

Polymerisation du Chlorure de Vinyle par les Systèmes $Ti(OR)_y Cl_{4-y}-AlR_x Cl_{3-x}$ en Milieu CCl_4

A. GUYOT et P. ROCANIERE, *C.N.R.S., Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, bd du 11 Novembre 1918, 69-Villeurbanne, France*

Synopsis

Vinyl chloride polymerizations by $Ti(OR)_y Cl_{4-y}-AlR_x Cl_{3-x}$ systems, using carbon tetrachloride as solvent, obey a radical mechanism. Free radicals are generated from alkyl aluminum by way of decomposition of an organometallic compound of tetravalent titanium; the latter is formed either by direct reaction between aluminum and titanium compounds, or after reoxidation by CCl_4 of a compound of trivalent titanium. The organometallic compound so obtained contains organic groups more complex than the alkyl group initially bond to aluminum.

INTRODUCTION

Les systèmes catalytiques à base d'alcoolate de titane et de composés organiques de l'aluminium, en solution dans un hydrocarbure ou un solvant chloré, ont été utilisés par Yamazaki¹⁻³ dans la polymérisation du chlorure de vinyle et sa copolymérisation avec le propylène. Il propose un mécanisme "anionique coordiné" en se basant sur les résultats de copolymérisation d'une part et l'absence d'effet provoqué par l'addition du diphenylpicrylhydrazyle (DPPH). Cependant Enomoto⁴ n'a observé aucune différence notable entre le spectre infrarouge d'un polychlorure de vinyle (PVC) préparé avec ce système catalytique et celui d'un PVC commercial préparé par polymérisation radicalaire. Très récemment, Mazurek et Budanova⁵ ont effectué une étude cinétique par dilatométrie en utilisant ce système en solution dans l'heptane et conclué à un mécanisme radicalaire. Sa conclusion rejoint celle de nombreux auteurs⁶ qui ont utilisé d'autres systèmes catalytiques dérivés des systèmes de Ziegler. Dans sa dernière publication, Yamazaki³ admet la possibilité d'un mécanisme radicalaire à coté du mécanisme anionique coordiné.

En utilisant l'analyse par chromatographie gazeuse de prélèvements effectués dans le milieu réactionnel, nous avons effectué une étude cinétique de la polymérisation proprement dite et de la consommation du système catalytique. Cette étude porte sur une large gamme de constituants de système catalytique en solution dans le tétrachlorure de carbone essentiellement, et elle conduit à admettre que, dans tous les cas, le mécanisme de la polymérisation est radicalaire, le constituant organoalumineux constituant la source des radicaux libres.

METHODES EXPERIMENTALES

Matériaux

Le chlorure de vinyle (Fluka) est purifié par distillation après passage sur de la soude en pastilles. Les solvants, heptane, pentane, tetrachlorure de carbone, sont séchés sur tamis moléculaire ou en présence d'alcyle aluminium et distillés sous courant d'azote sec. Les alcyle aluminium (Ethyl Corporation ou Texas Alkyl) sont utilisés tels quels. Les titanates d'alcyle sont purifiés par distillation; les composés $Ti(OR)_yCl_{4-y}$ sont préparés in situ par mélange de quantités stoechiométriques de $TiCl_4$ et de $Ti(OR)_4$.

Polymérisation

La polymérisation est effectuée dans un autoclave en verre de 800 ml muni d'un couvercle en acier inoxydable portant des vannes pour le remplissage sous atmosphère inerte et pour le prélèvement d'échantillons de la phase liquide ou de la phase gazeuse, ainsi que un serpentín pour fluide de thermorégularisation. Le couvercle est traversé par la tige d'un vibreur qui assure l'agitation; l'étanchéité est réalisée au moyen d'une membrane métallique souple.

La polymérisation est effectuée à 30°C et la charge de l'autoclave contient, par ordre d'introduction, le solvant ou en général le tetrachlorure de carbone 2,2 moles, quelques ml de pentane (référence pour chromatographie gazeuse), 1,4 moles de chlorure de vinyle, et le système catalytique. Les constituants de ce dernier, en solution dans l'heptane, sont introduits au moyen de seringues hypodermiques en commençant par le titanate.

