

Sur la Dégradation Thermique du Chlorure de Polyvinyle.

III. Etudes Cinétiques sous Atmosphère d'Air

ALAIN GUYOT et JEAN-PAUL BENEVISE

Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France

Dans la pratique industrielle, le chlorure de polyvinyle (CPV) est toujours utilisé et travaillé en présence d'air, et il importe donc de connaître les causes et les mécanismes de la dégradation thermique du polymère sous cette atmosphère. A cause des irrégularités de structure qu'il comporte, le CPV est par lui-même instable à la chaleur, et notre précédent article traitait cette question.¹ La présence d'oxygène est une cause supplémentaire de dégradation qui modifie profondément les divers aspects de l'instabilité thermique du CPV: le développement de la coloration et celui de l'insolubilisation sont moins rapides, mais la vitesse de déshydrochlorhydratation est nettement plus élevée; de plus, l'oxygène se fixe sur le résidu macromoléculaire et l'acide chlorhydrique n'est plus le seul produit volatil libéré lorsque la température ne dépasse pas 210°C.

Plusieurs études cinétiques de la dégradation sous air ont déjà été publiées,²⁻⁴ mais elles se bornent généralement à mesurer la vitesse de déshydrochlorhydratation. Ici, nous avons repris cette étude cinétique, mais en outre, et simultanément, nous enregistrons la perte de poids totale, qui représente le bilan thermogravimétrique de toutes les réactions de dégradation. Cette méthode permet l'investigation supplémentaire, et comparative, des réactions autres que la libération d'acide chlorhydrique, c'est à dire l'oxydation du résidu macromoléculaire, et la décomposition du squelette en produits volatils.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le polymère employé pour les expériences décrites ici est le même que celui que nous avons employé lors de notre étude précédente sous atmosphère d'azote,¹ c'est-à-dire un CPV commercial, polymérisé en suspension, et débarassé des impuretés qu'il pouvait contenir; rappelons que sa masse moléculaire moyenne est $\bar{M}_n = 65.000$, et

que sa viscosité intrinsèque est de 115 unités cgs, à 25°C, dans le tétrahydrofurane.

L'appareillage utilisé a été décrit précédemment.⁵

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 lorsque le polymère est dégradé sous air entre 150 et 190°C, et entre 200 et 250°C, respectivement.

Si l'on compare ces courbes avec celles obtenues sous atmosphère inerte, on observe immédiatement qu'ici, surtout aux températures modérées, les deux pertes de poids ne sont pas égales, la perte d'acide chlorhydrique étant supérieure à la perte de poids totale. Ce résultat est plus clairement visible sur la Figure 3, où, à chaque température, la différence Δ entre les deux pertes est reportée en fonction du temps.

Sur cette figure, les courbes isothermes relatives aux températures supérieures à 220°C ne sont pas tracées, car alors Δ est très faible et n'est décelable que lorsque le taux d'insaturation a dépassé 80%; d'ailleurs, le laps de temps nécessaire alors pour atteindre un taux aussi élevé est relativement court, de sorte que la précision expérimentale devient illusoire. L'existence même de Δ fait apparaître l'effet des réactions supplémentaires d'oxydation et de décomposition impliquant la rupture des liaisons du squelette de la chaîne.

DISCUSSION

Réaction de Deshydrochlorhydratation

Les courbes en tirets des Figures 1 et 2, isothermes de deshydrochlorhydratation, sont qualitativement comparables à celles que nous avons obtenu sous atmosphère inerte. Les deux domaines de température se retrouvent ici: entre 150 et 190°C, l'acide chlorhydrique se dégage à vitesse constante en première approximation et la réaction admet l'ordre nul, alors qu'à partir de 200°C, la réaction

