

Etude de la télomérisation de C_2F_4 avec les iodures de perfluoroalkyle

Partie I. Télomérisation radicalaire

Gérard Bauduin ^{a,*}, Bernard Boutevin ^a, René Bertocchio ^b, André Lantz ^b, Christophe Verge ^b

^a Laboratoire de Chimie Appliquée, ESA 5076 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France

^b Elf Atochem, Centre de Recherche Rhône-Alpes, Rue Henri Moissan-BP 63, 69310 Pierre Bénite, France

Received 11 July 1995; accepted 7 February 1998

Abstract

The telomerization of C_2F_4 with $C_6F_{13}I$ by various initiators has been achieved. These results have shown the effect of the temperature on the mechanism of the reaction. With *t*-butylperoxide (DTBP) at 130°C, we have observed that the apparent relative reactivity of $C_8F_{17}I$ (monoadduct) is constant versus time. On the contrary, with cyclohexyl percarbonate (CHPC) at 47°C, it decreases continuously. On the other hand the ratio of the initial rates of consumption of monomer to telogen is close to 1 at high temperature while it is near to 2 at low temperature. These results clearly demonstrate that the mechanism proceeds by monoaddition in the first case (DTBP) while it is by propagation in the second case (CHPC). Secondly, we have proposed a mathematical simulation of these two kinds of reaction and discussed the validity of these laws.

Résumé

La télomérisation du C_2F_4 avec $C_6F_{13}I$ par divers amorceurs radicalaires a été réalisée. Cela a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur le processus réactionnel. En effet, avec le peroxyde de *tertio*-butyle (DTBP) à 130°C, on observe que la réactivité relative apparente du $C_8F_{17}I$ (monoadduit) est constante au cours du temps alors qu'avec le percarbonate de cyclohexyle (CHPC), ce même paramètre diminue continuellement. Par ailleurs, le rapport des vitesses initiales de consommation en monomère et en télogène est proche de 1 à température élevée alors qu'il est voisin de 2 à basse température. Cela montre clairement que dans le premier cas, on a affaire à un processus par monoadditions successives, alors que dans le second, le radical créé se propage. Une modélisation des résultats a été proposée et discutée afin d'améliorer le contrôle de ces réactions. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Télomérisation; Tétrafluoroéthylène; Iodure de perfluoroalkyle; Mécanisme radicalaire; Telomerization; Tetrafluoroethylene; Perfluoroalkyl iodide; Radical process

1. Introduction

Nous avons déjà eu l'occasion d'étudier la télomérisation du tétrafluoroéthylène (C_2F_4) avec le tétrachlorure de carbone [1]. Nous avons alors pu comparer les réactions réalisées avec une catalyse rédox avec les résultats connus d'un amorçage radicalaire. Si des données radicalaires existent pour les iodures de perfluoroalkyles, les mécanismes correspondants ont été peu étudiés.

L'objet du présent article est d'apporter une contribution à cette étude.

2. Résultats

La télomérisation par amorçage radicalaire des R_FI avec C_2F_4 a donné lieu à un grand nombre de brevets basés sur l'utilisation de différents amorceurs. Nous les avons résumés dans le Tableau 1.

Les degrés de polymérisation \overline{DP}_n varient entre 1.5 et 3; cependant, l'ensemble de ces travaux ne constitue pas une étude approfondie de l'influence des divers facteurs sur la sélectivité de la réaction. Nous avons donc entrepris cette étude avec un télogène modèle $C_6F_{13}I$ dont le comportement reflète bien celui des autres R_FI comportant plus de deux carbones. Les réactions ont été réalisées en tubes scellés dans des conditions particulières décrites en partie expérimentale.

* Corresponding author.

Tableau 1
Télomérisation radicalaire de C₂F₄ avec les iodures de fluoroalkyle (sans solvant)

Télogène (R _O)	Amorceur (C _O)	T (°C)	DP _n	Réf.
R _F I (1.6)	AIBN, DTBP (4 · 10 ⁻²)	90–116	2.2	[2]
C ₂ F ₅ I (2–4)	IPP, AIBN, BP	40–60	2–3	[3]
iC ₃ F ₇ I (1.1)	DTBP (1.4 · 10 ⁻²)	130	2 (n = 1–10)	[4]
R _F I (mélange)	DTBP	130	–	[5]
C ₂ F ₄ I ₂	BP	–	1–3	[6]
C ₂ F ₅ I, iC ₃ F ₇ I (2)	(RC ₆ H ₁₀ OCOO) ₂	60–90	~3 (n = 1–6)	[7]
CH ₃ CF ₂ I	Peroxyde d'acyle	–	n = 1–7	[8]
C ₂ F ₅ I (3)	(Cl ₂ C = CCl-COO) ₂ (4 · 10 ⁻³)	70–75	1.9	[9]
C ₂ F ₅ I (0.5)	C _m F _{2m+1} COOOH (10 ⁻²)	60–150	~3	[10]
C ₂ F ₅ I (2–9)	C _m F _{2m+1} COO) ₂ (2 · 10 ⁻³)	25–65	1.8–2.5	[11]

AIBN: azoisobutyronitrile.

DTBP: peroxyde de ditertiobutyle.

IPP: peroxydicarbonate de diisopropyle.

BP: peroxyde de benzoyle.

