

Sur la Dégradation Thermique du Chlorure de Polyvinyle. I. Méthodes Expérimentales d'Etude Cinétique

ALAIN GUYOT et JEAN-PAUL BENEVISE

Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France

INTRODUCTION

La dégradation thermique du chlorure de polyvinyle a déjà fait l'objet de très nombreuses études, mais la complexité des phénomènes observés est telle qu'il est malaisé de faire le point des connaissances acquises et que les mécanismes fondamentaux restent encore très imprécis. Rappelons-en aussi brièvement que possible les principaux aspects.

Les manifestations les plus importantes de la dégradation thermique du chlorure de polyvinyle CPV sont le dégagement d'acide chlorhydrique et la coloration du polymère. Tous les auteurs s'accordent à reconnaître le caractère de réaction en chaîne de la déshydrochlorhydratation, mais des divergences existent quant à la nature même des mécanismes. Les premiers travaux^{1,2} suggèrent un mécanisme allylique, où l'acide libéré jouerait un rôle autocatalytique, alors que, plus récemment, Arlmann³ le premier, et plusieurs auteurs ensuite^{4,5} préconisent un mécanisme radicalaire et montrent⁶ que l'acide chlorhydrique ne catalyse pas la réaction. Les nombreux points communs entre la dégradation purement thermique, et la dégradation effectuée sous l'influence de radiations⁷⁻⁹ ou d'électrons accélérés¹⁰ pourraient incliner à préférer les idées d'Arlmann; cependant il semble difficile d'admettre la similitude des processus d'amorçage des chaînes de réactions; les radiations utilisées possèdent certainement une énergie suffisante pour arracher un atome en un point quelconque de la chaîne de polymère, mais il est douteux que la simple activation thermique conduise au même résultat; il faudrait plutôt admettre, comme cela a été initialement proposé par Druedow et Gibbs,⁶ puis Baum et Wartmann¹¹ que certaines irrégularités présentes dans la structure du CPV jouent le rôle de centres actifs capables d'engendrer la dégradation thermique. Toute la lumière souhaitable n'a pas été faite sur ce point, et c'est là l'un des buts de notre étude.

Au point de vue cinétique, les résultats indiqués dans la littérature sont divergents et incomplets. Si la plupart des auteurs admettent un ordre nul pour la réaction de déshydrochlorhydratation, Stromberg⁴ trouve un ordre $3/2$, qu'il explique par un mécanisme radicalaire. Mais ces résultats ne concernent que la dégradation sous atmosphère inerte et pour des températures supérieures à 200°C. Seul Ducarouge¹² a très récemment étudié la dégradation du CPV entre 140 et 180° et déterminé une énergie d'activation de 19 Kcal./mole, au lieu de 39 Kcal. pour les températures plus hautes. L'importance pratique de ce domaine de températures modérées, auxquelles sont effectuées les opérations industrielles de mise en forme du CPV, nous a incité à reprendre une étude cinétique complète de la dégradation thermique.

Enfin, il a été reconnu, très tôt, que la présence d'oxygène modifiait considérablement les phénomènes, observés, en accélérant le départ d'acide chlorhydrique, tout en réduisant la coloration à taux de dégradation égal. Il a été montré en outre¹³ que l'oxygène provoquait la décomposition du polymère avec formation de produits volatils oxygénés. Il reste cependant à expliquer l'action de l'oxygène ou à confirmer expérimentalement les hypothèses avancées. De plus, seuls Talamini et Pezzin¹⁴ ont tout récemment publié une étude cinétique de la déshydrochlorhydratation sous atmosphère oxydante, à des températures supérieures à 200°C. Par ailleurs, l'étude cinétique de la fixation d'oxygène et du départ de produits volatils autres que l'acide chlorhydrique, n'a jamais été entreprise à notre connaissance.

Il nous a donc paru souhaitable de réaliser une étude cinétique complète de la dégradation thermique du CPV, sous atmosphère inerte d'abord, puis sous atmosphère d'air, et de conduire cette étude de manière à suivre simultanément de départ d'acide chlorhydrique et d'autres produits volatils.

La complexité de cette étude simultanée nous a amenés à utiliser un appareillage à la fois précis et complet, qui s'est révélé efficace dans la poursuite des buts que nous nous proposons. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans de prochaines publications.

APPAREILLAGE

La figure 1 montre le schéma général de l'installation.

