

Polymères fluorés : synthèses, propriétés et applications

Bruno Ameduri*, Bernard Boutevin*

Summary : *Fluorinated polymers : syntheses, properties and application*

Fluorinated polymers, high value added materials, exhibit outstanding properties enabling them to be involved in numerous fields of high technology. They can be synthesized either via direct fluorination of hydrogenated polymers or by polymerization (especially from radical initiation) of fluorinated monomers. A brief historical presentation is proposed on the evolution of fluorinated polymers and also shows that the nowadays tendencies are directed towards the preparation of copolymers from fluoromonomers or from fluoroalkenes /non-fluorinated olefins (these latter bringing complementar properties) or towards polycondensates. The properties of these compounds depend on the position of the fluorinated chains : located on the backbone, they bring chemical inertness, resistance to oxidation and to heat ; while when appearing as side-groups, they allow an improvement of surface properties. Several examples of syntheses, properties and applications of fluorinated oligomers, telomers, polymers and copolymers are supplied in this review.

Mots clés : *Fluor, oligomères, télomères, polymères, copolymères, synthèse, propriétés, applications.*

Key-words : *Fluorine, oligomers, telomers, polymers, copolymers, synthesis, properties, applications.*

Contrairement à la chimie organique ou minérale du fluor (remontant à 1670), la chimie des polymères fluorés est relativement récente : les premières découvertes furent réalisées en 1934 pour le poly(chlorotrifluoroéthylène), puis en 1938 par Plunkett (chez Du Pont de Nemours) qui synthétisa anodinement le poly(tétrafluoroéthylène) appelé Teflon® [1-5]. Par la suite, les divers homopolymères ont été obtenus, puis une autre génération de copolymères à base de motifs constitutifs (per)fluorés a été préparée (tableau I). Plus récemment, des polymères fonctionnels apportant de nouvelles propriétés ont trouvé leur place dans un marché en pleine expansion [6].

Les polymères fluorés présentent une combinaison unique de propriétés remarquables (liées à la faible polarisabilité et à la très forte électronégativité de l'atome de fluor) telles qu'une thermostabilité élevée, une très bonne inertie chimique (aux acides, bases, solvants, huiles et carburants), de faibles constantes diélectriques, de faibles indices de réfraction, facteurs de dissipation et inflammabilité, d'excellentes résistances au vieillissement, aux intempéries et à l'oxydation, et, des propriétés de surface très intéressantes.

Ainsi, ces polymères de spécialité ont trouvé de nombreuses applications : bâtiment (revêtements résistant aux UV et peintures antigraffiti), espace et aéronautique (élastomères pour joints d'étanchéité utilisés à hautes et à basses

Tableau I - Historique des polymères fluorés.

1 ^{re} Génération : homopolymères fluorés	
1934-1938	PCTFE (C ₂ F ₃ Cl), PTFE (C ₂ F ₄)
1950	PVDF (C ₂ H ₂ F ₂), PVF (C ₂ FH ₃), PTrFE (C ₂ F ₃ H)
2 ^e Génération : copolymères fluorés	
1950-1960	VDF-CTFE (C ₂ H ₂ F ₂ - C ₂ F ₃ Cl) VDF-HFP (C ₂ H ₂ F ₂ - C ₃ F ₆) FEP (C ₂ F ₄ - C ₃ F ₆) PFA (C ₂ F ₄ - CF ₂ =CF-OC ₃ F ₇)
1980	ETFE (C ₂ H ₄ - C ₂ F ₄) E-CTFE (C ₂ H ₄ - C ₂ F ₃ Cl) Elastomères (voir tableau III) Copolymères d'acrylates fluorés
1989	Copolymères amorphes transparents : Cytop® et Teflon® AF (voir tableau V)
3 ^e Génération : polymères fonctionnels fluorés	
1980	Membranes échangeuses d'ions Peintures réticulables à température ambiante
1995	Résines et élastomères réticulables

températures pour les réservoirs d'hydrogène liquide dans les navettes spatiales, ou résines hautes performances), ingénierie (membranes), optique (cœurs et gaines de fibres optiques), traitement du textile, de la pierre (monuments anciens), microélectronique [1-5]. Malgré leur prix élevé, ces polymères trouvent de nombreux développements dans les technologies modernes.

Un bref historique de l'évolution des polymères fluorés permettant de comprendre le développement extraordinaire,

* Laboratoire de chimie macromoléculaire, UMR (CNRS) 5076, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.43.68. Fax : 04.67.14.72.20. E-mail : ameduri@cit.enscm.fr

sur le plan de la synthèse, réalisé ces 65 dernières années est présenté dans le *tableau I*. Ce développement est lié à la synthèse de nouveaux monomères fluorés fonctionnels, et à la maîtrise de leurs polymérisations ou copolymérisations.

Le champ d'applications (*tableau II*) s'élargit de plus en plus, bien que les besoins de ces polymères très spécifiques soient souvent faibles ou très faibles. Ce *tableau* présente aussi les grandes familles de polymères fluorés qui montrent le vaste potentiel applicatif de ces composés.

Cette revue donne un survol des oligomères, télomères, polymères et copolymères fluorés dont quelques synthèses, propriétés et applications sont présentées ci-après.

Tableau II - Les grandes familles de composés fluorés et leurs applications.

<p>1 Oligomères et télomères</p> <ul style="list-style-type: none"> - Silicones fluorées (Dow Corning) : joints d'étanchéité pour l'aéronautique - Polyéthers perfluorés, Krytox® (Du Pont), Fomblin® (Ausimont), Demnum® (Daikin) : fluides pour l'électronique - Télomères chlorofluorés, Huiles KEL-F® (3M) : huiles thermostables - Cotélomères diblocs : tensioactifs, A3F
<p>2 Élastomères</p> <ul style="list-style-type: none"> - Copolymères de monomères fluorés : joints toriques thermostables et inertes chimiquement pour l'aérospatiale et l'automobile - Silicones fluorées : joints d'étanchéité résistants aux huiles - Polyphosphazènes : joints inertes chimiquement et aux hydrocarbures - Polyéthers fluorés fonctionnels : couches minces en microélectronique, joints cryogéniques - Autres : gommages nitroso, polyfluorure de thiocarbonyle, polytriazine : thermostables
<p>3 Polymères</p> <ul style="list-style-type: none"> - Homopolymères de monomères fluorés : revêtements protecteurs (de métaux, de réacteurs) - Copolymères de monomères fluorés : membranes, isolants de câbles énergie à basse constante diélectrique - Copolymères de monomères fluorés et non fluorés : revêtements haute résistance, peintures anti-graffiti, anti-fouling - Polyacrylates α-substitués ou non : protection du textile, du cuir, de la pierre, fibres optiques - Polycondensats : revêtements, thermostables - Résines aromatiques, époxydes : polymères thermostables

Les oligomères et télomères fluorés

Les fluides fluorocarbonés et leur utilisation dans l'industrie électronique

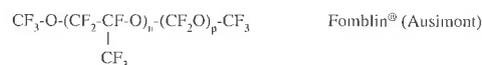
Trois grands types de fluides sont généralement produits [7] : il s'agit des Flutec®, Fluoroinert® et Galden®.