R_O et C_O sont définis dans le texte.

en faisant varier les rapports caractéristiques de la télomérisation R_O et C_O définis par:

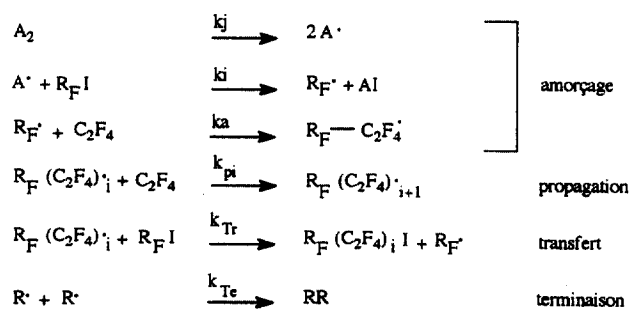
$$R_O = (C_6F_{13}I)/(C_2F_4) \quad C_O = (\text{Amorceur})/(C_2F_4)$$

Nous avons fait varier la nature et concentration en amorceur et étudié dans chaque cas les paramètres suivants: Conv. C₂F₄ et Conv. C₆F₁₃I qui sont les conversions en monomère et télogène; de même sont déterminés par CPG selon la méthode définie dans la première partie, le DP_n et la réactivité r_{8/6} [1] avec

$$r_{8/6} = (\text{taux de conversion en } C_8F_{17}I) /$$

$$(\text{taux de conversion en } C_6F_{13}I)$$

Nous rappelons succinctement le mécanisme général de cette réaction:



2.1. Influence de la nature de l'amorceur

Nous avons utilisé cinq amorceurs dont les températures de décomposition (T) pour un temps de demi-vie t_{1/2} d'une heure sont donnés ci-dessous:

Peroxyde de di- <i>tertio</i> -butyle (DTBP)	T = 148°C
Peroxyde de benzoyle (BP)	T = 92°C
Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN)	T = 84°C

Peroxyvalate de <i>tertio</i> -butyle (BTP)	T = 75°C
Peroxydicarbonate de dicyclohexyle (CHPC)	T = 60°C

Les résultats obtenus en 3 heures (ce qui correspond à trois demi-vies dans chaque cas) pour R_O = 1 et C_O = 10⁻² sont donnés dans le Tableau 2.

L'azo-bis-isobutyronitrile et le peroxyde de benzoyle, qui sont d'ailleurs insolubles dans l'iodure de perfluorohexyle à température ambiante, conduisent, que ce soit en terme d'efficacité ou de sélectivité, à de moins bons résultats que les autres amorceurs qui donnent des résultats tout à fait comparables entre eux.

2.2. Influence de la nature du solvant

Le peroxyde de di-*tertio*-butyle a été arbitrairement choisi pour l'étude de l'influence d'un éventuel solvant, dans les conditions de l'essai précédent mais avec 1 ml de solvant dans chaque cas (pour 7 mmol de monomère).

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 3.

L'influence des solvants, qui sont d'ailleurs tous miscibles avec C₆F₁₃I à température ambiante, est difficilement quantifiable puisqu'aucune corrélation n'est observée entre taux de conversion et constantes diélectriques ε.

L'utilisation d'un solvant n'apporte rien à la sélectivité de la réaction qui augmente quand r_{8/6} diminue et qui est dans

Tableau 2
Télomérisation radicalaire de C₂F₄ avec C₆F₁₃I avec divers amorceurs (sans solvant)

Amorceur	T (°C)	Conv. C ₂ F ₄	Conv. C ₆ F ₁₃ I	C ₈ F ₁₇ I	DP _n	r _{8/6}
DTBP	150	95%	50.9%	53.6%	1.86	0.91
BP	92	78%	42.0%	51.4%	1.86	1.16
CHPC	60	97%	49.7%	50.2%	1.93	1.00
BTP	75	97%	50.4%	52.5%	1.85	0.94
AIBN	85	77%	40.7%	50.4%	1.90	1.22

Tableau 3
Influence de la nature du solvant dans la télomérisation du C₂F₄ avec C₆F₁₃I

Solvant	ϵ [12]	Conv. C ₂ F ₄	Conv. C ₆ F ₁₃ I	C ₈ F ₁₇ I	$\overline{\text{DPn}}$	$r_{8/6}$
–	–	95%	50.9%	53.6%	1.86	0.91
CH ₃ CN	35.94	79%	39.4%	49.8%	1.99	1.27
<i>t</i> -Butanol	12.47	~ 80%	–	–peu de R _F I	formés–	–
CH ₂ Cl ₂	8.93	86%	45.8%	52.2%	1.87	1.04
Tétrahydrofuranne	7.58	4%	2.8%	61.8%	1.57	13.63
Acétate d'éthyle	6.02	31%	15.9%	52.1%	1.96	3.01
CCl ₂ –CF ₂ Cl	2.41	81%	43.9%	53.5%	1.85	1.06
Toluène	2.38	3%	2.2%	77.2%	1.36	10.52

Les constantes diélectriques ϵ des différents solvants sont indiquées à 25°C.

le meilleur des cas, pour CH₂Cl₂ et CCl₂FCF₂Cl, égale à celle obtenue en l'absence de solvant, les taux de conversion étant sensiblement plus faibles.

Certains solvants, comme le tétrahydrofurane (THF) ou le toluène, inhibent complètement la réaction. Cette inhibition peut être attribuée dans le cas du toluène à la présence de complexe par transfert de charge [13].

Le *tertio*-butanol entraîne, quant à lui, la formation de nombreux produits secondaires constituant une famille de télomères. La présence de 2-butène, provenant vraisemblablement de la déshydratation du *tertio*-butanol a été mise en évidence, dans la phase gazeuse, par un couplage CPV-masse. Ces produits secondaires sont donc, probablement, des produits d'addition R_FI-2-butène.

2.3. Influence de la température

La température est intimement liée à l'amorceur utilisé. Elle permet de jouer, sur les temps de demi-vie et donc sur la décomposition de l'amorceur. Les essais suivants ont donc été effectués, à différentes températures, afin d'évaluer l'influence de la décomposition de l'amorceur sur la télomérisation, dans des conditions analogues aux conditions précédentes ($R_O = 1$; $C_O = 10^{-2}$; temps = 1 h) (Tableau 4).

Les résultats obtenus apparaissent globalement comparables. Le peroxyde de di-*tertio*-butyle s'avère être l'amorceur le plus performant, aussi bien en terme d'efficacité que de sélectivité. Le peroxydicarbonate de diisopropyle (IPP) est l'amorceur le moins 'sélectif', alors que le peroxydicarbonate de dicyclohexyle et le peroxyphalate de *tertio*-butyle conduisent à des résultats intermédiaires et similaires.