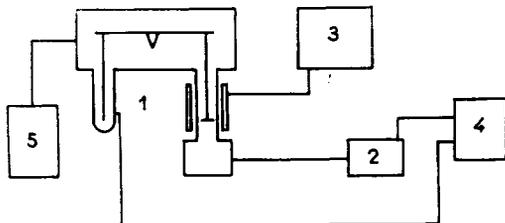


Fig. 1. Schéma de principe de l'appareillage: (1) thermobalance, (2) dosage de l'acide chlorhydrique, (3) régulation de température, (4) enregistreur à deux voies, (5) purification des gaz.

Thermobalance

Nous avons adopté la thermobalance électronique Uguine-Eyraud (fig. 2) déjà bien décrite par Goton,¹⁵ Turlier¹⁶ et Bachelard.¹⁷ Cette balance permet l'enregistrement continu des variations de poids d'un échantillon placé dans une nacelle suspendue à l'un des bras du fléau, ceci sous atmosphère contrôlée et éventuellement sous vide. L'équilibre est constamment maintenu par une force électromagnétique appliquée à un noyau de fer doux

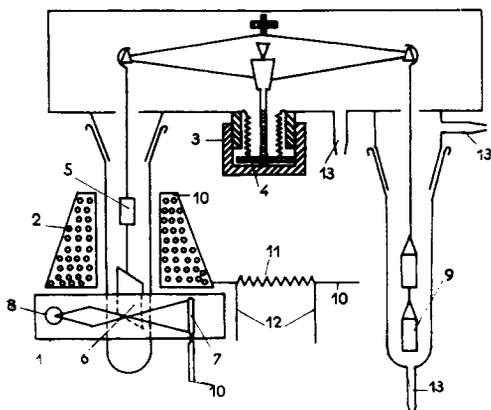


Fig. 2. Balance électronique à équilibrage magnétique: (1) boîte à lumière, (2) bobine, (3) rampe hélicoïdale, (4) paroi plissée métallique, (5) noyau de fer doux, (6) volet, (7) cellule photoélectrique, (8) source lumineuse, (9) nacelle porte-échantillons, (10) vers l'amplificateur, (11) chute ohmique, (12) vers l'enregistreur, (13) entrée et sortie de gaz.

suspendu au second bras du fléau. Sous le noyau de fer doux se trouve un volet, dont les mouvements font varier le flux lumineux reçu par une cellule photoélectrique; le courant de sortie de cette cellule commande, par l'intermédiaire d'un amplificateur dont le gain est réglable à volonté, l'excitation de l'électroaimant, et de plus est enregistré en continu sur un enregistreur MECI à deux voies. Le réglage de l'amplificateur permet de modifier l'échelle de l'enregistrement.

Mesure des Températures

La mesure est assurée par un thermocouple chromel-alumel dont la soudure chaude est placée au voisinage immédiat de la nacelle à l'intérieur du tube laboratoire. La sortie des fils est rendue étanche par des raccords Kavor-Pyrex. La soudure froide est maintenue constamment dans la glace fondante.

Un potentiomètre Philips, type PR 2200, enregistre la force électromotrice à 0,05 mv près, et fait également office de régulateur. Au moyen d'un système de chauffage tout ou peu (fig. 3), il est possible de réduire à $\pm 1^\circ\text{C}$. les variations de température.

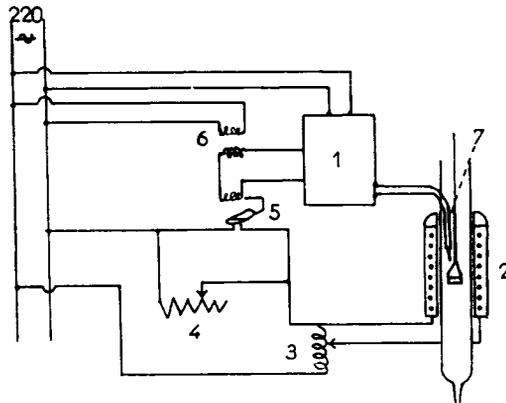


Fig. 3. Régulation thermique: (1) potentiomètre régulateur Philips, (2) four, (3) alternostat, (4) rhéostat, (5) basculeur à mercure, (6) transformateur variable, (7) thermocouple.

Nature de l'Atmosphère Ambiante

Le maintien d'une atmosphère contrôlée autour de la nacelle est assuré par un courant gazeux, qui sert aussi à entraîner hors de l'enceinte les produits volatils engendrés par la décomposition de l'échantillon.

