

## Sur la Dégénération Thermique du Chlorure de Polyvinyle. II. Etudes Cinétiques sous Atmosphère Inerte

ALAIN GUYOT, JEAN-PAUL BENEVEISE et YVES TRAMBOUZE

*Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France*

Le présent travail a pour but de préciser, dans la mesure du possible, et par étude cinétique, les causes et les mécanismes de la dégradation thermique du chlorure de polyvinyle (CPV). La complexité des phénomènes impliqués a conduit les auteurs à opérer dans les conditions expérimentales les plus simples: sous atmosphère inerte d'azote purifié et avec un produit commercial débarassé au maximum des impuretés qu'il pouvait contenir.

### MATERIAU

L'échantillon de polymère faisant l'objet de cette étude est un chlorure de polyvinyle industriel, polymérisé en suspension; cette technique relativement propre peut malgré tout laisser un certain nombre d'impuretés sur ou dans le produit.

Préalablement à toute étude, le polymère a été soumis au traitement suivant: l'échantillon est lavé pendant huit heures à l'éther de pétrole (Eb 40-60), séché sous vide, puis repris pendant le même laps de temps à l'alcool méthylique anhydre, et finalement séché à 50°C dans une étuve à vide. Sa viscosité intrinsèque, déterminée à 25°C dans le tétrahydrofurane au moyen d'un appareil du type Ubbelohde, est de 115 unités c.g.s. Par osmométrie dans le même solvant, la moyenne numérique de la masse moléculaire est déterminée:  $\bar{M}_n = 65.000$ . Nous avons en outre entrepris la mesure de la moyenne pondérale de la masse moléculaire par diffusion de la lumière. Malgré un dépoussiérage soigné et vérifié par la symétrie de la lumière diffusée par le solvant autour de l'angle 90°, la représentation selon Zimm<sup>1</sup> des mesures expérimentales fait apparaître une concavité très nette des courbes,  $(C/I), (\sin^2 \theta/2)$ , indice certain de la présence de microgels, et interdit toute mesure valable de la moyenne  $\bar{M}_w$ .

Par ailleurs, par spectroscopie ultra-violette du produit dissout dans un mélange tétrahydrofurane-diméthylformamide, il n'apparaît pas d'absorption

entre 3200 et 6000 millimicrons. Le spectre infrarouge est analogue à ceux publiés par Krimmet Liang;<sup>2</sup> notons cependant l'existence d'une faible bande à 1605  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des doubles liaisons C=C, et de deux faibles bandes à 1730 et 1775  $\text{cm}^{-1}$  dues à des groupements carbonyles.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude cinétique de la dégradation du CPV sous atmosphère d'azote a été réalisée au moyen de l'appareillage précédemment décrit,<sup>3</sup> dans un domaine de températures compris entre 150 et 250°C. L'échantillon est utilisé sous forme de poudre.

Les figures 1 et 2 reproduisent en fonction du temps, les courbes isothermes de perte de poids totale et de perte de poids d'acide chlorhydrique. Ces courbes montrent que, jusqu'à 200°C., le seul produit volatil libéré est l'acide chlorhydrique, et

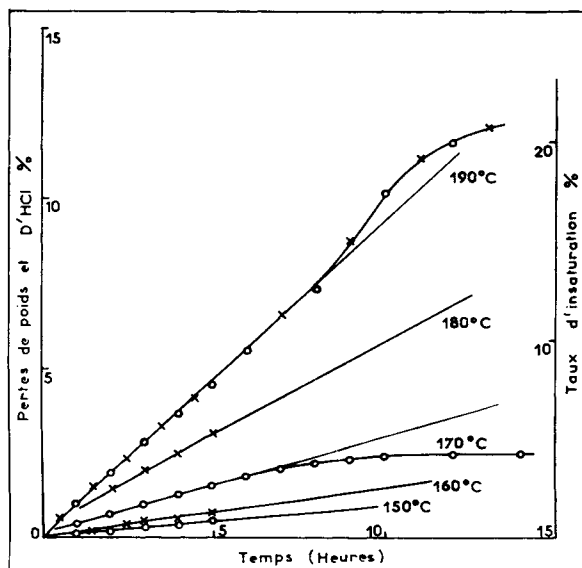


Fig. 1. Courbes isothermes des pertes de poids (O) et des pertes d'acide chlorhydrique (X), du CPV chauffé entre 150 et 190°C, en fonction du temps.

