

Sur la Dégénération thermique du Polychlorure de vinyle. IV. Influence de la Régularité structurale des Polymères sur leur Stabilité thermique sous Atmosphère inerte

ALAIN GUYOT, PIERRE ROUX, et PHAM QUANG THO,
C.N.R.S. Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon Villeurbanne, France

Synopsis

The kinetics of the dehydrochlorination and the other effects of the thermal degradation of PVC in an inert atmosphere have been studied between 140 and 250°C., special attention being paid to the initial steps of the process. The polymers studied are either pure PVC polymerized by free radicals at 60, 0, -12, or -35°C. or derivatives obtained by the partial substitution of the chlorine by diphenylmethyl groups. It is possible to explain the observed results by assuming the existence of two processes. The first is dehydrochlorination, a radical chain reaction made up of an initiation reaction, a fairly short sequence of fast dehydrochlorination steps, and a termination reaction; the second process is an intermolecular condensation with HCl elimination causing both the crosslinking of the polymer and the formation of secondary sites for the initiation of the radical process which is thereby accelerated. The irregular structures initially present in the PVC provide the primary initiation sites and act especially at the beginning of the degradation. These sites are less numerous when the polymerization temperature is lower. The termination occurs by the mutual destruction of two radicals. A higher degree of polymer crystallinity favors intermolecular condensation and therefore the acceleration of the dehydrochlorination. The substitution of chlorine atoms by diphenylmethyl groups leads to a marked stabilization of the polymer as a result of the neutralization of the primary initiation sites.

INTRODUCTION

Dans les précédentes publications de cette série¹⁻³ l'un des auteurs avait étudié la cinétique de dégradation thermique du polychlorure de vinyle (PCV) en mesurant en fonction du temps, la perte de poids et, simultanément la perte d'acide chlorhydrique. L'échantillon étudié était un produit commercial polymérisé en suspension par voie radicalaire. En conclusion des études effectuées sous atmosphère inerte² il était indiqué que la déshydrochloruration du PCV est une réaction en chaîne à ramifications dégénérées, de nature probablement radicalaire; l'amorçage des chaînes de réactions se fait vraisemblablement par l'intermédiaire d'irrégularités structurales, soit initialement présentes, soit formées au cours de la réaction et donc responsables de l'autoaccélération.

Il paraissait intéressant de compléter cette étude en travaillant avec des polymères possédant des degrés divers de régularité stérique. Dans un polymère commercial, les irrégularités structurales proviennent principalement des réactions secondaires, telles que les réactions de transfert, qui accompagnent la polymérisation. Ces réactions sont d'autant moins fréquentes que la température de polymérisation est plus basse. Bien que ce principe soit connu depuis assez longtemps, la préparation de PCV à basse température par voie radicalaire n'a été effectuée qu'à une date récente.⁴ Il existe d'autres voies d'accès à des polymères réguliers, par exemple par voie radicalaire en présence d'aldéhydes,⁵ ou encore par voie ionique.⁶ Mais ces deux méthodes conduisent à des polymères de faible poids moléculaire dont la stabilité thermique ne peut, par le fait même, être valablement comparée à celle des polymères classiques. Nous avons donc choisi d'étudier comparativement la stabilité thermique de PCV préparés par voie radicalaire à différentes températures.

Une autre façon d'étudier l'influence des irrégularités structurales sur la stabilité thermique consiste à introduire de telles irrégularités dans la chaîne de PCV, par exemple par substitution. Nous avons utilisé la méthode de Rempp et Dondos⁷ qui remplacent des atomes de chlore par des groupes diphényl-méthyle.

Crosato-Arnaldi, Palma, Peggion et Talamini⁸ ont récemment publié une étude sur la déshydrochloruration de PCV polymérisés à diverses températures. Ils n'ont pas observé de différences importantes. Mais leurs techniques expérimentales ne leur permettaient pas l'observation des premiers stades de la dégradation. Or la structure du polymère évolue très rapidement puisque le produit se colore fortement et devient insoluble pour un très faible degré de déshydrochloruration. De ce fait, comme Bengough et Sharpe⁹ l'ont fait remarquer très justement, les études des auteurs italiens, ainsi que la plupart des études publiées dans ce domaine, portent sur des composés macromoléculaires mal définis et en tous cas différents du PCV.

