

Degradation du Polychlorure de Vinyle Préparé en Présence de Composés Organoaluminiques

A. GUYOT, P. ROCANIERE, et M. BERT, *C.N.R.S.*,
Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, Bd. du 11 Nov.
1918, 69 Villeurbanne, France

Synopsis

Les alkylaluminium en milieu CCl_4 provoquent, avec un faible rendement, la polymérisation du chlorure de vinyle et réagissent sur le polymère formé. Une réaction rapide se produit après une période d'induction de 2 heures environ, qui forme un bon catalyseur de deshydrochloruration du polymère. En l'absence de monomère, les alkylaluminium peuvent attaquer le polychlorure de vinyle, et la réaction rapide, pas toujours observée, peut être catalysée par les parois du réacteur. Les polymères attaqués présentent une très mauvaise stabilité thermique. Les polymères préparés avec un système alkylaluminium-titanate de butyle ne sont que fort peu attaqués par l'alkylaluminium et leur stabilité thermique est relativement bonne. Les résidus de titanate, lorsque leur teneur dépasse 100 ppm, inhibent l'accélération de la dégradation thermique.

INTRODUCTION

Plusieurs études ont été consacrées, récemment, à la polymérisation du chlorure de vinyle faisant intervenir des systèmes catalytiques contenant des composés organiques de l'aluminium, et, le plus souvent, un composé d'un métal de transition.¹⁻⁴ Ces systèmes peuvent, le plus souvent, être considérés comme des systèmes Ziegler modifiés. Cependant, les auteurs s'accordent généralement à admettre qu'ils polymérisent le chlorure de vinyle selon un mécanisme radicalaire. La même conclusion est obtenue par Breslow et coll.⁵ pour des systèmes ne contenant pas d'autre composé métallique que le composé organoaluminique. Breslow indique que l'addition d'un donneur d'électrons augmente fortement l'activité catalytique de l'alcyle aluminium et évite que le polymère recueilli après un temps assez long ne soit coloré et insoluble. Cette observation montre que le composé organoaluminique est susceptible de provoquer une certaine dégradation du polychlorure de vinyle (PVC). Il nous a paru intéressant de tenter d'étudier cette réaction de dégradation plus en détail et de déterminer dans quelle mesure elle pouvait avoir une incidence sur la stabilité thermique des polymères préparés en présence d'un organoaluminique, seul ou en combinaison avec un composé du titane.

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation des polymères en présence de systèmes catalytiques du type $AlR_xCl_{3-x}-Ti(OR')_4$, où R et R' sont des groupes alkyles tels que ethyle, propyle, et butyle, a été décrite précédemment,⁶ de même que la technique d'étude cinétique de la polymérisation et de la consommation du catalyseur.

Les mêmes techniques ont été utilisées pour polymériser le chlorure de vinyle par les alkylaluminium seuls, en milieu CCl_4 , ou, plus rarement, heptane. D'une manière générale les polymérisations ont été effectuées à $30^\circ C$ pendant 28 heures avec un rapport molaire monomère/alkylaluminium de l'ordre de 70, et un rapport volumique solvant/monomère de l'ordre de 2.

Les polymères bruts ont été dissous dans le tétrahydrofurane (THF), précipités dans le méthanol acidulé, ce qui permet d'éliminer la quasitotalité des résidus de catalyseurs, en particulier le titane, puis lavés par le méthanol pur et séchés sous vide. Le dosage du titane résiduel a été effectué par complexocolorimétrie, tandis que les autres impuretés métalliques ont été dosées par spectrométrie d'émission. Les polymères ont été étudiés par des techniques classiques (viscosimétrie, spectroscopie infra-rouge et U.V.). Leur stabilité thermique a été déterminée, en masse, par analyse thermogravimétrique sous azote à $205^\circ C$, et en solution à 2% dans le 1,2,4-trichlorobenzène à $200^\circ C$ sous courant d'azote, par dosage argentopotentiométrique de l'HCl dégagé.⁷

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous étudierons d'abord les polymères préparés en présence d'alkylaluminium seul, puis ensuite ceux provenant de l'utilisation d'un système catalytique Ziegler.

