

## CHLORATION D'UN POLYETHYLENE RAMIFIE INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU SOLVANT

B.-M. QUENUM et P. BERTICAT

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université Claude Bernard Lyon I Villeurbanne, 69100, France

et

Q. T. PHAM

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S. Villeurbanne, 69100, France

(Reçu le 25 novembre 1972)

**Résumé**—La chloration d'un polyéthylène haute pression ramifié, à différentes températures, dans du  $\text{CCl}_4$  et du tétrachloro-1,1 2,2-éthane, en présence d'u.v., permet d'élucider l'influence de la température et de la nature du solvant sur les diverses caractéristiques du polymère chloré.

Le  $\text{CCl}_4$ , transparent au rayonnements efficaces de la lampe u.v., permet une chloration plus énergique du polymère. A taux de chlore égal, le nombre de coupures de chaîne du polymère chloré est plus important dans le  $\text{CCl}_4$  que dans le tétrachloroéthane, et il augmente encore lorsque l'on élève la température de la réaction de chloration.

La microstructure des polymères chlorés à saturation est plus régulière avec le  $\text{CCl}_4$  et comporte un plus grand nombre de séquences dichloro 1-2 éthylène— $\text{CHCl—CHCl—}$ . En suspension, les rendements sont les mêmes dans les deux solvants. Dans le milieu tétrachloroéthane, lorsque l'on augmente la température, il y a dégradation du polymère en produits volatils ou solubles, non récupérables par précipitation.

### INTRODUCTION

AU COURS d'une publication précédente,<sup>(1)</sup> traitant de l'influence de la durée de chloration au-delà de la saturation, nous avons mis en évidence un comportement différent des polyéthylènes linéaire et ramifié. Cette étude a été entreprise à 20°, les polymères étant en suspension dans le  $\text{CCl}_4$ , en présence d'u.v.

Le polyéthylène haute pression ramifié (PE-HP) atteint le taux maximal en chlore ( $\sim 73$  pour cent) après deux heures de chloration; au-delà de cette durée, sa microstructure et ses propriétés continuent à évoluer (rapport en nombre ( $\text{CHCl}/\text{CH}_2$ ), densité, masse moléculaire  $\bar{M}_n$ , . . .).

En ce qui concerne le polyéthylène basse pression linéaire (PE-BP), une fois son taux de chlore maximal atteint (après 4 hr de chloration), il n'y a pas d'évolution ni de sa microstructure, ni de ses propriétés.

Le présent travail a pour objet l'étude de l'influence de la température de chloration et du milieu réactionnel (nature du solvant) sur les diverses caractéristiques des PE-HP chlorés (PE-HP-C), en particulier sur leur microstructure.

### PARTIE EXPERIMENTALE

*Polymère*—Les caractéristiques du PE-HP sont

$\bar{M}_n$ : 63·000 (mesurée par osmométrie à 90°C dans l'orthodichlorobenzène)  $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ : 0,9204— $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ :  $3,5 \cdot 10^{-2}$ — $\text{CH}/\text{CH}_3$ : 0,29 (ces deux dernières valeurs ont été déterminées par RMN<sup>(2)</sup>).

*Solvants*

Divers solvants ont été testés à 20°, en chlorant du polymère pendant 4 hr, ce sont le tétra 1,1-2,2 chloroéthylène ou perchloroéthylène (PCE), l'hexachlorobutadiène (HCB), l'hexachloroacétone

(HCA), l'orthodichlorobenzène (ODCB), le tétrachloro 1,1-2,2 éthane (TCE) et le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ). Seuls sont satisfaisants pour une chloration à saturation à 20°, le TCE et le  $\text{CCl}_4$ .

#### Chloration

L'appareil de chloration, décrit par ailleurs,<sup>(3)</sup> a été légèrement modifié pour permettre les expériences de chloration aux températures supérieures à 20°.

Le rayonnement u.v. est émis par une lampe à vapeur de mercure haute pression (Hanau modèle Q 81). Son spectre d'émission couvre le domaine des u.v. de longueurs d'ondes comprises entre 2380 Å et les longueurs d'ondes courtes de la lumière visible (5·750 Å). Le maximum se situe vers 3660 Å.

#### Expériences en milieu $\text{CCl}_4$

Le PE-HP initial est dissous dans du TCE et reprécipité dans du méthanol à la température ambiante: ce traitement permet d'obtenir un produit de granulométrie fine. Ce dernier est gonflé aux vapeurs de chloroforme, et mis en suspension dans du  $\text{CCl}_4$ , sous agitation d'azote. Les températures de chloration vont de 0 à + 60°.

