monomère ou l'amorceur) est défini comme le rapport de la constante cinétique de transfert (K_{tr}) sur la constante cinétique de propagation (K_p).

Par réarrangement des différentes expressions de vitesse et en tenant compte du type de terminaison (a : taux de recombinaison), l'équation de Mayo a été établie (eq. III-1) [238].

$$\frac{1}{(\overline{DP_n})_i} = \frac{2\sqrt{f.K_d}}{1+a} \cdot \frac{\sqrt{K_i}}{K_p} \cdot \frac{\sqrt{[I_2]}}{[M]} + \sum C_{ax} \cdot \frac{[AX]}{[M]}$$

Equation III-1 : Equation de Mayo [238].

Celle-ci permet d'exprimer la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre instantané $(\overline{DP}_n)_i$ = nombre d'unité monomère moyen par chaîne macromoléculaire à un instant donné). Afin d'obtenir cette équation, le $(\overline{DP}_n)_i$ est défini comme le rapport de la vitesse de propagation (R_p) sur la somme de toutes les vitesses correspondant aux réactions d'arrêt de croissance (R_t : terminaison et transfert de chaîne) [168].

Grâce à cette équation, la valeur du $(\overline{DP}_n)_i$ à un instant t peut être obtenue en connaissant les concentrations en chacune des espèces au temps t . Les constantes cinétiques et autres termes de l'équation sont référencés pour un grand nombre de système dans le *Polymer Handbook* [87], on peut ainsi prévoir le comportement cinétique d'une polymérisation. En ce qui concerne la masse molaire moyenne du polymère celle-ci est obtenu au terme de la polymérisation est égale au degré de polymérisation cumulé $(\overline{DP}_n)_{cum}$ dont l'expression est la suivante (eq. III-b) [236] :

$$(\overline{DP}_n)_{cum} = \frac{([M]_0 - [M]) \cdot (1 + a)}{2 \cdot f \cdot ([I_2]_0 - [I_2])}$$

Equation III-2 : Expression du degré de polymérisation cumulé [236].

Cependant, ces estimations ne sont possibles que si toutes les constantes cinétiques sont connues. Dans le cas de nouveaux monomères, il est nécessaire de déterminer ces constantes.

Dans de nombreux cas, il est possible que les constantes cinétiques intrinsèques à la polymérisation d'un monomère dans des conditions données (température, solvant et amorceur) soient peu différentes de celles d'un monomère connu de structure proche dans les mêmes conditions. Or, B. Guyot [143] établit le rapport de constantes cinétiques (K_p^2/K_t) d'une série d'acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle et montre que ces constantes varient de façon significative en fonction du monomère perfluoré considéré. On ne peut donc pas estimer le degré de polymérisation lors de la polymérisation de nos divers monomères perfluorés, sans avoir préalablement déterminé les constantes cinétiques propres à chacun des monomères.

Ainsi, nous avons choisi d'établir un mode opératoire unique (concentrations des divers réactifs constantes) pour toutes les polymérisations en solution quel que soit le monomère utilisé en sachant que la masse molaire du polymère obtenu varie d'un monomère à l'autre.

Cependant, du fait de la non miscibilité des différents polymères dans le chloroforme ou le tétrahydrofurane, la masse molaire de ceux-ci n'a pas pu être déterminée par chromatographie par perméation de gel (CPG). L'analyse n'a pu être réalisée dans le 1,2,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane (solvant commun à tous les homopolymères), dans la mesure où nous n'avons pu nous procurer une gamme de polymères étalons solubles dans ce solvant.

Les quantités de monomère, d'AIBN et de 1,1,1-trichloro-éthane sont ajustés de telle sorte que les concentrations en réactif soient les suivantes : $[AIBN]_0 = 0,005 \text{ M}$ et $[Monomère]_0 = 1 \text{ M}$.

A2-3) Conditions opératoires et précautions.

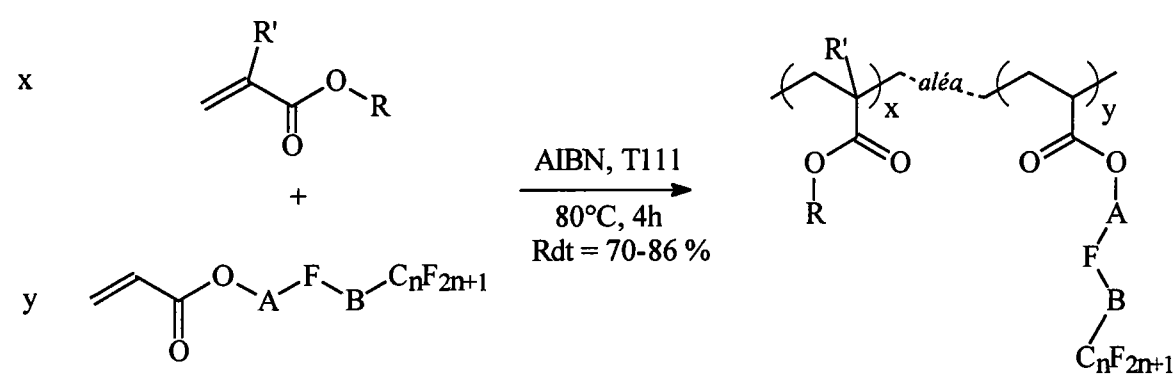
La polymérisation étant amorcée par l'AIBN, celle-ci est réalisée à une température proche de 80°C (température à laquelle l'amorceur présente un temps de demi-vie de l'ordre d'une heure). Le 1,1,1-trichloro-éthane possédant une température d'ébullition de 76°C, le milieu réactionnel est maintenu au reflux. La durée de la réaction est de 4 heures ; ainsi pour un temps de demi-vie de l'ordre d'une heure (cinétique de décomposition de l'amorceur d'ordre 1), une grande partie de l'AIBN est consommée au terme de la réaction. (pour 1 eq. d'AIBN initial, il reste environ 1/16 eq. d'AIBN résiduel après 4 heures de chauffage à 80°C).

Dans le but d'éviter les réactions de polymérisation durant leur stockage (auto-amorçage thermique, amorçage UV, ...), les différents monomères acryliques sont stabilisés par ajout d'un inhibiteur de polymérisation : l'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ). Avant toute polymérisation, il est ainsi nécessaire d'éliminer cet additif par lavages basiques du monomère.

Au terme des réactions de polymérisation, le polymère en solution (à 80°C) dans le 1,1,1-trichloro-éthane est dilué dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro-éthane (F113), puis séparé du monomère résiduel et des sous-produits de polymérisation par reprecipitation dans le méthanol. La structure du polymère est confirmée par analyse RMN ^1H (solvant : $\text{CDCl}_3/\text{F113} - 0,25/0,75$). Dans le cas des polymères non-solubles, le brut réactionnel est filtré et le polymère rincé abondamment au chloroforme. La caractérisation est alors réalisée par spectrométrie infrarouge des poudres obtenues. L'absence de monomère résiduel est mise en évidence par la disparition de la bande faible à 1630 cm^{-1} , caractéristique de la double liaison de l'ester acrylique.

B) Copolymérisation en solution.

Afin de réaliser des tests de résistance à l'eau (spray-test et test eau/ipa) sur des polymères dont la composition est comparable à celle des composés généralement utilisés dans l'industrie, quelques copolymères ont été préparés. Monomères acryliques perfluorés et (méth)acryliques non-fluorés ((méth)acrylate de méthyle, de butyle ou de stéaryle) sont copolymérisés par voie radicalaire dans les mêmes conditions que l'homopolymérisation des monomères acryliques précédents (cf. Chap. III § A2). La réaction est ainsi conduite en présence des deux comonomères choisis, en solution dans le 1,1,1-trichloro-éthane et amorcée par l'AIBN (fig. III-6).



A	F	B	n	R	R'	x/y	Monomère perfluoré	Copolymère	Rdt %
(CH ₂) ₁₁	S	(CH ₂) ₂	8	CH ₃	H	90/10	52	110	82
(CH ₂) ₁₁	SO ₂	(CH ₂) ₂	8	CH ₃	H	75/25	126	111	86
(CH ₂) ₃	SO ₂	(CH ₂) ₂	8	<i>n</i> -C ₄ H ₅	H	67/33	123a	112	82
(CH ₂) ₂	-	-	8	<i>n</i> -C ₄ H ₅	CH ₃	65/35	38	113	70
(CH ₂) ₃	SO ₂	(CH ₂) ₂	6	<i>n</i> -C ₄ H ₅	CH ₃	64/36	121a	114	70
(CH ₂) ₂	N(CH ₃)-SO ₂	(CH ₂) ₂	6	<i>n</i> -C ₄ H ₅	CH ₃	67/33	AF6	139	75
(CH ₂) ₂	-	-	8	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	64/36	38	115	86
(CH ₂) ₃	SO ₂	(CH ₂) ₂	6	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	62/38	121a	116	78
(CH ₂) ₂	N(CH ₃)-SO ₂	(CH ₂) ₂	6	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	65/35	AF6	140	81

Figure III-6 et Tableau III-3: Copolymérisation radicalaire en solution de monomères acryliques perfluorés.

La quantité totale initiale de comonomère est de 200 équivalents (molaires) pour un d'amorceur ; les proportions initiales en chaque monomère dans le milieu réactionnel (x et y) sont arbitrairement fixées comme étant égales aux proportions des deux types de motif *monomère* dans le copolymère final visé (comme illustré sur la figure III-6). Les proportions des deux monomères incorporés dans chaque copolymère sont obtenus par analyse RMN ¹H

des divers copolymères. Les résultats de ces analyses (composition finale du copolymère : $x/y_{réel}$) et les proportions initiales en chacun des deux comonomères ($x/y_{théorique}$) pour chaque polymérisation sont reportés dans le tableau III-4.

Copolymère	110	111	112	113	114	139	115	116	140
$x/y_{théorique}$	90/10	75/25	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
$x/y_{réel}$	90/10	75/25	67/33	65/35	64/36	67/33	64/36	62/38	65/35

Tableau III-4: *Composition des copolymères (x/y théoriques et expérimentaux).*

Dans chaque cas, la composition des copolymères est relativement proche de la proportion initiale en monomère dans le milieu réactionnel (léger enrichissement en motif non-fluoré). Ainsi, il semble que la réactivité d'un radical en croissance envers l'un ou l'autre des deux comonomères soit identique et ce quelque soit le type de motif présent sur ce radical. Ceci peut se traduire par des rapports de réactivité (r_1, r_2) peu différents de 1. Une étude complémentaire nous aurait permis de déterminer avec précision les différents couples (r_1, r_2) pour les diverses copolymérisations. Cependant, si les copolymères sulfonés ou sulfonamidés comportant de faibles proportions en motif acrylique perfluoré (25 à 40 %) sont relativement solubles dans le solvant de polymérisation à chaud, il n'en sera pas de même pour des copolymères plus riches. Ces problèmes de solubilité ne nous ont pas permis de réaliser des copolymérisations avec des proportions croissantes en monomère porteur de fonction sulfone ou sulfonamide et donc de mettre en œuvre une étude visant à estimer les rapports de réactivité (r_1, r_2).

Admettant que les rapports de réactivité sont peu différents de 1, l'incorporation des deux comonomères dans le copolymère doit s'opérer de façon aléatoire et les deux motifs devraient se répartir au hasard le long des chaînes macromoléculaires. Par conséquent, nous avons formulé le nom de ces copolymères aléatoires en insérant le terme *aléa* entre les noms des deux unités de répétition (par exemple : *poly*(acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle *-aléa-* acrylate de *n*-butyle) ; il en est de même pour les formules développées de ces polymères.

C) Oxydation de polymères porteurs de chaînes latérales avec fonction thioéther.

Précédemment, la polymérisation de monomère acrylique pourvu d'un groupement *sulfonyle* a été décrit (cf. Chap. III § A3). Dans le but de diversifier les méthodes d'obtention

de ces polymères et afin d'éviter les inconvénients liés au monomère sulfoné lui-même lors de sa synthèse et de sa polymérisation, une nouvelle méthode de synthèse de polymère acrylique porteur de chaîne latérale *perfluoroalkyle* comportant un groupement *sulfonyle* a été mise au point. En nous basant sur l'oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle (cf. Chap. II § C.2), l'oxydation de polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle a été réalisée.

Dans un premier temps, le polyacrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle a été oxydé par l'acide 4-chloro-peroxybenzoïque selon un mode opératoire adapté de l'oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle (mélange de solvant (chloroforme-F113), durée supérieure, excès de mCPBA, ...) (fig. III-7).

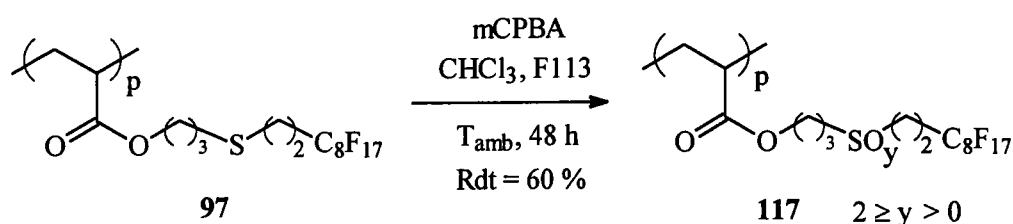


Figure III-7: Oxydation du polyacrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle par le mCPBA.

Cependant, le polymère oxydé précipite en cours de réaction et présente les mêmes propriétés de solubilité que les homopolymères sulfonés ou sulfoxydés. Il est donc indissoluble et ne peut être analysé par RMN ^1H ; la structure n'a donc pu être confirmée. Néanmoins, l'obtention d'un composé insoluble dans les solvants usuels laisse supposer que l'on obtient bien un polymère présentant des groupements *sulfonyle* et/ou *sulfinyle* ($2 \geq y > 0$). Dans le but de déterminer le type de groupement oxydé obtenu, nous avons pensé réaliser directement l'oxydation du poly(acrylate de 14-perfluorooctyl-12-thia-tétradécyle -*aléa*-acrylate de méthyle) ($x=0,9$; $y=0,1$) (110) afin de contourner ces problèmes de solubilité.

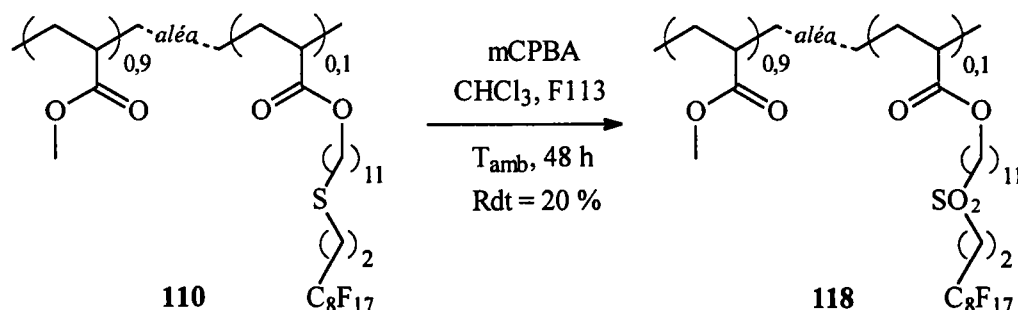


Figure III-8: Oxydation du poly(acrylate de 14-perfluorooctyl-12-thia-tétradécyle -*aléa*-acrylate de méthyle) ($x=0,9$; $y=0,1$) par le mCPBA.

Le copolymère **118** ainsi préparé ne présente qu'une proportion faible de motif comportant une fonction sulfone (10%), limité par la faible proportion de motif sulfuré dans le copolymère initial **110** (fig. III-8) ; il est ainsi soluble dans le chloroforme et peut être analysé par RMN ^1H . La structure est confirmée et l'analyse démontre que l'oxydation menée dans ces conditions opératoires conduit au polymère comportant des groupements *sulfonyle*.

Cette méthode permet d'obtenir à partir d'un polymère sulfuré un polymère homologue sulfonés. Le principal intérêt de cette technique réside dans le fait que l'oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle nécessite l'utilisation d'oxydant inerte vis-à-vis de la double liaison acrylique. L'utilisation des polymères correspondants permet de lever cette limitation et la synthèse peut être éventuellement réalisée dans des conditions plus oxydantes. De plus, du fait de la non-miscibilité des homopolymères sulfonés dans le solvant de polymérisation, il est très difficile de contrôler la masse molaire des polymères obtenus. La polymérisation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle ne pose aucun problème majeur lié à la solubilité du polymère final ; ainsi après la détermination des constantes cinétiques, il est possible de « contrôler » la masse molaire polyacrylate de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle. L'oxydation de ces polymères permettra alors d'obtenir des polymères sulfonés présentant les masses molaires souhaitées.

Propriétés physico-chimiques des polymères

L'évaluation des propriétés physico-chimiques des polymères précédemment préparés a été réalisée (annexe n°1 et 2). Pour obtenir les différents paramètres structuraux, thermiques et de surface, trois techniques analytiques majeures ont été utilisées : l'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X et la tensiométrie dynamique.

A) Principe et description des différentes méthodes analytiques.

A1) Analyse thermique différentielle (ATD) ou enthalpimétrie différentielle à balayage.

Cette méthode de détermination des propriétés mésomorphes d'un matériau repose sur l'analyse du comportement thermique de celui-ci. En effet, il est nécessaire d'apporter de l'énergie calorifique à un système pour induire un changement d'état. La détermination de cette quantité d'énergie est donc une méthode très intéressante de détection et de quantification des transitions de phases au sein d'un matériau.

A partir de la mesure du flux de chaleur qui est nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence inerte et l'échantillon à analyser, l'analyse thermique différentielle en déduit le changement de capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température.

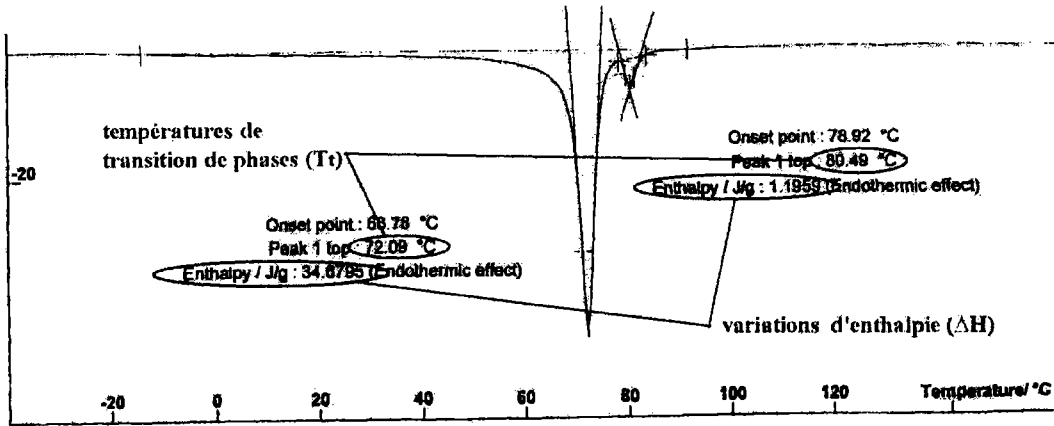


Figure IV-1 : Thermogramme d'un polyacrylate de perfluoroalkyle semi-cristallin : mesure des températures de transition de phases (T_t) et des variations d'enthalpie associées (ΔH).

Les deux paramètres accessibles par cette méthode, à chaque transition de phases, sont la température (T_i) à laquelle se produit cette transition (isotropisation, changement de mésophases, ...) et la variation d'enthalpie (ΔH) qui lui est associée (fig. IV-1). Ces paramètres permettent d'estimer respectivement la cohésion générale des mésophases (liée à la nature des interactions entre chaînes latérales) et la taille des domaines organisés (secteurs ordonnés plus ou moins étendus).

Cependant, cette méthode ne permet que de situer les domaines d'existence des différentes mésophases en fonction de la température et non de les identifier. Ainsi, cette technique peut être couplée à une étude en microscopie optique sous lumière polarisée afin d'identifier par observation d'un échantillon à diverses températures, la nature des différentes mésophases entre chaque transition.



Figure IV-2 : *Vues d'un polyacrylate de perfluoroalkyle en microscopie sous lumière polarisée pour différentes organisations semi-cristallines.*

Une fine couche de polymère placée entre deux lames de verre est mise au centre d'une platine chauffante thermostatée. La lumière incidente polarisée permet de visualiser des textures différentes selon le type de phase observée (fig. IV-2). Généralement, un changement de texture correspond à une transition de phases. Chaque type de texture observé est caractéristique d'une phase donnée, ce qui permet de déterminer rapidement la nature des mésophases constituant le polymère.

Lors de cette étude, les polymères ont été examinés en enthalpimétrie différentielle à balayage en faisant deux cycles de « chauffage – refroidissement ». Afin de s'affranchir des problèmes liés à l'histoire thermique du polymère [239] et sauf cas particuliers (décomposition de l'échantillon lors du premier chauffage), les résultats référencés dans ce manuscrit correspondent aux valeurs mesurées lors du second chauffage.

A2) Diffraction des rayons X aux grands angles.

La technique expérimentale qui permet de déterminer les structures cristallines est la diffraction des rayons X. Le polymère à analyser est placé sous forme de poudre dans un tube capillaire et observé par transmission : le signal de diffraction est alors recueilli sur un détecteur courbe (fig. IV-3).

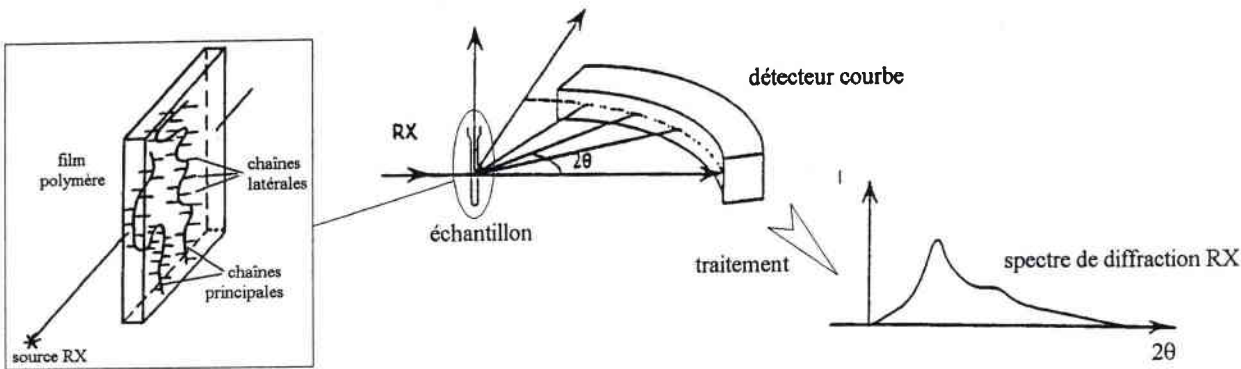


Figure IV-3 : *Analyse d'un polymère cristaux liquides par diffraction des rayons X [240,241].*

Les spectres obtenus dans le cas général d'un polymère acrylique perfluoroalkyle présentent des raies plus ou moins fines correspondant à des distances caractéristiques variant de 1 à 50 Å. Ces grandeurs ont été interprétées de manière à déterminer les paramètres associés à une la structure lamellaire et à déterminer l'ordre au sein des lamelles [240]. Soit le spectre représenté sur la figure IV-4 : on peut distinguer les différents domaines correspondants d'une part à la partie amorphe du polymère (deux bosses de diffusion amorphe vers 5 Å et 2,5 Å) et d'autre part à la structure ordonnée (raies fines et intenses (pic d'ordres) aux petits angles et raies cristallines aux grand angles).

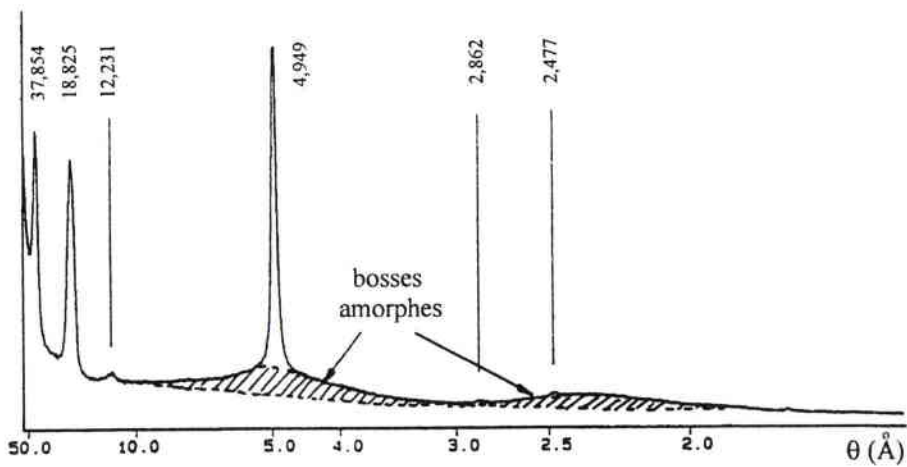


Figure IV-4 : *Spectre de diffraction RX type d'un polyacrylate de perfluoroalkyle [240].*

Le modèle représenté sur la figure IV-5 a ainsi pu être établi et tient compte de l'interprétation des résultats, considérant que les raies aux petits angles sont attribuées à la largeur d'une lamelle ou période lamellaire ($\approx 30 \text{ \AA}$), et la raie à $5 \text{ \AA}$ à la distance entre deux unités de répétition (segments perfluorées) au sein de lamelles.

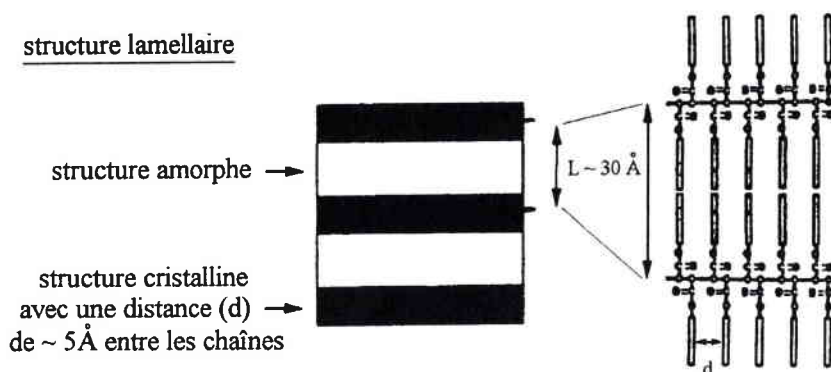


Figure IV-5 : *Interprétation des résultats de diffraction RX et modélisation de la structure lamellaire semi-cristalline d'un polyacrylate de perfluoroalkyle [240].*

La cristallinité au sein d'une lamelle correspond donc à l'arrangement régulier des segments perfluorés rigides pour lesquels une distance de répétition (d) est observée.

Les chaînons hydrocarbonés (espaceurs) possèdent une flexibilité qui ne leur permet pas une organisation cristalline. Ceux-ci forment donc des domaines amorphes avec les chaînes principales macromoléculaires. Cette structure « sandwich » formée par une alternance de zones amorphes et cristallines décrit une structure lamellaire. La période lamellaire définie comme étant la distance entre deux couches amorphes correspond à la largeur d'une lamelle bicouche (distance entre deux chaînes principales d'une même lamelle).

Les paramètres structuraux (L : période lamellaire et d : distance entre segments perfluorés consécutifs) reportés dans ce rapport ont ainsi été établis sur la base de ce modèle.

A3) La tensiométrie.

A3-1) Théorie et principe de la méthode.

Les phénomènes de surface d'un solide (adhésion, mouillage, friction) résultent des interactions aux interfaces solide-liquide ou solide-gaz. Celles-ci proviennent principalement des forces d'attraction de type Van Der Waals, mais aussi des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène, etc. La tension superficielle (γ) est la grandeur qui permet de

quantifier ces phénomènes de surface ; elle est déterminée par l'étude des angles de contact de différents liquides de mouillage avec la surface du solide à caractériser.

La tensiométrie est une méthode indirecte de détermination des angles de contact solide-liquide, dérivée de la méthode de Wilhelmy [242]. Celle-ci consiste à immerger, dans un liquide dont on connaît la tension superficielle γ_{LV} , une plaque sur laquelle est déposée un film polymère. La mesure de la force (f) qui s'exerce sur la lame, en fonction de la profondeur d'immersion (h) au cours du cycle de mouillage (une phase d'immersion et une phase d'émersion) est réalisée en continu (mesure dynamique) (fig. IV-6).

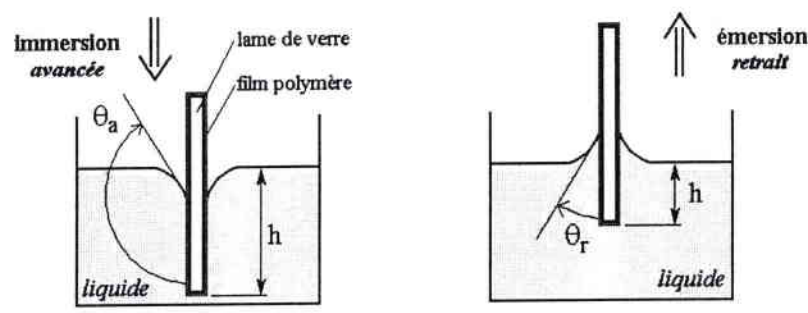


Figure IV-6 : Mesure des angles de contact dynamiques d'un film polymère avec un liquide.

Un diagramme de mouillage obtenu (fig. IV-7) est alors caractéristique du solide étudié, du liquide de mouillage choisi et de la température d'analyse. Toutes les mesures sont donc effectuées à une température constante de 20 °C (liquide thermostaté, enceinte à 20 °C).

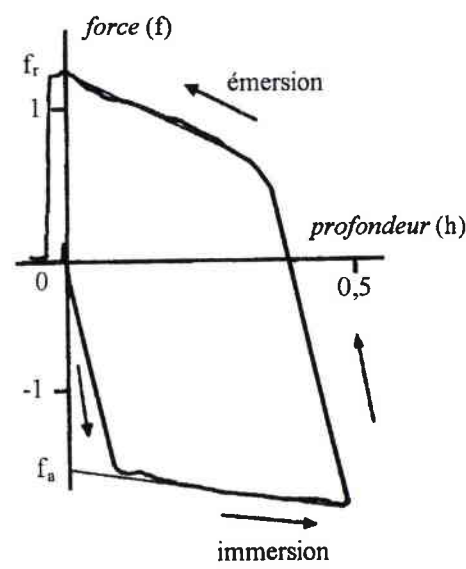


Figure IV-7 : Diagramme de mouillage d'un polymère : mesure des forces f_a et f_r .

Par extrapolation des plateaux d'immersion et d'émersion à hauteur nulle ($h = 0$), on obtient la force qui s'exerce sur la surface du film pour chacun des deux phases du cycle (immersion (f_a) et émersion (f_r)).

En effet, lorsque la lame supportant le film polymère est partiellement immergée dans le liquide de mouillage, la force mesurée par le tensiomètre est la somme des forces d'origine interfaciales et de la poussée d'Archimède.

$$F = P \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta - d \cdot g \cdot A \cdot h$$

Avec :

P : périmètre de la lame

g : accélération de la pesanteur

θ : angle de contact

A : aire de la section de la lame

d : densité du liquide de mouillage

Seule la poussée d'Archimède est proportionnelle à la hauteur d'immersion, ce qui se traduit par la formation d'un palier sur le diagramme (un palier pour chaque phase : immersion / émersion). L'extrapolation à profondeur d'immersion nulle ($h = 0$) permet alors d'obtenir les forces d'origine interfaciales seules (f_a et f_r).

L'angle de contact mesuré à l'immersion de la plaque est appelé l'angle à l'avancée (θ_a) et l'angle mesuré à l'émersion l'angle au retrait (θ_r). Ces angles de contact dynamiques sont déterminés à partir des forces (f_a et f_r) grâce à la relation :

$$\cos \theta = f / (P \cdot \gamma_{LV})$$

La différence observée entre les valeurs θ_a et θ_r traduit le phénomène d'hystérésis de mouillage. Ce dernier peut être imputé en partie à la rugosité de la surface [243] ; mais il est principalement attribué au fait que la surface d'un polymère solide n'est pas figée et peut évoluer en fonction de son environnement [91]. Suite à un mouillage, les chaînes macromoléculaires présentes à la surface du matériau peuvent se réorganiser différemment, afin de minimiser les énergies libres interfaciales [244]. Le polymère peut alors présenter une surface possédant une organisation des chaînes macromoléculaires différentes durant la phase

d'émersion par rapport à la phase d'immersion. Ceci se traduit par des angles de contact à l'avancée et au retrait différents, et une hystérésis plus ou moins importante.

Une différence d'angle de contact élevée ($\Delta\theta$) correspond donc à une surface instable sur laquelle les chaînes macromoléculaires présentent une mobilité importante. Le paramètre $\Delta\theta$ donne donc des informations importantes sur l'organisation et le comportement des chaînes à la surface du matériau lorsque celui-ci est mis en contact avec un liquide. Dans le cadre de notre étude, seules les mesures d'angle de contact entre polymères et eau (liquide polaire : $\gamma_{LV} = 73 \text{ mN.m}^{-1}$) ont été effectuées.

A3-2) Préparation des films polymères et mise en œuvre.

Les polymères sont déposés sur des lamelles de verre (18 mm de côté) préalablement nettoyées au mélange sulfochromique, rincées à l'eau déminéralisée, essuyées et étuvées à 60°C, afin de les débarrasser des impuretés grasses présentes à la surface. Le dépôt du polymère se fait par trempage de la lamelle dans une solution de 10 g/l de polymère dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane ou dans le cas de copolymères dans une solution de 10 g/l de polymère dans l'acétate de butyle.

Après trempage de la lamelle durant une heure, le film est déposé par une lente émersion de la lamelle (30 minutes) à l'aide du tensiomètre. La plaque est alors étuvée 15 minutes à 110 °C dans le cas des polymères et durant 1 heure à 60 °C pour les copolymères.

Afin de contrôler la reproductibilité des résultats, 2 à 3 films sont préparés pour chaque polymère à analyser. De même, un minimum de 2 cycles de mouillage est réalisé pour chacun de ces films.

B) Propriétés physico-chimiques des polymères.

B1) Polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle

B1-1) Comportement thermique des polymères en fonction de la taille de l'espaceur.

L'analyse thermique différentielle des différents polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle a été réalisée. Les différents thermogrammes ainsi que les températures de changement

d'état (transition de phases) et les variations d'enthalpie associées à ces transitions sont représentés sur la figure IV-8.

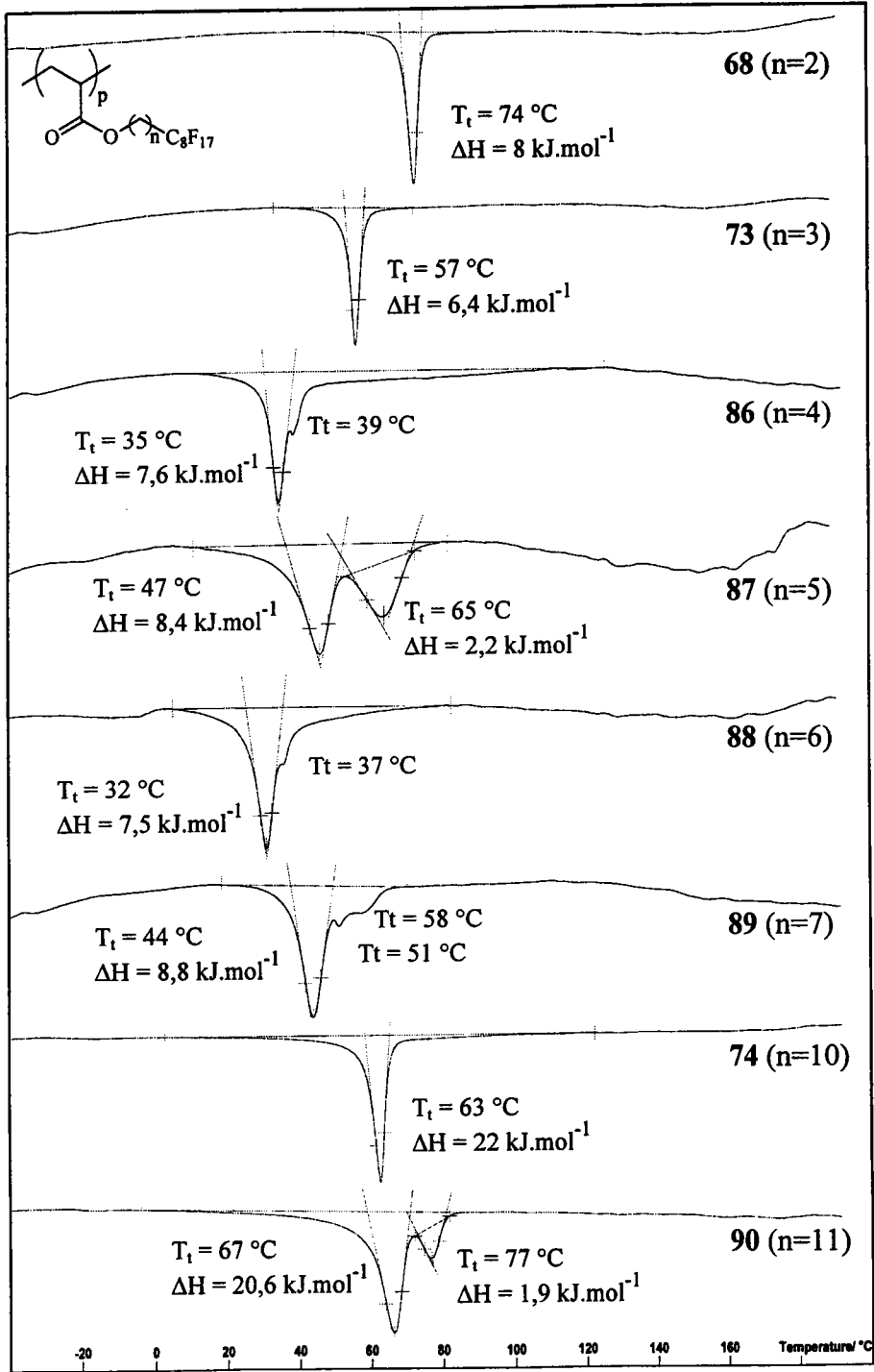


Figure IV-8 : Thermogrammes des divers polyacrylates d' ω -perfluorooctyl-alkyle.

Si l'on considère que l'isotropisation complète du polymère (désorganisation de la structure lamellaire) correspond au dernier pic observé, nous avons porté sur le graphe ci-dessous (fig. IV-9) la température d'isotropisation des polyacrylates de perfluoroalkyle en

fonction du nombre d'unité méthylénique (n) composant l'espaceur séparant la chaîne macromoléculaire du segment perfluoré.

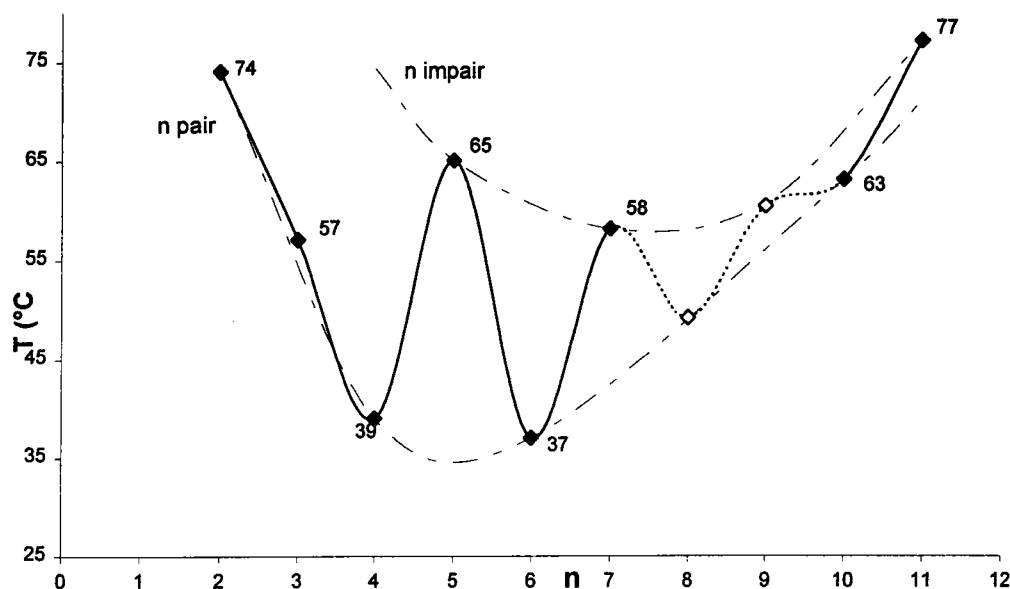


Figure IV-9 : Evolution des températures d'isotropisation (T_i) des divers polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (n).

Il apparaît ainsi que la variation est très irrégulière pour l'ensemble des polymères. Cependant, si l'on considère les composés pourvus d'un espaceur composé d'un nombre pair d'unités méthyléniques d'une part (espaceur « pair ») et d'un nombre impair d'autre part (espaceur « impair »), la variation de la température d'isotropisation paraît plus régulière. Cette alternance des grandeurs physico-chimiques en fonction de la parité du nombre d'unité méthylénique de l'espaceur est caractéristique de l'effet « pair-impair » couramment décrit dans la littérature dans le cas de polymères cristaux liquides non fluorés [6,114-119].

En effet, les composés comportant un espaceur « pair » possèdent des températures d'isotropisation plus faibles que les polymères pourvus d'un espaceur « impair », ce qui peut être attribué à une meilleure organisation de ces derniers par rapport à leurs homologues à espaceurs « pairs ». Nous avons adapté la théorie de l'effet « pair-impair » de T. Imrie [6] aux polyacrylates de ω -perfluorooctyl-éthyle. En effet, sur la base des deux structures lamellaires représentées sur la figure IV-10, l'ajout d'une unité méthylénique au sein d'un espaceur comportant un nombre impair de carbone induit une orientation différente des segments perfluorés. Ces derniers ne sont plus perpendiculaires au squelette macromoléculaire, comme dans le cas des espaceurs impairs. T. Imrie considère que les structures pour lesquelles les chaînes latérales se présentent de façon co-parallèles et étirées (ce qui favorise ici un

recouvrement plus important des segments perfluorés) conduisent à des structures plus stables et mieux organisées.

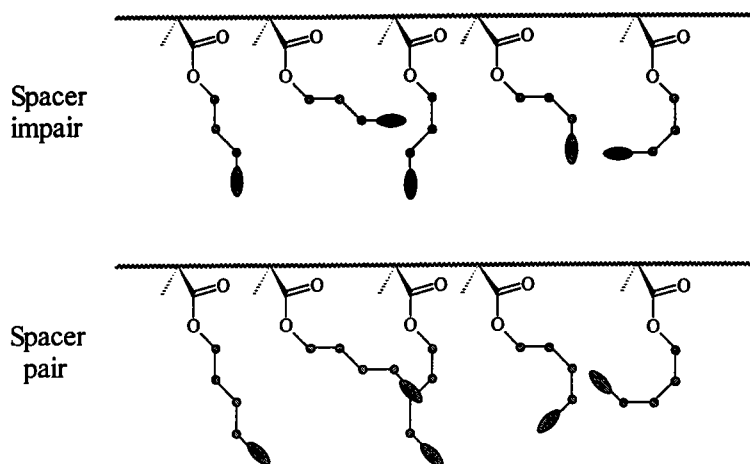


Figure IV-10 : *Différence d'orientation des segments perfluorés selon la parité du nombre d'unités méthyléniques au sein de l'espaceur : effet pair-impair.*

C'est ainsi l'angle formé par le segment perfluoré par rapport à la chaîne principale, dépendant de la parité du nombre d'unité méthylénique dans la chaîne hydrocarbonée, qui est à la base de la différence de propriétés des composés à espaceur « pair » et à espaceur « impair ». Comme le montre T. Imrie [6], cet effet s'estompe rapidement lorsque le nombre d'unité méthylénique croît. La différence de température d'isotropisation entre les deux séries de polymères diminue. L'augmentation du nombre de méthylène conduit à un accroissement du nombre de conformations possibles des chaînes latérales, ce qui se traduit par une plus grande flexibilité de l'espaceur et l'orientation des segments perfluorés moins dépendante de la géométrie de la chaîne hydrocarbonée.

Si l'on s'intéresse maintenant à la variation de la température d'isotropisation au sein d'un même groupe de polymères (espaceur « pair » ou « impair »), nous pouvons noter deux parties différentes dans cette évolution. Dans un premier temps, la température d'isotropisation décroît avec le nombre d'unité méthylénique, puis croît régulièrement pour une valeur de n supérieure à 7. Nous pouvons interpréter l'allure de ces deux couches en considérant l'existence de deux phénomènes entraînant deux évolutions antagonistes de la température d'isotropisation, et donc de l'organisation au sein du polymère, en fonction de la taille de l'espaceur.

Pour les composés **68** et **73**, comportant un espaceur très court (2 ou 3 méthylènes), la chaîne hydrocarbonée est très rigide et l'influence de la chaîne principale macromoléculaire

sur le positionnement des segments perfluorés devient prédominante [245]. Cette structure rigide induit au sein des arrangements lamellaires des zones cristallines (structure de type smectique B) et ainsi une organisation plus importante des chaînes latérales. Lorsque la taille de l'espaceur croît, le nombre de degrés de liberté augmente ce qui diminue la rigidité de l'espaceur. L'influence du squelette macromoléculaire s'estompe et l'organisation au sein des lamelles diminue ; on observe une chute de la cristallinité. Le graphe ci-dessous (fig. IV-11) réalisé sur la base de travaux antérieurs [95] auxquels nous avons adjoint la valeur associée au composé **87** ($n = 5$) met en évidence la diminution de l'indice de cristallinité ($\%^{crist}$) lorsque la taille de l'espaceur (n) croît.

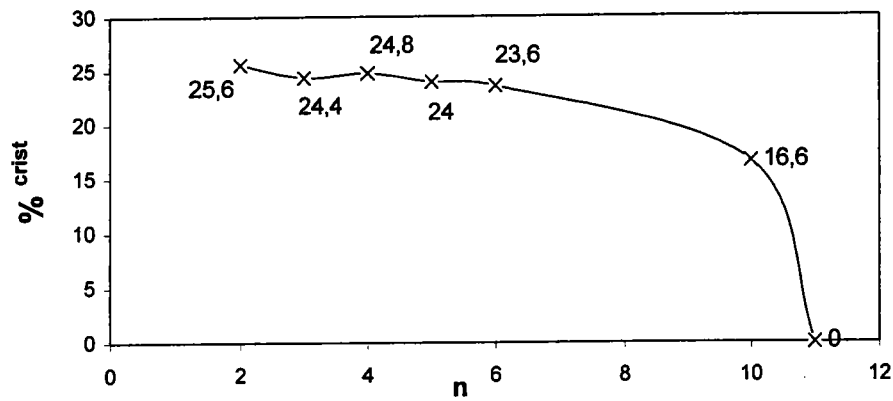


Figure IV-11 : Evolution de l'indice de cristallinité ($\%^{crist}$) des divers polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (n).

D'autre part, un accroissement du nombre d'unité méthylénique dans la chaîne hydrocarbonée de l'espaceur s'accompagne nécessairement d'une augmentation du rapport du nombre de méthylène au sein de l'espaceur (n_{CH_2}) sur le nombre de perfluorométhylène au sein du segment perfluoré (n_{CF_2}) (fig. IV-12).

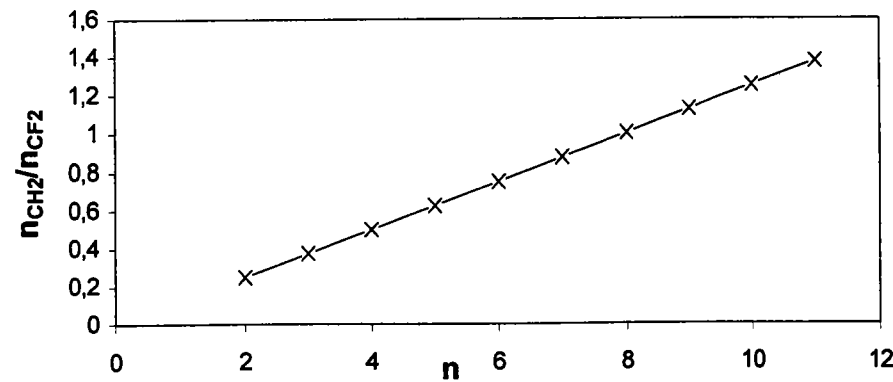


Figure IV-12 : Evolution du rapport n_{CH_2}/n_{CF_2} des divers polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (n).

Il en résulte une répulsion importante des chaînes perfluorées par l'ensemble des entités hydrocarbonées ce qui conduit à un regroupement et une organisation des segments perfluorés. Il s'agit du phénomène de ségrégation de phases [246,247]. Les domaines lamellaires sont d'autant plus stables que la ségrégation de phases est importante. Ainsi, un accroissement de la taille des espaceurs entraîne une amélioration de la structuration des chaînes macromoléculaires et par conséquent une augmentation de la température d'isotropisation. La variation d'enthalpie associée à une transition de phases est directement liée à la taille des domaines mésomorphes qui subissent cette transformation.

La courbe ci-dessous (fig. IV-13) en représente la variation en fonction de la taille de l'espaceur (*n*).