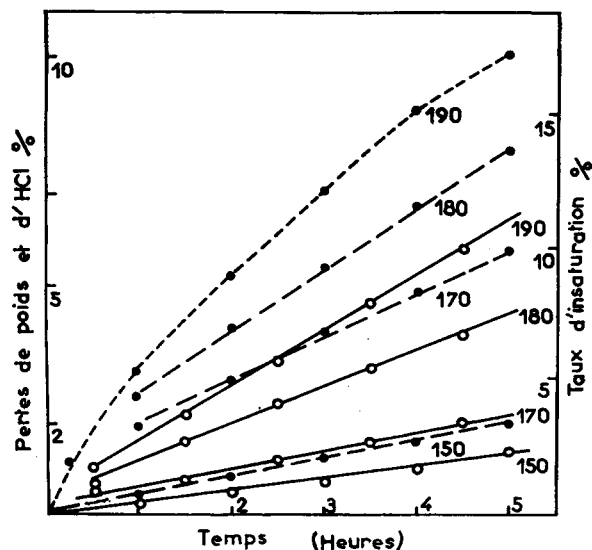


Fig. 1. Pertes de poids (—○) et d'acide chlorhydrique (---●) du CPV dégradé sous air entre 150 et 190°C, en fonction du temps.

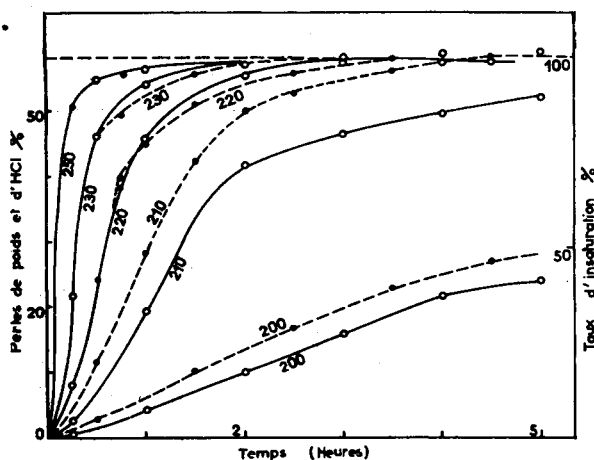


Fig. 2. Pertes de poids (—○) et d'acide chlorhydrique (---●) du CPV dégradé sous air entre 200 et 250°C, en fonction du temps.

prend une allure nettement autoaccélérée, comme le font des réactions en chaîne à ramifications dégénérées. Mais, la valeur des vitesses de

TABLEAU I

Taux d'Insaturation Mesurés après 5 Heures de Traitement entre 150 et 190°C

	Taux d'insaturation (%) après 5 heures de traitement à				
	150°C.	160°C.	170°C.	180°C.	190°C.
Azote	0,85	1,22	2,70	5,4	7,75
Air	3,6	7,2	10,1	13,6	17,3

réaction n'est pas conservée; en accord avec les autres auteurs, nous observons des vitesses plus grandes sous air que sous azote, et le Tableau I indique ces valeurs entre 150 et 190°C.

En admettant l'ordre nul, l'énergie d'activation calculée pour cette réaction est de 16 kcal/mole HCl au lieu de 20 sous atmosphère inerte. Cependant, au cours des premiers stades de la réaction tout au moins, l'ordre nul n'apparaît pas de façon aussi indiscutable, que lors des expériences opérées sous atmosphère inerte. Au-dessus de 200°C, on peut encore observer une période de régime à laquelle correspond une cinétique d'ordre apparemment nul; l'énergie d'activation est ici de 24 kcal au lieu de 33 kcal. Dans leur étude cinétique sous atmosphère d'oxygène entre 200 et 250°C, Talamini et Pezzin⁴ avaient aussi déterminé une énergie d'activation de 24 kcal, mais selon une cinétique différente où la vitesse de la réaction était proportionnelle à la fois au taux d'insaturation et à la teneur en chlore du résidu. L'application de cette cinétique à nos expériences n'est pas meilleure que celle, plus simpliste peut-être, d'ordre nul.