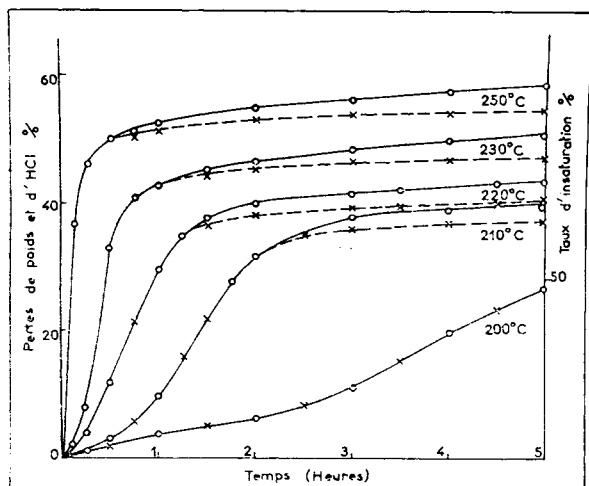


Fig. 2. Courbes isothermes des pertes de poids (—O) et des pertes d'acide chlorhydrique (—X) du CPV chauffé entre 200 et 250°C, en fonction du temps.

que, à des températures supérieures à 200°C., il faut atteindre un degré élevé de déshydrochlorhydratation pour observer le dégagement d'autres produits volatils. En dessous de 200°C., la vitesse de dégagement d'acide chlorhydrique est constante; la réaction admet un ordre nul par rapport à l'acide chlorhydrique libéré. A partir de 200°C., la vitesse s'accroît. Enfin, la limite de dégradation croît avec la température.

#### DISCUSSION

*Produits de la réaction:* En accord avec les travaux de Stromberg, Straus et Aschammer<sup>4</sup> qui étudient, au moyen d'un spectrographe de masse, les produits volatils libérés par le CPV chauffé sous vide entre 240 et 350°C, nos expériences vérifient que le principal produit de dégradation est l'acide chlorhydrique; il faut en effet atteindre une température de 210°C pour voir apparaître, en fin de réaction seulement, une légère différence entre la perte de poids totale et la perte d'acide chlorhydrique. Stromberg et ses collaborateurs ont montré que les produits de dégradation autres que l'acide chlorhydrique étaient principalement aromatiques, et, en tous cas, non chlorés, ce qui ne peut s'interpréter que par la rupture de liaisons carbone-carbone dans les parties de chaîne déjà déshydrochlorhydratées. La figure 2 montre que la déshydrochlorhydratation est assez avancée avant que la dégradation du squelette ne se produise. De plus

la différence entre les deux pertes de poids ne semble pas dépendre de la température; il s'agirait alors de coupures de structures dégradées présentes en bout de chaîne.

Le produit non volatil qui reste dans la nacelle est de plus en plus coloré de jaune à violet-noir, et devient d'autant plus insoluble que le degré de déshydrochlorhydratation est plus poussé. Ce phénomène est bien connu, mais seuls, Imoto et Otsu<sup>5</sup> ont mesuré des degrés d'insolubilisation et indiqué qu'au bout de 2 heures, à 180°C, 80% du polymère est insoluble. L'explication généralement admise est la réticulation du polymère. Cependant, l'insolubilité pourrait provenir aussi des chaînes à double liaisons conjuguées qui résultent de la dégradation; en effet, Natta et ses collaborateurs<sup>6</sup> indiquent que le polymère de l'acétylène, dont le motif de base est  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , est insoluble. Il devrait en être de même pour les molécules de CPV fortement déshydrochlorhydratées.

L'étude spectrographique ultra-violet et visible de la fraction soluble d'un échantillon dégradé 5 heures à 160°C—ce qui correspond au départ de 1,22% de l'acide chlorhydrique présent—montre clairement l'existence de chaînes à doubles liaisons conjuguées (fig. 3). La série des maximums observés satisfait à la relation proposée par Sadron, Parrod et Roth,<sup>7</sup> soit:

$$\lambda_{\max}^2 = k'(n + 1)$$

où  $n$  est le nombre de doubles liaisons conjuguées,  $k'$  une constante égale à  $1,75 \times 10^6$ , la longueur d'onde étant exprimée en millimicrons. Ici,  $n$  va de 5 à 12.

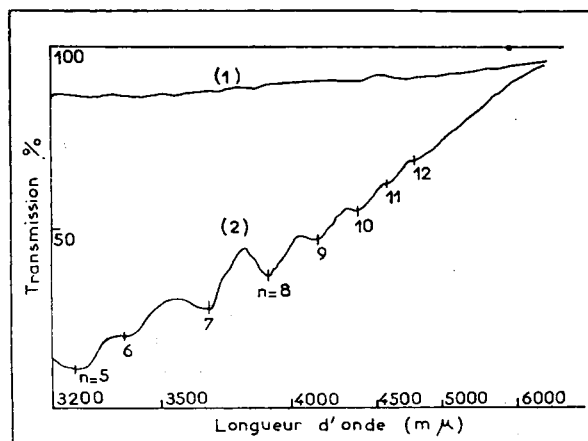


Fig. 3. Spectre d'absorption du CPV brut (1) et dégradé pendant 5 heures à 160°C, sous atmosphère inerte (2).