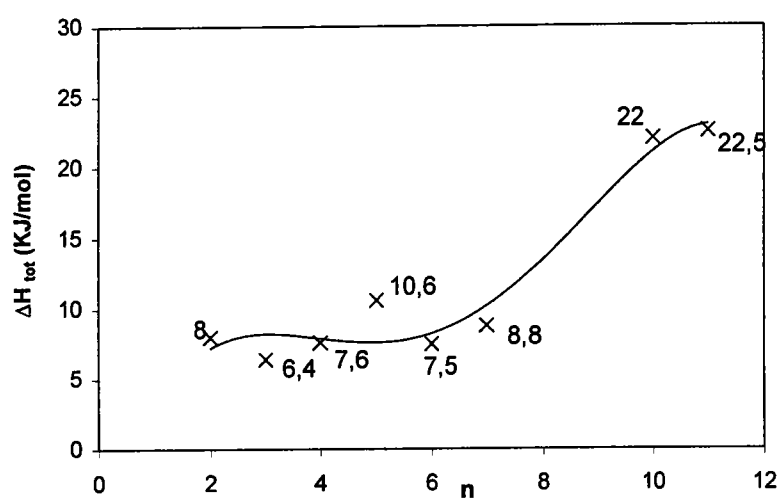


Figure IV-13 : Evolution des variations d'enthalpie associées aux différentes transitions de phases des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (*n*).

Ainsi, lorsque les polymères comportent de longs espaceurs (*n* croissant), les domaines lamellaires sont plus étendus ; ces polymères sont globalement mieux structurés et la température d'isotropisation est plus élevée.

L'augmentation de la taille des domaines lamellaires peut être mise en parallèle avec l'accroissement de l'effet de ségrégation de phases entre chaînes hydrocarbonées et segment perfluoré. En effet, une ségrégation de phases élevée favorisera un « rassemblement » important des segments perfluorés, et ainsi des « zones » perfluorées plus étendues conduisant à de larges domaines lamellaires.

La conjugaison du phénomène de ségrégation de phases (élargissement des domaines lamellaires), de la variation de la cristallinité en fonction de la taille des espaceurs (ordre

diminuant dans les lamelles) et de l'effet « pair-impair » permet d'expliquer l'allure générale de la courbe de variation de la température d'isotropisation des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction du nombre d'unités méthyléniques n au sein de l'espaceur (fig. IV-10).

B1-2) Allures générales des thermogrammes.

Les thermogrammes des différents polymères présentés sur la figure A peuvent comporter un nombre variable de pics de transitions de phases. Comme dans le paragraphe précédent, la conjugaison de deux phénomènes différents peut expliquer la variation du nombre de transitions de phases.

Dans le cas des espaceurs courts, les valeurs élevées de l'indice de cristallinité démontre l'existence d'un zone cristallisée (de type smectique B) au sein des domaines lamellaires. La première transition de phases peut ainsi être attribuée à la fusion des zones cristallines et la seconde à la désorganisation de la structure lamellaire (isotropisation). Ce comportement thermique est couramment rencontré pour les polymères cristaux liquides. Cependant, dans le cas des composés **68** et **73** (2 et 3 unités méthyléniques), il n'apparaît qu'une seule transition de phases. Il semble donc que la rigidité importante de l'espaceur (évoquée dans le paragraphe précédent) induise une organisation exclusivement cristalline des segments perfluorés au sein des lamelles (indice de cristallinité élevé et domaine lamellaire peu étendu (ΔH faible)). Ainsi, la fusion des zones cristallines correspond aussi à la dislocation des lamelles et donc à l'isotropisation du polymère. Une seule transition de phases est alors observée.

Dans le cas d'espaceur plus long, la flexibilité plus élevée de l'espaceur permet d'obtenir des domaines lamellaires au sein desquels les segments perfluorés ne se présentent pas nécessairement dans une structure cristalline. Après la fusion des zones cristallines (première transition), il subsiste une structure lamellaire de type smectique A dont la fusion correspond à la seconde transition.

D'autre part, le polyacrylate de 11-perfluorooctyl-undécyle (**90**) ne comporte pas de zones cristallines ($\%_{\text{crist.}} = 0 \%$) mais son thermogramme présente deux transitions de phases. M. Mélas [239] attribue la première transition à la fusion des zones lamellaires monocouches et la seconde transition à la fusion des zones lamellaires bicouches. En effet, dans le cas d'un long espaceur, il est possible d'imaginer que la ségrégation de phases est suffisamment

importante pour « forcer » des chaînes latérales d’une même chaîne macromoléculaire à s’organiser en constituant une lamelle de type monocouche (structure souvent décrite dans le cas de polymères cristaux liquides) [5,88].

Enfin, l’allure du thermogramme du polyacrylate de 7-perfluorooctyl-heptyle (**89**) est particulièrement intéressante dans la mesure où il présente trois transitions de phases. La coexistence des trois mésophases décrites ci-dessus peut effectivement permettre d’attribuer la première transition à la fusion des zones cristallines, la seconde à la fusion des zones lamellaires monocouches, et la dernière à l’isotropisation complète du polymère.

B1-3) Etude tensiométrique.

Dans le tableau VI-1, sont regroupés les angles de contact à l’avancée (θ_a), au retrait (θ_r), ainsi que l’hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) dans l’eau à 20°C des divers polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle (hormis le composé **89** dont l’analyse n’a pu être réalisée dans les temps impartis).

Les valeurs inscrites en italique sont issues d’une précédente étude réalisée par M. MELAS [239] sur les mêmes polymères et dans les mêmes conditions opératoires. Les valeurs relatives au composé **87** (5 unités méthyléniques) ont été ajoutées à la série précédente. Cependant, nous nous sommes assurés de l’homogénéité des deux séries de valeurs, par comparaison des angles de contact du composé **90** (11 unités méthyléniques) dont la détermination a été réalisée lors des deux études.

Polymère	n	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$
68	2	127°	108°	19°
73	3	126°	80°	46°
86	4	126°	66°	60°
87	5	125°	78°	47°
88	6	125°	72°	53°
74	10	128°	110°	18°
90	11	128°	114°	14°
		129°	114°	15°

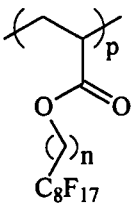


Tableau IV-1 : Angles de contact dynamiques (θ_a et θ_r) et hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) des divers polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle.

Il est intéressant de noter que tous les polymères présentent une valeur élevée d'angle de contact à l'avancée de l'ordre de 126° . Ceci traduit le fait que, dans tous les cas, la surface du film analysé présente une densité importante de groupements *perfluorométhyle*. La taille de l'espaceur n'a ainsi aucune influence sur la disposition des segments perfluorés à la surface. Cependant, les valeurs différents d'angle de contact au retrait, et par conséquent des hystérésis de mouillage, révèle une stabilité de la surface variable selon la taille de l'espaceur.

La mobilité des chaînes latérales *perfluoroalkyle* à la surface du film dépend donc du nombre d'unité méthylénique composant l'espaceur, comme le démontre le graphe représentant les variations de l'hystérésis de mouillage (*a*), les angles de contact au retrait (*b*) et à l'avancée (*c*) en fonction de la longueur de l'espaceur (fig. IV-14). Cette variation semble obéir à un effet « pair-impair » (variation irrégulière de $\Delta\theta$).

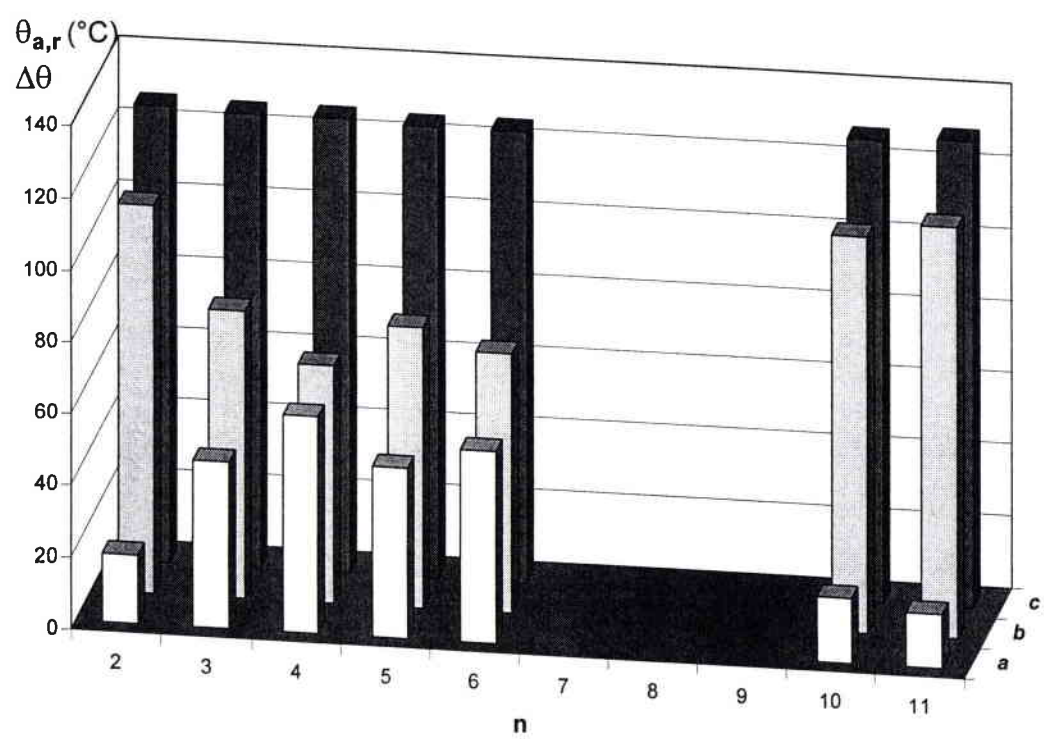


Figure IV-14 : Evolution des angles de contact dynamiques (θ_a et θ_r) et des hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (*n*).

La figure IV-15 représente les variations de l'hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) ainsi que la température d'isotropisation (T_i) des polymères en fonction de la longueur de l'espaceur. Nous avons choisi d'utiliser l'opposé des valeurs d'hystérésis de mouillage ($-\Delta\theta$) afin de faire apparaître plus rapidement les similitudes entre les deux courbes.

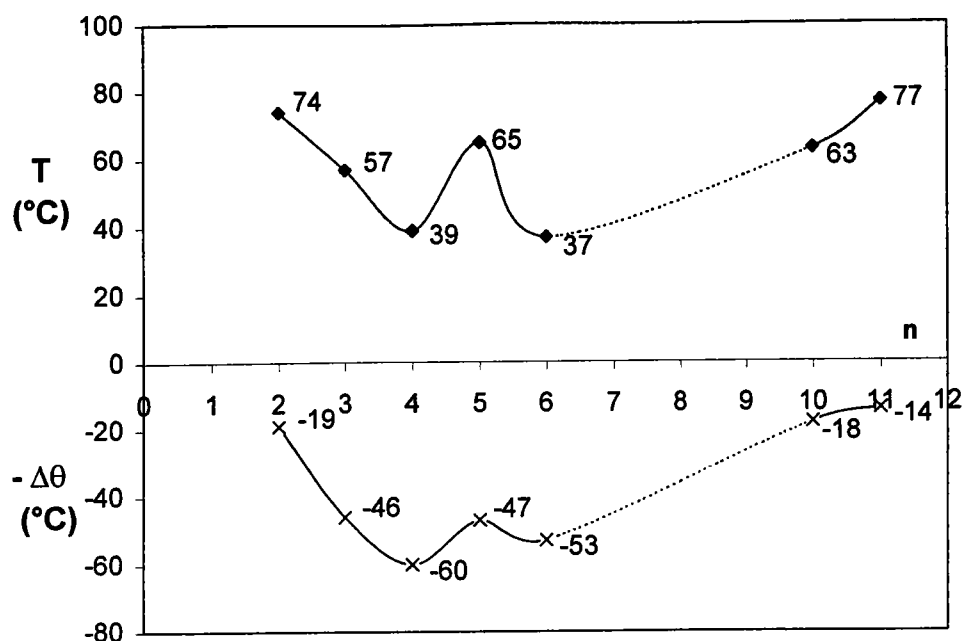


Figure IV-15 : Comparaison de l'évolution de l'hystérésis de mouillage ($-\Delta\theta$) et des températures d'isotropisation (T_i) des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (n).

L'allure des deux courbes est identique ; il paraît donc possible d'établir une corrélation entre les propriétés de surface (angles de contact et hystérésis de mouillage) et les propriétés de masse (température de transition de phases) de ces polymères. Ainsi, un composé comportant une température d'isotropisation basse (structure interne peu organisée) présente des valeurs d'hystérésis de mouillage élevées et donc, à la surface, des chaînes *perfluoroalkyle* très mobiles, entraînant la désorganisation de ces chaînes lors d'un contact avec un liquide polaire (eau). Il existe ainsi un lien étroit entre l'organisation plus ou moins grande des chaînes macromoléculaires au sein du polymère (mésophase), et celle des chaînes à la surface du polymère.

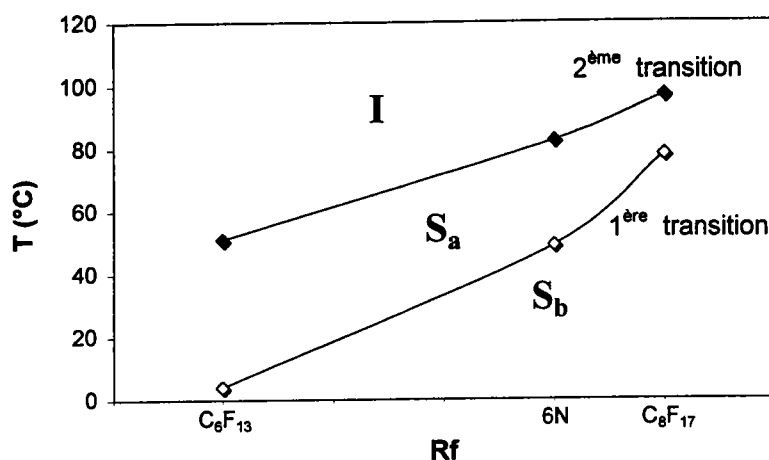
B2) Polyacrylates de ω -perfluoroalkyl- α -thia-alkyle.

B2-1) Influence de la taille du segment perfluoré (taille de l'espaceur constante).

B2-1.1) Polyacrylates de 6-perfluoroalkyl-4-thia-hexyle.

L'analyse thermique différentielle couplée à la microscopie optique sous lumière polarisée permet d'établir le diagramme représentant les domaines d'existence des différentes

mésophases (S_B : smectique B, S_A : smectique A et I : isotrope) des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl- x -thia-alkyle (taille du segment perfluoré variable : **Rf**) en fonction de la température (fig. IV-16).



	Rf	T _t (°C)	
		$\Delta H(KJ.mol^{-1})$	
93	C ₆ F ₁₃	4	51
		2,5	2,5
95	6N ≈ 7,5	49	82,5
		8,0	0,5
96	C ₈ F ₁₇	78	97
		10,0	0,6

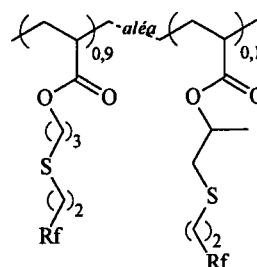


Tableau IV-2 et Figure IV-16 : Températures de transition de phases (T_g) et hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) des polyacrylates de 6-perfluoroalkyl-4-thiahexyle en fonction de la taille du segment perfluoré (R_f).

Dans un premier temps, il convient de remarquer que les températures de transition de phases augmentent lorsque la taille du segment perfluoré croît. Cette tendance est ainsi en accord avec la règle générale évoquée dans la partie bibliographique : l'ordre au sein d'un polymère perfluoré croît avec la taille du segment perfluoré.

Dans le cas du polymère **95** (Rf : 6N) comportant des segments perfluorés de tailles différentes (C_6F_{13} à $C_{12}F_{21}$), la distribution statistique moyenne des segments perfluorés correspond à une chaîne de formule brute $C_{7,5}F_{16}$.

Les températures de transition de phases mesurées pour ce polymère sont comprises entre les valeurs des composés **93** (C_6F_{13}) et **96** (C_8F_{17}). Ainsi, il apparaît que le « copolymère » composé d'un mélange d'unités monomères comportant des segments

perfluorés de tailles différentes possède un comportement thermique équivalent à celui d'un homopolymère porteur uniquement de segments perfluorés de formule brute $C_{7,5}F_{16}$ (fig. IV-17). Cette observation est confirmée par la régularité de la variation des températures de transition de phases en fonction de la taille du segment perfluoré.

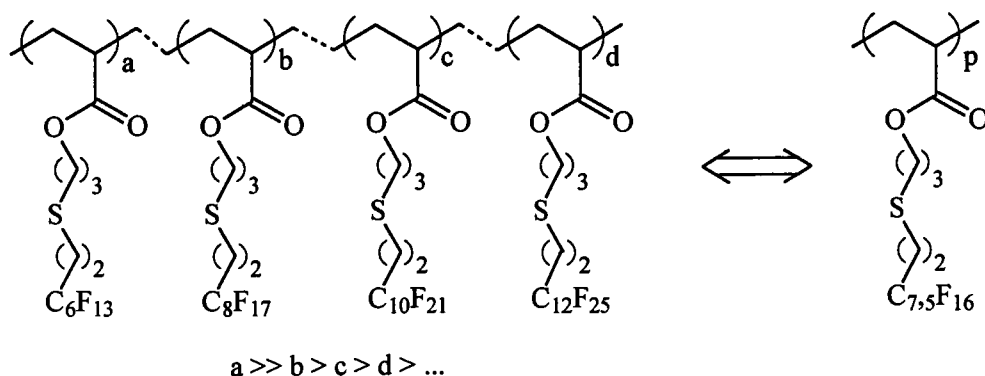


Figure IV-17 : Structure « moyenne » du polyacrylate 95.

De plus, l'étude en diffraction des rayons X des trois polymères **93** (C_6F_{13}), **95** (Rf : 6N) et **96** (C_8F_{17}) a permis de déterminer la période lamellaire **L** pour chacun d'eux (fig. IV-18). L'organisation lamellaire du polymère **95** est remarquable dans la mesure où la période lamellaire est effectivement comprise entre les valeurs mesurées pour les deux polymères **93** et **96**.

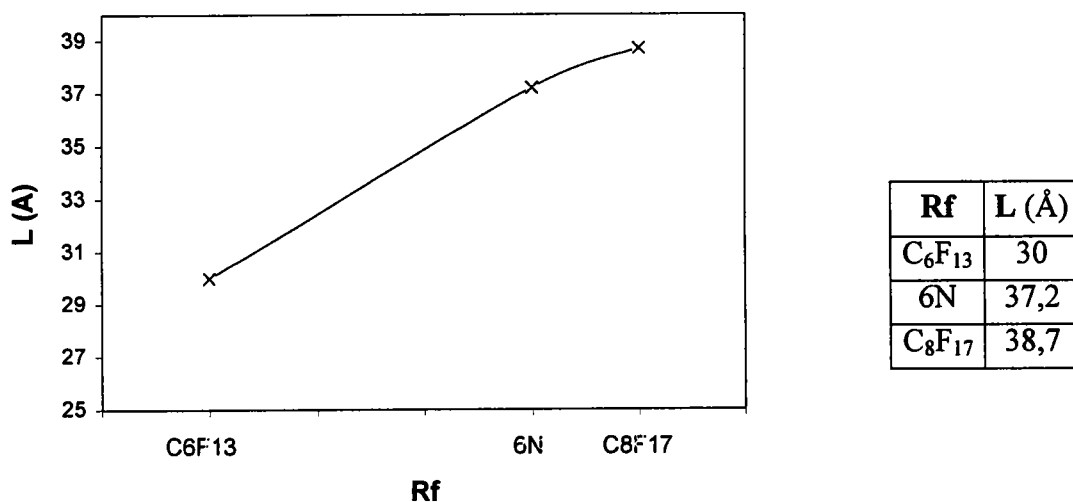


Tableau IV-3 et Figure IV-18 : Evolution des périodes lamellaires (L) des polyacrylates de 6-perfluoroalkyl-4-thia-hexyle en fonction de la taille du segment perfluoré (Rf).

La courbe ci-dessus représentant la variation de la période lamellaire en fonction de la taille du segment perfluoré permet de montrer qu'à l'instar des propriétés thermiques (T_i et

ΔH), les paramètres structuraux du composé **95** correspondent à celles d'un homopolymère porteur de segments perfluorés de formule brute $C_{7,5}F_{16}$.

Enfin, l'augmentation régulière de la période lamellaire peut être attribuée à l'allongement des chaînes latérales (segment perfluoré plus long) et à l'extension des domaines lamellaires. En effet, la variation d'enthalpie associée à l'isotropisation des différents polymères tend à augmenter lorsque la taille des segments perfluorés croît. Ceci peut être attribué à la présence de segments perfluorés plus longs ce qui accroît le phénomène de ségrégation de phases et favorise la formation de domaines lamellaires plus étendus.

D'autre part, il apparaît que l'introduction d'un atome de soufre (fonction thioéther) au sein de l'espaceur hydrocarboné induit l'apparition d'une structure lamellaire comportant des zones cristallines quelle que soit la taille du segment perfluoré. Ainsi, le composé **93** (C_6F_{13}) présente une structure de type smectique B en deçà de $4^\circ C$, une structure lamellaire de type smectique A jusqu'à $51^\circ C$, température à laquelle intervient l'isotropisation du polymère. Il est très intéressant de remarquer que malgré une taille de segment perfluoré inférieure à 7 carbones, le polyacrylate de 6-perfluorohexyl-4-thia-hexyle possède une structure relativement organisée.

La présence de zones cristallisées au sein des arrangements lamellaires, à température ambiante, a été confirmée par l'étude de diffraction des rayons X dans le cas des polymères **95** (Rf : 6N) et **96** (C_8F_{17}) (fig. IV-19).

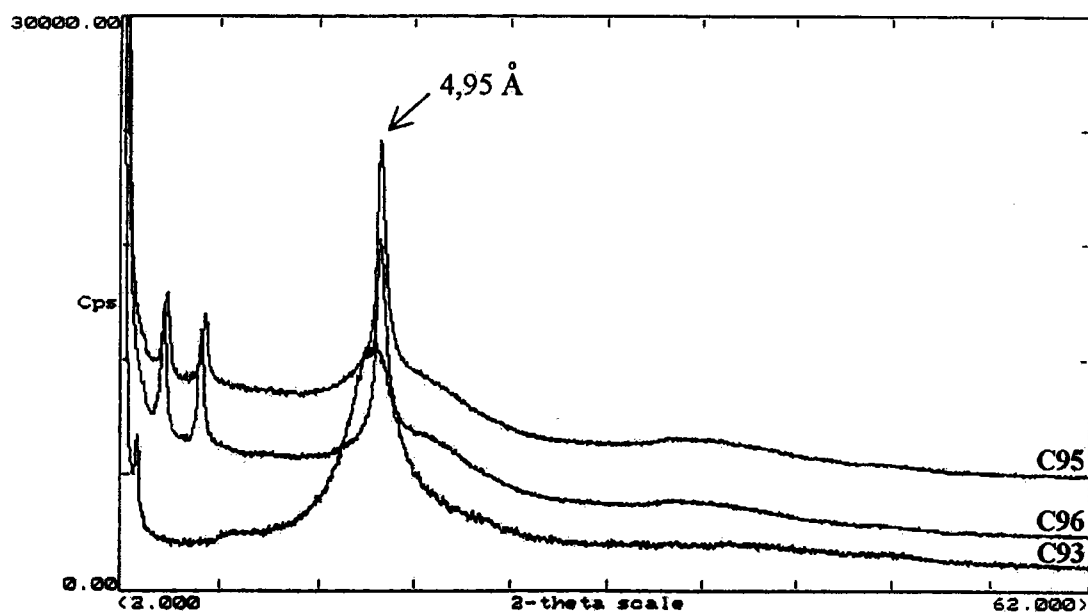


Figure IV-19 : Spectres de diffraction RX des polymères **93**, **95** et **96**.

En effet, un pic d'ordre à 4,95 Å (relatif à la distance de deux segments perfluorés consécutifs) a été observé pour chacun de ces composés. Dans le cas du composé **93** (C₆F₁₃), ce pic caractéristique d'une organisation cristalline n'est pas présent. Cependant, cela ne signifie pas que ce polymère ne présente pas de domaine cristallin. En effet, les analyses de diffraction de rayons X sont réalisées à température ambiante. Or, le domaine de stabilité des zones cristallines de ce polymère est limité par une température de transition de phases (smectique B → smectique A) de 4°C. Ainsi, à température ambiante, l'organisation interne de ce polymère correspond à une structure lamellaire non cristalline.

De même, dans le cas du composé **96** (C₈F₁₇), les températures de transition de phases sont largement supérieures à celles rencontrées dans le cas des polyacrylates de ω-perfluorooctyl-alkyle non fonctionnalisés. La présence de l'atome de soufre améliore donc l'arrangement des chaînes latérales. Il semblerait que la flexibilité de la fonction thioéther (comparée à un *méthylène*) apporte la liberté nécessaire aux segments perfluorés pour s'orienter correctement les uns par rapport aux autres. Les segments perfluorés s'organisent donc plus aisément. La présence de zones cristallisées, même dans le cas de composés porteurs de groupements *perfluorohexyle*, ainsi que les variations d'entropie relativement élevées (domaines organisés étendus), sont la conséquences d'une organisation plus importante.

B2-1.2) Polyacrylates de 14-perfluoroalkyl-12-thia-tétradécyle.

Les paramètres thermiques et structuraux des deux polyacrylates de 14-perfluoroalkyl-12-thia-tétradécyle (**102** et **103**) sont regroupés dans le tableau IV-5 :

	Rf	Tt (°C)		L (Å)
		$\Delta H (kJ.mol^{-1})$		
102	C ₆ F ₁₃	36		46,5
		11		
103	C ₈ F ₁₇	72	80	52,8
		25	1	

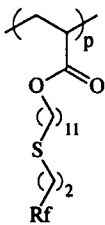


Tableau IV-5 : Températures de transition de phases (*T_t*) et variations d'enthalpie associées des polyacrylates de 14-perfluoroalkyl-12-thia-tétradécyle.

La figure IV-20 représente les spectres de diffraction des rayons X des composés **102** (C₆F₁₃) et **103** (C₈F₁₇). Les pics situés à 15,5 Å et 17,6 Å peuvent raisonnablement être

attribués à des pics d'ordre 3 ; ainsi les périodes lamellaires seraient de 46,5 Å et de 52,8 Å pour les polymères 102 et 103 respectivement.

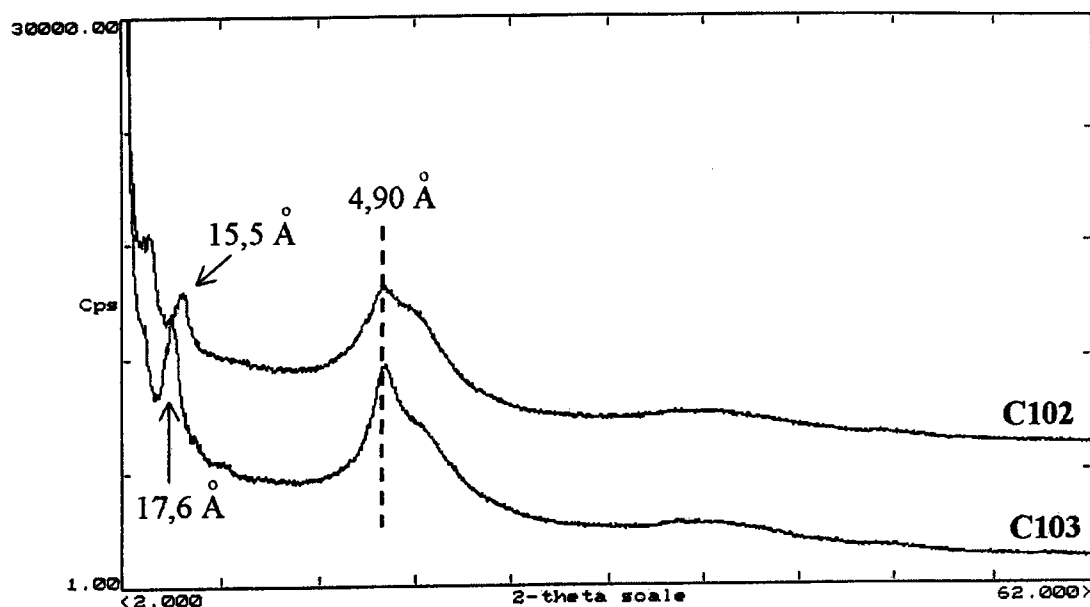


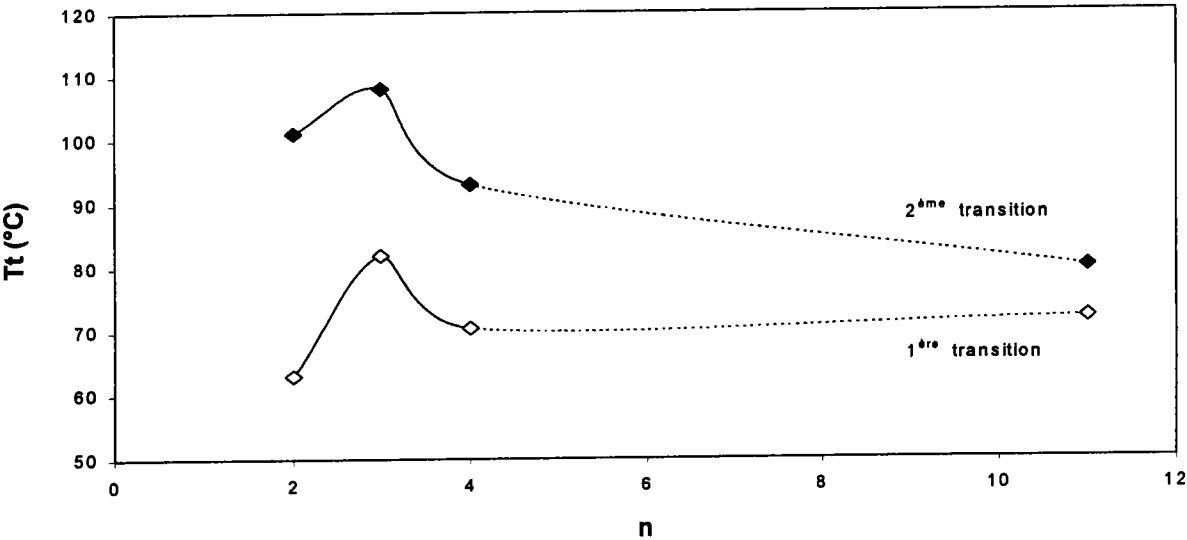
Figure IV-20 : Spectres de diffraction RX des polymères 102 et 103.

Sur ces spectres de diffraction, le polymère porteur du segment perfluoré le plus court (102) apparaît moins organisé que le second polymère (103). Cependant, la présence d'un pic cristallin situé à 4,9 Å pour chacun des deux composés est remarquable. En effet dans le cas du polyacrylate de 11-perfluorooctyl-undécyle (90), la présence de pic cristallin n'est jamais observée. Il semble donc que l'incorporation d'un atome de soufre induise une amélioration globale des propriétés structurales.

Le composé porteur du segment perfluoré le plus long (C_8F_{17}) présente deux transitions de phases typiquement attribuées à la fusion des zones cristallines (72°C), puis des zones lamellaires (80°C). Cependant, le thermogramme du composé 102 (C_6F_{13}) ne présente qu'une seule transition de phases bien que l'étude en diffraction des rayons X ait révélé la présence de zones cristallines. Nous pensons que cette unique transition correspond donc à la fusion simultanée des zones cristallines et lamellaires. Cette hypothèse est confortée par les valeurs très proches des températures auxquelles apparaissent ces transitions dans le cas du composé 103 (C_8F_{17}).

B2-2) Influence de la taille et de la structure de l'espaceur.

Les résultats des analyses thermiques différentielles (température de transition de phases et ΔH) réalisées sur une série de polyacrylates de ω -perfluorooctyl-x-thia-alkyle (**92**, **97**, **101** et **103**) sont consignés dans le tableau IV-6 ; leur variation en fonction de la taille des espaceurs est représentée sur la figure IV-21.



	n	Tt (°C)	
		$\Delta H (kJ.mol^{-1})$	
92	2	63	101
		3,5	1,1
97	3	82	108
		13	0,6
101	4	70,5	93
		9,7	0,6
103	11	72	80
		25	1

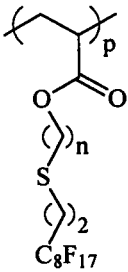


Tableau IV-6 et Figure IV-21 : Températures de transition de phases (T_t) et variation d'enthalpie associées (ΔH) des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-x-thia-alkyle en fonction de la taille de l'espaceur (n).

Tous les polymères présentent deux transitions de phases attribuables à la présence d'une structure lamellaire de type smectique B : la fusion des zones cristallines (première transition) conduit à une structure de type smectique A dont la désorganisation apparaît lors de la seconde transition (isotropisation). La présence de l'atome de soufre semble donc favoriser l'organisation cristalline des chaînes latérales quelle que soit la taille de l'espaceur.

Il semble que les températures de transition soient les plus élevées dans le cas du composé possédant un espaceur formé de trois unités méthyléniques (97).

L'accroissement de la taille de l'espaceur s'accompagne d'une augmentation des variations d'enthalpie ; il y a donc extension des domaines organisés. Comme nous avons pu le montrer dans le cas des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle, l'augmentation de la taille de l'espaceur au sein des chaînes latérales entraîne un accroissement du phénomène de ségrégation de phases. La conséquence en est un resserrement des segments perfluorés (densification) sous l'action répulsive croissante des entités hydrocarbonées. Ce phénomène se caractérise par une distance entre segments perfluorés consécutifs plus faible (4,90 Å) que dans le cas d'un espaceur long et ceci quelle que soit la taille des segments perfluorés (tab. IV-7 et fig. IV-22)

	n	m	d (Å)
93	3	6	-
96		8	4,95
102	11	6	4,90
103		8	4,90

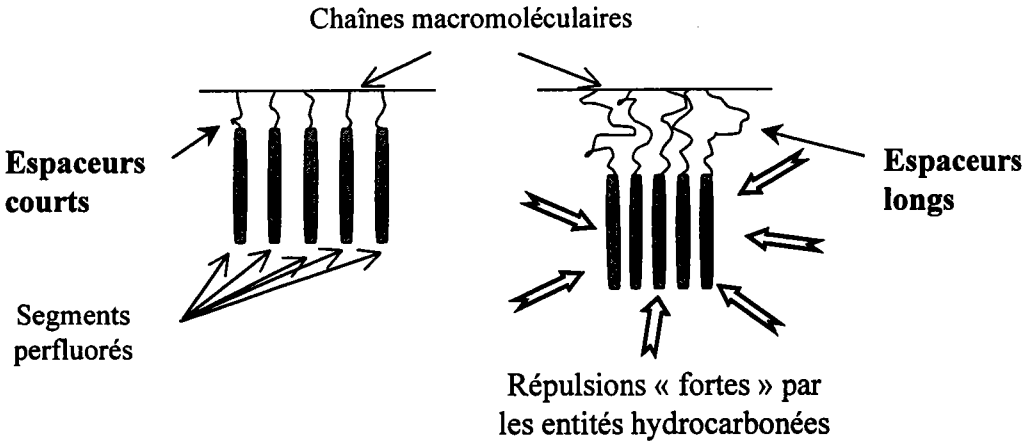
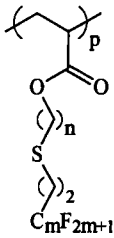
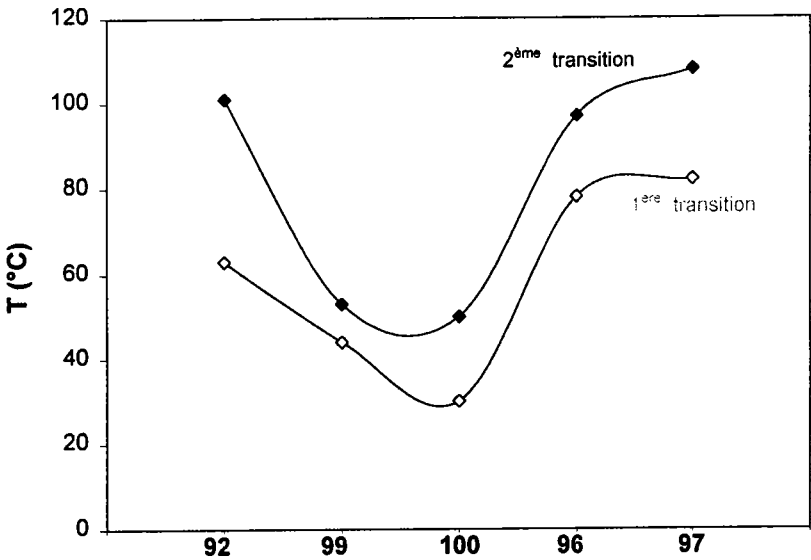


Tableau IV-7 et Figure IV-22 : Distances entre segments perfluorés (*d*) au sein des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la structure (ramifiée ou linéaire) de l'espaceur sur l'organisation. En effet, lors de la préparation du monomère 48 (synthèse des alcools par voie radicalaire puis estérification), la présence de 10 % d'isomère ramifié 48a dans le produit final a été démontrée. Le polymère correspondant

(96) est donc constitué d'un mélange d'unités monomères pourvues d'un espaceur linéaire (90%) et d'isomère ramifié (10%).

Les températures de transition de phases et de variation d'enthalpie des cinq polymères 92, 99, 100, 96 et 97, ainsi que l'évolution de la taille de l'espaceur (n) sont regroupés ci-dessous (tab. IV-8 et fig. IV-23).



	Tt (°C)	
	$\Delta H (kJ.mol^{-1})$	
92	63	101
	3,5	1,1
99	44	53
	7,7	0,6
100	30	50
	1,0	2,4
96	78	97
	10,0	0,6
97	82	108
	13	0,6

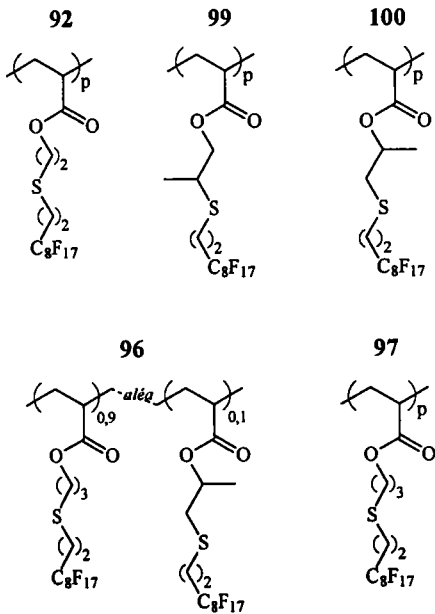


Tableau IV-8 et Figure IV-23 : Températures de transition de phases (T_t) et variations d'enthalpie associées (ΔH) des polyacrylates 92, 99, 100, 96 et 97.

Les températures de transition de phases sont bien inférieures dans le cas des deux homopolymères ramifiés et ceci quelle que soit la position du groupement *méthyle* latéral. Une légère diminution est observée lorsque le groupement *méthyle* se trouve en α de l'atome

de soufre mais la différence de comportement thermique est peu significative. La présence de cette ramification gêne donc l'arrangement des segments perfluorés.

Ceci permet de mettre en évidence l'influence de la gêne stérique due à la présence de chaînes *alkyle* latérales sur les chaînes *perfluoroalkyle* de ces polymères. Ce type d'observation a aussi été réalisée par R. RAMHARACK [131] qui a étudié l'influence d'une chaîne *alkyle* de taille variable placée sur l'azote d'un polyacrylate de 3-alkyl-6-perfluoroalkyl-3-aza-4-sulfone-héxyle. L'auteur observe une désorganisation des mésophases lorsque la taille des chaînes *alkyle* augmente.

Dans le cas du « copolymère » **96**, les températures de transition de phases sont légèrement inférieures à celles de l'homopolymère **97** ; la présence d'une fraction de chaînes latérales ramifiées (10 %) entraîne une diminution de l'organisation générale du polymère.

B2-3) Influence de la position de l'atome de soufre au sein de l'espaceur.

L'étude thermique réalisée sur les trois composés **103**, **104** et **105** nous a permis de mettre en évidence l'importance de la position de la fonction thioéther au sein des chaînes latérales *perfluoroalkyle* sur le gain apporté aux propriétés structurales des polyacrylates de 14-perfluorooctyl-x-thia-tétradécyle (x = 3, 4 ou 12) (tab. IV-9).

	n	m	T _t (°C)	
103	11	2	72	80
105	3	10	60	72,5
104	2	11	66	73

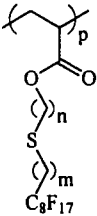


Tableau IV-9 : Températures de transition de phases (*T_t*) des polyacrylates de 14-perfluorooctyl-x-thia-tétradécyle (x = 3, 4 ou 12).

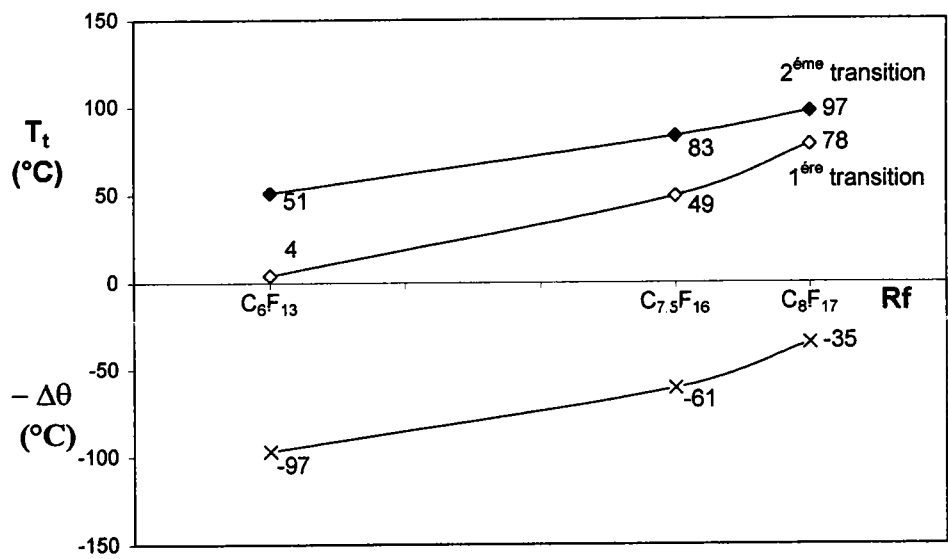
Il apparaît que le composé comportant un atome de soufre situé en position γ du segment perfluoré présente des propriétés thermiques supérieures à celles des deux composés pour lesquels l'atome de soufre est séparé du segment perfluoré par une longue chaîne hydrocarbonée. L'organisation interne du polymère décroît donc lorsque l'atome de soufre n'est pas situé à proximité des segments perfluorés.

Ainsi, le rôle « structurant » de l'atome de soufre semble d'autant plus efficace qu'il est situé à proximité du segment perfluoré.

B2-4) Propriétés de surface.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux angles de contact (θ_a et θ_r) entre l'eau et trois polyacrylates de 6-perfluoroalkyl-4-thia-hexyle (**93** : C_6F_{13} , **95** : $6N$ et **96** : C_8F_{17}). Les angles de contact ainsi que les températures de transition de phases relatifs à ces produits sont regroupés dans le tableau IV-10 .

Comme nous l'avons mentionné précédemment dans le cas des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle, les angles à l'avancée restent relativement constants. Cependant, l'hystérésis de mouillage dépend fortement de l'organisation au sein du polymère. La variation de l'hystérésis de mouillage en fonction de la taille du segment perfluoré suit la même tendance que la variation des températures de transition de phases en fonction de ce même paramètre n (fig. IV-24).



	Rf	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$	T_t (°C)	
93	C_6F_{13}	136	39	97	4	51
95	$C_{7,5}F_{18}$	128	67	61	49	83
96	C_8F_{17}	126	91	35	78	97

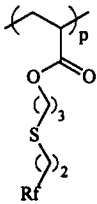


Tableau 10 et Figure IV-24 : *Comparaison des hystérésis de mouillage ($-\Delta\theta$) et de températures d'isotropisation (T_t) des polyacrylates de 6-perfluoroalkyl-4-thia-hexyle en fonction de la taille du segment perfluoré.*

Ainsi lorsque la taille du segment perfluoré augmente, l'organisation des domaines lamellaires s'accroît, ce qui s'accompagne d'une plus grande stabilité des chaînes macromoléculaires à la surface : cela se traduit par une hystérésis de mouillage décroissante.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au cas de deux polymères présentant un espaceur relativement long (90 et 103). Les données de tensiométrie et d'analyse thermique différentielle sont décrites dans le tableau 11 :

	θ_a	θ_r	$\Delta\theta$	T_t (°C)	
90 *	129	114	15	67	77
103 **	129	99	30	72	80

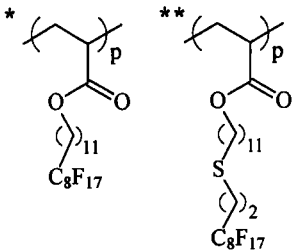


Tableau IV-11 : Angles de contact dynamiques (θ_a et θ_r), hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) et températures de transition de phases (T_t) des polyacrylates 90 et 103.

Les études structurales (diffraction aux rayons X) réalisées sur ces deux composés ont révélé que seul le polymère soufré présente une structure cristalline. De même, nous avons pu montrer précédemment que la présence d'un atome de soufre améliore l'organisation des structures lamellaires (température de transition de phases légèrement supérieure).

Cependant, la valeur de l'hystérésis de mouillage de ce dernier est supérieure à celle du polymère non fonctionnalisé présentant normalement une structure lamellaire moins organisée. La souplesse apportée par la présence de la fonction thioéther semble donc favoriser la réorganisation des chaînes macromoléculaires de surface lorsque celle-ci est en contact avec l'eau (solvant polaire), conduisant à des angles au retrait inférieurs à ceux attendus.

Cette observation reste valable dans le cas des polyacrylates de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle (espaceur à 3 unités méthyléniques) pour lesquels les analyses thermiques et structurales mettent en évidence l'organisation élevée des structures lamellaires (existence de domaine cristallin). Néanmoins, les valeurs d'hystérésis de mouillage restent élevées ($35^\circ < \Delta\theta < 97^\circ$) par rapport à celles mesurées pour les polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle ($18^\circ < \Delta\theta < 60^\circ$) qui présentent pourtant une structure moins organisée.

Ces exemples montrent parfaitement que si l'incorporation d'un groupement organique au sein des chaînes latérales d'un polyacrylate de perfluoroalkyle peut améliorer l'organisation des chaînes macromoléculaires, celle-ci n'entraîne pas nécessairement une diminution significative de l'hystérésis de mouillage.

B3) Polyacrylates de perfluoroalkyle comportant une fonction sulfoxyde, sulfone ou sulfonate.

Lors du chapitre précédent, nous avons montré que l'introduction d'un groupement organique au sein des chaînes latérales d'un polyacrylate de perfluoroalkyle influence significativement l'organisation lamellaire au sein de ces polymères. La fonction thioéther n'apporte qu'une faible amélioration des propriétés structurales et thermiques ; elle conduit de plus, à des composés présentant des propriétés de surface relativement faibles. Afin d'améliorer celles-ci, des polyacrylates de perfluoroalkyle comportant une fonction polaire (sulfoxyde, sulfone et sulfonate) ont été préparés et analysés.

B3-1) Comparaison des propriétés des polyacrylates de perfluoroalkyle comportant une fonction thioéther, sulfoxyde, sulfone et sulfonate.

Les analyses thermiques différentielles des quatre séries de polymères ont été réalisées. Les valeurs des variations d'enthalpies associées aux différentes transitions de phases (ΔH) sont regroupés dans le tableau IV-12.

		n	Rf	ΔH (kJ.mol ⁻¹)		
94		3	C ₆ F ₁₃	0,8	0,7	
102		11	C ₆ F ₁₃	36,0		
92		2	C ₈ F ₁₇	3,5	1,1	
97		3	C ₈ F ₁₇	13,0	0,6	
101		4	C ₈ F ₁₇	9,7	0,6	
103		11	C ₈ F ₁₇	25,0	1,0	
70		3	C ₈ F ₁₇	-		
71		11	C ₈ F ₁₇	-		
76		3	C ₆ F ₁₃	9,2	2,8	
81		11	C ₆ F ₁₃	15,0	2,0	
72		2	C ₈ F ₁₇	4,0	-	
79		3	C ₈ F ₁₇	2,4	25,6	0,9,0
80		4	C ₈ F ₁₇	18,9	-	
82		11	C ₈ F ₁₇	95,0		
83		-		-		

Tableau IV-12 : *Variations d'enthalpie associées aux transitions de phases (ΔH) pour des polyacrylates comportant un groupement organique soufré.*

La figure IV-25 représente les températures de transition de phases (T_i) en fonction de chaque polyacrylates : thioéther, sulfoxyde, sulfone et sulfonate.

