

SYNTHÈSE D'OLIGOMÈRES DE L'ACIDE VINYL PHOSPHONIQUE PAR VOIE RADICALE À PARTIR D'UN AGENT DE TRANSFERT HALOGÉNÉ

OLIGOMERS OF VINYL PHOSPHONIC ACID OBTAINED BY RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF HALOGENATED CHAIN TRANSFER AGENT

Russell TAYOUO, Ghislain DAVID,* Bruno AMÉDURI et Bernard BOUTEVIN

Laboratoire d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (ENSCM)- Institut Charles Gerhardt - UMR(CNRS) 5253, 8 rue de l'école normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France.

Reçu le 25 mars, 2009

Deux composés halogénés ont été synthétisés (ICFCICF₂Cl et BrCF₂CFCl-Br) avec de bons rendements et ont été utilisés comme agents de transfert pour la télomérisation de l'acide vinyl phosphonique (VPA). BrCF₂CFCl-Br s'est révélé être un très bon agent de transfert du VPA avec une valeur de constante de transfert C_T de 1. Cette valeur indique que chaque chaîne de PVPA est fonctionnalisée par un groupement BrCF₂CFCl qui permettra une déhalogénéation du PVPA pour conduire à un macromonomère. Des télomères de masses molaires M_n comprises entre 1800 et 6700 g/mol ont ainsi été synthétisés.

Two halogenated compounds, ICFCICF₂Cl et BrCF₂CFCl-Br, were synthesized and characterized and were further used as chain transfer agents (CTAs) for the radical polymerization of vinyl phosphonic acid (VPA). Only BrCF₂CFCl-Br was efficient CTA towards VPA as the chain transfer constant C_T value of 1 was evaluated. This value clearly demonstrates that the chain-end of each VPA polymeric chain is BrCF₂CFCl group, which will allow to perform a dehalogenation from this group, leading to a new VPA macromonomer. Hence, VPA telomers were synthesized with M_n values ranging from 1800 to 6700 g/mol.

INTRODUCTION

La fabrication de membranes échangeuses de protons pour pile à combustible (PEMFC) s'effectue généralement à partir de (co)polymères porteurs de groupements acides sulfoniques¹⁻³ tels que le Nafion®, le Flemion®, le Hyflon®, Dow®, ou BAMG3G®. En effet, grâce à leurs remarquables propriétés de stabilité thermique, chimique et oxydative et à l'acidité augmentée des fonctions acide sulfonique qui leur permettent d'assurer un transfert protonique efficace, ils satisfont à un cahier des charges particulièrement exigeant. Néanmoins, leur conductivité protonique est très dépendante du nombre d'hydratation⁴ ($\lambda > 20$; avec λ , le nombre de molécule d'eau par groupement acide).¹ Or, au-delà de 100°C, on observe un assèchement de la membrane et des chutes de performances électrochimiques de la

pile. Les groupements phosphonique, de part la liaison (P=O), présentent un caractère très polaire. Par rapport à leurs homologues sulfonés, les polymères phosphonés présentent généralement des stabilités thermiques élevées (T > 220°C),⁵⁻⁸ ceci à cause de la liaison C-P (~62 kcal) qui est généralement plus stable que la liaison C-S (~57 kcal).^{5,9} Ils possèdent un caractère très amphotère, et deux groupements ionisables avec des acidités relatives dont les valeurs de pKa sont généralement comprises entre 7–8 et 2–3. L'objectif de ce travail est de fonctionnaliser des membranes polymères par des groupements acide phosphonique. Pour cela, nous présentons la synthèse d'agents de transfert halogénés, suivie de la synthèse d'oligomères de l'acide vinyl phosphonique (VPA) qui, après modification chimique, pourront être greffés sur une matrice fluorée.

* Auteur pour la correspondance : ghislain.david@enscm.fr

RÉSULTATS ET DISCUSSION

David *et al.*^{10,11} ont récemment montré que des agents de transfert halogénés de type CCl_3Br ou $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ permettaient, par réaction de télomérisation, d'obtenir des oligomères du VPA. Cependant, les bouts de chaîne, issus de ces agents de transfert, sont difficiles à fonctionnaliser. Ainsi, nous avons synthétisé deux agents de transfert halogénés, $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$ et $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$, qui, après télomérisation du VPA, pourront subir une déshalogénéation afin d'obtenir une double liaison réactive en bout de chaîne du polyacide vinyl phosphonique (PVPA). Nous présenterons ici uniquement la synthèse des ces agents de transfert, suivie de la télomérisation du VPA.

Synthèse d'agents de transferts halogénés.