L'étude spectrographique infra-rouge de la fraction gel du même échantillon montre l'apparition d'une bande assez intense à  $1610\text{ cm}^{-1}$ , et confirme l'existence de doubles liaisons conjuguées. Il va sans dire que, si ces structures dégradées peuvent avoir une influence sur l'insolubilité du produit, elles ne sauraient suffire à l'expliquer complètement étant donnée la valeur très élevée du taux d'insoluble.

*Cinétique de la déshydrochlorhydratation:* L'examen des résultats reportés sur les figures 1 et 2 montre qu'il y a lieu de séparer le domaine des températures étudiées en deux parties: 150–190 et 200–250°C.

Dans le premier intervalle (fig. 1) la vitesse de dégagement d'acide chlorhydrique reste constante et la réaction admet donc un ordre nul. La représentation logarithmique de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation d'Arrhenius:

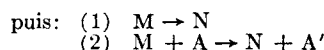
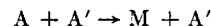
$$k = A \exp \left\{ -E/RT \right\}$$

permet de calculer une énergie d'activation  $E$  de 20 Kcal/mole; ce résultat est en accord avec celui de Duccarouge:<sup>8</sup> 19 Kcal, dans le même domaine de température.

Au contraire, dans l'intervalle 200–250°C (fig. 2), la vitesse de dégagement d'acide chlorhydrique n'est plus constante. Il y a tout d'abord une période d'amorçage au cours de laquelle la vitesse s'accélère, puis une période stationnaire où la vitesse globale est quasi-constante, et enfin une période de ralentissement. Les vitesses spécifiques, calculées à partir des parties linéaires des isothermes de la figure 2, conduisent à la détermination d'une énergie d'activation de 33 Kcal/mole, valeur en accord avec celles que proposent de nombreux auteurs: Stromberg<sup>4</sup> 30 Kcal, mais en ordre 3/2, Grassie<sup>9</sup> 28 Kcal, Arlmann<sup>10</sup> 34 Kcal, et plus récemment Talamini et Pezzin<sup>11</sup> 33 Kcal. Duccarouge<sup>8</sup> indique 39 Kcal pour les températures supérieures à 180°C. Toutefois on ne saurait attribuer à cette énergie d'activation qu'une valeur indicative puisque la réaction n'admet un ordre apparemment nul que dans un intervalle limité. Si plusieurs auteurs<sup>10–12</sup> trouvent que la vitesse de dégagement d'acide chlorhydrique est constante, d'autres<sup>9,13–15</sup> sont d'accord avec nous pour admettre l'accélération de ce dégagement et attribuer ainsi à la réaction un caractère autocatalytique.

Il a été clairement démontré<sup>10,16</sup> que l'acide chlorhydrique ne catalysait pas la déshydrochlorohy-

dratation, comme l'avaient initialement suggéré Fox, Hendricks et Ratti.<sup>13</sup> Mais le solide macromoléculaire partiellement dégradé pourrait être responsable de l'autoaccélération; l'allure de nos isothermes est tout à fait comparable à celle que l'on observe en phase gazeuse pour des réactions en chaînes non stationnaires à accélération lente, dites "à ramifications dégénérées." Semenoff<sup>17</sup> a particulièrement bien illustré le mécanisme de telles réactions: à partir de molécules initiales A, et par l'intermédiaire de centres actifs A', une chaîne primaire de réactions conduit à la formation de molécules intermédiaires M; celles-ci sont converties en molécules finales N par deux voies différentes: la première est directe, tandis que la seconde, plus complexe, implique la réaction des molécules intermédiaires M sur les molécules initiales A en donnant naissance à une nouvelle chaîne de réactions primaires. Schématiquement ceci peut être représenté par:



La réaction (2), en créant de nouveaux centres actifs, confère au processus global son allure autoaccélérée plus ou moins nette selon les vitesses comparées des deux réactions (1) et (2); en particulier si la réaction (2) est lente, son effet ne se fera sentir que lorsque la concentration en molécules M sera assez élevée, ce qui pourrait être le cas pour l'isotherme 190°C de la figure 1.

Dans un tel type de processus, il est illusoire de vouloir attribuer un ordre à la réaction globale. Nous avons effectivement vérifié ce fait en traçant la courbe différentielle:

$$dx/dt = kf(x)$$

avec  $x = [(\text{HCl})_0 - (\text{HCl})](\text{HCl})_0$ . Il nous a été impossible de mettre en évidence un ordre simple.