Les deux premières séries sont des molécules organiques obtenues par fluoration. Par contre, la troisième série est

constituée d'oligomères non fonctionnels de l'oxyde de perfluoropropène :

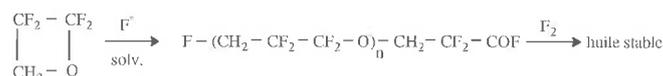


Une voie de préparation alternative consiste en la photooxydation du perfluoropropène (à 25 °C et 7 bar) qui conduit à un polyépoxyde $(\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_n-(\text{C}_3\text{F}_6-\text{OO})_p$ qui est ensuite chauffé à plus de 250 °C en présence de fluor, pour détruire les liaisons peroxydes, avec formation de polyéthers fluorés suivants [8] :



Ces fluides présentent des points d'ébullition assez élevés (de 200 à 270 °C), ce qui leur ouvre de nombreuses applications.

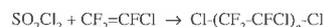
La dernière série de polyéther « Demnum Fluid® » produite par la société Daikin est obtenue selon le schéma réactionnel suivant :



Les huiles thermostables

Les télomères chlorofluorés

L'inflammation des fluides hydrauliques des avions ont poussé les recherches vers des oligomères perchlorofluorés. Les premiers travaux de la société Kellogg [9] puis de 3M ont consisté à télomériser [10] le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) avec divers télogènes conduisant à des télomères appelés huiles Kel F® :



Par ailleurs, la Société Produits Chimiques Ugine Khulman a préparé des homologues par dépolymérisation du PCTFE suivie de modifications des extrémités de chaîne.

Plus récemment, à partir des travaux de notre équipe, la société Hooker [11] a utilisé les télomères du chlorotrifluoroéthylène avec CCl_4 dont les extrémités de chaînes sont fluorées :



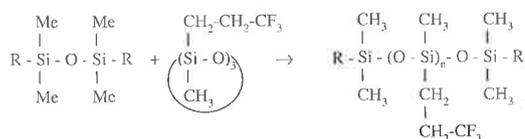
Ces travaux se poursuivent actuellement par l'utilisation de nouveaux agents télogènes $\text{R}_F-\text{CF}_2-\text{OX}$ ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl) qui conduisent à des produits d'addition originaux [12].



Une mise au point particulièrement intéressante sur les relations structures (position et nombre d'atomes de chlore dans la chaîne)-propriétés (tenue thermique en présence de métaux) a été réalisée par Snyder et coll. [13].

Les silicones fluorées

La société Dow Corning produit des huiles de silicones fluorées par polymérisation de tricyclosiloxanes fluorés en présence d'un agent de terminaison de chaîne comme suit :



avec R = CH₃ ou CH₂-CH₂-CF₃

Polyéthers fluorés

Les huiles Galden® ou des homologues de Fomblin® sont également utilisées, mais la synthèse, réalisée aussi par photooxydation (voir ci-dessus), nécessite l'emploi du tétrafluoroéthylène (TFE) conduisant à la structure suivante : CF₃-O-(CF₂-CF₂O)_n-(CF₂O)_p-CF₃ [8].

Tensioactifs

A côté des tensioactifs (TA) moléculaires fluorés classiques, de formule C_nF_{2n+1}-Q-G (où Q et G désignent respectivement un bras espaceur et un groupement hydrophile), on trouve toute une série de composés diblocs dont un bloc C_nF_{2n+1} est obtenu par oligomérisation du TFE tandis que l'autre bloc est hydrophile. Deux cas sont intéressants :

- Les TA non ioniques : le bloc hydrophile est à base de polyéthylène glycol [14], d'acrylamide [15] ou de N-vinylpyrrolidone ;

- Les TA ioniques : à base d'acide acrylique ou d'acrylates quaternisés.

Les performances de ces produits (tensions superficielles) sont exceptionnellement bonnes, ce qui leur ouvre les applications spécifiques telles que les mousses extinctrices de feux d'hydrocarbures.

Les élastomères fluorés

Il existe de nombreuses familles résumées ci-après.

Les copolymères de monomères éthyléniques fluorés

Les homopolymères fluorés sont préparés par polymérisation radicalaire d'oléfines fluorées et présentent une structure cristalline. L'obtention d'élastomères passe donc par l'utilisation de mélange de monomères pour introduire le désordre dans les chaînes. Le *tableau III* donne la liste, les noms commerciaux et les fournisseurs des principaux élastomères fluorés [16-18].

Les deux monomères de base sont le fluorure de vinylidène (VDF) et le TFE pour lesquels leur sont associés d'autres monomères. Exceptés les produits Aflas® et CMX® (commercialisés respectivement par les sociétés Asahi et Allied) qui présentent des structures alternées (respectivement TFE/P et VDF/hexafluoroisobutylène), tous les copolymères sont statistiques (ou à arrangement aléatoire). Les recherches ont démarré tôt et sont intenses, même actuellement. Cet exceptionnel développement est lié au vaste domaine d'utilisation de ces élastomères (stabilité variant d'environ -30 à +300 °C) [17].

Les propriétés principales recherchées sont la stabilité thermique, la résistance chimique et, bien sûr, les bonnes propriétés mécaniques (traction et compression).

Tableau III - Principaux élastomères fluorés commerciaux.

	HFP	PMVE	CTFE	P	HPFP
VDF	Daiei® 801 (Daikin) Fluorel® (3M/Dyneon) Tecnoflon® (Ausimont) SKF®-26 (Russia) Viton® A (DuPont)	-	Kel F® (3M/Dyneon) SKF®-32 (Russia) Vultalel® (Elf Atochem)	-	Tecnoflon® SL (Ausimont)
TFE	-	Kalrez® (DuPont)	-	Aflas® (Asahi Glass)	-
VDF + TFE	Daiei® 901 (Daikin) Fluorel® (3M/Dyneon) Tecnoflon® (Ausimont) Viton® B (DuPont) + ethylene : Tecnoflon® (Ausimont) + X : Viton® GH(DuPont)	Viton® GLT (DuPont)	-	-	Tecnoflon® T (Ausimont)

CTFE Chlorotrifluoroéthylène

HFP Hexafluoropropène

HPFP 1-hydro-pentafluoropropène

P propène

PMVE perfluorométhyl vinyl éther

TFE tétrafluoroéthylène

VDF fluorure de vinylidène (ou 1,1-difluoroéthylène)

X monomère réticulable (CSM)

F₂C = CFCl

F₂C = CF₂

FHC = CF - CF₃

H₃C = CHCH₃

F₂C = CFOCF₃

F₂C = CF₂

F₂C = CH₂

F₂C = CF-R-G

Ainsi, à 150 °C les propriétés d'allongement sont conservées là où tout autre élastomère perd rapidement ses performances. Des tests à 205 °C et même 265 °C permettent de sélectionner ces différents produits. De la même façon, la résistance à la contrainte est améliorée par rapport aux élastomères classiques (50 % de la valeur initiale pendant un an à 201 °C). Cette caractéristique est étudiée en particulier pour l'étanchéité en milieux agressifs (joints toriques, par exemple).

