

Received April 6 1988 accepted June 22 1988

TELOMERISATION DU TETRAFLUOROETHYLENE AVEC LE TETRACHLORURE DE CARBONE PAR CATALYSE REDOX

A BATAIS, B BOUTEVIN, Y PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquee - Unite Associee 1193 au  
C N R S

Ecole Nationale Superieure de Chimie de Montpellier  
8 Rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

R BERTOCCHIO et A LANTZ

Centre de Recherches Rhônes Alpes - ATOCHEM - Pierre Benite  
(France)

SUMMARY

The redox telomerization of tetrafluoroethylene with carbon tetrachloride using the  $\text{FeCl}_3$ /benzoïn complex as catalyst has been studied

The  $C_{\text{Fe}}^n$  transfer constants of this reaction are measured and compared to the results obtained under other conditions, especially under radical catalysis. We can also evaluate the  $K_1$  constant of the reaction rate between telogen and the metal at its lowest oxidation state.

The  $\overline{DP}_n$  on the reaction conditions, the structure of low molecular weight telomers being established by mass spectrometry and the conditions to obtain the telomers of  $\text{C}_2\text{F}_4$  with  $\text{CCl}_4$  are specified.

RESUME

La telomerisation du tetrafluoroethylene avec le tetrachlorure de carbone est etudiee par catalyse redox au moyen du complexe a base de  $\text{FeCl}_3$ /benzoïne.

Les constantes de transfert  $C_{Fe}^n$  de cette réaction sont mesurées et comparées aux résultats obtenus dans d'autres conditions, notamment en catalyse radicalaire. On accède également à l'évaluation de la constante  $K_1$  de la vitesse de réaction entre le telogène et le métal à son plus bas degré d'oxydation.

Les  $\overline{DP}_n$  sont étudiées en fonction des conditions de la réaction ainsi que la structure des télomères de bas poids moléculaire par spectrométrie de masse et les conditions de fabrication des télomères du  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  sont précisées.

## INTRODUCTION

La télomérisation du tétrafluoroéthylène a été très étudiée avec un amorçage radicalaire classique. Les telogènes utilisés sont essentiellement des iodoperfluoroalcanes tels que  $CF_3I$  [1,2],  $C_2F_5I$  [3] et  $IC_2F_4I$  [4], mais on trouve également d'autres telogènes halogènes tels que  $HBr$  [5],  $CH_2Cl_2$  [6],  $CHCl_3$  [7,8],  $CCl_4$  [9,10] et  $CF_2Cl-CFClI$  [11]. Dans ce dernier cas, la réaction est amorcée par les rayons  $\gamma$  du  $^{60}Co$  et dans le cas où le telogène employé est  $CF_3CCl_2I$  l'amorçage est réalisé par la chaleur [12]. Il est intéressant de citer enfin les réactions de télomérisation de  $C_2F_4$  radicalaires avec, comme telogènes, les alcools  $CH_3OH$ ,  $CH_3CH_2OH$  et  $(CH_3)_2HCOH$  pour lesquels les constantes de transfert sont respectivement 0,036, 0,085 et 0,17 [13,14].

De même, lorsque le catalyseur utilisé pour la réaction de  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  ou  $CHCl_3$  est ionique tel que le tétraéthylfluorure d'ammonium, Fielding [15] obtient des composés d'addition de structure mal définie mais non de type télomère et contenant plus de dix unités monomériques.

D'une façon générale, hormis pour les alcools et pour  $HBr$  ainsi que pour les  $\omega$ -iodoperfluoroalcanes, les constantes de transfert sont faibles et de l'ordre de  $10^{-2}$ . Hanford, par analogie avec les alcools, a utilisé comme telogène le thiol  $C_2H_5SH$ . Il fait réagir le telogène  $C_2F_4$  en présence d'un cata-

lyseur radicalaire principalement peroxydique sur ce thiol et indique qu'il obtient les telomeres  $H(CF_2CF_2)_n-C_2H_4SH$  Mais il s'agit vraisemblablement des composés de formule  $H(CF_2CF_2)_n-SC_2H_5$  D'ailleurs, lorsque le telogene est un disulfure tel que  $H_3CS-SCH_3$  les telomeres obtenus sont du type  $H_3C-S-(CF_2-CF_2)_{10}-S-CH_3$  ce qui montre bien que les hydrogènes ne sont pas partants

Les faibles constantes de transfert précédentes ont pour conséquence l'obtention de chaînes relativement longues Par catalyse redox, au contraire, on accède à des telomeres à chaînes plus courtes

Ceci a été montré lors de la telomerisation de  $C_2F_4$  par  $CCl_4$  amorcée par  $CuCl_2$ , par le cuivre en poudre ou par  $Fe(CO)_5$  [9] Les auteurs obtiennent toujours les telomeres de formule  $Cl_3C-(C_2F_4)_n-Cl$  avec 11% de  $n=1$ , 16,5% de  $n=2$ , 15% de  $n=3$ , 6,5% de  $n=4$  et 41% de telomeres pour lesquels  $n$  est supérieur à 5 Nous avons montré que la telomerisation par catalyse redox donne des telomeres de faible poids moléculaire car le transfert ne se fait pas sur l'agent telogene mais sur le complexe métallique [17] Ainsi, dans la telomerisation du chlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone en présence de  $FeCl_3$ /benzoïne, nous avons déterminé  $C_{Fe} = 75$  et  $C_{CCl_4} = 0,013$  C'est pourquoi, nous nous intéressons ici à l'obtention d'oligomeres de bas poids moléculaire par telomerisation du  $C_2F_4$  en présence de  $CCl_4$  amorcée par ce même catalyseur redox