La synthèse de $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$ a déjà été décrite dans la littérature¹² et deux isomères ont été obtenus (figure 1). Les proportions des isomères sont déterminées à partir de la spectroscopie RMN ^{19}F . Ainsi, nous avons pour ce mélange d'isomères 90% de $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$ et 10% de $\text{ICF}_2\text{CFCl}_2$.

L'addition de brome sur le CTFE a été aussi réalisée et optimisée par Ameduri *et al.*¹³ de façon à conduire au composé $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$ (figure 2). À cause de l'effet corrosif du brome, cette réaction a été effectuée par bullage à pression atmosphérique et à faible débit de CTFE directement dans la solution de brome. Le produit obtenu ($\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$) est un liquide incolore (justifiant l'absence de brome dans le milieu) parfaitement caractérisé par spectroscopie RMN ^{19}F .

Réaction de transfert sur l'acide vinyl phosphonique (VPA) par les agents télogènes ($\text{Br-CF}_2\text{-CFCl-Br}$ et $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$).

David *et al.*^{10,11} ont réalisé la télomérisation du VPA à partir de composés halogénés et déterminé

les constantes de transfert par la loi de O'Brien¹⁴ (équation 1) qui consiste à suivre les taux de conversion en VPA et en agent de transfert (CTA).

Nous avons donc réalisé les réactions de télomérisation du VPA en présence de $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$ et $\text{Br-CF}_2\text{-CFCl-Br}$ (figure 3) à 80°C dans le DMF. Les conversions en VPA et en agent de transfert ont été suivies par la spectroscopie RMN ^{31}P et ^{19}F (figures 4 et 5). On constate clairement que $\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$ est beaucoup trop réactif vis-à-vis du VPA. En effet, au bout de deux heures, tout l'agent de transfert est consommé alors que seulement 15% de VPA a réagi. Etant donné que le rapport molaire $[\text{VPA}]_0 / [\text{ICFCICF}_2\text{Cl}]_0$ est d'environ 15, cela signifie que seul le monoadduit du VPA a été obtenu. Cela se confirme par le calcul de la valeur de C_T via l'équation de O'Brien d'environ 25. En revanche, le profil de conversion entre le VPA et $\text{Br-CF}_2\text{-CFCl-Br}$ s'apparente plus à une réaction de télomérisation. En effet, le VPA et l'agent de transfert sont consommés à la même vitesse ce qui implique une valeur de C_T très proche de 1. $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$ a une C_T quasi-idéale en télomérisation, c'est-à-dire que chaque chaîne polymère est initiée par un radical issu de l'agent de transfert. Ainsi, la concentration initiale en agent télogène fixe directement la longueur de chaîne. Ici, nous obtenons un degré de polymérisation DP_n de 15. Ainsi, les oligomères du VPA pourront subir une déshalogénéation de façon à conduire à un macromonomère possédant une double liaison de type $\text{CF}_2=\text{CF-(PVPA)}$ qui pourra être réactive en copolymérisation radicalaire en présence d'oléfines fluorées. Cet agent de transfert nous a ainsi permis de synthétiser de nouveaux télomères fonctionnalisés avec des masses molaires M_n situées dans l'intervalle $1800 < M_n < 6700$ g/mol. Ces masses molaires sont déterminées par RMN ^1H dans l'eau deutérée (D_2O).

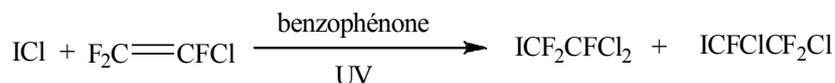


Fig.1 – Synthèse du 1, 2-dichloro-2-iodo-1, 1, 2-trifluoroethane ($\text{ICFCICF}_2\text{Cl}$).

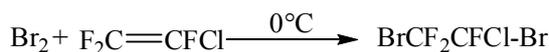


Fig. 2 – Synthèse de 1, 2-dibromo-2-chloro-1, 1, 2-trifluoroethane ($\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$).

$$\ln\left(\frac{[\text{CTA}]_0}{[\text{CTA}]_t}\right) = C_T \times \ln\left(\frac{[\text{VPA}]_0}{[\text{VPA}]_t}\right) \quad (1)$$

CTA= $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$ (1,2-dibromo-2-chloro-1,1,2-trifluoroethane) ou $\text{ICF}_2\text{CFCl-I}$ (1,2-dibromo-2-iodo-1,1,2-trifluoroethane).