Des prélèvements effectués dans le milieu réactionnel au moyen d'une seringue hypodermique sont analysés par chromatographie gazeuse; par comparaison du pic du monomère à celui du pentane, utilisé comme référence de concentration, il est possible de suivre la cinétique de polymérisation. Après quelques heures, la précipitation du polymère empêche d'effectuer des prélèvements de faible volume qui soient représentatifs. On effectue alors l'analyse de la phase gazeuse, que l'on peut exploiter grâce à une courbe d'étalonnage.

Dans des expériences plus élaborées, il est possible de suivre aussi la consommation de l'alcyle aluminium. Ce dernier peut conduire à la formation d'alcane, de chlorure d'alcyle, de composés volatils plus lourds ou encore de composés incorporés dans le polymère. L'analyse de la phase gazeuse permet de déterminer l'alcane libre formé. Des échantillons de phase liquide sont recueillis dans les tubes bouchés par une membrane élastique contenant du tétrahydrofurane (THF), solvant du polymère, et un alcool (*n*-butanol) qui décompose l'alcyle aluminium résiduel. Ces tubes sont maintenus à 0°C ce qui permet d'en différer l'analyse. La colonne de l'appareil de chromatographie est divisée en deux parties séparées par une vanne à huit voies qui permet de court circuiter les produits lourds (solvants et *n*-butanol) et de ne conserver sur le chromatogramme que les produits légers significatifs sans modifier en rien le débit du gaz porteur dans la colonne d'analyse. Ce dispositif nécessite l'emploi d'un gaz de purge

pour éliminer les produits lourds de la première partie de la colonne (0,5 mètre), pendant que la séparation des produits légers s'effectue dans la seconde partie (3 mètres). Les deux parties sont remplies de brique C 22 imprégnée de silicone 702. La température est de 75°C et le débit d'hydrogène est de 1,5 l./hr. Le détecteur est un catharomètre à filaments Gow Mac W2X. La manoeuvre de la vanne est effectuée 35 sec après l'injection et la durée de l'analyse inférieure à 5 min.

Quelques produits de la réaction, présents en faible quantité, sont analysés et dosés avec un appareil plus sensible muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

La polymérisation est stoppée par addition de méthanol qui sert aussi à précipiter presque totalement le polymère. Une petite fraction, soluble dans le méthanol, est précipitée par l'eau, puis extraite à l'éther éthylique qui est ensuite évaporé. Le polymère est redissout dans le THF et, après centrifugation, précipité par le méthanol acidulé, lavé, et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Étude des Polymères

Les masses moléculaires des polymères formés ont été déterminées par viscosimétrie dans le THF à 25°C et leur distribution par chromatographie liquide (GPC) dans le même solvant.

Leur étude spectroscopique a été faite par l'infrarouge (Perkin-Elmer 225) ou pastilles KBr et par résonance magnétique nucléaire (Varian 60 Mc) à 170°C dans l'hexachlorobutadiène ou l'*o*-dichlorobenzène.

RESULTATS

La Figure 1 illustre des résultats conformes à ceux de Yamazaki et al.¹ relatifs à la cinétique de polymérisation en fonction de la nature du com-