## RESULTATS ET DISCUSSION

Certains auteurs cités précédemment ont déterminé les constantes de transfert des telogenes au  $C_2F_4$  Ainsi, pour les telogenes hydrogénéochlores qui nous intéressent, on peut comparer les constantes de transfert du chlore et de l'hydrogène du même telogene Pour  $CH_2Cl_2$  lorsque la réaction sur  $C_2F_4$  est effectuée à  $125^\circ C$ , en présence de peroxyde, on a  $C_H = 0,023$  et  $C_{Cl} = 0,0072$ , pour  $CHCl_3$  on a  $C_H = 0,04$  et  $C_{Cl} = 0,01$  [6,7] Nous avons également montré, lorsque le telogene est  $CF_2=CFCl$  et

les telogenes  $\text{Cl}_3\text{C-P(0)Cl}_2$  et  $\text{HCCl}_2\text{-P(0)Cl}_2$ , que ce dernier telogene est plus efficace [18]. En effet, les constantes de transfert valent respectivement  $25 \cdot 10^{-4}$  et  $70 \cdot 10^{-4}$ . Il faut cependant noter que dans le cas où  $\text{CCl}_4$  est utilisé comme telogene, l'amorçage thermique à une température élevée peut conduire à des télomères de très bas poids moléculaire ainsi que l'ont souligné Krespan et coll [10]. En effet, à  $250^\circ\text{C}$  sous 10 atmosphères, on obtient de façon majoritaire un mélange de télomères  $n=1,2$  et 3 alors qu'à  $300^\circ\text{C}$ , c'est le monoadduit qui est le produit majoritaire. Ces auteurs décrivent les quatre premiers produits ainsi que le composé de monoaddition avec  $\text{CBr}_4$ . Haszeldine et coll [19] et Bishop et coll [20] ont également effectué les réactions de télomérisation de  $\text{C}_2\text{F}_4$  avec  $\text{CCl}_4$  à température et pression élevées.

Les résultats obtenus par catalyse radicalaire montrent, d'une façon générale, que le telogene  $\text{CCl}_4$  ne favorise pas la formation des oligomères de bas poids moléculaire dans des conditions de réaction relativement douces que l'on désire utiliser. Ceci motive donc l'étude que nous faisons ici concernant la télomérisation par catalyse redox qui doit nous permettre d'accéder à des télomères de très bas poids moléculaire dans des conditions douces.

Par cette méthode, nous avons déjà travaillé sur le taxogène fluore  $\text{CF}_2=\text{CFC1}$  (CTFE) dont le schéma réactionnel est indiqué sur la Fig. 1 [21,22]. Nous avons montré que lorsqu'on utilise un catalyseur redox, le degré de polymérisation est donné par la relation

$$\frac{1}{\overline{\text{DP}}_n} = \phi C_{\text{Me}} c + C_{\text{CCl}_4} R \quad (1)$$

où  $C_{\text{Me}}$  et  $C_{\text{CCl}_4}$  sont respectivement les constantes de transfert au catalyseur métallique et à  $\text{CCl}_4$ ,  $\phi$  la proportion de catalyseur dans son plus bas degré d'oxydation. On a

$$c = \frac{[\text{Me}^{(n+1)+}(\text{Cl})]}{[\text{monomère}]}, \quad R = \frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{monomère}]} \quad \text{et} \quad \phi = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}^{n+}] + [\text{Me}^{(n+1)+}]}$$

Dans le cas ou le monomere est  $CF_2=CFCl$  et le catalyseur  $FeCl_3$ /benzoïne, nous avons trouve  $\phi C_{Fe} = 37,5$  et  $C_{CCl_4} = 0,013$  a  $110^\circ C$

Il faut cependant remarquer que cette relation est valable pour les degres de polymerisation superieurs a cinq et que lorsque le  $\overline{DP}_n$  est plus faible, il faut tenir compte de l'evolution des constantes cinetiques avec la longueur de la