#### Expériences en milieu TCE

Le PE-HP et le TCE sont introduits dans le réacteur, et le polymère est dissous à 130° sous agitation d'azote. Cette opération achevée, la température est abaissée progressivement jusqu'à la valeur désirée puis maintenue constante. Etant donnée la concentration du polymère (~ 0,5 pour cent), ce dernier se trouve en suspension fine au-dessous de 80°, et en solution au-dessus.

#### Polymères chlorés

Les produits chlorés provenant des prélèvements ou des opérations d'une durée de 4 hr sont précipités par du méthanol à la température ambiante. Après filtration, ils sont dissous ou gonflés dans du tétrahydrofurane, reprécipités par un excès de méthanol, filtrés, relavés au méthanol et séchés sous vide jusqu'à poids constant.

Les techniques expérimentales d'études des polymères chlorés, sont les mêmes que celles utilisées lors du travail précédent.<sup>(1)</sup>

## RESULTATS ET DISCUSSION

#### Solvants

Pour effectuer une chloration à saturation, seuls conviennent des solvants qui, soit ne réagissent pas trop rapidement avec le chlore, soit n'absorbent pas les rayonnements u.v. en-dessous de 4600 Å. Les PCE et ODCB appartiennent à la première catégorie, les HCB et HCA, à la seconde. Seuls sont satisfaisants le  $\text{CCl}_4$  et le TCE. Le tableau ci-dessous donne le rapport Cl/C obtenu avec ces divers solvants après 4 hr de chloration à 20°.

Solvants		Cl/C
Perchloréthylène	(PCE)	0,08
Hexachloroacétone	(HCA)	0,1
Orthodichlorobenzène	(ODCB)	0,23
Hexachlorobutadiène	(HCB)	0,27
Tétrachloroéthane	(TCE)	0,97
Tétrachlorure de carbone	( $\text{CCl}_4$ )	0,97

*Taux de chlore.* Les taux de chlore des PE-HP-C obtenus à différents temps et différentes températures dans le  $\text{CCl}_4$  sont consignés dans le Tableau 1; ceux relatifs aux expériences en milieu TCE sont représentés sur la Fig. 1. Ces résultats révèlent

TABLEAU 1. TAUX DE CHLORATION (Cl%) DES POLYÉTHYLÈNES HAUTE-PRESSION À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DANS LE  $\text{CCl}_4$ 

T	45 min	2 hr	3 hr	4 hr
0	55,7	69,3	69,6	73,4
20	55,6	72,3	73,2	73,4
40	54,2	70,6	72,9	72,9
60	68	70	71	71

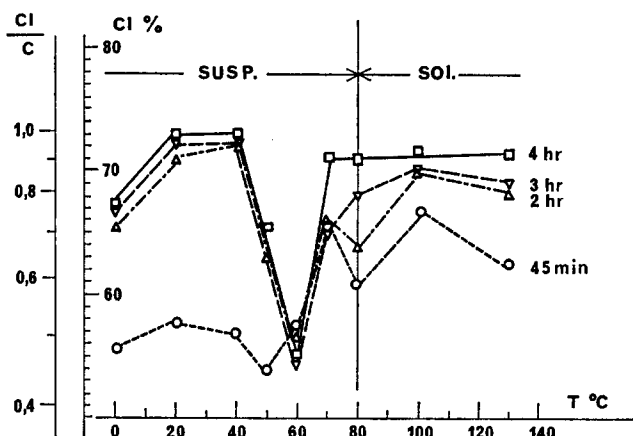


FIG. 1. Chloration en milieu tétrachloroéthane—taux de chlore en fonction de la température de chloration.

que la vitesse initiale de chloration, dans les deux cas est importante ( $\sim 55$  pour cent en Cl après 45 min de réaction), et elle croît lorsque la température du milieu croît. En suspension et 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 du PE-HP-C dans le  $\text{CCl}_4$  ou le TCE dont le taux de chlore est supérieur ou égal à 66 pour cent. Ainsi en raison de la géométrie de l'appareillage, les prélèvements effectués avant 3 hr de chloration sont plus ou moins représentatifs de l'ensemble. Dans le TCE, cette hétérogénéité est très marquée aux environs de  $80^\circ$ , zone de température délimitant les opérations en suspension des opérations en solution (Fig. 1).

