

ETUDE COMPARATIVE DE LA CHLORATION DES POLYETHYLENES LINEAIRE ET RAMIFIE

Bienvenu-Magloire Quenum et Philippe Berticat

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Equipe associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 43, boulevard du onze novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

Quang-Tho Pham

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 39, boulevard du onze novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

(Reçu le 18 mars 1971)*

Résumé—La chloration à saturation dans du tétrachlorure de carbone à la température ambiante et en présence de rayonnement u.v., d'un polyéthylène haute-pression ramifié et d'un polyéthylène basse-pression linéaire conduit à des produits chlorés de structures voisines bien que le polymère ramifié subisse un plus grand nombre de coupures de chaînes. Ces polyéthylènes saturés en chlore présentent une microstructure et un comportement thermique analogue à ceux du polychlorure de vinyle chloré à saturation.

INTRODUCTION

D'ABONDANTS travaux⁽¹⁻⁶⁾ concernant les polyéthylènes chlorés (PEC), ont montré que leurs propriétés dépendent de la masse moléculaire, de la structure des polymères initiaux, de la méthode de chloration et de la quantité de chlore introduit. La chloration peut s'effectuer soit en suspension, soit en solution, soit encore en masse. Les catalyseurs utilisés sont souvent l'iode, les chlorures d'aluminium et ferrique.

La présente publication a pour objet une étude comparative de la chloration en suspension dans le CCl_4 des polyéthylènes linéaire et ramifié en présence des rayonnements u.v., et à la température ambiante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Polyéthylènes

Les caractéristiques des polyéthylènes haute-pression (PE-HP) ramifié et basse-pression (PE-BP) linéaire sont consignées dans le Tableau 1. Les mesures de masses moléculaires et de densité ont été effectuées par Chromatographie sur Gel Perméable (CGP) (Waters Associates) et sur Colonne à

TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES DES POLYETHYLENES HAUTE-PRESSION RAMIFIE ET BASSE-PRESSION LINÉAIRE

| | \bar{M}_n^* | \bar{M}_p^* | $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ | $\text{CH}_3/\text{CH}_2†$ | $\text{CH}/\text{CH}_3†$ |
|-------|---------------|---------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|
| PE-HP | 13 200 | 139 900 | 0,9204 | $3,6 \times 10^{-2}$ | 0,29 |
| PE-BP | 7600 | 61900 | 0,9821 | 4×10^{-3} | — |

* \bar{M}_n et \bar{M}_p obtenus selon la référence polystyrène en CGP ($Q = 11$).

† CH_3/CH_2 : rapports déterminés sur spectres RMN accumulés.

* Receipt delayed by British postal strike.

Gradient (Davenport). Les valeurs des rapports CH_3/CH_2 ont été déterminées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (Varian DA-60-IL).⁽⁷⁾

Chloration

Le polymère initial est soumis à un traitement conduisant à un produit de granulométrie fine avant d'être gonflé par des vapeurs de chloroforme et mis en suspension dans du CCl_4 . L'appareil de chloration a déjà été décrit par ailleurs.⁽⁸⁾

La vitesse de chloration et le taux maximal de chlore dépendent de l'homogénéité de la suspension qui est, en particulier, fonction de la granulométrie et de la cristallinité du polymère initial. En présence de vapeurs de CHCl_3 , les prises de poids après 60 h sont de 300 et 30 pour cent respectivement pour les PE-HP. Etant plus amorphe, le PE-HP se gonfle mieux et se chlore plus rapidement que le PE-BP. En deçà d'un taux de chlore de 66 pour cent environ, le milieu réactionnel est hétérogène et comprend deux phases: la première est constituée par des grains de polymère gonflés et partiellement chlorés, la seconde, par une solution dans le CCl_4 de polymère dont le taux de chlore est supérieur ou égal à 66 pour cent. En raison de la géométrie de l'appareillage, des prélevements représentatifs de l'ensemble ne peuvent être effectués qu'après homogénéisation parfaite du milieu.

Quelle que soit la nature des PE initiaux, le rendement d'une expérience de chloration est toujours de l'ordre de 75 pour cent et le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) décroît avant que le taux maximal de chlore soit atteint. Les pertes seraient surtout dues à la formation de produits légers, volatils ou solubles, non récupérables par précipitation.