Dans le cas d'une atmosphère inerte, nous avons utilisé l'azote à 99,98% d'une bouteille de gaz

comprimé commercial. Le gaz passe dans un tube dessiccateur au chlorure de calcium, puis dans un four à cuivre réduit, chauffé à 500°C. pour fixer les dernières traces d'oxygène. A sa sortie, le gaz est séché par passage sur de la soude en pastilles puis sur de l'anhydride phosphorique. L'azote ainsi purifié passe dans un débit-mètre à huile de silicone et arrive à l'extrémité supérieure du tube laboratoire par un ajutage. Une dérivation sur l'arrivée permet le prélèvement d'échantillons aux fins de contrôle de pureté. Pour cela, nous avons employé la méthode au thioglycolate de cobalt: le gaz barbote dans un flacon contenant une solution aqueuse d'acide thioglycolique à environ 10%, tamponnée à pH 7-8, puis on introduit quelques cristaux d'un sel de cobalt soluble; si l'azote renferme de l'oxygène, une coloration rouge-sang apparaît au voisinage du tube de barbotage et s'étend rapidement à tout le milieu liquide.

Dans le cas d'une atmosphère oxydante, nous avons employé l'air comprimé commercial, séché comme précédemment.

Dosage de l'Acide Chlorhydrique

(a) *La cellule de titration.* Les produits de dégradation entraînés par le courant gazeux, et qui contiennent principalement de l'acide chlorhy-

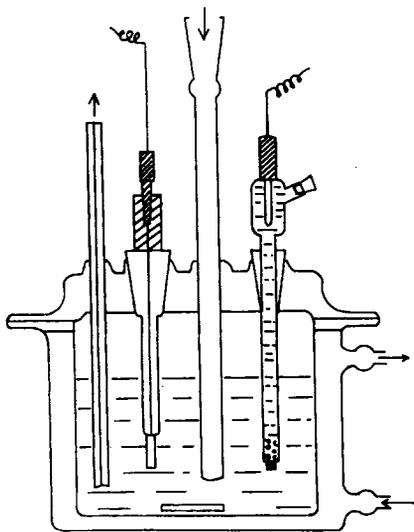


Fig. 4. Cellule de titration.

drique, barbotent dans la cellule de titration (fig. 4). Elle est constituée par un récipient cylindrique à double enveloppe pour permettre la circulation d'un liquide thermostatique la maintenant à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Le couvercle à bords rodés comporte

quatre ouvertures. Dans l'une passe le tube de barbotage raccordé par un rodage conique au tube laboratoire de la thermobalance. Dans deux trous diamétralement opposés passent les électrodes de mesure. Enfin, grâce à la dernière ouverture, un tube capillaire permet l'évacuation des gaz non solubles, tout en limitant au maximum les pertes de solution par évaporation et par entraînement. La solution à titrer est homogénéisée au moyen d'un agitateur électromagnétique.

Parmi les méthodes proposées pour l'absorption et la titration de l'acide chlorhydrique, l'une des plus sensibles consiste à suivre, au moyen de l'électrode à quinhydrone, les variations de potentiel dues à l'adsorption de l'acide dans de l'eau distillée; mais cette électrode n'est valable que pendant un laps de temps inférieur à la durée de nos mesures. Nous avons donc préféré l'électroargentimétrie, en suivant le potentiel d'une électrode d'argent par rapport à une solution de nitrate d'argent; les variations de ce potentiel sont dues au changement de l'activité des ions Ag^+ résultant de la précipitation du chlorure d'argent. Le nitrate d'argent est dissous dans une solution de nitrate de potassium à 5%, et ainsi, le potentiel ionique des anions NO_3^- est maintenu constant dans la liqueur. La mesure en continu du potentiel de l'électrode d'argent permet de suivre la diminution de la concentration en nitrate d'argent. Ces liqueurs, aux concentrations faibles employées (0,01 à 0,02N) sont altérables à la lumière, et la cellule de titration doit être protégée par un manchon teint en rouge inactinique.

(b) *Les électrodes.* Les électrodes de mesure sont, d'une part une électrode de référence du sulfate mercureux munie d'une jonction au sulfate de sodium saturé, d'autre part une électrode en argent massif. Elles sont toutes deux reliées à un pH-mètre-titrimètre Tacussel type TS4. Celui-ci est muni d'une broche de sortie qui permet, par l'intermédiaire d'un potentiomètre de 250 kohms, de la relier à la seconde voie de l'enregistreur MECI.