Le schéma réactionnel précédent, proposé par Semenoff pour expliquer certaines réactions en chaîne en phase gazeuse, ne peut pas être appliqué tel quel à la déshydrochlorhydratation du CPV, mais le principe peut en être retenu. Le processus serait le suivant. Des centres actifs primaires existent initialement dans le CPV brut et, par activation thermique engendrent des chaînes primaires de réactions de déshydrochlorhydratation; les réactions d'arrêt laissent, entre une série de doubles liaisons conjuguées et une portion intacte de la chaîne macromoléculaire, une structure susceptible d'engendrer une nouvelle chaîne de réactions à con-

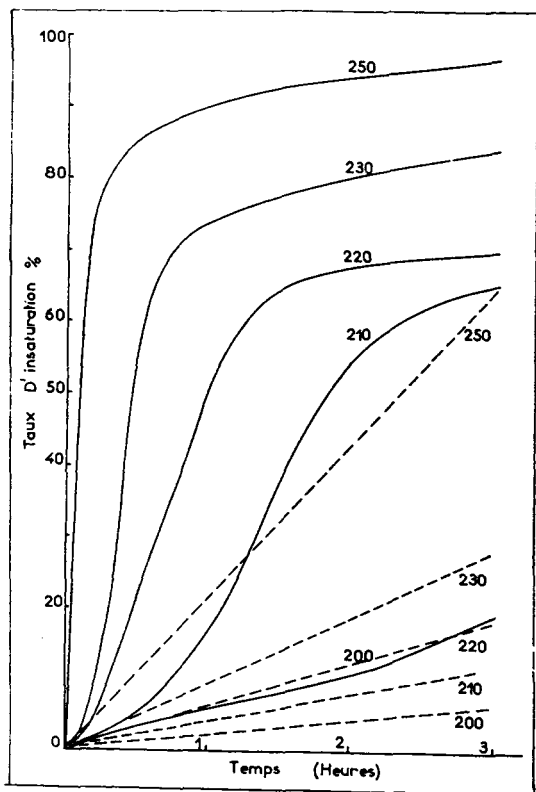


Fig. 4. Isothermes de deshydrochlorhydratation du CPV de 190 à 250°C, expérimentales (—), et calculées (---) par extrapolation des résultats obtenus entre 150 et 190°C.

dition d'être convenablement activée. Si l'énergie thermique est insuffisante, ces structures restent inactives, comme c'est le cas à des températures modérées (jusqu'à 180°C), ou encore n'interviennent que lorsque leur concentration devient assez grande (isotherme 190°C); à mesure que l'énergie fournie est plus importante, l'effet de ces centres actifs secondaires se fait sentir de plus en plus rapidement, au point que la contribution des centres primaires devient faible par rapport à l'effet total.

Les droites de la figure 4 sont obtenues en calculant les quantités d'acide chlorhydrique que libérerait, aux températures indiquées, le processus réactionnel valable entre 150 et 190°C, c'est-à-dire admettant un ordre nul avec une énergie d'activation de 20 Kcal. Il apparaît que ces quantités calculées sont très inférieures aux quantités réelles. Si le processus que nous suggérons est valable, ces droites devraient être, à l'origine, tangentes aux courbes expérimentales; il n'est malheureusement pas possible de confirmer ou d'infirmer ce fait, à cause du peu de précision des mesures relatives aux pre-

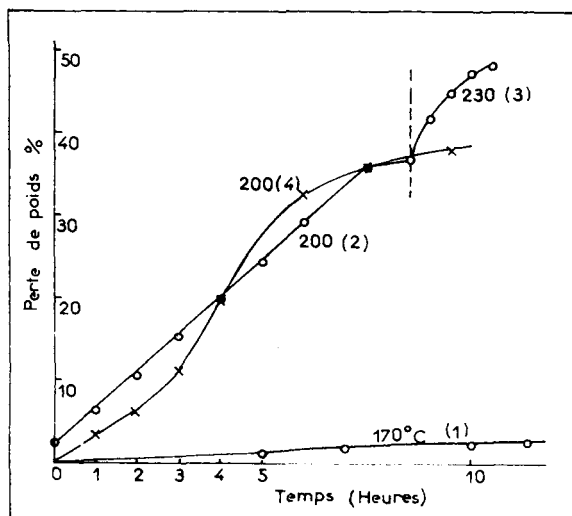


Fig. 5. Deshydrochlorhydratation du CPV dégradé à 220°C (1) puis à 160°C (2) ou 170°C (3) ou 180°C (4).

miers stades de la réaction. Par ailleurs, il se peut que d'autres structures présentes dans le polymère brut, deviennent actives à haute température.