Dégradation du PVC par les Alkylaluminium

En accord avec Breslow, il a été observé que la polymérisation du chlorure de vinyle dans le CCl_4 est amorcée rapidement par les alkylaluminium mais la vitesse diminue rapidement et le rendement est limité à une valeur inférieure à 10%, qui dépend surtout du nombre des groupes alkyles utilisé mais peu de leur nature (éthyle, propyle, isobutyle). Les polymères possèdent une basse masse moléculaire ($[\eta] = 0,15$ environ dans le THF à

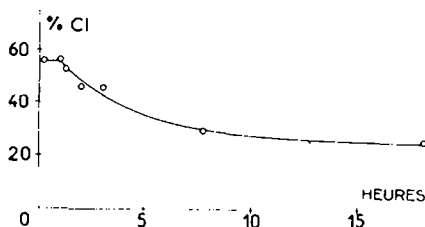


Fig. 1. Teneur en chlore du PVC en fonction de la durée de la réaction de polymérisation par $Al(C_2H_5)_3$.

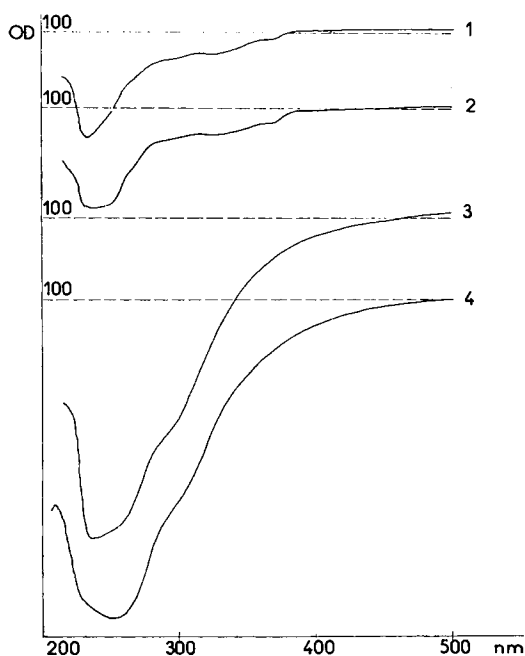


Fig. 2. Spectres U.V. de polymères prélevés à différents temps pendant la polymérisation pour $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: (1) 15 min, solution à 0,1% dans le THF; (2) 60 min, solution à 0,1%; (3) 120 min, solution à 0,12%; (4) 460 min, solution à 0,01%.

25°C) et ils ne sont pas colorés si la réaction est stoppée avant environ 2 heures. En revanche ils se colorent de plus en plus lorsque la durée de la réaction augmente.

Dans le but d'étudier la consommation de l'alkylaluminium, des essais ont été effectués en utilisant le $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$. L'analyse par chromatographie des phases liquides et gazeuses montre la formation rapide de propane (8% des groupes propyles) et de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (1%). La formation de ces deux produits se poursuit ensuite plus lentement et atteint 12% et 2% respectivement après 2 heures. Pendant le même temps, 23% des groupes propyles ont réagi en donnant des composés non identifiés et de plus haut poids moléculaire. Au bout de 2 heures environ, une réaction rapide se produit, qui consomme les groupes propyles résiduels en donnant une quantité assez importante d'un nouveau produit dont l'indice de rétention correspond à un hydrocarbure contenant de 5 à 6 atomes de carbone. Le milieu réactionnel se colore en brun et cette coloration se développe ensuite au cours du temps. Des prélèvements de polymère montrent que celui-ci se dégrade progressivement et sa teneur en chlore diminue sensiblement comme le montre la courbe de la Figure 1. Les spectres U.V., dont quelques-uns sont reportés sur la Figure 2, montrent qu'il se forme des chaînes de polyènes conjugués assez courtes (de 2 à 7 doubles liaisons.⁸ Ces séquences apparaissent cependant avant la réaction rapide, mais en