La mesure du potentiel de l'électrode au sulfate mercureux par rapport à celui de l'électrode au calomel donne $e = 0,408$ volt. Pour l'électrode au calomel, la littérature indique un potentiel standard de $-0,245$ volt par rapport à l'hydrogène. Le potentiel standard de l'électrode au sulfate mercureux est donc $-0,653$ volt. Connaissant les coefficients d'activité a des ions Ag^+ , et obtenant par mesure directe les potentiels des solutions à concentrations connues, il est possible de dé-

terminer le potentiel standard E_0 de l'équation de Nernst à 25°C:

$$E = E_0 + 0,5916 \log a$$

Ici $E_0 = 0,143$ volt mesuré. Sachant que le potentiel standard de l'électrode d'argent est +0,798 volt, on peut calculer E_0 , ce qui donne $E_0 = 0,144$ volt calculé, en bon accord avec sa valeur expérimentale. L'équation de Nernst que nous utilisons est donc

$$E = 0,143 + 0,5916 \log a \quad (1)$$

Un graphique, portant les valeurs de E calculés par cette relation, donne directement les concentrations correspondantes des ions Ag^+ .

Précision de la Méthode

Le fléau de la balance a une sensibilité de 0,05 mg. Selon le domaine de température envisagé, les pertes de poids varient entre 10 et 40 mg pour un poids d'échantillon de l'ordre de 100 mg. L'erreur est donc toujours inférieure à 0,5%.

De plus, la mesure des potentiels de solutions de nitrate d'argent dont les concentrations sont déterminées indépendamment au moyen de liqueurs de chlorure de sodium étalonnées, fait apparaître un accord meilleur que 0,5% près avec les potentiels calculés en utilisant la relation (1).

La précision totale des mesures, simultanées de perte de poids et d'acide chlorhydrique peut être estimée de l'ordre de 1%.

Contrôle de la Méthode

A la fin d'une expérience, l'échantillon résultant est pesé et soumis à l'analyse élémentaire centésimale. Le chlore est dosé d'une manière classique: minéralisation par la méthode de Parr¹⁸ et dosage potentiométrique au nitrate d'argent par la méthode des potentiels d'équivalence repérés de Lévy.¹⁹ Ces contrôles confirment la précision de la méthode estimée à 1%.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'intérêt évident de telles méthodes est la simultanéité des mesures. La température choisie et même le protocole de chauffage sont extrêmement importants, et seule l'étude simultanée des différents phénomènes observés peut nous

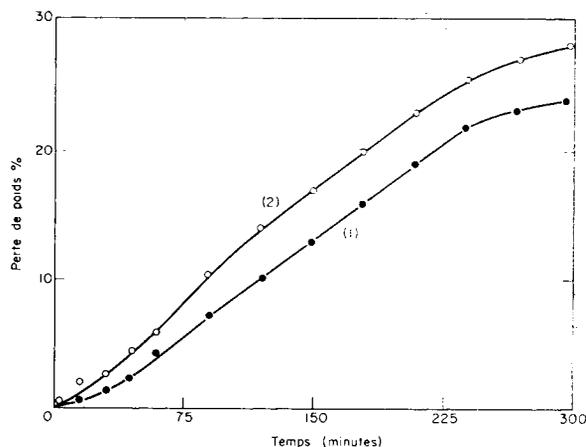


Fig. 5. Dégradation du CPV en fonction du temps à 200°C. sous atmosphère d'air: (1) perte de poids, totale %; (2) perte de poids d'acide chlorhydrique en % du poids de l'échantillon.

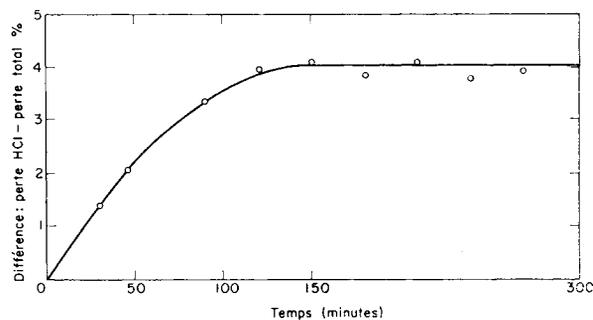


Fig. 6. Différence entre la perte d'acide chlorhydrique et la perte de poids totale en % du poids de l'échantillon initial, en fonction du temps.

permettre de comparer avec certitude des résultats dont nous donnons ci-dessous un exemple.