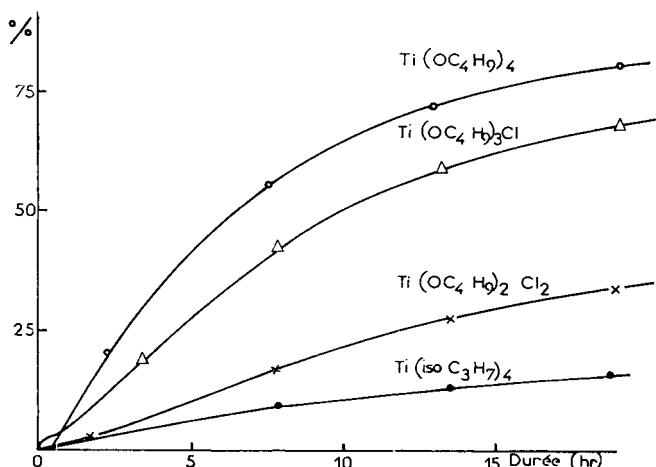


Fig. 1. Influence de la nature du composé organotitanique sur la cinétique de polymérisation: systèmes $Ti(OR)_yCl_{4-y}Al(C_2H_5)_2Cl_2$; $[Al]_0 = 10$ mmoles; $Al/Ti = 2$.

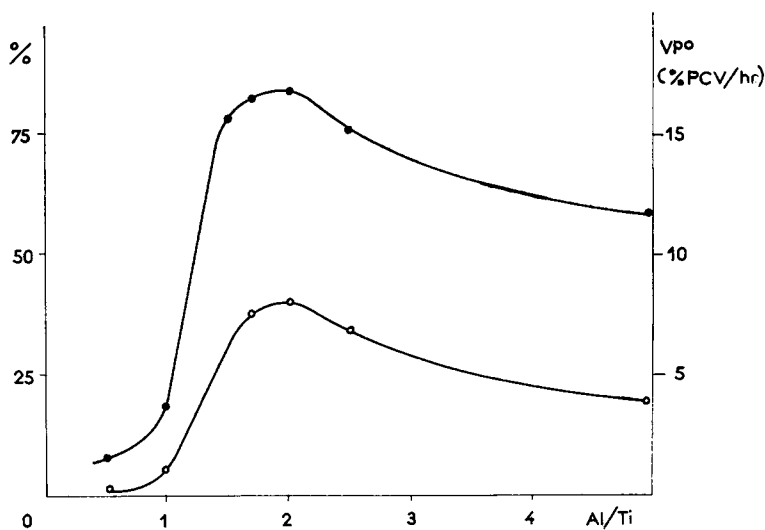
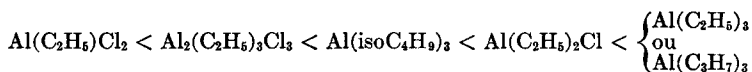


Fig. 2. Influence du rapport molaire des constituants du système catalytique $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ sur la vitesse initiale V_p (⊕) et le rendement final R (●) de la polymérisation.

posé titanique du système catalytique. En revanche, le classement des différents composés aluminiques est inverse de celui établi par Yamazaki et al. et relatif à des expériences effectuées dans l'heptane. Il est en effet



La Figure 2 illustre les résultats conformes à ceux de Yamazaki et

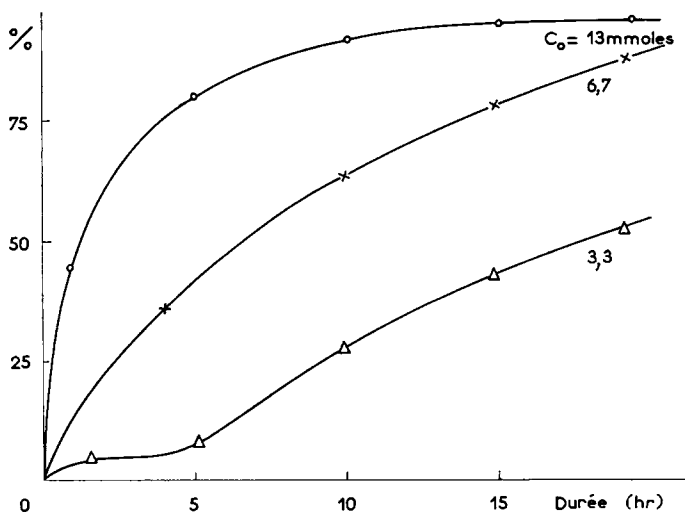


Fig. 3. Influence de la concentration initiale en triéthyle aluminium sur la cinétique de polymérisation: $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