C'est pourquoi, dans ce travail, nous nous sommes spécialement attachés à l'étude des tous premiers instants de la dégradation. Ce qui nous a amenés à améliorer sensiblement les techniques expérimentales précédemment décrites. Par ailleurs, étant donnée la complexité du problème, nous nous sommes limités à des études sous atmosphère inerte.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La dégradation thermique des polymères est étudiée en mesurant simultanément la perte de poids, au moyen d'une thermobalance, et la perte d'acide chlorhydrique, par argentométrie potentiométrique. Les appareillages utilisés ont été décrits précédemment,¹ mais nous avons apporté quelques modifications dans la technique opératoire, en vue d'améliorer la précision des mesures. La régulation de la température est assurée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ et nous avons adopté un protocole manuel de réglage de

la tension d'alimentation du four pour assurer aussi rapidement que possible la montée en température, sans jamais dépasser la température fixée pour l'étude cinétique isotherme envisagée. Cette dernière condition est indispensable si l'on désire obtenir une reproductibilité satisfaisante des résultats. Dans le même but, nous avons remarqué qu'il était préférable d'utiliser la même nacelle et des quantités de produits identiques et toujours faibles (40–100 mg).

Lorsque l'on travaille à température assez basse, l'expérience dure un temps long, de l'ordre de huit heures. Il est indispensable, dans ces conditions de disposer d'une méthode de titrage continu de l'acide chlorhydrique, non seulement sensible, mais aussi fidèle. Pour cela, nous avons remplacé le potentiomètre Tacussel TS 4 par le modèle TS 7 du même constructeur muni d'un dispositif de stabilisation du zéro à $\pm 0,2$ mv, et d'un dispositif de correction automatique de dérive. Des précautions ont été prises, en outre pour assurer la stabilité du potentiel des solutions de nitrate d'argent, qui sont au préalable acidifiées par NO_2H . Enfin, pour se placer dans des conditions où la loi de Nernst est parfaitement suivie, une petite quantité d'acide chlorhydrique est introduite dans la cellule de titration avant le début de l'expérience pour supprimer le phénomène de retard à la précipitation des premières molécules de chlorure d'argent. Dans de telles conditions l'erreur est, le plus souvent, inférieure à 0,5%.

Nous avons en outre étudié la réticulation des polymères dégradés en déterminant le pourcentage de la fraction insoluble dans le tétrahydrofurane à 110°C, donc sous pression, et en mesurant la viscosité intrinsèque de la partie sol, lorsque celle-ci est importante.

MATÉRIAUX

Polymères purs

Nous avons étudié quatre échantillons de PCV pur, qui nous ont été obligeamment fournis par la Société des Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain. Ces produits proviennent de polymérisations en masse, effectuées respectivement à +60, 0, -12 et -35°C au moyen de catalyseurs radicalaires. Ces échantillons ont été purifiés par dissolution à chaud, sous pression et en atmosphère d'argon purifié, dans le tétrahydrofurane, suivie d'une précipitation par un grand excès de méthanol, et d'un séchage sous vide; ces conditions sont indispensables surtout pour l'échantillon polymérisé à -35°C, qui est insoluble à température ordinaire.

Ces polymères ont été caractérisés par analyse chimique centésimale, viscosimétrie en solution dans le tétrahydrofurane à 25°C et spectroscopie infrarouge (pastilles KBr); ces mesures permettent de vérifier la pureté des produits et de connaître leur masse moléculaire ainsi que leur régularité stérique (par mesure du rapport des densités optiques à 635 et 692 cm^{-1}).¹⁰ Les résultats sont consignés dans le Tableau I. La spectroscopie infrarouge montre en particulier que la stéréorégularité du PCV augmente lorsque la température de polymérisation diminue. Ceci est d'ailleurs

confirmé par la spectroscopie hertzienne, mais il est alors délicat de chiffrer la tacticité des polymères.

TABLEAU I
Caractéristiques physicochimiques des PCV purs

Echantillon	Température de polymérisation, °C	Cl, %	C, %	H, %	Viscosité intrinsèque, cgs	Masse moléculaire \bar{M}_v	D_{685}/D_{692}
Tp	+60	56,55	38,4	5,0	76	$7,3 \times 10^4$	1,30
TOp	0	56,60	38,4	5,1	234	$3,5 \times 10^5$	1,56
T12p	-12	56,59	38,4	5,0	240	$3,6 \times 10^5$	1,62
T35p	-35	56,57	38,5	5,0	168	$1,38 \times 10^5$	1,81