Concernant la résistance chimique, on recherche souvent des élastomères résistant au gonflement. L'introduction d'atomes de fluor conduit à des produits très résistants aux solvants non polaires, bien sûr mais, dans une moindre mesure, également aux polaires. Si vis-à-vis des acides, le comportement est tout à fait acceptable, seuls les copolymères TFE/F₂C = CFOR_F sont très stables en milieu basique.

Enfin, les élastomères fluorocarbonés présentent une extrême résistance aux tests de compression (« compression set » dans l'industrie de joints toriques, en particulier pour l'automobile [19]). Les références [17] et [18] donnent de nombreux détails sur les applications, la mise en œuvre et, bien sûr, la formulation de ces composés. Sur le plan chimique, des études portant sur la réticulation ont conduit aux travaux les plus importants [17].

En général, la réticulation est réalisée par les peroxydes ou par le carbonate d'hexaméthylène diamine. Dans ce dernier cas, l'attaque nucléophile de l'amine est mise à profit

sur les motifs constitutifs VDF qui créent des insaturations et la réaction de Michael sur l'insaturation permet la réticulation [17].

D'autres systèmes de réticulation sont basés sur l'utilisation de triallylisocyanurate en présence de peroxydes et sur l'action d'un rayonnement (bombardement électronique par exemple [20, 21]).

L'avènement d'élastomères sans atome d'hydrogène et le besoin d'augmenter la résistance chimique (les amines résiduelles et ponts amines sont des points faibles) et la stabilité au vieillissement ont demandé un nouvel effort de synthèse pour obtenir des monomères porteurs de sites de réticulation [CSM (cure site monomer)]. Par exemple, l'introduction de monomères tel que $CF_2 = CF-O-(CF_2)_4-CN$ conduit à des cycles triazines par l'intermédiaire de catalyseur tétraphénylétain tandis que les copolymères contenant du bromotrifluoroéthylène réticulent par les peroxydes [22].

Le point crucial à améliorer dans ces copolymères est leur comportement à basse température comme le montre le tableau IV [17].

Tableau IV - Température de service, proportion massique de fluor et d'hydrogène dans les élastomères.

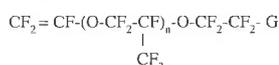
Type ¹	Température de service (°C) ²	F (%)	H (%)
<i>Elastomères fluorocarbonés</i>			
VDF/HFP	de -18 à 210	66	1,9
VDF/HFP/TFE	de -12 à 230	66,5-69,5	1,1 - 1,9
VDF/PMVE/TFE	de -27 à 230	64 - 66,5	1,1 - 1,7
TFE/propène	de 0 à 200	54	4,3
TFE/PMVE	de 0 à 280	73	0
TFE/PMVE/Ethylène	de -15 à 230	66	1,1
<i>Fluorosilicone</i>	- 65 à 175	37	4,5
<i>Fluorophosphazènes</i>	- 65 à 175	55	1,4

¹ VDF = fluorure de vinylidène, HFP = hexafluoropropylène, TFE = tétrafluoroéthylène, PMVE = perfluorométhyl vinyl éther.

² Domaine de température en service continu.

Le développement des éthers trifluorovinylés a permis, du fait de la mobilité de la liaison C-O-C, d'abaisser la valeur de la T_g , mais celle-ci n'est pas assez basse par comparaison avec celles des silicones fluorés et surtout avec celles des silicones hydrogénés [$T_g = -123$ °C pour le PDMS (polydiméthylsiloxane)].

Chez les sociétés Asahi Glass [23, 24] ou Du Pont [17, 18], les efforts se concentrent sur l'introduction de monomères à longue chaîne latérale perfluoroéther fonctionnalisés (G désignant un groupement carboxylique, phosphonique ou fluorure de sulfonyle) :



La synthèse se rapproche de celle des éthers vinyliques utilisés dans la réticulation des élastomères.

Ainsi, dans le cas de terpolymères TFE/ $CF_2 = CF-O-CF_3$ et des monomères ci-dessus, la diminution de la T_g est fortement liée au pourcentage d'éther vinylique [16-18].

Enfin, il faut signaler les travaux de la société Daikin sur la synthèse de copolymères à blocs sous le nom de Daiel®

dont la structure générale probable est poly(VDF/HFP)-b-VDF, obtenus par polymérisation radicalaire pseudo vivante en présence de composés iodés [25]. Leurs masses molaires moyennes en nombre n'excèdent pas 30 000, mais leurs polymolécularités restent étroites (1,2 à 1,4). Il s'agit d'un des seuls polymères industriels synthétisés par cette voie.

Copolymères de monomères fluorés et de monomères non fluorés

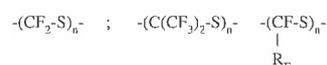
La seconde grande catégorie d'élastomères qui a également suscité de nombreux travaux est réalisée par copolymérisation d'un monomère fluoré avec un ou plusieurs monomères non fluorés [26].

Le plus bel exemple, qui a conduit à une réalisation industrielle, est bien sûr l'Aflas® produit par Asahi Glass. Il s'agit du copolymère propène-TFE dont la structure est pratiquement alternée (les rapports de réactivité sont : $r_{C_3H_6} = 0,10$ et $r_{C_2F_4} = 0,01$ [27]) et dont la valeur de la T_g est de - 2 °C. Ce copolymère est réticulable par de nombreuses méthodes et ses propriétés mécaniques sont excellentes ; cependant, sa tenue thermique est légèrement inférieure à celles des copolymères de monomères fluorés, ce qui est très logique.

Copolymères contenant des hétéroatomes dans la chaîne

Polyfluorure de thiocarbonyle [28]

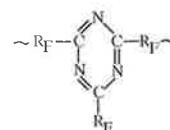
La liaison C = S est polymérisable par voie anionique à basse température pour conduire à des polymères à très basses T_g . Des exemples de structures sont donnés ci-dessous :



Ces polymères présentent une bonne inertie chimique.