Les figures 5 et 6 illustrent les résultats que l'on peut obtenir avec l'appareillage précédent. Un échantillon de CPV industriel, débarrassé de ses impuretés par plusieurs lavages successifs (éther de pétrole, méthanol . . .) est soumis à dégradation isotherme à 200°C. sous atmosphère d'air. La courbe 1 de la figure 5 représente la perte de poids totale de l'échantillon en fonction du temps, tandis que la perte de poids d'acide chlorhydrique est reportée sur la courbe 2. La figure 6 représente la différence entre ces deux pertes, c'est-à-dire le bilan pondéral entre la fixation d'oxygène et le départ de produits volatils autres que l'acide chlorhydrique; chacun de ces deux derniers phénomènes peut être étudié de manière discontinue par analyse élémentaire centésimale du produit, à divers stades d'avancement de la dégradation.

References

1. Fox, V. W., J. G. Hendricks et H. J. Ratti, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1774 (1949).
2. Scarbrough, A. L., W. L. Kellner et P. W. Rizzo, *Modern Plastics*, **29**, 111 (1952).
3. Arlmann, E. J., *J. Polymer Sci.*, **12**, 543, 547 (1954).
4. Stromberg, R. R., S. Straus et B. G. Aschammer, *ibid.*, **35**, 355 (1959).
5. Winckler, D. E., *ibid.*, **35**, 3 (1959).
6. Druesdow, D., et C. F. Gibbs, *Modern Plastics*, **30**, 123 (1953).
7. Chapiro, A., *J. Chim. Phys.*, **53**, 895 (1956).
8. Wippler, C., *J. Polymer Sci.*, **29**, 585 (1958).
9. Miller, A. A., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1271 (1959).
10. Miller, A. A., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1755 (1959).
11. Baum, B., et L. H. Wartmann, *J. Polymer Sci.*, **28**, (1958).
12. Duccarouge, P., Thèse, Lyon, 1959.
13. Aschammer, B. G., *Natl. Bureau Standards U. S. Circ.*, **525**, 119 (1953).
14. Talamini, G., et G. Pezzin, *Makromol. Chem.*, **39**, 26 (1960).
15. Goton, R., Thèse, Lyon, 1955.
16. Turlier, P., Thèse, Lyon, 1959.
17. Bachelard, R., Thèse, Lyon, 1959.
18. Parr, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 764 (1908).
19. Lévy, R., *Bull. Soc. Chim. France*, **C20**, 77 (1953).

Résumé

Il est décrit avec précision un appareillage destiné à l'étude cinétique de la dégradation thermique isotherme du chlorure de polyvinyle (CPV), sous atmosphère contrôlée. L'appareil permet la mesure continue de la perte de poids d'un échantillon soumis à dégradation, et simultanément le dosage continu de l'acide chlorhydrique libéré. Il se compose essentiellement d'une balance Ugine-Eyraud à équilibrage magnétique dans laquelle circule un courant de gaz épuré qui entraîne les produits volatils dans une cellule

de titration argentimétrique, couplée à un titrimètre enregistreur. La précision totale des mesures simultanées est de 1%. On donne un exemple de résultats expérimentaux.

Synopsis

An apparatus for polyvinyl chloride thermal degradation under isothermal conditions and in a controlled atmosphere is described with precision. Continuous measurement of loss of weight of the sample under degradation and, at the same time, continuous titration of hydrochloric acid evolved, can be carried out. The apparatus consists essentially of a magnetically equilibrated Ugine-Eyraud balance, in which runs a purified gas stream that picks up volatile products in an argentimetric titration cell, coupled to a titrimeter and recorder. Total precision of simultaneous measurements is 1%. An example of the experimental results is given.

Zusammenfassung

Ein Apparat für kinetische Versuche der thermischen Zersetzung des Polyvinylchloride unter isothermischen Bedingungen und unter kontrollierter Atmosphäre ist mit Genauigkeit beschrieben worden. Dieser Apparat erlaubt während der Zersetzung die kontinuierliche Messung des Gewichtsverlustes einer Probe und gleichzeitig die kontinuierliche Bestimmung des sich bildenden Chlorwasserstoffs. Er besteht in wesentlichen aus einer magnetischen equilibrierten Ugine-Eyraud Waage, in der ein gereinigter Gasstrom zirkuliert, der die flüchtigen Produkten in eine argentometrische titrierte Zelle hineinzieht, die mit einem Registrierapparat gekoppelt ist. Die völlige Genauigkeit von gleichzeitigen Messungen ist 1%. Ein Beispiel der Versuchsergebnisse ist beigelegt.

Received April 3, 1961