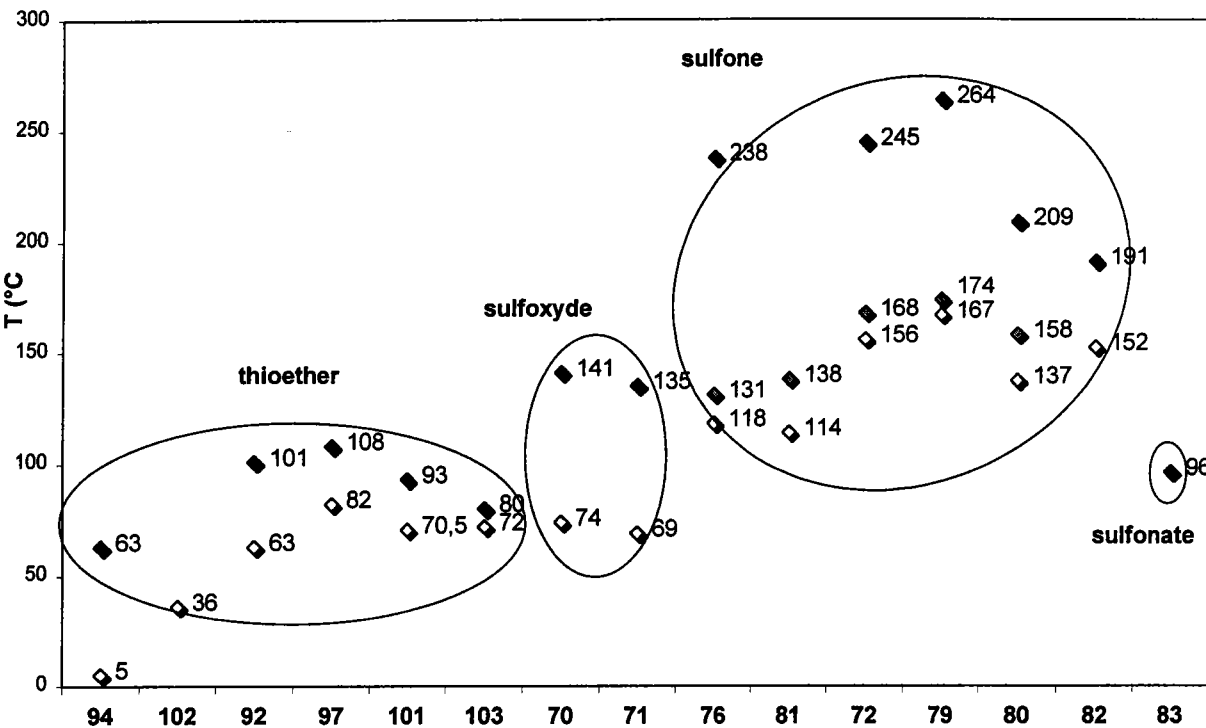


Figure IV-25 : Températures de transition de phases (T_i) des polyacrylates comportant un groupement organique soufré.

Les composés porteurs des fonctions *sulfoxyde* et *sulfonate* sont instables thermiquement. Ainsi lors de l'analyse thermique différentielle, une seule montée en température a pu être réalisée.

Sur la figure IV-25, les quatre séries de polymères se distinguent clairement les unes par rapport aux autres. Si l'on écarte le *sulfonate*, dont le comportement thermique est peu intéressant (faible température d'isotropisation et mauvaise tenue thermique), les polymères sulfoxydés et sulfonés présentent des températures de transition de phases plus élevées que leurs homologues thioéthers.

Si l'on considère que la sulfone est plus polaire que le sulfoxyde et le thioéther, nous pouvons remarquer que l'organisation des chaînes macromoléculaires augmente avec la polarité du groupement fonctionnel incorporé au sein de leurs chaînes latérales *perfluoroalkyle*.

Ainsi, l'effet « structurant » du groupement *sulfonyle* est supérieur à celui du groupement *sulfinyle* ou de l'atome de soufre des thioéthers. Ces groupements *sulfonyle* possédant une polarité importante, les forces d'attraction existant entre ceux-ci favorisent un arrangement co-parallèle des chaînes *perfluoroalkyle* au sein desquelles ils sont situés (fig. IV-26). Ce sont donc des groupements mésogènes plus efficaces qu'un sulfinyle ou qu'un atome de soufre. Cette efficacité se traduit par des variations d'enthalpie bien plus élevées dans le cas des polymères sulfonés (très larges domaines lamellaires) que dans le cas des homologues thioéthérés (polyacrylates de ω -perfluoroalkyl- x -thia-alkyle).

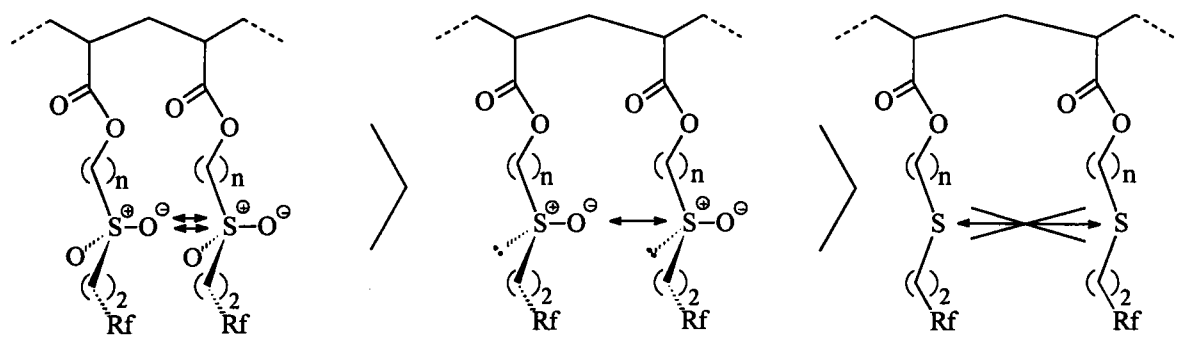


Figure IV-26 : Effet structurant des groupements organiques polaires : fonctions sulfoxyde et sulfone.

Les paramètres structuraux établis par diffraction des rayons X confirment les améliorations apportées par le groupement *sulfonyle* (tab. IV-13).

	n	x	L (Å)	d (Å)
96	3	0	38,7 Å	4,95
78		2	40,8 Å	4,87
103	11	0	53 Å	4,90
82		2	57 Å	4,85

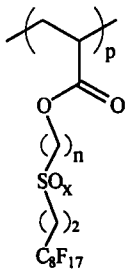


Tableau IV-13 : Périodes lamellaires (*L*) et distances entre segments perfluorés (*d*) : comparaison entre polyacrylates thioéthérés et sulfonés.

A taille d'espaceur constante (96 et 78, ou 103 et 82), la distance entre les segments perfluorés est plus petite dans le cas des polymères sulfonés. Nous pouvons attribuer ce

resserrement à l'attraction mutuelle des groupements *sulfonyle* entraînant un rapprochement des segments perfluorés (fig. IV-27).

Pour une fonction donnée (96 et 103, ou 78 et 82), l'accroissement de la ségrégation de phases liée à l'allongement de l'espaceur permet d'expliquer la densification des segments perfluorés plus importante dans le cas de l'espaceur à 11 unités méthyléniques (cf. Chap. III § B2-2).

De même, les périodes lamellaires (épaisseur d'une lamelle) mesurées dans le cas des polymères sulfonés sont plus élevées que celles mesurées dans le cas des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-*x*-thia-alkyle. La présence du groupement *sulfonyle* entraîne un étirement des chaînes latérales *perfluoroalkyle*, conséquence d'une meilleure organisation de ces chaînes au sein des lamelles bi-couches (fig. IV-27).

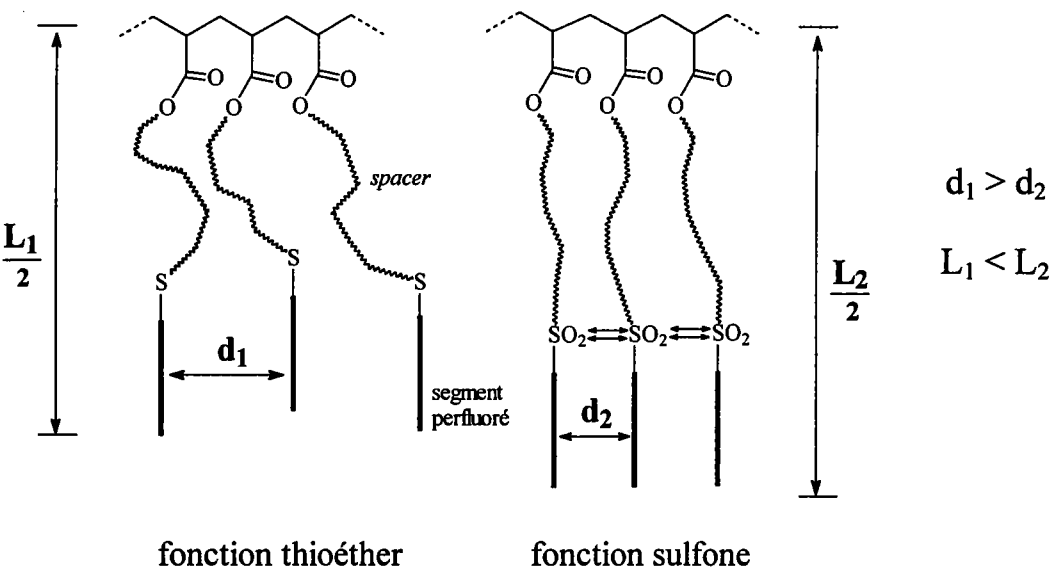


Figure IV-27 : Effet structurant des groupements *sulfonyle* : resserrement des segments perfluoré et étirement des chaînes latérales.

B3-2) Propriétés des polyacrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle.

Les deux graphiques présentés sur la figure IV-28 représentent les domaines d'existence des mésophases au sein des polyacrylates de perfluoroalkyle sulfonés en fonction de la taille du segment perfluoré d'une part (espaceur de taille constante), et de la taille de l'espaceur d'autre part (taille du segment perfluoré constante).

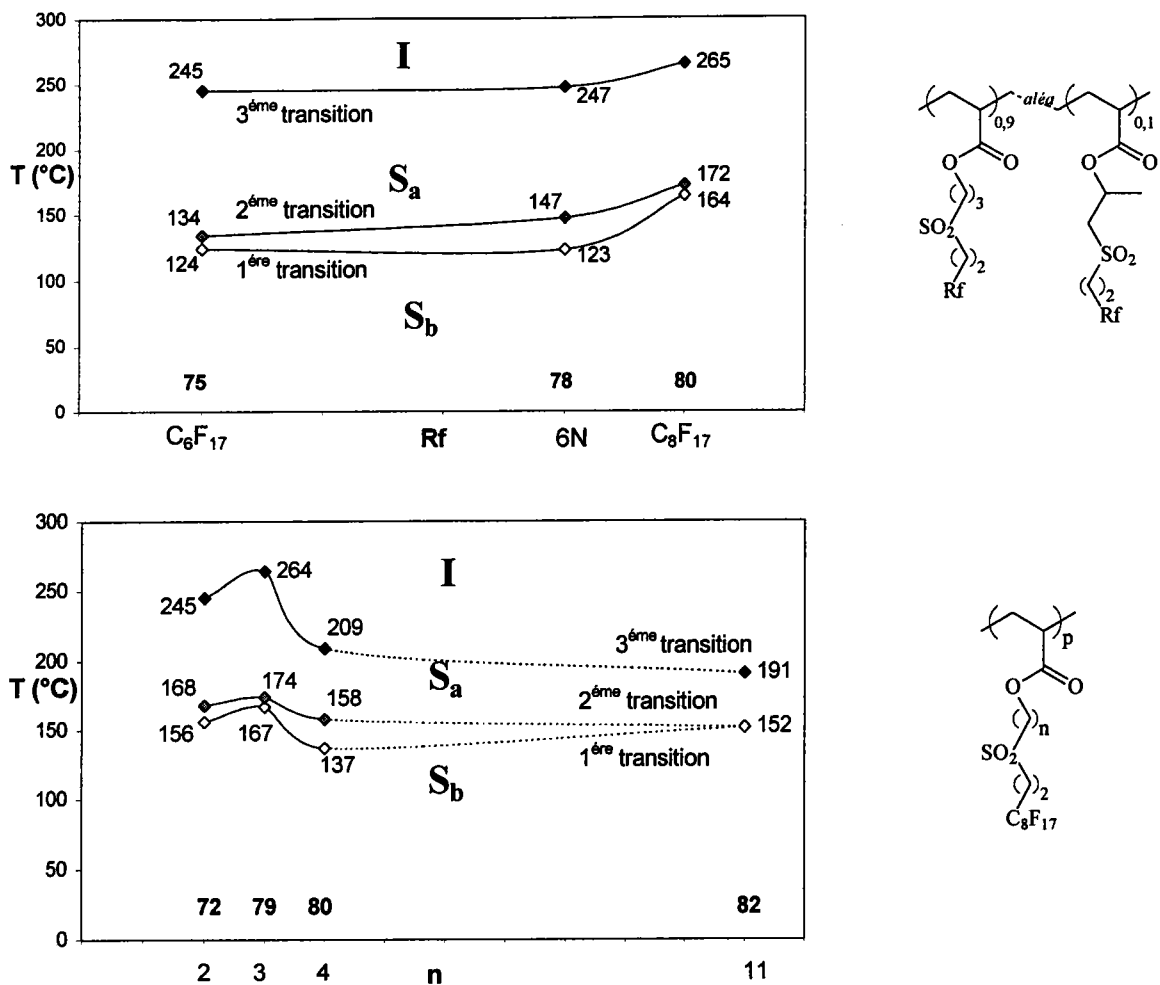


Figure IV-28 : Températures de transition de phases (T_i) des polyacrylates de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle en fonction de la taille du segment perfluoré (R_f) et du nombre de méthylènes au sein de l'espaceur (n).

Quelle que soit la taille de l'espaceur ou du segment perfluoré, l'effet « structurant » très important du groupement *sulfonyl* induit des températures de transition de phases et des variations d'enthalpie très élevées. L'existence de domaines lamellaires comportant des zones cristallines est établie même pour des espaceurs longs (11 unités méthyléniques) ou des segments perfluorés courts (*perfluorohexyle*). La nature des différentes mésophases a été déterminée par microscopie optique sous lumière polarisée et l'existence de phases cristallines à température ambiante confirmée par diffraction des rayons X aux grands angles. Nous avons noté la présence d'une mésophase intermédiaire entre les domaines relatifs aux organisations de type smectique A et smectique B. Cependant, la plage de températures couvrant le domaine d'existence de cette mésophase s'est avérée trop réduite pour nous permettre de déterminer la nature de celle-ci.

L'allure des courbes de variation de températures de transition de phases en fonction de la taille des segments perfluorés ou de la taille des espaceurs est tout à fait comparable à celle des courbes établies dans le cas des polyacrylates de perfluoroalkyle thioéthérés.

Lors de l'étude des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle, nous avons remarqué que le polymère **96** préparé à partir d'un mélange d'isomères linéaires et ramifiés (**48**) présente des propriétés thermiques, et par conséquent une organisation, inférieures à celles du polymère **97** préparé à partir du monomère linéaire seul (**48a**). Dans le cas des polyacrylates sulfonés, la présence d'une fraction significative (10%) d'unités monomères porteuses de chaînes latérales ramifiées n'influence pas l'organisation interne des polymères. Les températures de transition de phases des deux polymères (**79** et **78**) sont très proches (tab. IV-14).

	T _i (°C)		
79 *	167	174	264
78 **	164	172	265

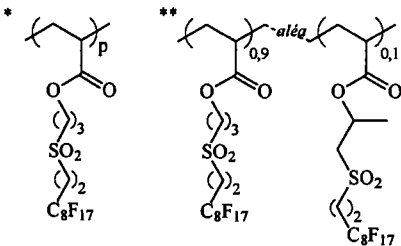


Tableau IV-14 : Comparaison des températures de transitions de phases (*T_i*) des composés **79** et **78** : influence du groupement latéral méthyle.

La gêne stérique induite par la présence des groupements *méthyle* latéraux sur une partie des chaînes *perfluoroalkyle* est compensée par l'attraction mutuelle importante des groupements *sulfonyle*.

B3-3) Influence de la position de la fonction sulfone au sein des chaînes latérales perfluoroalkyle.

Sont regroupés dans le tableau IV-15, les températures de transition de phases de divers polyacrylates de perfluoroalkyle :

	n	m	T _i (°C)	
90 *	-	-	67	77
141 **	2	11	66	99
82 **	11	2	152	191

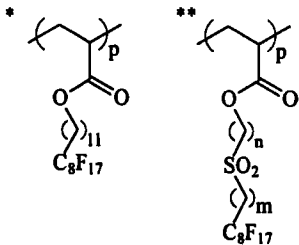


Tableau IV-15 : Comparaison des températures de transitions de phases (*T_i*) des composés **82**, **90** et **141** : influence de la position du groupement sulfonyle.

Comme signalé précédemment dans le cas des polyacrylates de ω -perfluoroalkyl- x -thia-alkyle, l'efficacité d'un groupement mésogène dépend de sa position au sein des chaînes latérales *perfluoroalkyle*.

Le composé **82**, comportant un groupement *sulfonyle* très proche du segment perfluoré (position γ), présente des températures de transition de phases très supérieures à celles du composé **141** pour lequel le groupement mésogène est séparé du segment perfluoré par une longue chaîne hydrocarbonée (11 unités méthyléniques). Bien que les groupements mésogènes s'attirent mutuellement, la mobilité acquise par les segments perfluorés, du fait de la flexibilité de la chaîne hydrocarbonée, limite l'alignement des segments perfluorés. L'effet « structurant » des groupements *sulfonyle* est ainsi masqué.

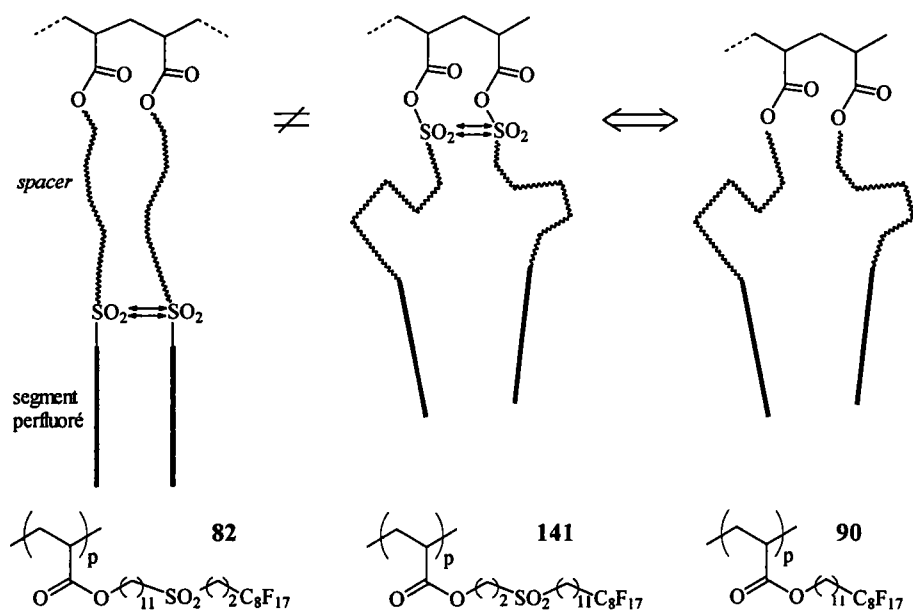


Figure IV-29 : Représentation schématique de l'organisation des segments perfluorés au sein des composés **82**, **90** et **141** : influence de la position du groupement sulfonyle au sein de l'espaceur.

Dans ce dernier cas, la chaîne hydrocarbonée située entre la fonction *sulfone* et le segment perfluoré joue le rôle d'un espaceur composé de 11 unités méthyléniques (fig. IV-29). Ceci permet d'expliquer que le comportement thermique du polymère **141** est relativement proche de celui du polyacrylate de 11-perfluorooctyl-undécyle (**90**).

B4) Polyacrylates de perfluoroalkyle comportant divers groupements organiques.

Une dernière série de polyacrylates de perfluoroalkyle comportant un espaceur relativement court (1 à 2 méthylènes), un segment perfluoré de type *perfluorooctyle*, ainsi

qu'un groupement organique non soufré a été étudiée par analyse thermique différentielle. Les résultats ont été portés en fonction du type de groupement organique incorporé au sein des chaînes latérales *perfluoroalkyle* (fig. IV-30).

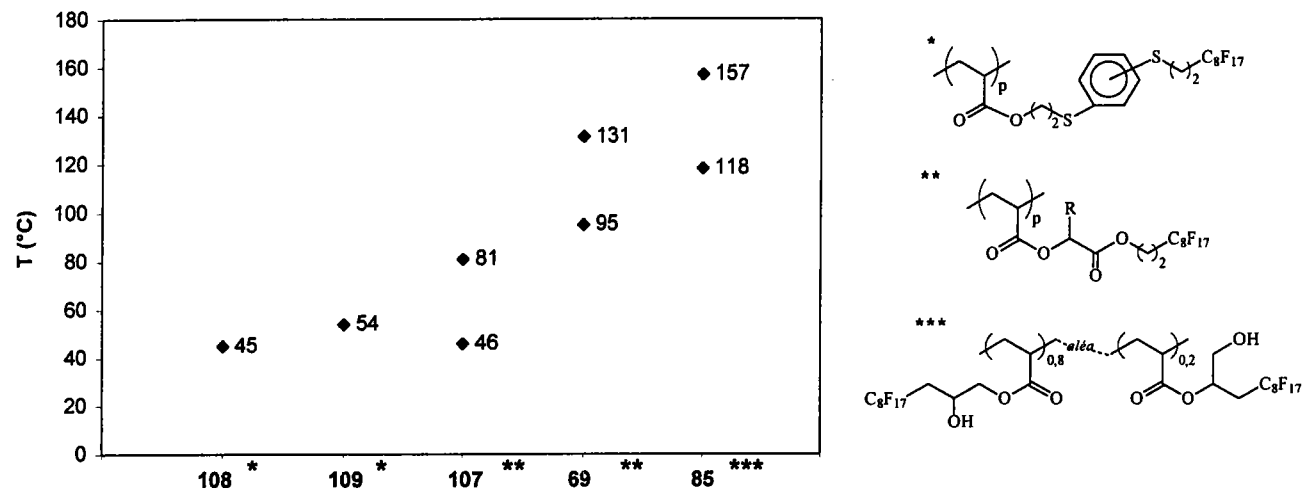


Figure IV-30 : Températures de transition de phases (*T_i*) des polyacrylates comportant un groupement organique non soufré (fonction ester, groupements aromatique et hydroxyle).

Cette étude a pour but de déterminer quelles propriétés, apportées par les groupements organiques (polarité, structure, ...) incorporés au sein des chaînes latérales, peuvent favoriser ou défavoriser l'organisation des chaînes macromoléculaires.

B4-1) Fonction ester.

Les polymères 69 et 107 comportent tous deux une fonction ester au sein des chaînes latérales. Les températures de transition de phases du composé 69 sont relativement élevées et met en évidence le gain apporté par la fonction ester sur l'organisation des chaînes macromoléculaires. De plus par analogie avec les résultats précédents (série sulfonée et thioétherée), les deux transitions de phases observées sur le thermogramme de ce composé peuvent être interprétées comme la fusion de zones cristallines (*T*=95°C) puis la désorganisation des domaines lamellaires (*T*=131°C). Le rôle du groupement mésogène joué par le groupement *carbonyle* polaire apparaît ici évident (fig. IV-31).

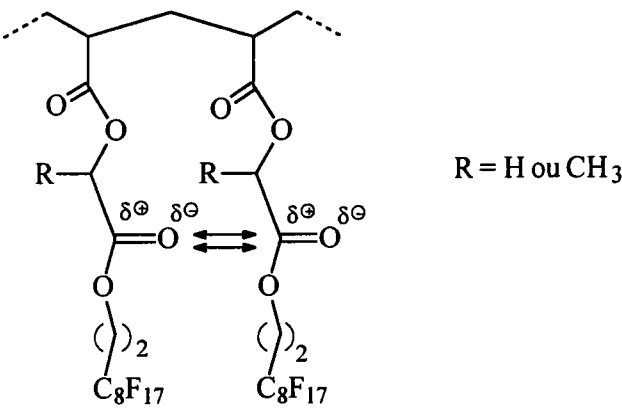


Figure IV-31 : Effet structurant des groupements organiques polaires : fonctions ester.

Cependant le polymère **107**, dont l’espaceur comporte un groupement *méthyle* latéral, présente un comportement thermique moins intéressant que son homologue **69**. Si le thermogramme de ce dernier révèle l’existence probable de domaines lamellaires comportant des zones cristallines (deux transitions de phases), les températures et les variations d’enthalpie sont moins élevées que celles du composé non ramifié **69**.

A nouveau, ceci démontre que la présence de groupements latéraux au sein des chaînes *perfluoroalkyle* entraîne une gêne stérique qui limite le rapprochement et l’alignement des segments perfluorés au sein des arrangements lamellaires. Ceci se traduit par une organisation moins grande et des températures de transition de phases moins élevées..

B4-2) Groupement hydroxyle.

La présence du groupement *hydroxyle* au sein de la chaîne latérale *perfluoroalkyle* du composé **85** permet d’augmenter de façon très importante l’organisation des chaînes macromoléculaires par rapport à son homologue non hydroxylé (**73**) (tab. IV-16) :

	T _t (°C)	
	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	
73	57	-
	6	-
85	118	157
	9,2	1

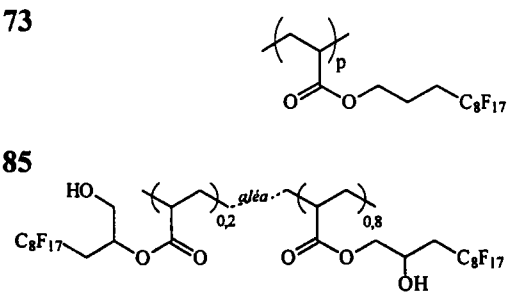


Tableau IV-16 : Comparaison des températures de transitions de phases (T_t) des composés **73** et **85** : influence du groupement hydroxyle.

Cet exemple permet de montrer l'effet « structurant » des groupements organiques introduits au sein des espaceurs. Dans le cas des polyacrylate de ω -perfluorooctyl-alkyle, l'organisation des chaînes latérales n'est due qu'à la taille de l'espaceur et du segment perfluoré (rigidité, géométrie, ségrégation de phases). Les interactions entre segments perfluorés sont très faibles voire nulles ; leur organisation est principalement la conséquence des forces de répulsion imposées par l'ensemble des entités hydrocarbonées.

La présence d'un groupement *hydroxyle* à proximité de ces segments perfluorés favorise leur arrangement en position co-parallèle. En effet, l'attraction mutuelle des groupements *hydroxyle* polaires entraîne le rapprochement et l'alignement des segments selon le même principe que pour les fonctions sulfoxyde, sulfone ou ester.

B4-3) Groupelement aromatique.

Les températures de transition de phases des deux polymères comportant un noyau aromatique au sein de la chaîne latérale *perfluoroalkyle* ont été mesurées (tab. IV-17) :

	Position des substituants	T _t (°C)
108	<i>ortho</i>	45°C (décomposition à 180°C)
109	<i>para</i>	54°C

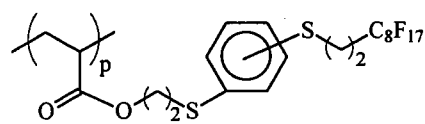


Tableau IV-17 : Températures de transitions de phases (*T_t*) des polyacrylates de 3-(*x*-(3-perfluorooctyl-1-thia (oxa) -propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*x* = 2, 4).

Le comportement thermique des deux composés est très mauvais, le composé **108** se décomposant même à une température de 180°C. Néanmoins, une transition de phases est observée sur les thermogrammes révélant une structure organisée, très certainement de type smectique A (lamellaire).

Cependant, les basses températures d'isotropisation traduisent une faible organisation interne de ces polymères. L'effet « structurant » recherché n'est pas observé. L'arrangement co-planaire des noyaux aromatiques qui aurait permis une meilleure structuration de ces chaînes latérales au sein des lamelles ne semble pas s'être mis en place. Il apparaît donc que la présence d'un seul noyau aromatique n'induit pas une meilleure organisation des segments perfluorés. Il semble donc nécessaire d'introduire des groupements pourvus d'au moins deux cycles aromatiques afin d'observer des améliorations [124-128].

B5) Comparaison des propriétés physico-chimiques des polyacrylates porteurs des fonctions sulfone et sulfonamide.

Le polyacrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorohexyléthyl-sulfonylamino)-éthyle (**84**) est un polymère perfluoré comportant une fonction sulfonamide et un groupement *perfluorohexyle*. Ce composé a souvent été cité dans la littérature [130,131]. Malgré un segment perfluoré relativement court (*perfluorohexyle*), de taille inférieure à la taille critique de 7 carbones [90,92], il possède une structure lamellaire présentant des zones cristallisées à température ambiante.

Les propriétés de surface très élevées de celui-ci en font un agent d'imperméabilisation de matériaux (tissu, papier, etc.) très efficace [20,133]. Il nous a semblé intéressant de comparer les propriétés thermiques et structurales d'une série de polyacrylates de 2-(N-méthyl 2-perfluoroalkyléthyl-sulfonylamino)-éthyle (sulfonamide), déterminées par S. Girault lors d'une précédente étude [130], avec celle d'une série de polyacrylate de 3-(2-perfluoroalkyléthyl-sulfonyl)-propyle (sulfone). Ces derniers présentent aussi une très bonne organisation interne (lamellaire et cristalline) quelle que soit la taille du segment perfluoré (y compris *perfluorohexyle*).

B5-1) Analyse thermique différentielle

La fonction sulfonamide possède la structure figée et rigide d'une fonction amide et la polarité élevée d'un groupement *sulfonyle*. Nous avons ainsi comparé les températures de transition de phases de polyacrylates comportant une fonction *amide* (**106**), *sulfonamide* (* [130]) et *sulfone* (**79**) (tab. IV-18 et fig. IV-32).

	Tt (°C)		
	$\Delta H (kJ.mol^{-1})$		
106	39	89	
	2,9	0,6	
*	150	220	
	7,0	-	
79	167	174	264
	2,4	25,6	0,9

106

*

79

Tableau IV-18 : Températures de transition de phases (*T_t*) et variations d'enthalpie associées (ΔH) des polyacrylates comportant une fonction amide, sulfonamide ou sulfone.

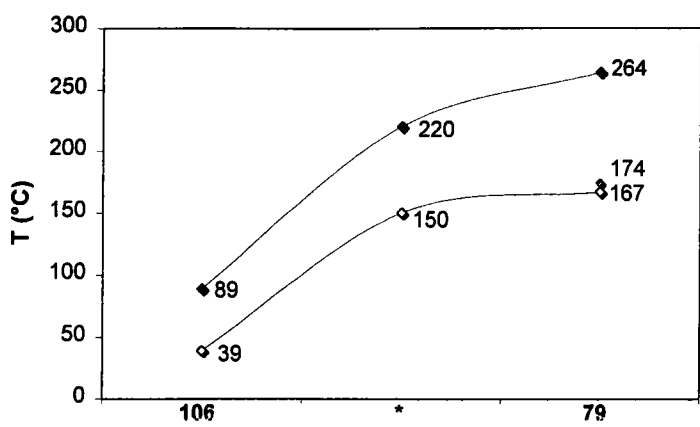


Figure IV-32 : Comparaison des températures de transition de phases (T_g) des polyacrylates comportant une fonction amide, sulfonamide ou sulfone.

Les trois composés présentent une structure lamellaire avec des zones cristallines en deçà d’une première température de transition, une structure lamellaire de type smectique A, puis une structure amorphe au delà de la température d’isotropisation. Le polymère 106 possède un comportement thermique peu intéressant, caractéristique d’une structure mésomorphe faiblement organisée (domaine peu étendu ou de stabilité réduite). La structure plane et rigide, ainsi que la présence d’un groupement *méthyle* latéral semble limiter l’organisation des chaînes latérales *perfluoroalkyle*.

En effet comme représenté sur la figure IV-33, du fait de la structure plane de la fonction *amide*, le groupement *carbonyle*, l’atome d’azote ainsi que le radical *méthyle* se situent dans un même plan ; cette configuration engendre une large surface projetée de cette fonction *amide*. Cependant, les interactions électriques entre deux groupements *carbonyle* polaires s’appliquent si ces derniers se situent dans un même plan. L’encombrement stérique s’oppose à l’approche des deux groupements *carbonyle*. Le rôle « structurant » de ce dernier est alors limité.

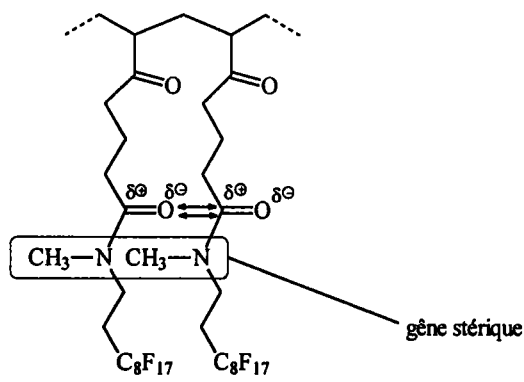


Figure IV-33 : Effet structurant des fonctions amide : influence de la planéité de celle-ci et de la présence du méthyle latéral.

Les températures de transition de phases mesurées dans le cas du composé **79** sont supérieures à celles du polymère comportant la fonction *sulfonamide* **97**. Il semble donc que la conjonction d'une structure figée et de la présence du radical *méthyle* latéral, entraîne une légère désorganisation de la structure lamellaire. L'effet « structurant » induit par la polarité du groupement *sulfonyle* est ainsi limité par l'encombrement stérique, de la même façon que dans le cas du polymère comportant la fonction amide. Cependant, la polarité bien plus importante du sulfonyle par rapport à celle du carbonyle engendre des forces d'attraction polaires plus importantes, compensant ainsi la gêne stérique.

Les deux graphiques présentés sur la figure IV-34 correspondent à la variation des températures de transition de phases des polyacrylates de 3-(2-perfluoroalkyléthyl-sulfonyl)-propyle (**75**, **77** et **78**) et des polyacrylates de 2-(N-méthyl 2-perfluoroalkyléthyl-sulfonylamino)-éthyle (*sulfonamide* [130]) en fonction de la taille du segment perfluoré.

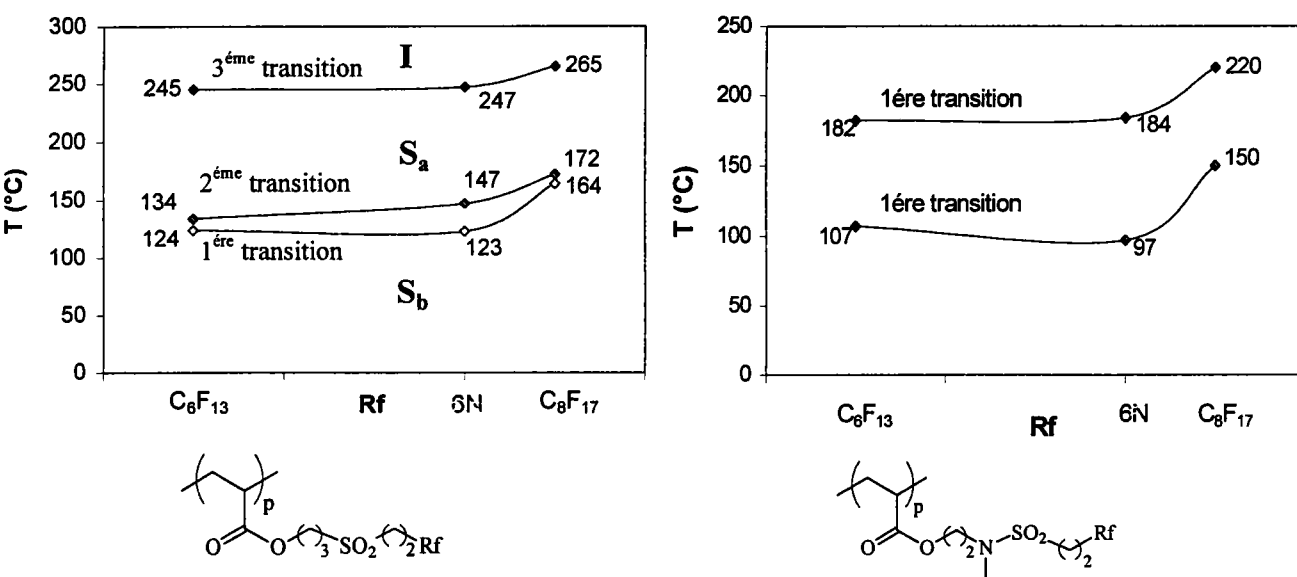


Figure IV-34 : Evolution des températures de transition de phases (T_g) des polyacrylates comportant une fonction sulfonamide ou sulfone, en fonction de la taille des segments perfluorés.

Pour chacune des deux séries de polymères, la présence des fonctions sulfone d'une part et sulfonamide d'autre part augmentent de façon très importante l'organisation des polymères, quelle que soit la taille du segment perfluoré. L'allure générale des deux courbes est très semblable et ces dernières ne se distinguent que par des valeurs de température et de variation d'enthalpie plus élevées pour la série des polyacrylates de 3-(2-perfluoroalkyléthyl-sulfonyl)-propyle. D'un point de vue structural, le gain apporté par la présence du groupement *sulfonyle*

est sensiblement supérieur à celui apporté par l'introduction d'une fonction *sulfonamide* et ceci quelle que soit la taille du segment perfluoré.

B5-2) Analyse structurales.

Les paramètres structuraux (d et L) déterminés par diffraction de rayons X pour les deux séries de polymères précédentes, permettent de confirmer la meilleure organisation des polymères sulfonés.

La figure IV-35 représente la variation de la distance entre les segments perfluorés au sein des domaines cristallins (à température ambiante) pour chacune des deux séries de polymères en fonction de la taille du segment perfluoré.

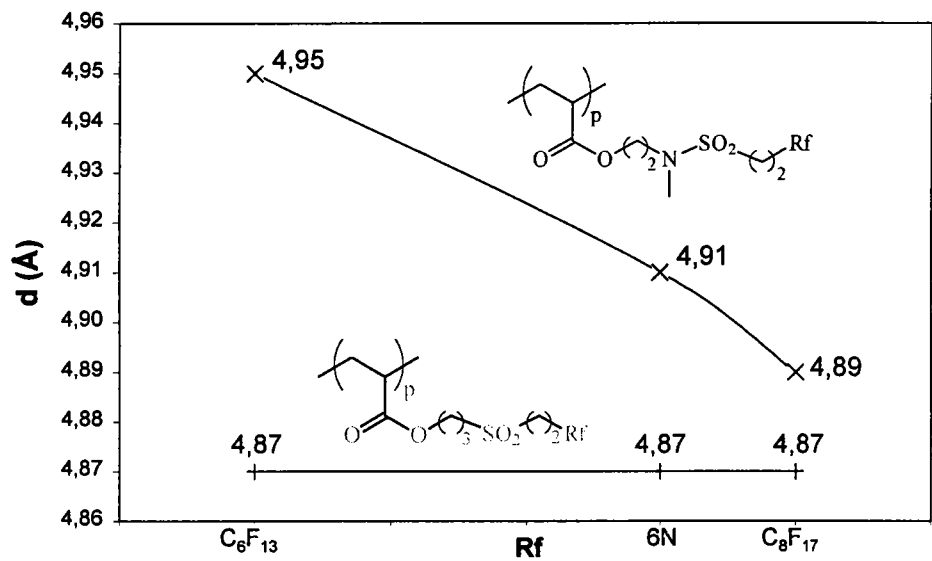


Figure IV-35 : Evolution des distances entres segments perfluorés (d) au sein des polyacrylates comportant une fonction sulfonamide ou sulfone, en fonction de la taille des segments perfluorés (Rf).

La distance entre les chaînes perfluorées, dans le cas des polymères comportant une fonction *sulfonamide*, est toujours supérieure à celle des polymères sulfonés. Cette différence peut être attribuée à la gêne stérique (décrite précédemment) qui limite le rapprochement des chaînes latérales sous l'effet du groupement *sulfonyle*. Pour des polyacrylates 3-(2-perfluoroalkyléthyl-sulfonyl)-propyle, quelle que soit la taille des segments perfluorés, la distance entre deux segments consécutifs reste constante et très faible (4,87 Å). Sans doute, cette distance doit-elle correspondre à l'écart minimum possible entre les segments perfluorés dans le cas de ces polymères. Dans le cas des polyacrylates de 2-(N-méthyl 2-

perfluoroalkéthyl-sulfonylamino)-éthyle, la distance entre les segments perfluorés diminue en fonction de la taille de ces derniers. L'augmentation de la taille des segments perfluorés s'accompagne d'un accroissement du phénomène de ségrégation de phases ; ceci se traduit par une répulsion plus forte des entités hydrocarbonées sur les segments perfluorés compensant partiellement les phénomènes de gêne stérique, ce qui entraîne un resserrement de ces derniers.

Ainsi, comparé à la fonction *sulfonamide*, la *sulfone* apporte plus particulièrement une amélioration structurale significative pour les polymères porteurs de groupements *perfluorohexyle*.

L'analyse du second graphique présenté (fig. IV-36) permet de confirmer l'observation précédente.

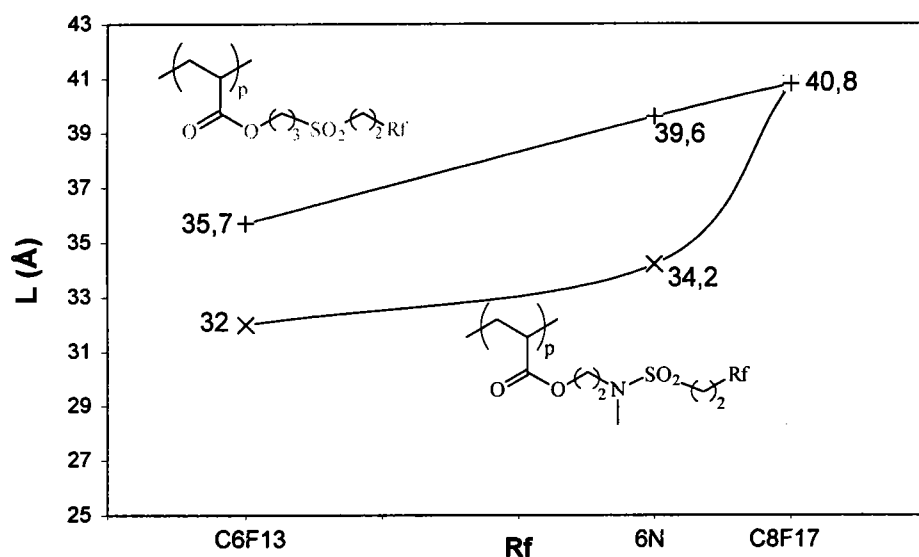


Figure IV-36 : Evolution des périodes lamellaires (*L*) au sein des polyacrylates comportant une fonction sulfonamide ou sulfone en fonction de la taille des segments perfluorés (*Rf*).

Comme nous avons pu le voir précédemment, une meilleure organisation des segments perfluorés s'accompagne généralement d'un étirement plus important des chaînes latérales, conduisant à la formation de lamelles de largeur plus élevée. Dans le cas présent, les polymères porteurs du groupement *sulfonyle* présentent des périodes lamellaires supérieures à celle de leurs homologues porteurs de fonctions sulfonamide, principalement dans le cas de segments perfluorés « courts » (75, 76 et 77).

B5-3) Tensiométrie et test de résistance à l’eau (Spray Test – Test eau/ipa).

Les polymères présentant actuellement l’intérêt industriel le plus vif sont les polyacrylates comportant les groupements *perfluohexyle* (faible coût de production). En tenant compte des contraintes industrielles, les copolymères **114** et **116** ont été préparés à partir de l’acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle (**121a**). Les résultats des différents tests et analyses sont comparés à ceux obtenus pour deux séries de copolymères à base d’acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle (**38**) d’une part et d’acrylate de 3-méthyl-6-perfluorohexyl-3-aza-4-sulfonyl-hexyle (**AF6**) d’autre part (tab. IV-19) ; ces composés sont connus pour leur utilisation commerciale dans le domaine des revêtements d’imperméabilisation de divers matériaux [27,133].

	R	x/y	Spray Test	Test ipa/eau	θ_a (°)	θ_r (°)	$\Delta\theta$ (°)
113*	<i>n</i> -butyle	0,65/0,35	50	2	123	39	83
115*	stéaryle	0,64/0,36	50/70	6	123	79	44
114**	<i>n</i> -butyle	0,64/0,36	70/80	7	124	80	44
116**	stéaryle	0,62/0,38	70	8	125	86	39
139***	<i>n</i> -butyle	0,67/0,33	70	6 / 7	122	61	61
140***	stéaryle	0,65/0,35	70	6 / 7	118	68	50

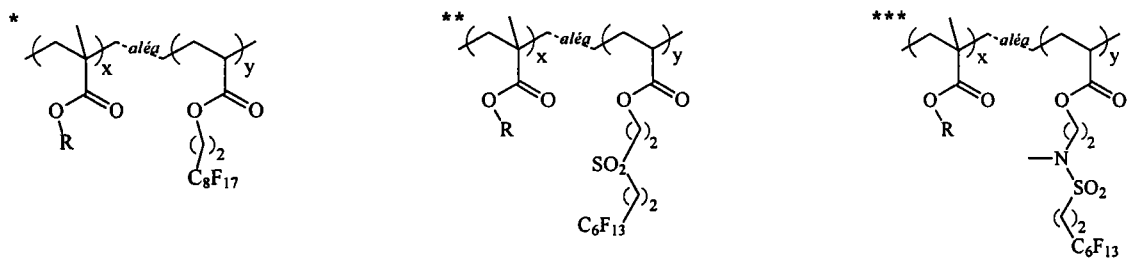


Tableau IV-17 : *Propriétés de surface de trois séries de copolymères : tensiométrie (θ_a , θ_r et $\Delta\theta$) et hydrophobie (spray-test et test eau/ipa).*

Les analyses de tensiométrie dynamique ont été réalisées sur des films de copolymères déposés sur des lamelles de verre, le solvant de mouillage étant l’eau ($\gamma_{LV} = 73 \text{ N.m}^{-1}$ à 20°C). Les propriétés de résistance à l’eau (hydrophobie) des copolymères sont évaluées grâce aux tests « Spray-Test » et « Test eau/ipa » (annexe n°3) réalisés sur des étoffes coton/polyesters préalablement imprégnées des divers copolymères (fig. IV-37).

Dans le cadre de l’étude par tensiométrie, les angles de contact à l’avancée restent relativement constants de l’ordre de 123° quelque soit le copolymère testé. Cette valeur est

caractéristique du taux élevé d'unités monomères perfluorées (33 à 38 % molaire). Les angles au retrait diffèrent selon le copolymère testé, entraînant des valeurs d'hystérésis de mouillage très variables.

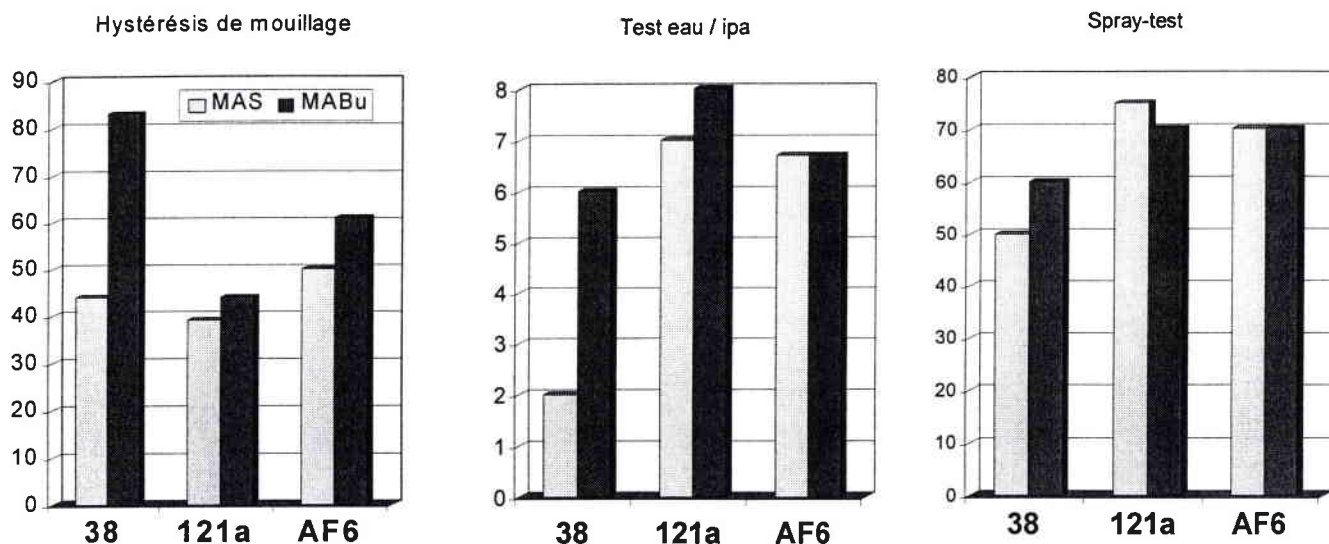


Figure IV-37 : Comparaison des propriétés de surface de trois séries de copolymères : tensiométrie (θ_a , θ_r et $\Delta\theta$) et hydrophobie (spray-test et test eau/ipa).