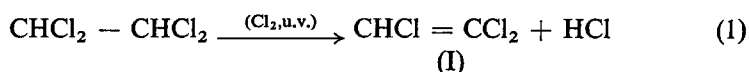
En milieu TCE, et dans l'intervalle  $50\text{--}70^\circ$ , les taux de chlore passe par un minimum (Fig. 1). Pour expliquer ce phénomène apparemment anormal, nous avons tenté d'étudier l'effet de la chloration sur le solvant TCE, car la structure, amorphe des produits ainsi obtenus (prouvée par diffraction X) élimine la possibilité de formation des monocristaux—difficiles à chlorer—qui pourrait expliquer la présence de ce minimum.

L'analyse par RMN du produit liquide provenant de la chloration du solvant pur TCE (résonnant à  $4,04 \tau$ ) a révélé qu'entre  $50$  et  $70^\circ$ , il y a formation d'une quantité

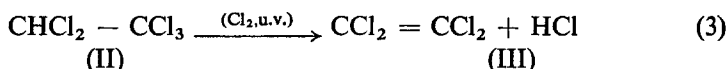
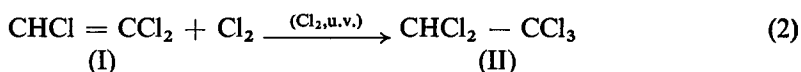
importante de pentachloroéthane (résonnant à 3,87  $\tau$ ): 34 à 39 pour cent de la solution analysée.

D'autre part, l'étude du TEC chloré comparativement au TCE initial, par absorption des u.v., a montré que le TCE chloré dans le même intervalle de température absorbe très fortement les rayonnements pour les longueurs d'ondes inférieures à 4000 Å avec un minimum se situant vers 2900 Å; ce qui impliquerait l'apparition de produits insaturés résultant de réactions de déchloration et de déchlorhydratation. De plus, quelle que soit la température de chloration, il y a toujours formation d'hexachloroéthane. Il est en particulier nécessaire d'effectuer plusieurs lavages du polymère chloré avec du méthanol pour éliminer l'hexachloroéthane résiduel. Cette formation d'hexachloroéthane passe par un maximum pour 40° (50 pour cent du poids du solvant initial).

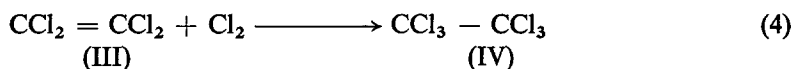
Ainsi, entre 50–70°, en présence d'u.v. et de Cl<sub>2</sub>, on aurait:



et



et



L'importance de l'absorption des u.v. s'expliquerait par la présence simultanée des produits insaturés (I) et (III). En ce qui concerne les résultats d'analyse par RMN, (I) serait en très faible quantité ( $< 10^{+2}$ ) et (III) n'est pas détectable par la méthode.

#### *Deux faits importants sont à noter*

L'inhibition de la réaction de chloration du PE-HP est due à l'effet conjugué de la présence des trichloroéthylène (I) et tétrachloroéthylène (III) qui absorbent les u.v. efficaces (vis-à-vis de la chloration), en donnant respectivement le pentachloroéthane (II) et l'hexachloroéthane (IV), sous l'action du chlore.

En présence des u.v. et du chlore, on a simultanément des réactions de chloration et de déchlorhydratation du TCE, réactions dont nous avons signalé l'existence lors d'une étude concernant la chloration à saturation du polychlorure de vinyle.<sup>(4)</sup>

Aux températures supérieures à 80–90°, la chloration du PE-HP semble reprendre son cours normal. En effet après 4 hr de chloration, le taux de chlore atteint est proche du maximum théorique (Fig. 1). Il est raisonnable de penser que les composés insaturés (I) et (III) sont, compte tenu de leur point d'ébullition (87 et 121° respectivement), entraînés hors du milieu réactionnel par le courant gazeux d'agitation et l'effet d'écran opposé aux rayonnements u.v. disparaît.

*Degré moyen de polymérisation en nombre.* Après 4 hr de chloration, les degrés moyens de polymérisation en nombre ( $\overline{\text{DP}}_n$ ) des produits obtenus sont portés en fonction de la température sur la Fig. 2.