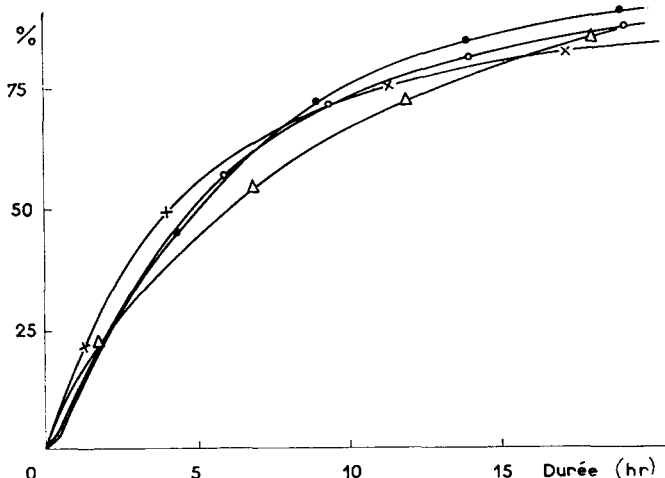


Fig. 4. Courbes cinétiques de polymérisation effectuées avec le même nombre de groupes éthyle liés à divers composés $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_x \text{Cl}_{3-x}\text{-Al/Ti} = 2\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: (⊗), $\times = 3$; Δ , $\times = 2$; \oplus , $\times = 1.5$; O, $\times = 1$.

Aridomi² et Mazurek et Budanova⁵ relatifs à l'influence du rapport molaire Al/Ti. La position du maximum dépend un peu de la nature du composé du titane et se trouve à des valeurs plus basses si celui-ci est partiellement chloré. La concentration totale des réactifs a une influence illustrée sur la Figure 3: lorsqu'elle est trop faible, on observe une période d'induction. L'ensemble des résultats conduit à conclure que l'efficacité du système catalytique dépend du degré de réaction entre ses deux constituants essentiels et surtout, comme le montre la Figure 4, de la quantité de groupes organiques liés à l'aluminium. D'une manière plus précise, pour une valeur

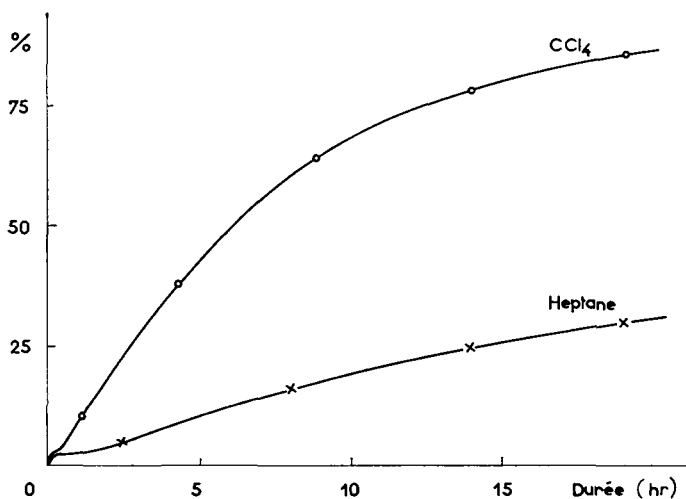


Fig. 5. Influence de la nature du solvant sur la cinétique de polymérisation $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; $\text{Al/Ti} = 2$; $[\text{Al}]_0 = 10$ mmoles.

fixe du rapport Al/Ti, la relation entre la vitesse initiale de polymérisation V_{p_0} (ou la vitesse maximale s'il y a une période d'induction) et le nombre N de groupes éthyle liés à Al, est de la forme

$$V_{p_0} = KN^{1/2}$$

lorsque N est assez grand (>5 mmole) pour que la destruction accidentelle de l'organoaluminique par les impuretés soit négligeable.