L'analogie qualitative des résultats obtenus sous air et sous azote incline à penser que les processus de deshydrochlorhydratation sont similaires: certaines structures irrégulières sont progressivement activées par l'action de la chaleur, qu'il s'agisse de structures initialement présentes ou de structures formées au cours de la dégradation. Mais l'aspect quantitatif implique la participation de l'oxygène. De nouvelles structures irrégulières peuvent être créées par oxydation d'unités structurales régulières saturées; l'oxydation peut aussi activer les structures irrégulières instables sous azote: la quantité d'énergie thermique nécessaire pour amorcer une chaîne de deshydrochlorhydratations à partir de ces centres actifs est alors plus faible. Ce pourrait être le cas pour les structures vinyliques des extrémités de chaînes dans le premier domaine de température. Toutefois, sous air, d'une part à la même température le taux d'insaturation limite est plus élevé, et d'autre part le développement de l'insolubilisation est moins rapide; par conséquent les chaînes de réactions de deshydrochlorhydratation sont plus longues et ne s'arrêtent pas forcément par couplages bimoléculaires de radicaux macromoléculaires; donc l'oxygène intervient non seulement dans l'amorçage mais aussi dans la propagation et l'arrêt de ces chaînes de réactions.

On sait que l'oxydation s'accompagne de la

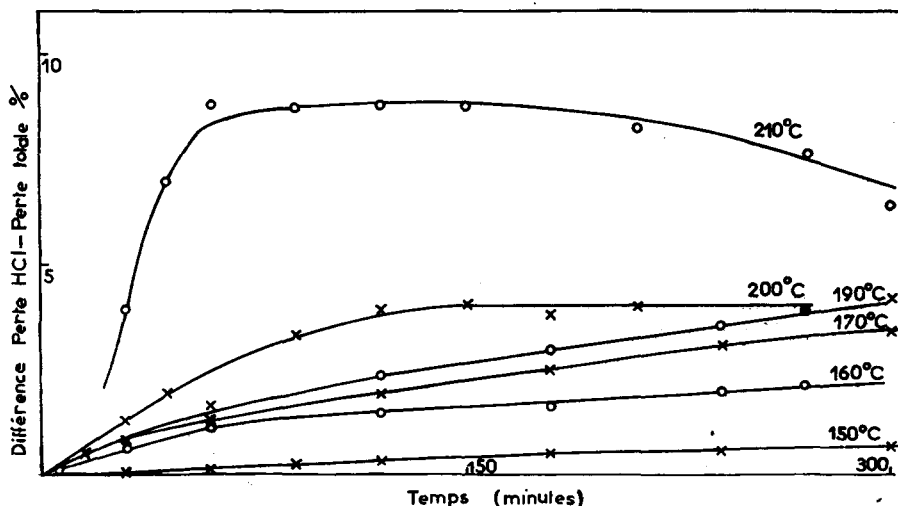


Fig. 3. Différence (%) entre les pertes d'acide chlorhydrique et les pertes de poids du CPV dégradé sous air, entre 150 et 210°C.

scission des chaînes dégradées: Druedow et Gibbs³ ont montré que, en dessous de 200°C, la viscosité intrinsèque du résidu baissait en fonction du temps de traitement; d'autre part, selon les mécanismes proposés par Winkler,⁶ la scission n'arrête pas la deshydrochlorhydratation, ce qui explique la plus grande longueur des chaînes de réactions; de plus la scission empêche le développement d'un réseau réticulé infini et donc la formation

de gels insolubles. Dans ces conditions, l'arrêt radicalaire bimoléculaire se limite à la formation de molécules ramifiées solubles.