Les polymères chlorés (PE-HPC et PE-BPC) étudiés ici proviennent des fractions de plus hautes masses moléculaires, recueillies après précipitation dans un mélange méthanol-tétrahydrofurane (30-70 en volumes), ce qui représente environ 60-80 pour cent des polymères chlorés bruts.

Polyéthylènes chlorés

Les PE-HPC et PE-BPC ont été analysés par i.r. (Beckmann IR-10, pastilles KBr) et RMN (solution à 15 pour cent dans l'hexachloro-butadiène chauffée à 130°—référence: hexaméthyle-disiloxane résonnant à 9,95 τ). Les masses moléculaires moyennes en nombre (\bar{M}_n) et densités ont été déterminées respectivement par osmométrie (Méchrolab 502—solvant: orthodichlorobenzène) et sur Colonne à Gradient (pastilles de 500 mg de polymère obtenues sous une pression de 10 tonnes).

Les teneurs en chlore ont été déterminées par argento-potentiométrie. La minéralisation de 50 à 100 mg de polymère—mélangé avec du peroxyde de sodium (20 parties en poids) et du carbonate disodique (8 parties)—est réalisée dans un creuset en acier inoxydable. Cette méthode, mise au point dans ce laboratoire, a l'avantage d'être rapide et précise.

En ce qui concerne l'étude de la stabilité thermique de ces polymères, nous avons utilisé une thermobalance Ugine-Eyraud B-60 et un four Heraeus ROK (A-4) 60.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Taux de chlore

Les taux de chlore (T) ont été déterminés pour les PE-HPC et PE-BPC à différents temps de chloration. On constate que T atteint sa valeur maximale (~74 pour cent) après 2 h et 4 h pour PE-HPC et PE-BPC respectivement. La Fig. 1 représente les variations du rapport Cl/C en fonction du temps, Cl/C étant obtenu d'après l'équation suivante:

$$\frac{\text{Cl}}{\text{C}} = \frac{14 T \times 10^{-2}}{35,5-34,5 T \times 10^{-2}}$$

A taux maximal en chlore, Cl/C est légèrement supérieur à l'unité, cependant, on peut raisonnablement représenter les polymères saturés en chlore par la formule globale:



L'intégration—par planimétrie—des spectres des protons α -méthines (—CHCl—) et β -méthylènes (—CH₂—) résonnant respectivement entre 4,05-6,05 τ et 6,05-8,95 τ , a révélé que si le rapport CHCl/CH₂ du PE-HPC croît lorsque l'on augmente

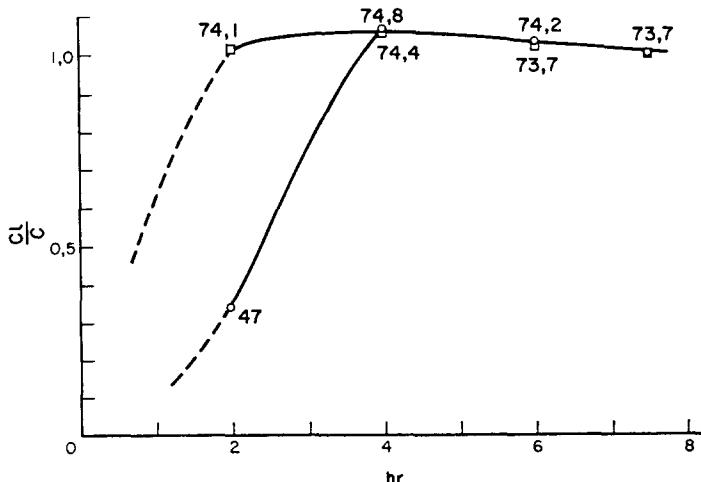


FIG. 1. Rapport Cl/C en fonction du temps de chloration—(□), PE-HP; (○), PE-BP. Les chiffres représentent les valeurs des taux de chlore.