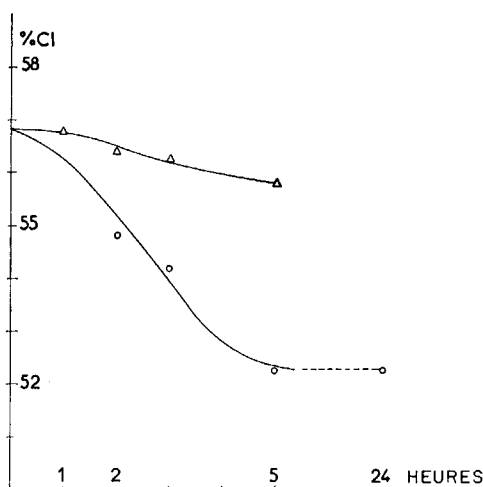


Fig. 3. Teneur en chlore en fonction du temps de contact de PVC purifié dans l'heptane: (O) avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; (Δ) avec $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

concentration très limitée. Leur longueur ne varie pratiquement pas pendant le processus, mais leur concentration augmente fortement après la réaction rapide. Les spectres infrarouges ne se modifient qu'après cette réaction. L'ensemble de l'absorption entre 600 et 700 cm^{-1} , due aux vibrations de tension C—Cl, diminue fortement, tandis qu'augmentent, en valeur relative les bandes de tension C—H à 2950 et 2850 cm^{-1} . De plus, il apparaît une bande carbonyle à 1720 cm^{-1} , due probablement à l'oxydation par l'air des séquences polyène.

La réaction rapide implique la participation, soit du polymère, soit du monomère. En effet, si l'on effectue la réaction de $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ avec CCl_4 , au bout de 24 heures il s'est formé 2% de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 18% de propane et, également, 22% de groupes propyles ont été transformés en d'autres produits. Il en reste donc 58% qui n'ont pas réagi; par ailleurs le milieu n'est pas coloré.

Dans l'heptane, les alkylaluminiums réagissent sur le PVC purifié, préparé par voie radicalaire en utilisant le peroxyde de benzoyle comme amorceur. On observe la formation de l'alcane correspondant et une faible diminution de la teneur en chlore, comme le montre la Figure 3. La réaction atteint une limite qui correspond à 1,5 mmoles d'HCl pour 10 mmoles d' $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 6,3 mmoles d'HCl pour 10 mmoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Dans le CCl_4 , la réaction n'est pas reproductible, mais lorsqu'elle a lieu il apparaît qu'elle s'amorce sur les parois du réacteur. Ce comportement peut être comparé aux résultats de Eden et Feilchenfeld⁹ à propos de la catalyse de la réaction de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ avec CCl_4 au moyen de TiCl_4 . Dans ce cas, après une période de réaction assez lente (50 minutes) où l'on observe essentiellement un dégagement d'éthane, une réaction rapide et complexe se produit en 5 minutes, qui détruit tout l'alkylaluminium résiduel pour donner un mélange

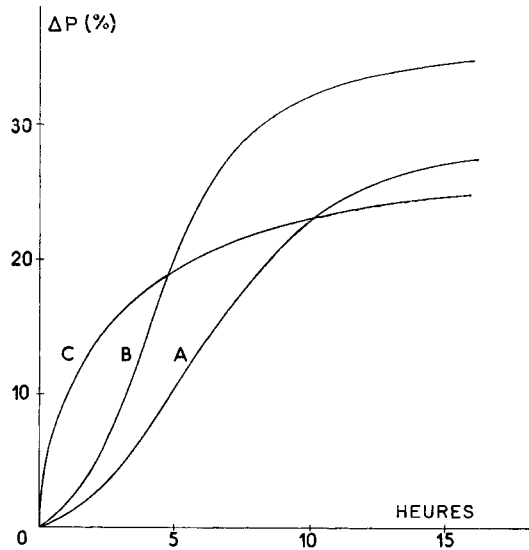


Fig. 4. Isothermes de thermogravimétrie à 205°C sous azote d'échantillons polymères prélevés à différents temps de polymérisation: (A) 15 min; (B) 60 min; (C) 460 min.