Polymères substitués

Nous avons utilisé les techniques préconisées par Dondos et Rempp⁷ pour substituer un certain nombre d'atomes de chlore par des groupes diphenylméthyle. L'opération consiste à faire agir à température ordinaire une solution de diphenylméthyl lithium dans le tétrahydrofurane sur une solution de PCV dans le même solvant. Le diphenylméthyl lithium est obtenu par métallation indirecte à partir du naphthalène lithium, selon Normant et Angelo.¹¹ La réaction de substitution est pratiquement quantitative et le taux de substitution est contrôlé par les quantités de réactifs utilisés. Nous nous sommes limités à des taux assez faibles pour ne pas trop perturber la structure du PCV. Parmi les produits préparés, nous en avons sélectionné trois: les deux premiers, respectivement T1L et T7L sont préparés à partir de l'échantillon Tp polymérisé à 60°C et le troisième, TO5L à partir de l'échantillon TOp polymérisé à 0°C. Il n'a pas été possible d'utiliser les échantillons polymérisés à plus basse température car, après dissolution à chaud, ils précipitent trop rapidement sous forme de gel.

Les échantillons sélectionnés ont été caractérisés par analyse chimique centésimale, viscosimétrie dans le tétrahydrofurane à 25°C et photodiffusométrie dans le même solvant. Les résultats des mesures sont consignés dans le Tableau II.

Les calculs des moyennes viscosimétriques ont été effectués à l'aide des résultats donnés par Dondos¹² relatifs aux produits de substitution partielle du chlore par le diphenylméthyl lithium. Ces résultats ne sont pas très complets et nous avons effectué des interpolations pour déterminer les coefficients K et a de la loi de Mark-Houwink. De ce fait, nous ne pouvons attribuer qu'une valeur indicative aux chiffres cités. Les mêmes travaux de Dondos nous ont permis le calcul des moyennes pondérales des masses moléculaires, à partir des taux de substitution. Il résulte des résultats obtenus que, pour les faibles taux de substitution utilisés, la réaction s'est effectuée pratiquement sans coupures de chaînes.

TABLEAU II
Caractéristiques physicochimiques des PCV substitués

Echantillon	Cl, %	C, %	H, %	Li, %	Viscosité			\bar{M}_w calc.
					Substitué, %	intrinsic, cgs	\bar{M}_w obs.	
Tp	56,55	38,40	5,0	0	0	76	$7,3 \times 10^4$	—
T1L	55,40	39,70	4,9	5×10^{-3}	0,8	74	$6,2 \times 10^4$	$8,3 \times 10^4$
T7L	40,75	53,60	5,6	5×10^{-3}	8,8	57	$6,9 \times 10^4$	$8,5 \times 10^4$
TO5L	47,60	47,00	5,3	0	4,6	200	$3,1 \times 10^5$	—

RÉSULTATS

Produits de la Dégradation

Les résultats obtenus confirment que l'acide chlorhydrique est presque exclusivement le seul produit de la réaction. La différence entre la perte de poids et la perte d'acide chlorhydrique n'est pas décelable lorsque la température est inférieure à 200°C. Pour des températures plus élevées, cette différence est sensible, dès le début de la dégradation et elle augmente avec le taux de dégradation. Elle varie avec les échantillons. Elle est initialement la plus forte pour l'échantillon Tp. Mais pour des taux de dégradation élevés l'ordre devient: T35p > T0p > Tp > T12p.

Cinétique de Déshydrochloruration

Nous avons tout d'abord étudié la déshydrochloruration des quatre polymères purs en conditions isothermes, de 140 à 250°C. Les courbes obtenues, qui représentent le pourcentage d'acide chlorhydrique libéré en fonction du temps, sont représentées sur les Figures 1 à 4. On peut se rendre compte que les courbes ont des allures variables en fonction de la température et du produit considéré, allures qui traduisent certainement des phénomènes complexes. Elles présentent un caractère autocatalytique assez net, surtout dans le cas du produit T35p. Signalons que les anomalies constatées à propos du polymère Tp à 190 et 210°C sont parfaitement reproductibles. Nous ne connaissons pas la raison de l'accélération con-