Si le CCl_4 est remplacé par l'heptane (Fig. 5), l'activité est diminuée et le rendement tend vers une limite, en accord avec les observations de Mazurek et Budanova.⁵

Le mélange de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ et de $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ provoque immédiatement la formation d'un complexe coloré vermillon dans le CCl_4 , brun dans l'heptane, et le dégagement d'une petite quantité de propane qui représente dans les deux cas 8% du nombre initial R_0 de groupes C_3H_7 , et de 1% de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ ou d'hexane selon la nature du solvant. Le teneur de ces produits augmente ensuite lentement jusqu'à 2%, tandis que le dégagement de propane atteint, après 24 hr, respectivement 17% ou 34% de R_0 dans l'heptane ou le CCl_4 . La période d'induction éventuellement observée en polymérisation (Fig. 3) intéresse également la formation lente de propane. Une partie des groupes C_3H_7 , est soit incorporée dans le polymère, soit transformée en produits dont le temps de rétention est plus élevé. Cette partie représente initialement 2,5%, puis 18% après 2 hr, 25% après 4 hr, et finalement 65% de R_0 .

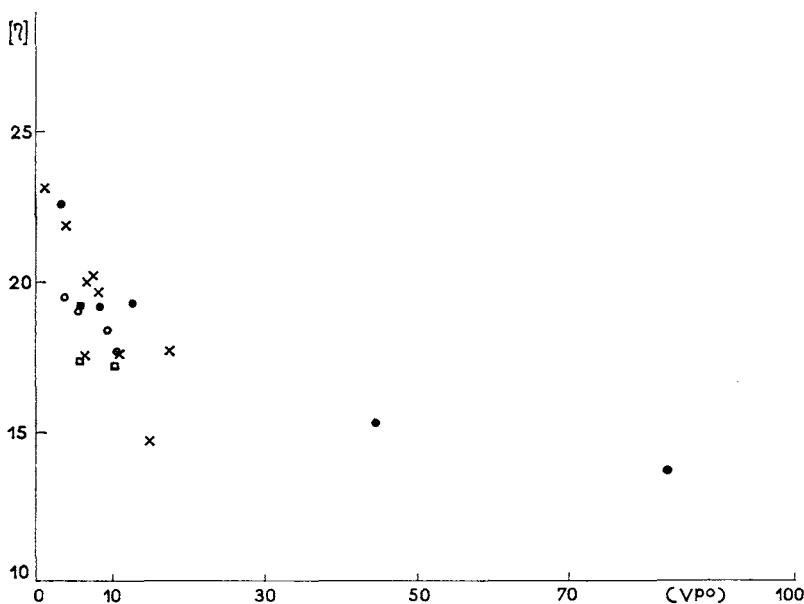


Fig. 6. Viscosité intrinsèque (cgs) en fonction de la vitesse initiale de polymérisation (V_{p_0} : % polymère/hr): (●), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; (⊠), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; (⊗), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2$; (■), $\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$; solvant, CCl_4 .

En l'absence de monomères, dans l'heptane, le propane reste le seul produit important et représente finalement 67% de R_o . Mais dans le CCl_4 sa production se limite à 35%, mais 35% de R_o sont transformés en produits plus lourds. L'un de ceux-ci, non identifié, correspondrait à un hydrocarbure ramifié en C_4 qui provient de l'hydrolyse d'un composé organo-métallique, car il est absent de la phase gazeuse.

Les polymères obtenus présentent une masse moléculaire modérée et une faible cristallinité. Leurs viscosités intrinsèques varient entre 13 et 23 cgs avec le CCl_4 et entre 40 et 55 cgs avec l'heptane. Les valeurs de $D635/D690 \text{ cm}^{-1}$ sont comprises entre 1,4 et 1,55 comme pour les polymères commerciaux. S'ils ont été préparés dans le CCl_4 , les polymères comportent des groupes CCl_3 et CCl_2 (bandes à 765 et 795 cm^{-1} dans les spectres infrarouges) et si l'on a utilisé du $^{14}CCl_4$, ils présentent une radioactivité indépendante des traitements de purification. Dans leurs spectres RMN on observe également les groupements terminaux $-CHCl-CH_2-CCl_3$, $-CHCl-CH_2-CHCl_2$, $-CH_2-CH_2Cl$, et $-CH_3$.⁷ Yamazaki et al.^{1,3} avaient déjà observé l'incorporation de groupes $-CCl_3$ et $-CH_3$ lors de la polymérisation de chlorure de vinyle deutéré. La Figure 6, qui montre la corrélation entre la viscosité intrinsèque et V_{p0} , tend à montrer que le catalyseur pourrait intervenir dans le processus d'arrêt de croissance des chaînes. Des résultats dans le même sens sont obtenus lorsque le solvant est l'heptane. Par ailleurs, les masses moléculaires tendent à augmenter au cours de la polymérisation (Tableau I), tandis que leur distribution reste voisine de la distribution la plus probable, sans variation systématique avec tel ou tel paramètre.

