

STABILISATION THERMIQUE DU PVC

RELATION STRUCTURE-EFFICACITE MODE D'ACTION DES STABILISANTS ORGANOSTANNIQUES

M. LEQUAN¹, Y. BESACE¹ et R. C. POLLER²

¹Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris 11 rue P. et M. Curie 75230 Paris Cedex, France

et ²Chemistry Department, Queen Elizabeth College, Campden Hill Road,
London W8 7AH, England

(Reçu le 9 avril 1980)

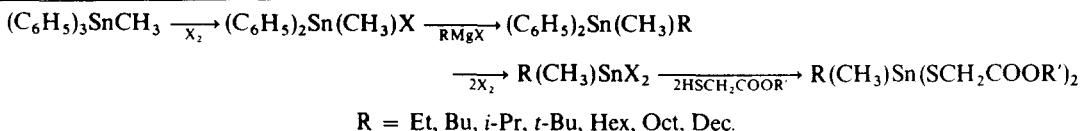
Résumé—La stabilisation thermique du PVC (chlorure de polyvinyle) a été examinée avec des dialkyl ou methyl alkyl dithioglycolate d'isoctyle étain. L'encombrement stérique autour de l'atome d'étain semble jouer un rôle déterminant; la complexation interne carbonyle-étain peut être considérée comme une assistance nucléophile au groupe partant thioglycolate dans la substitution du chlore allylique contenu dans la résine.

INTRODUCTION

Les polymères du chlorure de vinyle (PVC) sont des matériaux très bon marché qui sont utilisés dans de nombreux domaines. Ils se décomposent facilement cependant sous l'effet de la chaleur par déshydro-

Nous avons ainsi obtenu des composés en C_8 , C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , diphenylé et du tétrakis thioglycolate d'isoctyle étain [1].

Nous avons également préparé une nouvelle série de produits dialkylés dont l'un des substituants est un méthyle.



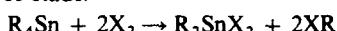
logénéation de leurs chlores tertiés allyliques; cette sensibilité nécessite, au cours du façonnage, une stabilisation thermique du matériau.

De nombreux stabilisants ont été utilisés, parmi eux les composés organostanniques occupent une place importante.

Ce travail se propose d'examiner l'efficacité des stabilisants possédant deux substituants thioglycolate d'isoctyle et deux substituants alkyles, de structure variée, liés à l'étain. Certains de ces composés sont connus, d'autres sont nouveaux. Un mécanisme réactionnel est proposé à la lumière des résultats obtenus.

SYNTHESE ET ESSAIS

La synthèse industrielle des stabilisants à base d'étain utilise des oxydes R_2SnO ou des dichlorures R_2SnCl et l'ester de l'acide thioglycolique en présence d'une base. Ces produits contiennent souvent de petites quantités d'impuretés susceptibles de diminuer leur efficacité. Au niveau du laboratoire la synthèse est effectuée à partir des dialkyl dihalogénétin obtenus par réaction de coupure d'un tétraalkyl étain par un halogène. Les produits résultants sont distillés et purifiés à ce stade.



$\text{R}' = \text{isoctyle.}$

Une autre série de composés comportant des substituants aryles seuls ou des substituants aryle et alkyle du type $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR})'$ a été utilisée comme stabilisant; les résultats (non publiés) ont montré que leur efficacité est très réduite, bien inférieure en tout cas aux composés ayant des substituants alkyles seuls.

Ces stabilisants sont mélangés à 1% en poids à la résine en présence de 20% de phtalate de dioctyle (DOP). Les essais de vieillissement par la chaleur ont été effectués soit directement sur la poudre stabilisée soit sur des pastilles préparées à chaud sous pression. L'efficacité du stabilisant est suivie en fonction du temps en comparant la coloration de l'échantillon avec une référence stabilisée par du dibutyl thioglycolate d'isoctyle étain, produit couramment utilisé dans l'industrie. Dans le cas présent le produit de référence a été préparé au laboratoire.

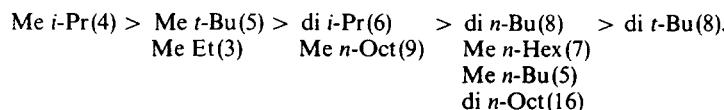
RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les deux premières remarques que l'on peut faire sur l'efficacité des stabilisants sont leur dépendance vis-à-vis de l'encombrement stérique autour du métal et de la concentration en étain dans le stabilisant.