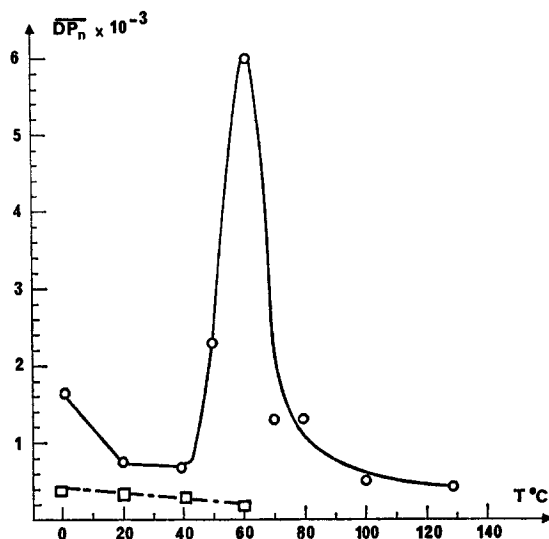


FIG. 2. Variation de  $\overline{DP}_n$  en fonction de la température de chloration: (—) dans le TCE: (---) dans le CCl<sub>4</sub>.

En milieu CCl<sub>4</sub>, Cl/C tend vers l'unité, la saturation en chlore est atteinte, seules les coupures de chaîne se poursuivent, le  $\overline{DP}_n$  baisse de 350 à 150 lorsque l'on passe de 0° à 60° (Fig. 2).

En ce qui concerne le TCE, on ne peut effectuer une chloration à saturation qu'entre 20 et 40° ou à partir de 100°. Il est intéressant de remarquer qu'il y a relation de cause à effet entre les taux de chlore (Fig. 1) et les valeurs des  $\overline{DP}_n$  du PE-HP-C obtenus (Fig. 2). Lorsque le polymère se chlore bien, le degré moyen de polymérisation en nombre du polymère chloré est faible. En présence de chlore, les rayonnements u.v. favorisent aussi bien les réactions de chloration et de déchlorhydratation que des réactions de coupure de chaîne. Le PE-HP-C subit plus de coupures de chaîne en milieu CCl<sub>4</sub> qu'en milieu TCE.

Dans ce dernier cas, à 60° alors que la réaction de chloration se fait mal, le  $\overline{DP}_n$  mesuré atteint une valeur anormalement élevée. Pour l'expliquer, il faut admettre soit l'existence d'une réaction de réticulation du PE-HP-C ainsi obtenu, sous l'action des u.v. de longueur d'onde supérieure à 4000Å, soit un effet de fractionnement lors de la récupération du produit dû au fait que le polymère se trouve alors à la limite de sa solubilité dans le milieu réactionnel.

S'il n'y a pas de grandes différences pour les valeurs de Cl/C et de  $\overline{DP}_n$  entre la chloration en suspension (20 < T° < 40) et la chloration en solution (T° > 80°) dans le TCE, on observe, en revanche, une diminution du rendement en PE-HP-C récupéré (58 pour cent et 50 pour cent à 100° et 130°, respectivement). Pour des températures plus modérées (T° ≤ 60° pour le CCl<sub>4</sub> et T° ≤ 80° pour le TCE), les rendements sont identiques et égaux à 75 pour cent environ. L'augmentation de la température de chloration solubilise le PE-HP, mais favorise aussi les coupures de chaîne et la dégradation du PE-HP-C (perte en produits légers et volatils, non récupérables par précipitation.)

**Microstructure de PE-HP-C.** L'évolution de la microstructure des PE-HP-C peut s'étudier de façon semi-quantitative, la méthode que nous utilisons a été publiée dans une étude précédente (1). Les protons  $\alpha$  ( $-\text{CHCl}-$ ) peuvent se trouver dans les trois triades  $\alpha_I$  ( $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$  et  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ ),  $\alpha_{II}$  ( $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$  et  $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ ) et  $\alpha_{III}$  ( $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ ) et les protons  $\beta$ , dans  $\beta_I$  ( $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$  et  $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ ),  $\beta_{II}$  ( $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ) et  $\beta_{III}$  ( $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ).

Dans les conditions optimales de chloration, et à taux de chlore maximal (73 pour cent), les triades  $\alpha_I$  ne se forment en quantité appréciable qu'en milieu  $\text{CCl}_4$  (Fig. 3), on constate aussi que les triades  $\beta_{III}$  n'existent qu'à l'état de traces, Les structures  $\beta_{II}$  sont abondantes en milieu TCE (Fig. 3).