Afin d'étayer notre hypothèse, nous avons essayé d'effectuer la deshydrochlorhydratation en plusieurs étapes. Un échantillon a été tout d'abord chauffé à 170°C pendant 14 heures, temps suffisant pour arriver pratiquement à la fin de la réaction à cette température (courbe 1 de la fig. 5). La perte de poids atteint alors 2,47%, ce qui correspond à la libération de 4,25% de l'acide chlorhydrique initialement présent. A ce stade, les chaînes primaires de réaction sont arrêtées. L'échantillon a ensuite été chauffé à 200°C pendant 8 heures; la réaction de deshydrochlorhydratation qui résulte de ce traitement admet alors un ordre nul jusqu'à une perte de poids de 33% qui correspond à un taux d'insaturation de 55% (courbe 2 de la fig. 5). La vitesse de cette réaction secondaire est beaucoup plus importante que celle d'une réaction primaire à la même température (fig. 4), ce qui prouve que le mécanisme est différent; de plus, dans la représentation d'Arrhenius, le point représentatif de cette expérience est très éloigné de la droite correspondant au processus primaire valable à plus basse température; enfin la vitesse de cette réaction est aussi plus élevée que celle de la réaction directe au même stade de dégradation. Il résulte de ces observations que, d'une part le nombre de centres actifs secondaires n'augmente pas au cours de la seconde étape de cette expérience, et d'autre part la longueur

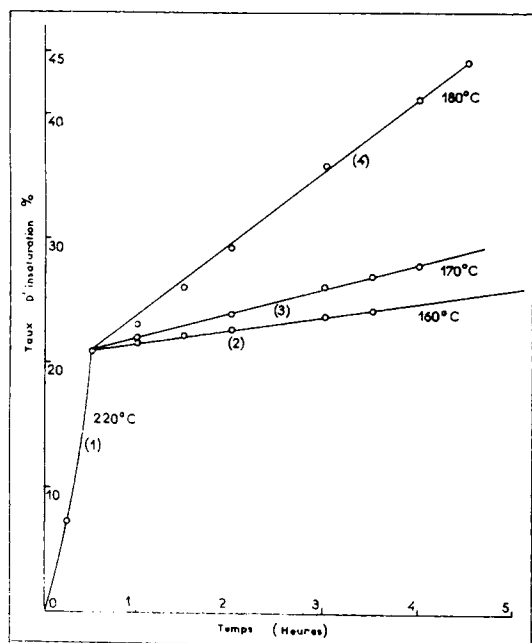


Fig. 6. Pertes de poids du CPV dégradé directement à 200°C (4) où par étapes à 170°C (1) puis 200°C (2) puis 230°C (3).

des chaînes secondaires est plus grande que celle des chaînes primaires. Après sa période à vitesse constante, la réaction se ralentit, mais atteint pratiquement la même limite que dans le cas d'un échantillon traité dès le début à 200°C (courbe 4 de la fig. 5). Il était tentant de poursuivre l'expérience en traitant ensuite l'échantillon à plus haute température. A 230°C on observe une nouvelle deshydrochlorhydratation (courbe 3 de la fig. 5) mais l'ordre nul n'est plus conservé; toutefois la réaction n'est pas autoaccéléérée; le mécanisme est donc plus complexe, cependant la limite atteinte est très comparable à celle d'un traitement direct à 230°C. A cette température, il est probable que des structures initialement présentes dans le polymère, et différentes des centres actifs primaires, sont à l'origine de la deshydrochlorhydratation, concurrentement peut être, avec des centres actifs tertiaires créés par les réactions d'arrêt des chaînes secondaires.

Ces centres de différentes origines, actifs seulement à haute température, amorcent des chaînes de réactions susceptibles de se poursuivre à des températures plus modérées, ou encore, conduisent à de nouvelles structures actives à ces basses températures. C'est ce que montre une série d'expériences illustrées par la figure 6.

Des échantillons de polymère brut ont été partiellement dégradés à 220°C jusqu'à un taux d'insaturation d'environ 20%. La deshydrochlorhydratation a été poursuivie alors, en conditions isothermes à des températures allant de 150 à 180°C. A ces températures, la réaction admet de nouveau un ordre nul, mais avec une énergie d'activation de 30 Kcal/mole HCl au lieu de 20 Kcal pour les réactions primaires aux mêmes températures. Les structures actives entre 150 et 180°C, créés par un premier traitement à 220°C, sont donc différentes des structures initialement présentes dans le CPV et qui sont aussi actives dans le même domaine de température.

*Mécanismes:* La conclusion générale des observations précédentes pourrait être que les réactions de deshydrochlorhydratation sont des réactions en chaînes admettant individuellement un ordre nul, mais pouvant être amorcées au moyen de divers centres actifs dont la stabilité dépend de la température.