Au-dessus de 200°C, tous les auteurs s'accordent à reconnaître à la dégradation thermique sous atmosphère oxydante un caractère autocatalytique, mais interprètent ce phénomène de façons diverses. Druedow et Gibbs³ l'attribuent à l'acide chlorhydrique dégagé, en se basant sur les résultats de Raley, Rust, et Vaughan⁷ à propos de l'effet de l'acide chlorhydrique sur la vitesse de décomposition des peroxydes. Plus récemment, Talamini et Pezzin⁴ pensent que cet effet est dû à l'interaction de l'oxygène sur les structures insaturées. Ces interprétations impliquent l'amorçage de nouvelles chaînes de réactions par transfert radicalaire sur des portions saturées de macromolécules voisines, donc une autocatalyse intermoléculaire. Dans le même domaine de température, nous avons observé sous atmosphère d'azote un effet autocatalytique que nous avons attribué à l'activation des points de réticulation formés par l'arrêt bimoléculaire de deux radicaux libres macromoléculaires; sous atmosphère d'air, nous croyons que l'oxydation de ces structures augmente leur instabilité thermique et qu'elles peuvent ici aussi être à l'origine de l'autocatalyse. Toutefois, à taux d'insaturation égal, le nombre de réticulations est plus faible; ceci peut expliquer pourquoi, à 200°C par exemple, l'effet autocatalytique observé est moins net sous air que sous azote, comme le montre la Figure 4 ci-dessous. Dans cette figure, la courbe (3) représente l'isotherme de deshydro-

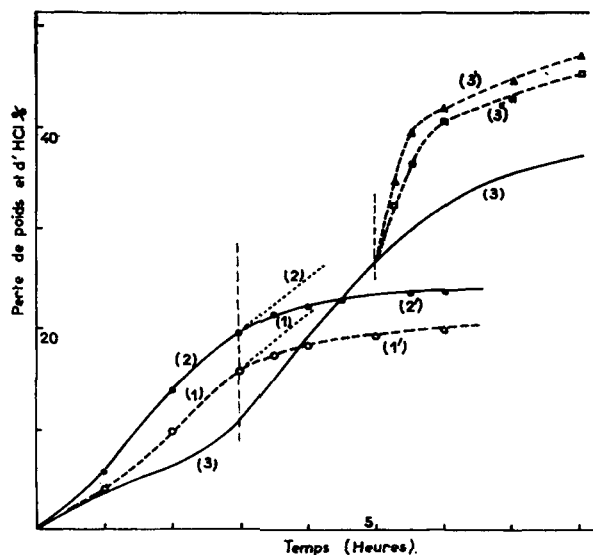


Fig. 4. Dégradation du CPV à 200°C. (---○) perte de poids sous air (1) puis sous azote (1') et (—●) perte d'acide chlorhydrique sous air (2) puis sous azote (2'); (—) perte de poids sous azote (3) pendant 5 heures, puis (---□) sous air (3''); (---△) perte d'acide chlorhydrique sous air (3'') après dégradation sous azote (3).

chlorhydratation sous azote, alors que la courbe (2) représente cette isotherme sous air, et la courbe (1) la perte de poids totale correspondante. Après environ 4 heures, la pente de la courbe (3) devient supérieure à celle de la courbe 2 à n'importe quel stade de la réaction, parce que la concentration en structures réticulées est devenue assez grande. L'effet autocatalytique de l'oxydation des points de réticulation est mis en évidence par la courbe (3') de la même figure; dans cette expérience, un échantillon a été dégradé pendant 5 heures sous atmosphère inerte, puis, à la même température sous air; la deshydrochlorhydratation est alors beaucoup plus rapide, probablement parce que la concentration en structures réticulées est alors importante. Une expérience analogue avait été effectuée par Talamini et Pezzin, qui en tiraient une conclusion différente, comme nous l'avons dit.

Dans une autre expérience, nous avons, au contraire, opéré la deshydrochlorhydratation à 200°C sous air tout d'abord pendant 3 heures, puis sous azote, à la même température [courbes (2) et (2') de la Figure 4]; la réaction se ralentit nettement et atteint rapidement une limite très inférieure à celle que l'on observe sous azote seul; ici, l'oxygène joue le rôle d'inhibiteur. Le plus vraisemblablement, cet effet peut être dû à l'oxydation de structures saturées, qui seraient stables à cette température sous atmosphère inerte et arrêteraient les chaînes de réactions de deshydrochlorhydratation; par ailleurs le transfert radicalaire sur des molécules voisines n'aurait pas lieu sous azote.