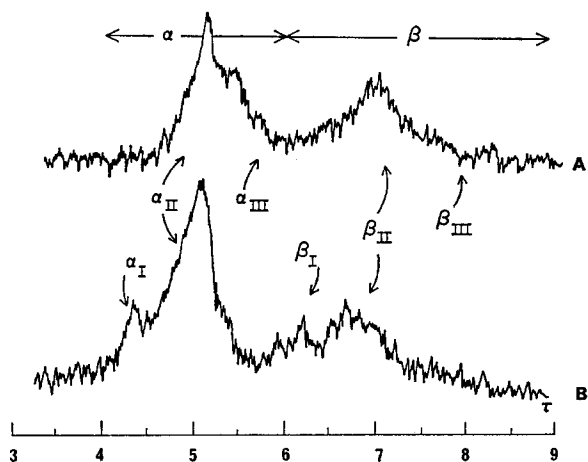


FIG. 3. Spectres RMN à 60 MHz des polyéthylènes haute pression après 4 hr de chloration à 20° dans le TCE (A), et le  $\text{CCl}_4$  (B).

L'analyse semi-quantitative de la microstructure des PE-HP-C obtenus après 4 hr de chloration à différentes températures (Fig. 4) a révélé:

que dans le  $\text{CCl}_4$ , le rapport en nombre  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  augmente de façon quasi linéaire lorsque la température croît,  $\text{Cl}/\text{C}$  restant dans tous les cas voisin de l'unité;

que dans le TCE, il y a aussi un parallélisme entre les variations de  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  et  $\text{Cl}/\text{C}$ : dans le domaine 50–70° où le taux de chlore passe par un minimum, le rapport  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  passe aussi par un minimum: et qu'enfin, même quand le rapport  $\text{Cl}/\text{C}$  tend vers l'unité (20°  $\leq T^\circ \leq 40^\circ$  et  $T^\circ \geq 80^\circ$ ),  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  ne dépasse pas 3 dans le TCE, alors que ce même rapport atteint 6 dans le  $\text{CCl}_4$  à 60°.

Les variations en pourcentages des différentes triades  $\alpha$  et  $\beta$  sont représentées dans les Figs. 5 et 6. Exception faite pour  $T^\circ < 20^\circ$  et  $50^\circ < T^\circ < 70^\circ$ , il n'y a pas de différences nettes entre les microstructures des PE-HP-C obtenus dans le TCE, que la chloration soit homogène ou hétérogène. Dans le  $\text{CCl}_4$ , en revanche, la chloration débute toujours en suspension et lorsque la température augmente de 0° à 60°, la microstructure évolue en faveur des triades  $\alpha_I$ ,  $\alpha_{II}$ , au détriment des triades  $\alpha_{III}$ ,  $\beta_I$ ,  $\beta_{II}$  et  $\beta_{III}$ .

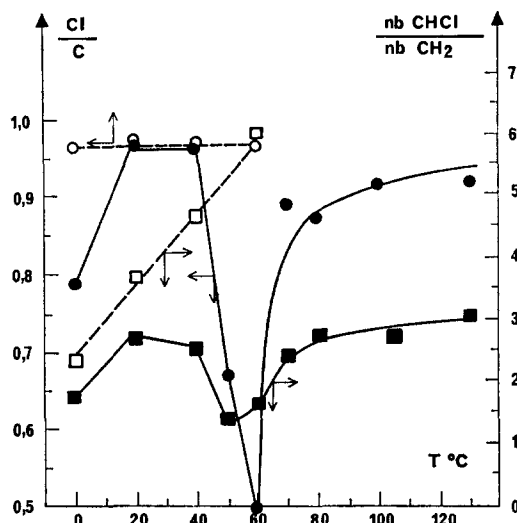


FIG. 4. Variations des rapports  $\text{Cl/C}$  et  $\text{H}_2 = \text{nombre de CHCl/nombre de CH}_2$ , en fonction de la température de chloration dans le TCE (—) et dans le  $\text{CCl}_4$  (---). (○, ●):  $\text{Cl/C}$  et (□, ■):  $\text{CHCl/CH}_2$ .