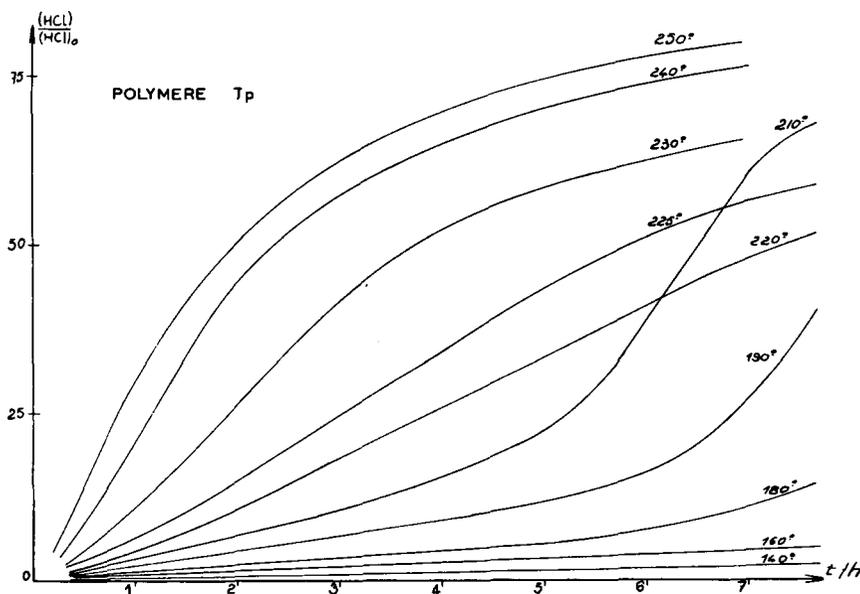


Fig. 1. Courbes cinétiques de déshydrochloruration. Polymère pur Tp (60°C).

statée, qui se produit après 4 à 6 heures de réaction et concerne donc des polymères déjà fortement modifiés.

Il nous a paru plus intéressant de préciser les résultats relatifs aux stades initiaux de la réaction. Des expériences ont été entreprises dans le sens,

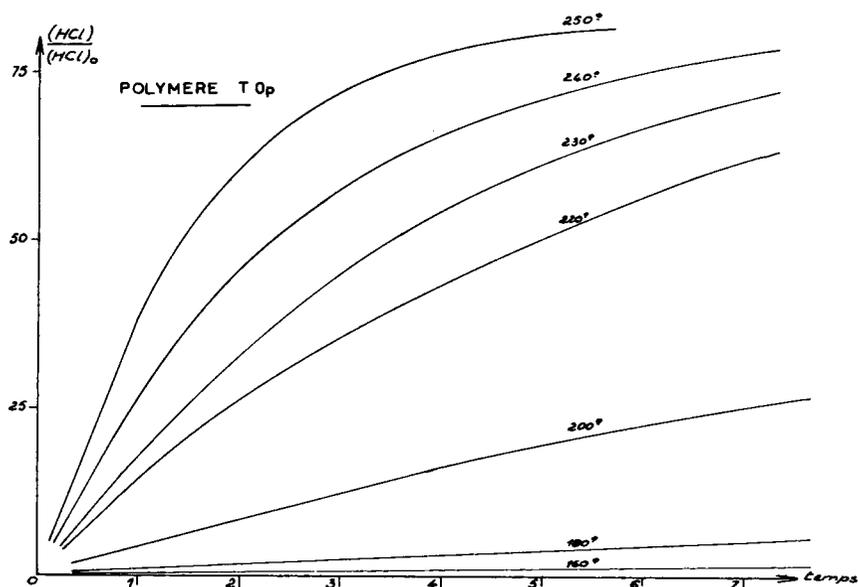


Fig. 2. Courbes cinétiques de déshydrochloruration. Polymère pur T0p (0°C).