A partir de 210°C toutes les structures irrégulières sont instables en présence d'oxygène, puisque le taux d'insaturation atteint 100% au bout de 4 heures. Il n'en est plus de même à 200°C, puisque au bout de 5 heures, le taux atteint sous air est à peine supérieur à celui atteint sous azote.

En conclusion, il apparaît que le schéma général de la deshydrochlorhydratation sous atmosphère d'air est le même que sous azote; mais les centres actifs sont modifiés par l'oxydation et exigent une énergie moindre pour amorcer les chaînes de réactions; l'oxydation des structures régulières crée en outre de nouveaux centres, actifs seulement à haute température, les processus d'arrêt semblent être conservés, bien que la distribution de leur probabilité puisse être modifiée.

Réactions d'Oxydation et de Décomposition

Aux températures modérées et en début de réaction, la perte de poids d'acide chlorhydrique est plus importante que la perte de poids totale;

il y a donc oxydation de résidu. La quantité d'oxygène fixée augmente tout d'abord régulièrement au cours du temps pour se stabiliser apparemment à une valeur constante; ce palier n'implique cependant pas l'arrêt de l'oxydation et il est plus correct d'admettre une décomposition simultanée du polymère en produits volatils autres que l'acide chlorhydrique, c'est à dire la rupture des liaisons carbone-carbone dans le squelette. Bersh, Harvey, et Achhammer⁸ ont observé au spectrographe de masse le départ de produits volatils oxydés tels que H₂O, CO, et CO₂. L'existence d'un palier indique simplement que la vitesse de fixation d'oxygène est égale à la vitesse de décomposition. Les vitesses relatives de ces deux réactions dépendent de la température; jusqu'à 210°C l'oxydation l'emporte nettement et la différence Δ est toujours négative. A 210°C cependant, lorsque tout l'acide chlorhydrique a été libéré, la valeur de Δ a tendance à décroître et donc la décomposition à être plus importante que l'oxydation. A partir de 220°C, les deux réactions s'équilibrent pratiquement, mais les vitesses des réactions sont trop élevées et la précision expérimentale trop faible pour que des conclusions nettes puissent être tirées.

La thermogravimétrie permet seulement de mettre en évidence les deux phénomènes et d'en établir le bilan; l'analyse élémentaire centésimale permet en outre, au moins approximativement de séparer chaque réaction. Le Tableau II rassemble quelques résultats significatifs.

Dans les trois dernières colonnes du Tableau II sont reportés, la perte de poids totale, le degré d'insaturation (perte de HCl) et le taux de décomposition impliquant la rupture de liaisons C—C, qui est déduit du calcul du poids de carbone contenu dans l'échantillon analyse; les valeurs sont rapportées à 100 grammes de CPV brut.

Les résultats obtenus, trop peu nombreux pour permettre la connaissance précise des phénomènes, donnent cependant des indications intéressantes. Tout d'abord il semble que la décomposition ne commence que lorsqu'un taux d'insaturation suffisant est atteint: il en résulte que les structures dégradées sont plus sensibles à la décomposition que les structures saturées. Il est en outre possible de montrer que seules les premières donnent naissance aux produits volatils autres que l'acide chlorhydrique; en effet d'une part, lorsque la limite d'insaturation est atteinte, l'acide chlorhydrique dosé représente la totalité du poids de chlore contenu dans l'échantillon; d'autre part, connaissant le taux de décomposition, on déduit d'abord le taux