Les deux types de mécanisme, allylique ou radicalaire, proposés jusqu'à présent, permettant aussi bien l'un que l'autre d'expliquer la constance des vitesses de dégagement d'acide chlorhydrique. Cependant nous préférons le mécanisme radicalaire proposé par Winckler<sup>18</sup> et Miller.<sup>19</sup> Le mécanisme allylique en effet, d'une part rend mal compte du taux élevé de réticulation, et d'autre part est impuissant à expliquer pourquoi les réactions de deshydrochlorhydratation opérées à températures modérées, à partir soit de CPV brut, soit de CPV partiellement dégradé à 220°C, ne possèdent pas la même énergie d'activation. Selon le mécanisme radicalaire au contraire, la réticulation peut être aisément effectuée par destruction mutuelle de radicaux macromoléculaires portés par des molécules différentes; et dans ce cas, la valeur de l'énergie d'activation est déterminée par l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un atome à une chaîne macromoléculaire; cette opération constitue l'amorçage des réactions radicalaires en chaîne, dont la propagation et l'arrêt ne nécessitent qu'une énergie très faible, puisqu'il s'agit de réactions entre radicaux existants. C'est parmi les irrégularités de structure, soit initialement présentes, soit créés par la dégradation, qu'il faut obligatoirement rechercher les centres actifs, car les atomes portés par la chaîne macromoléculaire elle-même sont trop solidement liés pour pouvoir être arrachés par la seule énergie thermique.

Les irrégularités de structure concernent tout d'abord les extrémités de chaîne. Bengough et Norrish<sup>20</sup> ont montré que, dans la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle, le processus d'arrêt prédominant est un transfert sur le monomère qui laisse une extrémité insaturée  $\beta$ -chlorée; des structures  $\alpha$ -chlorées insaturées sont aussi formées en nombre plus faible par des réactions d'arrêt impliquant une dismutation. Par ailleurs, les réactions d'amorçage des polymérisations radicalaires laissent en bout de chaîne des résidus de catalyseur. De plus, lorsque la polymérisation atteint un degré de conversion élevé, un nombre de plus en plus grand d'extrémités radicalaires restent gelées par effet d'occlusion, Sonnerskog<sup>21</sup> a même pu greffer du polyacrylonitrile sur du CPV en utilisant ces radicaux macromoléculaires préalablement peroxydés. A l'intérieur du squelette de la macromolécule, les irrégularités de structure sont probablement moins nombreuses. On peut rencontrer tout d'abord des points de ramification tridimensionnels créés probablement par des réactions de transfert sur le polymère; Cotmann<sup>22</sup> a prouvé l'existence de ces structures par étude spectrographique infra-rouge sur du CPV préalablement réduit. Ensuite, s'il a été prouvé<sup>23</sup> que l'enchaînement des unités structurales est principalement du type tête-à-queue, l'existence d'enchaînements tête-à-tête est possible. L'analyse des alcools polyvinyliques<sup>24</sup> montre que la proportion moyenne de ces enchaînements est de l'ordre de 1%, ce qui représenterait une moyenne de 10 enchaînements tête-à-tête par molécule dans le polymère qui fait l'objet du présent travail, et dont le degré de polymérisation moyen est d'environ 1000. L'étude infra-rouge de notre produit montre l'existence de quelques doubles liaisons C=C et de quelques groupes carboxyliques; s'il est probable que les premières doivent être attribuées aux extrémités de chaînes, il ne semble pas que les résidus de catalyseur suffisent à expliquer les seconds. Enfin il existe dans le CPV brut une petite quantité de microgels qui se manifestent dans les études de diffusion de la lumière. Il est très probable que ces produits réticulés proviennent d'un début de dégradation du polymère dans le réacteur de polymérisation; on sait, en effet, que, dans la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle, il se dégage toujours une petite quantité d'acide chlorhydrique, qui peut provenir de la décomposition du monomère, mais aussi de la dégradation du polymère, ce qui est tout-à-fait vraisemblable si l'on

admet un mécanisme radicalaire de déshydrochlorhydratation.