Tableau 4
Influence de la température sur la télomérisation de C₂F₄ avec C₆F₁₃I

Amorceur	T (°C)	$t_{1/2}$ (h)	Conv. C ₂ F ₄	Conv. C ₆ F ₁₃ I	C ₈ F ₁₇ I	$\overline{\text{DPn}}$	$r_{8/6}$
DTBP	150	1	97%	52.1%	54.1%	1.80	0.88
DTBP	138	3	98%	51.9%	55.8%	1.76	0.85
DTBP	130	6	98%	53.6%	55.0%	1.78	0.84
BTP	59	6	87%	44.7%	49.2%	1.95	1.14
CHPC	47	6	80%	40.6%	49.3%	1.97	1.25
IPP	47	6	89%	41.6%	42.9%	2.13	1.37

La température n'apparaît donc pas comme un facteur déterminant de cette réaction de télomérisation, qui reste très efficace y compris pour des temps de demi-vie de 6 heures.

2.4. Influence de la durée de la réaction

Compte tenu des différences peu sensibles observées suivant l'amorceur utilisé, ces essais ont été effectués dans le cas du peroxyde de di-*tertio*-butyle (à 130°C) et dans le cas du peroxydicarbonate de dicyclohexyle (à 47°C). La température est fixée par un temps de demi-vie de 6 heures, avec R_O égal à 1 et C_O égal à 10^{-2} .

Les résultats sont résumés dans le Tableau 5 et la Fig. 1 pour le DTBP et le Tableau 6 et la Fig. 2 pour le CHPC.

L'observation des courbes précédentes met en évidence la très grande efficacité du peroxyde de di-*tertio*-butyle, puisque dès 10 minutes de réaction, les taux de conversion sont très élevés (Fig. 1). L'augmentation de la durée de la réaction et donc des taux de conversion, se traduit par une diminution du taux de C₈F₁₇I associée à une augmentation de $\overline{\text{DPn}}$, tandis que la réactivité relative $r_{8/6}$ reste pratiquement constante.

Le peroxydicarbonate de dicyclohexyle apparaît comme moins efficace que le peroxyde de *tertio*-butyle. Contrairement au DTBP, le CHPC fait apparaître une composition du mélange des télomères globalement constante (taux de C₈F₁₇I et $\overline{\text{DPn}}$) quels que soient la durée de la réaction et les taux de conversion. Ce phénomène correspond à une forte diminution de la réactivité relative apparente de C₈F₁₇I par rapport à C₆F₁₃I. Nous avons vérifié que ce comportement n'est pas lié à la faible solubilité du CHPC dans le milieu

Tableau 5
Influence du temps sur la télomérisation de C₂F₄ avec C₆F₁₃I (DTBP)

Durée (mn)	Conv. C ₂ F ₄ (%)	Conv. C ₆ F ₁₃ I (%)	C ₈ F ₁₇ I (%)	$\overline{\text{DPn}}$	$r_{8/6}$
10	61.4	37.1	60.7	1.65	1.06
20	71.9	42.5	58.0	1.69	0.99
30	85.5	48.4	54.5	1.76	0.94
40	91.6	51.7	54.9	1.77	0.87
50	93.7	51.0	51.7	1.84	0.95
120	91.7	48.4	50.3	1.89	1.03

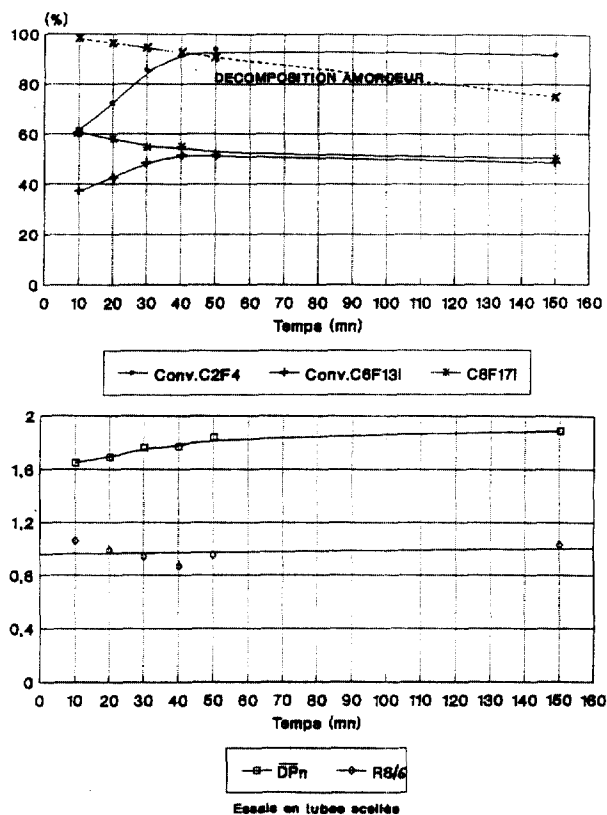


Fig. 1. Téliomérisation radicalaire (DTBP) $C_6F_{13}I$; $R_O=1$; $C_O=0.01$; $T=130^\circ C$; Influence du temps.

Tableau 6
Influence du temps sur la téliomérisation de C_2F_4 avec $C_6F_{13}I$ (CHPC)

Durée (mn)	Conv. C_2F_4 (%)	Conv. $C_6F_{13}I$ (%)	$C_8F_{17}I$ (%)	\overline{DPn}	$r_{8/6}$
10	11.7	5.3	44.1	2.18	10.50
20	28.3	12.7	41.8	2.22	4.58
30	49.0	23.2	43.9	2.10	2.41
40	53.1	25.0	44.0	2.12	2.24
50	55.1	27.1	46.3	2.03	1.98
150	92.0	46.6	48.7	1.97	1.10

réactionnel: les résultats sont identiques lorsqu'on opère en milieu homogène dans $CF_2Cl-CFCl_2$.

La comparaison de ces deux types d'amorceur (qui génèrent tous deux des radicaux alkoxy de réactivités comparables) est très intéressante car si le résultat final est pratiquement le même, le début de réaction semble procéder différemment. En effet, avec le DTBP à $130^\circ C$, le \overline{DPn} et la réactivité sont beaucoup plus petits que dans le cas du CHPC à $47^\circ C$. Ensuite, les réamorçages des R_{FI} et l'évolution différente des rapports molaires télégène/monomère R font que ces deux paramètres se rapprochent. Il semble donc qu'à plus haute température, ce soit le mécanisme par monoaddition qui prime, alors qu'à basse température, ce soit celui par propagation.