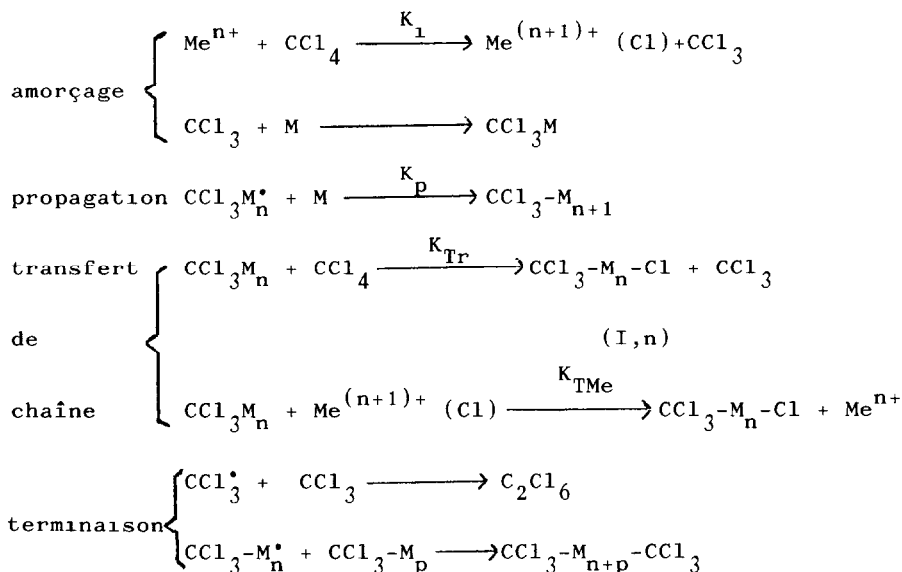


Fig 1 Telomerisation du monomere M avec  $CCl_4$

chaîne Nous avons alors montre que les fractions molaires  $T_n$  des telomeres de degre n sont reliees aux constantes de transfert au metal  $C_{Me}^n$  et au telogene XY  $C_{XY}^n$ , par la relation (2)

$$\frac{T_n}{\sum_{i=1}^{\infty} T_i} = c C_{Me}^n + R C_{XY}^n \quad (2)$$

En appliquant cette théorie au cas du CTFE avec  $\text{CCl}_4$  à  $110^\circ\text{C}$ , avec  $\text{FeCl}_3$ /benzoïne comme catalyseur, nous avons obtenu:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{C}_{\text{CCl}_4}^n$	0,012	0,02	0,02	0,02	0,022	0,022	0,05	0,1
$\text{C}_{\text{Fe}}^n$	50	78	90	94	96	108	114	147

Deux facteurs sont à prendre en considération lorsqu'on réalise la synthèse des télomères. Le premier concerne le réglage de la longueur de la chaîne et là, ce sont les coefficients  $\text{C}_{\text{Me}}^n$  et  $\text{C}_{\text{XY}}^n$  qui doivent être pris en compte. Le second facteur est la vitesse de réaction et là, c'est la réaction entre le télogène XY et le métal à son plus bas degré d'oxydation  $\text{Me}^{n+}$  qui doit être considérée, c'est-à-dire, le terme  $(1-\emptyset)f \cdot \text{K}_i$ , f représentant l'efficacité du radical  $\text{CCl}_3$ .

Dans ce mémoire, nous évaluons ces deux facteurs aussi précisément que possible. Il faut souligner que la manipulation du  $\text{C}_2\text{F}_4$  nécessite un certain nombre de précautions, notamment absence d'oxygène ou de phase liquide monomère aux températures supérieures à  $-10^\circ\text{C}$ . Il en résulte pour les essais qui suivent une procédure d'introduction du  $\text{C}_2\text{F}_4$  relativement complexe consistant à :

- amener en l'absence de catalyseur le mélange réactionnel à  $140^\circ$  avec la quantité maximum de  $\text{C}_2\text{F}_4$  permise et qui est déterminée par la capacité de refroidissement de l'autoclave en cas de démarrage brutal de la réaction ; durant cette période, le  $\text{C}_2\text{F}_4$  est introduit dans l'autoclave par l'intermédiaire d'un volume tampon de 10 litres préalablement étalonné en pression (cf. Tableau 1 et Fig.2).

- introduire ensuite le  $\text{C}_2\text{F}_4$  directement dans l'autoclave par charges successives égales de 28 g = ( $\Delta P=1$  bar) au fur et à mesure de sa consommation et de manière à maintenir la pression dans l'intervalle 25-26 bars relatifs.

TABLEAU 1

Variation de la pression absolue de  $C_2F_4$  en fonction du nombre n (moles/litre) à la température de 20°C

Pression absolue (bar)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n	0,0406	0,082	0,1242	0,1673	0,2112	0,2562	0,3021	0,3492	0,3973	0,4468
Pression absolue (bar)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
n	0,4975	0,5498	0,6036	0,6592	0,7163	0,7757	0,8373	0,9014	0,9682	1,0382
Pression absolue (bar)	21	22	23	24	25	26	27	28		
n	1,1118	1,1895	1,2721	1,3605	1,4558	1,5600	1,6755	1,8071		