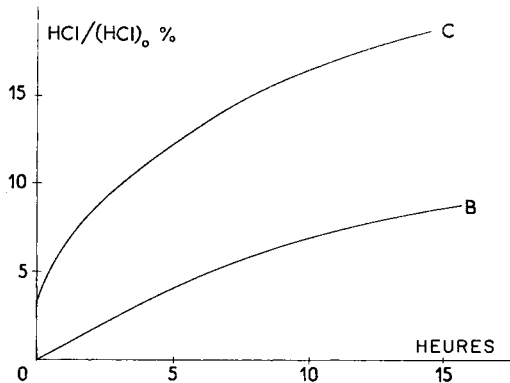


Fig. 5. Perte d'acide chlorhydrique en fonction du temps d'échantillons de PVC dissous dans le 1,2,4-trichlorobenzène, à 200°C sous azote, (B) prélevés après 60 min de polymérisation; (C) après 460 min de polymérisation.

de produits de plus haut poids moléculaire. Le mécanisme de ces réactions demeure très discuté, et tandis que Eden et Feilchenfeld proposent un mécanisme ionique, d'autres auteurs préfèrent un mécanisme radicalaire.^{10,11}

Durant la polymérisation du chlorure de vinyle, qui admet très probablement un mécanisme radicalaire,^{5,6} la réaction lente initiale s'accompagne d'une légère deshydrochloruration du polymère, et donc, par conséquent de la formation de $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Il est probable que c'est lorsque

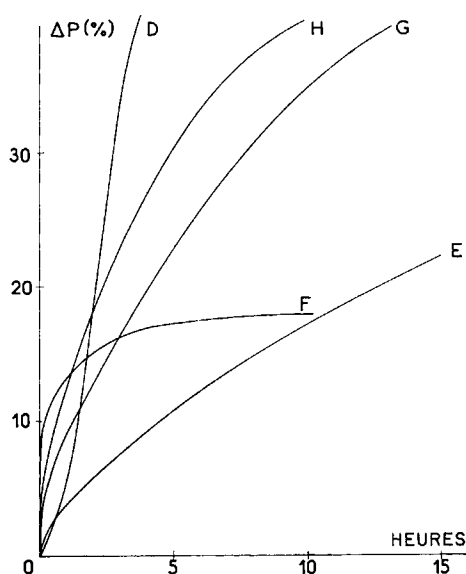


Fig. 6. Isothermes de thermogravimétrie à 205°C de PVC sous azote. (D) non traité; (G), (H) traité par $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'heptane 2,5 heures ou 5 heures; (E), (F) dans le CCl_4 1 heure ou 2.5 heures.

une quantité suffisante d'alkylaluminium dichloré a été formée que la réaction rapide se produit. En effet Eden⁹ a observé que les dichloroalkylaluminium réagissent rapidement avec le tétrachlorure de carbone. Comme le montre la Figure 1, la réaction rapide produit un bon catalyseur de deshydrochloruration, actif à 30°C. Ce catalyseur pourrait être AlCl_3 , dont il a été montré récemment,⁸ qu'il accélérât très fortement la dégradation thermique du polymère et provoquait également sa réticulation selon un mécanisme de condensation de Friedel-Crafts entre une unité polyénique et une unité non dégradée d'halogénure d'alkyle. Cette réticulation et le fait que le polymère soit, malgré sa faible masse, partiellement insoluble dans le milieu réactionnel, sont probablement responsables de la limitation de la réaction de deshydrochloruration.

La stabilité thermique du polymère est sévèrement affectée par l'attaque de l'alkylaluminium. La Figure 4 illustre les courbes de thermogravimétrie isotherme sous azote de trois échantillons polymères isolés du milieu réactionnel après différents temps. Les courbes A et B se réfèrent à des échantillons prélevés avant que la réaction rapide n'ait eu lieu, tandis que la courbe C se réfère à un échantillon beaucoup plus fortement dégradé. Dans ce cas la vitesse initiale de deshydrochloruration est fortement augmentée et le phénomène habituel d'accélération ne peut être observé. Par ailleurs, la perte de poids est limitée à une valeur plus basse, du fait de la faible teneur résiduelle en chlore du polymère. En solution (Fig. 5), on observe un comportement analogue; la stabilité thermique du polymère le plus dégradé est la plus mauvaise. Les résultats de thermogravimétrie illustrés

par la Fig. 6 se rapportent à des PVC préparés par des méthodes classiques, non traités (courbe D) ou traités par $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'heptane (courbe G; 2 heures, courbe H: 5 heures) ou dans le CCl_4 (courbe E: 1 heure, courbe F: 10 heures). Dans ce dernier cas, l'attaque ayant eu lieu, la vitesse initiale de deshydrochloruration est très fortement augmentée d'autant plus que la durée du contact est plus longue. Parallèlement l'accélération observée après 1 heure dans le PVC non traité est supprimée et, si l'attaque a été assez forte, la perte de poids finale est plus faible.