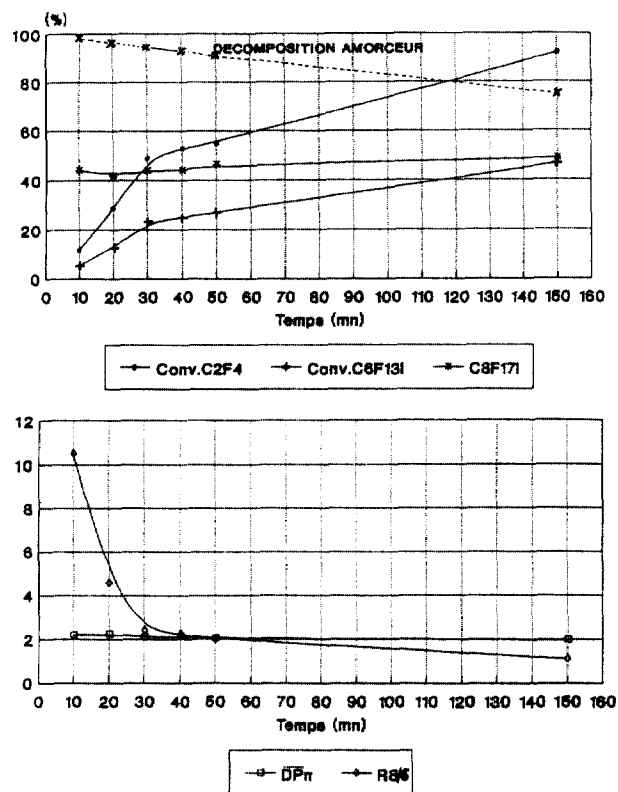


Fig. 2. Téliomérisation radicalaire (CHPC) $C_6F_{13}I$; $R_O=1$; $C_O=0.01$; $T=47^\circ C$; Influence du temps.

Tableau 7
Téliomérisation de C_2F_4 avec $C_6F_{13}I$ (CHPC) à $47^\circ C$ pendant 50 min pour $C_O=10^{-2}$

R_O	Conv. C_2F_4 (%)	Conv. $C_6F_{13}I$ (%)	$C_8F_{17}I$ (%)	\overline{DPn}	$r_{8/6}$
0.5	53.9	48.0	40.9	2.25	1.23
1	55.1	27.1	46.3	2.03	1.98
2	65.7	18.0	52.2	1.82	2.65

2.5. Influence de R_O

La téliomérisation radicalaire avec le peroxyde de di-*tertio*-butyle s'apparentant, comme cela sera développé ultérieurement, à une téliomérisation par monoadditions successives (réactivités relatives apparentes constantes), R_O n'a aucune incidence directe sur le résultat de cette réaction.

L'influence de R_O est donc étudiée dans le cas de la téliomérisation avec le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (Tableau 7).

Sur la Fig. 3, nous avons représenté la variation des divers paramètres: ainsi, une augmentation de R_O s'accompagne d'une diminution sensible du \overline{DPn} , mais aussi d'une forte augmentation de la réactivité apparente du $C_8F_{17}I$.

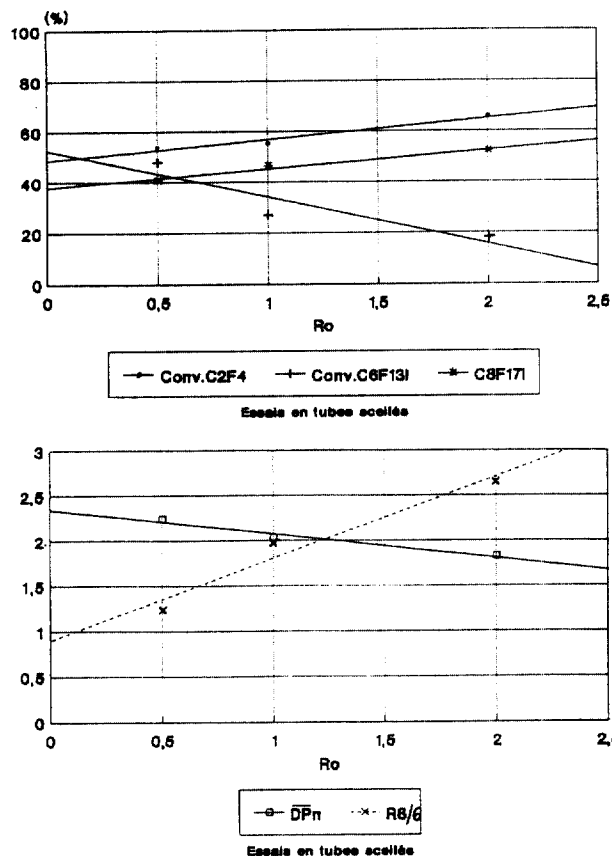


Fig. 3. Télomérisation radicalaire (CHPC) $C_6F_{13}I$; $t = 50$ mn; $C_0 = 0.01$; $T = 47^\circ C$; Influence de R_o .

Tableau 8
Influence de C_0 dans la télomérisation de C_2F_4 avec $C_6F_{13}I$ (CHPC) à $47^\circ C$ pendant 50 min pour $R_o = 1$

R_o	Conv. C_2F_4 (%)	Conv. $C_6F_{13}I$ (%)	$C_8F_{17}I$ (%)	DPn	$r_{8/6}$
$5 \cdot 10^{-3}$	60.7	27.7	41.7	2.18	2.10
10^{-2}	55.1	27.1	46.3	2.03	1.98
$2 \cdot 10^{-2}$	79.1	37.9	45.0	2.09	1.45

2.6. Influence de C_0

Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, cette étude est basée sur la télomérisation avec le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (Tableau 8).

L'augmentation de C_0 se traduit par une augmentation sensible des taux de conversion (Fig. 4) alors que la réactivité relative apparente du $C_8F_{17}I$ diminue de façon importante (Fig. 4).