Parmi toutes les irrégularités de structure susceptibles de fournir les centres actifs primaires de dégradation, il est incontestable que ce sont les radicaux occlus qui nécessitent le minimum d'énergie; leur nombre est cependant trop faible pour qu'ils puissent rendre compte de l'effet total observé même dans le premier domaine de température. Baum et Wartmann<sup>15</sup> ont déjà montré que les extrémités insaturées sont très probablement à l'origine de la déshydrochlorhydratation thermique en dessous de 190°C; cette hypothèse suffit à expliquer que la vitesse de dégagement d'acide chlorhydrique soit inversement proportionnelle à la masse moléculaire.<sup>5,10,11</sup> L'énergie d'activation de 20 Kcal/mole HCl, valable pour le processus admettant un ordre nul entre 150 et 190°C, est de plus comparable à celle de 22.5 Kcal que Baum et Wartmann ont déterminé pour la décomposition du 4-chloro-hexène-2, réaction qui admet aussi un ordre nul dans le même domaine de température. Il nous semble donc raisonnable d'admettre que les centres actifs primaires de déshydrochlorhydratation à basse température sont constitués par les extrémités de chaîne allyliques, conjointement avec les radicaux occlus évidemment. Les chaînes primaires de réactions, d'autant plus longues que la température s'élève, peuvent s'arrêter sur une structure irrégulière, mais le nombre restreint de double liaisons conjuguées mise en évidence par spectroscopie ultraviolette, et la réticulation quasi-immédiate du produit, inclinent à penser que ce sont des réactions de destruction mutuelle de radicaux, par couplage intermoléculaire, qui terminent ces chaînes primaires.

Les unités structurales tétrafonctionnelles ainsi formées seraient, comme nous l'avons déjà proposé, des centres actifs secondaires qui rendent compte de l'accélération de la réaction à partir de 200°C. De nouvelles réactions de réticulation sont possibles au cours du processus secondaire, mais elles laissent des structures identiques à celles des centres actifs, et ne sauraient donc arrêter la déshydrochlorhydratation. Il est plus probable que les chaînes secondaires s'arrêtent sur d'autres types de structures irrégulières, soit points de branchement, soit enchaînements tête-à-tête; les premiers assez analogues aux points de réticulation pourraient aussi être des sites d'amorçage à ces températures; les seconds sont certainement plus stables et peuvent

raisonnablement rendre compte du fait que même à 250°C la déshydrochlorhydratation n'est pas totale. Si nous admettons que ces enchaînements tête-à-tête sont susceptibles d'arrêter la réaction dans tout le domaine de températures étudiées, il devrait se trouver dans le polymère des portions de chaîne assez importantes, comprises entre deux structures de ce type, qui ne pourraient être déshydrochlorhydratées. A partir des températures où toutes les autres structures irrégulières sont actives, la limite de la réaction devrait être la même; or les isothermes de la figure 2 montre que celle-ci croît régulièrement avec la température. Nous pouvons penser alors que des réactions de transfert sur le polymère rendent compte de ce phénomène; ces réactions, qui peuvent intéresser n'importe lequel des atomes du squelette, seraient d'autant plus probables que la température est plus élevée. De même, des réactions de transfert d'un type différent, c'est-à-dire laissant dans la chaîne macromoléculaire une série de structures poly-éniques, peuvent être responsables de l'effet illustré par la figure 6 en créant, à haute température, des structures instables à basses températures mais différentes des structures insaturées qui existent aux extrémités de chaîne, puisqu'elles exigent une énergie d'activation supérieure de 10 Kcal/mole.

### References

- Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948).
- Krimm, S., et C. Y. Liang, *J. Polymer Sci.*, **22**, 95 (1956).
- Guyot, A., et J. P. Benevise, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 98 (1962).
- Stromberg, R. R., S. Straus et B. G. Aschammer, *J. Polymer Sci.*, **35**, 355 (1959).
- Imoto, M., et T. Otsu, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, **4**, C124 (1953).
- Natta, G., et al., *Brevet Belge*, no. 546.151 (1956).
- Sadron, C., J. Parrod et J. P. Roth, *Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, **250**, 2206 (1960).
- Duccarouge, P., Thèse, Lyon, 1959.
- Grassie, N., *Chem. & Ind.*, **1954**, 161.
- Arlmann, E. J., *J. Polymer Sci.*, **12**, 547 (1954).
- Talamini, G., et G. Pezzin, *Makromol. Chem.*, **39**, 26 (1960).
- Wartmann, L. H., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1013 (1955).
- Fox, V. W., J. G. Hendricks et H. J. Ratti, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1774 (1949).
- Scarborough, A. L., W. L. Kellner et P. W. Rizzo, *Modern Plastics*, **29**, 111 (1952).
- Baum, B., et L. H. Wartmann, *J. Polymer Sci.*, **28**, 537 (1958).
- Druesdow, D., et C. F. Gibbs, *Modern Plastics*, **30**, 123 (1953).
- Semenoff, N., in *Chemical Kinetics and Reactions*, Oxford Univ. Press, 1935.
- Winckler, D. E., *J. Polymer Sci.*, **35**, 3 (1959).
- Miller, A. A., *J. Chem. Phys.*, **63**, 1755 (1959).
- Bengough, W. I., et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. (London)*, **A200**, 301 (1950).
- Sonnarskog, S., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1634 (1959).
- Cotmann, J. D., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **57**, 417 (1953).
- Marvel, C. S., J. H. Sample et M. F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3241 (1939).
- Flory, P. J., et F. S. Leutner, *J. Polymer Sci.*, **3**, 880 (1948); **5**, 267 (1950).