TABLEAU II
Analyse des Residus Macromoléculaires

Température, °C	Durée, min.	C, %	H, %	Cl, %	O, %	Perte totale, %	Perte HCl, %	Décomposition, %
160	300	38,9	4,8	53,6	2,7	1,70	7,20	0
200	300	42	4,65	38,5	14,8	23,90	48,15	16,7
210	300	69,15	5,13	0	25,7	52,15	100	14
230	300	72,2	5,4	0	22,4	58,40	100	14
200	20	39,1	4,80	55,6	0,5	0,85	3,34	0
200	40	39,5	4,7	54,2	1,55	2,00	6,70	0
200	60	36,45	4,6	53,3	5,65	4,30	10,20	9,0
200	120	37,6	4,60	47,8	10,0	10,00	23,90	12,0
PCV initial		38,4	4,80	56,8	0	0	0	0

d'insaturation du résidu, puis son poids théorique dans l'hypothèse où il n'y aurait pas d'oxydation, dans tous les cas, la différence entre le poids réel et ce poids théorique représente exactement le poids d'oxygène qu'indique l'analyse du produit résiduel.

Par ailleurs, la décomposition suppose l'oxydation préalable des structures deshydrochlorhydratées; ceci n'est pas surprenant puisque la décomposition ne se produit pratiquement pas lorsque l'on dégrade le CPV sous atmosphère inerte d'azote; la plupart des produits volatils mis en évidence par le spectrographe de masse⁸ sont très oxydés et enfin, les structures les plus oxydées sont les plus sensibles à la décomposition comme le montrent les teneurs en oxygène des résidus à 210° to 230°; de plus il est nécessaire que l'oxydation soit assez avancée pour que la décomposition commence.

Il n'est toutefois pas certain que les produits de décomposition soient tous oxydés au maximum; nous avons vu en effet que la deshydrochlorhydratation s'accompagne de la scission des chaînes qui forme donc des molécules de faible poids moléculaire susceptibles d'être volatils par eux-mêmes et de se dégager avant de se décomposer ultérieurement en petites molécules très oxydées. Là réside probablement l'explication des taux de décompositions irréguliers que l'on observe en fonction du temps et de la température.

Il est certain que les structures polyéniques deshydrochlorhydratées sont plus sensibles à l'oxydation que les structures saturées à tel point que la littérature ne parle pas des secondes à ce sujet. Les études spectroscopiques infra-rouge⁹ ou ultraviolettes¹⁰ mettent en évidence la disparition des longues chaînes polyéniques que l'on observait sous atmosphère d'azote. En spectroscopie ultraviolette par exemple l'absorption nettement résolue que l'on observait entre 3200 et 5000

$m\mu$ est remplacée ici, dans les mêmes conditions de température: par une forte absorption continue que l'on peut attribuer à l'interférence énergétique des structures $C=C$ et $C=O$. Ce phénomène explique la plus faible coloration du CPV dégradé sous atmosphère oxydante. Nos résultats montrent clairement que l'oxydation se produit aussi sur les structures saturées; il est possible en effet de comparer la teneur en oxygène avec le taux d'insaturation du résidu, ce dernier étant déduit de la perte d'acide chlorhydrique, compte tenu de la décomposition. La connaissance des mécanismes possibles d'oxydation des structures insaturées permet de calculer les quantités maximales d'oxygène à fixer sur une double liaison. La littérature indique que l'oxygène peut se fixer en fonction époxyde ou en fonction peroxyde et chaque double liaison peut absorber un atome ou une molécule d'oxygène. Le Tableau III indique les quantités maximum Q_{max} d'oxygène à fixer selon l'un ou l'autre mécanisme, ainsi que les quantités réelles d'oxygène contenues dans les résidus. Ces quantités sont calculées pour 100 grammes de polymère initial.