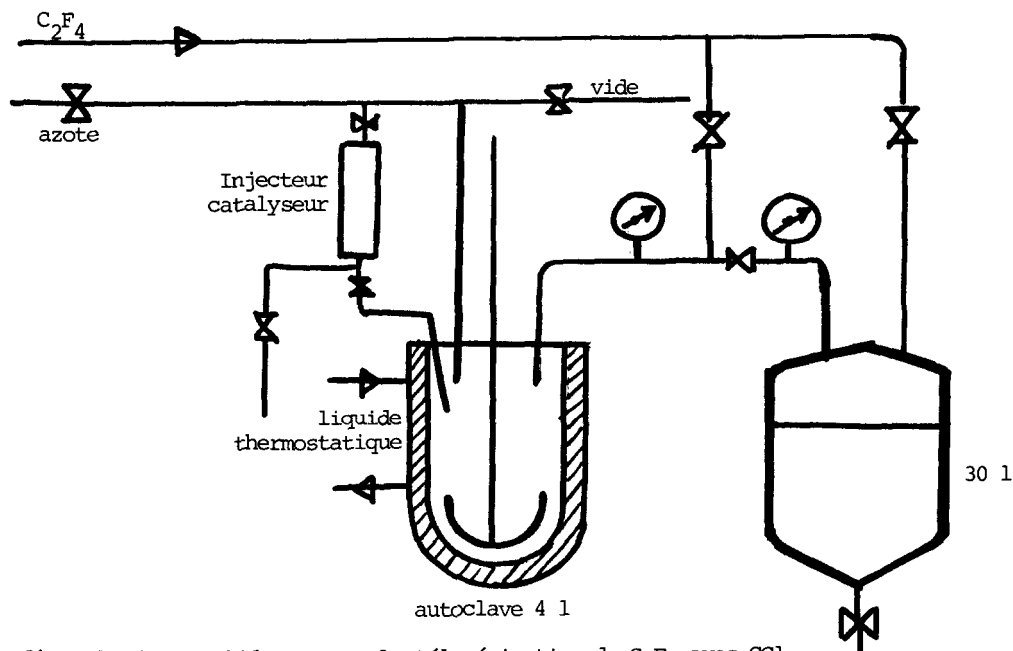


Fig. 2. Appareillage pour la télomérisation de  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$ .

Enfin, il convient de noter que seuls, les réacteurs vitrifiés peuvent être utilisés pour réaliser ces synthèses. En effet, nous avons constaté que les réacteurs en inox catalysent la réaction et conduisent presque exclusivement à la synthèse du composé de monoaddition.

Pour le calcul de  $(1-\phi).f.K_i$ , nous avons montré [22] que le taux de conversion en monomère évolue en fonction du temps selon la relation :

$$\log \frac{[M_o]}{[M]} = \frac{R_o}{C_o \cdot C_{Me}} (1 - e^{-(1-\phi).f.K_i [Me^{n+}]_o \cdot t}) \quad (3)$$

Pour accéder à  $(1-\phi).f.K_i$  on peut écrire cette relation plus simplement :

$$\log \left( 1 + \frac{C_{Me} \cdot C_o}{R_o} \cdot \log \frac{[M]}{[M_o]} \right) = (1-\phi).f.K_i [Me^{n+}]_o \cdot t \quad (4)$$



Pour utiliser l'equation (4), il est d'abord necessaire de calculer  $C_{Me}$

Nous avons realise dix experiences dans un reacteur de 4 litres en faisant varier les quantites de  $FeCl_3$ /benzoïne, d'acetonitrile et de  $CCl_4$  en ajoutant le monomere regulierement a partir d'un reacteur reserve de 30 litres afin de maintenir la pression constante. On calcule a la fin de la reaction la quantite de  $C_2F_4$  introduite et on peut alors calculer les valeurs de  $C_0$  et de  $R_0$ . Dans ces conditions bien evidemment, il est impossible de fixer la valeur de  $R_0$  comme nous avons fait avec  $C_2F_3Cl$ . Les resultats sont rassembles dans le TABLEAU 2 et les pourcentages des telomeres obtenus sont calcules a partir du chromatogramme en phase vapeur (Fig 3)

Avant d'etudier l'aspect cinetique de la reaction, il convient d'indiquer les produits obtenus dont la presence de certains est exacerbee lorsque la quantite de catalyseur est trop importante (Fig 4)

Tout d'abord, les telomeres classiques  $Cl_3C-M_n-Cl$  (I,n), dont les masses moleculaires valent  $M_n - 100n + 152$ , sont les produits principaux. On les repere en spectrometrie de masse par les pics parents a  $\bar{M}_n - 35$ , soit 217, 317, 417, etc avec l'allure caracteristique d'un multiplet de trois chlores. On observe ensuite, en tres faibles quantites, les telomeres de formule brute  $CCl_3H(C_2F_4)_n$  (II,n) qui peuvent correspondre, soit a  $Cl_3C-(C_2F_4)_n-H$  ou a  $Cl_2HC-(C_2F_4)_n-Cl$ , on trouve egalement pour eux en spectrometrie de masse (SM) les pics a  $M-35$ , mais on observe en plus les fragments a 117,  $CCl_3$ , a 101 dû a  $C_2F_4H$  et a 151 dû a  $C_3F_6H$ . Ceci semble montrer, en tenant compte de l'absence du pic a 83 qui correspondrait a  $CCl_2H$ , que la structure des composes (II,n) correspond a la formule  $Cl_3C-(C_2F_4)_n-H$ . Enfin, on trouve les composes de recombinaisons  $Cl_3C-(C_2F_4)_n-CCl_3$  (III,n) et  $C_2Cl_6$ . Pour les composes (III,n), on observe les pics de masse  $M-35$  avec cinq Cl, ainsi que  $CCl_3$  (117,3 Cl) et  $CCl_3-CF_2$  (151,3 Cl). Ces produits de recombinaisons sont dus a l'excès de radicaux  $Cl_3C$  dans le milieu reactionnel lorsqu'il y a beaucoup de catalyseur metallique pour amorcer le tetrachlorure de carbone.