TABLEAU I
Influence de la Durée de Polymérisation
sur les Masses Moléculaires (GPC)^a

Durée, min	Volume d'elution	\bar{M}_p/\bar{M}_n
10	30,13	2,26
30	30	1,90
60	29,85	2,02
165	29,46	2,04
195	29,55	1,95

^a Système catalytique $Al(n-C_3H_7)_3-Ti(OC_4H_9)_4$; $[Al]_0 = 10$ mmoles; $Al/Ti = 2$; $30^\circ C$; 28 hr; solvant, CCl_4 .

La structure du polymère, la nature des extrémités de chaîne, les valeurs comparées des masses moléculaires obtenues lorsque le solvant est l'heptane ou le CCl_4 , et la loi cinétique d'ordre $1/2$ par rapport à la concentration en groupes alcoyle inclinent à admettre un mécanisme radicalaire où les groupes alcoyle sont à l'origine des radicaux libres. Cette hypothèse est supportée en outre par les résultats d'expériences complémentaires: l'introduction d'eau tritiée stoppe la polymérisation par destruction des composés organo-métalliques, mais le polymère recueilli alors ne présente aucune radio-

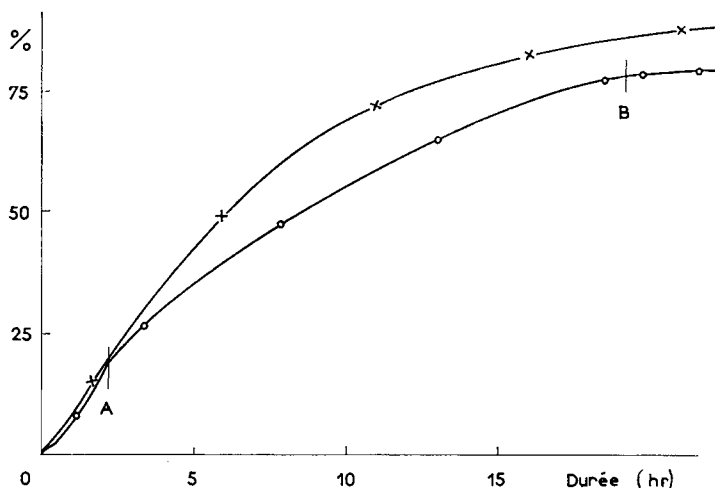
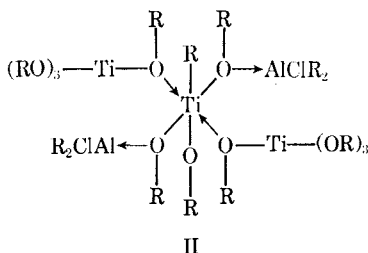
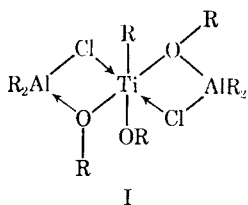


Fig. 7. Effet de l'addition de 0, 05 g (en A) et de 0, 07 g (en B) de diphénylpierylhydrazyle sur la cinétique de polymérisation $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; $[\text{Al}]_0 = 10$ mmoles.