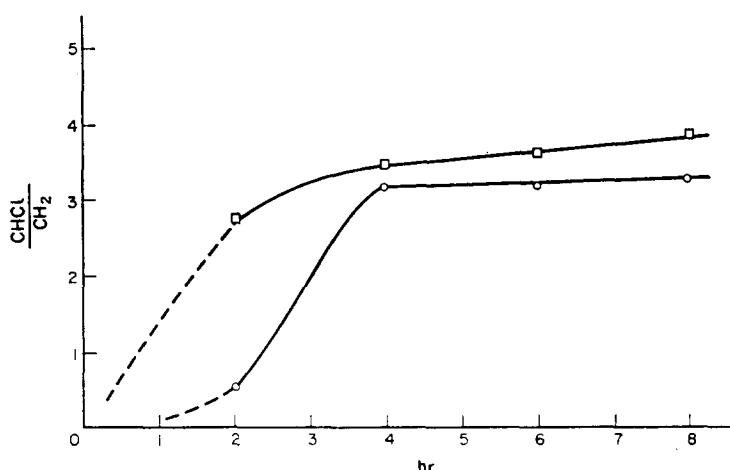


FIG. 2. Rapport CHCl/CH₂ en fonction du temps de chloration—(□), PE-HP; (○), PE-BP.

le temps de chloration (Fig. 2a), ce rapport reste pratiquement constant dans le cas du PE-BPC après 4 h (Fig. 2B). L'examen des spectres i.r.⁽⁹⁾ conduit à un résultat analogue. Il semble que les réactions de transformation des unités —CH₂—CCl₂— en —CHCl—CHCl—, déjà signalées dans l'étude des polychlorures de vinyle surchlorés (PCVS)⁽¹⁰⁾ se manifestent ici aussi, tout au moins en ce qui concerne le PE-HPC.

En présence de Cl₂ et des u.v., les PE-HPC subissent des coupures de chaînes, probablement aux points de ramifications. En effet, les valeurs de \bar{M}_n déterminées par osmométrie sont de $5,2 \times 10^4$ — $3,9 \times 10^4$ — $2,8 \times 10^4$ après 4, 6 et 8 h de chloration respectivement. En revanche, quelle que soit la durée de chloration, une fois le taux maximal de chlore atteint, les valeurs de \bar{M}_n des PE-BPC restent pratiquement

constantes et égales à 5×10^4 . Parallèlement la densité des PE-HPC augmente de 1,665 à 1,676 et 1,684, alors que celle des PE-BPC, égale à 1,664 reste inchangée.

La Fig. 3 représente les variations de $1/\overline{DPn}$ (en considérant l'unité monométrique hypothétique $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ — de masse moléculaire 97 — $\overline{DPn} = \bar{M}_n$: 97, pour le taux maximal en chlore) et du rapport CHCl/CH_2 en fonction du temps de chloration.

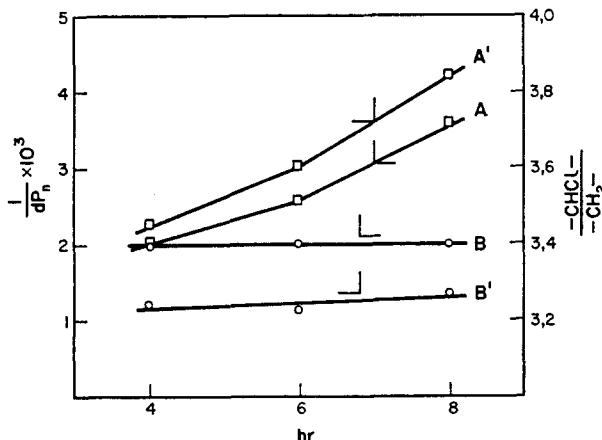
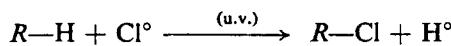


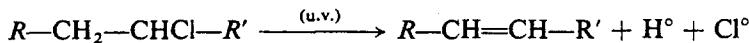
FIG. 3. Rapports $1/\overline{DPn}$ et CHCl/CH_2 en fonction du temps de chloration—PE-HP—(A), CHCl/CH_2 ; (A'), $1/\overline{DPn}$ PE-BP—(B), CHCl/CH_2 ; (B'), $1/\overline{DPn}$.