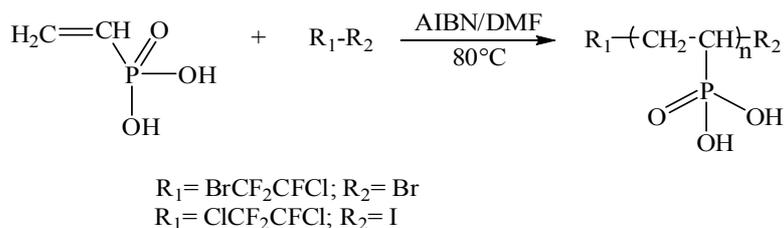
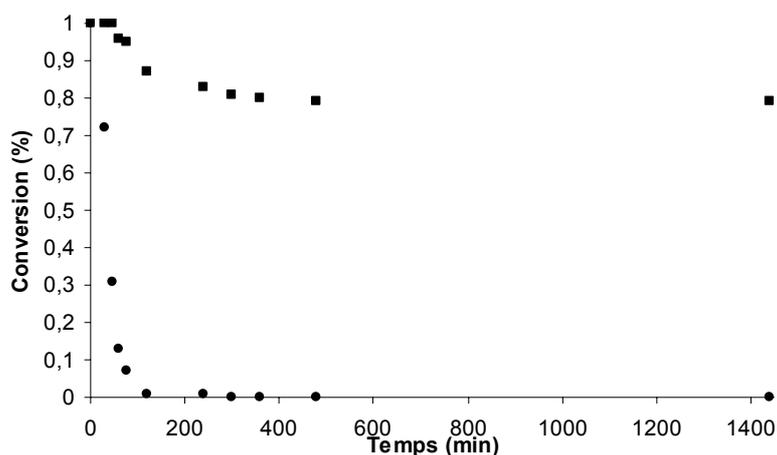
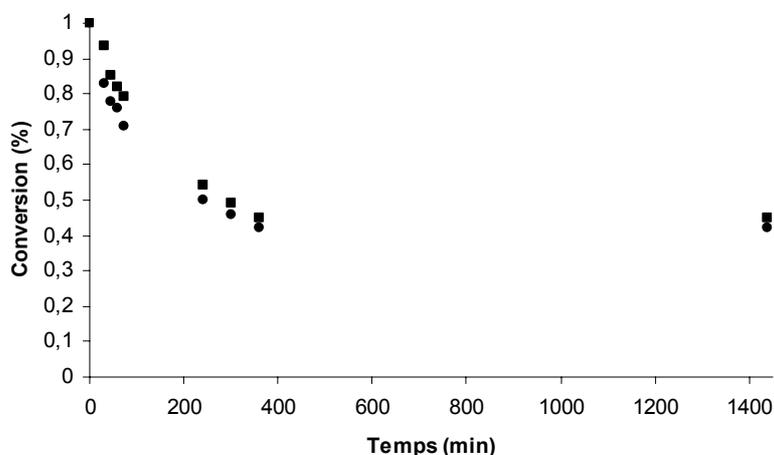


Fig. 3 – Réaction de télomérisation du VPA en présence d'agent de transfert.

Fig. 4 – Cinétique de consommation du VPA (■) et ClCF₂CFCl-I (●) par polymérisation radicalaire du VPA avec ClCF₂CFCl-I à 80°C dans le DMF avec [VPA]₀ : [ClCF₂CFCl-I]₀ : [AIBN]₀ = 100 : 6,60 : 1,05.Fig. 5 – Cinétique de consommation du VPA (■) et BrCF₂CFCl-Br (●) par polymérisation radicalaire du VPA avec BrCF₂CFCl-Br à 80°C dans le DMF avec [VPA]₀ : [BrCF₂CFCl-Br]₀ : [AIBN]₀ = 100 : 6,60 : 1,05.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs

Tous les réactifs ont été obtenus chez Aldrich. Seuls le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et l'acide vinyl phosphonique (pureté 90%) ont été offerts par Solvay S.A., Tavaux (France) et Rhodia respectivement et utilisés sans purification préalable. Les 10% d'impuretés du VPA sont constitués de l'acide-2-hydroxyethylphosphonique et de l'acide-2-chloroethylphosphonique. Ces derniers n'interviennent pas dans la réaction de télomérisation.

Synthèse d'agents de transferts halogénés et des oligomères du VPA.

Synthèse de Cl-CF₂-CFCl-I

Ce composé est synthétisé à l'aide du protocole décrit dans littérature.¹² Nous obtenons un mélange de produit de IC₂F₃Cl₂ dont les proportions sont de 90% du composé Cl-CF₂-CFCl-I et 10% du composé Cl₂CF-CF₂-I. Le rendement de la réaction est de 46% (Point ébullition = 99-100°C à 760 mmHg ou 45°C/100mmHg). Le produit a été caractérisé par RMN ¹⁹F.