Dans le cas des copolymères à base d'acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle, la nature du comonomère influence très largement les résultats des différents tests. En effet, si le copolymère à base de méthacrylate de stéaryle (**115**) présente des performances relativement proches de celles des copolymères porteurs des fonctions sulfone (**114** et **116**) ou sulfonamide (**139** et **140**), le copolymère à base de méthacrylate de butyle (**113**) présente une hystérésis de mouillage très élevée (83°) et des résultats aux tests de résistance à l'eau très faibles (spray-test : 50/70 et test eau/ipa : 2) (fig. IV-37). Ceci met en évidence la relativement bonne organisation du composé **115** à l'inverse du copolymère **113** pour lequel l'organisation est très mauvaise. Ce phénomène a déjà été cité dans la littérature par M. Masamachi [189].

Comme nous avons pu le voir précédemment dans le cas des polyacrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle, l'organisation des segments perfluorés dépend essentiellement de la répulsion imposée par les entités hydrocarbonées. Dans le cas présent, au sein du copolymère **113** les chaînes latérales 2-perfluorohexyl-éthyle sont « diluées » dans un ensemble de chaînes latérales courtes de type butyle. Dans cet environnement, les segments perfluorés trop éloignés les uns des autres ne peuvent se regrouper. De plus, E.F. Jordan [99] a montré que les

groupements *butyle* ne possèdent pas une taille suffisante pour engendrer une structure organisée : le polyméthacrylate de butyle est un polymère amorphe. La conjonction de ces deux phénomènes (absence de force d'attraction des segments perfluorés et structure amorphe du polyméthacrylate de butyle) permet d'expliquer la faible organisation du composé **113**.

Dans le cas du copolymère **115**, le comonomère possède une longue chaîne *stéaryle*. Le polyméthacrylate de stéaryle présente une structure organisée [100] ; ainsi dans le cas du copolymère à base d'acrylate de 2-perfluorohexyl-éthyle, les chaînes latérales 2-*perfluorohexyl-éthyle* s'intercalent entre les chaînes hydrocarbonées *stéaryle*. Les groupements *stéaryle* s'arrangent les uns par rapport aux autres de façon co-parallèle, les chaînes 2-*perfluorohexyl-éthyle* intercalées s'alignent donc avec ces derniers. La structure de ce copolymère est donc bien organisée (structure lamellaire).

Malgré des taux d'unité monomère perfluoroalkylée relativement faibles ($\sim 40\%^{\text{mol}}$), les valeurs d'hystérésis mesurées pour les composés **139** et **140**, à base d'acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorohexyléthyl-sulfonylamino)-éthyle (**AF6**), et des composés **114** et **116**, à base d'acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle (**121a**), sont peu élevées (de 39° à 61°) quelle que soit la nature des comonomères (méthacrylate de butyle ou de stéaryle) (fig. IV-37). Ces bons résultats sont confortés par des performances élevées aux tests de résistance à l'eau (spray-test :70/80 et test ipa/eau :6/8) (fig. IV-37). La bonne organisation des segments perfluorés au sein de ces copolymères est due principalement à la présence des fonctions polaires sulfone ou sulfonamide. Dans le cas des composés **114** et **139**, malgré la dispersion des chaînes des segments perfluorés, les interactions fortes existant entre les groupements *sulfonyle* ou *sulfonylamino* permettent le regroupement des segments perfluorés favorisant ainsi l'organisation au sein du copolymère. A fortiori, l'organisation déjà importante des groupements *stéaryle* couplée à l'effet « structurant » des fonctions sulfone ou sulfonamide entraînent une très bonne organisation au sein des copolymères **116** et **140**.

Conclusion

Les monomères et polymères acryliques perfluorés ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Cependant, la diversité de ces monomères reste relativement restreinte. Ainsi, le champ d'investigation concernant la préparation de nouveaux monomères et la mise au point de nouvelles voies de synthèse reste très large.

Durant ce travail, nous avons pu synthétiser et polymériser de nouveaux monomères acryliques perfluorés. De plus, en collaboration avec la société ATOFINA, il nous a été possible de réaliser un grand nombre d'analyses et de tests d'évaluation des propriétés structurales et surfaciques de ces composés. Ceci nous a permis de mieux appréhender les phénomènes régissant l'organisation interne des polymères perfluorés *en peigne*, et ainsi de concevoir de nouveaux polymères aux propriétés oléophobes et hydrophobes très intéressantes.

L'influence de la taille des segments perfluorés et hydrocarbonés (espaceur) au sein des chaînes latérales des polyacrylates de perfluoroalkyle, sur l'organisation interne de ces polymères est un fait avéré. Cependant, nous avons pu montrer que les propriétés thermiques et surfaciques ne varient pas de façon homogène selon la parité du nombre d'unités méthyléniques au sein de l'espaceur. Afin d'aboutir à ce résultat, la synthèse des acrylates de ω -perfluorooctyl-alkyle comportant un espaceur à 5 et 7 méthylènes a été réalisée.

L'existence d'un effet pair – impair déjà évoqué par de nombreux auteurs dans le cas de polymères *cristaux liquides* non perfluorés a ainsi pu être mis en évidence pour des polymères perfluorés sans groupement mésogène.

De plus, nous avons pu confirmer le lien très étroit existant entre la mouillabilité (propriétés de surface) et l'organisation interne (propriétés thermiques) des polyacrylates perfluorés. En effet, l'évolution des températures de transition de phases et des hystérésis de mouillage en fonction de la taille des segments hydrocarbonés et perfluorés suivent la même tendance au sein de chacune des séries de polymères (non fonctionnalisés, thioéthérés, sulfonés, etc.).

Concernant la synthèse des monomères thioéthers, nous avons fait deux observations intéressantes. D'une part, lors de l'addition radicalaire d'un mercaptan sur la double liaison

d'un alcool ω -insaturé, nous avons obtenu des mélanges d'isomères (linéaire et ramifié) de compositions variables selon la nature de l'alcool utilisé. Nous avons ainsi pu montrer comment l'effet inductif attracteur d'un groupement *hydroxyle* situé à proximité de la double liaison, peut déstabiliser l'intermédiaire radicalaire majoritaire aux dépens de l'intermédiaire minoritaire et conduire à un mélange d'isomères. L'intercalation de méthylènes entre la double liaison et le groupement *hydroxyle* permet de masquer cet effet inductif et ainsi, seul le produit d'addition majoritaire est obtenu [248].

D'autre part lors de l'estérification en milieu acide d'alcools β -sulfurés, nous avons été confronté à des problèmes de pureté du produit final et de rendements faibles. En nous basant sur les données de la littérature, nous avons pu établir que l'intervention d'un ion thiiranium intermédiaire est à l'origine de la formation de nombreux sous-produits ; ceci permet d'expliquer les difficultés rencontrées par de nombreux auteurs dans les cas similaires [249].

Ces composés thioéthérés ont d'une part été utilisés en tant que monomères pour obtenir les polyacrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle et d'autre part servis de réactifs lors de la synthèse des monomères sulfoxydés et sulfonés (oxydation). Une propriété de ces derniers composés en solution repose sur leur aptitude à s'organiser sous la forme d'un gel thixotrope ; ceci témoigne déjà des propriétés structurantes des groupements *sulfonyle*. En effet, les polymères perfluorés sulfonés présentent des propriétés structurales, thermiques et de surface très au dessus des autres polymères préparés et ce quelle que soit la taille des segments perfluorés (C_6F_{13} : cristallisé) et des espaceurs $((CH_2)_{11}$: cristallisé). Nous avons ainsi établi que les composés comportant un groupement polaire (ester, hydroxyle, sulfone, ...) possèdent une bien meilleure organisation que leurs homologues non-fonctionnalisés ou porteur de groupement peu ou pas polaire (sulfure).

Les forces électriques existant entre les groupements polaires situés au sein des chaînes latérales induisent un resserrement des segments perfluorés et une elongation de ces chaînes latérales. Cette configuration des chaînes *perfluoroalkyle* s'accompagne d'une meilleure organisation au sein des lamelles (gain de cristallinité).

Le groupement organique introduit au sein des chaînes latérales joue ainsi le rôle de groupement mésogène. Le rôle structurant de ces groupements polaires est d'autant plus important qu'ils sont situés à proximité des segments perfluorés ; ceci est confirmé par les résultats décevants obtenus pour des polymères porteurs de groupements *sulfonyle* séparés des segments perfluorés par de longues chaînes hydrocarbonées.

D'autre part, nous avons montré le rôle prépondérant de la gêne stérique dans l'arrangement des chaînes latérales. Ainsi, nous avons comparés les propriétés structurales et thermiques de polymères présentant un méthyl latéral sur les chaînes *perfluoroalkyle* à celles de leurs homologues non ramifiés. Les résultats obtenus pour ces derniers sont largement supérieurs ; nous montrons ainsi que la présence de groupement latéraux à proximité des segments perfluorés s'oppose à leur alignement et donc gêne l'organisation générale de ces composés.

Dans le cas des polymères sulfonamidés, le groupement *sulfonylamino* possède la rigidité d'une fonction amide et la planéité d'un groupement *sulfonyle*. Cependant la gêne stérique induite par la rigidité du groupement et la présence d'un méthyl latéral s'oppose à l'attraction des groupements *sulfonyles*. Ainsi, ces polymères présentent des propriétés légèrement en deçà de celles de leurs homologues sulfonés.

Les composés à base de monomères acryliques perfluorés sulfonamidés sont actuellement très utilisés dans le domaine des traitements imperméabilisants (hydrophobie) ou anti-taches (oléophobie) des tissus ou autres matériaux ; les propriétés remarquables des polymères sulfonés alliées à une voie de synthèse accessible industriellement démontre le potentiel non-négligeable de ces polymères.

Une dernière étude a été réalisée sur trois séries de copolymères préparés à base d'acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle, d'acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle et d'acrylate de 3-méthyl-6-perfluorohexyl-3-aza-4-sulfonyl-héxyle (les deux derniers composés étant utilisés industriellement).

Chaque monomère a été copolymérisé d'une part avec le méthacrylate de butyle et d'autre part avec le méthacrylate de stéaryle. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les chaînes latérales *perfluoroalkyle* non fonctionnalisées ne peuvent s'organiser dans le cas des copolymères à base de méthacrylate de butyle.

L'effet structurant des groupements *sulfonyle* et *sulfonylamino* ont permis d'obtenir des copolymères parfaitement organisés et présentant des propriétés de surfaces remarquables quelle que soit la nature du comonomère. Il en résulte donc que l'introduction de groupement polaire de type sulfone au sein de monomères acryliques perfluorés permet d'obtenir des polymères très bien organisés, ceci pour des taux de fluor très faibles (segment perfluoré court (C_6F_{13}) et une faible proportion de comonomères perfluorés (40%)) et quelle que soit la nature des comonomères.

Partie expérimentale

A) Appareillage d'analyse.

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été réalisés sur un appareil BRUKER AC-250. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3), l'acétone d^6 ou le mélange chloroforme deutéré / 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (50/50) dans le cas des polymères perfluorés. La référence interne est le chloroforme ou l'acétone. Les déplacements chimiques sont comptés positifs vers les champs faibles par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les spectres RMN ^{31}P et RMN ^{19}F ont été enregistrés sur ce même appareil, l'acide phosphorique à 85 % et le fluorotrichlorométhane (CFCl_3) sont respectivement utilisés comme référence externe.

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm. et les constantes de couplages sont exprimées en Hertz. Lors de la description des différents spectres RMN, on utilisera les abréviations suivantes pour exprimer la multiplicité des signaux :

- | | | | |
|-------|-----------|--------|--------------|
| - s : | singulet, | - q : | quadruplet, |
| - d : | doublet, | - m : | multiplet, |
| - t : | triplet, | - sl : | signal large |

Les spectres infrarouge (IR) ont été effectués sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 881. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles d'échantillon et de bromure de potassium. Lors de la description des différents spectres IR, on utilisera des abréviations pour exprimer l'intensité des différents signaux (f : faible, m : moyen et F : forte)

Les Spectres de Masse (MS) ont été réalisés sur un appareillage HEWLETT-PACKARD (modèle 5971 A), en impact électronique (tension d'ionisation : 70 eV). Le spectromètre est couplé à un chromatographe en phase gazeuse (CG) de marque Hewlett-packard (modèle 5890 SII) équipé d'une colonne capillaire de type "WCOT Fused Silica" (25 m x 0.25 mm, phase stationnaire: CPSil5CB (0.12 μm)). L'hélium est utilisé en tant que gaz vecteur, les températures

du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 300°C and 280°C. Le programme de température débute avec un palier à 60°C durant 5 min., puis une montée à 4°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C et un dernier palier à cette température durant 10 min.

Les Spectres de Masse utilisant l'APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) en mode positif comme technique de formation des ions, ont été obtenus avec un appareil QUATTRO II (société Micromass) de type Quadripôle (deux analyseurs quadripolaires séparés par une cellule de collision quadripolaire). Ces analyses ont été menées par le « Labo Spectre de Masse » du C.R.D.E.

Les points de fusion (T_f) ont été mesurés sur un banc Kofler étalonné avec le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécane-1-ol (56°C).

Les valeurs de « pureté » données pour chacun des produits ont été déterminées par l'étude des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C, ainsi que par le couplage CG-SM. Tous les rendements (Rdt) calculés dans cette partie tiennent compte de l'éventuelle présence d'impuretés et sont ramenés à la valeur réelle en produit souhaité. Les rendements totaux (Rdt^{tot}) sont relatifs aux divers produits obtenus (isomères), dans leur globalité.

B) Réactifs et indications générales.

La globalité des réactifs perfluorés ont été gracieusement fournis par la société ATOFINA, les autres réactifs sont des produits ALDRICH ou ACCROS et les solvants sont fournis par CARLO-ERBA.

La synthèse industrielle des précurseurs (iodure de 2-perfluoroalkyl-éthyle) des différents réactifs perfluorés (télomérisation du tétrafluoroéthylène en présence d'iodure d'éthyle) conduit à un mélange de télomères de tailles de segment perfluoré variables. Une première distillation de ce mélange permet d'obtenir différentes fractions contenant majoritairement un composé d'une longueur de chaîne donnée ; puis une séparation plus poussée permet d'obtenir chaque composé séparément. Lors du présent travail, des réactifs perfluorés comportant uniquement des groupements *perfluorohexyle* (C₆F₁₃) ou *perfluorooctyle* (C₈F₁₇) ont été utilisés, mais aussi des réactifs issus d'une *coupe 6N* correspondant à un mélange riche en composé porteur du groupement *perfluorohexyle* et dont la distribution statistique moyenne des segments perfluorés correspond à une chaîne de formule brute C_{7,5}F₁₆.

Les composés perfluoro-iodés sont préalablement traité par une solution diluée de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). La triéthylamine est distillée, sous atmosphère anhydre, sur hydrure de sodium. Les monomères acryliques commerciaux non-perfluorés liquides ont été distillés sous vide avant chaque copolymérisation. Les autres réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants anhydres ont été distillés sur sodium (toluène et tétrahydrofurane) ou sur chlorure de sodium (chloroforme et dichlorométhane).

Après chaque estérification, les monomères acryliques synthétisés sont stabilisés par environ 250 ppm. d'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ). Avant chaque polymérisation, ces monomères sont dissous dans du chloroforme et les solutions traitées par une solution de soude à 10 % et rincées à l'eau. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le monomère recouvert.

Les analyses RMN ^{19}F de la totalité des composés perfluorés synthétisés peuvent être décrit par deux spectres types, un pour chaque longueur de segment perfluoré :

C_6F_{13} , δ (ppm): -81 (m, CF_3); -114 (m, CF_2); -122 (m, CF_2); -124 (m, CF_2); -126 (m, CF_2).

C_8F_{17} , δ (ppm): -81 (m, CF_3); -114 (m, CF_2); -122 (m, 3 CF_2); -124 (m, CF_2); -126 (m, CF_2).

Lors de la description des spectres RMN ^1H des polymères, le terme « $^{\text{cp}}$ » est ajouté aux attributions des signaux relatifs à un groupement méthylène de la chaîne principale (par exemple : 4,5 ppm (sl, CH_2^{cp})). De même, nous distinguons les signaux relatifs à chaque unité monomère par l'ajout d'un indice « $^{\text{a}}$ » ou « $^{\text{b}}$ ».

C) Modes opératoires.

C1) Synthèse des alcools fluorés.

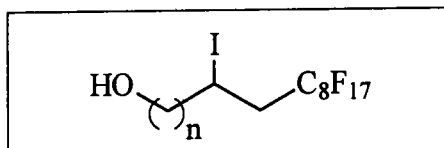
C1-1) Synthèse de ω -perfluoroalkyl-alcool.

C1-1.1) Addition de l'iodure de perfluorooctyle sur différents alcools ω -insaturés.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C), placé dans un bain d'huile et muni d'un système permettant un balayage d'azote, on place 1 éq. d'iodure de perfluorooctyle pour 1,1 éq. d'alcool ω -insaturé ainsi que l'amorceur radicalaire : l'AIBN ($3\%^{\text{mol}}$ par rapport à l'iodure).

L'absence d'oxygène dans le milieu est assuré par un dégazage préventif par bullage d'azote durant 30'. Le bain d'huile est porté à 80-90°C, tout en maintenant une atmosphère d'azote dans le réacteur. Le milieu réactionnel est maintenu ainsi durant 4 h.

Le mélange réactionnel est alors refroidi. Dans le cas d'alcools ω -insaturés courts (3, 4 ou 6 carbones), l'alcool final est séparé de l'excédent d'oléfine initiale par évaporation sous pression réduite à 50-80°C. Dans le cas des alcools longs (10 ou 11 carbones), la purification se fait après la réduction de l'iodure de perfluoroalkyle formé.



01 $\Rightarrow$ 2-iodo-3-perfluorooctyl-propanol ($n=1$).

Rdt = 72 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,44 (m, CHI); 3,82 (t, $J = 4,4$ Hz, CH_2OH); 2,71-3,10 (m, CH_2CF_2); 1,63 (sl, OH). *RMN* ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 67,9 (s, CH_2OH); 37,5 (t, $^2J_{\text{CF}} = 21,0$ Hz, CH_2CF_2); 21,6 (s, CHI).

02 $\Rightarrow$ 3-iodo-4-perfluorooctyl-butanol ($n=2$).

Rdt = 83 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,53 (m, CHI); 3,74-3,92 (m, CH_2OH); 2,81-3,04 (m, CH_2CF_2); 2,05 (m, CH_2); 1,67 (sl, OH). *RMN* ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,5 (s, CH_2OH); 42,4 (s, CH_2); 42,0 (t, $^2J_{\text{CF}} = 20,9$ Hz, CH_2CF_2); 16,6 (s, CHI).

03 $\Rightarrow$ 5-iodo-6-perfluorooctyl-hexanol ($n=4$).

Rdt = 90 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,34 (m, CHI); 3,70 (t, $J = 5,8$ Hz, CH_2OH); 2,60-3,10 (m, CH_2CF_2); 1,85 (m, CH_2); 1,50-1,70 (m, 2 CH_2 et OH). *RMN* ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,3 (s, CH_2OH); 42,6 (t, $^2J_{\text{CF}} = 20,8$ Hz, CH_2CF_2); 41,7 (s, CH_2); 31,5 (s, CH_2); 25,5 (s, CH_2); 20,3 (s, CHI).

04 $\Rightarrow$ 9-iodo-10-perfluorooctyl-décanol ($n=8$).

Rdt : *quantitatif*. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,38 (m, CHI); 3,63 (t, $J = 6,4$ Hz, CH_2OH); 2,60-3,10 (m, CH_2CF_2); 1,78 (m, CH_2); 1,65 (sl, OH); 1,56 (m, CH_2); 1,57 (m, 2 CH_2); 1,32 (m, 4 CH_2). *RMN* ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,9 (s, CH_2OH); 42,0 (t, $^2J_{\text{CF}} = 20,8$ Hz, CH_2CF_2); 40,2 (s, CH_2); 32,6 (s, CH_2); 29,4 (s, CH_2); 29,2 (s, 2 CH_2); 28,3 (s, CH_2); 25,6 (s, CH_2); 20,6 (s, CHI).

05 $\Rightarrow$ 10-iodo-11-perfluorooctyl-undécanol ($n=9$).

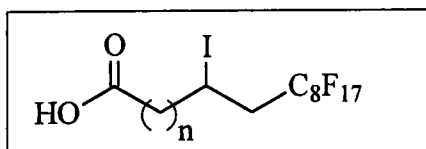
Rdt : *quantitatif*. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,35 (m, CHI); 3,61 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2OH); 2,85 (m, CH_2CF_2); 1,77 (m, CH_2); 1,52 (m, CH_2 et OH); 1,30 (m, 6 CH_2). *RMN* ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,0 (s, CH_2OH); 41,8 (t, $^2J_{\text{CF}} = 20,8$ Hz, CH_2CF_2); 40,4 (s, CH_2); 32,8 (s, CH_2); 29,6-28,5 (m, 5 CH_2); 25,8 (s, CH_2); 20,7 (s, CHI).

C1-1.2) Addition d'iodure de perfluorooctyle sur différents acides ω -insaturés.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C), placé dans un bain d'huile et muni d'un système permettant un balayage d'azote, est placée une solution de 1 éq. d'iodure de perfluorooctyle et de 1,125 éq. d'acide ω -insaturé dans l'heptane.

Un dégazage par bullage d'azote est effectué durant 30', puis le mélange est porté au reflux. L'AIBN est introduit (3%^{mol} par rapport à l'iodure) en trois fractions espacées de 15' et le reflux maintenu durant 4h.

Le mélange réactionnel est refroidi et filtré sur fritté n°3. Le gâteau est rincé à l'heptane et recristallisé trois fois dans l'heptane. Le solide est séché sous pression réduite.



06 $\Rightarrow$ acide 4-iodo-5-perfluorooctyl-propanoïque ($n=2$).

Rdt = 82 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,40 (m, CHI); 2,90 (m, CH_2CF_2); 2,63 (m, CH_2COOH); 2,20 (m, CH_2). *CG/SM* : m/z = 55 (100); 69 (27); 85(100); 95(11); 100(4); 119 (8); 131(9); 169(3); 219(1); 231(1); 281(1); 331(1); 431(3); 461(7); 474(15); 517 (2).

07 $\Rightarrow$ acide 6-iodo-7-perfluorooctyl-heptanoïque ($n=4$).

Rdt = 67 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) : 4,33 (m, CHI); 2,60-3,10 (m, CH_2CF_2); 2,41 (t, J = 7,2 Hz, CH_2COOH); 1,82 (m, CH_2); 1,69 (m, CH_2); 1,53 (m, CH_2).

C1-1.3) Réduction/déhalogénération des différents (ω -1)-iodo- ω -perfluorooctyl-alcool.

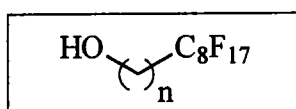
Dans un tricol (lavé à l'acétone et séché à l'étuve (100°C) durant une nuit) équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C), d'une ampoule de coulée, placé dans un bain d'huile et muni d'un système permettant un balayage d'azote, on place 1,25 éq. d'aluminohydruure de lithium (LiAlH_4) et le tétrahydrofurane fraîchement distillé sur sodium.

Un dégazage par bullage d'azote est effectué durant 30'. Puis à température ambiante et sous atmosphère d'azote, on introduit très lentement par le biais de l'ampoule de coulée, 1 éq. d'alcool en solution dans un minimum de tétrahydrofurane anhydre.

L'addition terminée, la réaction est maintenue au reflux durant 20 à 24 h.

Le mélange réactionnel est alors refroidi et placé dans un bain de glace. Une solution de chlorure d'ammonium à 20 % est introduite avec précaution afin d'hydrolyser l'hydrure en excès. L'abondant précipité gris résultant est filtré sous vide sur un entonnoir filtrant (verre fritté n°3) et rincé abondamment au chloroforme. Le filtrat biphasique est alors constituée d'une phase aqueuse laiteuse et d'une phase organique jaune à orangée.

La phase aqueuse est extraite au chloroforme et les phases organiques sont réunies, celles-ci sont lavées avec une solution de thiosulfate de sodium à 10 %, rincées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite afin d'obtenir un solide jaune ou blanc. Dans le cas d'espaces longs (10 ou 11 méthylènes), ce dernier est recristallisé dans l'acétonitrile.



08 $\Rightarrow$ 3-perfluorooctyl-propanol ($n=3$).

Rdt = 64 %. **Tf** = 43 °C. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 3,75 (t, $J = 6,1$ Hz, CH_2OH); 2,11-2,30 (tt, $J_{\text{HH}} = 9,3$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,81-1,92 (m, CH_2); 1,60 (s, OH). **CG/SM (m/z (%))** : 41(18); 55 (28); 69 (100); 91(35); 109(22); 119 (23); 131(29); 169(8); 195(1); 231(1); 245(1); 281(1); 345(3); 395(15); 419(2); 441(6); 477(2). **IR (cm^{-1} , intensité)** : 3641 F (OH libre); 3369 m (OH lié); 2960-2882 F (C-H); 1202 F (C-F).

09 $\Rightarrow$ 4-perfluorooctyl-butanol ($n=4$).

Rdt = 77 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 3,70 (t, $J = 5,7$ Hz, CH_2OH); 2,01-2,17 (m, CH_2CF_2); 1,70 (m, 2 CH_2); 1,63 (s, OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,1 (s, CH_2OH); 31,9 (s, CH_2); 30,7 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,3$ Hz, CH_2CF_2); 16,8 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **CG/SM (m/z (%))** : 41(43); 55 (67); 69 (100); 109(18); 119 (24); 131(29); 169(7); 195(1); 231(1); 281(1); 345(3); 395(2); 454(45); 491(1).

10 $\Rightarrow$ 6-perfluorooctyl-hexanol ($n=6$).

Rdt = 77 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 3,65 (t, $J = 6,4$ Hz, CH_2OH); 2,00-2,20 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 16,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,59 (m, 2 CH_2 et OH); 1,63 (s, 2 CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,4 (s, CH_2OH); 32,8 (s, CH_2); 30,8 ($^2J_{\text{CF}} = 22,3$ Hz, CH_2CF_2); 28,9 (s, CH_2); 25,4 (s, CH_2); 20,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

11 $\Rightarrow$ 10-perfluorooctyl-decanol ($n=10$).

Rdt = 56 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 3,65 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2OH); 2,00-2,20 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,50-1,70 (m, 2 CH_2); 1,39 (s, OH); 1,31 (m, 6 CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,1 (s, CH_2OH); 32,8 (s, CH_2); 30,6 ($^2J_{\text{CF}} = 22,5$ Hz, CH_2CF_2); 29,1-29,5 (s, 5 CH_2); 25,7 (s, CH_2); 20,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

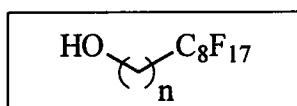
CG/SM (m/z (%)) : 41(44); 55 (99); 69 (100); 83(44); 97(15); 131(7); 169(3); 269(1); 281(1); 345(1); 441(1); 488(3); 530(2).

12 $\Rightarrow$ 11-perfluorooctyl-undecanol ($n=11$).

Rdt = 50 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 3,64 (t, $J = 6,6$ Hz, $\underline{CH_2OH}$); 1,95-2,25 (m, $\underline{CH_2CF_2}$); 1,57 (m, 2 CH_2); 1,29 (m, 7 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,0 (s, CH_2OH); 32,8 (s, CH_2); 30,9 ($^2J_{CF} = 22,3$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 29,5-28,9 (m, 6 CH_2); 25,7 (s, CH_2); 20,0 (t, $^3J_{CF} = 3,7$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$). **CG/SM (m/z (%))** : 41(45); 55 (100); 69(87); 83(43); 97(16); 111(2); 119(4); 131(3); 169(1).

C1-1.4) Réduction des différents acides (ω -1)-iodo- ω -perfluorooctyl-carboxylique.

Selon le mode opératoire décrit §.C1.1.3 (p.188) avec 3 eq. d'aluminohydrure de lithium.



13 $\Rightarrow$ 5-perfluorooctyl-pentanol ($n=5$).

Rdt = 83 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm) : 3,67 (t, $J = 6,3$ Hz, $\underline{CH_2OH}$); 1,97-2,16 (tt, $J_{HH} = 9,2$ Hz, $^3J_{HF} = 18,4$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$); 1,65 (m, 2 CH_2); 1,45 (m, CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,5 (s, CH_2OH); 32,2 (s, CH_2); 30,9 ($^2J_{CF} = 22,3$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 25,3 (s, CH_2); 20,0 (t, $^3J_{CF} = 3,8$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$). **CG/SM (m/z (%))** : 41(40); 55(100); 69 (75); 119 (9); 131(9); 169(3); 219(1); 231(1); 281(1); 345(1); 381(1); 449(7); 488(30).

14 $\Rightarrow$ 7-perfluorooctyl-heptanol ($n=7$).

Rdt = 73 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm) : 3,66 (t, $J = 6,4$ Hz, $\underline{CH_2OH}$); 2,00-2,20 (tt, $J_{HH} = 9,0$ Hz, $^3J_{HF} = 18,0$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$); 1,55 (m, 2 CH_2); 1,38 (m, 3 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,9 (s, CH_2OH); 32,6 (s, CH_2); 30,9 ($^2J_{CF} = 22,2$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 29,1 (m, 2 CH_2); 25,5 (s, CH_2); 20,1 (t, $^3J_{CF} = 3,8$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$). **CG/SM (m/z (%))** : 41(35); 55 (100); 69 (60); 119 (4); 131(4); 169(1); 219(1); 231(1); 281(1); 345(3); 395(1); 488(6); 516(4).

C1-2) Synthèse de 2-(perfluoroalkyl)-éthyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers.

C1-2.1) Addition radicalaire de 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol sur des alcools ω -insaturés.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à boules (0°C), d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 1,3 éq. d'alcool ω -insaturé, le cyclohexane (1 ml/mmol d'alcool) et 0,03 éq. d'AIBN. Le milieu réactionnel est dégazé par un bullage d'azote durant 30' et porté au reflux

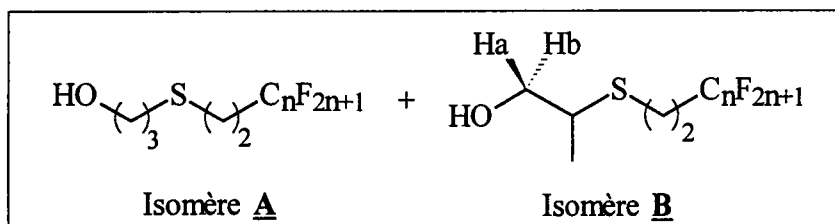
($T_{\text{int}} = 80^{\circ}\text{C}$). Par l'ampoule de coulée, 1 éq. de perfluoroalkylthiol en solution dans le cyclohexane (1 ml/mmol de thiol) est ajouté goutte à goutte.

Le reflux est maintenu durant environ 4h.

Dans le cas du composé **15**, le mélange réactionnel est liquide. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite puis l'alcool brut distillé sous vide ($145^{\circ}\text{C} / 0,5 \text{ mbar}$).

Dans le cas des composés **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, le milieu réactionnel se fige après refroidissement. Le brut réactionnel est alors dissout dans du chloroforme, puis séché sur sulfate de sodium anhydre. On élimine alors le solvant (et l'excès d'alcool allylique, dans le cas du composé **17**) par distillation à 50°C sous pression réduite (20 mbar). Le solide blanc obtenu est enfin recristallisé dans le cyclohexane et séché sous pression réduite. Pour le composé **19**, la recristallisation est effectuée dans un mélange éthanol/eau (70/30).

Enfin, dans le cas intermédiaire d'un mélange de composés perfluorés (*coupe 6N*) et un espaceur court (3 méthylènes) (composé **16**), le mélange réactionnel après refroidissement est composé d'une phase liquide dans laquelle surnage un précipité blanc. Le mélange est filtré sous vide sur fritté n°3 et le gâteau recristallisé dans le cyclohexane. Le filtrat est traité comme les composés à chaîne perfluorée courte. Afin de conserver un mélange de composés de tailles de chaîne perfluorée différentes, le solide et la phase liquide sont réunis après le traitement.



15 $\Rightarrow$ 2-perfluorohexyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther (mélange d'isomères) ($n=6$).

Rdt^{tot} : 64 %. **T_{eb}** = $145^{\circ}\text{C} / 0,5 \text{ mbar}$

Isomère A (90%) : **15a** $\Rightarrow$ 2-perfluorohexyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther

RMN ¹H (CDCl₃) (δ , ppm): 3,73 (t, $J = 6,1 \text{ Hz}$, OCH₂); 2,74 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,9 \text{ Hz}$, SCH₂CH₂CF₂); 2,67 (t, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH₂S); 2,37 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 17,8 \text{ Hz}$, CH₂CH₂CF₂); 1,90 (sl, OH); 1,84 (tt, $J = 6,1 \text{ Hz}$, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH₂). **RMN ¹³C (CDCl₃)** (δ , ppm): 105-125 (m, 5CF₂ et CF₃); 60,8 (s, OCH₂); 32,0 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,0 \text{ Hz}$, CH₂CF₂); 31,8 (s, CH₂S); 28,6 (s, CH₂); 22,5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,4 \text{ Hz}$, SCH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 59(40); 69(12); 105(5); 119(5); 131(4); 169(2); 379(2); 407(100); 438(11).

Isomère B (10%) : **15b** $\Rightarrow$ 2-perfluorohexyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,70 (m, CH^a); 3,50 (m, CH^b); 2,90 (m, CH^xS); 2,74 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,37 (m, CH₂CF₂); 1,90 (sl, OH); 1,29 (d, *J*_{MX} = 6,9 Hz, CH₃^m). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 65,9 (s, OCH₂); 43,7 (s, CHS); 32,4 (t, ²*J*_{CF} = 23,0 Hz, CH₂CF₂); 20,9 (m, SCH₂CH₂CF₂); 17,7 (s, CH₃). ***CG/SM* (m/z (%)) :** 45(30); 59(100); 69(25); 119(10); 131(8); 169(4); 393(12); 407(9); 438(32).

16 ⇒ 2-(perfluoroalkyl 6N)-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther (mélange d'isomères) (*n*=6N).

***Rdt*^{tot} :** 75 %

Isomère A (90%) : 16a ⇒ 2-(perfluoroalkyl 6N)-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,77 (t, *J* = 6,0 Hz, OCH₂); 2,76 (tt, (⁴*J*_{HF}), *J*_{HH} = 8,3 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,69 (t, *J* = 7,3 Hz, CH₂S); 2,35 (tt, *J*_{HH} = 8,3 Hz, ³*J*_{HF} = 16,6 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,87 (m, CH₂); 1,64 (sl, OH). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 105-125 (m, x CF₂ et CF₃); 61,1 (s, OCH₂); 32,0 (t, ²*J*_{CF} = 21,9 Hz, CH₂CF₂); 31,8 (s, CH₂S); 28,7 (s, CH₂); 22,6 (t, ³*J*_{CF} = 4,2 Hz, SCH₂CH₂CF₂).

Isomère B (10%) : 16b ⇒ 2-(perfluoroalkyl 6N)-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,70 (m, CH^a); 3,55 (m, CH^b); 2,95 (m, CH^xS); 2,75 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,40 (m, CH₂CF₂); 1,64 (sl, OH); 1,31 (d, *J*_{MX} = 7,0 Hz, CH₃^m). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 105-125 (m, x CF₂ et CF₃); 65,8 (s, OCH₂); 43,6 (s, CHS); 32,0 (t, ²*J*_{CF} = 21,9 Hz, CH₂CF₂); 20,9 (m, SCH₂CH₂CF₂); 17,7 (s, CH₃).

17 ⇒ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther (mélange d'isomères) (*n*=8).

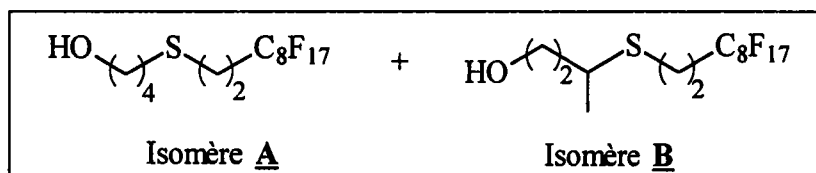
***Rdt*^{tot} :** 87 %. ***Tf* :** 66°C

Isomère A (90%) : 17a ⇒ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,78 (t, *J* = 6,0 Hz, OCH₂); 2,75 (tt, (⁴*J*_{HF}), *J*_{HH} = 8,5 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,70 (t, *J* = 7,2 Hz, CH₂S); 2,39 (tt, *J*_{HH} = 8,5 Hz, ³*J*_{HF} = 17,1 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,87 (tt, *J* = 6,0 Hz, *J* = 7,2 Hz, CH₂); 1,59 (sl, OH). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 61,3 (s, OCH₂); 32,1 (t, ²*J*_{CF} = 22,1 Hz, CH₂CF₂); 31,8 (s, CH₂S); 28,8 (s, CH₂); 22,7 (t, ³*J*_{CF} = 4,2 Hz, SCH₂CH₂CF₂). ***CG/SM* (m/z (%)) :** 58(100); 69(26); 91(11); 119(10); 131(10); 169(6); 441(2); 475(3); 493(5); 538(8).

Isomère B (10%) : 17b ⇒ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,68 (m, CH^a); 3,55 (m, CH^b); 2,92 (m, CH^xS); 2,79 (tt, (⁴*J*_{HF}), *J*_{HH} = 8,6 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,39 (tt, *J*_{HH} = 8,6 Hz, ³*J*_{HF} = 17,3 Hz, CH₂CF₂); 2,05 (sl, OH); 1,31 (d, *J*_{MX} = 7,1 Hz, CH₃^m). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 65,9 (s, OCH₂); 43,6 (s, CHS); 32,4 (t, ²*J*_{CF} = 22,0 Hz, CH₂CF₂); 20,9 (t, ³*J*_{CF} = 4,5 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 17,6 (s, CH₃). ***CG/SM* (m/z (%)) :** 59(100); 61(50); 69(35); 119(12); 131(11); 169(6); 507(100); 538(10).



18 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 4-hydroxy-butyl thioéther (mélange d'isomères)

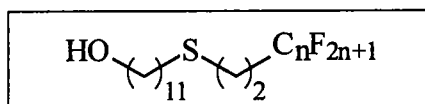
Rdt^{tot} : 85 % **CG/SM (m/z (%))** : 59(100); 61(50); 69(35); 119(12); 131(11); 169(6); 507(100); 538(10).

Isomère A (95%) : 18a $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 4-hydroxy-butyl thioéther

RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm): 3,68 (t, ³J_{HH} = 5,8 Hz, OCH₂); 2,74 (tt, (⁴J_{HF}), J_{HH} = 8,5 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,60 (t, J = 6,8 Hz, CH₂S); 2,37 (tt, J_{HH} = 8,5 Hz, ³J_{HF} = 17,1 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,69 (m, 2CH₂); 1,50 (sl, OH). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)**: 105-125 (m, 7CF₂ and CF₃); 62,3 (s, OCH₂); 32,2 (t, ²J_{CF} = 22,2 Hz, CH₂); 32,1 (s, CH₂); 31,5 (s, CH₂); 25,7 (s, CH₂); 21,6 (t, ³J_{CF} = 4,4 Hz, CH₂).

Isomère B (5%) : 18b $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-(1-hydroxy-butyl) thioéther

RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm): 3,68 (t, ³J_{HH} = 5,8 Hz, OCH₂); 3,0 (m, CHS); 2,79 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,39 (m, CH₂CF₂); 1,69 (m, CH₂); 1,50 (sl, OH); 1,35 (d, J = 6,7 Hz, CH₃).

**19 $\Rightarrow$ 2-perfluorohexyl-éthyl 11-hydroxy-undécyl thioéther (n=6).**

Rdt : 46 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 3,64 (t, J = 6,6 Hz, OCH₂); 2,73 (tt, (⁴J_{HF}), J_{HH} = 8,3 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,55 (t, J = 7,3 Hz, CH₂S); 2,37 (tt, J_{HH} = 8,4 Hz, ³J_{HF} = 17,4 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,56 (m, 2CH₂); 1,29 (m, 7CH₂ et OH). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)**: 105-125 (m, 5CF₂ and CF₃); 63,1 (s, OCH₂); 32,8 (s, CH₂S); 32,3 (s, CH₂); 32,2 (t, ²J_{CF} = 22,0 Hz, CH₂CF₂); 28,8-29,6 (m, 7CH₂); 25,7 (s, CH₂); 22,6 (t, ³J_{CF} = 4,5 Hz, SCH₂CH₂CF₂).

20 $\Rightarrow$ 2-(perfluoroalkyl 6N)-éthyl 11-hydroxy-undécyl thioéther (n=6N).

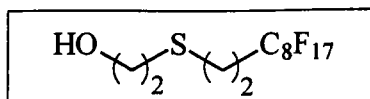
Rdt : 81 %. **Rdt** : 46 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 3,62 (t, J = 6,6 Hz, OCH₂); 2,71 (tt, (⁴J_{HF}), J_{HH} = 8,2 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,54 (t, J = 7,3 Hz, CH₂S); 2,37 (tt, J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HF} = 16,4 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,54 (m, 2CH₂); 1,29 (m, 7CH₂ et OH).

21 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 11-hydroxy-undécyl thioéther (n=8).

Rdt : 82 %. **Tf** : 80°C. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 3,64 (t, J = 6,5 Hz, OCH₂); 2,73 (tt, (⁴J_{HF}), J_{HH} = 7,3 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,55 (t, J = 7,3 Hz, CH₂S); 2,37 (tt, J_{HH} = 7,3 Hz, ³J_{HF} = 14,6 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,57 (m, 2CH₂); 1,29 (m, 7CH₂ et OH). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)**: 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 63,0 (s, OCH₂); 32,8 (s, CH₂S); 32,3 (s, CH₂); 32,2 (t, ²J_{CF} = 22 Hz, CH₂CF₂); 28,7-29,5 (m, 7CH₂); 25,7 (s, CH₂); 22,6 (t, ³J_{CF} = 4,1 Hz, SCH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 45(47); 65(100); 69(85); 119(30); 131(25); 169(21); 478(6); 511(8); 525(9).

C1-2.2) Addition radicalaire du 2-mercapto-éthanol sur le 2-perfluorooctyl-éthène.

Mode opératoire décrit §.C1.2.1 (p.190).



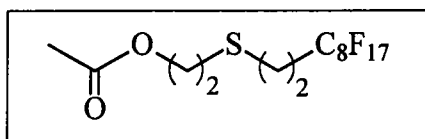
24 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéter.

Rdt : 25 %. **Tf** = 73 °C. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 3,78 (t, $J = 5,8$ Hz, OCH_2); 2,79 (m, CH_2S et SCH_2); 2,40 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,20 (s, OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 60,7 (s, OCH_2); 35,4 (s, CH_2S); 32,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,0$ Hz, CH_2CF_2); 22,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **CG/SM (m/z (%)) :** 45 (100); 69 (30); 77 (20); 91 (9); 119 (7); 131 (6); 169(2); 493 (8); 524(3).

C1-2.3) Synthèse en deux étapes du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéter : 24.

a) Addition radicalaire de 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol sur l'acétate de vinyle.

Mode opératoire décrit §.C1.2.1 (p.190).



23 $\Rightarrow$ acétate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle.

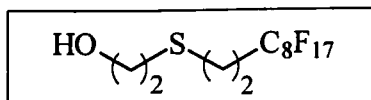
Rdt : 89 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 4,25 (t, $J = 6,4$ Hz, OCH_2); 2,79 (m, CH_2S et SCH_2); 2,39 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,06 (s, CH_3). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 170,6 (s, $\text{C}=\text{O}$), 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,5 (s, OCH_2); 32,5 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,1$ Hz, CH_2CF_2); 30,7 (s, CH_2S); 23,0 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,3$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

b) Hydrolyse de l'acétate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle : 23.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, est introduit une solution de 2 éq. de carbonate de potassium dans du méthanol (8 ml/mmol de thiol). Le mélange est porté au reflux ($T_{\text{int}} = 60^\circ\text{C}$) et une solution de 1 éq. de l'acétate **23** dans du méthanol (5 ml/mmol d'acétate) est alors ajoutée par l'ampoule de coulée.

Le milieu réactionnel est maintenu au reflux durant 2h.

Le brut réactionnel est concentré par évaporation partielle du méthanol sous pression réduite. Le mélange est alors ajouté à un mélange de 200 ml d'eau et 100 ml de chloroforme. Après décantation et séparation, la phase organique est lavée par une solution de soude à 10 %, puis rincée à l'eau jusqu'à pH neutre et séchée sur sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4). L'alcool final est récupéré sous la forme d'un solide jaune après distillation sous pression réduite.



24 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther

Rdt : 75 %. *Analyse détaillée* §.C1-2.2 (p.194).

C1-2.4) Synthèses des divers isomères linéaires et ramifiés.

C1-2.4.1) Isomères linéaires.

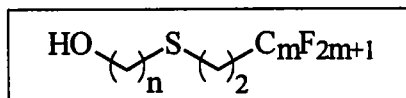
a) Réaction de 2-perfluoroalkyl-éthane-thiol sur divers ω -halogéno-alcool.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1 éq. de 2-perfluoroalkyl-éthanethiol, 1,1 éq. de carbonate de potassium et l'éthanol à 90° (3 ml/mmol de thiol). Le mélange est porté au reflux, puis une solution de 1,1 éq. de ω -halogéno-alcool dans l'éthanol (1 ml/mmol d'alcool) est alors ajoutée par l'ampoule de coulée.

Puis, le milieu réactionnel est maintenu au reflux durant 6h.

Le milieu réactionnel est alors ajouté à un mélange de 400 ml d'eau et 100 ml de chloroforme. Les deux phases sont séparées. La phase aqueuse est extraite à deux reprises au chloroforme. Après réunion des phases organiques, on effectue un rinçage à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavages. Enfin, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre et on évapore le chloroforme, sous pression réduite, afin d'obtenir un solide.

Dans le cas du composé **21**, après refroidissement du milieu réactionnel, l'alcool final précipite. Après filtration sous vide sur fritté n°3, le gâteau est dissout dans du chloroforme. Cette phase organique est lavée à l'eau à de nombreuses reprises jusqu'à neutralité des eaux de rinçage. La phase aqueuse est alors séchée sur sulfate de sodium anhydre puis le chloroforme évaporé sous pression réduite.



24 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther (n=2, m=8).

Rdt : 80 %. *Analyse détaillée* §.C1.2.2 (p.194).

15a $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther (n=3, m=6).

Rdt : 98 %. Analyse détaillée §.C1.2.1 (p.191).

17a $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl thioéther (n=3, m=8).

Rdt : 91 %. Analyse détaillée §.C1.2.1 (p.192).

21 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 11-hydroxy-undécyl thioéther (n=11, m=8).

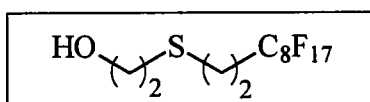
Rdt : 70 %. Analyse détaillée §.C1.2.1 (p.193).

b) Réaction du 2-mercapto-éthanol sur le 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane.

Dans un tricol de 100ml équipé d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits le solvant (2-méthyl-propan-2-ol ou éthanol), 1 eq. de 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane, 1,5 eq. de soude (NaOH) et 1,4 eq. de 2-mercapto-éthanol.

Ce mélange est porté au reflux et maintenu ainsi sous atmosphère d'azote durant 4 h 30.

Le milieu réactionnel brun est alors ajouté à un large excès d'eau et filtré sur fritté n°3. Le gâteau jaune est rincé à l'eau et repris par au chloroforme. Cette phase organique est lavée à deux reprises par 100 ml d'une solution de soude à 5% et rincée à l'eau. Enfin après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le chloroforme est évaporé sous pression réduite.



24 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-éthyl thioéther.

Rdt : 82 %. Analyse détaillée §.C1.2.2 (p.194).

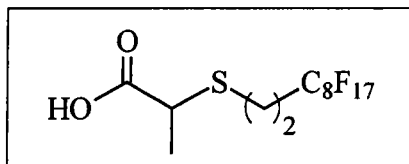
C1-2.4.2) Isomères ramifiés : Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-1-méthyl-éthyl thioéther: 17b.

a) Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-1-méthyl-éthyl thioéther: 17b.

a-1 Réaction de l'acide thiolactique sur le 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane.

Selon le mode opératoire décrit §.C1.2.4.1.b (p.196) avec 2,4 eq. de soude. Le traitement est le suivant :

Le milieu réactionnel est versé dans un mélange de 400 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1 N et 100 ml de chloroforme. Les deux phases sont séparées et la phase aqueuse extraite à deux reprises au chloroforme. Après réunion des phases organiques, ces dernières sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de rinçage, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) et le chloroforme évaporé sous pression réduite afin de récupérer l'acide final sous la forme d'un solide marron.



22 $\Rightarrow$ acide 2-méthyl-5-perfluorooctyl-3-thia-pentanoïque.

Rdt : 75 %. **RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm):** 3,44 (q, $J = 7,1$, CH^x); 2,91 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,42 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,5$ Hz, CH_2CF_2); 1,49 (d, $J_{\text{MX}} = 7,1$ Hz, CH_3^m). **RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm):** 179,5 (s, C=O); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 41,1 (s, CH); 31,8 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,2$ Hz, CH_2CF_2); 22,4 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,2$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 16,3 (s, CH_3). **CG/SM (m/z (%)) :** 59(100); 61(50); 69(35); 119(12); 131(11); 169(6); 507(100); 538(10).