activité. Il n'y a donc pas de composé macromoléculaire organométallique en croissance comme le nécessiterait l'hypothèse d'un mécanisme anionique coordonné. L'introduction de DPPH (diphénylpierylhydrazyle) n'arrête pas la polymérisation, mais provoque simplement, comme le montre la Figure 7, une diminution de la vitesse de polymérisation. La raison en est simplement que, comme le montrent des expériences indépendantes, le DPPH réagit avec le $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ et surtout avec l'alcyle aluminium en se détruisant instantanément et en perdant sa coloration et son caractère de capteur de radicaux libres. Enfin, un polymère obtenu à 30°C , dans le CCl_4 , en utilisant le peroxyde d' α -chlorolauroyle comme générateur de radicaux libres, présente la même structure que les polymères préparés avec le système catalytique $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-AlR}_3$, et une viscosité intrinsèque de 23 cgs. La comparaison des vitesses de polymérisation permet, sachant que la durée de $1/2$ vie du peroxyde est de 1 hr à 30°C , d'estimer la production de radicaux à environ 8×10^{-6} mole/l. sec dans les conditions typiques de polymérisation ($\text{Al}/\text{Ti} = 2$, $[\text{AlR}_3]_0 = 4 \times 10^{-2}$ mole/l.). Cette valeur montre que la relation entre la viscosité intrinsèque et la vitesse de polymérisation (Fig. 6) s'explique par une réaction de transfert sur l'alcyle aluminium plutôt que par la participation directe de l'arrêt bimoléculaire dû à une trop forte concentration en radicaux.

DISCUSSION

Dans son étude, où le solvant est l'heptane, Mazurek et Budanova⁵ proposent que les radicaux proviennent de la décomposition bimoléculaire de deux types de complexes de titane tétravalent alcylé:



Il montre que le rendement en radicaux libres est extrêmement faible, 0,8% seulement des groupes R participant à l'amorçage de la polymérisation. La décomposition de I est rapide, tandis que celle de II est beaucoup plus lente, ce qui peut expliquer les deux étapes de la polymérisation, visibles sur la Figure 5. Mazurek montre également que la polymérisation s'arrête lorsque, du fait de la décomposition des complexes I et II, tout le titane est réduit à l'état trivalent.

Ces hypothèses peuvent être conservées lorsque le solvant est le CCl_4 . Cependant, le CCl_4 réoxyde lentement le Ti trivalent au fur et à mesure de sa formation,⁸ et en effet l'on observe pas de précipité analogue à celui de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ décrit par Takeda et al.⁹ et de plus Nicolau et Angelescu¹⁰ n'ont pas observé, dans le CCl_4 , les signaux de résonance paramagnétique électronique correspondant aux ions de Ti trivalent formés par le système catalytique dans les milieux hydrocarbonés.^{9,11} Dans la mesure où les radicaux proviennent de la décomposition d'un complexe de titane tétravalent alcoylé, la réoxydation du titane trivalent qui résulte de cette décomposition permet d'expliquer que la polymérisation atteigne des rendements plus élevés et qui ne sont alors limités que par la consommation totale de l'organoaluminium. La vitesse du processus de réoxydation dépend probablement de la nature du composé de titane trivalent formé, ainsi que de la concentration relative de l'alcoyle aluminium. Si le rapport Al/Ti est trop faible, on n'observe pas la première étape rapide de polymérisation. Le complexe formé ne se réduit que très lentement et par conséquent ne peut être réoxydé que très lentement par le CCl_4 pour donner une nouvelle espèce active vis à vis de la polymérisation. Il existe alors une période d'induction qui est d'autant plus longue que le rapport Al/Ti est plus faible et que l'alcoyle aluminium est moins riche en groupes alcoyles. Inversement, si le rapport Al/Ti est trop grand, l'étape initiale peut réduire le titane trop fortement jusqu'à un état qui ne permet pas la réoxydation par le CCl_4 . Il existe donc un maximum d'activité pour une valeur convenable du rapport Al/Ti. Sa position dépend en effet de la réductibilité du composé titanique, déjà étudiée par Moyer,¹⁵ et plus grande pour $\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ que pour $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Par ailleurs, le composé aluminium peut réagir directement sur CCl_4 ,¹²⁻¹⁴ probablement selon un mécanisme radicalaire.^{13,14} L'addition de TiCl_4 catalyse la réaction,¹² qui conduit alors, en plus de l'alcane correspondant, au groupe alcoyle, son dimère, et le chlorure d'alcoyle, à la formation d'un hydrocarbure comportant un atome