TABLEAU 2

Répartition simultanée des tétramères de  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  en fonction des conditions opératoires

N° Expé- rience	$R_0$	$10^3 Co$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\overline{DP}_n$	$\overline{DP}_p$	Rdt
1	0,6	12	53,1	30,4	10,65	4	1,4	0,45	0,1	-	-	-	-	-	1,72	2,01	70%
2	1,3	6,4	32,5	24,75	16,7	10,65	6,6	3,9	2,3	1,4	0,8	0,4	-	-	2,7	3,49	78%
3	3	5,97	30,6	22,75	16,1	10,8	7,4	5	3	1,9	1,2	0,8	0,55	0,3	2,98	4	-
4	3	4,41	22,94	19,75	15,8	12	9	6,7	4,65	3,25	2,25	1,7	1,15	0,8	3,6	4,85	66%
5	3	3,53	19,8	17,6	14,75	12,2	9,45	7,45	5,8	4,4	3,25	2,55	1,65	1,2	4,02	5,38	-
6	1,2	3,50	20,45	19	16,45	13,3	10,45	7,6	4,8	2,9	1,9	1,32	0,9	0,65	3,65	4,76	-
7	4,05	3,12	18,8	17,3	14,7	11,8	9,6	7,85	6,2	4,5	3,25	2,4	1,65	1,25	4,15	5,58	100%
8	3	2,65	18,2	16,45	14,3	12	9,9	7,9	6,2	4,75	3,55	2,8	2,6	1,46	4,25	5,67	27%
9	1	1,9	11,9	13,2	13,7	13	10,95	9,9	8,5	7	5,8	4,25	1,95	-	4,77	5,95	-
10	3	1,55	11,1	12,1	13,1	13,2	10,9	10,5	8,5	7,3	6	4,4	1,9	1	4,94	6,04	-