3. Discussion des résultats

L'ensemble des essais effectués, dans le cadre de la télomérisation par catalyse radicalaire de l'iodure de perfluoro-hexyle avec le tétrafluoroéthylène, a permis de mettre en

évidence deux comportements différents suivant l'amorceur utilisé, le peroxyde de di-*tert*-butyle à $130^\circ C$ et le peroxydicarbonate de dicyclohexyle à $47^\circ C$.

3.1. Cas du peroxyde de di-*tert*-butyle

Le phénomène remarquable de cette réaction de télomérisation est la mise en évidence de l'invariance des réactivités relatives apparentes des iodures de perfluoroalkyle. Ces réactivités relatives apparentes, dont la détermination est basée sur un modèle de monoadditions successives et compétitives, constituent donc un ensemble de paramètres caractérisant la réaction de télomérisation.

La très grande efficacité de la réaction ne permet pas, cependant, de déterminer avec précision les vitesses initiales de consommation du monomère et du télogène, afin de confirmer l'existence d'un processus basé sur des réactions de monoaddition.

Compte tenu de l'invariance de ces réactivités relatives apparentes, le processus cinétique réel n'est probablement pas très éloigné d'un modèle basé sur des monoadditions successives, la 'propagation' étant alors le résultat du réamorçage des produits intermédiaires.

Dans le cas présent, la détermination expérimentale de ces réactivités relatives apparentes, montre que les iodures de perfluoroalkyle sont équiréactifs:

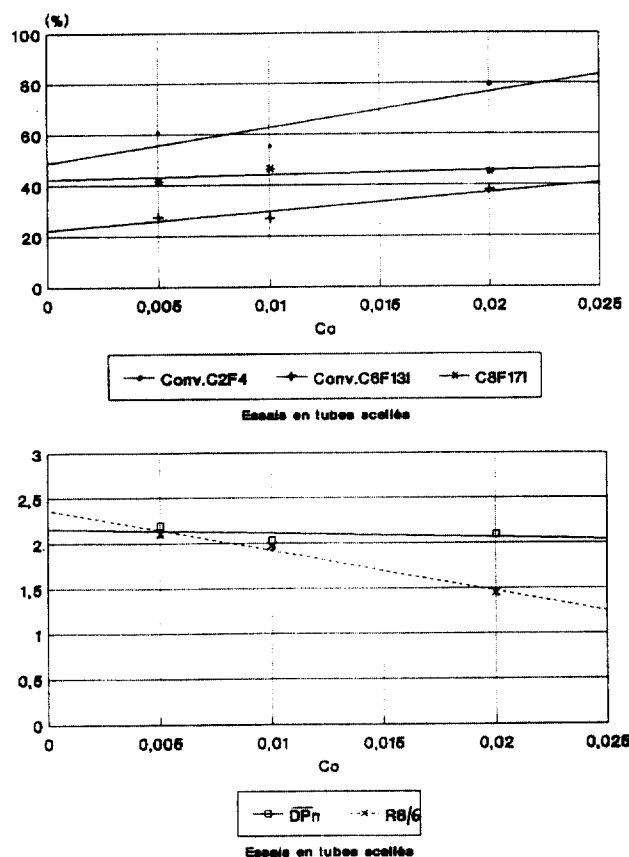


Fig. 4. Télomérisation radicalaire (CHPC) $C_6F_{13}I$; $t = 50$ mn; $R_o = 1$; $T = 47^\circ C$; Influence de C_0 .

$r_{2n/6}=1$ quel que soit $n \geq 3$

Ces réactivités relatives permettent donc de modéliser la télomérisation radicalaire, par l'intermédiaire du peroxyde de di-*tertio*-butyle, des iodures de perfluoroalkyle.

3.2. Cas du peroxydicarbonate de di-cyclohexyle

Le cas de la télomérisation radicalaire avec le peroxydicarbonate de dicyclohexyle est très différent. En effet, les variations importantes des réactivités relatives apparentes, notamment en fonction de la durée de la réaction, et donc des taux de conversion, sont en désaccord avec un modèle basé sur des monoadditions successives.

Au contraire, la comparaison des vitesses initiales de consommation du monomère et du télomère met en évidence l'importance de la propagation ($VC_2F_4 \sim 2 VC_6F_{13}I$), qui est d'ailleurs confirmée par l'obtention d'un \overline{DPn} égal à 2, dès les premiers instants de la réaction.

Le phénomène remarquable reste l'invariance de la répartition télomère avec l'avancement de la réaction, comme le montrent les répartitions expérimentales présentées dans le Tableau 9.

Or, d'une manière générale en télomérisation, le \overline{DPn} diminue avec l'avancement de la réaction, du fait de l'augmentation de R qui favorise la formation de télomères de faible masse molaire. Dans le cas présent, si la formation de ces télomères est favorisée par l'augmentation de R , au fil de la réaction, le réamorçage des produits intermédiaires est susceptible d'annuler cet effet, la répartition pouvant alors devenir invariante.

Dans le cas d'une télomérisation classique, la théorie de David et Gosselain [14] permet de calculer les fractions molaires $F(i)$ des différents télomères à partir des constantes de transfert C_i et du rapport R :

$$F(1) = \frac{C_1 R}{C_1 R + 1}$$

$$F(2) = \frac{C_2 R}{(C_1 R + 1)(C_2 R + 1)}$$

Tableau 9
Répartition moléculaire des télomères obtenus avec le CHPC à 47°C

Conv. C ₂ F ₄	Conv. C ₆ F ₁₃ I	% C ₈ F ₁₇ I	% C ₁₀ F ₂₁ I	% C ₁₂ F ₂₅ I	% C ₁₄ F ₂₉ I	% C ₁₆ F ₃₃ I	% C ₁₈ F ₃₇ I
12%	5.3%	44.1	23.5	14.8	9.3	4.8	3.6
28%	12.7%	41.8	24.9	15.7	8.7	4.7	4.3
49%	23.2%	43.9	26.1	15.6	7.7	3.5	3.2
53%	25.0%	44.0	25.4	15.5	8.2	3.8	3.25
5%	27.1%	46.3	26.0	14.9	6.9	3.0	3.0
61%	27.7%	41.7	25.5	16.3	9.0	4.0	3.5
79%	37.9%	45.0	25.6	15.1	7.6	3.5	3.3
92%	46.6%	48.7	25.7	13.5	6.4	2.9	2.8