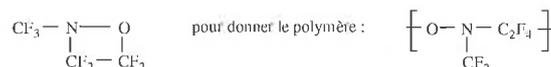
Polytriazines [29]

La polymérisation des nitriles à chaîne fluorée conduit à des polymères thermostables de structure :



Gommes nitroso

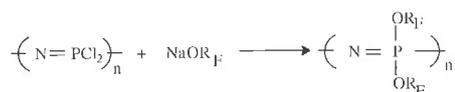
La réaction spontanée de copolymérisation alternée du CF_3NO avec le TFE conduit à l'oxazétidine intermédiaire :



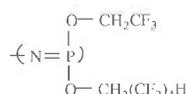
La T_g est basse (- 50 °C) et de nombreuses recherches ont été réalisées dans ce domaine (plus de 60 polymères ont été recensés [30]).

Les phosphazènes fluorés

Comme pour les phosphazènes classiques, les homologues fluorés sont obtenus par modification chimique du poly(dichlorophosphazène) avec des alcools fluorés :



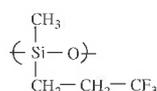
L'un des plus courants, commercialisé par Firestone, est composé de motifs constitutifs suivants :



La masse molaire est élevée ($\overline{\text{Mn}} > 10^6$), sa T_g est de -68°C [31] et ses propriétés sont bonnes jusqu'à 175°C . De plus, ses propriétés de résistance chimique sont excellentes. Cependant, la synthèse du polymère est malaisée (corrosion) et le précurseur trimère difficile à purifier.

Silicones fluorées

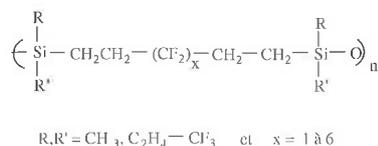
Le polysiloxane fluoré le plus courant, et commercialisé notamment par la société Dow Corning, est préparé à partir du cyclosiloxane D_3 :



La T_g de ce polymère est de -68°C et il est possible de le réticuler par les divers procédés classiques de la chimie des silicones telles que les peroxydes ou les systèmes SiH/Si-vinyl.

Les fluorosilicones sont employées pour leur résistance au gonflement en milieu non polaire (Skydrol Fluid®) même à 100°C , mais ils sont surtout utilisés en remplacement des copolymères de monomères fluorés lorsqu'une tenue à basse température est exigée.

Cependant, la dépolymérisation thermique limite leur tenue à haute température, ce qui a conduit à des recherches sur les silicones « hybrides » [32] de structure :



Plus récemment, notre laboratoire s'est intéressé à la synthèse de silicones fluorées « hybrides » à partir de télomères hautement fluorés contenant des motifs VDF, TFE et HFP. Les valeurs des T_g sont acceptables (variant de -50 à -20°C) tandis que leur thermostabilité est nettement supérieure (d'environ 200°C) à celle des silicones fluorées commerciales [33].

Les polymères fluorés

À côté des polymérisations classiques de monomères fluorés (oléfines, essentiellement par amorçage radicalaire ou téléchéliques par les méthodes de polycondensation) pour l'obtention de polymères (décrits ci-après), une méthode originale mais encore difficile à extrapoler à l'échelle industrielle, concerne la fluoration directe des polymères. De nombreux travaux ont été réalisés par l'équipe texane de Lagow [34] qui utilise le fluor F_2 pour l'obtention de nombreux polyéthers.

On peut schématiquement classer les polymères fluorés en trois grands groupes :

- les polymères (homopolymère ou copolymères) obtenus à partir de monomères porteurs d'atomes de fluor sur la double liaison ;
- les polymères obtenus à partir de monomères porteurs de groupements latéraux fluorés (les acrylates par exemple) ;
- les polycondensats.

Ces trois catégories de polymères diffèrent non seulement dans leur mode de synthèse mais aussi dans leurs propriétés.

Les polymères obtenus à partir de monomères porteurs d'atomes de fluor sur la double liaison

Les résines fluorées

Nous classons ici l'exemple des polymères thermoplastiques fluorés utilisés comme résines à mouler ou à injecter, pour protéger divers matériaux (par exemple la câblerie, le frottement des tubes métalliques, les joints à haute résistance) mais aussi le textile Goretex® (PTPE), etc.

Le tableau V donne plusieurs exemples avec quelques dates d'apparition des produits et les principaux manufacturiers.

Tableau V - Thermoplastiques fluorés.

I - Homopolymères			
$\left[\text{CF}_2\text{CF}_2 \right]_n$ PTFE depuis 1934	$\left[\text{CF}_2\text{CFCl} \right]_n$ PCTFE depuis 1934	$\left[\text{CH}_2\text{CF}_2 \right]_n$ PVDF 1950	$\left[\text{CH}_2\text{CHF} \right]_n$ PVF 1960
II - Copolymères entre fluoromonomères			
$\left[\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ CM-X® (Allied) 1975	$\left[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$ TEI® (Du Pont)	$\left[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c} \\ \text{OR}_f \end{array} \right]_n$ PFA (R _f = n C ₃ F ₇) Kaltrez® (R _f = CF ₃)	$\left[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array} \right]_n$ TeFlon® AF (Du Pont 1989)
$\left[\text{CF}_2\text{CF} \begin{array}{c} (\text{CF}_2)_y \\ \\ \text{O}-(\text{CF}_2)_x \end{array} \right]_n$ (CYTOP® Asahi Glass : 1989) $x=1, y=1, z=0$ $x=2, y=0, z=1$			
III - Copolymères de monomères fluorés et non fluorés			
$\left[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$ E-TFE TEFZEL® (Du Pont)	$\left[\text{CF}_2\text{CFCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ E-C ₂ TFE HALAR® (Ausimont)		

On notera l'application particulière des sociétés pour trouver, en copolymérisation, les comonomères spécifiques pour gommer les défauts des grands homopolymères. Par exemple, l'addition d'un éther perfluorovinyle au TFE pour rendre le copolymère thermoplastique sans perdre les propriétés thermiques. Il en est de même pour les « derniers nés », le Cytop® (Asahi Glass) [35] et le Teflon AF® (Du Pont) [36] qui, en plus, sont amorphes, ce qui leur donne de nouveaux marchés dans les matériaux pour l'optique. Mais leurs prix sont extrêmement élevés et cela explique l'intérêt de copolymères TFE-C₂H₄, plus conventionnels, qui conservent un niveau de propriété excellent et à des prix plus raisonnables.

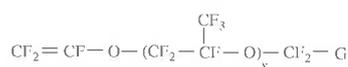
Le tableau VI, le plus intéressant sur le plan des comparaisons des propriétés, est extrait du cours de Tournut [37] et des articles de Brady [2], Feiring [3] ou Pozzoli et coll. [38] dans lesquels les propriétés mécaniques, chimiques, thermiques des principaux thermoplastiques fluorés sont données.

Membranes fluorées et piles à combustible [39, 40]

Le développement des recherches dans ce domaine est, plus que partout ailleurs, lié à l'exceptionnelle stabilité chimique et thermique des polymères fluorés. En effet, l'électrolyse « chlore-soude » nécessite une tenue à 90 °C dans la soude concentrée.