Stabilité Thermique des Polymères Préparés par des Systèmes de Type Ziegler

Les systèmes catalytiques considérés sont constitués par un mélange d'alcôolate de titane, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, et d'un alkylaluminium éventuellement chloré, en milieu CCl_4 . Rappelons que les études cinétiques, ainsi que la structure des polymères obtenus, montrent que ces systèmes agissent selon un mécanisme radicalaire.^{2,6} Ces polymères ont été comparés à un polymère obtenu dans les memes conditions de température et de milieu solvant

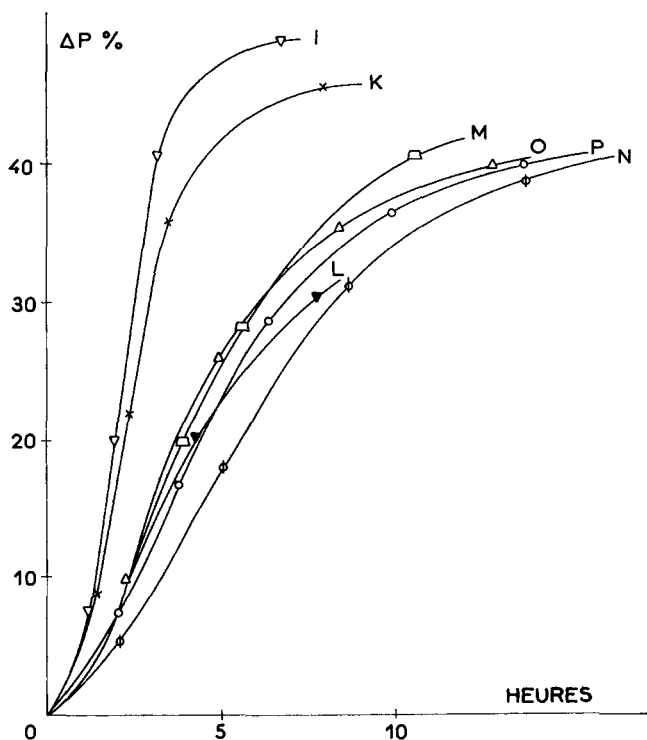


Fig. 7. Isothermes de thermogravimétrie à 205°C sous azote de PVC préparé à 30° dans le CCl_4 en présence des systèmes catalytiques: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l., et (L) $\text{AlCl}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.; (M) $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.; (N) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.; (O) $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.; (P) $\text{Al}(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3$, $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l.; (K) peroxyde d' α -chlorolauroyle; (I) polymère commercial (procédé masse, 50°C).

(CCl_4) en utilisant comme générateur de radicaux le peroxyde d' α -chloro-lauroyle.

En thermogravimétrie à 205°C sous azote, ce dernier polymère donne une courbe cinétique de perte de poids pratiquement identique à celle de polymères commerciaux préparés en masse par voie radicalaire à 50°C environ en l'absence d'agents de transfert et possédant de ce fait une masse moléculaire nettement plus élevée ($[\eta] = 0,80$ dans le THF à 25°C , au