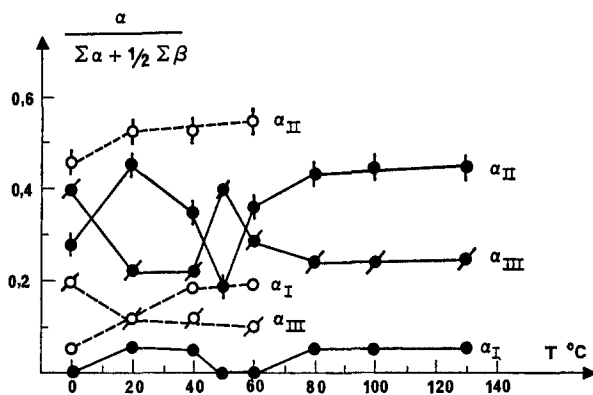


FIG. 5. Variations des pourcentages en différentes triades des protons  $\alpha$  en fonction de la température après 4 hr de chloration. (—): TCE — (---):  $\text{CCl}_4$ .

Comparativement, si l'on peut chlorer à saturation le PE-HP dans le TCE aussi bien que dans le  $\text{CCl}_4$ , la microstructure obtenue dans le TCE est moins régulière, ceci pourrait s'expliquer par:

l'existence des réactions de déchlorhydratation du TCE et du pentachloroéthane, donnant des produits insaturés qui rendent le milieu opaque aux u.v. dans un certain domaine de température;

les réactions de chloration du TCE qui appauvrissent le milieu en chlore tout en l'enrichissant en HCl; ce qui aurait pour effet l'inhibition des réactions de réarrangement de la chaîne du PE-HP-C, par déchlorhydratation et rechlorhydratation, donnant des séquences de  $-\text{CHCl}-$  de plus en plus longues; la meilleure transparence

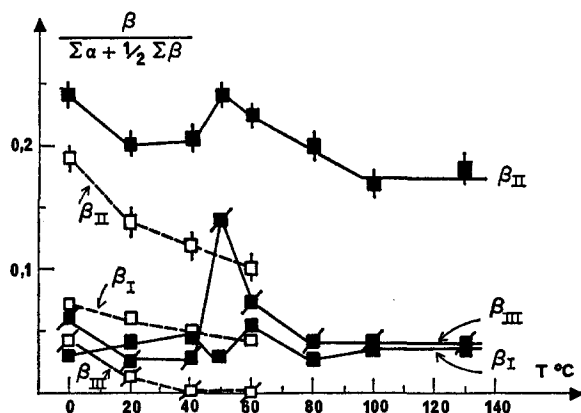


FIG. 6. Variations des pourcentages en différentes triades des protons  $\beta$  en fonction de la température après 4 hr de chloration. (—): TCE (---):  $\text{CCl}_4$ .

du  $\text{CCl}_4$ , qui favorise aussi bien les réactions de réarrangement que les réactions de coupure de chaîne.

Dans tous les cas, il y a dégradation des PE-HP-C et la perte en poids peut atteindre 50 pour cent lorsque la température de chloration dépasse  $100^\circ$  en présence de TCE.

#### Mécanismes réactionnels de la chloration

Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels gouvernant la chloration, il nous a paru intéressant de soumettre le polychlorure de vinylidène (PCVD) à l'action du chlore et des u.v.

Dans le  $\text{CCl}_4$ , à  $20^\circ$ , le taux de chlore du PCVD ne subit pas de variation après 10 hr de chloration, et sa microstructure reste identique à celle du PCVD initial (analyse par i.r. et RMN). En revanche à  $100^\circ$  et  $130^\circ$  dans le TCE, le taux de chlore baisse respectivement à 70 et 49 pour cent, et l'on ne récupère que 10 pour cent environ du poids initial en PCVD. On constate aussi, dans ce dernier cas, l'apparition d'une bande d'absorption i.r. à  $1760\text{ cm}^{-1}$  révélant l'existence des groupements ( $> \text{C} = \text{O}$ ) adjacents à un carbone plus ou moins chloré. Enfin à ces mêmes températures, le PCVD se dégrade rapidement sous l'action des u.v. en l'absence de chlore.