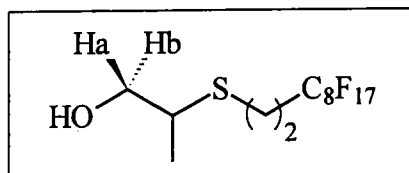
a-2 Réduction de l'acide 2-méthyl-5-perfluorooctyl-3-thia-pentanoïque.

Dans un tricol (lavé à l'acétone, séché à l'air comprimé et étuvé (100°C) durant une nuit) pourvu d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C), d'une ampoule de coulée, placé dans un bain d'huile et muni d'une arrivée d'azote, est mis en suspension 1,25 éq. d'aluminohydru de lithium dans le tétrahydrofurane fraîchement distillé sur sodium (2 ml/mmol de LiAlH_4). Le mélange est dégazé par bullage d'azote durant 30'. Puis à température ambiante et sous atmosphère d'azote, est introduit très lentement par le biais de l'ampoule de coulée, 1 éq. de l'acide 22 en solution dans du tétrahydrofurane anhydre (1 ml/mmol d'acide).

Au terme de l'addition, le mélange est laissé au reflux durant 12 h.

Le milieu réactionnel est alors refroidi et maintenu à 0°C en plaçant le réacteur dans un bain de glace. Précautionneusement, 20 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium sont ajoutés afin d'hydrolyser l'hydru résiduel. Le précipité obtenu est filtré sous vide sur fritté n°3 et rincé abondamment au chloroforme. Le filtrat, liquide biphasique, est recueilli et séparé par décantation. La phase aqueuse est extraite au chloroforme et les différentes phases organiques

réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'alcool final est récupéré par évaporation du chloroforme sous pression réduite.

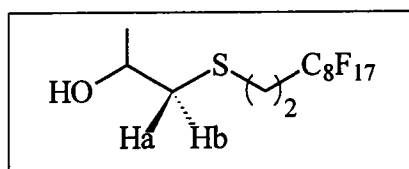


17b $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(1-hydroxy-propyl) thioéther.

Rdt : 82 %. *Analyse détaillée* §.C1.2.1 (p.192).

b) Synthèse du 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-propyl thioéther.

Réaction du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane sur le 1-mercato-propan-2-ol selon le mode opératoire décrit §.C1.2.4.1.b (p.196).



60 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-hydroxy-propyl thioéther.

Rdt : 83 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 3,90 (ddt, $J_{BX} = 8,4$ Hz, $J_{AX} = 3,8$ Hz, $J_{MX} = 6,1$ Hz, OCH^x); 2,78 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,74 (dd, $J_{AB} = 13,6$ Hz, $J_{AX} = 3,8$ Hz, CH^a); 2,52 (dd, $J_{AB} = 13,6$ Hz, $J_{BX} = 8,4$ Hz CH^b); 2,40 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,5$ Hz, CH_2CF_2); 1,26 (d, $J_{MX} = 6,1$ Hz, CH_3^m). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 66,0 (s, OCH); 41,6 (s, CH_2S); 32,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,1$ Hz, CH_2CF_2); 23,0 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,4$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 22,0 (s, CH_3). **CG/SM (m/z (%))** : 45(100); 47(46); 59(28); 61(52); 69(20); 119(8); 131(7); 169(3); 475(1); 494(12); 523(2).

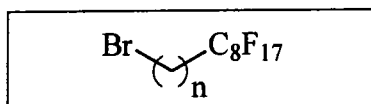
C1-3) Synthèse de ω -(perfluorooctyl)-alkyl ω -hydroxy-alkyl thioéthers.

C1-3.1) Bromation de ω -perfluorooctyl-alcool.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain de glace, est introduit 1 éq. d'alcool perfluoré en solution dans du dichlorométhane fraîchement distillé sur chlorure de calcium. En conservant une température inférieure à 20°C , 0,4 eq. de tribromure de phosphore est ajouté par le biais d'une ampoule de coulée.

Le mélange est maintenu à température ambiante durant 24 h.

Enfin, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau et le précipité formé est filtré sur fritté n°3 puis abondamment rincé au dichlorométhane. Le filtrat est alors concentré par évaporation partielle du solvant sous pression réduite. Cette phase organique est rincée à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavages, séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant évaporé sous pression réduite pour obtenir un solide blanc à jaune.



25 $\Rightarrow$ 1-bromo-10-perfluorooctyl-décane ($n=10$).

Rdt : 50 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 3,41 (t, $J = 6,9$ Hz, $\underline{CH_2}Br$); 2,00-2,20 (tt, $J_{HH} = 8,3$ Hz, $^3J_{HF} = 16,7$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$); 1,50-1,70 (m, 2 CH_2); 1,31 (m, 6 CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 33,7 (s, CH_2Br); 32,9 (s, CH_2); 30,9 ($^2J_{CF} = 22,3$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 29,1-29,5 (s, 6 CH_2); 20,1 (t, $^3J_{CF} = 3,6$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$).

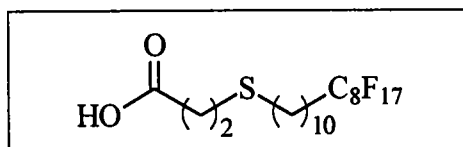
26 $\Rightarrow$ 1-bromo-11-perfluorooctyl-undécane ($n=11$).

Rdt : 51 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 3,41 (t, $J = 6,8$ Hz, $\underline{CH_2}Br$); 2,00-2,20 (tt, $J_{HH} = 8,3$ Hz, $^3J_{HF} = 16,6$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$); 1,50-1,70 (m, 2 CH_2); 1,29 (m, 7 CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 33,7 (s, CH_2Br); 32,8 (s, CH_2); 30,5 ($^2J_{CF} = 22,7$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 29,1-29,5 (s, 7 CH_2); 20,1 (t, $^3J_{CF} = 3,6$ Hz, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$).

C1-3.2) Synthèse de 10-(perfluorooctyl)-décyl 3-hydroxy-propyl thioéther.

C1-3.2.1) Réaction de l'acide 3-mercapto-propanoïque sur le 1-bromo-10-perfluorooctyl-décane.

Mode opératoire décrit §.C1.2.4.2.a-1 (p.196).

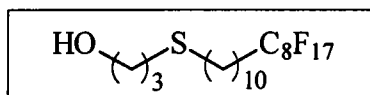


27 $\Rightarrow$ acide 14-perfluorooctyl-4-thia-tétradécanoïque.

Rdt : 70 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 2,80 (m, CH_2S); 2,67 (m, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,54 (t, $J = 7,3$ Hz, $\underline{CH_2COOH}$); 2,30 (m, $\underline{CH_2CH_2CF_2}$); 1,59 (m, 2 CH_2); 1,29 (m, 6 CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 177,8 (s, $C=O$); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 70,7 (s, $\underline{CH_2COOH}$); 34,7 (s, CH_2S); 32,2 (s, CH_2); 30,9 (t, $^2J_{CF} = 22,3$ Hz, $\underline{CH_2CF_2}$); 28,7-29,5 (m, 7 CH_2); 20,1 (t, $^3J_{CF} = 3,6$ Hz, $\underline{SCH_2CH_2CF_2}$).

C1-3.2.2) Réduction de l'acide 14-perfluorooctyl-4-thia-tétradécanoïque.

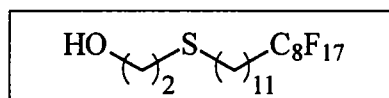
Mode opératoire décrit §.C1.2.4.2.a-2 (p.197).

28 $\Rightarrow$ 10-(perfluorooctyl)-décyl 3-hydroxy-propyl thioéther.

Rdt : 62 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 3,77 (t, $J = 6,0$ Hz, CH_2OH); 2,64 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,53 (t, $J = 7,3$ Hz, CH_2S); 2,37 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 16,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,86 (m, CH_2); 1,57 (m, 2 CH_2); 1,30 (m, 6 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 61,8 (s, OCH_2); 32,1 (s, CH_2S); 31,9 (s, CH_2); 30,9 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,3$ Hz, CH_2CF_2); 28,9-29,7 (m, 8 CH_2); 20,0 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,5$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

C1-3.3) Synthèse de 11-(perfluorooctyl)-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther.

Réaction du 1-bromo-11-perfluorooctyl-undécane sur le 2-mercato-éthanol selon le mode opératoire décrit §.C1.2.4.1.b (p.196).

29 $\Rightarrow$ 11-(perfluorooctyl)-undécyl 2-hydroxy-éthyl thioéther.

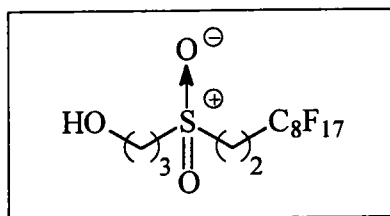
Rdt : 83 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 3,71 (t, $J = 5,9$ Hz, CH_2OH); 2,73 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,51 (t, $J = 7,3$ Hz, CH_2S); 2,03 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,56 (m, 2 CH_2); 1,28 (m, 7 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 60,3 (s, OCH_2); 35,2 (s, CH_2S); 31,7 (s, CH_2); 30,9 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,2$ Hz, CH_2CF_2); 29,1-29,8 (m, 8 CH_2); 20,0 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,4$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

C1-4) Synthèse de la 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl sulfone.

Dans un tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain de glace, sont placés 9 mmol d'alcool 17a en solution dans 25 ml de chloroforme. A 0°C , par l'ampoule de coulée 22,5 mmol d'acide 4-chloro-peroxybenzoïque en solution dans 30 ml de chloroforme sont ajoutés lentement. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C durant une heure.

Le bain de glace est retiré et la réaction se poursuit à température ambiante durant une nuit. Une épaisse émulsion (suspension) blanche est obtenue et filtrée sur fritté n°3. Le gâteau rincé

avec un large excès de chloroforme afin de dissoudre la totalité de l'acide 4-chloro-benzoïque et ne récupérer que l'alcool souhaité.



30 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 3-hydroxy-propyl sulfone.

Rdt : 47 %. **RMN 1H** (Acétone d_6) (δ , ppm): 3,66 (t, $J = 5,9$ Hz, OCH_2); 3,45 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 8,2$ Hz, $SO_2CH_2CH_2CF_2$); 3,31 (t, $J = 7,8$ Hz, CH_2SO_2); 2,81 (tt, $J_{HH} = 8,2$ Hz, $^3J_{HF} = 16,4$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$); 2,04 (m, CH_2).

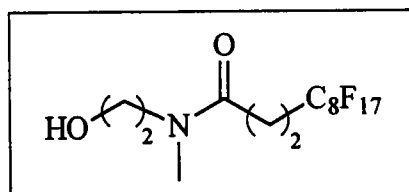
C1-5) Synthèse de la *N,N*-méthyl 2-hydroxy-éthyl 2-perfluorooctyl-propanamide.

Dans un tricol de 250 ml pourvu d'un appareil de type Dean-Stark pour solvant léger muni d'un réfrigérant (0°C) est équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée. Le montage est placé dans un bain d'huile thermostaté. On introduit dans le tricol 20 éq. de méthanol et 1 éq. d'acide 3-perfluorooctyl-propanoïque. Le mélange est porté à 60°C et on effectue un dégazage à l'azote durant 30'.

Par l'ampoule de coulée, est ajouté 1,1 éq. de 2-(méthylamino)-éthanol en solution dans 10 ml de méthanol. La température du bain d'huile est augmentée de 60°C à 160°C sur 30'. La réaction est maintenue ainsi durant 3 h.

Le mélange réactionnel est refroidi et le contenu du tricol (solution marron contenant un solide gris) est repris par 100 ml de chloroforme et filtré sur fritté n°3. Le filtrat est traité à l'acide chlorhydrique à 10%, puis cette phase organique est rincée à l'eau jusqu'à pH neutre.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite à 30°C, pour obtenir un solide blanc.



31 $\Rightarrow$ *N,N*-méthyl 2-hydroxy-éthyl 3-perfluorooctyl-propanamide.

Rdt : 50 % ***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 3,80 (t, $J = 5$ Hz, OCH₂); 3,59 (m, NCH₂)¹; 3,45 (m, NCH₂)²; 3,09 (s, NCH₃)¹; 2,99 (s, NCH₃)²; 2,63 (m, CH₂CH₂CF₂ et CH₂CH₂CF₂); 2,05 (sl, OH). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 171,6 (s, C=O), 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 60,9 (s, OCH₂); 51,7 (s, NCH₂); 33,0 (s, NCH₃); 26,9 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 24,6 (m, SCH₂CH₂CF₂).

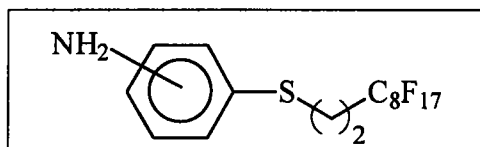
C1-6) Synthèse de 2-perfluorooctyl-éthyl amino-phényl thioéthers.

C1-6.1) Réaction du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane sur l'*ortho* et le *para* amino-thiophénol.

Dans un tricol de 100ml équipé d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1,1 eq. d' amino-thiophénol, 1,1 eq. de potasse et l'éthanol 95°. Après un bullage à l'azote, le mélange est porté au reflux. Par le biais d'une ampoule de coulée, une solution de 1,1 eq. de 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane dans l'éthanol est ajouté.

Le milieu est maintenu au reflux durant 4 h.

Le brut réactionnel ocre est alors ajouté dans un large excès d'un mélange d'eau et de chloroforme (75/25). La phase organique est alors lavé à deux reprises par 100 ml d'une solution de soude à 10% et rincée par deux fois 100 ml d'eau. Puis, elle est séchée sur sulfate de sodium anhydre et le chloroforme est évaporé sous pression réduite. Le produit final se présente sous la forme d'un solide jaune à beige.



32 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-amino-phényl thioéther (*ortho*).

Rdt : 90 %. ***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 7,38 (d, $J = 7,6$ Hz, CH); 7,20 (m, CH); 6,74 (m, 2 CH); 4,34 (sl, NH₂); 2,94 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 8,1$ Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,33 (tt, $J_{HH} = 8,7$ Hz, $^3J_{HF} = 17,7$ Hz, CH₂CF₂). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 148,6 (s, CS); 136,3 (s, CH); 130,6 (s, CH); 118,7 (s, CH); 115,6 (s, CNH₂); 115,3 (s, CH); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 31,9 (t, $^2J_{CF} = 21,9$ Hz, CH₂CF₂); 25,2 (m, SCH₂CH₂CF₂).

33 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 4-amino-phényl thioéther (*para*).

Rdt : 85 %. ***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 7,26 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 CH); 6,64 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 CH); 3,74 (sl, NH₂); 2,93 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,32 (tt, $J_{HH} = 8,5$ Hz, $^3J_{HF} = 17$ Hz, CH₂CF₂). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm):** 147,2 (s, CS); 134,7 (s, 2 CH); 121,0 (s, CNH₂); 115,3 (s, 2 CH); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 31,9 (t, $^2J_{CF} = 21,9$ Hz, CH₂CF₂); 27,1 (t, $^3J_{CF} = 4,0$ Hz, SCH₂CH₂CF₂).

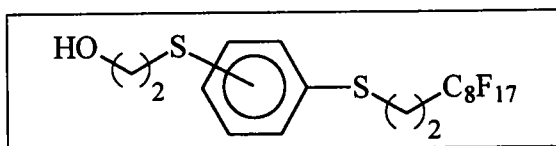
C1-6.2) Réaction du sel de diazonium de 2-perfluorooctyl-éthyl amino-phényl thioéther avec le 2-mercapto-éthanol.

Dans un tricol de 500ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain de glace à -5°C, sont introduits 1 eq. de 2-perfluorooctyl-éthyl amino-phényl thioéther (**32** ou **33**), de l'eau (2 ml/g d'aniline) et de l'acide acétique glacial en quantité suffisante pour permettre la dissolution totale de l'amine. Lentement, par l'ampoule de coulée, est ajouté une solution aqueuse de nitrite de sodium (4 M) en veillant à ce que la température du mélange ne dépasse pas 0°C. Le contenu du ballon, limpide, est alors placé dans une ampoule de coulée (isolée par du coton).

Dans un tricol d'un litre, équipé d'un réfrigérant à boule, de l'ampoule de coulée précédente contenant le sel de diazonium et placé dans un bain de glace à -5°C, sont placés 1,5 eq. de 2-mercapto-éthanol, 15 eq. de soude, 15 eq. de carbonate de sodium et l'eau (un quart du volume du ballon). Sous vive agitation, le contenu de l'ampoule de coulée est ajouté très lentement tel que la température ne dépasse pas 0°C et que le pH de la solution ne descende pas en deçà de 7 (si nécessaire ajouter de la soude).

Après ajout de la totalité du sel de diazonium, la réaction est maintenue à température ambiante durant une nuit sous vive agitation.

Le milieu réactionnel marron est alors filtré sur fritté n°3. Le gâteau roux est dissout dans du dichlorométhane et cette phase organique est rincée à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavages. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite et l'alcool final est récupéré sous la forme d'un solide roux.



34 ⇒ 2-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéther (*ortho*).

Rdt : 74 %. **RMN ¹H** (CDCl₃) (δ, ppm): 7,20-7,40 (m, 4 CH); 3,72 (t, *J* = 5,8 Hz, CH₂OH); 3,13 (m, SCH₂CH₂CF₂ et SCH₂CH₂OH); 2,45 (tt, *J*_{HH} = 8,3 Hz, ³*J*_{HF} = 16,7 Hz, CH₂CF₂); 1,80 (sl, OH). **RMN ¹³C** (CDCl₃) (δ, ppm): 128,5-132,8 (m, 2 CS et 4 CH); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 61,4 (s, OCH₂); 38,9 (s, SCH₂CH₂OH); 32,4 (t, ²*J*_{CF} = 21,8 Hz, CH₂CF₂); 25,2 (t, ³*J*_{CF} = 4,4 Hz, SCH₂CH₂CF₂).

35 $\Rightarrow$ 4-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl 2-hydroxy-éthyl thioéther (*para*).

Rdt : 61 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 7,34 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 CH); 7,24 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 CH); 3,77 (t, $J = 5,9$ Hz, CH₂OH); 3,13 (m, SCH₂CH₂CF₂ et SCH₂CH₂OH); 2,42 (m, CH₂CF₂); 1,80 (sl, OH). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm): 130,5-129,5 (m, 2 CS et 4 CH); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 60,4 (s, OCH₂); 37,1 (s, SCH₂CH₂OH); 31,7 (t, $^2J_{CF} = 22,0$ Hz, CH₂CF₂); 24,9 (t, $^3J_{CF} = 4,3$ Hz, SCH₂CH₂CF₂).

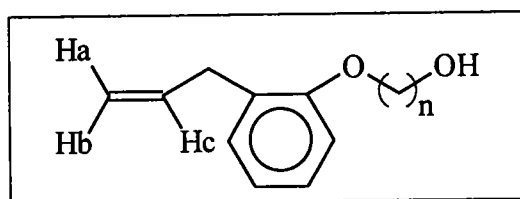
C1-7) Synthèse de 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω -hydroxy-alkyl éther.

C1-7.1) Réaction du 2-allyl-phénol sur divers ω -bromo-alcool.

Dans un ballon de 250ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1 eq. 2-hydroxy-phenyl allyl éther, 1 eq. de ω -halogéno-alcool, 5 eq. de carbonate de potassium et le solvant (acétone pour un alcool bromé ou DMF pour un alcool chloré).

Le mélange réactionnel est maintenu à 70 °C durant 24 h.

Dans le cas où la réaction a été réalisée dans l'acétone, le brut réactionnel est filtré sur fritté n°3 et le filtrat concentré par évaporation du solvant sous pression réduite. Dans le cas d'un travail dans la DMF, le mélange réactionnel est filtré puis le filtrat dilué dans du chloroforme (2 ml/ml de DMF) puis lavé à l'eau. Enfin dans les deux cas, la phase organique est lavée par une solution de soude à 10% et rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite.



130 $\Rightarrow$ 2-allyl-phenyl 3-hydroxy-propyl éther ($n=3$).

Rdt : 87 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 6,90-7,20 (m, 4 CH); 6,00 (m, CH^a et CH^b); 5,00 (m, CH^c); 4,10 (m, CH₂O); 3,80 (m, CH₂OH); 3,40 (m, CH₂); 2 (m, CH₂).

131 $\Rightarrow$ 2-allyl-phenyl 6-hydroxy-hexyl éther ($n=6$).

Rdt : 76 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 6,80-7,20 (m, 4 CH); 6,00 (m, CH^a et CH^b); 5,00 (m, CH^c); 4,00 (m, CH₂O); 3,60 (m, CH₂OH); 3,40 (m, CH₂); 1,8 (m, CH₂); 1,5 (m, 3 CH₂).

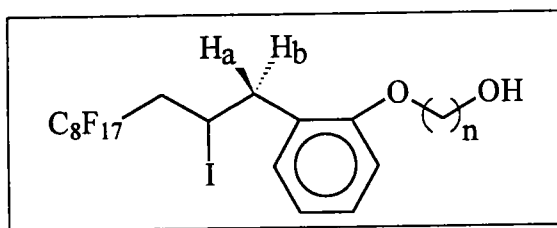
36 $\Rightarrow$ 2-allyl-phenyl 11-hydroxy-undécyl éther ($n=11$).

Rdt : 95 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,80-7,16 (m, 4 CH); 6,00 (m, CH^a et CH^b); 5,04 (m, CH^c); 3,96 (t, $J = 6,3$ Hz, CH_2O); 3,64 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2OH); 3,41 (d, $J = 6,8$ Hz, CH_2); 1,79 (m, CH_2); 1,31 (m, 8 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 156,5 (s, CO); 136,0 (s, CH^c); 129,4 (s, CH); 128,5 (s, C); 127,0 (s, CH); 120,1 (s, CH); 115,0 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 110,9 (s, CH); 67,6 (s, OCH_2); 62,4 (s, CH_2OH); 34,2 (s, CH_2CH^c); 25,6-33,6 (m, 9 CH_2).

C1-7.2) Addition radicalaire de l'iodure de perfluorooctyle sur différents 2-allyl-phenyl ω -hydroxy-alkyl éther.

Selon le mode opératoire décrit §.C1.1.1 (p.186) avec 1 eq. d'iodure de perfluorooctyle et 1 eq. de 2-allyl-phenyl ω -hydroxy-alkyl éther (130, 131 ou 36). Le traitement est le suivant :

Dans le cas des composés 132 et 133, l'alcool final liquide est récupéré par évaporation sous pression réduite. Dans le cas du composé 37, le milieu réactionnel est filtré et le gâteau lavé au cyclohexane. La purification se fait par recristallisation de l'alcool dans le cyclohexane.


132 $\Rightarrow$ 2-(2-iodo-3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 3-hydroxy-propyl éther ($n=3$).

Rdt = 90 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 7,30–7,00 (m, 4 CH); 4,70 (m, CHI); 4,10 (m, CH_2O); 3,80 (m, CH_2OH); 3,30 (m, CH^a); 3,17 (m, CH^b); 2,90 (m, CH_2CF_2); 2,0 (m, CH_2).

133 $\Rightarrow$ 2-(2-iodo-3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 6-hydroxy-hexyl éther ($n=6$).

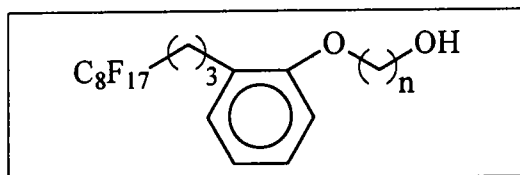
Rdt = 85 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 7,10–6,80 (m, 4 CH); 4,60 (m, CHI); 4,00 (m, CH_2O); 3,70 (m, CH_2OH); 3,30 (m, CH^a); 3,20 (m, CH^b); 2,90 (m, CH_2CF_2); 1,8 (m, CH_2); 1,5 (m, 3 CH_2).

37 $\Rightarrow$ 2-(2-iodo-3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 11-hydroxy-undécyl éther ($n=11$).

Rdt = 87 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 7,20 (d, $J = 15,5$ Hz, CH); 7,12 (d, $J = 7,3$ Hz, CH); 6,91 (d, $J = 7,3$ Hz, CH); 6,85 (d, $J = 8,5$ Hz, CH); 4,78 (m, CHI); 3,96 (m, CH_2O); 3,64 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2OH); 3,38 (dd, $J_{AB} = 13,4$ Hz, $J_{AX} = 6,6$ Hz, CH^a); 3,17 (dd, $J_{AB} = 13,4$ Hz, $J_{BX} = 9,0$ Hz, CH^b); 2,90 (m, CH_2CF_2); 1,79 (m, CH_2); 1,31 (m, 8 CH_2 et OH). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 157,1 (s, CO); 131,2 (s, CH); 129,7 (s, CH); 127,3 (s, C); 120,1 (s, CH); 111,1 (s, CH); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 67,9 (s, OCH_2); 63,0 (s, CH_2OH); 43,4 (s, CH_2CHI); 41,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 20,7$ Hz, CH_2CF_2); 34,5 (s, CH_2); 29,1-29,6 (m, 6 CH_2); 26,2 (s, CH_2); 25,7 (s, CH_2); 18,7 (m, $\text{CHICH}_2\text{CF}_2$).

C1-7.3) Réduction de 2-(2-iodo-3-perfluorooctyl-propyl)-phényl ω-hydroxy-alkyl éther.

Mode opératoire décrit §.C1.1.3 (p.188).



134 $\Rightarrow$ 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 3-hydroxy-propyl éther ($n=3$).

Rdt = 46 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 7,30-6,90 (m, 4 CH); 3,90 (m, CH_2O); 3,70 (m, CH_2OH); 3,40 (m, CH_2); 2,71 (m, CH_2); 2,00 (m, CH_2CF_2); 1,79 (m, CH_2).

135 $\Rightarrow$ 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 6-hydroxy-hexyl éther ($n=6$).

Rdt = 61 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 7,30-6,90 (m, 4 CH); 3,90 (m, CH_2O); 3,70 (m, CH_2OH); 3,40 (m, CH_2); 2,71 (m, CH_2); 2,00 (m, CH_2CF_2); 1,79 (m, CH_2); 1,50 (m, 3 CH_2).

136 $\Rightarrow$ 2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl 11-hydroxy-undécyl éther ($n=11$).

Rdt = 70 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 6,82-7,13 (m, 4 CH); 3,94 (t, $J = 6,3$ Hz, CH_2O); 3,64 (t, $J = 6,6$ Hz, CH_2OH); 2,71 (t, $J = 7,2$ Hz, CH_2); 2,00 (m, CH_2CF_2); 1,79 (m, CH_2); 1,50 (m, CH_2); 1,31 (m, 8 CH_2).

C2) Synthèse des monomères acryliques.

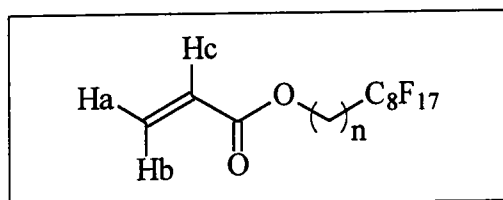
C2-1) Estérification des alcools synthétisés.

C2-1.1) Estérification par l'acide acrylique (Fisher)

Un tricol est équipé d'un appareil de type Dean-Stark muni d'un réfrigérant (0°C), d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée. Le montage est placé dans un bain d'huile thermostaté et sont introduit 1 éq. de d'alcool perfluoré, 0,1 éq. d'acide paratoluènesulfonique ($\text{APTS}, \text{H}_2\text{O}$), le toluène (2 ml/mmol d'alcool) et environ 250 ppm d'EMHQ. Le mélange est porté au reflux ($T_{\text{int}} = 115^\circ\text{C}$) et le système s'équilibre en 1 h environ. Par l'ampoule de coulée, est alors ajouté 1,25 éq. d'acide acrylique en solution dans du toluène (10 ml/g d'acide).

Le milieu est maintenu au reflux durant 12 h.

Le mélange réactionnel est refroidi et le toluène évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris par du chloroforme. Cette phase organique est traitée par lavages avec une solution de soude 10 % et rinçage à l'eau jusqu'à pH neutre. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et ajout de 250 ppm. (environ) d'EMHQ, le solvant est évaporé sous pression. L'ester acrylique final est alors obtenu sous la forme d'un liquide jaune à orangé ou un solide blanc à beige.



38 $\Rightarrow$ acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle ($n=2$).

Rdt = 65 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,41 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,09 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,5$ Hz, CH^c); 5,82 (dd, $J_{BC} = 10,5$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 4,44 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2OH); 2,10-2,40 (m, CH_2CF_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 165,9 (s, $C=O$); 131,0 (s, CH_2^{ab}); 128,1 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 56,3 (t, $^3J_{CF} = 4,6$ Hz, $OCH_2CH_2CF_2$); 30,6 (t, $^2J_{CF} = 21,7$ Hz, CH_2CF_2). **CG/SM (m/z (%)) :** 55(100); 69(17); 99(18); 119 (7); 131(8); 169(2); 518(2).

39 $\Rightarrow$ acrylate de 3-perfluorooctyl-propyle ($n=3$).

Rdt = 78 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,42 (dd, $J_{AB} = 1,6$ Hz, $J_{AC} = 17,5$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,5$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,6$ Hz, CH^b); 4,23 (t, $J = 6,1$ Hz, CH_2OH); 2,10-2,40 (m, CH_2CF_2); 1,95-2,10 (m, CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 165,9 (s, $C=O$); 131,0 (s, CH_2^{ab}); 128,1 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 62,9 (s, CH_2O); 27,9 (t, $^2J_{CF} = 22,4$ Hz, CH_2CF_2); 20,0 (t, $^3J_{CF} = 3,9$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$). **CG/SM (m/z (%)) :** 55(100); 69(12); 73(38); 119 (4); 131(5); 169(2); 219(1); 269(1); 281(1); 345(1); 395(2); 532(2).

40 $\Rightarrow$ acrylate de 4-perfluorooctyl-butyle ($n=4$).

Rdt = 89 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,38 (dd, $J_{AB} = 0,8$ Hz, $J_{AC} = 17,5$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,5$ Hz, $J_{BC} = 10,5$ Hz, CH^c); 5,81 (dd, $J_{BC} = 10,5$ Hz, $J_{AB} = 0,8$ Hz, CH^b); 4,19 (t, $J = 6,1$ Hz, CH_2OH); 2,00-2,30 (m, CH_2CF_2); 1,70-1,90 (m, 2 CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 166,1 (s, $C=O$); 130,7 (s, CH_2^{ab}); 128,3 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,7 (s, CH_2O); 30,5 (t, $^2J_{CF} = 22,4$ Hz, CH_2CF_2); 28,1 (s, CH_2); 17,1 (t, $^3J_{CF} = 3,9$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$). **CG/SM (m/z (%)) :** 55(100); 69(8); 73(51); 131(3); 169(1); 219(1); 269(1); 295(1); 345(1); 381(1); 395(2); 546(1).

41 $\Rightarrow$ acrylate de 5-perfluorooctyl-pentyle ($n=5$).

Rdt = 83 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,4$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,2$ Hz, CH^c); 5,82 (dd, $J_{BC} = 10,2$ Hz, $J_{AB} = 1,4$ Hz, CH^b); 4,18 (t, $J = 6,1$ Hz, CH_2OH); 2,00-2,16 (tt, $J_{HH} = 8,0$ Hz, $^3J_{HF} = 16,0$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$); 1,59-1,80 (m, 2 CH_2); 1,45-1,54 (m, CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 166,2 (s, $C=O$); 130,4 (s, CH_2^{ab}); 128,5 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 64,1 (s, CH_2O); 30,8 (t, $^2J_{CF} = 22,0$ Hz, CH_2CF_2); 28,6 (s,

CH₂); 25,5 (s, CH₂); 19,9 (t, ³J_{CF} = 4,0 Hz, CH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 41(15); 55(100); 69(18); 73(52); 119(2); 131(2); 169(1); 219(1); 269(1); 281(1); 488(1).

42 ⇒ acrylate de 6-perfluorooctyl-hexyle (n=6).

Rdt = 70 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 6,38 (dd, J_{AB} = 1,5 Hz, J_{AC} = 17,5 Hz, CH^a); 6,12 (dd, J_{AC} = 17,5 Hz, J_{BC} = 10,3 Hz, CH^c); 5,81 (dd, J_{BC} = 10,3 Hz, J_{AB} = 1,5 Hz, CH^b); 4,17 (t, J = 6,6 Hz, CH₂OH); 2,00-2,30 (tt, J_{HH} = 8,2 Hz, ³J_{HF} = 16,4 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,60-1,72 (m, 2 CH₂); 1,42 (m, 2 CH₂). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)** : 166,3 (s, C=O); 130,4 (s, CH₂^{a,b}); 128,6 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 64,4 (s, CH₂O); 30,9 (t, ²J_{CF} = 22,3 Hz, CH₂CF₂); 28,8 (s, CH₂); 28,5 (s, CH₂); 25,7 (s, CH₂); 20,1 (t, ³J_{CF} = 3,6 Hz, CH₂CH₂CF₂).

43 ⇒ acrylate de 7-perfluorooctyl-héptyle (n=7).

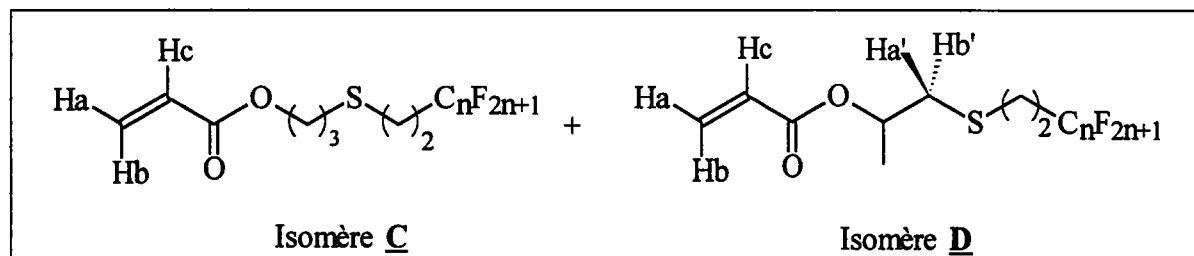
Rdt = 82 %. **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)** : 166,3 (s, C=O); 130,3 (s, CH₂^{a,b}); 128,6 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 64,5 (s, CH₂O); 30,9 (t, ²J_{CF} = 22,2 Hz, CH₂CF₂); 28,4-29,3 (m, 3 CH₂); 25,7 (s, CH₂); 20,1 (t, ³J_{CF} = 3,5 Hz, CH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 55(100); 69(15); 73(51); 119(2); 169(1); 219(1); 281(1); 345(1); 395(2); 516(2).

44 ⇒ acrylate de 10-perfluorooctyl-décyle (n=10).

Rdt = 81 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 6,41 (dd, J_{AB} = 1,6 Hz, J_{AC} = 17,4 Hz, CH^a); 6,11 (dd, J_{AC} = 17,4 Hz, J_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,81 (dd, J_{BC} = 10,4 Hz, J_{AB} = 1,6 Hz, CH^b); 4,15 (t, J = 6,7 Hz, CH₂OH); 2,00-2,30 (m, CH₂CH₂CF₂); 1,61-1,70 (m, 2 CH₂); 1,31 (m, 6 CH₂). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)** : 166,3 (s, C=O); 130,1 (s, CH₂^{a,b}); 128,7 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 64,6 (s, CH₂O); 30,9 (t, ²J_{CF} = 22,2 Hz, CH₂CF₂); 28,3-29,4 (s, 6 CH₂); 25,9 (s, CH₂); 20,1 (m, CH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 41(16); 55(100); 69(24); 73(62); 97(8); 119(5); 131(4); 529 (2).

45 ⇒ acrylate de 11-perfluorooctyl-undécyle (n=11).

Rdt = 80 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm)**: 6,41 (dd, J_{AB} = 1,6 Hz, J_{AC} = 17,4 Hz, CH^a); 6,11 (dd, J_{AC} = 17,4 Hz, J_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,81 (dd, J_{BC} = 10,4 Hz, J_{AB} = 1,6 Hz, CH^b); 4,15 (t, J = 6,7 Hz, CH₂OH); 2,00-2,30 (m, CH₂CH₂CF₂); 1,64 (m, 2 CH₂); 1,29 (m, 7 CH₂). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm)** : 166,3 (s, C=O); 130,2 (s, CH₂^{a,b}); 128,7 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 64,6 (s, CH₂O); 30,9 (t, ²J_{CF} = 22,1 Hz, CH₂CF₂); 28,5-29,4 (s, 7 CH₂); 25,9 (s, CH₂); 20,1 (t, ³J_{CF} = 3,5 Hz, CH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%))** : 41(24); 55(100); 69(28); 73(46); 97(6); 169(1); 219(1); 281(1); 345(1); 395(1).



46 ⇒ acrylate de 6-perfluorohéxyl-4-thia-héxyle (mélange d'isomères) (n=6).

Rdt^{tot} : 80 %

Isomère C (90%) : 46a $\Rightarrow$ acrylate de 6-perfluorohéxyl-4-thia-héxyle.

RMN^1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,41 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 4,27 (t, $J = 6,2$ Hz, OCH₂); 2,73 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 9,0$, SCH₂CH₂CF₂); 2,65 (t, $J = 7,3$ Hz, CH₂S); 2,37 (tt, $J_{HH} = 9,0$, Hz, $^3J_{HF} = 18,2$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,98 (tt, $J = 6,2$ Hz, $J = 7,3$ Hz, CH₂). **$RMN^{13}C$ (CDCl₃) (δ , ppm) :** 166,0 (s, C=O); 130,6 (s, CH₂^{a,b}); 128,1 (s, CH^c); 105-125 (m, 5CF₂ et CF₃); 62,8 (s, OCH₂); 32,0 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 28,7 (s, CH₂S); 28,6 (s, CH₂); 22,6 (t, $^3J_{CF} = 4,5$ Hz, SCH₂CH₂CF₂). **CG/SM (m/z (%)) :** 55(100); 69(16); 73(100); 87 (30); 113(22); 119(5); 131(6); 159(5); 169(2); 393(6); 409(4); 420(40).

Isomère D (10%) : 46b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-perfluorohéxyl-4-thia-héxyle).

RMN^1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,41 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 5,15 (m, OCH^x); 2,80 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,80 (m, CH^a); 2,50 (m, CH^b); 2,37 (m, CH₂CF₂); 1,36 (d, $J_{M'X'} = 7$ Hz, CH₃^m). **$RMN^{13}C$ (CDCl₃) (δ , ppm) :** 166,0 (s, C=O); 130,6 (s, CH₂^{a,b}); 128,1 (s, CH^c); 105-125 (m, 5CF₂ et CF₃); 70,1 (s, OCH); 37,5 (s, CH₂S); 32,0 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 22,6 (t, $^3J_{CF} = 4,5$ Hz, SCH₂CH₂CF₂); 18,9 (s, CH₃). **CG/SM (m/z (%)) :** 55(100); 69(8); 73(31); 87 (8); 113(4); 159(2); 169(3); 393(8); 420(43).

47 $\Rightarrow$ acrylate de 6-(perfluoroalkyl 6N)-4-thia-héxyle (mélange d'isomères) ($n=6N$).

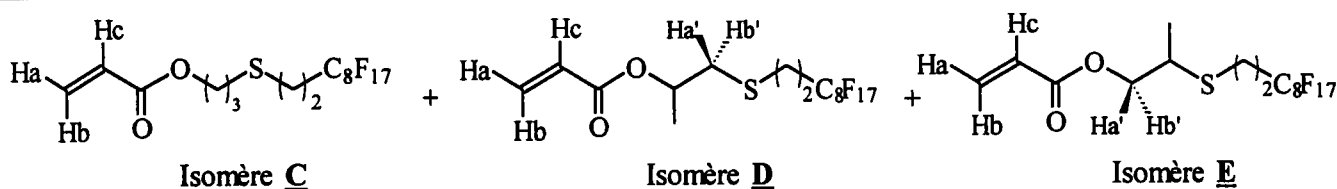
Rdt^{tot} : 74 %

Isomère C (90 %) : 47a $\Rightarrow$ acrylate de 6-(perfluoroalkyl 6N)-4-thia-héxyle.

RMN^1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,42 (dd, $J_{AB} = 1,3$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,3$ Hz, CH^b); 4,27 (t, $J = 6,3$ Hz, OCH₂); 2,75 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 9,0$, SCH₂CH₂CF₂); 2,65 (t, $J = 7,3$ Hz, CH₂S); 2,40 (tt, $J_{HH} = 9,0$, Hz, $^3J_{HF} = 18,0$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,98 (tt, $J = 6,2$ Hz, $J = 7,3$ Hz, CH₂). **$RMN^{13}C$ (CDCl₃) (δ , ppm) :** 166,0 (s, C=O); 130,7 (s, CH₂^{a,b}); 128,3 (s, CH^c); 105-125 (m, x CF₂ et CF₃); 62,8 (s, OCH₂); 32,1 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 28,7 (s, CH₂S); 28,5 (s, CH₂); 22,6 (t, $^3J_{CF} = 4,1$ Hz, SCH₂CH₂CF₂).

Isomère D (10 %) : 47b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-(perfluoroalkyl 6N)-4-thia-héxyle).

RMN^1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,42 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 5,15 (m, OCH^x); 2,70 (m, CH₂^{a',b'}S et SCH₂CH₂CF₂); 2,40 (tt, $J_{HH} = 9,0$, Hz, $^3J_{HF} = 18,0$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,37 (d, $J_{M'X'} = 7,0$ Hz, CH₃^m). **$RMN^{13}C$ (CDCl₃) (δ , ppm) :** 166,0 (s, C=O); 130,7 (s, CH₂^{a,b}); 128,3 (s, CH^c); 105-125 (m, 5CF₂ et CF₃); 70,1 (s, OCH); 37,5 (s, CH₂S); 32,1 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 23,4 (t, $^3J_{CF} = 4,5$ Hz, SCH₂CH₂CF₂); 18,9 (s, CH₃).

**48 $\Rightarrow$ acrylate de 6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle (mélange d'isomères).**

Rdt^{tot} : 83 %

Isomère C (90 %) : 48a $\Rightarrow$ acrylate de 6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle.

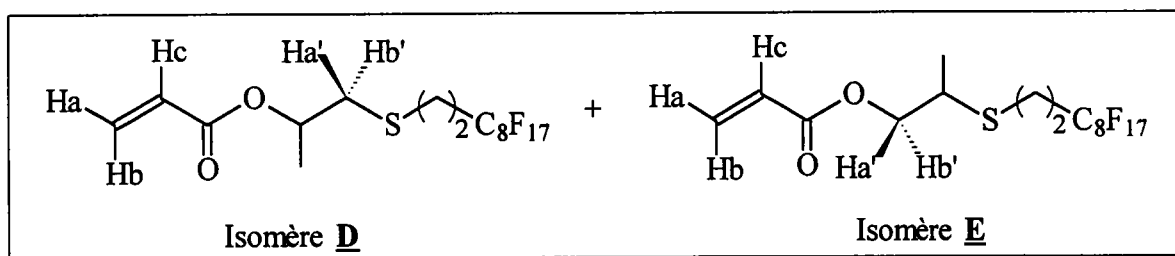
RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 4,26 (t, $J = 6,1$ Hz, OCH_2); 2,73 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,65 (t, $J = 7,2$ Hz, CH_2S); 2,40 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,98 (tt, $J = 6,1$ Hz, $J = 7,2$ Hz, CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) :** 165,9 (s, $\text{C}=\text{O}$); 130,4 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,2 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 62,7 (s, OCH_2); 32,0 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,1$ Hz, CH_2CF_2); 28,6 (s, CH_2S); 28,5 (s, CH_2); 22,5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,2$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **CG/SM (m/z (%)) :** 41(34); 45(22); 47(13); 55(100); 69(20); 73(80); 89(20); 113(14); 119(6); 131(5); 169(2); 219(1); 478(2); 493(3); 507(2); 520(25); 537(1).

Isomère D (10 %) : 48b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle).

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,10 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 5,1 (m, OCH^x); 2,80 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,74 (m, CH^a); 2,47 (m, CH^b); 2,38 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,3$ Hz, CH_2CF_2); 1,36 (d, $J_{\text{M}'\text{X}'} = 6,3$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{m}'}$). **RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) :** 165,5 (s, $\text{C}=\text{O}$); 130,7 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,5 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 70,1 (s, OCH); 37,5 (s, CH_2S); 32,1 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,1$ Hz, CH_2CF_2); 23,4 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,3$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 18,9 (s, CH_3). **CG/SM (m/z (%)) :** 41(12); 45(12); 55(100); 69(12); 73(40); 113(4); 119(4); 131(3); 169(2); 219(1); 478(2); 493(2); 520(20).

Isomère E (traces) : 48c $\Rightarrow$ acrylate de 2-méthyl-5-(perfluorooctyl)-3-thia-pentyle.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 6,43 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,6$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,6$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,87 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 4,29 (dd, $J_{A'B'} = 11,1$ Hz, $J_{A'X'} = 6,1$ Hz, CH^a); 4,14 (dd, $J_{A'B'} = 11,1$ Hz, $J_{B'X'} = 7,0$ Hz, CH^b); 3,08 (ddt, $J_{A'X'} = 6,1$ Hz, $J_{B'X'} = 7,0$ Hz, $J_{M'X'} = 6,9$ Hz, CH^xS); 2,85 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,38 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,6$ Hz, CH_2CF_2); 1,32 (d, $J_{M'X'} = 6,9$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{m}'}$). **RMN ^{13}C (CDCl_3) (δ , ppm) :** 165,7 (s, $\text{C}=\text{O}$); 130,8 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,0 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 68,3 (s, OCH_2); 38,9 (s, CHS); 32,4 (t, $^2J_{\text{CF}} = 21,9$ Hz, CH_2CF_2); 21,5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,2$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 17,8 (s, CH_3). **CG/SM (m/z (%)) :** 41(30); 45(15); 55(100); 69(12); 74(80); 101(8); 113(5); 119(4); 131(4); 169(2); 219(1); 501(6); 520(10).

**49 $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle) (mélange d'isomères).**

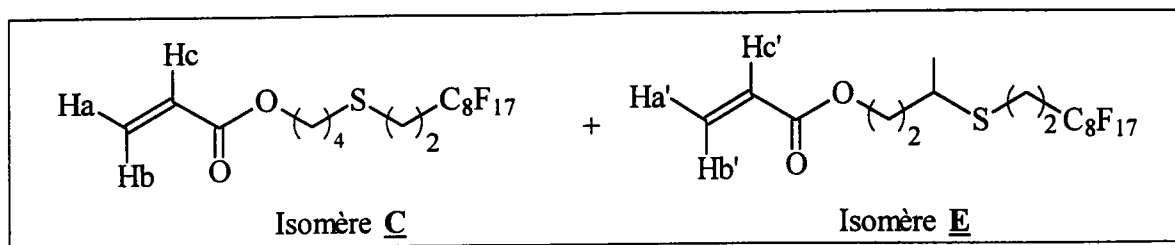
Rdt^{tot} : 82 %

Isomère D (80%) : 48b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle).

Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.210).

Isomère E (20%) : 48c $\Rightarrow$ acrylate de 2-méthyl-5-(perfluorooctyl)-3-thia-pentyle.

Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.210).



50 ⇒ acrylate de 7-(perfluorooctyl)-5-thia-héptyle (mélange d'isomères).

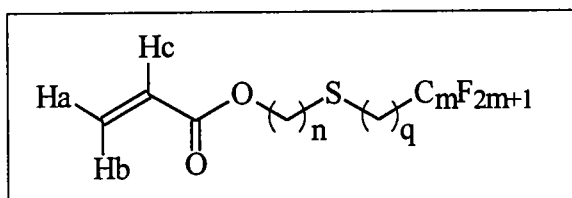
Rdr^{tot} : 54 %

Isomère C (95%) : 50a $\Rightarrow$ acrylate de 7-(perfluorooctyl)-5-thia-héptyle.

***RMN* ¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,40 (dd, *J*_{AB} = 1,2 Hz, *J*_{AC} = 17,2 Hz, CH^a); 6,11 (dd, *J*_{AC} = 17,2 Hz, *J*_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,82 (dd, *J*_{BC} = 10,4 Hz, *J*_{AB} = 1,2 Hz, CH^b); 4,18 (t, *J* = 6,1 Hz, OCH₂); 2,73 (tt, (⁴*J*_{HF}), *J*_{HH} = 8,9 Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,60 (t, *J* = 6,8 Hz, CH₂S); 2,37 (tt, *J*_{HH} = 8,9 Hz, ³*J*_{HF} = 17,2 Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,76 (m, 2CH₂). ***RMN* ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm) :** 166,0 (s, C=O); 130,2 (s, CH₂^{a,b}); 128,4 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 63,7 (s, OCH₂); 32,0 (t, ²*J*_{CF} = 22,1 Hz, CH₂CF₂); 31,6 (s, CH₂S); 27,6 (s, CH₂); 25,7 (s, CH₂); 22,4 (t, ³*J*_{CF} = 3,8 Hz, SCH₂CH₂CF₂).

Isomère E (5%) : 50b $\Rightarrow$ acrylate de 3-méthyl-6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle.

***RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,40 (dd, *J*_{AB} = 1,2 Hz, *J*_{AC} = 17,2 Hz, CH^a); 6,11 (dd, *J*_{AC} = 17,2 Hz, *J*_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,82 (dd, *J*_{BC} = 10,4 Hz, *J*_{AB} = 1,2 Hz, CH^b); 4,18 (m, OCH₂); 2,90 (m, CHS); 2,73 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,37 (m, CH₂CF₂); 1,76 (m, CH₂); 1,37 (d, *J* = 4,4 Hz, CH₃).