TABLEAU III
Oxydation des Residus Macromoléculaires. Quantités Théoriques et Réelles d'Oxygène Fixées

Température, °C	Durée, min.	Taux d'insaturation du résidu, %	$Q_{max} O_2$, %		$Q_{réelle} O_2$, %
			Ép-oxyc ²	Per-oxyc ²	
160	300	6,9	1,8	3,6	2,7
200	300	38,8	8,1	16,2	14,8
210	300	100	22	44	25,7
230	300	100	20	40,1	22,4
200	20	3,3	0,85	1,7	0,5
200	40	6,7	1,7	3,4	1,55
200	60	1,4	0,3	0,6	5,65
200	120	15,6	3,0	6,1	10,0

TABLEAU IV
Dégradation Thermique du CPV à 160°C sous Air

	Temps, min										
	30	45	60	90	120	150	180	210	240	270	300
Δ , % ^a	0,62	0,93	1,17	1,47	1,50	1,65	1,69	1,89	2,02	2,17	2,60
Insaturation, % ^b	1,55	2,34	2,86	3,64	3,93	4,45	4,86	5,48	7,0	6,50	7,20
Rapport insaturation ^c	0,400	0,252	0,244	0,246	0,262	0,270	0,287	0,289	0,297	0,300	0,360

^a Différence Δ entre la perte de poids d'acide chlorhydrique et la perte de poids totale.

^b Taux d'insaturation.

^c Rapport entre les deux quantités précédentes.

Dans plusieurs cas, la quantité réelle d'oxygène contenu dans le résidu dépasse la quantité qu'impliquerait l'oxydation maximale des seules structures insaturées; celle-ci n'a d'ailleurs pas lieu puisque, dans le spectre infra rouge, il existe toujours une bande d'absorption à 1610 cm^{-1} qui est due aux structures C=C. Les réactions d'oxydation des structures saturées et des structures dégradées relèvent certainement de mécanismes différents et s'opèrent donc à des vitesses différentes; à ce point de vue il est intéressant d'analyser les résultats thermogravimétriques obtenus dans des conditions de traitement trop peu sévères pour provoquer la décomposition. C'est le cas à 160°C par exemple où, au bout de 5 heures la décomposition est à peine décelable; la différence Δ entre la perte de poids d'acide chlorhydrique et la perte de poids totale représente la quantité d'oxygène fixée. Dans le Tableau IV sont reportés Δ , le taux d'insaturation et le rapport entre ces deux quantités, en fonction du temps.

A partir de 45 minutes, ce rapport reste presque constant, ce qui prouve qu'au bout de ce laps de temps, l'oxydation n'intéresse pratiquement que les structures déshydrochlorhydratées. L'oxydation plus rapide, observée en début de réaction intéresserait les structures saturées ou aussi des structures irrégulières qui par ailleurs seraient stables à cette température vis-à-vis de la déshydrochlorhydratation. La valeur du rapport précité a cependant tendance à augmenter lentement au cours du temps, ce qui peut soit correspondre à la poursuite de l'oxydation des structures saturées, soit indiquer une oxydation de plus en plus poussée des structures dégradées, conduisant finalement à la scission de produits volatils oxydés.

Pour préciser ces points et établir sûrement les mécanismes de dégradation une étude plus détaillée serait nécessaire. Nous pensons cependant qu'il serait plus indiqué de procéder avec un polymère possédant une structure très régulière et exacte-

ment connue, c'est-à-dire avec des macromolécules modèles. Une telle simplification réduirait le trop grand nombre d'aléas possible. Cette remarque est valable pour tous les problèmes de dégradation du CPV, et la poursuite de leur étude nécessite la résolution de problèmes de synthèse particulièrement délicats.

References

1. Guyot, A., J. P. Benevise, et Y. Trambouze, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 103 (1962).
2. Imoto, M., et T. Otsu, *J. Inst. Polytech. Osaka*, **4C**, 281 (1953).
3. Druessdow, D., et C. F. Gibbs, *Modern Plastics*, **30**, 123 (1953).
4. Talamini, G., et G. Pezzin, *Makromol. Chem.*, **39**, 26 (1960).
5. Guyot, A., et J. P. Benevise, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 98 (1962).
6. Winkler, D. E., *J. Polymer Sci.*, **35**, 3 (1959).
7. Raley, J. H., F. F. Rust, et W. O. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2767 (1948).
8. Bersh, C. F., M. R. Harvey, et B. G. Achhammer, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **60**, 481 (1958).
9. Pirozhnaya, L. N., et G. S. Popova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **23**, 1202 (1959).
10. Fox, V. W., J. G. Hendricks, et H. J. Ratti, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1774 (1949).