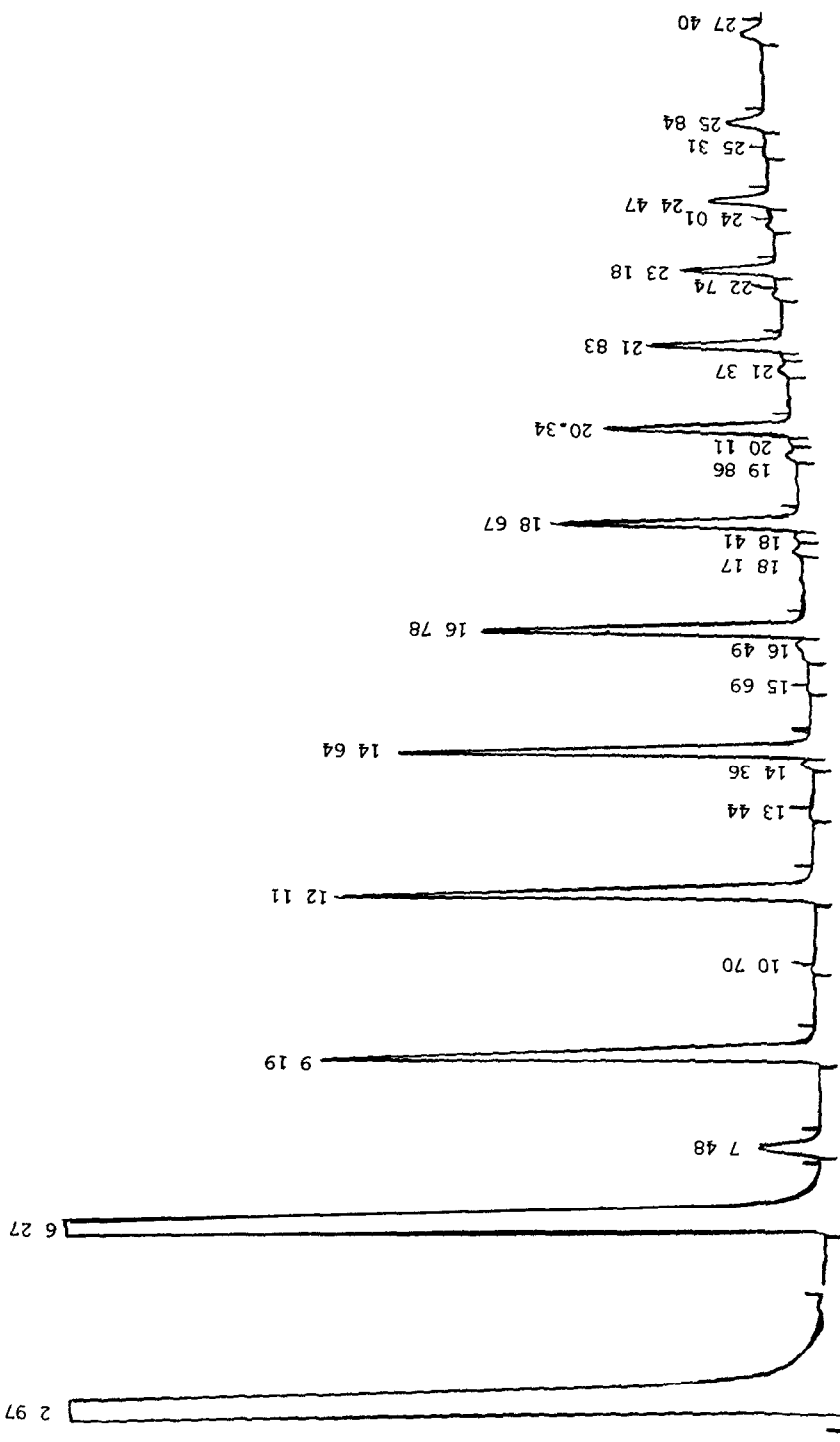


Fig 3 Chromatogramme en phase vapeur avec temps de rétention des télomères  $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-\text{Cl}$  de  $\text{C}_2\text{F}_4$  avec  $\text{CCl}_4$  obtenu par catalyse  $\text{FeCl}_3$ /benzoïne en solution dans le Fréon 11

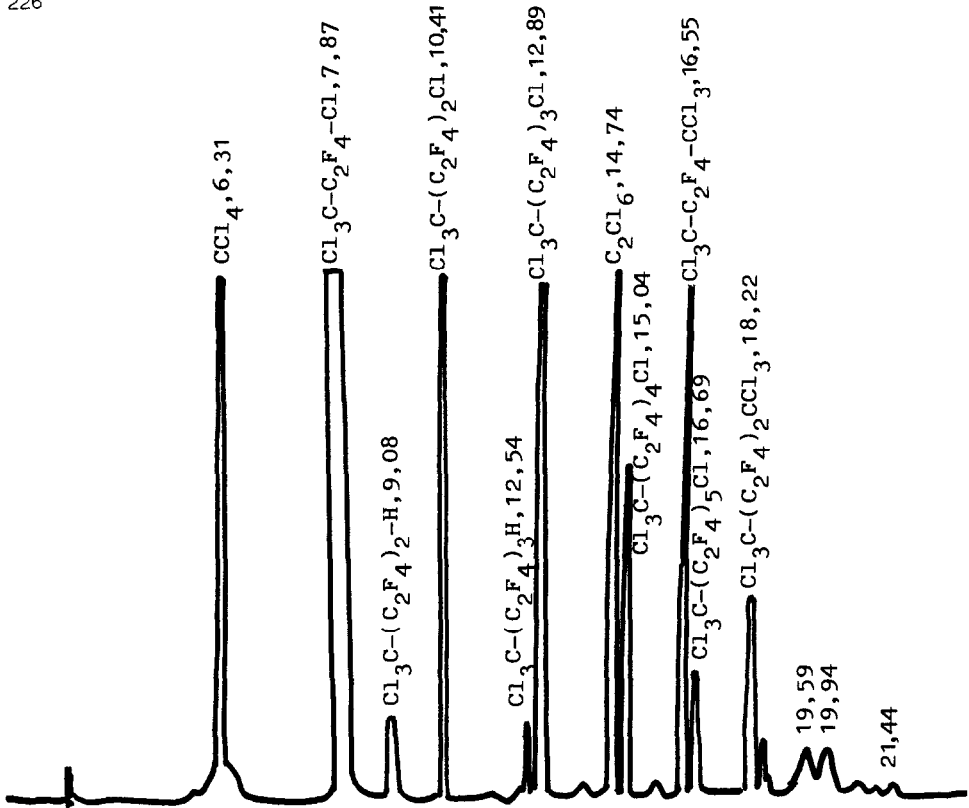


Fig 4 Chromatogramme en phase vapeur avec les temps de retention montrant la disposition relative des produits formes dans la telomerisation de  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  en presence d'un excès de catalyseur metallique

#### Calcul des constantes de transfert $\phi_{C_{Fe}}$

Les calculs sont resumes dans le TABLEAU 3 Pour chaque experience, nous avons calcule les valeurs de

$$T_n \left/ \begin{array}{l} 1=\infty \\ \Sigma T_1 \\ 1=n+1 \end{array} \right.$$

et, en divisant par  $C_{O_0}$ , on calcule les valeurs de  $\phi_{C_{Fe}}$  On constate une assez bonne reproductibilite des resultats et on peut donner comme valeurs moyennes les chiffres suivants

$$\phi_{C_{Fe}}^1 = 75, \quad \phi_{C_{Fe}}^2 = 90, \quad \phi_{C_{Fe}}^3 = 95, \quad \phi_{C_{Fe}}^4 = 100$$

TABLEAU 3

Calcul des constantes de transfert  $C_{Fe}^n$  dans la télomérisation du  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  catalysée par  $FeCl_3$ /benzoïne en fonction du degré de polymérisation