Les membranes les plus efficaces sont des copolymères du TFE avec des éthers perfluorovinyles fonctionnels : une couche comportant des groupes carboxyliques (la plus mince) et une couche porteuse de groupes sulfoniques. La synthèse de ces deux types de monomères a donné lieu à un nombre important de brevets dans le but, bien sûr, d'obtenir un bon rendement et d'éviter les réactions de cyclisation.

Les monomères principaux présentent la structure générale suivante :



avec $x < 2$ et G : SO₃H (Du Pont) [17], CO₂H (Asahi Glass) [23] ou P(O)(OCH₃)₂ [24] (Asahi Glass).

Les peintures fluorées

Outre les propriétés thermiques et chimiques des polymères fluorés, une autre caractéristique est utilisée dans le domaine des revêtements : la résistance au rayonnement UV. Les films de polyfluorure de vinyle (PVF) ou films Tedlar® (Du Pont), sont un exemple. Associés aux autres propriétés, cela leur confère une résistance aux intempéries et au vieillissement qui les distingue depuis longtemps malgré leur prix très élevé.

Ainsi, il existe des peintures au four de type PTFE, ou copolymères éthylène-C₂F₄ ou PVDF, utilisées depuis longtemps. Ces peintures sont difficiles d'emploi du fait de leur faible solubilité dans les solvants organiques et de leurs points de fusion très élevés. Enfin, leur réticulation est malaisée comme citée précédemment.

Une première avancée réalisée en ce qui concerne la réticulation est l'introduction de monomère porteur d'une fonction époxyde (tel que le vinylglycidyl éther) dans les copolymères C₂F₄-C₃H₆. Plus récemment, nous avons préparé une nouvelle génération de terpolymère [41] à base de TFE et de propène en y introduisant des comonomères trifluorovinyles hydroxylés de structure F₂C=CF(CH₂)_n-OH (n = 1 ou 3) améliorant ainsi la réticulation de cet élastomère.

Depuis les années 80, la compagnie Asahi Glass propose de nouveaux copolymères alternés de structure [42] :



dans laquelle R représente un groupement solubilisant (cyclohexyl) ou réticulant (alcool, époxyde) ou susceptible d'améliorer l'adhésion sur les supports (acides). Ces peintures, dites « Lumiflon® », ont une garantie de 20 ans en milieu extérieur.

Sur ce modèle-là, d'autres sociétés ont proposé de nouvelles structures chimiques concurrentes. Ainsi, des terpolymères (ou tétrapolymères) sont apparus :

- ceux d'Ausimont et de Central Glass [43] : Fluorobase® à base de TFE-acétate de vinyle-éthers allyliques (ou éthers vinyliques) fonctionnels ;

- ceux d'Atochem [44] : DX 2000®, TFE-C'TFE-VDF-éthers allyliques fonctionnels ;

Tableau VI - Comparaison des propriétés thermiques [T_g, T_m, T_{dec} (température de décomposition), T_{Me} (température de mise en œuvre) ; T_{SC} (température de service en continu)] et physico-chimiques [d (densité) ; IO (indice d'oxygène), ε (constante diélectrique), γ_c (tension superficielle critique), R_{SE} (résistance au seuil d'écoulement) ; M (module)] des (co)polymères thermoplastiques.

	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{dec} (°C)	T _{Me} (°C)	T _{SC} (°C)	d	IO (%)	ε	γ _c (mN/m)	R _{SE} (MPa)	M (MPa)
ECTFE	-	240	320	275	158	1,65	60	2,5	-	31	1 720
ETFE	-	275	345	335	175	1,77	32	2,2	22	29	1 310
FEP	-	265	330	318	200	2,15	87	2,0	18	15	600
PFA	-	305	385	370	260	2,16	87	2,0	18	19	700
PCTFE	50	214	315	285	165	2,13	83	2,4	31	40	1 230
PTFE	(130)	327	395	380	270	2,18	91	2,1	18	14	800
PVDF	-40	170	342	225	150	1,76	45	8,0	25	49	2 000
PVF	48	200	245	220	110	1,40	-	6,5	28	80	1 900

ECTFE : éthylène - F₂C=CFCl
 FEP : TFE - HFP
 PFA : TFE - CF₂=CFOC₃F₇
 PVF : H₂C=CFH

- ceux de Dainippon and Ink [45] : Fluonate[®] contenant une alternance des motifs CTFE et d'éthers vinyliques fonctionnels ;

- ceux de Daikin : Zeffle[®] à base de CTFE et d'esters vinyliques.

Les recherches dans ce domaine, comme dans celui des membranes, résident dans l'obtention de comonomères non fluorés dont la réactivité en polymérisation est voisine de celle de leurs partenaires fluorés, et souvent possèdent des substituants électrodonneurs pour compenser l'effet attracteur des atomes de fluor des monomères fluorés. Les copolymères chlorotrifluoroéthylène-éthers vinyliques constituent des cas d'école pour l'obtention de copolymères alternés.

De nombreux travaux se poursuivent dans ce domaine et d'autres comonomères sont en cours d'études pour répondre à ces exigences ; par exemple, citons $CF_2 = CF-(CF_2)_x-(CH_2)_y-G$ [46] (avec $x = 0, 1, 2$ et $y = 1, 2, 3$, G représentant une fonction alcool, acide ou époxyde [47]) et le 4-fluorosulfonyle α -fluorostyrène pour l'obtention de membranes performantes.

Les polymères à chaînes latérales fluorés

Les poly(acrylates) d'alcools fluorés [48] n'appartiennent pas à la série des polymères thermiquement stables, mais leurs propriétés de surface sont particulièrement recherchées. En effet, les apprêts utilisés dans l'industrie textile commercialisés par exemple par les sociétés 3M (Scotchgard[®]), Atochem (Foraperle[®]) ou par Daikin (Lezanova[®]) sont la principale application de ces produits. Par ailleurs, la société Ausimont, sous l'impulsion de l'Unesco, a récemment lancé un vaste programme pour la rénovation des monuments anciens en utilisant des polymères de ce type [49].

Il faut rappeler à cet effet que les polymères porteurs de chaînes perfluorées, notamment à plus de 8 carbones, possèdent des tensions superficielles critiques record puisqu'elles peuvent atteindre 10 mN.m^{-1} tandis que celle du PTFE (Teflon[®]) est voisine de 18 mN.m^{-1} [50]. Les travaux de Zisman [51] et la mise au point de Pittman [50] montrent clairement l'effet des groupes en extrémité des chaînes perfluorées. Récemment, en partenariat avec l'équipe du professeur Priola (École polytechnique de Turin), nous avons montré que l'utilisation de 1 à 2 % d'acrylates à chaîne latérale perfluorée dans des formulations photoréticulables améliorent de façon spectaculaire l'oléophobie et l'hydrophobie des matériaux obtenus [52].