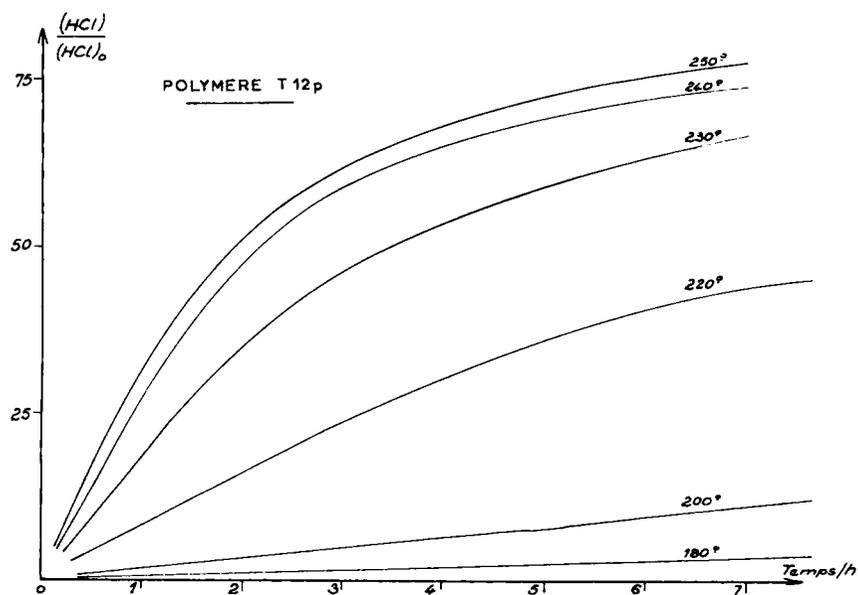


Fig. 3. Courbes cinétiques de déshydrochloruration. Polymère pur T12p (-12°C).

avec des quantités de produits plus importantes (100 mg) pour obtenir une meilleure précision. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux expériences conduites à température modérée: de 140 à 200°C. Les

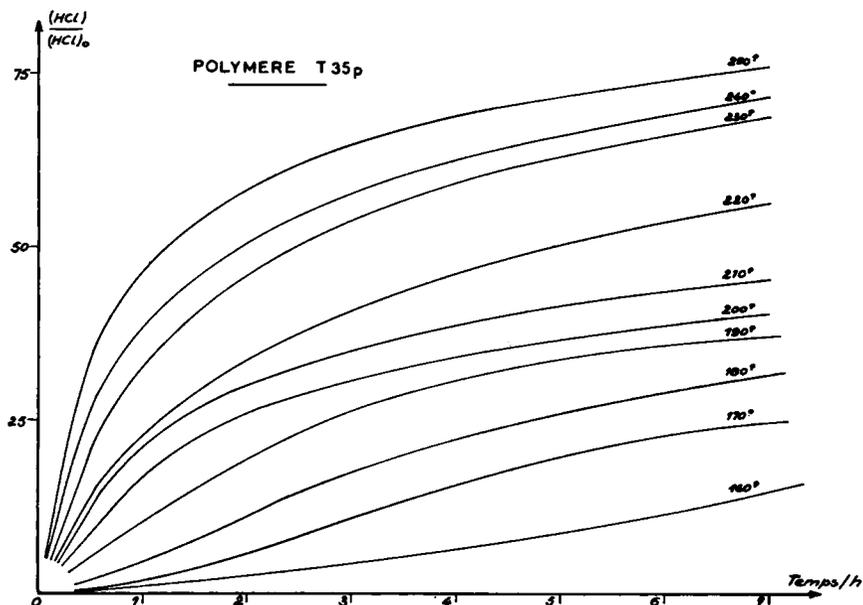


Fig. 4. Courbes cinétiques de déshydrochloruration. Polymère pur T35p (-35°C).

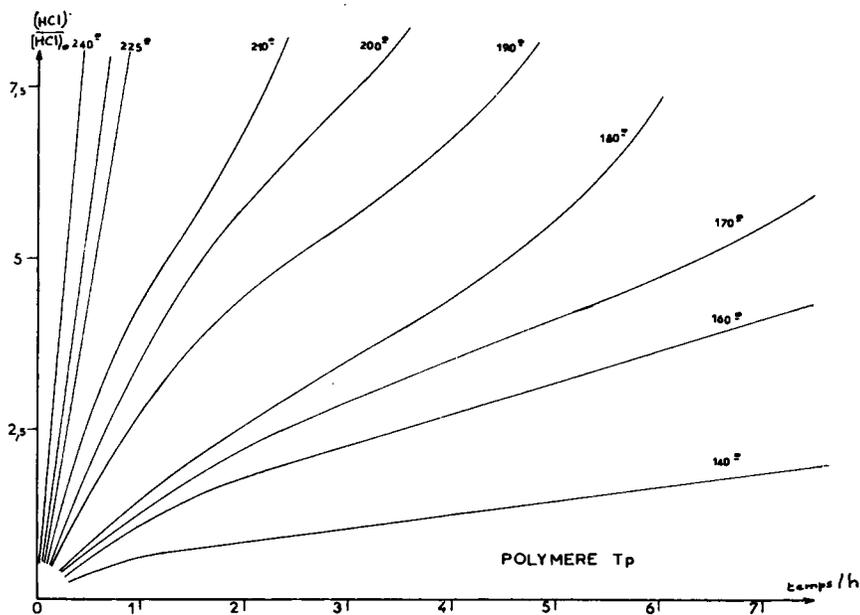


Fig. 5. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère T_p.