Pour chacun de ces deux polymères chlorés, les valeurs de ces deux rapports varient de façon parallèle. Tout se passe comme si l'abaissement des masses moléculaires des PE-HPC dû aux coupures de chaînes favorisait des réactions de réarrangement entraînant une régularité croissante de la microstructure, d'où l'augmentation de la densité. Pour l'expliquer, on peut admettre des mécanismes de chloration analogues à ceux que nous avons suggérés pour le PCV:^(10 11)

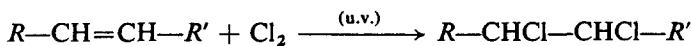
une réaction de substitution



conduisant à des motifs vinyles ou vinylidènes; une réaction de déchlorhydratation



suivie d'une réaction de chloration de la double liaison



ce qui expliquerait la présence prédominante des motifs dichloro-1,2-éthylène.

Microstructure des PE-HPC et PE-BPC

Après 2 h de chloration, le taux de chlore global du PE-BPC est de 47 pour cent. Une partie du polymère est soluble dans le CCl_4 (PE-BPC-S = 41 % en poids; $T = 67 \%$), son spectre RMN (Fig. 4B) révèle la présence de séquences polyéthylène

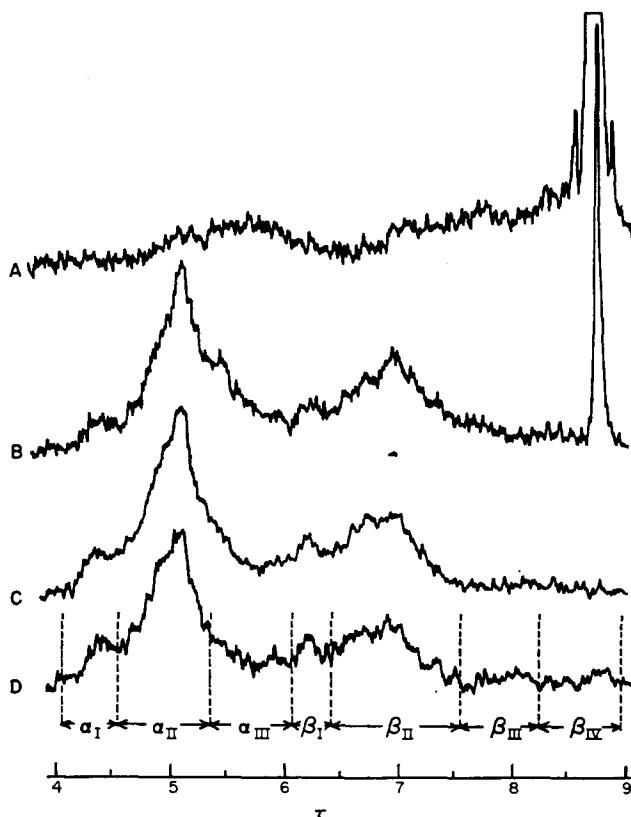


FIG. 4. Spectres RMN des PE-BPC après différents temps de chloration—(A), PE-BPC-I, 2 h; (B), PE-BPC-S, 2 h; (C), PE-BPC, 4 h; (D), PE-BPC, 6 h.

(PE) pur, organisées en cristallites, comme le confirme l'analyse par diffraction X. Dans le domaine 4,05–8,25 τ , le spectre du PE-BPC-S diffère peu de celui de celui du même polymère saturé en chlore (Fig. 4D). La partie insoluble du même polymère (PE-BPC-I = 59 % en poids; $T = 32\%$; Fig. 4A), en revanche, a l'aspect spectral d'un copolymère (éthylène-chlorure de vinyl).⁽¹²⁾ Une fois le taux maximal en chlore atteint (4 h), le PE-BPC n'évolue plus (Fig. 4C et D). Dans les mêmes conditions expérimentales, et à taux de chlore maximal, on observe une évolution continue de la microstructure du PE-HPC (Fig. 5), à ce phénomène sont certainement liées l'augmentation de la densité et la diminution de la masse moléculaire de ce polymère.