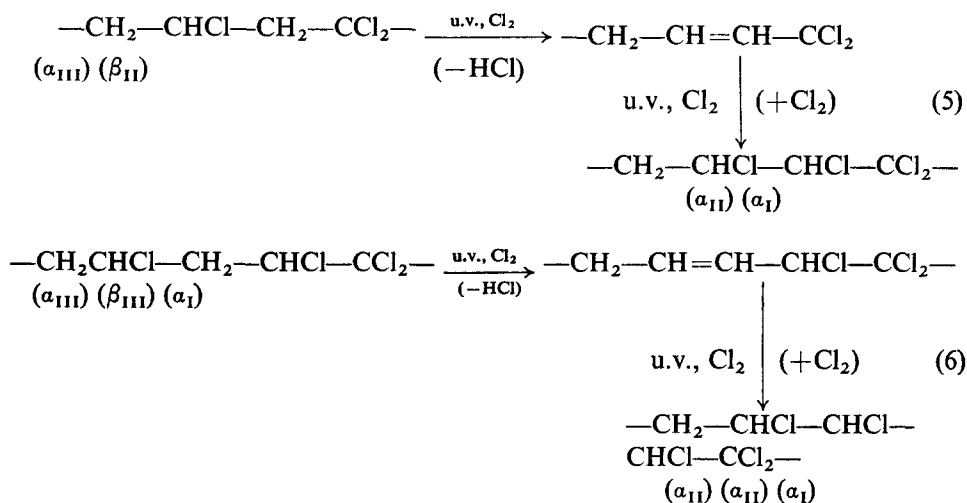
Ainsi, si le PCVD résiste à l'action des u.v. et du chlore à  $20^\circ$  dans le  $\text{CCl}_4$ , aux températures plus élevées (supérieures à  $100^\circ$ ) et dans le TCE, il subit des réactions de déchloration ou déchlorhydratation entraînant une dégradation importante.

Ces observations permettent d'expliquer la relative invariance du pourcentage des triades  $\beta_1$  dans les deux milieux  $\text{CCl}_4$  et TCE (Fig. 6). Les triades  $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$  ne seraient pas sujettes aux réactions de réarrangement par déchlorhydratation et rechlorhydratation successives transformant les unités chlorure de vinylidène en dichloro-1,2-éthylène, mais pourraient donner naissance aux températures plus élevées à des coupures de chaîne.

Il a été démontré expérimentalement que le rapport en nombre  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  continue à croître avec la durée de la chloration une fois que le taux maximal est atteint dans les cas du PCV<sup>(4)</sup> et du PE.<sup>(1)</sup> Dans le cas présent, on constate que, dans une certaine mesure, la température favorise la formation des triades  $\alpha_1$  (surtout dans le



$\text{CCl}_4$ ) et  $\alpha_{II}$  au détriment des structures  $\beta_{II}$ ,  $\beta_{III}$  et  $\alpha_{III}$ . En suspension, la réaction débute probablement au hasard dans les parties amorphes et en solution sur toute la chaîne, par la substitution directe d'atomes de chlore à des atomes d'hydrogène en donnant des PE-HP-C du type copolymère (éthylène-chlorure de vinyle) et terpolymère (éthylène-chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène). Dès que des séquences chlorées importantes apparaissent, le polymère a tendance à se solubiliser dans le milieu réactionnel s'il s'agit d'une suspension et il se manifeste des réactions simultanées de déchlorhydratation, rechloration. Ces réactions pourraient avoir lieu dès la première étape de la chloration, dans les parties amorphes du polymère, une fois que le taux maximal en chlore y est presque atteint. Compte-tenu de l'invariance du pourcentage en  $\beta_I$  et de celle du rapport Cl/C, nous proposons les mécanismes réactionnels suivants, concernant la chloration des séquences de 4 et 5 carbones:



La mauvaise chloration en milieu TCE est surtout due à la forte consommation de chlore par le solvant lui-même, et l'augmentation de la température de chloration n'améliore pas la réaction désirée mais provoque une dégradation importante du polymère plus ou moins saturé en chlore.

## CONCLUSION

Il est donc nécessaire de bien préciser les conditions de préparation des divers polymères chlorés, pour en étudier la microstructure. Celles-ci pourraient expliquer la diversité des résultats de différents chercheurs.<sup>(5-8)</sup>

La microstructure des polyéthylènes chlorés photochimiquement à saturation dépend fortement des conditions opératoires qui ont conduit à son élaboration. Le solvant intervient par sa transparence au rayonnement u.v. et par sa réactivité vis-à-vis du chlore. La température favorise la formation de séquences  $\text{---CHCl---}$  en influençant probablement les équilibres mis en jeu au cours de la réaction et cette action dépend du solvant employé. La structure du polymère initial joue également un rôle important qui pourrait être dû, en dehors de la morphologie de ce produit, à la présence d'un nombre plus ou moins important de carbones tertiaires ou quaternaires sur la chaîne macromoléculaire. Ainsi une étude sommaire de la chloration