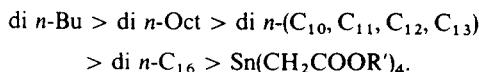
Pour tous les composés étudiés, on obtient les résultats suivants qui peuvent être classés en deux séquences:

1. Dépendance de l'encombrement stérique créé par les substituants alkyles, le nombre total de carbone

étant mis entre parenthèse.



2. Dépendance de la concentration en étain contenu dans la résine pour 1% en poids de stabilisants:

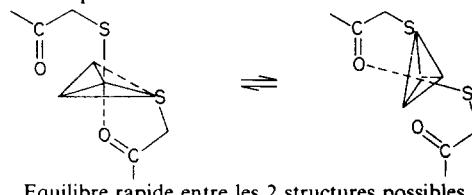


La deuxième séquence peut s'expliquer, en partie, par une diminution relative d'étain métal avec les stabilisants de poids moléculaire élevé. Toutefois la concentration en étain n'est pas le seul facteur qui détermine l'efficacité d'un stabilisant: le di *n*-hexa decyl par rapport au methyl *n*-cetyl en est un exemple.

Nous avons cherché d'autre part à élucider le rôle de l'encombrement stérique autour de l'atome d'étain et à expliquer l'efficacité supérieure du composé Me *t*-Bu par rapport au Me Bu, par exemple.

Nous avons examiné à 25,2 MHz, les spectres de ^{13}C des carbonyles des composés di *n*-butyl, di phényl et tétrakis, nous n'avons observé dans tous les cas qu'un seul signal pour les deux C=O. En revanche, les spectres i.r. (Fig. 1) montrent bien l'existence de deux carbonyles de nature différente, l'un libre à 1735 cm^{-1} , l'autre lié à 1700 cm^{-1} environ.

Ces résultats confirment ceux déjà signalés par Stapfer [2] sur la structure pentacoordinée par complexation interne de l'atome de métal par un carbonyle. Il faut remarquer cependant que cette structure n'est pas figée mais en équilibre rapide, les deux C=O complexant à tour de rôle l'atome de métal. Cette vitesse d'échange est très supérieure à la vitesse de détection par RMN.



Équilibre rapide entre les 2 structures possibles.

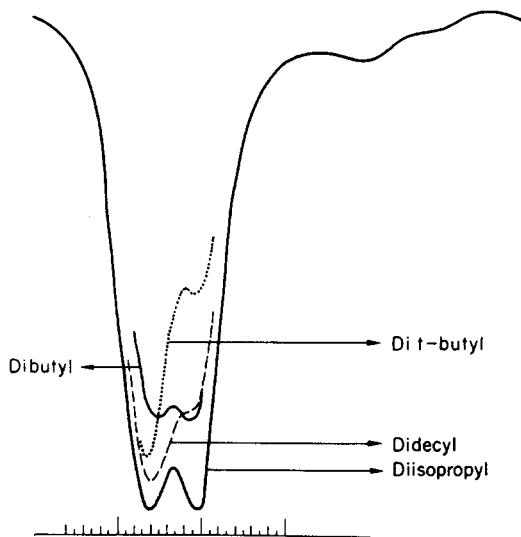


Fig. 1. Bande d'absorption du C=O dans quelques stabilisants.

L'intensité relative de la bande d'absorption à 1700 cm^{-1} semble liée à l'efficacité du stabilisant. En effet tous les composés étudiés présentent le même type de spectre avec une absorption de forte intensité à 1735 cm^{-1} et une bande à 1700 cm^{-1} d'intensité égale ou plus faible quelquefois réduite à un épaulement de la bande précédente (Fig. 2).

Lorsque les bandes relatives aux deux carbonyles ont des intensités d'absorption équivalentes, le produit possède des propriétés stabilisantes intéressantes, c'est le cas des composés dibutyl, di *i*-propyl et en particulier du méthyl *i*-propyl dithioglycolate d'isoctyle étain. Au contraire lorsque l'intensité de la bande C=O liée à l'étain est très faible, les produits correspondants ne sont d'une manière générale que des stabilisants moyennement ou peu efficaces. Nous pouvons citer l'exemple du diphenyl ou du tétrakis, sans parler de l'aptitude de ce dernier à former des produits polychorés à l'origine d'une décomposition rapide du polymère.