N° Expé- rience	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_9$	$T_{10}$	$T_{11}$	$T_{12}$	$10^3 C_0$	$1/DP_n$
	$\infty$ $\Sigma$ 2	$\infty$ $\Sigma$ 3	$\infty$ $\Sigma$ 4	$\infty$ $\Sigma$ 5	$\infty$ $\Sigma$ 6	$\infty$ $\Sigma$ 7	$\infty$ $\Sigma$ 8	$\infty$ $\Sigma$ 9	$\infty$ $\Sigma$ 10	$\infty$ $\Sigma$ 11	$\infty$ $\Sigma$ 12	$\infty$ $\Sigma$ 13		
1	1,13	1,83	1,79	2,05	0,9	2							12	0,58
	94	152,5	149	170	75	167								
2	0,48	0,58	0,64	0,69	0,75	0,8	0,885	1,17	2	-	-	-	6,4	0,37
	75	91	100	108	117	125	138	183	312	-	-	-		
3	0,44	0,48	0,52	0,536	0,58	0,64	0,63	0,67	0,73	0,65	1		5,97	0,34
	74	80	87	89	97	107	105	112	122	108	167			
4	0,3	0,345	0,38	0,405	0,44	0,49	0,51	0,55	0,62	0,87	1		4,41	0,28
	68	78	86	92	100	111	116	125	140	197	225			
5	0,25	0,28	0,31	0,34	0,36	0,39	0,44	0,51	0,6	0,88	1,32		3,53	0,25
	71	79	88	96	102	110	125	144	170	250	375			
6	0,26	0,315	0,375	0,436	0,521	0,609	0,63	0,608	0,662	0,852	1,385		3,5	0,27
	74	90	107	124	149	174	180	174	189	243	396			
7	0,231	0,27	0,298	0,315	0,344	0,392	0,45	0,483	0,535	0,654	0,82	1	3,12	0,24
	74	87	95	101	110	126	144	155	171	210	263	320		
8	0,222	0,251	0,28	0,31	0,34	0,37	0,41	0,46	0,52	0,7	1,85		2,65	0,23
	84	95	106	117	128	140	155	174	195	265	700			
9	0,135	0,176	0,223	0,269	0,293	0,36	0,447	0,583	0,935	2,18			1,9	0,21
	71	93	117	142	154	190	235	307	492	1147	-	-		
10	0,125	0,158	0,206	0,261	0,275	0,361	0,413	0,549	0,845	1,63	2,375		1,55	0,20
	81	102	133	168	177	233	266	314	545	1050	1532			

A partir de  $\phi C_{Fe}^5$ , on constate que les chiffres augmentent, ce qui s'explique par le fait normal que la précision des calculs diminue beaucoup quand n augmente compte tenu de la difficulté d'évaluation de l'aire des pics des telomeres en CPV

On peut considerer que  $\phi C_{Fe} \approx \phi C_{Fe}^4 = 100$  car l'influence du groupement  $CCl_3$  est pratiquement nulle lorsqu'on a huit groupements  $CF_2$

De plus, compte tenu de l'importance des cinq premiers adduits, on ne peut raisonnablement pas utiliser la methode Mayo Par contre, on observe bien que

$$\frac{T_n}{1 - \infty} \approx \frac{1}{DP_n}$$

$$\sum_{i=n+1} T_i$$

Comme nous l'avons vu dans le cas du CTFE, cela est d'autant plus vrai que  $C_0$  est faible et donc, que l'on forme des telomeres lourds Enfin, on constate que les valeurs de  $C_{Fe}^n$  ne sont plus du même ordre dans le cas du TFE que dans celui du CTFE Cependant, les valeurs de  $C_{Fe}^1$  et  $C_{Fe}^2$  sont plus proches de  $C_{Fe}$  dans le cas du TFE que dans le cas du CTFE

#### Calcul de $(1-\phi) f K_1$

Nous n'avons pas une reaction par batch, c'est-a-dire, dans laquelle  $[M]$  diminue avec le temps, ce qui rend difficile le calcul, mais nous avons note les temps pour chaque reajustement de la pression Nous avons pris pour le calcul la difference de temps entre la charge initiale en  $C_2F_4$  et le premier reajustement

Nous avons reuni les elements de calcul dans le TABLEAU 4, et donne dans chaque cas la valeur de  $(1-\phi) f K_1$  Ces valeurs, bien qu'assez dispersees, sont de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU 4

Calcul de la constante apparente d'amorçage de la réaction de télomérisation de  $C_2F_4$  avec  $CCl_4$  amorcée par  $FeCl_3$ /benzoïne

R.	$10^3 C_0$	$10^3 (Me^{III})_0$	(M) <sub>0</sub> Charge initiale (g)	(M) Charge avant le 2 <sup>e</sup> ajout (g)	t (s)	(1-φ) f. Ki x 10 <sup>2</sup>
3	6	11,7	368	340	90	1,5
3	2,65	5	368	340	360	0,87
2,78	3,53	7	368	340	150	1,88
0,5	12	20	250	222	465	2,7
2,14	6,4	10	368	320	300	1,4

Exemple de calcul des quantites de  $C_2F_4$  introduites, de  $C_0$  et de  $R_0$  en fonction des conditions operatoires experience N°8 (Fig 2)

La reaction de  $CCl_4$  sur  $C_2F_4$  est realisee dans un reacteur vitrifie de 4 litres, agite a 400 tours/mn. Prealablement, on fait 3 fois l'operation vide-balayage d'azote dans le circuit. Le  $C_2F_4$  provient, soit directement de la production, soit passe par l'intermediaire d'une capacite de 30 litres contenant 20 litres d'eau a  $20^\circ C$ , c'est-a-dire, dans un volume utile de 10 litres. On utilise ce dernier processus pour mieux maîtriser les quantites de  $C_2F_4$  ajoutees au debut de la reaction. On introduit le  $C_2F_4$  par l'intermediaire du volume tampon jusqu'a atteindre 26 bars relatifs et  $140^\circ$  dans l'autoclave de 4 litres, le catalyseur est alors introduit sous pression par l'injecteur a liquide sous forme d'une solution de  $9 \cdot 10^{-3}$  mole/l de  $FeCl_3$  et  $9 \cdot 10^{-3}$  mole/l de benzoin dans 75 ml de  $CH_3CN$ .