46a $\Rightarrow$ acrylate de 6-perfluorohéxyl-4-thia-héxyle ($n=3, q=2, m=6$).

Rdt : 80 %. Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.209).

48a $\Rightarrow$ acrylate de 6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle ($n=3, q=2, m=8$).

Rdt : 78 %. Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.210).

51 $\Rightarrow$ acrylate de 14-(perfluorohéxyl)-12-thia-tétradécyle ($n=11$, $q=2$, $m=6$).

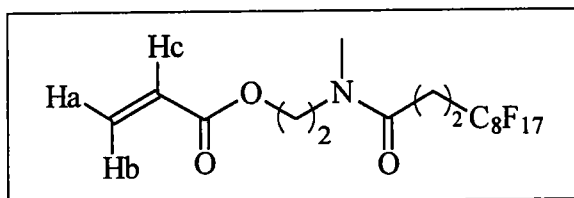
Rdt : 83 %. **RMN¹H** (CDCl₃) (δ, ppm): 6,39 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,80 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 4,14 (t, $J = 6,7$ Hz, OCH₂); 2,73 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, SCH₂CH₂CF₂); 2,55 (t, $J = 7,3$ Hz, CH₂S); 2,37 (tt, $J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18,1$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,56 (m, 3 CH₂); 1,28 (m, 6 CH₂). **RMN¹³C** (CDCl₃) (δ, ppm) : 166,2 (s, C=O); 130,1 (s, CH₂^{a,b}); 128,6 (s, CH^c); 105-125 (m, 5 CF₂ et CF₃); 64,6 (s, OCH₂); 32,5 (s, CH₂S); 32,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,0$ Hz, CH₂CF₂); 28,4-29,5 (m, 8 CH₂); 25,8 (s, CH₂); 22,5 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,0$ Hz, SCH₂CH₂CF₂).

52 ⇒ acrylate de 14-(perfluorooctyl)-12-thia-tétradécyle ($n=11, q=2, m=8$).

Rdt : 82 %. **Tf** : 37°C. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,6$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,81 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,6$ Hz, CH^b); 4,15 (t, $J = 6,7$ Hz, OCH_2); 2,73 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,55 (t, $J = 7,3$ Hz, CH_2S); 2,37 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,60 (m, 3CH_2); 1,28 (m, 6CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 166,3 (s, C=O); 130,3 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,7 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 64,7 (s, OCH_2); 32,3 (s, CH_2S); 32,2 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,0$ Hz, CH_2CF_2); 28,2-29,4 (m, 8CH_2); 25,8 (s, CH_2); 22,6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,4$ Hz, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **CG/SM (m/z (%))** : 55(100); 69(31); 81(16); 119(2); 131(2); 152(5); 169(2); 185(59); 225(2); 239(3); 257(26); 409(1); 455(1); 493(5); 507(1); 535(1).

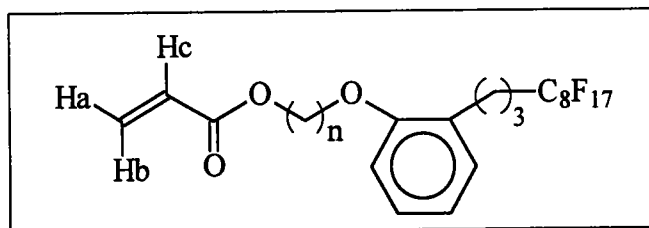
53 $\Rightarrow$ acrylate de 14-(perfluorooctyl)-4-thia-tétradécyle ($n=3$, $q=10$, $m=8$).

Rdt : 84 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,41 (dd, $J_{AB} = 1,4$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,82 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,4$ Hz, CH^b); 4,26 (t, $J = 6,7$ Hz, OCH_2); 2,59 (t, $J = 7,3$ Hz, SCH_2); 2,51 (t, $J = 7,3$ Hz, CH_2S); 2,00 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,98 (m, CH_2); 1,58 (m, 2CH_2); 1,29 (m, 6CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 166,0 (s, C=O); 130,5 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,5 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 63,2 (s, OCH_2); 31,9 (s, CH_2S); 30,5 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,2$ Hz, CH_2CF_2); 28,6-29,8 (m, SCH_2 et 8CH_2); 20,1 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).



54 $\Rightarrow$ acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorooctyléthyl-amido)-éthyle.

Rdt : 70 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,40 (m, CH^a); 6,11 (m, CH^c); 5,87 (m, CH^b); 4,31 (t, $J = 5,5$ Hz, CH_2O); 3,68 (m, NCH_2)¹; 3,63 (m, NCH_2)²; 3,08 (s, NCH_3)¹; 2,98 (s, NCH_3)²; 2,64-2,52 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$ et $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 170,9 (s, N-C=O); 170,1 (s, O-C=O); 131,1 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,1 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF_2 et CF_3); 62,3 (s, OCH_2); 47,2 (s, NCH_2); 39,2 (s, NCH_3); 26,7 (t, $^2J_{\text{CF}} = 21,2$ Hz, CH_2CF_2); 25,4 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).



137 $\Rightarrow$ acrylate de 4-(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)-4-oxa-butyle ($n=3$).

Rdt : 62 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,40-7,20 (m, 4CH); 6,30 (m, CH^a); 6,10 (m, CH^c); 5,80 (m, CH^b); 4,40 (m, $\text{CH}_2\text{OC=O}$); 4,10 (m, CH_2O); 3,30 (m, CH_2); 2,10 (m, CH_2CF_2); 1,80 (m, 2CH_2).

138 $\Rightarrow$ acrylate de 7-(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)-7-oxa-heptyle ($n=6$).

Rdt : 59 %. RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm): 6,80-7,10 (m, 4 CH); 6,40 (m, CH^a); 6,30 (m, CH^c); 5,90 (m, CH^b); 4,40 (m, $CH_2OC=O$); 4,10 (m, CH_2O); 3,30 (m, CH_2); 2,10 (m, CH_2CF_2); 1,80 (s, 2 CH_2); 1,5 (m, 3 CH_2).

55 $\Rightarrow$ acrylate de 12-(2-(3-perfluorooctyl-propyl)-phényl)-12-oxa-dodécyle ($n=11$).

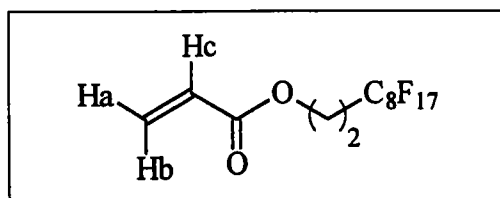
Rdt : 82 %. RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm): 6,82-7,13 (m, 4 CH); 6,43 (dd, $J_{AB} = 1,6$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,81 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,6$ Hz, CH^b); 4,16 (t, $J = 6,7$ Hz, $CH_2OC=O$); 3,96 (t, $J = 6,3$ Hz, CH_2O); 2,70 (t, $J = 7,0$ Hz, CH_2); 2,00 (m, CH_2CF_2); 1,79 (m, CH_2); 1,67 (m, CH_2); 1,31 (m, 8 CH_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 166,2 (s, $C=O$); 157,1 (s, CO); 131,5 (s, CH); 130,2 (s, $CH_2^{a,b}$); 128,8 (s, CH); 127,5 (s, CH^c); 127,1 (s, C); 120,2 (s, CH); 110,3 (s, CH); 105-125 (m, $7CF_2$ et CF_3); 67,9 (s, OCH_2); 65,4 (s, $CH_2OC=O$); 63,4 (s, CH_2O); 43,4 (s, CH_2); 30,6 (t, $^2J_{CF} = 22,2$ Hz, CH_2CF_2); 28,6-29,8 (m, 7 CH_2); 26,2 (s, CH_2); 25,7 (s, CH_2); 20,5 (m, $CH_2CH_2CF_2$).

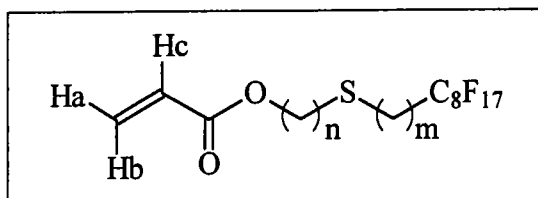
C2-1.2) Estérification par le chlorure d'acryloyle.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant ($0^\circ C$), d'un système permettant un balayage d'azote et placé dans un bain de glace, on introduit 1,25 éq. de chlorure d'acryloyle, le dichlorométhane fraîchement distillé sur chlorure de calcium (10 ml/g de chlorure d'acyle) et environ 250 ppm d'EMHQ.

On effectue un dégazage par bullage d'azote soigneux durant 1h. On ajoute alors à $0^\circ C$, sous forte agitation et très lentement, par l'ampoule de coulée, une solution de 1 éq. d'alcool perfluoré et d'1,5 éq. de triéthylamine fraîchement distillée sur hydruure de calcium, dans du dichlorométhane. L'ajout terminé, le bain de glace est remplacé par un bain d'huile thermostaté et le milieu est porté au reflux durant 12 h.

Le mélange réactionnel est alors refroidi et le précipité blanc de chlorure de triéthylammonium filtré sur fritté n°3. Le filtrat est alors traité par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%, puis par une solution de soude à 10% et enfin cette phase organique est rincée à l'eau en veillant à garder un pH de l'ordre de 10 unités. Celle-ci est séchée sur sulfate de sodium anhydre et après ajout d'environ 250 ppm d'EMHQ, le solvant et l'excès de triéthylamine sont évaporés sous pression réduite. Un liquide jaune à orangé est obtenu.

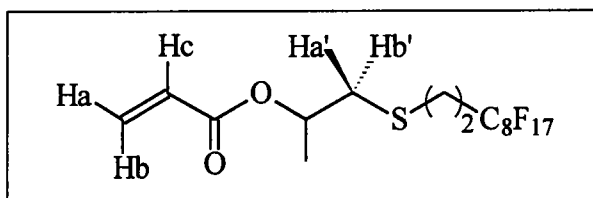
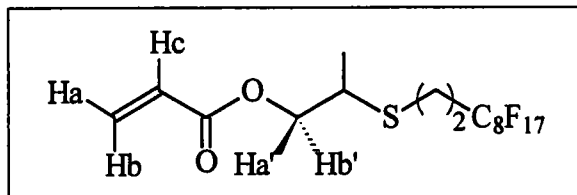


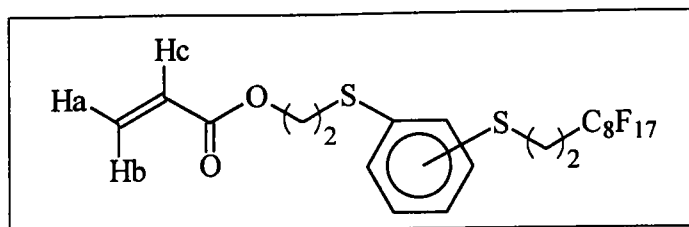
38 $\Rightarrow$ acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle.*Rdt : 30 %. Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.207).***56 $\Rightarrow$ acrylate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle ($n=2$, $m=2$).**

Rdt : 83 %. RMN 1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,44 (dd, $J_{AB} = 1,4$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,4$ Hz, CH^b); 4,34 (t, $J = 6,6$ Hz, OCH₂); 2,81 (m, CH₂S et SCH₂); 2,39 (tt, $J_{HH} = 8,4$ Hz, $^3J_{HF} = 16,9$ Hz, CH₂CH₂CF₂). RMN ^{13}C (CDCl₃) (δ , ppm): 165,8 (s, C=O); 130,1 (s, CH₂^{a,b}); 128,0 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 63,6 (s, OCH₂); 32,1 (t, $^2J_{CF} = 22,1$ Hz, CH₂CF₂); 30,7 (s, CH₂S); 23,0 (t, $^3J_{CF} = 4,5$ Hz, SCH₂CH₂CF₂).

57 $\Rightarrow$ acrylate de 14-(perfluorooctyl)-3-thia-tétradécyle ($n=2$, $m=11$).

Rdt : 93 %. RMN 1H (CDCl₃) (δ , ppm): 6,43 (dd, $J_{AB} = 1,3$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,3$ Hz, CH^b); 4,31 (t, $J = 7,0$ Hz, OCH₂); 2,78 (t, $J = 7,0$ Hz, SCH₂); 2,57 (t, $J = 7,3$ Hz, CH₂S); 2,04 (tt, $J_{HH} = 8,4$ Hz, $^3J_{HF} = 16,8$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,58 (m, 2 CH₂); 1,29 (m, 7 CH₂). RMN ^{13}C (CDCl₃) (δ , ppm) : 165,9 (s, C=O); 130,9 (s, CH₂^{a,b}); 128,3 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 63,7 (s, OCH₂); 35,3 (s, CH₂S); 31,3 (t, $^2J_{CF} = 24,7$ Hz, CH₂CF₂); 28,6-30,4 (m, SCH₂ et 8 CH₂); 20,1 (t, $^3J_{CF} = 3,6$ Hz, CH₂CH₂CF₂).

**48b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-(perfluorooctyl)-4-thia-héxyle).***Rdt : 83 %. Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.210).***48c $\Rightarrow$ acrylate de 2-méthyl-5-(perfluorooctyl)-3-thia-pentyle.***Rdt : 78 %. Analyse détaillée §.C2.1.1 (p.210).*



58 $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*ortho*).

Rdt : 82 %. **RMN^1H ($CDCl_3$)** (δ , ppm): 7,22-7,46 (m, 4 CH); 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,09 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,83 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 4,35 (t, $J = 6,9$ Hz, CH_2O); 3,17 (m, $SCH_2CH_2CF_2$ et SCH_2CH_2O); 2,43 (tt, $J_{HH} = 8,5$ Hz, $^3J_{HF} = 17,0$ Hz, CH_2CF_2).

59 $\Rightarrow$ acrylate de 3-(4-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*para*).

Rdt : 75 %. **RMN^1H ($CDCl_3$)** (δ , ppm): 7,36 (d, $J = 8,5$ Hz, 2 CH); 7,28 (d, $J = 8,5$ Hz, 2 CH); 6,39 (dd, $J_{AB} = 1,5$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,08 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, CH^b); 4,33 (t, $J = 7,0$ Hz, CH_2O); 3,13 (m, $SCH_2CH_2CF_2$ et SCH_2CH_2O); 2,39 (tt, $J_{HH} = 8,8$ Hz, $^3J_{HF} = 17,6$ Hz, CH_2CF_2). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$)** (δ , ppm): 165,9 (s, C=O); 127,0-132,6 (m, 2 CS et 4 CH); 130,4 (s, $CH_2^{a,b}$); 128,0 (s, CH^c); 105-125 (m, $7CF_2$ et CF_3); 62,9 (s, OCH_2); 32,0 (s, SCH_2CH_2OH); 31,7 (t, $^2J_{CF} = 21,9$ Hz, CH_2CF_2); 24,9 (t, $^3J_{CF} = 4,4$ Hz, $SCH_2CH_2CF_2$).

C2-2) Synthèse de l'acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle.

C2-2.1) Synthèse de l'oxyde de 3-perfluorooctyl-prop-1-ène.

C2-2.1.1) Cyclisation en milieu hétérogène solide/liquide.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, est introduit 1 eq. de 2-iodo-3-perfluorooctyl-propanol **01** et une solution aqueuse de soude 5 % (1,5 eq.).

Puis, on porte le mélange à 55°C. La réaction est maintenue ainsi sous atmosphère d'azote durant 2h.

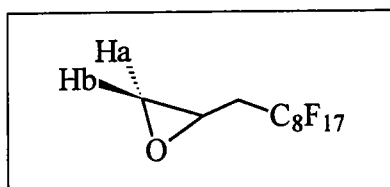
Le milieu biphasique est repris par 50 ml d'eau et 50 ml de chloroforme. Après décantation et séparation des deux phases, la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, puis par une solution de sulfite de sodium à 10 % et enfin rincée à nouveau par l'eau. Cette dernière est séchée sur sulfate de sodium anhydre et le chloroforme est sous pression réduite. L'époxyde final, liquide, est obtenu avec un rendement de 84 %.

C2-2.1.2) Cyclisation en milieu hétérogène liquide/liquide : catalyse par transfert de phase.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1 éq. de 2-iodo-3-perfluorooctyl-propanol **01** en solution dans du chloroforme (2 ml/mmol d'alcool iodé), 0,1 éq. de bromure de tétra-*n*-butylammonium ainsi qu'une solution aqueuse de soude 5 % (1,5 éq.).

Le mélange est maintenu à reflux durant 12 h.

Le milieu biphasique est repris par 100 ml d'eau. Après séparation, la phase organique est lavée à l'eau, par une solution de sulfite de sodium à 10 %, à nouveau à l'eau, puis par une solution de soude à 10% et rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. Le chloroforme est alors évaporé sous pression réduite après séchage sur sulfate de sodium anhydre. L'époxyde final est obtenu sous forme d'une huile jaune, par distillation sous pression réduite et prélèvement de la fraction à $T_{eb}=112^{\circ}\text{C} / 0,5 \text{ mbar}$. Le rendement est de 89 %.



61 $\Rightarrow$ 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane.

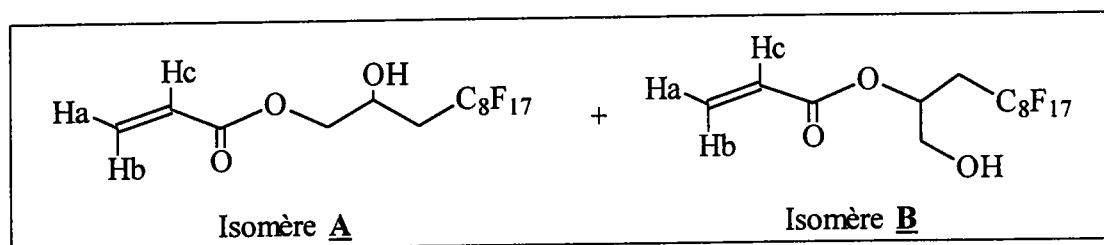
$T_{eb}=112^{\circ}\text{C} / 0,5 \text{ mbar}$. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 3,22 (m, CH^a); 2,88 (m, CH); 2,58 (m, CH^b); 2,35 (m, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 45,9 (s, CH_2); 44,8 (t, $^3J_{\text{CF}} = 5,3 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CHCH}_2\text{CF}_2}$); 35,3 (t, $^2J_{\text{CF}} = 21,9 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}_2\text{CF}_2}$). **CG/SM (m/z (%))** : 43 (38); 57 (100); 69 (57); 107 (80); 119 (15); 131 (18); 169 (6); 181 (3); 219 (1); 231 (2); 269 (1); 291 (2); 476 (14). **IR (cm^{-1} , intensité)** : 3000 f (C=C); 1742 F (C=O); 1204 F (C-F); 1149 F (C-O).

C2-2.2) Ouverture du cycle oxirane de 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane par l'acide acrylique catalysé par le CrDips.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduit 1 éq. de 1,2-époxy-3-perfluorooctyl-propane **61** en solution dans du toluène (2 ml/mmol d'époxyde), 0,015 éq. de diisopropylsalicylate de Chrome (III) [CrDips] ainsi qu'environ 250 ppm d'EMHQ. Le mélange est porté à une température de 70°C, puis on ajoute par le biais de l'ampoule à brome, 1,05 éq. d'acide acrylique en solution dans du toluène (2 ml/mol d'acide).

Le mélange est alors maintenu à 70°C durant 12 h.

Le milieu réactionnel vert est filtré à deux reprises sur Celite et le filtrat concentré par évaporation sous pression réduite jusqu'à obtention d'une huile incolore. Celle-ci est alors reprise au chloroforme et la phase organique ainsi obtenue est lavée par une solution de soude à 10% et rincée à l'eau jusqu'à obtention des eaux de lavage neutres. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite à température ambiante.



62 ⇒ acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle (mélange d'isomères).

 $Rdt^{tot} : 67 \%$

Isomère A (84%) : 62a $\Rightarrow$ acrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle.

Rdt = 78 %. **RMN ¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,47 (dd, J_{AB} = 1,2 Hz, J_{AC} = 17,2 Hz, CH^a); 6,17 (dd, J_{AC} = 17,2 Hz, J_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,91 (dd, J_{BC} = 10,4 Hz, J_{AB} = 1,2 Hz, CH^b); 4,43 (m, CHOH); 4,27 (m, CH₂O); 2,35 (m, CH₂CF₂ et OH). **RMN ¹³C (CDCl₃) (δ, ppm) :** 166,4 (s, C=O); 131,7 (s, CH₂^{a,b}); 127,7 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 67,7 (s, CH₂O); 63,6 (m, CHCH₂CF₂); 34,7 (t, $^2J_{CF}$ = 21,0 Hz, CH₂CF₂).

Isomère B (16%) : 62b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(1-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle).

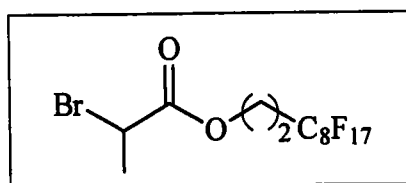
Rdt = 78 %. **RMN**¹**H** (CDCl₃) (δ, ppm): 6,47 (dd, J_{AB} = 1,2 Hz, J_{AC} = 17,2 Hz, CH^a); 6,17 (dd, J_{AC} = 17,2 Hz, J_{BC} = 10,4 Hz, CH^c); 5,91 (dd, J_{BC} = 10,4 Hz, J_{AB} = 1,2 Hz, CH^b); 5,50 (m, CH₂O); 3,80 (m, CH₂OH); 2,35 (m, CH₂CF₂ et OH). **RMN**¹³**C** (CDCl₃) (δ, ppm) : 165,6 (s, C=O); 131,7 (s, CH₂^{a,b}); 127,8 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 68,1 (m, OCHCH₂CF₂); 63,5 (m, CH₂OH); 31,8 (t, $^2J_{CF}$ = 21,6 Hz, CH₂CF₂).

C2-3) Synthèse d'acrylates de 1-alkyl-5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle (alkyl : H ou Me).

C2-3.1) Synthèse de 2-bromo-2-alkyl-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle.

C2-3.1.1) Estérification du 2-perfluorooctyl-éthanol par l'acide 2-bromo-propanoïque.

Mode opératoire décrit §.C2.1.1 (p.206).



63 $\Rightarrow$ 2-bromo-propanoate de 2-perfluorooctyl-éthyle

Rdt^{tot} : 82 %. **RMN ¹H (CDCl₃)** (δ , ppm): 4,47 (t, $J = 6,4$ Hz, CH₂O); 4,38 (q, $J = 6,7$ Hz, CHBr); 2,50 (tt, $J_{HH} = 6,4$ Hz, $^3J_{HF} = 18,1$ Hz, CH₂CH₂CF₂ et OH); 1,82 (d, $J = 6,7$ Hz, CH₃).

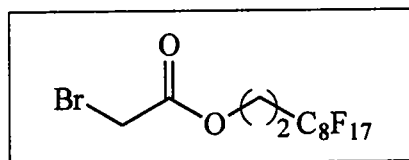
C2-3.1.2) Transestérification du 2-bromo-acétate de méthyle par le 2-perfluorooctyl-éthanol.

Dans un tricol de 250 ml muni d'une ampoule à addition de 50 ml, d'une agitation magnétique et d'un appareil de type Dean Stark, sont introduits 1 éq. de 2-perfluorooctyl-éthanol, 0,1 éq. d'APTS et du cyclohexane (2 ml/mmol d'alcool). L'appareil de Dean-Stark est rempli au $\frac{3}{4}$ de cyclohexane et surmonté d'un réfrigérant.

Le mélange est porté à reflux durant 2 h. Par l'ampoule de coulée, une solution de 1 éq. de bromo-acétate de méthyle dans du cyclohexane (1 ml/mmol d'ester) est ajoutée. La réaction se poursuit durant 20 h.

Le cyclohexane est éliminé par évaporation sous pression réduite. Le brut réactionnel brunâtre est ensuite dilué avec du chloroforme et lavé avec une solution de soude à 5% puis à deux reprises avec une solution de soude à 10%. La phase organique est rincée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit voisin de 7.

Enfin, la solution est séchée sur sulfate de sodium anhydre et filtrée sur coton. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide.

**64 $\Rightarrow$ 2-bromo-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle**

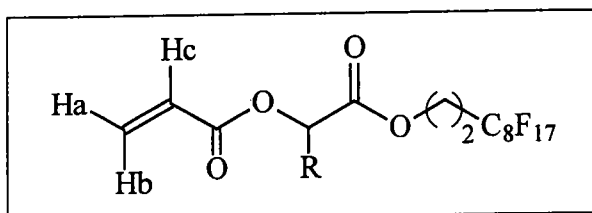
Rdt : 85 %. **RMN ¹H (CDCl₃)** (δ , ppm): 4,48 (t, $J = 6,5$ Hz, CH₂O); 3,84 (s, CH₂Br); 2,51 (m, CH₂CH₂CF₂); 1,80 (sl, OH).

C2-3.2) Synthèse des acrylates par catalyse de transfert de phase.

Dans un réacteur, équipé d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 1,5 éq. d'acrylate de potassium, dilué à 60% en solution aqueuse, 1 éq. de 2-bromo-2-alkyl-acétate de 2-perfluorooctyl-éthyle (63 et 64), 0,1 éq. d'hydrogénosulfate de tétratertibutyl-ammonium, environ 250 ppm. d'EMHQ et du chloroforme (1 ml/mmol de bromo-ester).

Le milieu réactionnel est porté à 70°C sous vive agitation durant 24 h.

Le volume des phases aqueuses et organiques est augmenté par ajout d'un mélange de chloroforme et d'eau. La phase organique est alors séparée et la phase aqueuse est extraite à deux reprises par du chloroforme. Les phases organiques sont réunies et traitées par lavages basiques successifs (soude 5% et soude 10%), puis rinçage à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de rinçage. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le chloroforme est éliminé par évaporation sous pression réduite.



65 $\Rightarrow$ acrylate de 2-(6-perfluorooctyl-4-oxa-3-oxo-héxyle) ($R=CH_3$).

Rdt : 80 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,47 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,18 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,90 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 5,15 (q, $J = 7,2$ Hz, $CHBr$); 4,48 (t, $J = 6,4$ Hz, CH_2O); 2,49 (tt, $J_{HH} = 6,5$ Hz, $^3J_{HF} = 18,1$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$ et OH); 1,53 (d, $J = 7,2$ Hz, CH_3). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 170,9 (s, $C=O$); 165,3 (s, $C=O$); 131,6 (s, $CH_2^{a,b}$); 127,5 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 68,5 (s, CHO); 57,0 (m, $OCH_2CH_2CF_2$); 30,4 (t, $^2J_{CF} = 21,7$ Hz, CH_2CF_2); 16,4 (s, CH_3).

66 $\Rightarrow$ acrylate de 5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle ($R=H$).

Rdt : 84 %. **RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm):** 6,51 (dd, $J_{AB} = 1,1$ Hz, $J_{AC} = 17,1$ Hz, CH^a); 6,19 (dd, $J_{AC} = 17,1$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,93 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,1$ Hz, CH^b); 4,71 (s, CH_2); 4,48 (t, $J = 6,5$ Hz, CH_2O); 2,50 (tt, $J_{HH} = 6,5$ Hz, $^3J_{HF} = 18,1$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$). **$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) (δ , ppm) :** 171,1 (s, $C=O$); 165,7 (s, $C=O$); 132,2 (s, $CH_2^{a,b}$); 127,2 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 60,6 (s, CH_2O); 57,3 (t, $^3J_{CF} = 4,7$ Hz, $OCH_2CH_2CF_2$); 30,5 (t, $^2J_{CF} = 21,8$ Hz, CH_2CF_2).

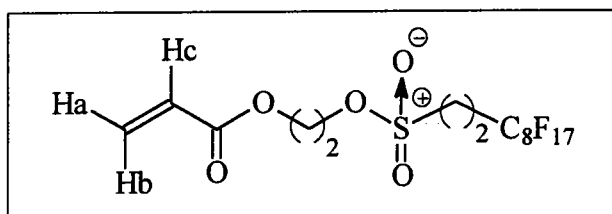
C2-4) Synthèse de l'acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle.

Dans un tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'eau à 10°C, sont introduits 1 équ. d'acrylate de 2-hydroxy-éthyle (HEA) et 4 équ. de pyridine. Par l'ampoule de coulée, 1 équ. de chlorure de 2-perfluorooctyl-sulfonyl en solution dans le tétrahydrofurane (5 ml/g).

La réaction est maintenue à température ambiante sous agitation durant 48 h.

Le mélange réactionnel (précipité blanc) est filtré sur coton. Le filtrat est traité à l'acide chlorhydrique 1 N, puis cette phase organique est rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. Après

séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite, pour obtenir un solide blanc. Ce dernier est alors recristallisé dans un mélange eau/THF.



67 $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle.

Rdt : 54 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,47 (dd, $J_{AB} = 1,0$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,90 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,0$ Hz, CH^b); 4,52 (t, $J = 4,0$ Hz, OCH_2); 4,45 (t, $J = 4,0$ Hz, CH_2OSO_2); 3,41 (m, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,69 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 17,1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 165,5 (s, $\text{C}=\text{O}$); 132,1 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 127,3 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 67,8 (s, CH_2OSO_2); 61,7 (s, OCH_2); 42,7 (t, $^3J_{\text{CF}} = 4,2$ Hz, $\text{OSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 26,4 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,5$ Hz, CH_2CF_2).

C2-5) Oxydation des acrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle.

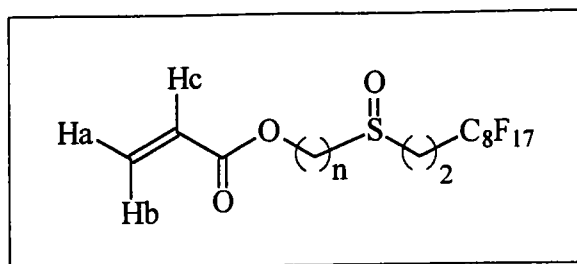
C2-5.1) Synthèse d'acrylate de ω -(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-alkyle.

C2-5.1.1) Oxydation par le métapériodate de sodium (NaIO_4).

Dans un tricol de grande capacité équipé d'un réfrigérant (0°C), une ampoule de coulée, d'une agitation magnétique et placé dans un bain de glace, est introduite une solution d'1 éq. d'acrylate de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle (**48a** et **52**) dans du méthanol (30 ml/mmol de thioéther). Dans le cas d'acrylate long (espaceur à 11 méthylènes), la solubilisation est favorisée par ajout d'un minimum de dichlorométhane. Par l'ampoule de coulée, est introduit lentement 1,1 éq. de périodate de sodium en solution aqueuse (0,5 ml/mmol de périodate). Lors de l'ajout, la température du mélange ne doit pas dépasser 0°C .

La réaction se poursuit alors à une température de -5°C à 0°C durant 12 h.

Une solution laiteuse est obtenu et filtré sur fritté n°3. Le filtrat est concentré par évaporation du méthanol sous pression réduite. Cette huile épaisse et opaque est reprise par du chloroforme et cette solution est rincée à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et adjonction d'environ 250 ppm d'EMHQ, le chloroforme est évaporé sous pression réduite afin d'obtenir un solide jaune à rose.



119 $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-propyle ($n=3$).

Rdt : 73 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 6,43 (dd, $J_{AB} = 1,3$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,87 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,3$ Hz, CH^b); 4,32 (m, OCH₂); 2,87 (m, CH₂SO et SOCH₂CH₂CF₂); 2,64 (m, CH₂CH₂CF₂); 2,21 (m, CH₂). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm) : 165,9 (s, C=O); 131,3 (s, CH₂^{a,b}); 128,0 (s, CH^c); 105-125 (m, 7CF₂ et CF₃); 62,6 (s, OCH₂); 49,6 (s, CH₂SO); 43,0 (m, SOCH₂CH₂CF₂); 24,9 (t, $^2J_{CF} = 22,8$ Hz, CH₂CF₂); 22,3 (s, CH₂). **IR (cm⁻¹)** : 1731,5 (ν CO); 1636,4 (ν CH₂=CH-).

120 $\Rightarrow$ acrylate de 11-(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-undécyle ($n=11$).

Rdt : 25 %. **RMN 1H (CDCl₃)** (δ , ppm): 6,40 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,1$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,1$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,81 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 4,15 (t, $J = 6,7$ Hz, OCH₂); 2,81 (m, CH₂SO et SOCH₂CH₂CF₂); 2,68 (m, CH₂CH₂CF₂); 1,79 (m, CH₂); 1,65 (m, CH₂); 1,45 (m, CH₂); 1,29 (m, 6 CH₂). **RMN ^{13}C (CDCl₃)** (δ , ppm) : 166,3 (s, C=O); 130,3 (s, CH₂^{a,b}); 128,6 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 64,6 (s, OCH₂); 52,9 (s, CH₂SO); 42,6 (m, SOCH₂CH₂CF₂); 28,3-29,4 (m, 7 CH₂); 25,8 (s, CH₂); 24,9 (t, $^2J_{CF} = 22,3$ Hz, CH₂CF₂); 22,6 (s, CH₂). **CG/SM (m/z (%))** : 552; 69(15); 77(100); 100(5); 119(6); 131(8); 169(3); 181(2); 381(1); 446(1). **IR (cm⁻¹)** : 1727,9 (ν CO); 1637,6 (ν CH₂=CH-).

C2-5.1.2) Oxydation par le nitrate d'ammonium cérique (CAN).

Dans un tricol de 100 ml, sont introduits 10 g de silice et goutte à goutte 10 g d'eau. Le mélange est maintenu sous vive agitation jusqu'à obtenir une poudre homogène (10' à 15'). Une solution de 2,25 eq. de nitrate d'ammonium cérique dans du chloroforme (10 ml / g de CAN) est introduite et le milieu homogénéisé par agitation vigoureuse (10 '). Enfin, à ce mélange est ajouté 1 eq. d'acrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle **48a** en solution dans du chloroforme (10 ml / g de CAN) par l'ampoule de coulée.

Le milieu réactionnel est ainsi laissé sous vive agitation à température ambiante durant 20' à 24 h. Cependant, la décoloration du mélange n'est pas observée.

Le brut réactionnel est filtré sur fritté n°3, le gâteau rincé au chloroforme et le filtrat séché sur sulfate de sodium anhydre. Le chloroforme est alors évaporé sous pression réduite et le résidu analysé par RMN 1H . Les résultats de cette analyse montre que le thioéther initial n'a pas réagit.

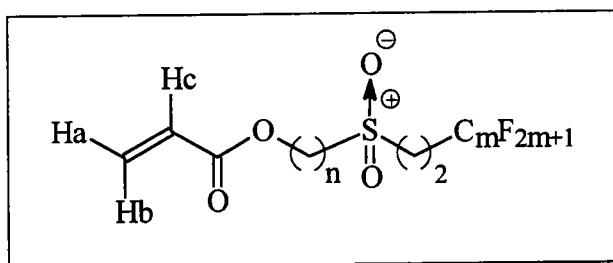
C2-5.2) Synthèse d'acrylate de ω -(ω -perfluoroalkylalkyl-sulfonyl)-alkyle.

C2-5.2.1) Oxydation par l'acide 4-chloro-perbenzoïque (mCPBA).

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et placé dans un bain de glace, est placée une solution de 1 éq. d'acrylates de ω -perfluoroalkyl- x -thia-alkyle dans du chloroforme (3 ml/mmol de thioéther). La température du milieu réactionnel ne dépassant pas 0°C, une solution de 2,5 éq. de mCPBA dans du chloroforme (2 ml/mmol d'oxydant) est ajoutée par l'ampoule de coulée.

Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C durant 1 h et la réaction se poursuit à température ambiante durant 20 h.

Une solution laiteuse blanche à jaune est obtenu. La suspension est filtrée sur fritté n°3 et le gâteau lavé avec du chloroforme. Le filtrat est traité avec une solution de sulfite de sodium à 10 %, rincé à l'eau, avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10 % et rincé à l'eau jusqu'à pH neutre. La solution organique est alors séchée sur sulfate de sodium anhydre et le chloroforme évaporé sous pression réduite après adjonction d'environ 250 ppm d'EMHQ, afin d'obtenir un solide blanc.



121a $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle ($n=3$, $m=6$).

Rdt : 66 %. **RMN 1H ($CDCl_3$)** (δ , ppm): 6,45 (dd, $J_{AB} = 1,0$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,89 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,0$ Hz, CH^b); 4,33 (t, $J = 6,1$ Hz, OCH_2); 3,26 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 8,5$, $SO_2CH_2CH_2CF_2$); 3,18 (t, $J = 8,0$ Hz, CH_2SO_2); 2,69 (tt, $J_{HH} = 8,5$ Hz, $^3J_{HF} = 17,2$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$); 2,28 (m, CH_2). **RMN ^{13}C ($CDCl_3$)** (δ , ppm) : 166,0 (s, $C=O$); 131,6 (s, $CH_2^{a,b}$); 128,0 (s, CH^c); 105-125 (m, $5CF_2$ et CF_3); 62,0 (s, OCH_2); 50,7 (s, CH_2SO_2); 44,7 (t, $^3J_{CF} = 3,5$ Hz, $SO_2CH_2CH_2CF_2$); 24,2 (t, $^2J_{CF} = 22,7$ Hz, CH_2CF_2); 21,7 (s, CH_2).

123a $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle ($n=3$, $m=8$).

Rdt : 54 %. **RMN 1H ($CDCl_3$)** (δ , ppm): 6,44 (dd, $J_{AB} = 1,0$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,88 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,0$ Hz, CH^b); 4,33 (t, $J = 6,0$ Hz, OCH_2); 3,25 (tt, ($^4J_{HF}$), $J_{HH} = 8,3$, $SO_2CH_2CH_2CF_2$); 3,19 (t, $J = 8,0$ Hz, CH_2SO_2); 2,66 (tt, $J_{HH} = 8,3$ Hz, $^3J_{HF} = 16,6$ Hz, $CH_2CH_2CF_2$); 2,28 (m, CH_2). **RMN ^{13}C ($CDCl_3$)** (δ , ppm) : 165,7

122 ⇒ acrylate de 3-(2-perfluoroalkyl(6N)éthyl-sulfonyl)-propyle (mélange d'isomères) ($n=6N$).

$Rdt^{tot} : 46 \%$

Isomère C (90%) : 122a $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluoroalkyl(6N)-éthyl-sulfonyl)-propyle.

***RMN*¹H (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,44 (dd, $J_{AB} = 1,0$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,12 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,88 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,0$ Hz, CH^b); 4,32 (t, $J = 6,0$ Hz, OCH₂); 3,24 (tt, (⁴ J_{HF}), $J_{HH} = 8,6$, SO₂CH₂CH₂CF₂); 3,18 (t, $J = 7,9$ Hz, CH₂SO₂); 2,69 (tt, $J_{HH} = 8,6$ Hz, ³ $J_{HF} = 17,2$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 2,28 (m, CH₂). ***RMN*¹³C (CDCl₃) (δ, ppm) :** 165,8 (s, C=O); 131,6 (s, CH₂^{a,b}); 127,8 (s, CH^c); 105-125 (m, x CF₂ et CF₃); 62,0 (s, OCH₂); 50,7 (s, CH₂SO₂); 44,8 (m, SO₂CH₂CH₂CF₂); 24,2 (t, ² $J_{CF} = 22,6$ Hz, CH₂CF₂); 21,7 (s, CH₂).

Isomère D (10%) : 122b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(2-perfluoroalkyl(6N)-éthyl-sulfonyl)-propyle

RMN¹H (CDCl₃) (δ, ppm): 6,44 (dd, $J_{AB} = 1,0$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,88 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,0$ Hz, CH^b); 5,45 (m, OCH^x); 3,40 (m, CH₂^{a,b}, SO₂ et SO₂CH₂CH₂CF₂); 2,69 (tt, $J_{HH} = 8,6$, Hz, $^3J_{HF} = 17,2$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,48 (d, $J_{M'X'} = 7,0$ Hz, CH₃^m). **RMN¹³C** (CDCl₃) (δ, ppm) : 165,8 (s, C=O); 131,6 (s, CH₂^{a,b}); 127,8 (s, CH^c); 105-125 (m, x CF₂ et CF₃); 65,8 (s, OCH); 58,6 (s, CH₂SO₂); 46,0 (m, SO₂CH₂CH₂CF₂); 24,2 (t, $^2J_{CF} = 22,6$ Hz, CH₂CF₂); 20,1 (s, CH₃).

123 ⇒ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle (mélange d'isomères) ($n=8$).

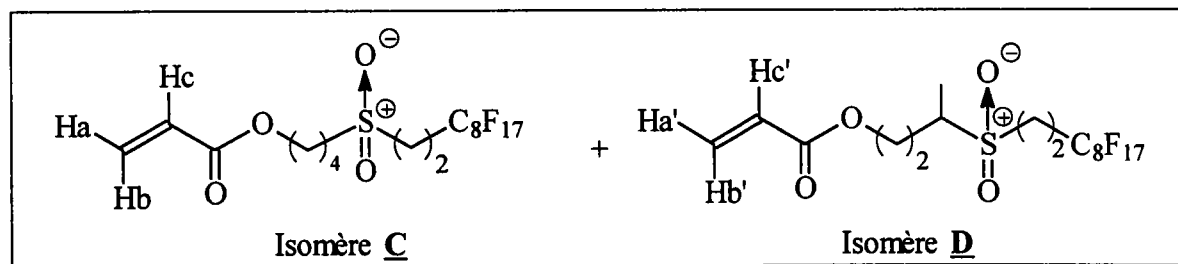
***Rdr*^{tot}** : 49 %. **IR (cm⁻¹)** : 1732,2 (ν CO); 1637,3 (ν CH₂=CH-).

Isomère C (90%) : 123a $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle.

Analyse détaillée §.C2-5.2.1 (p.224).

Isomère D (10%) : 123b $\Rightarrow$ acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle.

***RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,44 (dd, $J_{AB} = 1,2$ Hz, $J_{AC} = 17,2$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,2$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,89 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,2$ Hz, CH^b); 5,45 (m, OCH^x); 3,45 (m, CH₂^{a,b}, SO₂ et SO₂CH₂CH₂CF₂); 2,69 (tt, $J_{HH} = 8,4$, Hz, $^3J_{HF} = 16,7$ Hz, CH₂CH₂CF₂); 1,48 (d, $J_{M'X'} = 7,0$ Hz, CH₃^m). ***RMN*¹³*C* (CDCl₃) (δ, ppm) :** 165,7 (s, C=O); 131,5 (s, CH₂^{a,b}); 127,8 (s, CH^c); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 65,7 (s, OCH); 58,3 (s, CH₂SO₂); 46,0 (m, SO₂CH₂CH₂CF₂); 24,0 (t, $^2J_{CF} = 22,4$ Hz, CH₂CF₂); 20,0 (s, CH₃).



124 ⇒ acrylate de 4-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-butyle (mélange d'isomères).

$Rdt^{tot} : 62 \%$

Isomère C (95%) : 124a $\Rightarrow$ acrylate de 4-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-butyle.

***RMN*¹*H* (CDCl₃) (δ, ppm):** 6,41 (dd, $J_{AB} = 1,6$ Hz, $J_{AC} = 17,3$ Hz, CH^a); 6,11 (dd, $J_{AC} = 17,3$ Hz, $J_{BC} = 10,3$ Hz, CH^c); 5,84 (dd, $J_{BC} = 10,3$ Hz, $J_{AB} = 1,6$ Hz, CH^b); 4,22 (t, $J = 6,0$ Hz, OCH₂); 3,22 (tt, (⁴ J_{HF}), $J_{HH} = 8,6$ Hz, SO₂CH₂CH₂CF₂); 3,12 (t, $J = 7,7$ Hz, CH₂SO₂); 2,67 (tt,

$J_{\text{HH}} = 8,6 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{HF}} = 17,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,01 (m, CH_2); 1,87 (m, CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 166,0 (s, $\text{C}=\text{O}$); 131,1 (s, $\text{CH}_2^{\text{a,b}}$); 128,1 (s, CH^{c}); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,0 (s, OCH_2); 53,0 (s, CH_2SO_2); 44,4 (m, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 27,4 (s, CH_2); 24,1 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,7 \text{ Hz}$, CH_2CF_2); 18,8 (s, CH_2).

Isomère D (5%) : 124b $\Rightarrow$ acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-butyle.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 6,41 (dd, $J_{\text{AB}} = 1,6 \text{ Hz}$, $J_{\text{AC}} = 17,3 \text{ Hz}$, CH^{a}); 6,11 (dd, $J_{\text{AC}} = 17,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 10,3 \text{ Hz}$, CH^{c}); 5,84 (dd, $J_{\text{BC}} = 10,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{AB}} = 1,6 \text{ Hz}$, CH^{b}); 4,40 (m, OCH_2); 3,50 (m, CHSO_2); 3,20 (m, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 24,10 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,7 \text{ Hz}$, CH_2CF_2); 2,00 (m, CH_2); 1,55 (d, $J = 7,0 \text{ Hz}$, CH_3).

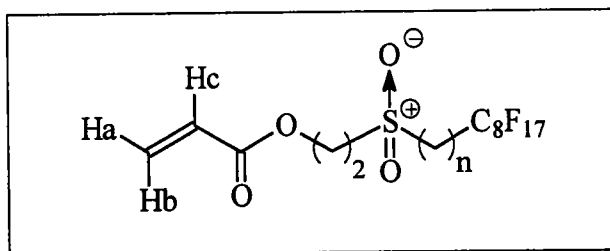
C2-5.2.2) Oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

a) Réaction avec l'eau oxygénée.

Dans un tricol de 50 ml équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1 éq. d'acrylates de ω -perfluoroalkyl-x-thia-alkyle (**56** et **57**) et environ 250 ppm d'EMHQ. A température ambiante et sous vive agitation, 6 éq. d'eau oxygénée (30%), dilué à 15 % dans de l'eau, sont ajoutés par l'ampoule de coulée.

Dans un premier temps, le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante durant 24 h, puis est laissé à 45°C (toujours sous vive agitation) durant 24 h supplémentaires.

Une suspension blanche est obtenue et reprise par un mélange d'eau et de dichlorométhane. Après décantation et séparation, la phase aqueuse est extraite à trois reprises au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium anhydre et le solvant évaporé sous pression réduite.



127 $\Rightarrow$ acrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle ($n=2$).

Rdt : 85 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,48 (dd, $J_{\text{AB}} = 1,0 \text{ Hz}$, $J_{\text{AC}} = 17,1 \text{ Hz}$, CH^{a}); 6,08 (dd, $J_{\text{AC}} = 17,1 \text{ Hz}$, $J_{\text{BC}} = 10,3 \text{ Hz}$, CH^{c}); 5,94 (dd, $J_{\text{BC}} = 10,3 \text{ Hz}$, $J_{\text{AB}} = 1,0 \text{ Hz}$, CH^{b}); 4,65 (t, $J = 5,5 \text{ Hz}$, OCH_2); 3,42 (t, $J = 5,5 \text{ Hz}$, CH_2SO_2); 3,31 (tt, ($^4J_{\text{HF}}$), $J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,69 (tt, $J_{\text{HH}} = 8,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 17,0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm): 165,1 (s, $\text{C}=\text{O}$); 132,6 (s, $\text{CH}_2^{\text{a,b}}$); 127,0 (s, CH^{c}); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 57,8 (s, OCH_2); 52,9 (s, CH_2SO_2); 46,2 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,8 \text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 24,3 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,5 \text{ Hz}$, CH_2CF_2). **CG/SM (m/z (%)) :**

43(21); 69(52); 73(48); 91(100); 119(25); 131(32); 169(15); 231(3); 281(2); 381(5); 427(6); 480(7); 495(20); 520(6).

128 $\Rightarrow$ acrylate de 2-(11-perfluorooctylundécylsulfonyl)-éthyle ($n=11$).

Rdt : 82 % **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm): 6,47 (dd, $J_{AB} = 1,6$ Hz, $J_{AC} = 17,4$ Hz, CH^a); 6,13 (dd, $J_{AC} = 17,4$ Hz, $J_{BC} = 10,4$ Hz, CH^c); 5,92 (dd, $J_{BC} = 10,4$ Hz, $J_{AB} = 1,6$ Hz, CH^b); 4,61 (t, $J = 6,0$ Hz, OCH_2); 3,33 (t, $J = 6,0$ Hz, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,03 (t, $J = 8,0$ Hz, CH_2SO_2); 2,05 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 1,84 (m, CH_2); 1,60 (m, CH_2); 1,29 (m, 7 CH_2). **RMN ^{13}C (CDCl_3)** (δ , ppm) : 165,3 (s, $\text{C}=\text{O}$); 132,1 (s, $\text{CH}_2^{a,b}$); 128,6 (s, CH^c); 105-125 (m, 5 CF_2 et CF_3); 57,8 (s, OCH_2); 54,4 (s, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 51,8 (s, SO_2CH_2); 30,9 (t, $^2J_{\text{CF}} = 22,2$ Hz, CH_2CF_2); 28,2-30,5 (m, 7 CH_2); 22,6 (s, CH_2); 21,9 (t, $^3J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

C2-5.2.3) Oxydation par l'Oxone[®] (2KHSO_5 , KHSO_4 , K_2SO_4).

a) Utilisation de sel de potassium (peroxymonosulfate de potassium).

Dans un tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant (0°C), d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage, sont placés 10 g d'alumine humide, 30 mmol d'Oxone[®] et 50 ml de chloroforme. Sous forte agitation, une solution de 10 mmol d'acrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-héxyle **48a** dans 10 ml de chloroforme est ajoutée goutte à goutte, par l'ampoule de coulée,.