Le dérivé diphenyl dithioglycolate étain présente en plus des deux bandes signalées précédemment, une troisième bande C=O à 1670 cm^{-1} relative à une liaison intermoléculaire carbonyle-étain comme le

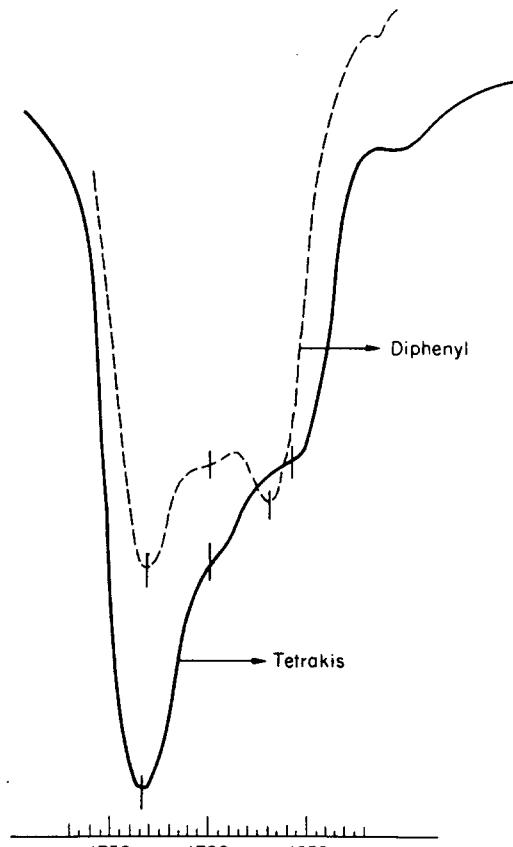


Fig. 2. Liaison intermoléculaire Sn ← O=C<.

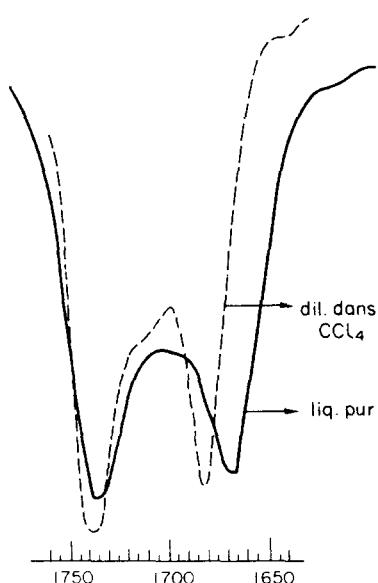


Fig. 3. Effet de dilution du di phényl di thioglycolate étain.

montrent les spectres du produit pur et dilué dans un solvant (Fig. 3).

Nous avons d'autre part effectué les spectres Mossbauer de quelques composés représentatifs étudiés dans ce travail et dont les résultats sont consignés dans le Tableau 1 ci-dessous.

Résultats numériques des spectres Mossbauer de quelques composés étudiés.

Parmi les composés étudiés on remarque que le stabilisant le moins efficace, le composé hexadécylique, possède le plus petit couplage, par contre le di *i*-propyl, très bon stabilisant, a le plus grand couplage. Bien qu'une valeur moyenne ait été attribuée aux composés du type R_2SnX_2 de 2,1 à 2,4 [3], les valeurs obtenues pour les composés $R_2Sn(SR')_2$ s'échelonnent entre 1,58 et 2,11 [4]. Les valeurs élevées du couplage quadripolaire obtenues pour le composé *i*-propyl et

dans une moindre mesure pour les composés dodécylique et tridécylique sont en faveur d'une augmentation de la coordination de l'étain passant de 4 à 5; une telle hypothèse a été déjà formulée dans une publication antérieure [2, 4]. Le composé tétrakis avec un couplage non mesurable, semble montrer une structure tétraédrique sans déformation ou avec une déformation configurationnelle négligeable.

A la lumière de ces résultats nous sommes amenés à penser qu'un encombrement stérique trop important autour de l'atome d'étain défavorise la formation du complexe interne, toutefois étant donné un facteur entropique qui lui est favorable ce complexe est relativement moins sensible à un encombrement peu important, ce qui n'est pas le cas pour le complexe intermoléculaire qui est très sensible aux effets stériques. Cette hypothèse expliquerait les résultats apparemment contradictoires observés dans la première séquence.

On peut alors se poser la question en quoi la complexation interne contribue-t-elle au caractère stabilisant du produit?

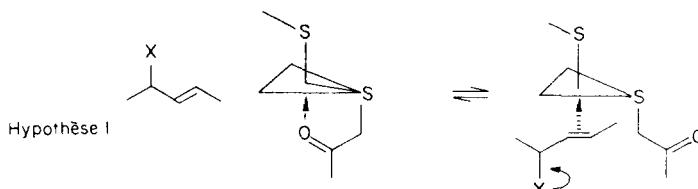
Deux hypothèses pourraient être avancées pour expliquer le rôle du stabilisant si l'on considère que le rôle essentiel de ce dernier n'est pas de détruire les peroxydes résiduels.