### Résumé

La cinétique de décomposition d'un chlorure de polyvinyle (CPV) commercial, polymérisé en suspension, est étudiée sous atmosphère inerte d'azote, dans des conditions isothermes de 150 à 250°C, en mesurant simultanément la perte d'acide chlorhydrique et la perte de poids total. En dessous de 200°C l'acide chlorhydrique est le seul produit volatil libéré; la réaction est d'un ordre nul avec une énergie d'activation de 20 Kcal/mole HCl; les centres actifs sont principalement les structures insaturées présentes en bout de chaînes; la réaction s'arrête par destruction mutuelle de radicaux, ce qui provoque la réticulation. A partir de 200°C, on constate une légère différence entre la perte de poids et la perte d'acide chlorhydrique lorsque le taux de deshydrochloration a atteint une valeur assez élevée; la réaction est autoaccélérée et peut être classée parmi les réactions en chaîne à ramifications dégénérées. Il est proposé que l'amorçage des chaînes de réactions se fasse par activation de structures irrégulières, soit initialement présentes, soit formées au cours de la réaction et donc responsables de l'autoaccélération; certaines de ces structures sont actives à des températures plus basses que celles de leur formation; chaque type de structure est à l'origine d'une réaction en chaîne, de mécanisme radicalaire, et admettant l'ordre zéro mais avec une énergie d'activation variable selon la structure en question. Des structures irrégulières non activées provoquent l'arrêt des chaînes de réactions.

### Synopsis

For a commercial polyvinyl chloride (PVC), polymerized in suspension, decomposition kinetics were studied in a nitrogen atmosphere and isothermal conditions, from 150 to 250°C., by measuring simultaneously loss of hydrochloric acid and loss of weight. Below 200°C., hydrochloric acid is the only volatile product freed; reaction is zero order and activation energy is 20 kcal./mole HCl. Active centers are mainly end chains of unsaturated structures. The reaction is terminated by mutual destruction of radicals, creating crosslinks. Above 200°C., when the degree of dehydrochlorination is high enough, a minor difference is observed between loss of weight and hydrochloric acid loss. The reaction is autoaccelerated and can be classified as a degenerated branching chain reaction. It is suggested that activation of irregular structures, initially present or created during the course of the reaction, and thus responsible for autocatalysis, provides

active centers for chain dehydrochlorination. Some of these structures are active at temperatures lower than that of their formation. Each kind of structure is believed to be at the origin of a radical zero-order chain reaction; its activation energy depends on its type. The reaction chains are terminated by inactivate irregular structures.

### Zusammenfassung

Der Zersetzungsvorgang von handelsmässigen Polyvinylchlorid (PVC) in Suspension findet unter Stickstoffatmosphäre und isothermen Verhältnissen von 150 bis 250°C unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und einem Gewichtsverlust statt. Unterhalb von 200°C ist Salzsäure das einzig flüchtige Produkt. Die Reaktion ist von einer Nullordnung und die Aktivierungsenergie beträgt 20 Kcal/mol HCl. Die Reaktionszentren bestehen hauptsächlich aus Endketten von ungesättigtem Charakter. Die Reaktion wird durch gegenseitige Zersetzung der Radikale

beendet. Oberhalb von 200°C, wenn der Grad der Säureabspaltung genügend gross ist, wird eine geringe Differenz zwischen dem Gewichtsverlust und der Säureabspaltung festgestellt. Die Reaktion ist selbstbeschleunigend und kann als abgekürzte verzweigte Kettenreaktion aufgefasst werden. Es wird angenommen, dass die Aktivität der irregularen Strukturen, die bereits vorhanden sind, oder während des Reaktionsverlaufes gebildet werden, dadurch für die Autokatakysierung verantwortlichen, aktive Zentren für die Kettendehydrochlorierung bildet. Unter diesen Strukturen befinden sich einige, die schon bei niedriger Temperatur, als bei ihrer Bildung, aktiv sind. Jede Struktur scheint als Anfangsprodukte einer radikalischen Kettenreaktion von einer Nullordnung zu wirken. Ihre Aktivierungsenergie hängt von der Art der Struktur ab. Die Kettenreaktion wird durch inaktive irreguläre Strukturen abgebrochen.

Received April 3, 1961