Le milieu réactionnel est porté au reflux et la réaction se poursuit ainsi durant 24 h.

Une solution jaune dans laquelle surnage un précipité blanc est obtenue. La suspension est filtrée sur fritté n°3 et le gâteau rincé avec du chloroforme. Le filtrat est séché sur sulfate de sodium anhydre et le chloroforme évaporé sous pression réduite, afin d'obtenir un solide jaune.

b) Utilisation de sel de tétrabutyl-ammonium d'Oxone[®] (peroxymonosulfate de tétrabutyl-ammonium).

Dans un tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant (0°C) et d'un thermomètre, sont placés 20 mmol d'acrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-héxyle **48a**, 25 mmol de tétrabutyl-ammonium d'Oxone[®] et 75 ml de dichlorométhane.

La réaction est maintenue sous forte agitation à température ambiante durant 24 h.

Une solution orange est obtenue. Celle-ci est rincée à l'eau, traité par une solution de soude à 10 %, rincée à nouveau à l'eau jusqu'à pH neutre et sur sulfate de sodium anhydre. Le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite, afin d'obtenir un solide jaune.

C3) Polymérisation des monomères acryliques.

C3-1) Polymérisation des monomères acryliques.

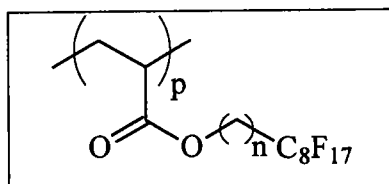
C3-1.1) Polymère insoluble dans le solvant de polymérisation.

C3-1.1.1) Solvant de polymérisation non-halogéné.

Dans un tricol de 50ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit le solvant (toluène ou méthyl éthyl cétone (MEK)), l'acrylate de ω -perfluorooctyl-alkyle et l'AIBN, tel que les concentrations soient $[AIBN]_0 = 0,005 \text{ M}$ et $[AC-8]_0 = 1 \text{ M}$.

On effectue un dégazage à l'azote du mélange durant 30'. Puis, on porte celui-ci à une température intérieure de 80°C. La réaction est maintenue ainsi sous atmosphère d'azote et à 80°C durant 4h.

Le milieu hétérogène est composé d'un gel au dessus duquel surnage une solution limpide incolore que l'on ne garde pas. Après 48 h, ce gel prend en masse et est réduit en poudre afin de mieux le dissoudre dans 20 ml de F113. Le polymère est ainsi reprécipité dans 500 ml de méthanol. Le polymère est un solide blanc.



68 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle ($n=2$).

Rdt : 50 % (solvant : MEK) et 60 % (solvant : toluène). **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,42 (sl, CH_2O); 2,53 (sl, CH_2CF_2); 2,45 (sl, CH^{cp}); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}). **IR** (cm^{-1} , intensité) : 3000 f ($C=C$); 1742 F ($C=O$); 1204 F ($C-F$); 1149 F ($C-O$).

73 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-perfluorooctyl-propyle ($n=3$).

Rdt : 77 % (solvant : MEK). **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,18 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,23 (sl, CH_2CF_2); 2,02 (sl, CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

74 $\Rightarrow$ polyacrylate de 10-perfluorooctyl-décyle ($n=10$).

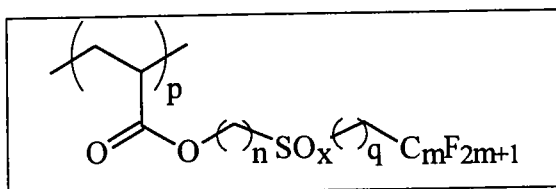
Rdt : 63 % (solvant : MEK). **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,08 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,07 (sl, CH_2CF_2); 1,67 (sl, 2 CH_2); 1,41 (sl, 6 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

C3-1.1.2) Solvant de polymérisation halogéné (1,1,1-trichloroéthane).

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1 éq. de monomère acrylique, 0,005 éq. d'AIBN et la quantité nécessaire de 1,1,1-trichloroéthane (T111) tel que les concentrations soient $[AIBN]_0 = 0,005 \text{ M}$ et $[Monomère]_0 = 1 \text{ M}$.

Après dégazage à l'azote du mélange durant 15', la réaction est maintenue à reflux sous atmosphère d'azote durant 4h.

Le mélange hétérogène se fige souvent à froid, on reprend donc celui-ci par du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F113) et on filtre sous vide sur fritté n°3. Le gâteau est abondamment rincé au chloroforme puis au F113. Le polymère est un solide blanc, insoluble dans les solvants usuels, dont la structure est vérifiée par analyse IR.



70 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-propyle ($x=1, n=3, q=2, m=8$).

Rdt : 26 %. **IR** (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

71 $\Rightarrow$ polyacrylate de 11-(2-perfluorooctyléthyl-sulfinyl)-undécyle ($x=1, n=11, q=2, m=8$).

Rdt : 50 %. **IR** (cm^{-1}) : 1738,7 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

72 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-éthyle ($x=2, n=2, q=2, m=8$).

Rdt : 85 %. **IR** (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

76 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle ($x=2, n=3, q=2, m=6$).

Rdt : 81 %. **IR** (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

79 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle ($x=2, n=3, q=2, m=8$).

Rdt : 84 %. **IR** (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

81 $\Rightarrow$ polyacrylate de 11-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-undécyle ($x=2, n=11, q=2, m=6$).

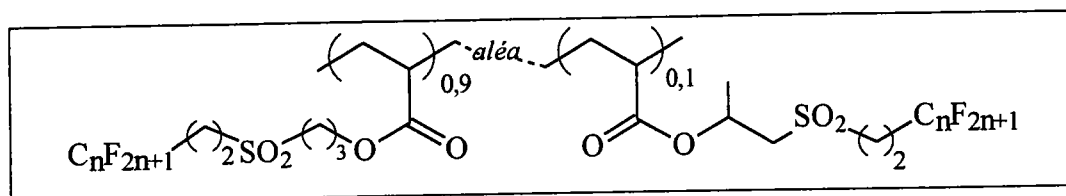
Rdt : 65 %. **IR** (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

82 $\Rightarrow$ polyacrylate de 11-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-undécyle ($x=2, n=11, q=2, m=8$).

Rdt : 86 %. **IR** (cm^{-1}) : 1737,3 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

141 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(11-perfluorooctylundécyl-sulfonyl)-éthyle ($x=2$, $n=2$, $q=11$, $m=8$).

Rdt : 56 %. IR (cm^{-1}) : 1737,3 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).



75 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle (mélange de monomères) ($n=6$).

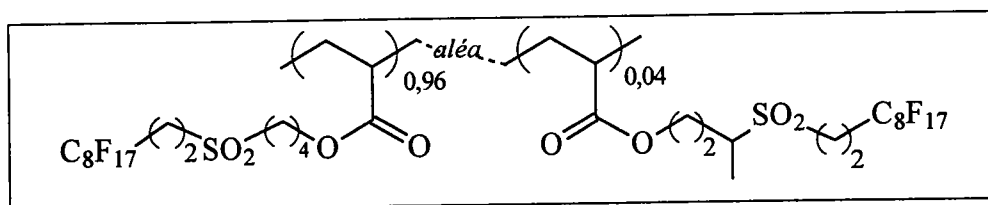
Rdt : 63 %. IR (cm^{-1}) : 1736,0 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).

77 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluoroalkyl(6N) éthyl-sulfonyl)-propyle (mélange de monomères) ($n=6N$).

Rdt : 75 %. IR (cm^{-1}) : 1735,0 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).

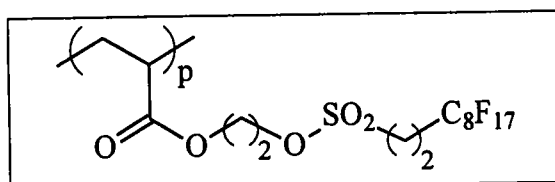
78 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle (mélange de monomères) ($n=8$).

Rdt : 75 %. IR (cm^{-1}) : 1737,9 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).



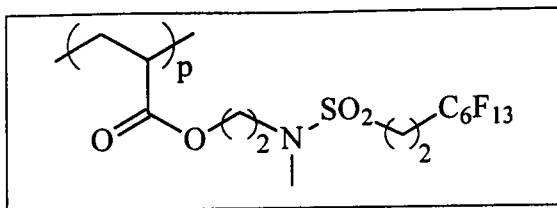
80 $\Rightarrow$ polyacrylate de 4-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-butyle (mélange de monomères).

Rdt : 84 %. IR (cm^{-1}) : 1737,9 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).



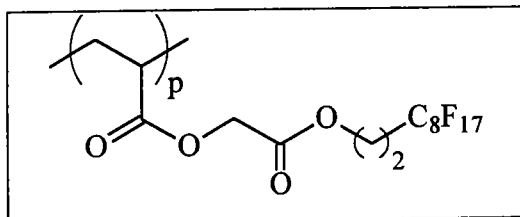
83 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-3-oxa-propyle.

Rdt : 36 %. IR (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}$ - (≈ 1630).



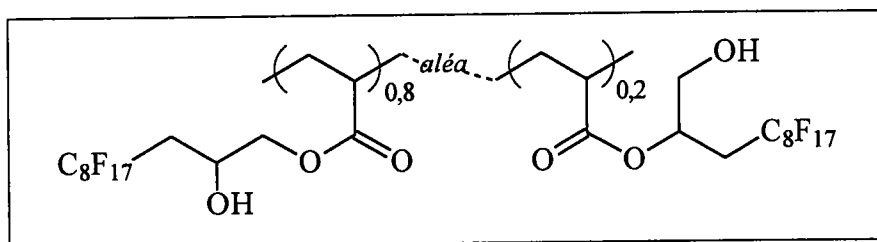
84 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorohexyléthyl-sulfonylamino)-éthyle.

Rdt : 69 %. IR (cm^{-1}) : 1736,5 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).



69 $\Rightarrow$ polyacrylate de 5-perfluorooctyl-3-oxa-2-oxo-pentyle.

Rdt : 62 %. IR (cm^{-1}) : 1770,0 (ν CO); 1745,0 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).



85 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-hydroxy-3-perfluorooctyl-propyle (mélange de monomères).

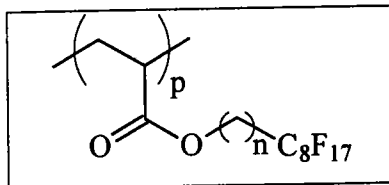
Rdt : 86 %. IR (cm^{-1}) : 3509,2 (ν OH); 1736,9 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).

C3-1.2) Polymère soluble dans le solvant de polymérisation.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 1 éq. de monomère, 7,33 éq. de T111 et 0,005 éq. d'AIBN, tel que les concentrations soient $[\text{AIBN}]_0 = 0,005 \text{ M}$ et $[\text{Monomère}]_0 = 1 \text{ M}$.

On effectue un dégazage à l'azote du mélange durant 30'. Puis, on porte celui-ci à une température intérieure de 80°C . La réaction est maintenue ainsi sous atmosphère d'azote durant 4h.

La solution obtenue est diluée dans neuf volumes de F113 pour un volume de mélange réactionnel. Le polymère est ensuite reprecipité dans neuf volumes de méthanol pour un volume de mélange réactionnel dilué. Le polymère est un solide gris-blanc à jaune.



68 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle ($n=2$).

Rdt : 78 %. *Analyse détaillée* §.C3-1.1.1 (p.227).

73 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-perfluorooctyl-propyle ($n=3$).

Rdt : 62 %. *Analyse détaillée* §.C3-1.1.1 (p.227).

86 $\Rightarrow$ polyacrylate de 4-perfluorooctyl-butyle ($n=4$).

Rdt : 45 %. *RMN* 1H ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,14 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,17 (sl, CH_2CF_2); 1,77 (sl, 2 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

87 $\Rightarrow$ polyacrylate de 5-perfluorooctyl-pentyle ($n=5$).

Rdt : 72 %. *RMN* 1H ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,13 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,15 (sl, CH_2CF_2); 1,74 (sl, 2 CH_2); 1,54 (sl, CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

88 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-perfluorooctyl-hexyle ($n=6$).

Rdt : 69 %. *RMN* 1H ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,12 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,17 (sl, CH_2CF_2); 1,72 (sl, 2 CH_2); 1,54 (sl, 2 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

89 $\Rightarrow$ polyacrylate de 7-perfluorooctyl-héptyle ($n=7$).

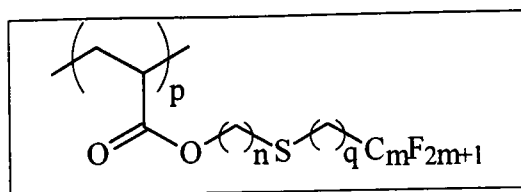
Rdt : 64 %. *RMN* 1H ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,12 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,11 (sl, CH_2CF_2); 1,70 (sl, 2 CH_2); 1,47 (sl, 3 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

74 $\Rightarrow$ polyacrylate de 10-perfluorooctyl-décyle ($n=10$).

Rdt : 77 %. *Analyse détaillée* §.C3-1.1.1 (p.227).

90 $\Rightarrow$ polyacrylate de 11-perfluorooctyl-undécyle ($n=11$).

Rdt : 80 %. *RMN* 1H ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,12 (sl, CH_2O); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,10 (sl, CH_2CF_2); 1,71 (sl, 2 CH_2); 1,41 (sl, 7 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).



92 $\Rightarrow$ polyacrylate de 5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle ($n=2$, $q=2$, $m=8$).

Rdt : 28 %. **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,33 (sl, CH_2O); 2,88 (sl, CH_2S et SCH_2); 2,49 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}). **RMN ^{13}C** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm) : 174,7 (sl, $C=O$); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,8 (sl, CH_2O); 42,2 (sl, CH^{cp}); 32,6 (sl, CH_2-CF_2); 31,3 (sl, CH_2S et CH_2^{cp}); 23,3 (sl, SCH_2).

94 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-perfluorohexyl-4-thia-hexyle ($n=3$, $q=2$, $m=6$).

Rdt : 65 %. **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,24 (sl, CH_2O); 2,81 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,72 (sl, CH_2S); 2,45 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 2,00 (sl, CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

97 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle ($n=3$, $q=2$, $m=8$).

Rdt : 91 %. **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,23 (sl, CH_2O); 2,77 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,70 (sl, CH_2S); 2,38 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,99 (sl, CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}). **RMN ^{13}C** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm) : 174,6 (sl, $C=O$); 105-125 (m, 7 CF_2 et CF_3); 63,5 (sl, CH_2O); 42,2 (sl, CH^{cp}); 32,4 (sl, CH_2-CF_2); 29,0 (sl, CH_2S et CH_2^{cp}); 22,9 (sl, SCH_2).

102 $\Rightarrow$ polyacrylate de 14-perfluorohexyl-12-thia-tétradécyle ($n=11$, $q=2$, $m=6$).

Rdt : 70 %. **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,20 (sl, CH_2O); 2,80 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,74 (sl, CH_2S); 2,39 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,67 (sl, CH_2); 1,38 (sl, 8 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

103 $\Rightarrow$ polyacrylate de 14-perfluorooctyl-12-thia-tétradécyle ($n=11$, $q=2$, $m=8$).

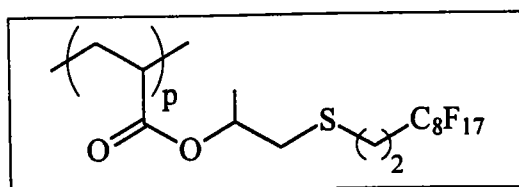
Rdt : 86 %. **RMN 1H** ($CDCl_3$ / F113) (δ , ppm): 4,08 (sl, CH_2O); 2,76 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,59 (sl, CH_2S); 2,40 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,66 (sl, CH_2); 1,37 (sl, 8 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

104 $\Rightarrow$ polyacrylate de 14-perfluorooctyl-3-thia-tétradécyle ($n=2$, $q=11$, $m=8$).

Rdt : 61 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm): 4,18 (sl, CH_2O); 2,80 (sl, SCH_2CH_2O); 2,55 (sl, CH_2S); 2,40 (sl, CH^{cp}); 2,10 (sl, CH_2CF_2); 1,59 (sl, CH_2); 1,28 (sl, 8 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

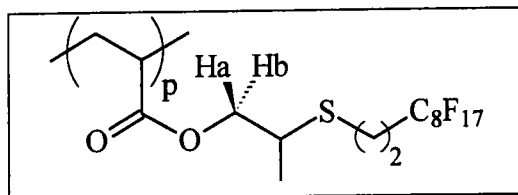
105 $\Rightarrow$ polyacrylate de 14-perfluorooctyl-4-thia-tétradécyle ($n=3$, $q=10$, $m=8$).

Rdt : 30 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm): 4,22 (sl, CH_2O); 2,63 (sl, SCH_2); 2,58 (sl, CH_2S); 2,40 (sl, CH^{cp}); 1,99 (sl, CH_2 et CH_2CF_2); 1,65 (sl, 2 CH_2); 1,38 (sl, 6 CH_2); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).



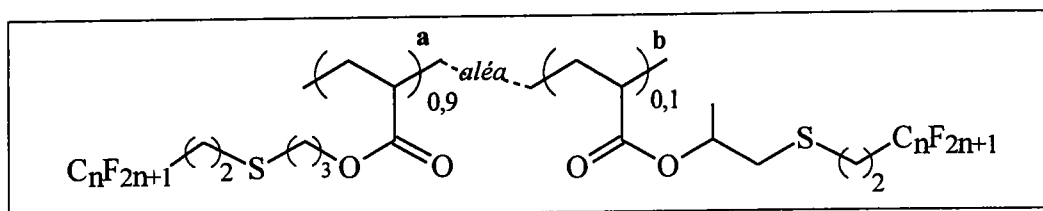
100 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(6-perfluorooctyl-4-thia-héxyle).

Rdt : 64 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm): 5,08 (sl, CHO); 2,86 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,71 (sl, CH_2S); 2,47 (sl, CH^{cp} et CH_2CF_2); 1,41 (sl, CH_3); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).



99 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-méthyl-5-perfluorooctyl-3-thia-pentyle.

Rdt : 34 %. **Rdt** : 64 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm): 4,27 (sl, CH^aO); 4,10 (sl, CH^bO); 3,11 (sl, CHS); 2,89 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,48 (sl, CH^{cp} et CH_2CF_2); 1,39 (sl, CH_3); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).



93 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-perfluorohexyl-4-thia-hexyle (mélange de monomères) ($n=6$).

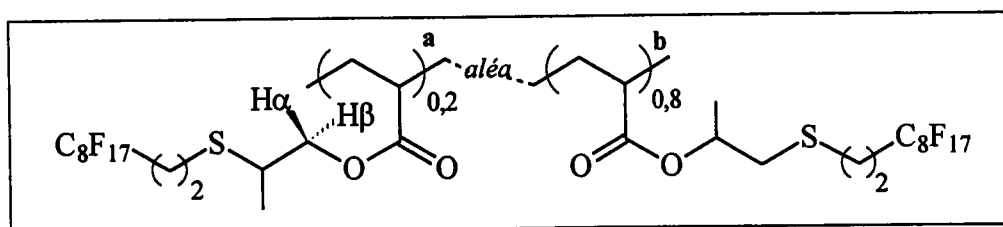
Rdt : 80 % (gel visqueux). **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm) : 5,15 (sl, CHO^b); 4,28 (sl, CH_2O^a); 2,80 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,72 (sl, CH_2S); 2,42 (sl, CH^{cp} et CH_2CF_2); 2,01 (sl, CH_2^a); 1,40-2,40 (sl, CH_2^{cp}); 1,40 (m, CH_3^b).

95 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-(perfluoroalkyl 6N)-4-thia-hexyle (mélange de monomères) ($n=6N$).

Rdt : 70 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm) : 5,20 (sl, CHO^b); 4,27 (sl, CH_2O^a); 2,80 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,72 (sl, CH_2S); 2,48 (sl, CH^{cp} et CH_2CF_2); 2,02 (sl, CH_2^a); 1,40-2,40 (sl, CH_2^{cp}); 1,40 (m, CH_3^b).

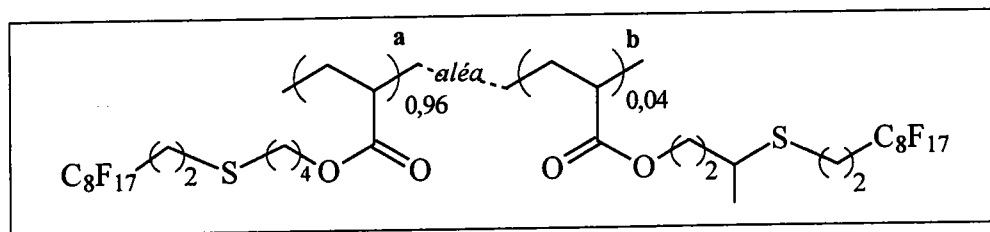
96 $\Rightarrow$ polyacrylate de 6-perfluorooctyl-4-thia-hexyle (mélange de monomères) ($n=8$).

Rdt : 76 %. **RMN 1H** (F113/ $CDCl_3$) (δ , ppm) : 5,15 (sl, CHO^b); 4,25 (sl, CH_2O^a); 2,81 (sl, $SCH_2CH_2CF_2$); 2,72 (sl, CH_2S); 2,46 (sl, CH^{cp} et CH_2CF_2); 2,01 (sl, CH_2^a); 1,40-2,40 (sl, CH_2^{cp}); 1,74 (m, CH_3^b).



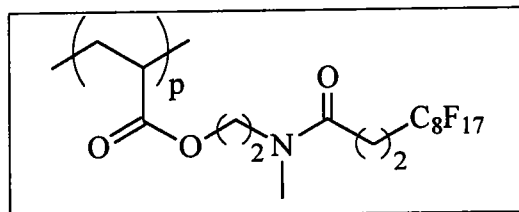
98 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(6-perfluorooctyl-4-thia-héxyle) (mélange de monomères).

Rdt : 52 %. **RMN ^1H (F113/ CDCl_3)** (δ , ppm) : 5,08 (sl, CHO)^b; 4,25 (sl, CH ^{α} O)^a; 4,25 (sl, CH ^{β} O)^a; 3,10 (sl, CHS)^a; 2,86 (sl, SCH₂CH₂CF₂); 2,71 (sl, CH₂S)^b; 2,47 (sl, CH^{cp} et CH₂CF₂); 1,40-2,40 (sl, CH₂^{cp}); 1,70 (m, CH₃).



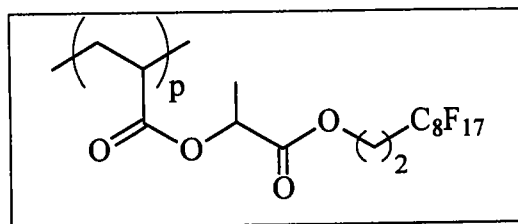
101 $\Rightarrow$ polyacrylate de 7-perfluorooctyl-5-thia-héptyle.

Rdt : 70 %. **RMN ^1H (F113/ CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,40 (sl, CHO)^b; 4,16 (sl, CH₂O); 2,81 (sl, SCH₂CH₂CF₂); 2,69 (sl, CH₂S); 2,47 (sl, CH^{cp} et CH₂CF₂); 1,81 (sl, 2 CH₂^a et CH₂^b); 1,40-2,40 (sl, CH₂^{cp}); 1,47 (sl, CH₃)^b.



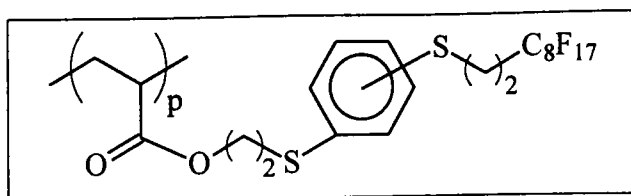
106 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorooctyléthyl-amido)-éthyle.

Rdt : 33 %. **RMN ^1H (CDCl_3 / F113)** (δ , ppm): 4,24 (sl, CH₂O); 3,70 (sl, NCH₂); 3,17 (sl, NCH₃^a); 3,04 (sl, NCH₃^b); 2,68 (sl, COCH₂CH₂CF₂); 2,55 (sl, CH₂CF₂ et CH^{cp}); 1,40-2,20 (sl, CH₂^{cp}). **RMN ^{13}C (F113/ CDCl_3)** (δ , ppm) : 174,4 (sl, NC=O); 170,5 (sl, OC=O); 105-125 (m, 7 CF₂ et CF₃); 62,2 (sl, CH₂O); 48,1 (sl, CH₂N); 39,2 (sl, CH^{cp}); 36,0 (sl, NCH₃); 27,0 (sl, CH₂-CF₂ et CH₂^{cp}); 24,3 (sl, CH₂C=O).



107 $\Rightarrow$ polyacrylate de 2-(6-perfluorooctyl-4-oxa-3-oxo-héxyle).

Rdt : 27 %. **RMN ^1H (CDCl_3 / F113)** (δ , ppm): 5,08 (sl, CHO); 4,50 (sl, OCH₂CH₂CF₂); 2,53 (sl, CH₂CF₂ et CH^{cp}); 1,49 (sl, CH₃); 1,40-2,20 (sl, CH₂^{cp}). **IR (cm^{-1})** : 1769,1 (ν CO); 1745,0 (ν CO); absence de ν CH₂=CH- ($\approx$ 1630).



108 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(2-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*ortho*).

Rdt : 21 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 7,05-7,60 (sl, 4 CH); 4,19 (sl, CH_2O); 3,08 (sl, CH_2S et $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,36 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

109 $\Rightarrow$ polyacrylate de 3-(4-(3-perfluorooctyl-1-thia-propyl)-phényl)-3-thia-propyle (*para*).

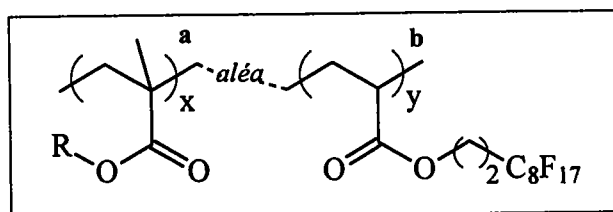
Rdt : 30 %. *RMN* ^1H (CDCl_3) (δ , ppm): 7,05-7,60 (sl, 4 CH); 4,33 (sl, CH_2O); 3,10 (sl, CH_2S et $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$); 2,39 (sl, CH_2CF_2 et CH^{cp}); 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

C3-2) Copolymérisation de monomères acryliques avec divers monomères (méth)acryliques.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant (0°C), d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit x éq. de monomère perfluoré (M_1) et $(1-x)$ éq. de comonomère choisi (M_2), 7,33 éq. de T111 et 0,005 éq. d'AIBN, telles que les concentrations soient les suivantes : $[\text{AIBN}]_0 = 0,005 \text{ M}$ et $[\text{M}_1 + \text{M}_2]_0 = 1 \text{ M}$. Le chiffre x , compris entre 0 et 1, correspond à la fraction molaire souhaitée de monomère perfluoré dans le polymère final.

On effectue un dégazage à l'azote du mélange durant 30'. Puis, on porte celui-ci à une température intérieure de 80°C . La réaction est maintenue ainsi sous atmosphère d'azote durant 4h.

La solution obtenue est diluée dans neuf volumes de F113 pour un volume de mélange réactionnel. Le polymère est ensuite reprécipité dans neuf volumes de méthanol pour un volume de mélange réactionnel dilué. Le polymère est un solide gris - blanc dont la structure et la composition sont confirmées par *RMN* ^1H .

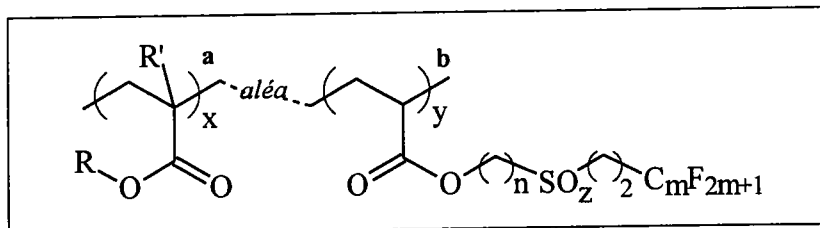


113 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle -aléa- méthacrylate de *n*-butyle) ($x=0,65$; $y=0,35$) ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$).

Rdt : 70 % (gel visqueux). **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,30 (sl, CH_2O)^b; 3,93 (sl, CH_2O)^a; 2,47 (sl, CH_2CF_2 ^b et CH^{cp}); 1,60 (sl, CH_2)^a; 1,37 (sl, CH_2)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp} et CH_3^{cp}); 0,93 (sl, CH_3)^a.

115 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 2-perfluorooctyl-éthyle -aléa- méthacrylate de stéaryle) ($x=0,64$; $y=0,36$) ($R=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$).

Rdt : 86 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,30 (sl, CH_2O)^b; 4,00 (sl, CH_2O)^a; 2,50 (sl, CH_2CF_2 ^b et CH^{cp}); 1,59 (sl, CH_2)^a; 1,37 (sl, 15 CH_2)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp} et CH_3^{cp}); 0,88 (sl, CH_3)^a.



110 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 14-perfluorooctyl-12-thia-tétradécyle -aléa- acrylate de méthyle) ($x=0,9$; $y=0,1$) ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{H}$, $n=11$, $z=0$, $m=8$).

Rdt : 82 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,10 (sl, CH_2O)^b; 3,65 (sl, CH_3O)^a; 2,72 (sl, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)^b; 2,54 (sl, CH_2S)^b; 2,29 (sl, CH_2CF_2 ^b et CH^{cp}); 1,64 (sl, 2 CH_2)^b; 1,27 (sl, 7 CH_2)^b; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

111 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 11-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-undécyle -aléa- acrylate de méthyle) ($x=0,75$; $y=0,25$) ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{H}$, $n=11$, $z=2$, $m=8$).

Rdt : 86 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,05 (sl, CH_2O)^b; 3,65 (sl, CH_3O)^a; 3,21 (sl, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)^b; 3,06 (sl, CH_2SO_2)^b; 2,69 (sl, CH_2CF_2 ^b); 2,30 (sl, CH^{cp}); 1,87 (sl, CH_2)^b; 1,64 (sl, CH_2)^b; 1,46 (sl, CH_2)^b; 1,27 (sl, 6 CH_2)^b; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

112 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-propyle -aléa- acrylate de *n*-butyle) ($x=0,66$; $y=0,33$) ($R=\text{C}_4\text{H}_9$, $R'=\text{H}$, $n=3$, $z=2$, $m=8$).

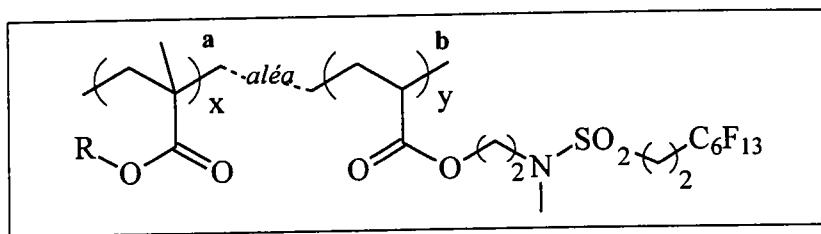
Rdt : 82 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,30 (sl, CH_2O)^b; 4,11 (sl, CH_2O)^a; 3,40 (sl, CH_2SO_2 et $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)^b; 2,69 (sl, CH_2CF_2 ^b); 2,32 (sl, CH_2^{b} et CH^{cp}); 1,66 (sl, CH_2)^a; 1,46 (sl, CH_2)^a; 0,98 (sl, CH_3)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

114 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle -aléa- méthacrylate de *n*-butyle) ($x=0,64$; $y=0,36$) ($R=\text{C}_4\text{H}_9$, $R'=\text{CH}_3$, $n=3$, $z=2$, $m=6$).

Rdt : 70 %. **RMN ^1H (CDCl_3)** (δ , ppm) : 4,10 (sl, CH_2O)^b; 3,92 (sl, CH_2O)^a; 3,28 (sl, CH_2SO_2 et $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)^b; 2,72 (sl, CH_2CF_2 ^b); 2,21 (sl, CH_2^{b} et CH^{cp}); 1,60 (sl, CH_2)^a; 1,38 (sl, CH_2)^a; 0,94 (sl, CH_3)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp} et CH_3^{cp}).

116 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 3-(2-perfluorohexyléthyl-sulfonyl)-propyle -aléa- méthacrylate de stéaryle) ($x=0,62$; $y=0,38$) ($R=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $R'=\text{CH}_3$, $n=3$, $z=2$, $m=6$).

Rdt : 78 %. RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) : 4,20 (sl, CH_2O)^b; 3,95 (sl, CH_2O)^a; 3,30 (sl, CH_2SO_2 et $SO_2CH_2CH_2CF_2$)^b; 2,75 (sl, CH_2CF_2)^b; 2,25 (sl, CH_2 ^b et CH ^{cp}); 1,60 (sl, CH_2)^a; 1,26 (sl, 15 CH_2)^a; 0,88 (sl, CH_3)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2 ^{cp} et CH_3 ^{cp}).



139 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorohexyléthyl-sulfonylamino)-éthyle -aléa-méthacrylate de *n*-butyle) ($x=0,67$; $y=0,33$) ($R=C_4H_9$).

Rdt : 75 %. RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) : 4,20 (sl, CH_2O)^b; 3,92 (sl, CH_2O)^a; 3,48 (sl, CH_2N)^b; 3,19 (sl, $SO_2CH_2CH_2CF_2$)^b; 3,00 (sl, NCH_3)^b; 2,65 (sl, CH_2CF_2)^b; 2,25 (sl, CH ^{cp}); 1,59 (sl, CH_2)^a; 1,39 (sl, CH_2)^a; 0,94 (sl, CH_3)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2 ^{cp} et CH_3 ^{cp}).

140 $\Rightarrow$ poly(acrylate de 2-(N-méthyl 2-perfluorohexyléthylsulfonylamino)-éthyle -aléa-méthacrylate de stéaryle) ($x=0,65$; $y=0,35$) ($R=C_{18}H_{37}$).

Rdt : 81 %. RMN^1H ($CDCl_3$) (δ , ppm) : 4,20 (sl, CH_2O)^b; 3,95 (sl, CH_2O)^a; 3,50 (sl, CH_2N)^b; 3,20 (sl, $SO_2CH_2CH_2CF_2$)^b; 2,99 (sl, NCH_3)^b; 2,65 (sl, CH_2CF_2)^b; 2,25 (sl, CH ^{cp}); 1,60 (sl, CH_2)^a; 1,26 (sl, 15 CH_2)^a; 0,87 (sl, CH_3)^a; 1,40-2,20 (sl, CH_2 ^{cp} et CH_3 ^{cp}).

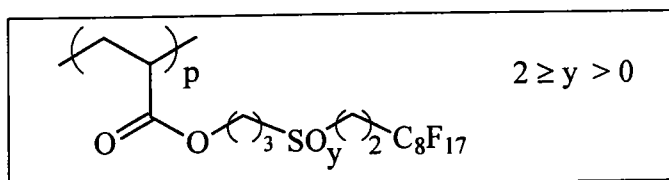
C3-3) Oxydation de polymères porteurs de chaînes latérales avec fonction thioéther.

Dans un tricol équipé d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et placé dans un bain de glace, on place 1 eq. de polymère en solution dans du chloroforme (3 ml/mmol de thioéther) et du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F113) (6 ml/mmol de thioéther). La température du milieu réactionnel ne dépassant pas 0°C, on ajoute par l'ampoule de coulée 3 eq. de mCPBA (70 %) en solution dans du chloroforme (2 ml/mmol d'oxydant) et du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (F113) (2 ml/mmol de thioéther).

Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C durant 1 h, puis le bain de glace est retiré et la réaction se poursuit à température ambiante durant 48 h.

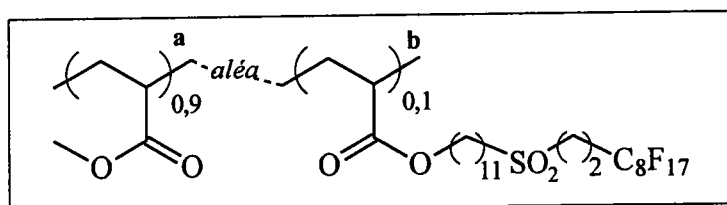
Dans le cas de l'homopolymère (117), on obtient une épaisse émulsion blanche que l'on filtre sous vide sur fritté n°3. On lave le gâteau avec du chloroforme, puis celui-ci est mis en suspension dans un large volume de chloroforme (25 ml/g polymère) et agité durant une nuit à température ambiante. La suspension est filtrée sous vide sur fritté n°3 et le gâteau rincé avec du chloroforme. Le polymère se présente sous la forme d'un solide blanc insoluble dans les solvants usuels, dont la structure est vérifiée par analyse IR.

Dans le cas du copolymère (118), le milieu réactionnel est dilué avec du chloroforme. Celle-ci est traitée avec une solution de Na_2SO_3 10 %, rincée à l'eau, traitée avec une solution de soude 10 % et rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. La solution est alors séchée sur Na_2SO_4 et le chloroforme évaporé sous pression réduite, afin d'obtenir un solide blanc.



117 $\Rightarrow$ **polyacrylate de 3-(2-perfluorooctyléthyl-sulf(i/o)nyl)-propyle.**

Rdt : 60 %. **IR (cm^{-1}) :** 3509,2 (ν OH); 1736,9 (ν CO); absence de ν $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (≈ 1630).



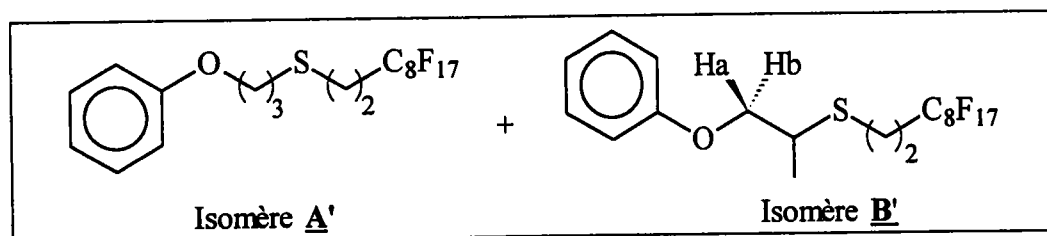
118 $\Rightarrow$ **poly(acrylate de 11-(2-perfluorooctyléthyl-sulfonyl)-undécyle -aléa- acrylate de méthyle).**

Rdt : 20 %. **RMN ^1H (CDCl_3) (δ , ppm) :** 4,02 (sl, CH_2O)^b; 3,65 (sl, CH_3O)^a; 3,21 (sl, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$)^b; 3,05 (sl, CH_2SO_2)^b; 2,65 (sl, CH_2CF_2)^b; 2,29 (sl, CH^{cp})^b; 1,87 (sl, CH_2)^b; 1,67 (sl, CH_2)^b; 1,46 (sl, CH_2)^b; 1,29 (sl, 6 CH_2)^b; 1,40-2,20 (sl, CH_2^{cp}).

C4) Réactions diverses.

C4-1) Addition radicalaire de 2-perfluorooctyl-éthyl-1-thiol sur l'allyl phényl éther.

Mode opératoire décrit §.C1.2.1 (p.190).



129 $\Rightarrow$ **2-perfluorooctyl-éthyl 4-phényl-4-oxa-butyl thioéther (mélange d'isomères).**

Rdt^{tot} : 91 %

Isomère A' (80%) : 129a $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 4-phényl-4-oxa-butyl thioéther.

***RMN 1H (CDCl₃)* (δ , ppm):** 6,89-7,32 (m, 5 CH); 4,08 (t, $J = 5,9$ Hz, CH₂); 2,76 (m, CH₂S et SCH₂CH₂CF₂); 2,43 (m, CH₂CF₂); 2,11 (m, CH₂).

Isomère B' (20%) : 129b $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthyl 2-(4-phényl-4-oxa-butyl) thioéther.

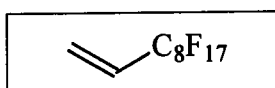
***RMN 1H (CDCl₃)* (δ , ppm):** 6,89-7,32 (m, 5 CH); 4,07 (m, CH^aO); 3,95 (m, CH^bO); 2,90 (m, CHS); 2,76 (m, SCH₂CH₂CF₂); 2,43 (m, CH₂CF₂); 1,40 (d, $J = 6,8$ Hz, CH₃).

C4-2) Réaction du 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane sur le 2-amino-phénol.

Dans un bicol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules (0°C) et placé dans un bain d'huile thermostaté, sont introduits 1,2 eq. de 2-amino-phénol, 1,6 eq. de soude dissoute dans un minimum d'eau, 1 eq. de 1-iodo-2-perfluorooctyl-éthane et 0,1 eq. de bromure de tétra-*n*-butyl-ammonium en solution dans du chloroforme.

Le mélange est porté au reflux et la réaction conduite durant 24 h.

Le milieu réactionnel biphasique est décanté. La phase organique est alors lavée à l'eau, lavée par une solution de soude à 5%, rincée à l'eau, lavée par une solution d'acide chlorhydrique 1N et enfin rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, le chloroforme est évaporé sous pression réduite et le produit réactionnel récupéré sous forme d'une huile jaune.



91 $\Rightarrow$ 2-perfluorooctyl-éthène.

***RMN 1H (CDCl₃)* (δ , ppm):** 5,99 (m, CH₂); 5,83 (m, CH).

Références bibliographiques

- [1] - B Améduri, B Boutevin, L'actualité Chimique, 2 (2000) 23.
- [2] - R.E.Banks, Preparation, Properties and industrial of Organofluorine compound, Wiley, Chichester (1982).
- [3] - J.A. Brydson, Plastic materials, 7th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1999) 363-385.
- [4] - A.G. Pittman, B. A. Ludwig, J. Polym. Sci. : Part A-1, 7 (1969) 3053.
- [5] - V.V.Volkov, N.A. Platé, A. Takahara, T. Kajiyama, N. Amaya, Y. Murata, Polymer, 33(6) (1992) 1316.
- [6] - C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, Macromolecules, 25 (1992) 1278.
- [7] - A.G. Pittman, Fluoropolymers, Wiley Interscience, New York, (1971) 419.
- [8] - R.E. Banks, Fluoropolymers '92, Manchester, (1992) 1.
- [9] - A.G. Pittman, D.L. Sharp, B.A. Ludwig, J. Polym. Sci. : Part A-1, 6 (1968) 1729.
- [10] - D.K. Kim, S.B. Lee, K.S. Doh, Y.W. Nam, J.Appl. Polym. Sci, 74 (1999) 1917.
- [11] - F. Fan, X.D. Li, T. Miyashita, Thin Solid Films, 348(1-2) (1999) 238.
- [12] - P. Herrera-Fierro, B. A. Shrogrin, W. R. Jones Jr, Lubr. Engr., 56(2) (2000) 23.
- [13] - F.A. Bovey, J.F. Abere, G.B. Rathmann, C.L. Sandberg, J. Polym. Sci. : Part A-1, 15 (1955) 520.
- [14] - D.C. England, R.E. Uschhold, H. Starkweather, R. Pariser, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Res., 26 (1982) 193.
- [15] - R.F. Brady Jr, S.J. Bonafede, D.L. Schmidt, Surf. Coat. Int., 12 (1999) 582.
- [16] - R. Ramharack, Mod. Paint and Coat., 75(8) (1985) 44.
- [17] - M. Ruths, S. Granick, J. Phys. Chem. B., 103(41) (1999) 8711.
- [18] - N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase, J. Abe, M. Hasegawa, Y. Shirai, J. Mater. Chem., 6(5) (1996) 711.
- [19] - S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, Chem. Mater., 5 (1993) 403.
- [20] - S.A. Babirad, E.P. Janulis, N.A. Stacey, C.L. Senger-Elsbernd, W. Patent n° 91/19773 attribué à Minnesota Mining and Manufacturing Company.
- [21] - H.E. Kambic, S. Murabayashi, Y. Nose, Chem. Eng. News, 64(15) (1986) 30.
- [22] - H. Akemi, T. Aoyagi, I. Shinohara, T. Okana, K. Kataoka, Y. Sakurai, Makromol. Chem., 187 (1986) 1627.
- [23] - R.E. Baier, P.E. Meyer, Chemtech, 16(3) (1986) 178.
- [24] - S. Mawson, K.P. Johnston, D.E. Betts, J.B. McClain, J.M. DeSimone, Macromolecules, 30 (1997) 71.
- [25] - S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker New York, (1982).
- [26] - W.L. Vaughn, US Patent n° 3,955,027 (1976) attribué à Dow Chemical Company.
- [27] - K. Waldmann, G. Schnabel, US Patent n° 4,100,340 (1978) attribué à Hoechst Aktiengesellschaft.

- [28] - F. Mosch, LuSimpert, M. Bernheim, US Patent n° 5,214,121 (1993) attribué à Ciba-Geigy Corporation.
- [29] - T. Shimada, Y. Ohmori, T. Maekawa, US Patent n° 5,688,309 (1997) attribué à Asahi Glass Company Ltd.
- [30] - M.J. Lina, A. Dessaint, US Patent n° 5,144,056 (1992) attribué à Atochem
- [31] - C. Bonardi, Eur. Patent n° 426,730B1 (1994) attribué à Elf Atochem.
- [32] - G. Michels, Ehlert, Hans-Albert, Zweering, Uwe, US Patent n° 5,753,569 (1998) attribué à Bayer Aktiengesellschaft.
- [33] - G. Michels, Konig, Joachim, Zweering, Uwe, Korte, Siegfried, US Patent n° 5,558,940 (1996) attribué à Bayer Aktiengesellschaft
- [34] - K.F. Mueller, US Patent n° 4,619,974 (1986) attribué à Ciba-Geigy Corporation.
- [35] - D. Vanoye, E. Ballot, R. Legros, O. Loubet, B. Boutevin, B. Ameduri, Fr. Patent n° 9,414,367 (1994) attribué à Elf Atochem.
- [36] - V. Antonucci, C. Mastrangeli, G. Mensitieri, M.A. Delnobile, L. Nicolais, Mat. Struct., 31(206) (1998) 104.
- [37] - F.E. Hénon, M. Camaiti, A.L.C. Burke, R.G. Carbonell, J.M. DeSimone, F. Piacenti, J. Supercrit. Fluids, 15 (1999) 173.
- [38] - A. Karydas, J. Rodgers, US Patent n° 5,057,377 (1991) attribué à Ciba-Geigy Corporation.
- [39] - R.A. Head, S. Johnson, Eur. Patent n° 260,842B1 (1991) attribué à ICI.
- [40] - L.M. Wilson, Liq. Cryst., 17(2) (1994) 277.
- [41] - S.P. Krukovsky, A.A. Yarosh, A.A. Glazkov, D.V. Batizat, T.N. Redina, J. Fluor. Chem., 96 (1999) 31.
- [42] - K. Tamaribuchi, Polym. Prepr. ACS, 8(1) (1967) 631.
- [43] - E.F. Hare, E.G. Shafrin, W.A. Zisman, J. Phys. Chem., 58 (1954) 236.
- [44] - M.K. Bernett, W.A. Zisman, J. Phys. Chem., 66 (1962) 1207.
- [45] - C.M. Kassis, J.K. Steehler, D.E. Betts, Z. Guan, T.J. Romack, J.M. DeSimone, R.W. Linton, Macromolecules, 29 (1996) 3247.
- [46] - R.R. Thomas, D.R. Anton, W.F. Graham, M.J. Darmon, K.M. Stika, Macromolecules, 31 (1998) 4595.
- [47] - B.I. Ostrovskii, Liq. Cryst., 14(1) (1993) 131.
- [48] - T.A. Lobko, B.I. Ostrovskii, A.I. Pavluchenko, S.N. Sulianov, Liq. Cryst., 15(3) (1993) 361.
- [49] - J. Höpken, S. Faulstich, M. Möller, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 210 (1992) 59.
- [50] - V.P. Shibaev, N.A. Platé, Adv. Polym. Sci., 60/61 (1984) 175.
- [51] - J. Wang, C.K. Ober, E.J. Kramer, Polym. Prepr. ACS, 38(1) (1997) 815.
- [52] - A. Fujimori, H. Saitoh, Y. Shibasaki, J. Therm. Anal. Calor., 57 (1999) 631.
- [53] - J. Höpken, S. Sheiko, J. Czech, M. Möller, Polym. Prepr. ACS, 33(1) (1992) 937.
- [54] - R.M. Thompson, Y. Shen, WORLD Patent n° 97/06127 attribué à W.L. GORE & ASSOCIATES.
- [55] - R.E. Johnson Jr, R.H. Dettre, Polym. Prepr. ACS, 28(2) (1987) 48.
- [56] - J. Wang, G. Mao, C.K. Ober, E.J. Kramer, Polym. Prepr. ACS, 38(1) (1997) 953.
- [57] - R.J. Lagow, H.C. Wei, Direct Fluorination of Polymers, Réf. 5, vol. 2, chap. 14, p. 209-222..