Bien que la résolution spectrale soit mauvaise, une analyse semiquantitative est cependant possible, si l'on admet les hypothèses formulées dans le Tableau 2 concernant les domaines probables de résonance des protons α (α_I , α_{II} , α_{III}) et β (β_I , β_{II} , β_{III} , β_{IV}) des différentes triades que l'on peut reconstruire dans la chaîne des PE-HPC et PE-BPC (Figs. 4 et 5).

Les triades α_{III} et α_{IV} ont été signalées dans l'étude des PCVS.⁽⁹⁾ La triade α_I comporte une unité trichloro-éthylène. En ce qui concerne les spectres des protons méthyléniques: β_I et β_{II} ont été identifiés dans la chaîne des copolymères (chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène).^(13,14) β_{III} est assimilable aux groupes méthyléniques des PCV.

TABLEAU 2. DOMAINES PROBABLES DE RÉSONANCE DES DIFFÉRENTES TRIADES α ET β DES PE-BPC (PROTONS SOULICNÉS)

| | Triades | Domaines τ |
|----------------|--|-----------------|
| α_1 | $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ | 4,05-4,55 |
| α_{II} | $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ | 4,55-5,35 |
| α_{III} | $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ | 5,35-6,05 |
| β_1 | $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ | 6,05-6,45 |
| β_{II} | $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ | 6,45-7,55 |
| β_{III} | $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ | 7,55-8,25 |
| β_{IV} | $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ $n \geq 4$, séquence PE | 8,25-8,95 |

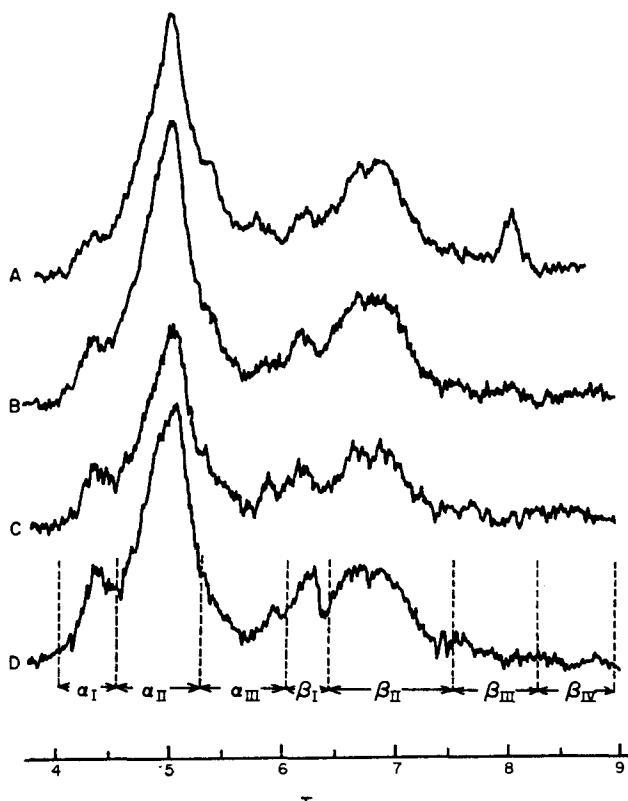


FIG. 5. Spectres RMN des PE-HPC après différents temps de chloration—(A), PE-HPC, 2 h; (B), PE-HPC, 4 h; (C), PE-HPC, 6 h; (D), PE-HPC, 8 h.

Quant à β_{IV} , son domaine de résonance est connu dans le spectre du copolymère (éthylène-chlorure de vinyle).⁽¹²⁾

Les mesures d'intensités relatives par planimétrie s'effectuent sur les surfaces délimitées par le spectre correspondant, la ligne de base et les deux verticales séparant les différents domaines de résonance (les intensités de protons β ont été divisées par deux). Les variations des différentes triades en fonction du temps de chloration sont représentées dans les Figs. 6 et 7 (avec $\sum \alpha_i + \sum \beta_i = 1$). Les points représentant les