Figures 5, 6, 7 et 8 représentent les courbes obtenues avec les échantillons Tp, TOp, T12p et T35p. Si les courbes relatives aux échantillons TOp et T12p sont pratiquement linéaires, celles relatives à l'échantillon T35p

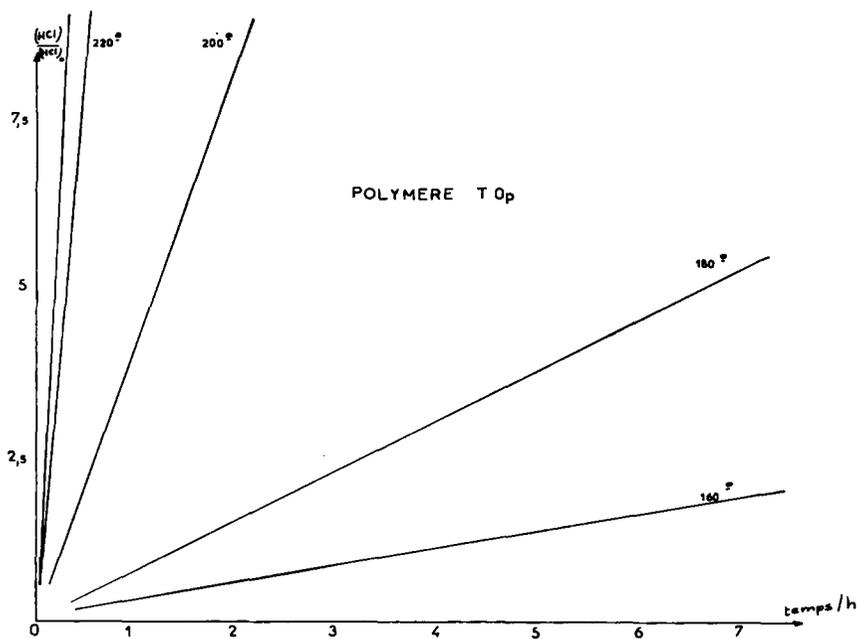


Fig. 6. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère TOp.

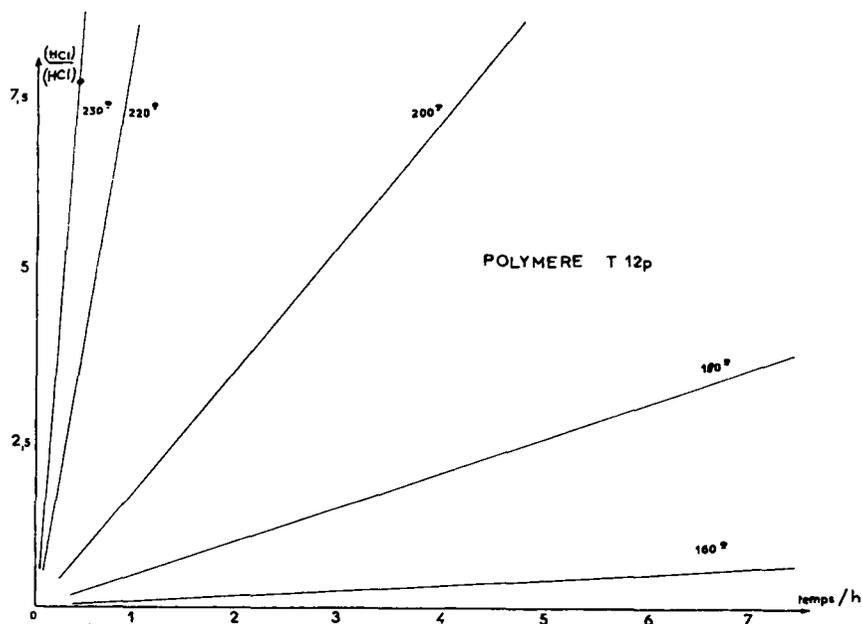


Fig. 7. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère T12p.