Cependant, pour clore ce sujet bien détaillé dans un précédent ouvrage [48], il faut ajouter que les sociétés ont déployé du génie pour construire leurs molécules. En effet, la seule présence du groupe fluoré n'est pas suffisante, car il faut également adhérer au substrat textile et cela ne peut être fait que par l'intermédiaire de comonomères hydrophiles à propriétés radicalement opposées tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle [53].

Par ailleurs, l'utilisation particulière de groupements fluorés contribue à diminuer fortement l'indice de réfraction des

polyacrylates fluorés dans lesquels ils sont inclus. Cela leur ouvre le marché des revêtements de fibres optiques car des valeurs d'indice inférieures à 1,35 ont pu être obtenues. De plus, les absorptions des liaisons C-F dans le proche infrarouge (domaine de rayonnement des lasers courants) sont très faibles et cela a aussi contribué à les utiliser en tant que cœur de fibre optique tout plastique. Un excellent exemple est donné dans le composé $CH_2 = CF-CO_2-C_6F_5$ [54] qui associe un très faible taux d'hydrogène avec un excellent comportement en homopolymérisation (contrairement à son homologue perfluoré).

La troisième application importante des polyacrylates fluorés concerne la préparation de « photoresists » positifs. Ces techniques sont bien connues par de nombreuses sociétés japonaises, chez IBM ou chez Thompson-CSF. Les groupements fluorés favorisent l'augmentation de la sensibilité des résines et permettent d'optimiser les solvants de révélation des résines après irradiation.

Enfin, on peut citer des applications diverses de ces polymères telles que l'utilisation dans les préparations de propergols solides, d'élastomères, de résines pour la lutte contre le feu, de biopolymères, etc. [48].

Les polycondensats

Il s'agit là d'un large domaine dans lequel de nombreux travaux ont été réalisés et, bien évidemment, la bonne stabilité thermique des groupements fluorés est recherchée ; cependant, une autre propriété est utilisée et concerne l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques par l'introduction de groupes fluorés dans les polymères thermostables. On peut également citer les meilleures propriétés électriques et d'hydrophobie conférée par ces mêmes groupes. Cependant, l'application des composés fluorés comme flexibilisants des résines thermostables reste le plus grand challenge de recherches.

On peut distinguer deux grandes tendances dans les recherches réalisées, basées sur l'utilisation ou non de l'hexafluoroacétone.

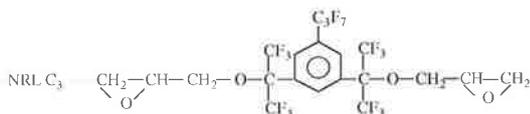
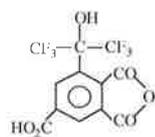
Polymères dérivés de l'hexafluoroacétone

Il faut tout d'abord signaler l'énorme travail scientifique réalisé par Griffith et O'Rear concernant l'addition d'hexafluoroacétone sur les dérivés aromatiques [55]. Ce travail de base a été largement utilisé par la société Hoechst qui a mis au point la synthèse de nombreux précurseurs aromatiques porteurs de groupements hexafluoroisopropylidène. A partir de ces composés difonctionnels, il est possible de préparer de nombreux polycondensats tels que les polyimides et les résines époxydes.

Les avantages d'introduire ces groupes hexafluoroisopropylidènes sont nombreux : amélioration de la solubilité, de l'ignifugation, de la thermostabilité, de la mise en œuvre et des propriétés électriques et optiques.

En ce qui concerne les résines époxydes, Griffith a préparé de très nombreuses structures moléculaires entre 1970 et 1980. L'une d'entre elles, la résine fluoroépoxyde NRL C₃ [55] a été particulièrement étudiée [56] et des formula-

tions réticulées par des α, ω -diamino polysiloxanes ou bien par l'anhydride fluorée suivante ont été évaluées :



De plus, des applications de ces résines époxydes comme revêtements à résistance très élevée dans des conditions extrêmes (milieu marin) ont été réalisées par la Marine américaine et Field [57] conclut sur la supériorité énorme de ces revêtements sur tout autre polymère grâce à leur résistance à la corrosion et aux salissures marines.

Polymères contenant des blocs fluorés

Toutes les grandes familles de polymères thermostables ont été préparées et, comme décrit précédemment, ces groupements aliphatiques sont utilisés pour diminuer la rigidité des groupes aromatiques contenant des hétéroatomes.

Ces groupes sont principalement de deux types (G désignant un groupement fonctionnel tel que hydroxyle, carboxyle, ester, amino, mercaptan) :

- des oligomères téléchéliques ou des monomères fluorés de structure : $G-(CF_2)_n-G$

- des éthers ou polyéthers tels que : $G-(CF_2)_x-O-(CF_2)_y-G$
 $G-(CF_2)_x-(C_2F_4O)_y-G$
 $G-(CF_2-CF_2-O)_x-G$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CF_3$

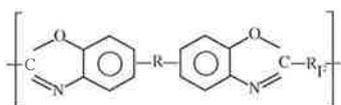
A partir de ces précurseurs, deux grandes stratégies ont été employées :

- l'utilisation directe des diacides ou dérivés en polycondensation ;
- la modification de ces produits pour obtenir des structures réactives :

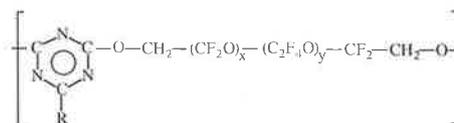


Dans le premier cas, des polyuréthanes, polyamides, résines époxydes ont été préparés. Une excellente mise au point sur les polyuréthanes fluorés a été publiée par Brady [58]. Il faut remarquer que si ces polymères ont fait l'objet de nombreuses publications, peu d'applications industrielles en ont résulté hormis dans les propérgols et pour quelques biopolymères [59]. Cela provient du fait que les jonctions uréthane, amide, etc. entre la chaîne fluorée et le reste de la molécule sont assez fragiles.

Cependant, on peut citer les travaux d'Evers [60] sur les polybenzoxazoles par condensation des orthoamino phénols sur des chlorures d'acide fluorés.



De même, Caporiccio [61] a préparé des polytriazines par action de la trichlorotriazine sur les diols perfluorés :



Denson signale la synthèse des 1,2,4- et 1,3,4-oxadiazoles à partir de fluorure d'acides perfluorés. Dans tous les cas, les tenues thermiques de ces polymères sont exceptionnelles même sous air.

Une autre façon pour obtenir des jonctions stables entre le noyau aromatique et la chaîne fluorée consiste à créer des liaisons $Ar-CF_2$ ou $Ar-O-CF_2$ (Ar désignant un groupement aromatique).