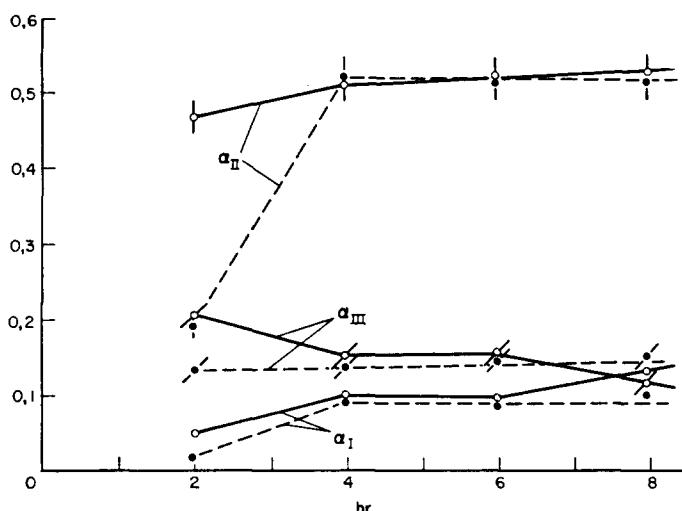


FIG. 6. Intensités relatives des triades α en fonction du temps de chloration (—), PE-HPC, (---), PE-BPC.

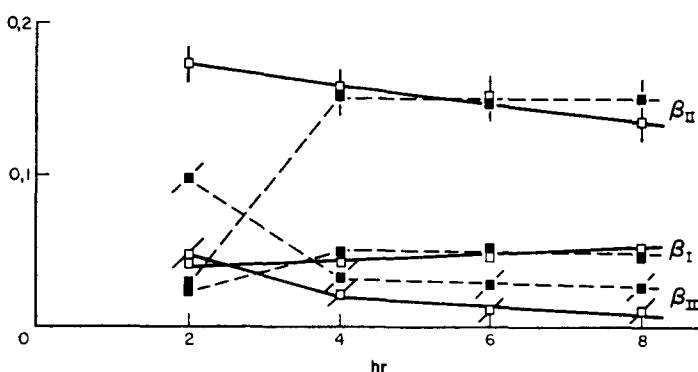
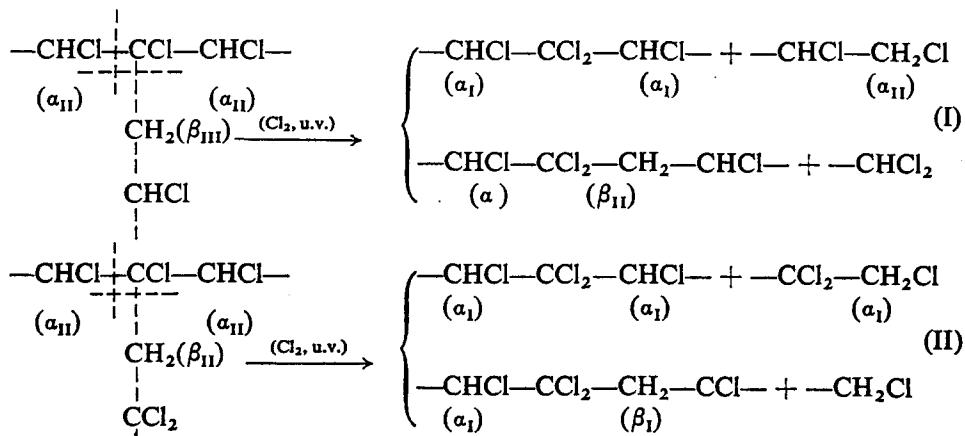


FIG. 7. Intensités relatives des triades β en fonction du temps de chloration (—), PE-HPC; (---), PE-BPC.