- [58] - A. Böker, K. Reihs, J. Wang ; R. Stadler, C.K. Ober, *Macromolecules*, 33 (2000) 1310.
- [59] - D. R. Iyengar, S.M.Perutz, C.A. Dai, C.K. Ober, E.J. Kramer, *Macromolecules*, 29 (1996) 1229.
- [60] - G.S. Attard, J.S. Dave, A. Wallington, C.T. Imrie, F.E. Karasz, *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 1495.
- [61] - M. Mitani, H. Sawada, M. Nakayama, M. Yoshida, N. Kamigata, *Polym. J.*, 22 (1990) 623.
- [62] - H. Sawada, M. Mitani, M. Nakayama, N. Yoshida, N. Kamigata, *Polym. Commun.*, 31 (1990) 63.
- [63] - A. Bravo, H.R. Bjorsvik, F. Fontana, L. Liguori, A. Mele, F. Minisci, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 7128.
- [64] - T. Nakamura, Y. Koga, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1998) 659.
- [65] - T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, *Int. J. Adh. Adh.*, 19 (1999) 399.
- [66] - V. Bouteiller, A.M. Garnault, D. Teyssié, S. Boileau, M. Möller, *Polym. Int.*, 48 (1999) 765.
- [67] - J. Höpken, M. Möller, *Macromolecules*, 25 (1992) 1461.
- [68] - V. Bouteiller, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1995.
- [69] - T. Aoki, Y. Toyoshima, T. Yoshizawa, E. Oikawa, *Polymer*, 33 (1992) 662.
- [70] - E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssié, S. Boileau, J.M. Corpart, *Int. Polym.*, 38 (1995) 237.
- [71] - M.J. Owen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35 (1988) 895.
- [72] - M.J. Owen, *Polym. Prepr. ACS*, 31(1) (1990) 332.
- [73] - H. Kobayashi, M.J. Owen, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 1785.
- [74] - H. Kobayashi, M.J. Owen, *Macromolecules*, 23 (1990) 4929.
- [75] - H. Kobayashi, M.J. Owen, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 259.
- [76] - H. Kobayashi, M.J. Owen, *Polym. Prepr. ACS*, 31(1) (1990) 334.
- [77] - M.M. Doeff, E. Lindner, *Macromolecules*, 22 (1989) 2951.
- [78] - D. Dorigo, D. Teyssié, J.M. Yu, S. Boileau, *Polym. Prepr. ACS*, 31(2) (1990) 420.
- [79] - E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssié, S. Boileau, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 32 (1994) 1673.
- [80] - J.D. Laffitte, M. Mauzac, R.J. Twieg, H.T. Nguyen, G. Sigaud, *Liq. Cryst.*, 16(2) (1994) 223.
- [81] - F. Bracon, F. Guittard, E. Taffin de Givenchy, A. Cambon, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 37 (1999) 4487.
- [82] - J. Höpken, M. Möller, *Makromol. Chem.*, 193 (1992) 273.
- [83] - L.M. Wilson, A.C. Griffin, *Macromolecules*, 27 (1994) 4611.
- [84] - L.M. Wilson, A.C. Griffin, *Macromolecules*, 27 (1994) 1928.
- [85] - L.M. Wilson, *Liq. Cryst.*, 18(2) (1995) 347.
- [86] - B. Boutevin, Y. Pietrasanta, *Les acrylates et polyacrylates fluorés : Dérivés et applications*, E.R.E.C., Paris (1988).
- [87] - *Polymer Handbook*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New-York (1989).
- [88] - T. Shimizu, Y. Tanaka, S. Kutsumizu, S. Yano, *Macromol. Symp.*, 82 (1994) 173.
- [89] - A. Okawara, T. Maekawa, Y. Ishida, M. Matsuo, *Polym. Prepr. Jpn. (Eng. Ed.)*, 40(5-11) (1991) 1480.
- [90] - K. Motonobu, *Surface (Hyoumen)*, 33 (1995) 185.
- [91] - Y. Katano, H. Tomono, T. Nakajima, *Macromolecules*, 27 (1994) 2342.

- [92] - T. Shimizu, Y. Tanaka, S. Kutsumizu, S. Yano, *Macromolecules*, 26 (1993) 6694.
- [93] - S. Diele, D. Lose, H. Kruth, G. Pezl, F. Guittard, A. Cambon, *Liq. Cryst.*, 21(5) (1996) 603.
- [94] - F.A. Bovey, J.F. Abere, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 15 (1955) 537.
- [95] - S. Girault, *Compte Rendu Technique Elf Atochem S.A., Centre d'Application de Levallois*, réf n° 95/PCA4/0140/CS, (1995).
- [96] - L.D. Budovskaya ; V.N. Ikanova, L.N. Oskar, S.V. Lukasov Y.G. Baklagina, A.V. Sidorovich, D.M. Nasledov, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 32(3) (1990) 502.
- [97] - D.W. Aubrey, A. Barnatt, *J. Polym. Sci. : Part A-2*, 6 (1968) 241.
- [98] - N.A. Platé, V.P. Shibaev, B.S. Petrukhin, V.A. Kargin, *J. Polym. Sci. : Part C*, 23 (1968) 37.
- [99] - E.F. Jordan Jr, D.W. Feldeisen, A.N. Wrigley, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 9 (1971) 1835.
- [100] - N.A. Platé, V.P. Shibaev, B.S. Petrukhin, YU.A. Zubov, V.A. Kargin, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 9 (1971) 2291.
- [101] - S. Koltzenburg, D. Wolff, J. Springer, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 36 (1998) 2669.
- [102] - A. Schönhals, R. Ruhmann, H.-E. Carius, D. Wolff, *Polym. Prepr. ACS*, 38(1) (1997) 429.
- [103] - U. Rodekirch, J. Rübner, D. Wolff, J. Springer, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 1943.
- [104] - S.G. Kostromin, V.V. Sinitzyn, R.V. Talroze, V.P. Shibaev, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3 (1982) 809.
- [105] - H.Finkelmann, M. Happ, M. Portugal, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, 179 (1978) 2541.
- [106] - G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, R.-J. Jeng, C.-S. Chang, *J. Polym. Sci. : Part B*, 34 (1996) 555.
- [107] - D. Ferri, D. Wolff, J. Springer, O. Francescangeli, M. Laus, A.S. Angeloni, G. Galli, E. Chiellini, *J. Polym. Sci. : Part B*, 36 (1998) 21.
- [108] - S. Weidner, D. Wolff, J. Springer, *Liq. Cryst.*, 20(5) (1996) 587.
- [109] - S. Weidner, D. Wolff, J. Springer, *Liq. Cryst.*, 22(2) (1997) 193.
- [110] - H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, 179 (1978) 273.
- [111] - E. Perplies, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, 78(9) (1974) 921.
- [112] - C.T. Imrie, T. Schlee, F.E. Karasz, *Macromolecules*, 26 (1993) 539.
- [113] - C.-S. Hsu, P.-H. Chu, H.-L. Chang, T.-H. Hsieh, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 35 (1997) 2793.
- [114] - F. Hessel, H. Finkelmann, *Makromol. Chem.*, 189 (1988) 2275.
- [115] - S. Koltzenburg, D. Wolff, F. Stelzer, J. Springer, O. Nuyken, *Macromolecules*, 31 (1998) 9166.
- [116] - C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules*, 26 (1993) 3803.
- [117] - G.S. Attard, J.S. Dave, A. Wallington, *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 1495.
- [118] - C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules*, 26 (1993) 545.
- [119] - C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Macromolecules*, 27 (1994) 1578.
- [120] - W.S. Choi, J.L. Kim, S.I. Hong, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 2095.
- [121] - C.T. Imrie, F.E. Karasz, G.S. Attard, *Liq. Cryst.*, 9(1) (1991) 47.
- [122] - Y.X. Shen, R. Thompson, *US Patent n° 5,446,118* (1995) attribué à W.L. Gore & Associates.
- [123] - M.-J. Lina, A. Dessaint, *Fr. Patent Enr. n° 85 17882* (1985) attribué à Atochem, CRRA.

- [124] - D. Wolff, R. Ruhmann, T. Thieles, D. Prescher, J. Springer, *Liq. Cryst.*, 20(5) (1996) 553.
- [125] - R. Ruhmann, T. Thieles, D. Wolff, D. Prescher, J. Springer, *Liq. Cryst.*, 21(5) (1996) 307.
- [126] - C. Legrand, C. Bunel, A. Le Borgne, N. Lacoudre, N. Spassky, J.-P. Vairon, *Makromol. Chem.*, 191 (1990) 2971.
- [127] - T. Kitazume, T. Ohnogi, K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6608.
- [128] - T. Maekawa, R. Osawa, S. Kamata, S. Kumai, US Patent n° 5,646,222 (1996) attribué à Asahi Glass Company.
- [129] - A. Dessaint, J. Perronin, Fr. Patent n° 2,328,070 (1977) attribué à Produits Chimiques Ugine Kuhlmann.
- [130] - S. Girault, *Compte Rendu Technique Elf Atochem S.A., Centre d'Application de Levallois*, rapport n° 45.302, (1994).
- [131] - R. Ramharack, *Polym. Prepr. ACS*, 29(1) (1988) 146.
- [132] - A.G. Pittman, E. Cerrito, W.L. Wasley, US Patent n° 3,654,244 (1972) attribué à Secretary of Agriculture (USA).
- [133] - J.G. Linert, P.M. Savu, W. Patent n° 97/00230 attribué à Minnesota Mining and Manufacturing Company.
- [134] - C. Guery-Rubio, M. Viguier, A. Commeyras, *Macromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) 1063.
- [135] - V. Cirkva, B. Améduri, B. Boutevin, O. Paleta, *J. Fluor. Chem.*, 84 (1997) 53.
- [136] - A. Ayari, S. Szönyi, E. Rouvier, A. Cambon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129 (1992) 315.
- [137] - A. Katsushima, Fuse-shi, I. Hisamoto, Suita-shi, S. Fukui, T. Kato, M. Nagai, Osaka-fu, US Patent n° 3,514,420 (1970) attribué à Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [138] - C.S. Rondestvedt Jr, G.L. Thayer Jr, *J. Org. Chem.*, 42(16) (1977) 2680.
- [139] - C.S. Rondestvedt Jr, US Patent n° 3,808,251 (1974) attribué à E. I. Du Pont de Nemours.
- [140] - B. Améduri, R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicino, A. Priola, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 37 (1999) 77.
- [141] - M. Knell, E.K. Kleiner, Fr. Patent n° 2,014,475 (1970) attribué à J.R. Geigy S.A.
- [142] - J. Höpken, M. Möller, S. Boileau, *New Polym. Mater.*, 2(4) (1991) 339.
- [143] - B. Guyot, B. Améduri, B. Boutevin, M. Melas, M. Viguier, A. Collet, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 1879.
- [144] - C. Pugh, S.V. Arehart, *Polym. Prepr. ACS*, 37(1) (1996) 72.
- [145] - W.P. Neumann, *Synthesis*, (1987) 665.
- [146] - B.V. Nguyen, Z.-Y. Yang, D.J. Burton, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 2887.
- [147] - J.F. Rabolt, T.P. Russell, R.J. Twieg, *Macromolecules*, 17 (1984) 2786.
- [148] - X. Hong, J.C. Tyson, J.S. Middlecoff, D.M. Collard, *Macromolecules*, 32 (1999) 4232.
- [149] - E.C. Ashby, T.N. Pham, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 3598.
- [150] - G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 164.
- [151] - J.E. Johnson, R.H. Blizzard, H.W. Carhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3664.

- [152] - S. Krishnamurthy, H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 276.
- [153] - N.O. Brace, *J. of Fluorine Chem.*, 20 (1982) 313.
- [154] - N.O. Brace, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4491.
- [155] - N. Requirand, H. Blancou, A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 130 (1993) 798.
- [156] - A.H. Ahlbrecht, US Patent n° 3,818,074 attribué à Minnesota Mining and Manufacturing Company.
- [157] - R.F. Nystrom, W.G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2548.
- [158] - B. Boutevin, K.O. Diaf, Y. Pietrasanta, M. Taha, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 24 (1986) 3129.
- [159] - H. Zimmermann, J. Rodolphe, *Angew. Chem.*, 77(2) (1965) 65.
- [160] - V. Dargaud, *Compte Rendu Technique Elf Atochem S.A., Centre de Recherche Rhône-Alpes*, 28 août 1992.
- [161] - H.-P. Guan, B.-H. Luo, C.-M. Hu, *J. Fluor. Chem.*, 85 (1997) 141.
- [162] - C. Portella, Y.G. Shermolovich, O. Tschenn, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 134 (1997) 697.
- [163] - J. Choi, N.M. Yoon, *Synthesis*, (1995) 373.
- [164] - R.B. Hager, S.S. Toukan, G.J. Walter, US Patent n° 3,893,984 (1974) attribué à Penwait Corporation.
- [165] - O. Shigeru, *Organic Sulfur Chemistry : Structure and Mechanism*, Ed. CRC Press, (1991) 204.
- [166] - F.N. Stacey, J.F. Harris Jr, *Org. Reactions*, 13 (1963) 150.
- [167] - K. Griesbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9(4) (1970) 273.
- [168] - G. Odian, *La polymérisation : principes et applications*, Polytechnica, Paris (1994).
- [169] - P. Vogel, *Chimie Organique*, De Boeck Université, Paris, (1997) 318.
- [170] - J. March, *Adv. Org. Chem.*, 4th Ed. John Wiley & sons, (1992) 191.
- [171] - R.W. Taft Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4231.
- [172] - N.O. Brace, *J. Fluor. Chem.*, 70 (1995) 145.
- [173] - N.O. Brace, *J. Fluor. Chem.*, 62 (1993) 217.
- [174] - Y. Tezuka, A. Fukushima, K. Imai, *Makromol. Chem.*, 186 (1985) 685.
- [175] - M. Imoto, T. Otsu, J. Yonezawa, *Makromol. Chem.*, 36 (1960) 93.
- [176] - A. Coussot-Cahuzac, *Thèse de Doctorat, Université Montpellier II*, 1994.
- [177] - M. Cerf, J.L Mieloszynski, D. Paquer, *Sulf. Lett.*, 16(1) (1992) 25.
- [178] - C. Schies, J.C. Wilhelm, M. Schneider, J.L Mieloszynski, D. Paquer, *Sulf. Lett.*, 17(5) (1994) 245.
- [179] - G. Modena, L. Pasquato, V. Lucchini, *Chem. Eur. J.*, 6(4) (2000) 589.
- [180] - M. Fachini, V. Lucchini, G. Modena, M. Pasi, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 3944.
- [181] - W.H. Mueller, P.E. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 90(10) (1968) 2075.
- [182] - W.H. Mueller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8(7) (1969) 482.
- [183] - M.V.A. Baig, L.N. Owen, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 1400.
- [184] - C.K. Ober, J.G. Wang, G.P. Mao, *Macromol. Symp.*, 118 (1997) 701.
- [185] - F.G. Tournilhac, L. Bosio, J. Simon, L.M. Blinov, S.V. Yablonsky, *Liq. Cryst.*, 14(2) (1993) 405.
- [186] - P. Chaudron, *Thèse de Doctorat, Université de Metz*, 1999.
- [187] - I Yamamoto, T. Sakai, S. Yamamoto, K. Ohta, K. Matsuzaki, *Synthesis*, (1985) 676.

- [188] - M. Cerf, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 1991.
- [189] - M. Masamachi, O. Hiroko, K. Motonobu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73 (1999) 1741.
- [190] - J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Org. Prep. and Proced. Int.*, 14(1-2) (1982) 45.
- [191] - R.G. Hiskey, M.A. Harpold, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 3191.
- [192] - F. Gasparrini, M. Giovannoli, D. Misiti, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 1323.
- [193] - M. Hashmat Ali, G.J. Bohnert, *Synthesis*, (1998) 1238.
- [194] - P. Barthélémy, J.C. Maurizis, J.M. Lacombe, B. Pucci, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 8 (1998) 1559.
- [195] - T. Fuchigami, K. Yamamoto, H. Yano, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 2946.
- [196] - R.P.Greenhalgh, *Synlett*, (1992) 235.
- [197] - J.H. Ramsden, R.S. Drago, R. Riley, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3958.
- [198] - M. Hashmat Ali, D.R. Leach, C.E. Schmitz, *Synth. Commun.*, 28(16) (1998) 2969.
- [199] - D.P. Riley, M.R. Smith, P.E. Correa, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 177.
- [200] - N.J. Leonard, C.R. Johnson, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 282.
- [201] - B.M. Trost, R. Braslau, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 532.
- [202] - I.H. Jeong, J.D. Cha, W.J. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19(12) (1998) 1355.
- [203] - P.C. Bulman Page, A.E. Graham, D.Bethell, B.K. Park, *Synth. Commun.*, 23(11) (1993) 1507.
- [204] - E. Tsuchida, K. Yamamoto, E. Shouji, J. Katoh, M. Matsuo, H. Kamiya, *Macromolecules*, 27 (1994) 7504.
- [205] - C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 8(7) (1998) 1485.
- [206] - Q.-Y. Chen, Phosphorus, Sulfur, Silicon, *Relat. Elem.*, 120-121 (1997) 21.
- [207] - C.S. Marvel, V.C. SEKERA, *Org. Synth.*, 20 (1940) 50.
- [208] - QUI, Eng. Patent n° 1,095,900 (1965) attribué à Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [209] - QUI, Fr. Patent n° 1,535,485 (1968) attribué à Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [210] - C. Guery, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 19881.
- [211] - QUI, Eng. Patent n° 1,132,141 (1966) attribué à Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [212] - J.D. Park, F.E. Rogers, J.R. Lacher, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2089.
- [213] - L.D. Moore, *J. Chem. Eng. Data*, 9(2) (1964) 251.
- [214] - V. Cirkva, B. Améduri, B. Boutevin, O. Paleta, , *J. Fluor. Chem.*, 83 (1997) 151.
- [215] - C. Gérardin-Charbonnier, S. Cosgun, S. Thiébault, C. Selve, *Rencontres Franco-Belges, Pont-à-Mousson, Affiche n°11* (1995).
- [216] - C. Guéry, *Rapport d'activité Elf-Atochem - Période du 01/06/83 au 29/02/84*.
- [217] - C. Guéry, M. Viguier, A. Commeyras, , *J. Fluor. Chem.*, 35 (1987) 497.
- [218] - C. Guery, M. Viguier, A. Commeyras, *Eur. Polym. J.*, 23(6) (1987) 433.
- [219] - C. Guéry, *Rapport d'activité Elf-Atochem - Période du 01/04/84 au 31/03/85*.
- [220] - N. Uri, *Br. Polym. J.*, 3 (1971) 133.
- [221] - D.K. Ray-Chaudhuri, C.P. Iovine, *US Patent n° 3,498,958* (1970) attribué à National Starch and Chemical Corporation.

- [222] - Mitchell, Reid, J. Am. Chem. Soc., 53 (1931) 1879.
- [223] - D. Rondeau, Compte Rendu Technique Elf Atochem S.A., Centre de Recherche et de Développement de l'Est, n° rapport DT 005664, (1999).
- [224] - Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH, New-York, (1989) p.985-987.
- [225] - X. Bittner, A. Borneis, Y. Felix, Tetrahedron Lett., (1975) 3871.
- [226] - W. Gokel, Phase Transfert Catalysis in Organic Synthesis, New-York (1977) 85-95.
- [227] - C.M. Stark, C. Liotta, Phase Transfert Catalysis, Academic Press, New-York (1978).
- [228] - J.V. Crivello, M. Deptolla, H. Ringsdorf, Liq. Cryst., 3(2) (1988) 235.
- [229] - S. Kainz, Z. Luo, D.P. Curran, W. Leitner, Synthesis, (1998) 1425.
- [230] - H. Liu, H. Nohira, Liq. Cryst., 22(2) (1997) 217.
- [231] - D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann, J. Fluor. Chem., 79 (1996) 145.
- [232] - T. Thiele, D. Prescher, R. Ruhmann, D. Wolff, J. Fluor. Chem., 85 (1997) 155.
- [233] - T. Ishizone, K. Sugiyama, Y. Sakano, H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, Polym. J., 31 (1999) 983.
- [234] - Z.-B. Zhang, S.-K. Ying, Z.-K. Shi, Polymer, 40 (1999) 5439.
- [235] - R.F. Linemann, T.E. Malner, R. Brandsch, G. Bar, W. Ritter, R. Mülhaupt, Macromolecules, 32(6) (1999) 1715.
- [236] - B. Guyot, B. Améduri, B. Boutevin, Macromol. Chem. Phys., 200 (1999) 2111.
- [237] - W. Liu, T. Nakano, Y. Okamoto, J. Polym. Sci. : Part A-1, 38 (2000) 1024.
- [238] - R.A. Gregg, F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2373.
- [239] - M. Melas, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 1995.
- [240] - S. Girault, Compte Rendu Technique Elf Atochem S.A., Centre d'Application de Levallois, rapport n° 33.691, (1993).
- [241] - R.V. Talrose, V.V. Sinitzyn, V.P. Shibaev, N.A. Platé, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 80 (1982) 211.
- [242] - M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, Adv. Coll. Interf. Sci., 32 (1990) 79.
- [243] - R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28 (1936) 988
- [244] - T. Hugues, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 1991.
- [245] - V.P. Shibaev, S.G. Kostromin, N.A. Plate, Polym. J., 18 (1982) 651
- [246] - G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J.P. Zhou, Macromolecules, 29 (1996) 646.
- [247] - G. Pelzl, S. Diele, D. Lose, B.I. Ostrovski, W. Weissflog, Cryst. Res. Technol., 32(1) (1997) 99.
- [248] - B. Pèes, A. Cahuzac, M. Sindt, J.M. Paul, B. Améduri, B. Boutevin, J.L. Mieloszynski, J. Fluor. Chem., *sous presse*.
- [249] - B. Pèes, M. Sindt, N. Oget, J.L. Mieloszynski, 19th International Symposium of Organic Chemistry of Sulfur, Sheffield, Poster n° 74 (2000).

Propriétés physico-chimiques des homopolymères

polymères	T (°C)			d (Å)	L (Å)	% ^{crist}	θ _a (°)	θ _r (°)	Δθ
	ΔH (kJ/mol)								
68	74								
	8								
73	57								
	6,4								
86	35	39 (ep)							
	7,6								
87	47	65				24	124,6	77,7	46,9
	8,4	2,2							
88	32	37 (ep)							
	7,5								
89	44	51 (ep)	58 (ep)						
	8,8								
74	63								
	22								
90	67	77					129,3	114,3	15,0
	20,6	1,9							
92	63	101							
	3,5	1,1							
99	44	53							
	7,7	0,6							
100	30	50							
	1,0	2,4							
94	5	63							
	0,8	0,7							
97	82	108							
	13	0,6							
93	4	51		30	-		136	39	97
	2,5	2,5							
95	49	82,5		37,2	4,95		128	67	61
	7,8	0,7							
96	78	97		38,7	4,95		126	91	35
	10,0	0,6							
101	70,5	93							
	9,7	0,6							
102	36			46,5	4,90		124	85	39
	11,0								
103	72	80		52,8	4,90		129	87	42
	25,0	1,0							
104	66 (ep)		73						
	17,3								

105	60		72,5 (ep)							
	12,5									
70	74 (pl)		141							
	-		-							
71	69 (pl)		135							
	-		-							
72	156 (ep)	168 (pl)	~245							
	4,0		-							
76	118	131	238 (pl)							
	9,2		2,8							
79	167	174	264							
	2,4	25,6	0,9							
75	124	134	245		35,7	4,87				
	1,3	16,4	1,7							
77	123 (pl)	147	247		39,6	4,87				
	26		1,2							
78	164	172	265		40,8	4,87				
	1,8	13	1,3							
80	137	159	209 (pl)							
	18,9		-							
81	114	138 (pl)		53,7	4,85					
	15	2								
82	152 (pl)	191 (pl)		57,0	4,85					
	95									
141	66 (pl)	99 (pl)								
	2,4	48,6								
83	96 (pl)									
	-									
85	118	157								
	9,2	1,1								
69	95	131								
	11,6	0,9								
107	46 (pl)	81								
	0,6	5,7								
106	39 (pl)	89								
	2,9	0,6								
108	45									
	6,8									
109	54 (pl)									
	14,7									

T_t : température de transition de phases.
ΔH : variation d'enthalpie.
(ep) : épaulement.
(lp) : larges pics.
d : distance entre segments perfluorés consécutifs (dans une structure cristallisée).
L : période lamellaire.
θ_a, θ_r : angle de contact à l'avancée et au retrait.
Δθ : hystérésis de mouillage.

Propriétés physico-chimiques des copolymères

polymères	Tt (°C)	Spray-Test	Test ipa / eau	θ_a (°)	θ_r (°)	$\Delta\theta$
	ΔH (kJ/mol)					
111	74 (lp)					
	16					
112	131 (lp)					
	4					
113		50	2	123	39	83
115		50/70	6	123	79	44
114		70/80	7	124	80	44
116		70	8	125	86	39
139		70	6/7	122	61	61
140		70	6/7	118	68	50

T_t : température de transition de phases.
 ΔH : variation d'enthalpie.
(lp) : larges pics.
 θ_a , θ_r : angle de contact à l'avancée et au retrait.
 $\Delta\theta$: hystérésis de mouillage.

Water Repellency: Spray Test

Developed in 1941 by AATCC Committee RA63; revised 1952; reaffirmed 1943, 1961, 1964, 1967, 1971, 1974, 1977, 1980, 1985, 1989; editorially revised 1987. Similar to ISO 4920.

1. Purpose and Scope

1.1 This test method is applicable to any textile fabric, which may or may not have been given a water-resistant or water-repellent finish. It measures the resistance of fabrics to wetting by water. It is especially suitable for measuring the water-repellent efficacy of finishes applied to fabrics, particularly plain woven fabrics. The portability and simplicity of the instrument, and the shortness and simplicity of the test procedure, make this method of test especially suitable for mill production control work. It is not intended, however, for use in predicting the probable rain penetration resistance of fabrics, since it does not measure penetration of water through the fabric.

1.2 The results obtained with this test method depend primarily on the resistance to wetting or water repellency of the fibers and yarns in the fabric, and not upon the construction of the fabric.

2. Principle

2.1 Water sprayed against the taut surface of a test specimen under controlled conditions produces a wetted pattern whose size depends on the relative repellency of the fabric. Evaluation is accomplished by comparing the wetted pattern with pictures on a standard chart.

3. Terminology

3.1 **water repellency, n.—in textiles**, the characteristic of a fiber, yarn or fabric to resist wetting.

4. Safety Precautions

NOTE: These safety precautions are for information purposes only. The precautions are ancillary to the testing procedures and are not intended to be all inclusive. It is the user's responsibility to use safe and proper techniques in handling materials in this test method. Manufacturers MUST be consulted for specific details such as material safety data and other manufacturer's recommendations. All OSHA standards and rules must also be consulted and followed.

4.1 Good laboratory practices should be followed. Wear safety glasses in all laboratory areas.

5. Apparatus and Materials

- 5.1 AATCC Spray Tester (see 10.1).
- 5.2 Beaker.
- 5.3 Water, distilled.

6. Test Specimens

6.1 One test specimen 17.8 × 17.8 cm (7 × 7 in.) is needed and should be conditioned at 65 ± 2% relative humidity and 21 ± 1C (70 ± 2F) for a minimum of four hours before testing.

7. Procedure

7.1 The test specimen, which has been

conditioned as directed, is fastened securely in the 15.2 cm (6 in.) metal hoop so that it presents a smooth wrinkle-free surface. The hoop is then placed on the stand of the tester so that the fabric is uppermost in such a position that the center of the spray pattern coincides with the center of the hoop. In the case of twills, gabardines, piques or fabrics of similar ribbed construction, the hoop should be placed on the stand in such a way that the ribs are diagonal to the flow of water running off the fabric specimen.

7.2 Pour 250 mL of distilled water at 27 ± 1C (80 ± 2F) into the funnel of the tester and allowed to spray onto the test specimen, which will take approximately 25-30 seconds. Upon completion of the spraying period, the hoop is taken by one edge and the opposite edge tapped smartly once against a solid object, with

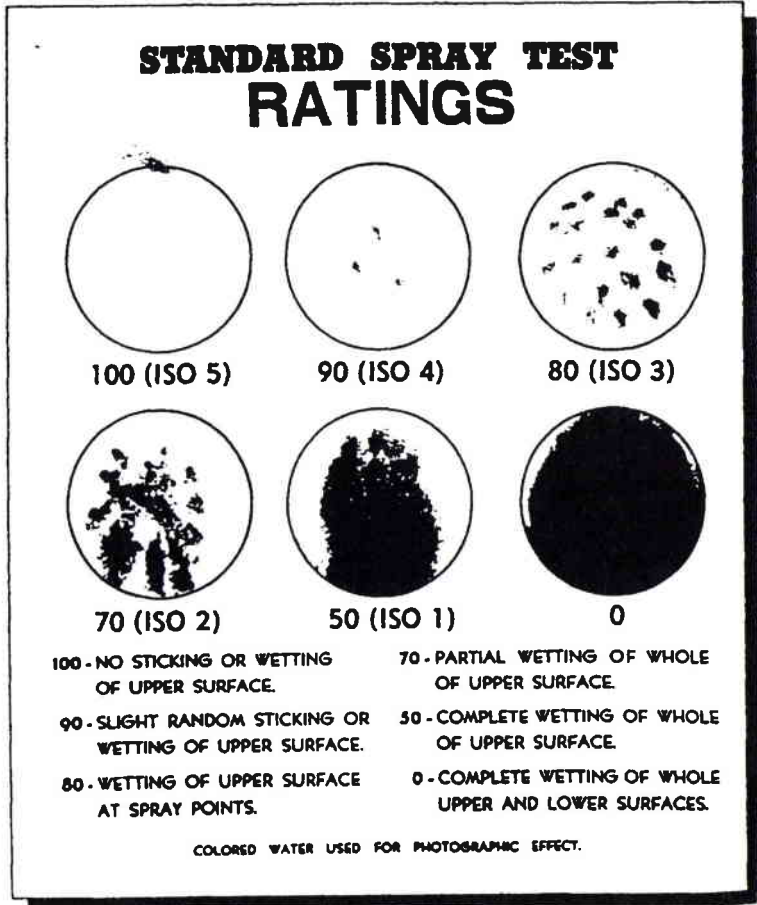


Fig. 1—Spray Test Rating Chart.

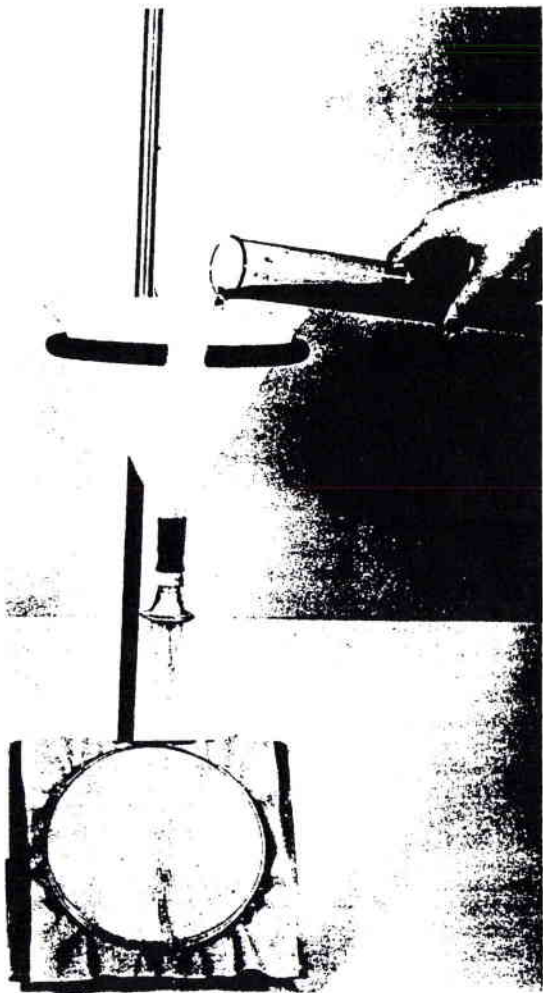


Fig. 2—AATCC Spray Tester.

the fabric facing the object, then rotated 180° and tapped once more on the point previously held.

8 Evaluation

8.1 After tapping, the wet or spotted pattern is compared with the rating chart which is reproduced in Figure 1. The test specimen is assigned a rating corresponding to the nearest standard in the rating chart. Intermediate ratings should not be given. In rating loosely woven or porous fabrics, such as voile, any passage of water through the openings of the fabric is regarded.

9. Precision and Bias

9.1 The precision and bias of this test method are being established.

10. Notes

10.1 The complete AATCC Spray Tester (Fig. 2) is available from AATCC, P.O. Box 12215, Research Triangle Park, NC 27709; tel: 919/549-8141; fax: 919/549-8933. Also available from AATCC are Spray Test Units each consisting of Hoop and Chart.

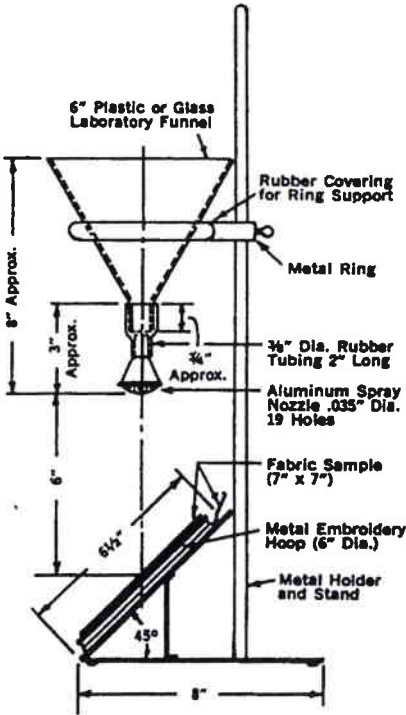


Fig. 2A—Details of AATCC Spray Tester.

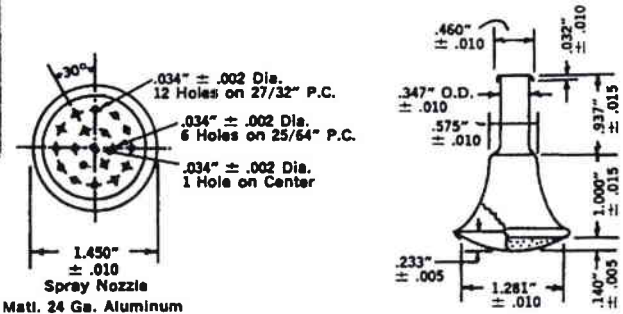


Fig. 3—Nozzle for Spray Tester.

Test eau / ipa

La procédure est identique à celle du test AATCC 118-1992. Les différents liquides étalons (hydrocarbures) sont remplacés par des mélanges de compositions variables (eau / alcool isopropylique).

AATCC Test Method 118-1992

Oil Repellency: Hydrocarbon Resistance Test

Developed in 1966 by AATCC Committee RA56; reaffirmed 1972, 1975, 1978, 1983, 1989; editorially revised 1985, 1986, 1990; revised 1992.

1. Purpose and Scope

1.1 This test method detects the presence of a fluorochemical finish, or other compounds capable of imparting a low energy surface, on all types of fabrics, by evaluating the fabric's resistance to wetting by a selected series of liquid hydrocarbons of different surface tensions.

2. Principle

2.1 Drops of standard test liquids, consisting of a selected series of hydrocarbons with varying surface tensions, are placed on the fabric surface and observed for wetting, wicking, and contact angle. The oil repellency grade is the highest numbered test liquid which does not wet the fabric surface.

3. Terminology

3.1 *grade, n.—in textile testing*, the symbol for any step of a multistep standard reference scale for a quality characteristic.

NOTE: The grade is assigned to test specimens exhibiting a degree of the quality comparable to that step of the standard.

3.2 *oil repellency, n.—in textiles*, the characteristic of a fiber, yarn or fabric whereby it resists wetting by oily liquids.

4. Safety Precautions

NOTE: These safety precautions are for information purposes only. The precautions are ancillary to the testing procedures and are not intended to be all inclusive. It is the user's responsibility to use safe and proper techniques in handling materials in this test method. Manufacturers MUST be consulted for specific details such as material safety data sheets and other manufacturer's recommendations. All OSHA standards and rules must also be consulted and followed.

4.1 Good laboratory practices should be followed. Wear safety glasses and impervious gloves when handling test liquids in all laboratory areas.

4.2 The hydrocarbons specified in this method are flammable. Keep away from heat, sparks and open flame. Use with

adequate ventilation. Avoid prolonged breathing of vapor or contact with skin. Do not take internally.

5. Uses and Limitations

5.1 This test method is not intended to give an absolute measure of the resistance of the fabric to staining by all oily materials. Other factors, such as composition and viscosity of the oily substances, fabric construction, fiber type, dyes, other finishing agents, etc., also influence stain resistance. This test can, however, provide a rough index of oil stain resistance, in that generally the higher the oil repellency grade, the better resistance to staining by oily materials, especially liquid oil substances. This is particularly true when comparing various finishes for a given fabric.

6. Apparatus and Materials

6.1 Test liquids prepared and numbered according to Table I (see 12.1).

6.2 Dropping bottles (see 12.2).

6.3 AATCC White Textile Blotting Paper (see 12.3).

6.4 Laboratory gloves (general purpose is sufficient).

Table I. Standard Test Liquids

AATCC Oil Repellency Grade Number	Composition
0	None (Fails Kaydol)
1	Kaydol
2	65:35 Kaydol: n-hexadecane by volume
3	n-hexadecane
4	n-tetradecane
5	n-dodecane
6	n-decane
7	n-octane
8	n-heptane

7. Test Specimens

7.1 Two test specimens approximately 20 × 20 cm (8 × 8 in.) are needed. The test specimens should be conditioned for a minimum of four hours at 21 ± 1°C (70 ± 2°F) and 65 ± 2% RH prior to testing.

8. Procedure

8.1 Place the test specimen flat on the white textile blotting paper on a smooth, horizontal surface.

8.1.1 When evaluating open weave or "thin" fabrics, conduct the test on at least

An American National Standard

two layers of the fabric; otherwise, the test liquid may wet the underlying surface, not the actual test fabric, and thereby cause confusion in the reading of the results.

8.1.2 Equipment, benches and gloves must be free of silicone. Use of silicone containing products could adversely affect oil repellency grades.

8.2 Wearing clean laboratory gloves, brush the pile of napped or pile fabrics with your hand in the direction giving the greatest lay of the surface prior to placing the drops of the test liquid.

8.3 Beginning with the lowest-numbered test liquid (AATCC Oil Test Liquid No. 1), carefully place small drops [approximately 5 mm (0.187 in.) in diameter or 0.05 mL volume] on the test specimen in five locations along the filling direction. The drops should be approximately 4.0 cm (1.5 in.) apart. The dropper tip should be held at a height of approximately 0.6 cm (0.25 in.) from the fabric surface while placing drops. DO NOT TOUCH THE FABRIC WITH THE DROPPER TIP. Observe the drops for 30 ± 2 seconds, from approximately a 45° angle.

8.4 If no penetration or wetting of the fabric at the liquid-fabric interface and no wicking around the drops occur, place drops of the next higher-numbered test liquid at an adjacent site on the fabric and again observe for 30 ± 2 seconds.

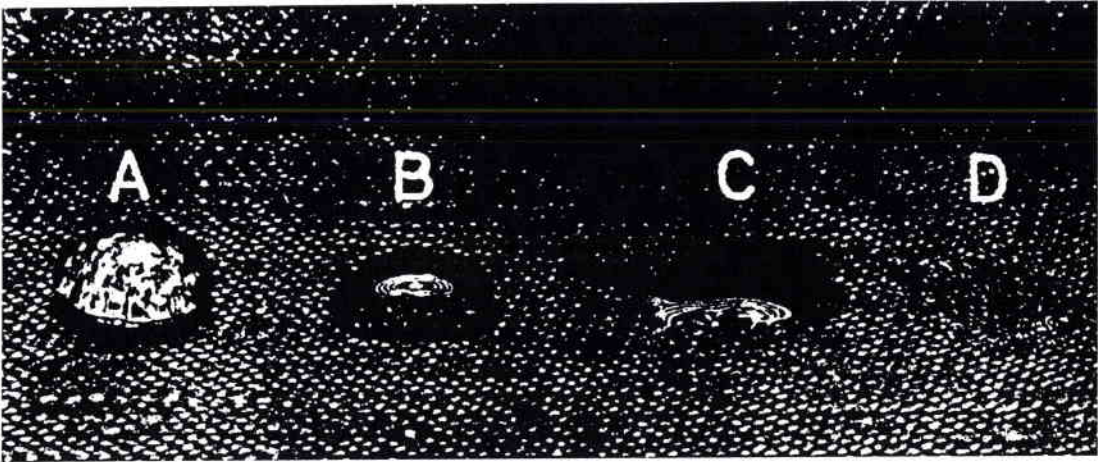
8.5 Continue this procedure until one of the test liquids shows obvious wetting or wicking of the fabric under or around the drop within 30 ± 2 seconds.

9. Evaluation

9.1 The AATCC Oil Repellency Grade of a fabric is the numerical value of the highest-numbered test liquid which will not wet the fabric within a period of 30 ± 2 seconds. A grade of zero (0) is assigned when the fabric fails the Kaydol test liquid. Wetting of the fabric is normally evidenced by a darkening of the fabric at the liquid-fabric interface or wicking and/or loss of contact angle of the drop. On black or dark fabrics, wetting can be detected by loss of "sparkle" within the drop.

9.2 Different types of wetting may be encountered depending on the finish, fiber, construction, etc.; and the determination of the end point can be difficult on certain fabrics. Many fabrics will show complete resistance to wetting by a given test liquid (as indicated by a clear drop with a high contact angle, see Fig. 1,

AATCC Technical Manual/1994



A = Passes; clear well-rounded drop
B = Borderline pass; rounding drop with partial darkening
C = Fails; wicking apparent and/or complete wetting
D = Fails; complete wetting

Fig. 1—Grading Example.

Example A) followed by immediate penetration by the next higher-numbered test liquid. In these instances the end point, and oil repellency grade, is obvious. However, some fabrics will show progressive wetting under several test liquids as evidenced by a partial darkening of the fabric at the liquid-fabric interface (see Fig. 1, Examples B, C and D). For such fabrics, the point of failure is considered to be that test liquid which exhibits complete darkening of the interface or any wicking within 30 ± 2 seconds.

9.3 A failure occurs when three (or more) of the five drops applied from a given test liquid show complete wetting (Fig. 1 [D]) or wicking with loss of contact angle (Fig. 1 [C]). A pass occurs if three (or more) of the five drops applied show clear well rounded appearance with high contact angle (Fig. 1 [A]). The grade is expressed as the integer value of the pass test liquid immediately prior to the fail test liquid. A borderline pass occurs if three (or more) of the five drops applied show the rounded drop with partial darkening of the test specimen (Fig. 1 [B]). The grade is expressed to the nearest 0.5 value determined by subtracting one-half from the number of the borderline pass test liquid.

10. Report

10.1 The oil repellency grade should be measured on two separate specimens. If the two grades agree, report the value. When the two grades are not in agreement, a third determination should be made. Report the grade of the third determination if that value is the same as

either of the first two determinations. When the third determination is different from either of the first two, report the median value. For example, if the first two grades are 3.0 and 4.0 and the third determination is a 4.5 value, report the median value of 4.0. Report the oil repellency grade to the nearest 0.5 value (see Fig. 1).

11. Precision and Bias

11.1 Summary: Interlaboratory tests were conducted in September 1990 and April 1991 to establish the precision of this test method. The September interlab involved two participants at each of nine laboratories rating two specimens of each of four fabrics each day for three days. The grades of this interlab were concentrated into the 1-2 and 4-5 regions of the scale. The April interlab was conducted with fabrics responding in the 2-3 and 5-7 portions of the scale. This interlab involved two participants at each of seven laboratories rating two specimens of each of two fabrics each day for two days. (Day interaction was shown not to be a significant factor in the analysis of the September interlab.) Results from both interlabs were combined for precision and

bias statements. All materials necessary for the interlabs were provided to each laboratory by AATCC including the standard test liquids. A video cassette of the grading procedure prepared at the AATCC Technical Center by the subcommittee and visual examples of pass, borderline and fail conditions were included in the protocol. The fabrics were limited to polyester/cotton materials. The unit of measure was the median of the grades of the two (or three) specimens rated each day.

11.2 The components of variance as standard deviations of the oil repellency grade were calculated to be as follows:

AATCC Oil Repellency Test	
Single Operator	0.27
Between operators/ within laboratories	0.30
Between laboratories	0.39

11.3 Critical differences: For the components of variance in 11.2, two observations should be considered significantly different at the 95% probability level if the difference equals or exceeds the critical differences shown in Table II.

Table II. Critical Differences^a

No. of Observations ^b	Single Operator	Within Laboratory	Between Laboratory
1	0.75	1.12	1.55
2	0.53	0.99	1.45
3	0.43	0.94	1.42

^a The critical differences were calculated using $t = 1.950$, which is based on infinite degrees of freedom.
^b An observation is a unit of measure obtained from the median of the grades for 2 (or 3) specimens.

11.4 Bias: The true value of the oil repellency grade can only be defined in terms of this test method. Within this limitation, this test method has no known bias.

12. Notes

12.1 Contact AATCC, P.O. Box 12215, Research Triangle Park NC 27709; tel: 919/549-8141; fax: 919/549-8933, for source of Kaydol™ or other equivalent white mineral oils. All other hydrocarbon liquids should be laboratory quality available through most chemical supply houses. One source is Fisher Scientific Inc. That concern's catalog designations are as follows:

Test Liquid	Catalog Number	Specified Melting Point or Boiling Point Range	N*
n-hexadecane	03035	17 to 18C	27.3
n-tetradecane	04585	4 to 6C	26.4
n-dodecane	02666	-10.5 to -9.0C	24.7
n-decane	02128	173 to 175C	23.5
n-octane	03980	124 to 126C	21.4
n-heptane	03008	98 to 99C	14.8
Kaydol		348C	31.5

*N - dynes/cm at 25C

12.2 For convenience, it is desirable to transfer the test liquids from stock solutions to dropping bottles, each marked with the appropriate AATCC Oil Repellency Grade number. A typical system found useful consists of 60 mL dropping bottles with ground-in pipettes and Neoprene bulbs. Prior to use the bulbs should be soaked in heptane for several hours and then rinsed in fresh heptane to remove soluble substances. It has been found helpful to place the test liquids in sequential order in a wooden platform on the grading table. NOTE: Purity of test liquids does affect surface tension of the liquid. Use only analytical grades of test liquids.

12.3 AATCC White Textile Blotting Paper is available from AATCC, P.O. Box 12215, Research Triangle Park NC 27709; tel: 919/549-8141; fax: 919/549-8933.

Résumé

Depuis un demi-siècle, nombreuses ont été les études qui ont montré les très bonnes propriétés de surface des polyacrylates de perfluoroalkyles. Il a ainsi été établi un lien entre ces propriétés de surface et l'organisation interne de ces polymères, qui présentent généralement une structure semi-cristalline avec arrangement des chaînes latérales perfluorées sous forme de lamelles bicouches.

Afin d'améliorer l'organisation de ces composés, nous décrivons dans notre travail la synthèse et la polymérisation de nouveaux monomères acryliques perfluorés fonctionnalisés ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Dans un premier temps, nous décrivons la synthèse de monomères acryliques comportant, au sein des chaînes estérifiante, diverses fonctions organiques qui représentent des groupements mésogènes potentiels. En particulier, nous avons étudié l'addition radicalaire de mercaptans perfluorés sur des alcools ω -insaturés et l'estérification de Fisher des alcools β -sulfurés par l'acide acrylique.

Dans un second temps, après l'étude de la polymérisation (homo et copolymérisation) des divers monomères, nous présentons les résultats des études physico-chimiques réalisées sur ces polymères. Nous avons ainsi mis en évidence, dans le cas des polyacrylates d' ω -perfluorooctyl-alkyle, un effet pair-impair dans la variation des propriétés thermiques, structurales et de surfaces en fonction de la taille de la chaîne hydrocarbonée au sein des chaînes latérales. L'introduction de groupements organiques polaires permet d'accroître de manière très significative les propriétés structurales et thermiques de ces polymères ; leur rôle de groupement mésogène est ainsi établi. Enfin, un monomère sulfoné a été étudié dans des conditions proches de celles employées industriellement (copolymères) et les propriétés comparées à celle d'un composé commercial. Les bons résultats obtenus ainsi que la relative simplicité de sa synthèse laisse entrevoir des possibilités industrielles intéressantes.

Abstract

A lot of studies showing the water-repellency of fluorine-containing polyacrylates were reported since 1950. A string connection between these surface properties and the structure of the polymers (bilayer organization of the perfluorinated lateral chains) has been demonstrated.

The purpose of this work is the synthesis and the polymerization of new functionalized fluorine-containing acrylic monomers. Then physical and chemical properties of these compounds are investigated.

In a first part, we describe the synthesis of acrylic monomers bearing different kind of organic group (mesogenic group). Particularly, we investigate the free radical addition of perfluorinated mercaptans to ω -unsaturated alcohols and the Fischer esterification of β -hydroxyl sulfide with acrylic acid.

In a second part, the homopolymerization and copolymerization of the previous monomers is studied. Then, the results of physical and chemical properties determinations are detailed. The investigation of the changes of the thermal, structural and surface properties of ω -perfluorooctyl-alkyl acrylates with the increasing of the number of methylen group into the lateral chains, shows an even-odd effect. Structural and thermal properties of fluorine-containing polyacrylates can be increased significantly by adding an organic group into the lateral chain. The mesogenic group effect of these moieties is demonstrated. Finally, a sulfonated monomer is copolymerized with butyl acrylate in one hand and in a second with stearyl acrylate. The two copolymers water-repellencies are investigated and compared to commercial compounds. The good results obtained and the quite simple synthesis of this monomer, afford a possible commercial use.