$$F(n) = \frac{C_n R}{\prod_{i=1}^n (C_i R + 1)}$$

En admettant a priori que toutes les constantes de transfert sont égales, les fractions molaires sont données par:

$$F(n) = \frac{CR}{(CR+1)^n}$$

Le calcul (voir Appendice A) de proche en proche de l'évolution des télomères, en tenant compte des réamorçages des télomères, suivant leur concentration (les iodures de perfluoroalkyle étant en première approximation considérés comme équiréactifs), à l'aide des formules précédentes ($R_0 = 1$, $C = 1$), permet de retrouver l'invariance de la répartition télomère avec les taux de conversion, comme le montrent les courbes de la Fig. 5.

Seul le rapport R_0 est susceptible de jouer sur la répartition télomère.

Le calcul précédent, en considérant que toutes les constantes de transfert sont égales à 1 et que les iodures de perfluoroalkyle sont équiréactifs, permet de déterminer l'influence du rapport R_0 sur la répartition télomère (Fig. 6).

Cependant, cette simulation est imparfaite car il faudrait déterminer les véritables valeurs des constantes de transfert pour obtenir un résultat généralisable à toutes les valeurs de R_0 .

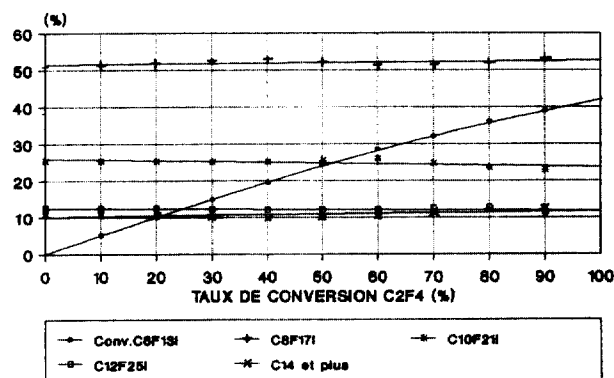


Fig. 5. Simulation télomérisation radicalaire. C₆F₁₃I; CHPC; $R_0 = 1$.

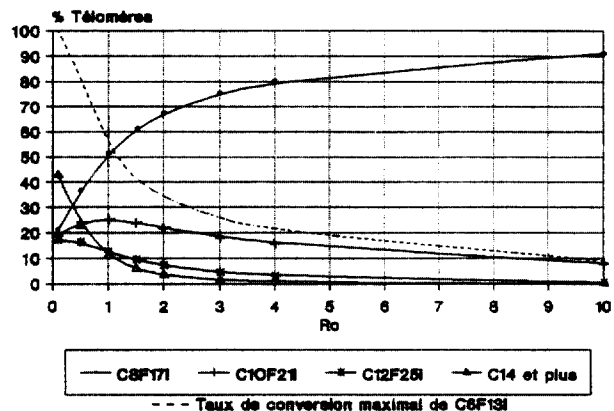


Fig. 6. Simulation télomérisation radicalaire. C₆F₁₃I; Influence de R_0 .

4. Partie expérimentale

Les essais sont réalisés en tubes scellés (longueur 130 mm, diamètre intérieur 9.7 mm, épaisseur 4.3 mm) d'environ 10 ml de volume.

4.1. Remplissage des tubes

Les amorces sont introduits au préalable dans les tubes, soit en poudre (AIBN, BP), soit en solution (BTP, IPP, DTBP, CHPC), dans le télogène ($C_6F_{13}I$) ou le solvant. La quantité introduite est contrôlée par pesée (AIBN, BP, CHPC) ou à l'aide d'une micro pipette (BTP, IPP, DTBP). Le tube est alors placé sur une rampe à vide. Les réactifs déjà introduits sont piégés à l'azote liquide.

Après avoir purgé la rampe à l'hélium, on introduit le télogène (ou le complément en télogène) sous vide, par l'intermédiaire d'une burette sous pression, préalablement étalonnée, et piégée à l'azote liquide.

Après une nouvelle purge, le tétrafluoroéthylène est introduit en phase gazeuse et piégé, à son tour, à l'azote liquide. La quantité introduite est déterminée, après étalonnage, par la pression ou plutôt la chute de pression, observée dans un réservoir intermédiaire, alimenté par une bouteille (10 bars).

Le tube est alors scellé au chalumeau et prêt à être mis en réaction.

4.2. Réacteur

Les réactions sont effectuées à l'aide d'un réacteur, constitué d'un bloc d'aluminium pouvant accueillir 12 tubes. Le chauffage est obtenu par l'intermédiaire de colliers chauffants; la régulation est à action différentielle ($\pm 1^\circ C$). Le bloc d'aluminium est monté sur rail et se déplace en translation (va-et-vient) assurant une bonne agitation des tubes. L'ensemble est équipé d'un système de programmation permettant la réalisation d'essais de longue durée.

4.3. Dégazage des tubes

Les tubes sont plongés dans l'azote liquide puis placés sur la rampe à vide. Après avoir fait le vide sur la rampe, le tube est cassé puis réchauffé jusqu'à la température ambiante. Le contenu du tube s'écoule dans le 'coeur', les gaz et les liquides 'légers' sont recueillis dans un piège métallique, préalablement pesé, plongé dans l'azote liquide.

Les produits 'lourds' sont récupérés dans le coeur, la quantité étant déterminée par pesées successives, avant et après récupération (et lavage) sans perte de débris de verres.

Le piège métallique est alors dégazé (après pesée) sur la rampe à vide. La phase gazeuse est recueillie dans un ballon de 250 ml. Le piège métallique est alors pesé et la phase liquide (liquides 'légers') est extraite en vue des analyses chromatographiques.