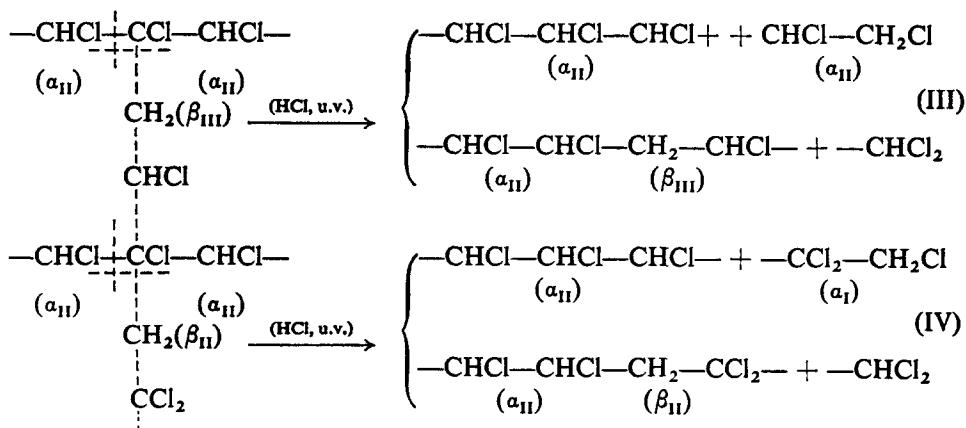
valeurs de α et β du PE-BPC après une chloration d'une durée de 2 h sont les moyennes arithmétiques des fractions PE-BPC-S et PE-BPC-I.

Dans l'intervalle 2-4 h, l'accroissement de α_1 , α_{II} , β_1 , β_{II} et la diminution de β_{III} du PE-BPC sont dus à la chloration en cours (PE-BPC n'atteint son taux maximal en chlore qu'après 4 h).

En ce qui concerne le PE-HPC, déjà saturé en chlore, on constate une augmentation des triades α_{II} , α_{III} , et une diminution des triades α_{III} , β_{II} , β_{III} . Pendant le même laps de temps sa masse \bar{M}_n diminue de 10^4 à $5,2 \times 10^5$ et sa densité augmente. Il semble logique de penser que ces évolutions continues sont dues à la présence des ramifications dans la chaîne du PE-HPC, et l'on peut imaginer des mécanismes de coupure intéressants les séquences ramifiées plus ou moins saturées en chlore tels que:



Compte-tenu de la présence d'une quantité importante d'acide chlorhydrique qui peut jouer le même rôle que le chlore dans ces réactions de coupure, on peut aussi avoir:



Ces hypothèses ne sont pas limitatives et les variations des triades α et β PE-HPC peuvent s'expliquer par une combinaison pondérée des réactions (I), (II), (III) et (IV). Les réactions (I) et (II) seraient les plus fréquentes.

Au-delà de 4 h de chloration, les deux polymères sont saturés en chlore. Seuls les PE-HPC évoluent (triades α et β , \bar{M}_n et densité), les fonctions α et β des PE-BPC sont toutes des droites parallèles à l'axe des abscisses.

Stabilité thermique des PE-HPC et PE-BPC

La stabilité thermique des PE-HPC et PE-BPC est analogue à celle des PCVS.^(15,16) La perte en poids est inférieure à 1 pour cent après 20 h de chauffage à 195°. Jusqu'à 300° environ, les produits volatils provenant de la dégradation sont principalement de l'acide chlorhydrique (Fig. 8). Une étude de la cinétique de dégradation isotherme, à

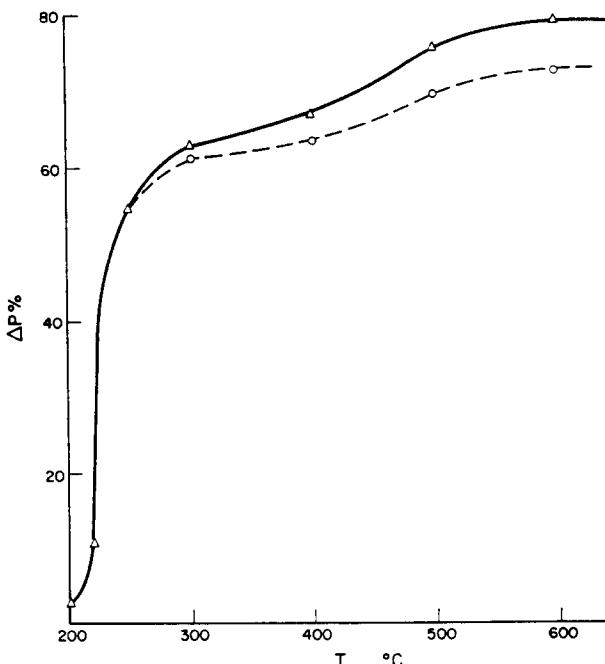


FIG. 8. Perte de poids total (△) et perte de poids due à l'acide chlorhydrique (○) en fonction de la température (chaque point correspond à une pyrolyse de 24 h).