1. Formation d'un complexe pi entre la liaison éthylénique et l'atome de métal, complexe qui par effet attracteur d'électrons diminuerait la densité électronique du carbone allylique et retarderait ainsi le départ du chlore.

2. Une substitution rapide des chlores allyliques par un groupe thioglycolate. Le "nucléophile" est activé par la complexation interne observée.

On pourrait imaginer que le complexe interne favorise, par un équilibre réversible et suivant le degré d'encombrement autour de l'atome de métal, la formation d'un complexe pi.

Plusieurs équipes travaillant dans ce domaine [6] ont essayé en vain de démontrer l'existence d'un complexe pi d'une liaison éthylénique avec l'atome d'étain



Complexe pi entre la liaison éthylénique et l'hétéroatome (hypothèse 1).

Tableau 1

Composés	Déplacement isomérique (mm sec ⁻¹)*	Couplage quadrupolaire
$i\text{-Pr}_2Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_2$	1,54	2,30
$(C_{11}H_{23})_2Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_2$	1,46	2,17
$(C_{12}H_{25})_2Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_2$	1,47	2,26
$(C_{13}H_{27})_2Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_2$	1,47	2,25
$(C_{16}H_{33})_2Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_2$	1,52	1,94
$Sn(SCH}_2COOC_8H_{17-i})_4$	1,29	0,00

* Référence Oxyde d'étain (IV), erreurs estimées inférieures à 0,01.

Tableau 2

Stabilisant	Masse molaire	Pds g/100 g résine	Mol $\times 10^3$	Pds Sn	Temps jusqu'à jaunissement (min)
Me <i>i</i> -Pr	583	1	1,71	0,20	70
		0,5	0,85	0,10	40
Me <i>t</i> -Bu	597	1	1,67	0,20	60
Me Et	569	1	1,75	0,21	60
di <i>i</i> -Pr	611	1	1,63	0,19	50
Me <i>n</i> -Oct	653	1	1,53	0,18	50
di <i>n</i> -Bu (ref)	639	1	1,56	0,18	$\leq 50^*$
Me <i>n</i> -Hex	625	1	1,60	0,19	45
Me <i>n</i> -Dec	681	1	1,47	0,17	45
		1,1	1,61	0,19	50
Me <i>n</i> -But	597	1	1,67	0,20	45
di <i>n</i> -Dec	807	1	1,24	0,14	≤ 40
		1,38	1,60	0,188	40
di <i>n</i> -triDec	891	1	1,12	0,13	40
di <i>n</i> -HexaDec	975	1,6	1,60	0,188	< 40
		2	2,05	0,24	50

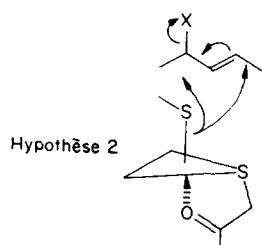
* Jaunissement très progressif.

à la manière des métaux de transition, par les spectres i.r. Pour notre part nous avons tenté de mesurer à 25,2 MHz le déplacement chimique des ^{13}C du chlorure d'allyle, pris comme modèle, en présence ou en absence d'un stabilisant, à la même concentration dans le tétrachlorure de carbone.

Ainsi l'addition du di *n*-butyl dithioglycolate d'isoctyle étain dans le chlorure d'allyle entraîne un très faible déplacement des trois carbones vers les champs faibles, effet qui généralement indique un déblindage des sites étudiés. Ce déplacement est de 6,0 Hz pour le carbone allylique et de 2,0 Hz environ pour les deux autres carbones. Ces valeurs sont trop faibles pour permettre une confirmation de l'existence du complexe pi.

Notre deuxième hypothèse fait état d'une substitution rapide des chlores par le groupe thioglycolate. Nous avons démontré récemment que les complexes du type chlorotriphényl étain-HMPT réagissent plus rapidement sur un organomagnésien que le chloro triphényl étain lui même. La mobilité de l'halogène est liée à l'allongement de la liaison Sn-Cl [7].

Dans le cas présent, une assistance du carbonyle sur l'étain rendrait la liaison Sn-S plus labile pour une substitution rapide et facile des chlores, assistance sans laquelle la réaction n'aurait pas lieu.



Substitution nucléophile du chlore allylique par le substrat thioglycolate, mécanisme assisté par la complexation intramoléculaire.

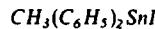
Ce modèle expliquerait l'effet stabilisant proportionnel à la concentration en étain mis en jeu, il expliquerait aussi l'efficacité des composés dithioglycolate par rapport au mono thioglycolate. Enfin le rôle de la complexation intramoléculaire est ainsi en accord avec les résultats expérimentaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

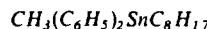
Les composés ayant deux substituants alkyles ont été préparés d'après Gilman [1].