La masse de phase gazeuse est déterminée par soustraction à partir des pesées précédentes.

Le contenu du tube est donc séparé en trois fractions, de masses connues, prêtes à être analysées:

- liquides 'lourds' (coeur)
- liquides 'légers' (piège)
- phase gazeuse.

4.4. Analyse de la phase gazeuse

La phase gazeuse est analysée en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur un chromatographe Intersmat PGC 10 (DELSI), équipé d'un catharomètre et d'une boucle d'injection en phase gazeuse. L'appareil fonctionne en isotherme à $80^\circ C$, le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène avec un débit de 41/h. Les colonnes utilisées sont des colonnes remplies:

- DC 200 silicone (méthyle) sur Volaspher à 30%. Apolaire (longueur 4 m, \varnothing 6 mm)
- Alumine, oxyde d'aluminium 90. Merk, 2% d'huile. Polaire (longueur 4 m, \varnothing 6 mm)

L'enregistrement des chromatogrammes est effectué à l'aide d'un intégrateur SHIMADZU CR3. Les pourcentages molaires de chacun des constituants de ce mélange gazeux sont déterminés par une méthode de normalisation d'aires corrigées. Les surfaces des pics sont donc pondérées par des facteurs de réponses, déterminés au préalable par un étalonnage en pression partielle. La validité de l'analyse peut être vérifiée en comparant la pression injectée et la somme des pressions partielles après calcul.

4.5. Analyse des phases liquides

La phase liquide est, elle aussi, analysée en CPG sur un chromatographe Varian 3300, équipé d'un microcatharomètre et d'injecteurs pour phase liquide. L'appareil est utilisé en programmation de température:

- palier de 2 mn à $50^\circ C$;
- $10^\circ C$ par minute de 50 à $240^\circ C$;
- palier de 20 mn à $240^\circ C$;
- refroidissement.

Le gaz vecteur est l'hélium, utilisé avec un débit de 0.4 l/h.

Les colonnes sont des colonnes macrobores:

- DB-1—Silicone (méthyle), longueur 30 m, \varnothing 0.53 mm, épaisseur 3 μm . Apolaire
- DB210—Silicone (50% méthyle, 50% trifluoropropyle), longueur 30 m, \varnothing 0.53 mm, épaisseur 1 μm .

L'enregistrement des chromatogrammes est effectué à l'aide d'un intégrateur ENICA 21 (DELSI). Le calcul des pourcentages molaires de chacun des constituants est basé sur une méthode de normalisation d'aires corrigées. Les facteurs de réponses sont déterminés relativement au $C_6F_{13}I$, à l'aide de mélanges synthétiques préparés à partir de fractions pures de $R_F I$ allant de $C_4F_9 I$ à $C_{12}F_{25} I$. Le facteur de réponse de $C_2F_5 I$ et ceux des homologues supérieurs de $C_{12}F_{25} I$ sont obtenus par extrapolation des valeurs déterminées pour les autres $R_F I$.

4.6. Calcul

Les calculs des bilans, des taux de conversion et de la répartition des télomères sont effectués à l'aide d'un tableur. Les quantités de réactifs introduits, les masses de chacune des fractions récupérées et les pourcentages molaires des différents constituants dans chaque phase permettent de calculer l'ensemble des résultats nécessaires à la caractérisation de la réaction.

Les bilans matières, les taux de conversion sont calculés à partir des produits récupérés. Les bilans matières permettent de valider la manipulation.

La répartition des télomères prend en compte les produits allant du monoadduit au $C_{18}F_{37}I$. Les degrés de polymérisation moyens sont calculés à partir de cette répartition.

5. Conclusion

Dans le cas de la télomérisation radicalaire des iodures de perfluoroalkyle, la température apparaît une fois de plus comme un facteur déterminant.

En effet, à basse température (cas du peroxydicarbonate de di-cyclohexyle à 47°C), la propagation est prépondérante et la répartition télomère reste inchangée quels que soient les taux de conversion (la diminution de \overline{DP}_n due à l'augmentation de R est compensée par le réamorçage des télomères formés).

Dans ce cas, compte tenu de la grande complexité de la réaction, sur le plan cinétique, le modèle proposé reste imparfait. L'obtention d'un modèle performant nécessiterait la détermination de toutes les constantes de transfert et des constantes de réamorçage des iodures de perfluoroalkyle, ce qui rend le problème bien délicat.

Par contre, pour des températures plus élevées (cas du peroxyde de di-*tertio*-butyle à 130°C), la réaction peut être assimilée à un modèle de monoadditions successives, les réactivités relatives apparentes permettant alors de modéliser la télomérisation par catalyse radicalaire.

Appendice A

Télomérisation radicalaire CHPC

Dans le cas de la télomérisation de l'iodure de perfluoroalkyle ($C_6F_{13}I$), soit:

$$R = \frac{[C_6F_{13}I]}{[C_2F_4]} = R(0) \text{ en début de réaction}$$

C : constante de transfert des R_pI ; M_0 : nombre de moles initial de monomère; N_0 : nombre de moles initial de télomère (nombre de moles total de R_pI).

Au départ $\alpha_M = 0$ (α_M : taux de conversion du monomère).

Les télomères (d'ordre i) qui vont se former, ne proviennent que du télomère d'ordre 0 (télomère de départ: $C_6F_{13}I$).

Les fractions molaires $F(0,i)$ de ces télomères sont calculées par la théorie de David et Gosselain [14]:

$$F(0,i) = \frac{C \cdot R}{(1 + C \cdot R)^i}$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}(0)$ peut être calculé par:

$$\overline{DP}(0) = \sum_{i=1}^n i F(0,i)$$

Remarque:

ordre 0 $\rightarrow C_6F_{13}I$

ordre 1 $\rightarrow C_8F_{17}I$

ordre 2 $\rightarrow C_{10}F_{21}I$

A ce stade, soit ε le taux de conversion du monomère (ε : incrément égal à 0.1% par exemple), l'évolution du brut réactionnel peut être calculée:

$$\alpha_M = \varepsilon$$

Monomère restant: $M_0(1 - \varepsilon)$

$$C_6F_{13}I \text{ consommé: } \frac{\varepsilon M_0}{\overline{DP}(0)}$$

$$C_6F_{13}I \text{ restant: } N_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{R_0 \cdot \overline{DP}(0)} \right) = T_0(\varepsilon)$$

$$C_i \text{ formé: } N_0 \frac{\varepsilon}{R_0 \cdot \overline{DP}(0)} = F(0,i) = T_i(\varepsilon)$$

(télomère d'ordre i)

Le mélange est alors constitué de n télomères potentiels (d'ordre j), susceptibles de donner lieu à une réaction de télomérisation.