effectuée avec du polyéthylène haute densité linéaire, en suspension dans du tétrachlorure de carbone en présence de lumière u.v., nous a montré que le rapport en nombre  $\text{CHCl}/\text{CH}_2$  du polymère chloré à saturation était plus faible et évoluait beaucoup moins avec la température.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. M. Quenum, P. Berticat et Q. T. Pham, *Europ. Polym. J.* **7**, 1527 (1971).
- (2) P. Lissac, P. Berticat et Q. T. Pham, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A5** (5), 901 (1971).
- (3) P. Berticat, *J. Chim. phys.* **64**, 887, (1967).
- (4) Q. T. Pham et P. Berticat, *Europ. Polym. J.* **4**, 265 (1968).
- (5) Oakes et Richards, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 206 (1946).
- (6) Keiichi Nambu, *J. appl. Polym.* **IV 10**, 69 (1960).
- (7) S. Tsuge, T. Okumoto et T. Takeuchi, *Macromolecules* **2**, 200 (1969).
- (8) T. Saito, Y. Matsumara and S. Hayashi, *Polym. J.* (6), 639 (1970).

**Abstract**—The chlorination of branched high-pressure polyethylenes, promoted by u.v. at various temperatures in carbon tetrachloride and 1,1-2,2 tetrachloroethane, has been studied. It has been possible to elucidate the influence of the temperature and the nature of the solvent on the characteristics of the chlorinated polymers.

The chlorination is more efficient in carbon tetrachloride, where the efficiency of the u.v. is not affected by the medium.

At the same degree of chlorination, the chain-breaking mechanisms are more important in carbon tetrachloride than in tetrachloroethane; they increase when the temperature of the medium increases. The chlorine-saturated polyethylene obtained in carbon tetrachloride is richer in 1,2 dichloroethylene sequences.

Below 60°, the yield of chlorinated polymer is the same in the two solvents. Chlorination at higher temperature in tetrachloroethane does not improve the structural regularity or the yield of the chlorine-saturated polyethylenes.

**Sommario**—Si è studiata la clorurazione di polietilene ad innesto ad alta pressione, stimolata da raggi ultravioletti, a varie temperature, in tetracloruro di carbonio e 1,1-2,2 tetracloroetano. È stato possibile spiegare l'influenza che la temperatura e la natura del solvente ha sulle caratteristiche dei polimeri clorurati.

La clorurazione è più efficiente in tetracloruro di carbonio, mentre l'efficienza dei raggi ultravioletti non è influenzata dal mezzo.

Con il medesimo grado di clorurazione, il meccanismo di rottura delle catene è molto più importante nel tetracloruro di carbonio che nel tetracloroetano; questo aumenta con l'innalzarsi della temperatura del mezzo. Il polietilene saturati di cloro attenuato nel tetracloruro di carbonio è più ricco di sequenze di 1,2 bicloro etilene.

Sotto i 60° la produzione del polimero clorurato è la stessa nei due solventi. La clorurazione ad elevate temperature in tetracloroetano non migliora la regolarità strutturale oppure la produzione dei polietilene saturati di cloro.

**Zusammenfassung**—Die Chlorierung von verzweigtem Hochdruckpolyäthylen, hervorgerufen durch Einstrahlen von u.v.-Licht bei verschiedenen Temperaturen in  $\text{CCl}_4$  und 1,1,2,2-Tetrachloräthan, wurde untersucht. Damit ist es möglich, den Einfluß von Temperatur und Natur des Lösungsmittels auf die Eigenschaften chlorierter Polymerer zu erklären.

Die Chlorierung verläuft in Tetrachlorkohlenstoff besonders gut, wo die Leistungsfähigkeit des u.v.-Lichtes durch das Medium nicht beeinträchtigt wird.

Bei gleichem Chlorierungsgrad ist der Kettenabbau in  $\text{CCl}_4$  größer als in Tetrachloräthan; bei

steigender Temperatur des Reaktionsmediums nimmt der Kettenabbau zu. Ein in  $\text{CCl}_4$  chlogesättigtes Polyäthylen ist relativ reicher an 1,2-Dichloräthylensequenzen. Unterhalb  $60^\circ$  wird in beiden Lösungsmitteln die gleiche Ausbeute an chloriertem Polymeren erhalten. Bei höheren Temperaturen wird in Tetrachloräthan weder eine größere strukturelle Ordnung noch eine größere Ausbeute an chlogesättigtem Polyäthylen erreicht.