^{19}F NMR (CDCl_3 , ppm) δ : -54,70 (d, $J=14$ Hz, $\text{CF}_2\text{-I}$) ; -63,0 (système AB, $J_{\text{gem}} = 14$ Hz, $J_{\text{gem}} = 15,8$ Hz, $J_{\text{vic}} = 164$ Hz, CF_2Cl) ; -67,5 (t, CFCl_2) ; -71,82 (t, $J=14$ Hz, CFCl-I).

Synthèse de $\text{Br-CF}_2\text{-CFCl-Br}$

Ce composé est synthétisé à l'aide du protocole décrit dans la littérature.^{13,15-18} Nous obtenons le composé $\text{Br-CF}_2\text{-CFCl-Br}$. Le rendement de la réaction est de 95% (point d'ébullition = 62-65 °C à 20mmHg) (lit, 99-100°C¹³).

^{19}F NMR (CDCl_3 , ppm) δ : -59,65 (AB du système ABX, $^3J_{\text{FF}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 13.8$ Hz, $\text{CF}_2\text{-Br}$) ; -69,05 (X du système ABX, $^2J_{\text{FF}} = 166.93$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 13.9$ Hz, CFCl-Br).

Synthèse des oligomères de l'acide vinyl phosphonique (VPA).

Dans un monocol de 100 mL, nous avons introduit 5g de VPA (46 mmol), 0,0821g d'AIBN (0,5 mmol). Le mélange est solubilisé avec le DMF, mis sous agitation et sous flux d'argon pendant 20 minutes. Ensuite, nous avons ajouté 0,89g de $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$ (3,2 mmol). La manipulation est laissée à 80°C pendant 12h. Le polymère est précipité dans l'acétone. La poudre blanche obtenue a été mise dans l'étuve à 120°C pendant 24h.

Les synthèses pour les oligomères de DP=30,60 ont été réalisées de la même façon.

CONCLUSION

La synthèse d'un composé de type $\text{BrCF}_2\text{CFCl-Br}$ a été effectuée. Ce dernier s'est révélé être un très bon agent de transfert pour la télomérisation du VPA. Ainsi, nous avons pu obtenir des oligomères du VPA avec des masses molaires allant de 1800 à 6700 g/mol. Ces oligomères sont fonctionnalisés grâce à cet agent de transfert, ce qui va nous permettre par la suite de déshalogéner les bouts de chaîne du VPA et ainsi conduire à un macromonomère possédant une double liaison fluorée. Ce macromonomère pourra par la suite être greffé par la technique du «grafting through» sur un polymère fluoré.

REFERENCES

1. M. Doyle et G. Rajendran, "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications", **1960**, *3*, 351-395.
2. R. Souzy, B. Ameduri et B. Boutevin, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 75-106.
3. B. Ameduri et B. Boutevin, *Elsevier*, **2004**, *1*, 1-512.
4. K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S. Paddison, et J. Maier, *J. Power Sources*, **2008**, *178*, 499-509.
5. L. D. Freedman et G. O. Doak, *Chem. Rev.*, **1957**, *57*, 479-523.
6. B. Lafitte et P. Jannasch, *Adv. Fuel Cells*, **2007**, *1*, 119-185.
7. M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer et J. Maier, *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)*, **2005**, *5*, 355-365.
8. D. D. Jiang, Q. Yao, M. A. McKinney et C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, *63*, 423-434.
9. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 4123-4126.
10. G. David, B. Boutevin, S. Seabrook, M. Destarac, G. Woodward et G. Otter, *Macro. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, 635-642.
11. G. David, C. Boyer, R. Tayouo, S. Seabrook, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Woodward et M. Destarac, *Macro. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, 75-83.
12. B. Ameduri, B. Boutevin, G. K. Kostov et P. Petrova, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, *74*, 261-267.
13. B. Ameduri, B. Boutevin et G. Kostov, *Macro. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 1763-1771.
14. J. L. O'Brien et F. Gornick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 4757-4763.
15. B. Ameduri, B. Boutevin, G. K. Kostov et P. Petrova, *J. Fluorine Chem.*, **1999**, *93*, 117-127.
16. J. Guiot, M. A. Neouze, L. Sauguet, B. Ameduri et B. Boutevin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 917-935.
17. O. Paleta, F. Liska et A. Posta, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1970**, *35*, 1302-1306.
18. G. Caporiccio, G. A. Gornowicz et B. Boutevin, in *U.S.*; (Dow Corning Corp., USA). Us, 1993; pp 8 pp. Cont.-in-part of U.S. 5,110,973.