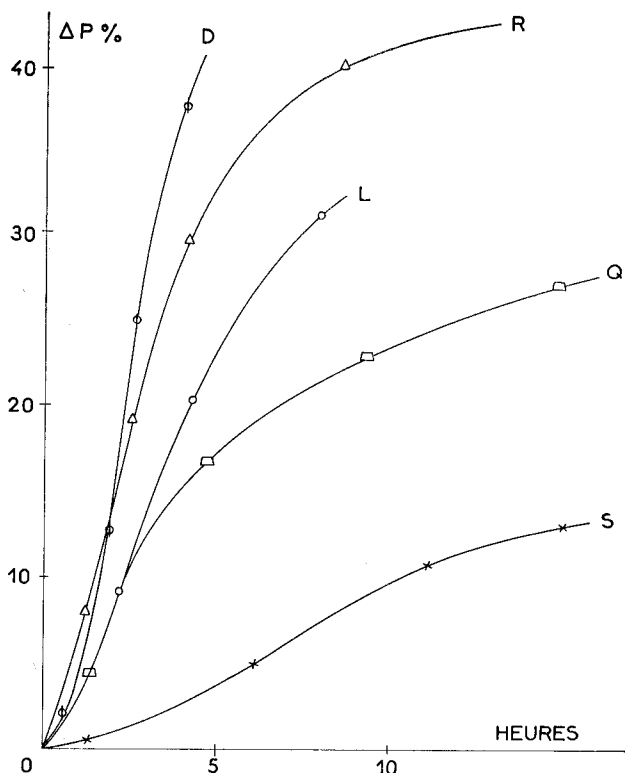


Fig. 8. Isothermes de thermogravimétrie à 205°C sous azote de PVC préparé à 30°C dans le CCl_4 , en présence de systèmes AlCl_3 C_2H_5 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: (D) $[\text{Al}] = 8 \cdot 10^{-2}$ mole/l., $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; (L) $[\text{Al}] = 4 \cdot 10^{-2}$ mole/l., $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; (Q) $[\text{Al}] = 3 \cdot 10^{-2}$ mole/l., $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; (R) $[\text{Al}] = 4 \cdot 10^{-2}$ mole/l., $\text{Al}/\text{Ti} = 1$; (S) $[\text{Al}] = 4 \cdot 10^{-2}$ mole/l., $\text{Al}/\text{Ti} = 5$.

lieu de 0,23). Les polymères obtenus à l'aide des systèmes Ziegler se dégradent en général plus lentement que les polymères commerciaux, et il apparaît que quelques-uns seulement des paramètres relatifs à la polymérisation ont une incidence notable sur la stabilité du polymère obtenu. La Figure 7 illustre quelques-uns des résultats obtenus. La nature des substituants portés par l'aluminium n'a pas d'effet sensible. Les concentrations des réactifs ont plus d'influence. Ainsi, comme le montre la Figure 8, lorsque le rapport Al/Ti reste constant, l'accélération de la dégradation est d'autant moins marquée que $[\text{Al}]_0$ diminue. D'autre part,

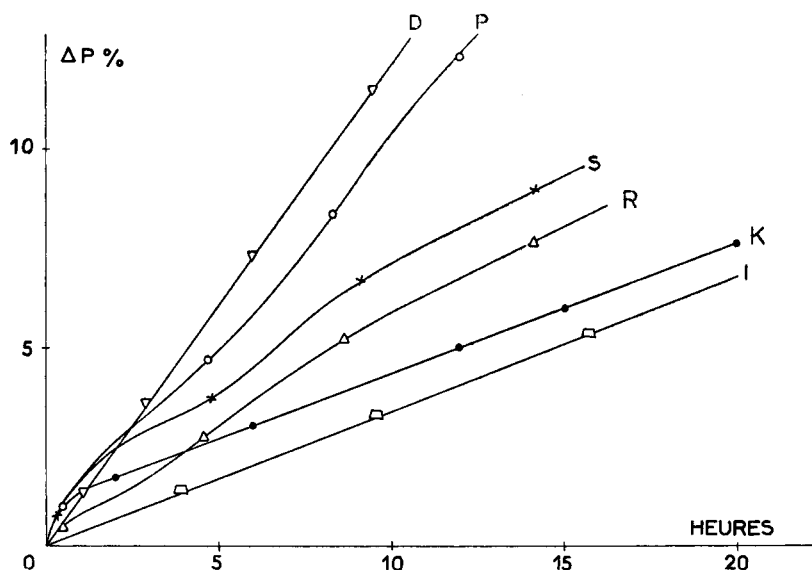


Fig. 9. Isothermes de deshydrochloruration à 200°C, solution à 2% dans le 1,2,4-trichlorobenzène. Les courbes se rapportent aux mêmes polymères que ceux décrits dans Figures 7 et 8.

si $[Al]_0$ reste constante, l'ensemble du processus (vitesse initiale et accélération) est d'autant plus lent que Al/Ti augmente.