de carbone de plus que l'alcane. Nous avons également observé la formation d'une quantité assez importante d'un produit en C_4 en faisant réagir le tri(*n*-propyl)aluminium dans le CCl_4 . Mais ce produit provient de l'hydrolyse d'un composé organométallique puisqu'il ne se trouve pas dans la phase gazeuse surmontant le milieu réactionnel. Le fait que le produit ne soit pas observé lorsque la réaction a lieu en présence de monomère incline à penser que le résidu correspondant pourrait se trouver incorporé dans le polymère. Le mécanisme qui conduit à sa formation pourrait être alors directement lié à la production d'une seconde espèce de radicaux libres différents des radicaux alcoyles formés dans la première étape.

CONCLUSION

La polymérisation du chlorure de vinyle par les systèmes $Ti(OR)_yCl_{4-y}-AlR_xCl_{3-x}$, en présence de tétrachlorure de carbone, relève d'un mécanisme radicalaire. Les radicaux libres dérivent de l'alcoyle aluminium, par l'intermédiaire de la décomposition d'un composé organique de titane tétravalent qui provient soit de l'interaction directe entre le composé du titane et celui de l'aluminium, soit de la réoxydation d'un composé trivalent du titane par le CCl_4 et qui comporte probablement des groupes organiques plus complexes que le groupe alcoyle initialement lié à l'aluminium.

Les auteurs tiennent à remercier Melles Grubizik (Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg) et Lhuillier, ainsi que Mm. Pham Quang Tho, Petiaud, et Grandaud, qui ont effectué les études physico-chimiques des polymères.

Références

1. N. Yamazaki, K. Sasaki, et S. Kambara, *J. Polym. Sci. B*, **2**, 487 (1964); *Amer. Chem. Soc. Polymer Reprints*, **5**, 667 (1964).
2. N. Yamazaki et M. Aridomi, Symposium I.U.P.A.C. de Chimie Macromoléculaire, Tokyo, **I**, 128 (1966).
3. N. Yamazaki et S. Kambara, *J. Polym. Sci. C*, **22**, 75 (1968).
4. S. Enomoto, M. Asahina, et S. Satoh, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1373 (1966).
5. V. V. Mazurek et G. P. Budanova, *Kobunshi Kagaku Z.*, **24**, 91 (1967); *Vysokomol. Soedin.*, **9**, 2393, (1967).
6. G. Talamini et E. Pezzin, dans *Vinyl Polymerization*, G. E. Ham, ed., Marcel Dekker, New York, 1967, p. 353.
7. Pham Quang Tho, P. Rocaniere, Le Doan Trung, et A. Guyot, à paraître.
8. D. Behar et H. Feilchenfeld, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 278 (1965).
9. M. Takeda, K. Iimura, Y. Nozawa, N. Koide, et M. Hisatome, *Symposium I.U.P.A.C. de Chimie Macromoléculaire*, Tokyo, **I**, 99 (1966).
10. C. Nicolau et E. Angelescu, *Rev. Roum. Chim.*, **10**, 27 (1965).
11. T. S. Dzhabiev, R. D. Sabirova, et A. E. Shilov, *Kinet. Katal.*, **5**, 441 (1964).
12. C. Eden et H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1354 (1962).
13. J. W. Colette, *J. Org. Chem.*, **28**, 2489 (1963).
14. H. Reinheckel, *Tetrahedron Letters*, **29**, 1939 (1964).
15. P. H. Moyer, *J. Polym. Sci.*, 199 (1965).

Received December 18, 1968

Revised May 13, 1969