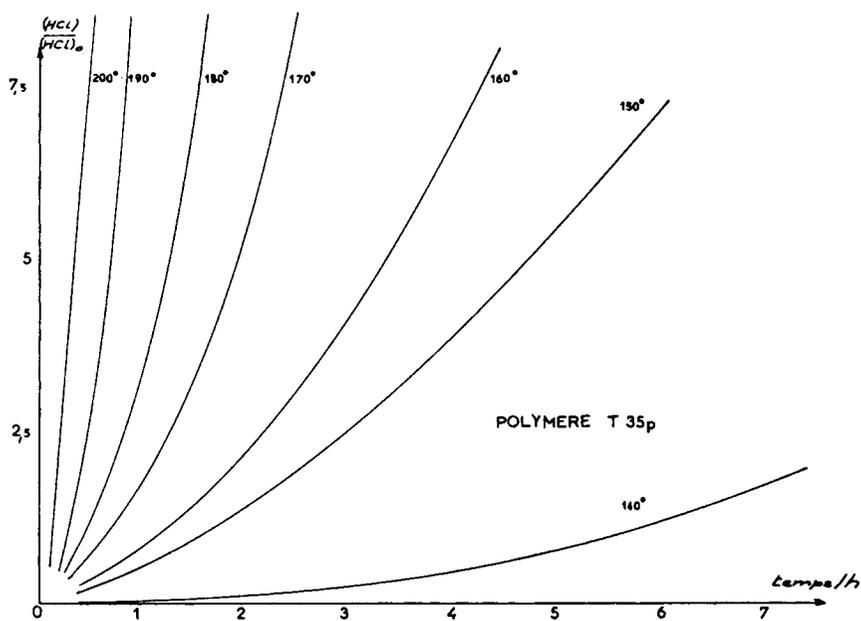


Fig. 8. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère T35p.

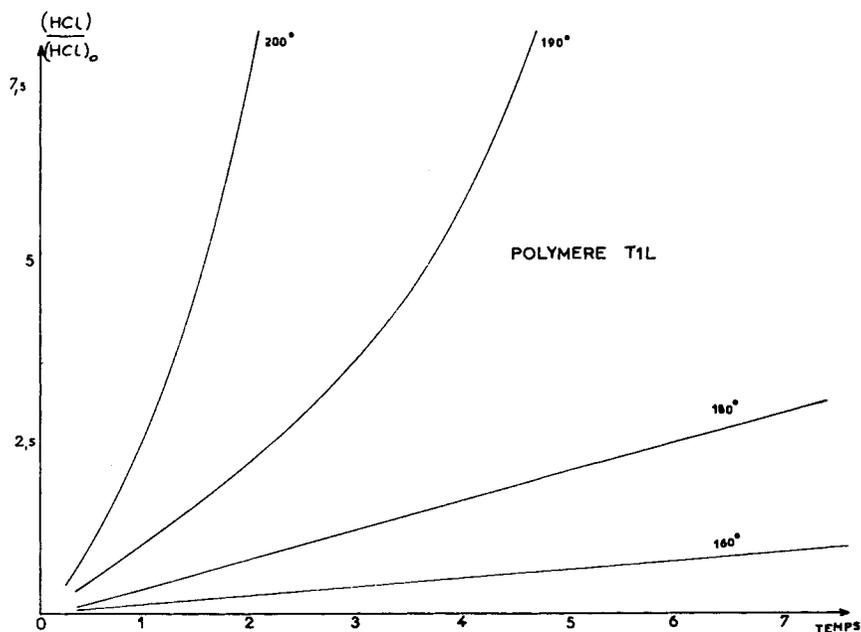


Fig. 9. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère substitué T1L.