Résumé

On a étudié la cinétique de dégradation thermique d'un chlorure depolyvinyle (CPV) sous atmosphère d'air entre 150° et 250°C, au moyen de la thermogravimétrie et en mesurant simultanément le dégagement d'acide chlorhydrique. Le schéma général de la déshydrochloration est le même sous air que sous atmosphère inerte: il s'agit d'une réaction en chaîne amorcée par l'instabilité thermique de structures irrégulières initialement présentes ou créées au cours de la réaction. L'oxydation joue un rôle important dans l'activation de ces structures et diminue toujours l'énergie d'activation; de plus elle crée des centres nouveaux. L'oxygène participe aussi à la propagation et à l'arrêt des chaînes de réactions dont la longueur est augmentée; il y a simultanément rupture de liaisons carbone-carbone du squelette et le résidu comporte des molécules ramifiées de dimensions assez faibles pour conserver leur solubilité.

L'oxygène se fixe sur tous les types de structure mais principalement sur les structures polyéniques. Lorsque la concentration et l'oxydation de celles-ci deviennent assez importantes, il se produit une décomposition supplémentaire de ces portions dégradées en fragments volatils très oxydés. La vitesse de cette dernière réaction est alors pratiquement égale à la vitesse de fixation d'oxygène sur le résidu macromoléculaire.

Synopsis

Polyvinyl chloride thermal degradation was carried out under air atmosphere from 150 to 250°C. and the kinetics followed, simultaneously by thermogravimetry and hydrochloric acid evolution measurements. The overall scheme of dehydrochlorination is the same under air and inert atmospheres: it is a chain reaction initiated by thermal instability of irregular structures initially present or created during the course of the reaction. Oxidation plays an important part in the activation of these structures and reduces all activation energies; furthermore, it creates new centers. Oxygen participates also in propagation and termination of chains of reactions. With an increase in the reaction chains, simultaneously, backbone C—C bonds are broken up, and the residue is formed by branched molecules small enough to remain soluble. All kinds of structures, but especially the polyenic ones, are oxidized. When their concentration and degree of oxidation are great enough, a further decomposition of these degraded parts into volatile

oxidized products occurs; the velocity of this reaction is then nearly equal to that of macromolecular residue oxidation.

Zusammenfassung

Es wird die thermische Zersetzung von Polyvinylchlorid (PVC) an Luft durch thermogravimetrische Analyse und Salzsäurebestimmung zwischen 150°C und 250°C untersucht. Der allgemeine Reaktionsverlauf der Dehydrochlorierung ist unter Luft und unter inerten Gasen der gleiche: eine Kettenreaktion, die durch die thermische Instabilität unregelmässiger Stellen ausgelöst wird, die entweder ursprünglich vorhanden sind oder während des Reaktionsverlaufes gebildet werden. Oxydation hat eine starke Wirkung auf die Aktivierung dieser Stellen und vermindert die Aktivierungsenergie; ausserdem bildet sie neue Zentren. Sauerstoff beeinflusst auch die Weiterbildung und den Abbruch von Ketten, deren Länge anwächst. Gleichzeitig findet eine Spaltung der C—C-Bindungen der Hauptketten statt; der Rest setzt sich aus verzweigten Molekülen zusammen, die klein genug sind, um löslich zu bleiben. An alle Stellen, besonders aber an die Doppelbindungen lagert sich Sauerstoff an. Bei genügend hoher Konzentration und Oxydation findet eine weitere Zersetzung der Bruchstücke zu flüchtigen, oxydierten Produkten statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs entspricht dann praktisch einer Oxydation der Makromolekülreste.