Le comportement des divers échantillons en solution est plus simple et, comme le montre la Figure 9, la stabilité thermique en solution dépend surtout de la masse moléculaire, ce qui tend à prouver que, dans ces conditions au moins, les extrémités de chaînes constituent les points faibles des molécules où s'amorcent les réactions en chaîne de deshydrochloruration. Toutefois, les résultats relatifs au polymère préparé à 30°C en présence de peroxyde d' α -chlorolauroyle nous inclinent plutôt à penser que la mauvaise stabilité thermique des polymères préparés avec les systèmes Ziegler pourrait être due à l'attaque du polymère par les radicaux primaires issus de la dissociation des composés organométalliques du système catalytique. Il a été montré précédemment que la vitesse initiale de polymérisation, proportionnelle à la racine carrée de la concentration en radicaux libres, varie en sens inverse de la masse moléculaire (réf. 6, Fig. 6). D'autre part, la vitesse initiale de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de $[Al]_0$ et donc la vitesse de génération des radicaux est proportionnelle à la concentration en alkylaluminium. Les radicaux primaires peuvent agir sur le polymère par transfert, créant un point de ramification qui est probablement un point faible de la molécule. Mais, également l'alkylaluminium peut attaquer le polymère comme il a été indiqué. Cette attaque chimique est cependant limitée par la réaction de l'alkylaluminium avec le titanate et, par ailleurs, la réaction rapide signalée plus haut n'a jamais été observée en présence de titanate.

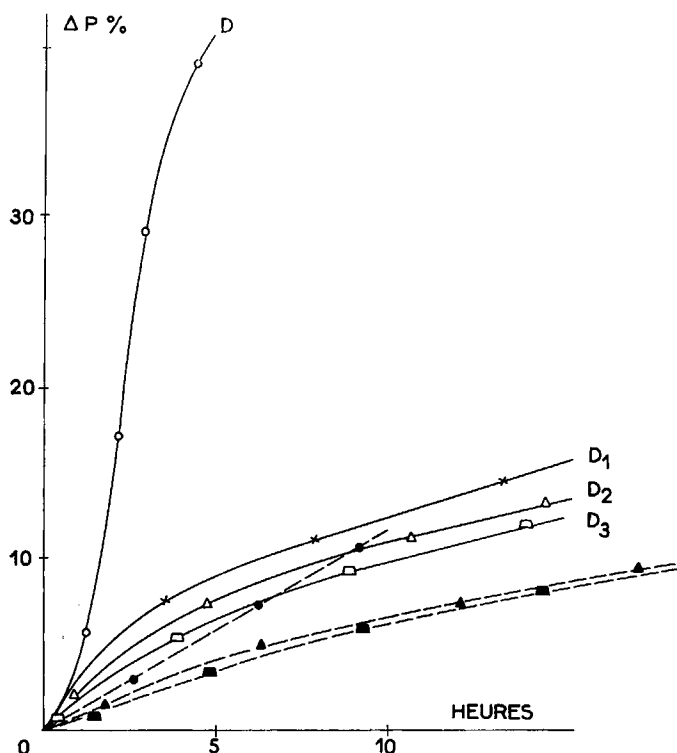


Fig. 10. Isothermes de thermogravimétrie du polymère D: (—) à 205°C; (---) de deshydrochloruration en solution à 200°C; (D₁) polymère incomplètement purifié (110 ppm de titane); (D) polymère purifié (2 ppm de titane); (D₂) et (D₃) polymère D reprécipité en présence de titanate de *n*-butyle et contenant respectivement 370 et 12.000 ppm de titane.

Il convient de noter également que, en solution, la vitesse de deshydrochloruration est nettement plus faible qu'en masse (voir Fig. 10), ce qui confirme une observation faite précédemment¹² à propos de polymères de faible masse moléculaire préparés en milieu THF avec le chlorure de *tert*-butyle magnésium. Il y a deux raisons possibles à cette différence, d'une part, l'acide chlorhydrique qui catalyse la réaction,^{13,14} se dégage plus difficilement en masse qu'en solution, et donc sa concentration moyenne est plus importante en masse. D'autre part, nous avons montré¹² que les polymères semicristallins perdent leur stabilité lorsque les cristallites fondent, il se produit alors des réactions intermoléculaires qui amorcent de nouvelles chaînes de réaction et accélèrent le processus.