Les stabilisants ayant des groupes alkyles différents sont obtenus à partir du méthyl triphényl étain.

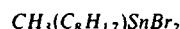
Mode opératoire type: préparation de $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$



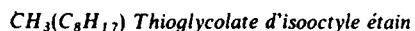
A 36,5 g de triphényl méthyl étain (0,1 mol) dissous dans 60 cm³ de CHCl_3 à 0°C on ajoute 25,4 g de I_2 en 1 hr sous agitation. A la fin de l'addition on laisse la température remonter à la température ambiante; après évaporation du solvant le produit est distillé sous vide E_{10-4} 89-92° Obt. 33 g.



Au magnésien préparé à partir de 10 g de 1-bromo octane et de 0,5 g de magnésium dans 6 cm³ de tétrahydrofurane et de 60 cm³ d'hexane, on introduit 16 g d'iodo méthyl diphenyl étain. Après 15 min d'agitation on hydrolyse et extrait à l'éther. On évapore le solvant et on distille sous vide. E_{10-4} 170° Obt. 11,4 g



A 11,4 g de méthyl octyl diphenyl étain dissous dans 20 cm³ de CHCl_3 à 0-5° on ajoute goutte à goutte 3 cm³ de brome. La réaction est instantanée, l'excès de brome se traduit par une coloration rouge de la solution. On évapore le solvant et les autres produits volatiles sous vide de 0,1 mmHg à 40-50°. Ce produit n'est pas distillable.



Le produit obtenu précédemment est dissous dans 150 cm³ d'hexane avec 11,5 g de thioglycolate d'isoctyle. A ce mélange on ajoute goutte à goutte sous agitation 5,7 g de triéthylamine. Après 1 hr de reflux on filtre sur cérite et

on évapore tous les produits volatiles sous 10-4 mmHg à 80° en 30 mm. Obt. 15,7 g.

Tests de vieillissement thermique

Deux séries de tests ont été effectuées simultanément sur la résine PVC de type RB 9010 Rhône-Poulenc.

1. Tests réalisés directement sur la poudre stabilisée. Echantillon et référence sont soumis à un vieillissement thermique dans un four thermostaté Metrastat non étanche.

2. Tests réalisés sur des échantillons maintenus sous pression d'environ 10 kg entre deux lames de verre en absence d'air. Chaque essai est mené en présence de la référence.

Nous avons soumis les essais aux conditions très proches de celles réalisées et décrites dans la plupart des brevets internationaux à savoir l'utilisation du stabilisant à 1% en poids par rapport à la résine et en présence de 20% en poids de phtalate de dioctyle. Les échantillons chauffés à l'air subissent un jaunissement rapide par rapport aux échantillons vieillis en absence d'air. Les résultats concordants et reproductibles pour les deux séries de tests sont groupés ci-dessous. Conditions des expériences:

PVC	100 g
Stabilisant	1 g
DOP	20 g
Température	200°

Le comptage débute une minute après que l'échantillon soit mis à 200° jusqu'au début de jaunissement perceptible.

Remerciements—Les spectres de ^{13}C ont été effectués à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, les spectres Mossbauer par le service de recherche intercollégial à l'Université de Londres, nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Mme M. J. Pouet et à M. Sayer.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. K. Ingham, S. D. Rosenberg et H. Gilman, *Chem. Rev.* **45**, (1960).
2. C. H. Stapfer et R. H. Herber, *J. organomet. Chem.* **66**, 425 (1974).
3. R. M. Haig, A. G. Davies et M. W. Tse, *J. Organometal. Chem.* **174**, 163 (1979).
4. R. C. Poller et J. N. R. Ruddick, *J. Organometal. Chem.* **60**, 87 (1973).
5. R. C. Poller et J. N. R. Ruddick, *J. Chem. Soc. Dalton* 555 (1972).
6. H. C. Clark et R. C. Poller, *Can. J. Chem.* **48**, 2670 (1970); C. H. W. Jones, *J. Organometal. Chem.* **32**, 201 (1971).
7. M. Lequan et Y. Besace, *J. Organometal. Chem.* **97**, 45 (1975).

Abstract—PVC thermal stabilization has been investigated with symmetrical dialkytin or mixed methyl-alkyltin di-(*i*-octylthioglycolate). Steric hindrance around the tin atom seems to play a key role; internal complexation carbonyl to tin may be considered as a nucleophilic assistance to the thioglycolate leaving group in the substitution of allylic chlorine in PVC resin.