La reaction de  $CCl_4$  sur  $C_2F_4$  se fait alors entre  $140$  et  $150^\circ C$  et l'on introduit pour cela 10 charges successives de  $C_2F_4$  de telle sorte que la pression dans le reacteur passe, a chaque introduction, de 25 a 26 bars. Nous avons repere les temps de reaction pour la consommation de chaque charge, celui-ci correspond a une moyenne de 6 minutes pour cette experience.

La quantite  $[M_0]$  de  $C_2F_4$  introduite en debut de reaction est calculee en utilisant le TABLEAU 1 qui donne la variation de la pression absolue de  $C_2F_4$  en fonction du nombre  $n$  (moles  $l^{-1}$ ) a la temperature de  $20^\circ C$ .

Avant l'introduction du catalyseur, on a donc introduit dans le reacteur de 4 litres une charge de 342 g de  $C_2F_4$  soit environ 3,4 moles. On a donc

$C_0 = [catalyseur]_0 / [monomere]_0 = 9 \cdot 10^{-3} / 3,4 = 2,65 \cdot 10^{-3}$  De même, on calcule  $R_0 = [CCl_4]_0 / [monomere]_0 = 10,52 / 3,4 = 3,0$



## PARTIE EXPERIMENTALE

Chromatographies en phase vapeur

Les chromatogrammes en phase vapeur (CPV), sont pris sur un appareil avec détecteur à catharomètre (8mV). On utilise une colonne en acier inoxydable, longueur : 4m ; diamètre = 1/8 de pouce. Le gaz vecteur est l'hélium ; débit : 2l/h. Phase stationnaire : Chromosorb W80/100 mesh AW/traitée au DMCS et imprégné à 10% de gomme de silicone UCW 982. Programmation linéaire de température : 10°C/mn. Température initiale : 50°C.

Les échantillons passés en CPV proviennent de brut de réactions traités de la façon suivante : passage sur colonne de silice pour éliminer la benzoïne, lavage à l'eau et dilution de la phase organique dans le Forane 113 (CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>).

Spectrométrie de masse

Les couplages et les identifications ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de masse VG 70 F.

## REFERENCES

- 1 R.N.Haszeldine, J.Chem.Soc.,(1952) 2504.
- 2 H.Jeager, U.S.Pat. 3 557 224 (1971).
- 3 S.Rebsdatt, E.Schuieler et H.Hahn, Germ.Pat. 1 915 395 (1970)  
(Chem.Abstr. 73 (1970) 76644.
- 4 H.Iserson, J.J.Magazzu et S.W.Osborn, Germ.Pat. 2 130 378 (1972) ; (Chem.Abstr. 76 (1972) 99090).
- 5 R.N.Haszeldine et B.R.Steele, J.Chem.Soc., (1954) 3447.
- 6 L.O.Moore, J.Phys.Chem., 75 (1971) 2075.
- 7 W.E.Hanford et R.M.Joyce, U.S.Pat. 2 562 547 (1951).
- 8 W.T.Miller, U.S.Pat. 2 700 661 (1975).
- 9 A.E.Platt et B.Tittle, J.Chem.Soc., (1967) 1150, Brit.Pat. 1 007 542 (1965).

- 10 C G Krespan, R J Harder et J J Drysdale, J Am Chem Soc ,  
83 (1961) 3424
- 11 J E Fearn, J Res Nat Bur Stand Sect A,75 (1971) 41
- 12 M Hauptschein et M Braid, U S Pat 3 219 712 (1965)
- 13 I B Afanas'EV, E D Safronenko et A A Beer, Vysokomol Soedin  
Ser 13 9 (1967) 802
- 14 R M Joyce Jr, U S Pat 2 559 628 (1951)
- 15 H C Fielding, Brit Pat 1 127 045 (1968) (Chem Abstr 70  
(1969) 3252q)
- 16 W E Hanford, U S Pat 2 443 003 (1948)
- 17 B Boutevin, C Maubert, A Mebkhout et Y Pietrasanta,  
J Polym Sci , Polym Chem Ed , 19 (1981) 449
- 18 B Boutevin, Y Hervaud et Y Pietrasanta, Phosphorus and  
Sulfur, 11 (1981) 373
- 19 R N Haszeldine et J E Osborn, J Chem Soc , (1956) 81
- 20 W A Skinner, B Bishop, D Tiesen et J D Johnston, J Org  
Chem , 23 (1958) 1710
- 21 B Boutevin, C Maubert, Y Pietrasanta et P Sierra, J Polym  
Sci , Polym Chem Ed , 19 (1981) 511
- 22 B Boutevin et Y Pietrasanta, Makromol Chem , 186 (1985) 817.