Les cristallites les plus résistants fondent aux environs de 270°C¹² et, donc dans des polymères de masse moléculaire modérée il peut subsister à 205°C des régions organisées, d'autant que, comme le montrent des expériences actuellement en cours dans notre laboratoire, la vitesse de cristallisation à cette température est loin d'être négligeable. Il résulte de cela que le comportement des polymères étudiés ici est probablement gouverné par des

facteurs physiques que par des facteurs chimiques, et il semble impossible à l'heure actuelle de connaître les poids respectifs de ces divers facteurs.

Une autre observation importante a été effectuée à propos de ces polymères; il apparaît que des traces de titane, provenant de résidus de catalyseurs, ralentissent fortement la dégradation thermique des polymères. Les résultats reportés précédemment (Figs. 7, 8, et 9) se rapportent à des échantillons soigneusement purifiés, dont la teneur en titane reste inférieure à 10 ppm. La stabilité s'améliore lorsque la teneur en titane augmente jusqu'à 100 ppm environ, puis varie peu ensuite.

Cet effet de stabilisation peut être provoqué artificiellement en ajoutant de petites quantités de $Ti(OC_4H_9)_4$ à une solution tétrahydrofurannique de PVC et en précipitant par le méthanol. Une partie du titanate ajouté reste dans le polymère et le stabilise, comme le montrent les courbes de la Figure 10. L'effet de stabilisation est observé non seulement en masse, mais aussi, un peu moins nettement cependant, en solution. Il n'affecte guère la vitesse initiale, mais élimine essentiellement l'accélération. Des observations précédentes tendaient à prouver que l'accélération provoquée par des réactions de condensation intermoléculaire est probablement catalysée par des impuretés métalliques. On peut alors supposer que l'action du titanate impliquerait une inhibition de ces réactions de condensation qui se produisent surtout en masse, mais également en solution, d'autant plus que les solutions sont plus concentrées.¹⁵

Summary

In CCl_4 medium, alkyl aluminum compounds initiate the polymerization of vinyl chloride with a poor yield, but attack the polymer. A rapid reaction occurs after an induction period of about 2 hr and a good catalyst for the dehydrochlorination of the polymer is formed. Without monomer, alkylaluminum compounds can attack the polymer; but the rapid reaction, not always observed, may be catalyzed by the walls of the reactor. The attacked polymers have a very poor thermal stability. Polymers prepared in the presence of alkyl aluminum and butyl titanate are little damaged by the alkylaluminum and this thermal stability is rather good. The titanate residues, when their content is higher than 100 ppm, are inhibitors of the acceleration of the thermal degradation.

References

1. U. Gianini et S. Cesca, *Chim. Ind. (Milano)*, **44**, 371 (1962).
2. G. P. Budanova et V. Mazurek, *Vysokomol. Soedin.*, **9**, 2393 (1967).
3. N. Yamazaki, K. Sasaki, et S. Kambara, *ACS Polymer Letters*, **2**, 487 (1964).
4. N. Yamazaki et S. Kambara, *J. Polym. Sci. C*, **22**, 75 (1968).
5. D. S. Breslow, D. L. Christman, H. H. Epsy, et C. A. Lukach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 73 (1967).
6. A. Guyot et P. Rocaniere, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
7. A. Guyot et J. P. Benevise, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 98 (1962).
8. G. C. Marks, J. L. Benton, et C. M. Thomas, *S. C. I. Monograph No. 26*, 204 (1967).

9. C. Eden et H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1354 (1962).
10. J. W. Collette, *J. Org. Chem.*, **28**, 2489 (1963).
11. H. Reinheckel, *Tetrahedron Letters*, **29**, 1939 (1964).
12. A. Guyot, M. Bert, et Q. T. Pham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 639 (1968).
13. W. C. Geddes, *Europ. Polym. J.*, **3**, 267 (1967).
14. A. Crosato-Arnaldi, G. Palma, G. Talamini, *Mater. Plast. Elast.*, **32**, 50 (1966).
15. M. Bert, Thèse, Doctorat de Spécialité, Lyon, 1968.

Received August 22, 1969