Les rapports $R(j)$ peuvent être calculés, les fractions molaires des télomères d'ordre i provenant des télomères d'ordre j étant données, en admettant que les R_pI sont équi-réactifs, par les formules suivantes:

$$F(0,i) = \frac{C \cdot R(0)}{(1 + C \cdot R(0))^i} \quad i > 0$$

$$F(j,i) = \frac{C \cdot R(j)}{(1 + C \cdot R(j))^i} \quad i > j$$

Les différents degrés de polymérisation moyens en nombre $\overline{DP}(j)$, pour chaque télomère d'ordre j , sont donnés par:

$$\overline{DP}(j) = \sum_{i=j+1}^n (i-j) \cdot F(j,i)$$

si $C \cdot R(j) > 0.2$, ($\overline{DP}(j) < 5$) [15,16]. Remarque: Si $C \cdot R(j) \leq 0.2$, $\overline{DP}(j)$ est calculé par la formule de Mayo [17]:

$$\overline{DP}(j) = 1/R(j)$$

Dans l'intervalle, α_{M_0} supplémentaires de monomère ont été consommés ($\alpha_M = 2\varepsilon$) et la nouvelle composition du brut réactionnel peut être calculée: Monomère restant: $M_0(1 - 2\varepsilon)$

$$C_6F_{13}I \text{ consommé: } \frac{\varepsilon M_0}{\overline{DP}(0)} \cdot T_0(\varepsilon)$$

$$= \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)} \cdot N_0 \cdot T_0(\varepsilon)$$

$$C_6F_{13}I \text{ restant: } N_0 \cdot T_0(\varepsilon) - N_0 \cdot T_0(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)}$$

$$= T_0(2\varepsilon)$$

$$\text{donc: } T_0(2\varepsilon) = N_0 \cdot T_0(\varepsilon) \left[1 - \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)} \right]$$

$$C_8F_{17}I \text{ consommé: } \frac{\varepsilon M_0}{\overline{DP}(1)} \cdot T_1(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{R(1) \cdot \overline{DP}(1)} N_0 \cdot T_1(\varepsilon)$$

$$C_8F_{17}I \text{ formé: } \frac{\varepsilon M_0}{\overline{DP}(0)} \cdot T_0(\varepsilon) \cdot F(0,1)$$

$$= \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)} T_0(\varepsilon) \cdot F(0,1)$$

$$C_8F_{17}I \text{ restant: } N_0 \cdot T_1(\varepsilon) + N_0 \cdot T_0(\varepsilon) \cdot F(0,1) \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)}$$

$$- N_0 \cdot T_1(\varepsilon) \cdot \frac{\varepsilon}{R(1) \cdot \overline{DP}(1)}$$

donc:

$$T_1(2\varepsilon) = N_0 \cdot T_1(\varepsilon) \left[1 - \frac{\varepsilon}{R(1) \cdot \overline{DP}(1)} \right]$$

$$+ \frac{\varepsilon}{R(0) \cdot \overline{DP}(0)} N_0 \cdot T_0(\varepsilon) \cdot F(0,1)$$

et en généralisant:

$$T_i(2\varepsilon) = N_0 \cdot T_i(\varepsilon) \left[1 - \frac{\varepsilon}{R(i) \cdot \overline{DP}(i)} \right]$$

$$+ \sum_{j=0}^{i-1} \frac{\varepsilon}{R(j) \cdot \overline{DP}(j)} N_0 \cdot T_j(\varepsilon) \cdot F(j,i)$$

L'opération peut alors être renouvelée à partir du nouveau mélange de télomères.

L'évolution de la répartition télomère peut donc être calculée de proche en proche en incrémentant le taux de conversion du monomère.

On peut calculer, à chaque instant, la composition globale apparente des télomères pour chaque télomère d'ordre $i \geq 1$.

Références

- [1] A. Battais, B. Boutevin, Y. Pietrasanta, R. Bertocchio, A. Lantz, J. Fluorine Chem. 42 (1989) 215.
- [2] E.I. DuPont de Nemours, Brevet U.S. 3 226 449 (1965).
- [3] Asahi Glass, Brevet Japan 48 42 852/73 (1973) [Chem. Abstr. 81 (1974) 13094].
- [4] Daikin Kogyo, Brevet Japan 74 61.104 (1974) [Chem. Abstr. 81 (1974) 119911k].
- [5] Daikin Kogyo, Brevet Japan 74 61.103 (1974) [Chem. Abstr. 81 (1974) 119910j].
- [6] Thiokol Chemical, Brevet All. 2 130 378 (1972).
- [7] Hoechst, Brevet All. 2 542 496 (1976).
- [8] C.S. Ronsvedt Jr., J. Org. Chem. 42 (11) (1977) 1985.
- [9] Hoechst, Brevet All. 1 915 395 (1970).
- [10] Kali Chemie, Brevet Fr. 2 163 444 (1972).
- [11] Hoechst, Brevet All. 2 164 567 (1973).
- [12] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry, VCH, 1988.
- [13] G. Bauduin, B. Boutevin, B. Pucci, J.P. Rigaud, Makromol. Chem. 188 (1987) 2339.
- [14] C. David, P.A. Gosselain, Tetrahedron 18 (1962) 639.
- [15] B. Boutevin, Y. Piétrasanta, Makromol. Chem. 186 (4) (1985) 831.
- [16] G. Bauduin, B. Boutevin, J.P. Mistral, L. Sarraf, Makromol. Chem. 186 (7) (1985) 1445.
- [17] F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2324.