Dans ce domaine, il faut citer les travaux de Mac Loughling [62], pionnier de cette recherche, et qui a réalisé le couplage croisé d'iodures de perfluoroalkyle avec les iodures aromatiques au moyen du cuivre. Un récent progrès a été réalisé dans ce domaine par Chen et coll. [63] qui utilisent des cocatalyseurs et obtiennent ainsi de meilleurs rendements. Par exemple, des bisphénols originaux ont été obtenus par couplage du 4-iodo-1-acétoxybenzène avec le diiodé $IC_2F_4OC_2F_4I$. A partir de ces α, ω -difonctionnels, Mac Loughling a préparé de nombreux polymères thermostables polyamides, polysiloxanes, etc.

Ces dérivés téléchéliques diiodés, obtenus aussi par télomérisation du TFE avec l'iode ou par télomérisation du VDF et/ou de l'HFP avec $I(C_2F_4)_nI$ ($n = 1, 2, 3$) [10] sont de très intéressants précurseurs de silicones fluorés [33] et de polycondensats fluorés (polyuréthanes, polyesters, polyamides, polyimides, ou réseaux réticulés à partir de dicyanates ou diépoxydes téléchéliques), récemment décrits [64].

Conclusion

Les oligomères et polymères fluorés constituent un grand secteur de recherches grâce aux propriétés exceptionnelles engendrées par la présence de groupes fluorés. Cependant, les tonnages de ces produits sont très faibles, bien qu'ils soient utilisés dans la plus grande majorité des matériaux de pointe qui touchent de nombreux domaines « high tech ». Le marché des polymères fluorés ne cesse de croître et, depuis environ dix ans, est en pleine expansion.

Si certains (co)polymères n'ont pas d'avenir encourageant (tels que ceux contenant du chlorotrifluoroéthylène, CFC responsable de problèmes liés à l'environnement), on peut penser que de nombreuses études continueront à se développer (telles que celles réalisées sur des polymères à base de VDF, nettement plus disponible et surtout moins coûteux et plus difficile à mettre en œuvre que le TFE).

Par ailleurs, les microstructures des homopolymères et copolymères sont encore à mieux caractériser et pourraient être mieux expliquées à partir de modèles tels que ceux préparés par (co)télomérisation.

On peut imaginer que les téléchéliques fluorés continueront à se développer davantage. De récents progrès ont montré que les cyanates téléchéliques, les silicones fluorés ainsi que les polyamides et polyimides fluorés ont trouvé

d'intéressantes applications en ingénierie, en aéronautique ou en microélectronique.

Bien que leur prix représente un inconvénient majeur, les propriétés et applications de ces matériaux sont très encourageantes. Par exemple, les revêtements secondaires de fibre optique contenant un groupement perfluoré permettent de réguler l'indice de réfraction et apportent une hydrophobie améliorée. Les groupements perfluorés des polyuréthanes confèrent à ces polymères une nette diminution de la fragilité thermique des ponts uréthanes. Quant aux polyimides, si beaucoup de recherches concernent l'utilisation de groupe polyfluoroisopropylidène, peu contiennent des groupements fluorés linéaires [65]. On peut donc s'attendre à de nombreux travaux dans ce domaine.

Peu de polymères aromatiques ont été décrits dans cette revue. Cependant, soulignons l'approche originale de Mc Loughlin, reprise ensuite par Chen et Eapen sur le couplage de para-iodobenzène fonctionnels avec des α,ω -diiodés : la nature de la fonction est un problème et beaucoup d'efforts devraient être déployés.

Les sociétés américaines et japonaises ont beaucoup investi ces trois dernières années et de prochains défis devraient attirer l'intérêt de nombreux industriels et académiques dans ce fascinant domaine.

Cet article est dédié à la mémoire de notre ami Aimé Cambon, professeur à l'université de Nice-Sophia Antipolis.