des températures inférieures à 270° a permis d'attribuer à ces polymères une seule énergie d'activation égale à 50 kcal/mole environ. Cette valeur a été aussi trouvée pour les PCVS les plus réguliers.⁽¹⁶⁾ Il est intéressant de remarquer qu'il n'y a pas de différence dans le comportement thermique des échantillons PE-HPC et PE-BPC, pourvu que ces derniers aient atteint le taux maximal en chlore.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Badische Anilin und Soda Fabrik Aktien Gesellschaft, Brevet 165.996, Paris (1969).
- (2) Badische Anilin und Soda Fabrik Aktien Gesellschaft, Brevet 1.983.620, Paris (1969).
- (3) H. Noeske, *U.S. Pat.* 292, 819 (March 15, 1960); assigned to Ruhr Chemie A.G.
- (4) J. R. Myles et S. B. J. Stephen, *U.S. Pat.* 2, 398, 803 (April 23, 1946), I.C.I. Ltd.
- (5) Nambu Keiichi, *J. appl. Polym. Sci.* **10**, 69 (1960).
- (6) S. Tsuge, T. Okumoto et T. Takeuchi, *Macromolecules* **2**, 200 (1969).
- (7) P. Lissac, P. Berticat et Q. T. Pham, *J. Macromolec. Sci. Chem. A* paraître.
- (8) P. Berticat, *J. chim. Phys.* **64**, 887 (1967).
- (9) V. O. Fredriksen et J. A. Crowe, *Makromolek. Chem.* **100**, 231 (1967).
- (10) Q. T. Pham et P. Berticat, *Europ. Polym. J.* **4**, 265 (1968).
- (11) P. Berticat, J. J. Bejat et G. Vallet, *J. chim. Phys.* **67**, 164 (1970).
- (12) C. E. Wilkes, J. C. Westfahl et R. H. Backderf, *J. Polym. Sci.* **7**, 23 (1969).
- (13) J. L. McClanahan et S. A. Previtera, *J. Polym. Sci.* **3**, 3919 (1965).

- (14) Y. Yamashita, K. Ito, H. Ishii, S. Hoshino et M. Kai, *Macromolecules* **1**, 529 (1968).
(15) P. Berticat, *J. chim. Phys.* **64**, 892 (1967).
(16) P. Berticat, J. J. Bejat et G. Vallet, *J. chim. Phys.* **67**, 170 (1970).

Abstract—The limiting chlorination of branched high-pressure polyethylene and linear low-pressure polyethylene (promoted by u.v., in carbon tetrachloride and at room temperature) gives chlorinated polymers with similar structures, although high-pressure polyethylene undergoes chainbreaking. These chlorine-saturated polyethylenes have the same microstructure and the same thermal behaviour as the chlorine-saturated polyvinylchlorides.

Sommario—La clorazione a saturazione in tetracloruro di carbonio alla temperatura ambiente e con irraggiamento di raggi ultravioletti, di un politene alta pressione ramificato e di un politene bassa pressione lineare, conduce alla formazione di prodotti clorati con strutture tra di loro simili, anche se il polimero ramificato subisce un più gran numero di tagli di catene. Tali politeni saturi in cloro presentano una microstruttura e un comportamento termico analogo a quello del policloruro di vinile clorato a saturazione.

Zusammenfassung—Die Sättigungschlorierung von verzweigtem Hochdruck-Polyäthylen und linearem Niederdruck-Polyäthylen (unter der Einwirkung von u.v. in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur) liefert chlorierte Polymere mit ähnlicher Struktur, obwohl bei Hochdruck-Polyäthylen Kettenabspaltung eintritt. Diese mit Chlor gesättigten Polyäthylen haben dieselbe Mikrostruktur und dasselbe thermische Verhalten wie mit Chlor gesättigte Polyvinylchloride.