Références

- [1] Paciorek K.J.L., *Fluoropolymers*, chap. 10, L.A.Wall Ed, **1972**, Wiley Intersc. (New York).
- [2] Brady R.F. Jr, *Fluoropolymers*, *Chemistry in Britain*, **1990**, 26, p. 427-430.
- [3] Feiring A.E., *Fluoroplastics*, *Organofluorine Chemistry : Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, B. Smart Ed, Plenum Press, New York, **1994**, 15, p. 339-372.
- [4] Scheirs J., *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New York, **1997**.
- [5] Hougham G., Cassidy P.E., Johns K., Davidson J., *Fluoropolymers : Synthesis and Applications*, Plenum Publ., New York, **1999**.
- [6] Yamabe M., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1992**, 64, p. 11-18
- [7] Slinn D.S., Green S.W., I.S.C. Chem. Etd., chapter 2, *Preparation Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds*, R.E. Banks Ed, Ellis Horwood Ltd Publ., John Wiley, **1982**.
- [8] Scheirs J., *Perfluoropolyethers* (Synthesis, Characterization and Applications), ref. 4, chap. 24, p. 435-486.
- [9] Barnhart W.S., brevet américain, 2 837 580, **1958**.
- [10] Ameduri B., Boutevin B., *Telomerisation Reactions of Fluoroalkenes*, dans *Topics in Current Chemistry*, R.D. Chambers (Ed), Springer Verlag, Heidelberg, **1997**, vol. 192, p. 165-233.
- [11] Dannels B.F., Occidental Chem. Corp., brevets européens 140 385 A3 du 31 octobre **1984** et 93 580 A2 du 27 avril **1983**.
- [12] Marracini A., Pasquale A., Vincenti M. (Ausimont), brevet européen, EP 348 980 du 03 janvier **1990**, Chem. Abstr. 112, 199361.
- [13] Snyder C.E., Gschwender L.J., Paciorek R.L., *Fluoropolymers Conference paper 7*, **1992** (January), UMIST, Manchester (G.B.).
- [14] Szonyil F., Cambon A., *J. Fluorine Chem.*, **1987**, 36, p. 195-209.
- [15] Kleiner E.K., Cooke T.W., Falk R.A., Ciba-Geigy, brevet europ. 19584 **1980**, Chem. Abstr., **1981**, 94, 104115.
- [16] Uschold R.E., *Fluoroelastomers : Today's Technology and Tomorrow's Polymers*, *Polymer Journal*, **1985**, 17, p. 253-263.
- [17] Logothetis A.L., *Chemistry of Fluorocarbon Elastomers*, *Prog. Polym. Sci.*, **1989**, 14, p. 251-296.
- [18] Van Cleef A., *Fluoroelastomers*, réf. 4, chap. 32, p. 597-614.
- [19] Casaburo B., *Les Fluorés : Matériaux Phares de l'Automobile, Caoutchoucs et Plastiques*, **1996**, 753, p. 69-70.
- [20] Kaiser R.J., Miller G.A., Thomas D.A., Sperlin L.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, p. 957-965.
- [21] Lyons B.J., *The Radiation Crosslinking of Fluoropolymers*, réf. 4, chap. 18, p. 335-347.
- [22] Apotheker D., Krusic P.J. (Du Pont), brevet américain 4 214 060 du 22 juillet **1980**, *Chem. Abstr.*, 93, 187547).
- [23] Ukihashi H., Yamabe M., Miyake H., « *Polymeric Fluorocarbon Acids and their Applications* », *Progr. Polym. Sci.*, **1986**, 12, p. 229-270.
- [24] Kato M., Yamabe M., *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co.*, **1983**, 33, 135-142.
- [25] Oka M., Tatemoto M., *Contemp. Topics Polym. Sci.*, **1984**, 4, p. 763-781.
- [26] Ameduri B., Boutevin B., *Makromol. Chem.*, **1994**, 82, p. 1-17.
- [27] Kojima G., Tabata Y., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1972**, A6, p. 417-426.
- [28] Sharkey W.H., Jacobson H.W., *Macromolecular Syntheses*, **1974**, 5, p. 25-32.
- [29] Rosser R.W., Parker J.A., De Pasquale R.J., Stump E.C., *ACS Symp. Series*, **1975**, 6, p. 185.
- [30] Barr D.A., Haszeldine R.N., *Nature*, **1955**, 175, p. 991-998.
- [31] Tate D.P., Antkowiak T.A., *Encycl. Polymer Sci. Tech.*, Wiley, New York, **1980**, 10, p. 935-968 ; Myumidar A, Young S.G., Merker R.L., Magill J.H., *Makromol. Chem.*, **1990**, 190, p. 2293-3001.
- [32] Pierce O.R., Kim Y.K., *Rubber Chem. Tech.*, **1971**, 44, p. 1350.
- [33] Ameduri B., Boutevin B., Guida Pietrasanta F., Manseri A., Ratsimihety A., Caporiccio G., *Use of Fluorinated Telomers for the Obtaining of Hybrid Fluorosilicones*, réf. 5, vol. 2, chap. 5, p. 67-79 ; Boutevin B., Caporiccio G., Guida Pietrasanta F., Ratsimihety A., brevet américain 5,527,933 (18-06-**1996**), Dow Corning..
- [34] Lagow R.J., Wei H.C., *Direct Fluorination of Polymers*, réf. 5, vol. 2, chapt. 14, p. 209-222.
- [35] Sugiyama N., *Perfluoropolymers Obtained by Cyclopolymerization and their Applications*, réf. 4, chapt. 28, p. 541-555.
- [36] Resnick P.R., Buck W.H., Teflon® AF Amorphous Fluoropolymers, dans réf. 4, chapt. 22, p. 397-420.
- [37] Tournut C. (CRRA, Elf Atochem), *Cours de Chimie Macromoléculaire* (ENS. de chimie de Montpellier), **1985-1997**.
- [38] Pozzoli M., Vita G., Arcella V., *Melt Processable Perfluoropolymers*, réf. 4, chap. 21, p. 374-396.
- [39] Grot W.G., *Perfluorinated Ion Exchange Polymers and their Use in Research and Industry*, *Makromol. Chem.*, **1994**, 82, p. 161-172.
- [40] Savadogo O., *Emerging Membranes for Electrochemical Systems : (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems*, *J. New Materials Electr. Syst.*, **1998**, 1, p. 47-66.
- [41] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. Part 8. Study of the Tetrafluoroethylene-propylene Modification by 4,5,5-trifluoro-4-ene-pentanol as a Comonomer*, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1999**, 37, p. 3991-3999.
- [42] Asakawa A., Unoki M., Hirono T., Takayanagi T., *Waterbone Fluoropolymer for Paint Use*, Fluorine in Coatings III Conference, Orlando (États-Unis), janv. **1999** (paper 15).
- [43] Central Glass, brevet anglais, 2163576A du 30 août **1984**.
- [44] Perillon J.L., Kappler P. (Elf Atochem), brevets européens 396444 et 396445.
- [45] Kuwamura S., Hibi T., *Waterbone Fluorinated Polyolefins in Coatings*, Fluorine in Coatings II Conference, Munich, Fev. **1997** (paper 25).
- [46] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. 9. Bulk Copolymerization of Vinylidene Fluoride with 4,5,5-trifluoro-4-ene Pentyl Acetate*, *Macromolecules*, **1999**, 32, p. 4544-4550.
- [47] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G., Petrova P., *Synthesis and Polymerization of Fluorinated Monomers Bearing a Reactive Lateral Group. Part 6. Synthesis of Trifluorovinyl Epoxide and its 1,2-diol*, *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 93, p. 139-144.

- [48] Boutevin B., Pietrasanta Y., *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés. Dérivés et Applications*, EREC (Paris), **1988**.
- [49] Di Carlo C., Moggi G., Ingoglia R., Locapsi A., Water and Oil Repellent Reversible Coatings based on Fluoroelastomers for Stony Materials, Fluorine in Coatings II Conference, Munich, Feb. **1997** (paper 26).
- [50] Pittman A.G., *Fluoropolymers*, L.A. Wall (Ed), **1972**, chap. 13, p. 414-431.
- [51] Zisman W.A., *J. Colloid. Sci.*, **1952**, 7, p. 428-439.
- [52] Ameduri B., Bongiovanni R., Malucelli G., Priola A., New Fluorinated Acrylic Monomers for the Surface Modification of UV-Curable Systems, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1999**, 37, p. 77-86.
- [53] Sherman P.O., Smith S. (3M), brevet français 156207, **1969**.
- [54] Bosc D., Boutevin B., Pietrasanta Y., Rousseau A., brevet français, 8716671 du 20 novembre **1987**.
- [55] Griffith J.R., O'Rear J.G., *Coatings Plastics Prepr.*, **1977**, 37(1), p. 736-742.
- [56] Griffith J.R., *Chem. Tech.*, May **1982**, p. 290-298.
- [57] Field D.E., *J. Coatings Technology*, **1976**, 48(615), p. 43-51.
- [58] Brady R.F. Jr, *Fluorinated Polyurethanes*, réf. 4, chap. 6, p. 127-164.
- [59] Takakura T., Kato M., Yamabe M., *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, p. 625.
- [60] Evers R.C., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1981**, 19(2), p. 427-435.
- [61] Caporiccio G. (Montefluos), brevet allemand, 2502505 du 24 juillet **1975**.
- [62] Mc Loughling V.C.R., Thrower J., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 25, p. 5921-5926.
- [63] Chen G.J., Chen L.S., Eapen K.C., *J. Fluorine Chem.*, **1993**, 63, p. 113-123.
- [64] Ameduri B., Boutevin B., Use of Fluorinated Telechelic Diiodides to Obtain Well-defined Fluoropolymers, *J. Fluorine Chem.*, 100, **1999**, p.97-116..
- [65] Ando S., Matsuura T., Sasaki S., *Synthesis and Properties of Perfluorinated Polyimides*, réf. 5, vol. 1, chapt. 14, p. 277-304.