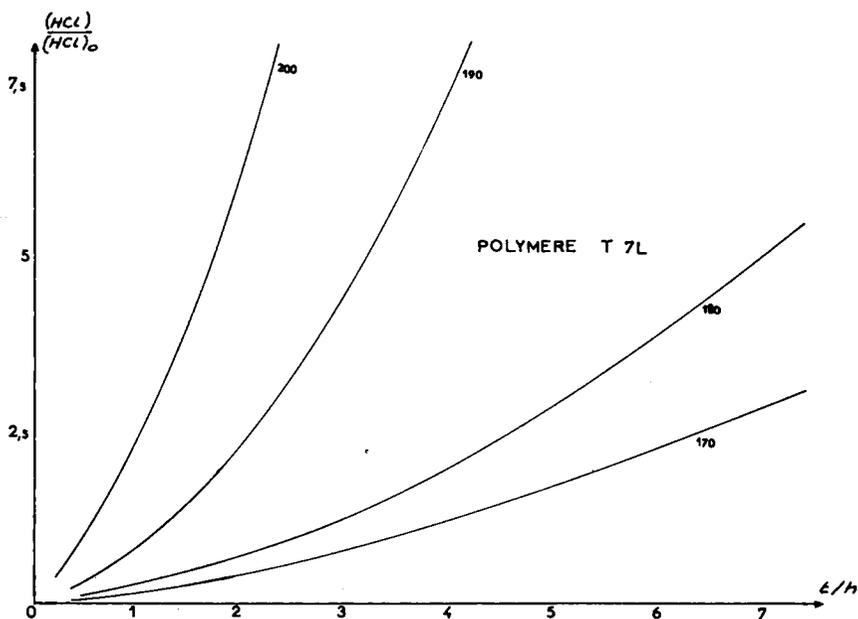


Fig. 10. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère substitué T7L.

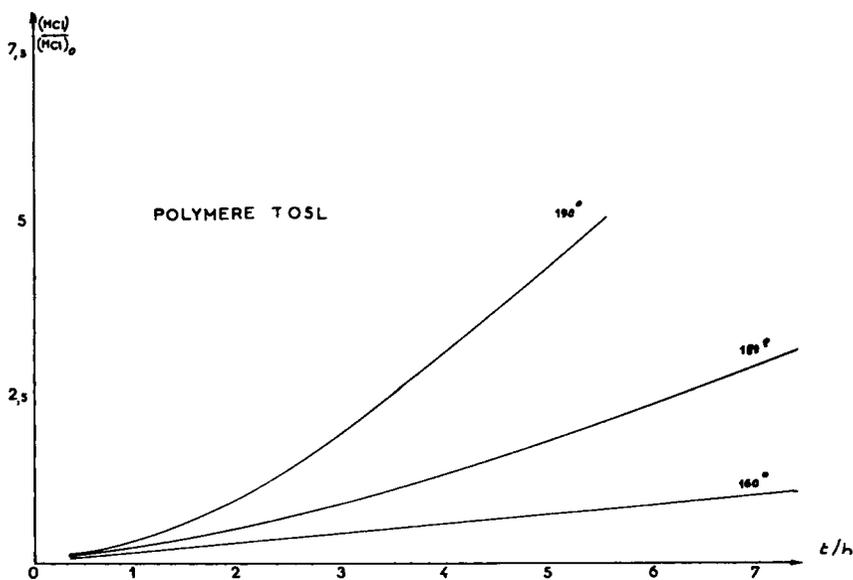


Fig. 11. Parties initiales des courbes de déshydrochloruration. Polymère substitué T05L.

montrent, dès le départ, un caractère autocatalytique très net; au contraire celles qui sont relatives au polymère Tp présentent au départ une période de décélération suivie plus tard d'une période d'accélération. Lorsque le polymère est substitué (Figs. 9 et 10) la période de décélération disparaît et le phénomène présente une allure autoaccélérée d'autant plus nette que le degré de substitution est plus élevé. Le même caractère apparaît sur la Figure 11 relative au polymère TO5L substitué, préparé à partir du polymère TOp.

Etude de la Réticulation

Cette étude a été conduite, en mesurant d'une part la teneur en produit insoluble à chaud dans le tétrahydrofurane, et d'autre part la viscosité de la fraction soluble restante, en fonction du temps de dégradation à 180°C. Les résultats sont consignés dans le Tableau III. Ils concernent quatre échantillons, choisis pour leur comportement typique au cours de la dégradation thermique.

Pour les polymères purs, la réticulation est d'autant plus rapide que la température de polymérisation est plus basse; de plus, l'apparition de gel a lieu pour des taux de dégradation d'autant plus faibles.

Si l'on compare maintenant le polymère substitué TO5L avec le polymère de départ TOp on voit que la substitution ralentit le processus de réticula-

TABLEAU III
Résultats relatifs à la Réticulation des Polymères

Echantillon	Temps, min	(HCl)/(HCl) ₀ , %	Viscosité sol, cgs	Teneur en gel, %
Tp	0	0	76	0
	40	1	76	0
	57	1,4	77	0
	75	1,8	78	Traces
	180	3,6	52	39
	300	5,7	—	70
	420	10,7	—	90
TOp	0	0	234	0
	40	0,5	222	0
	70	0,9	275	Traces
	160	2,0	—	73
	185	2,3	—	85
T35p	0	0	168	0
	5	0,1	178	0
	15	0,5	198	0,1
	48	2,4	—	44
	65	4,0	134	70
TO5L	0	0	200	0
	45	0,25	—	0,5
	70	0,35	—	2
	235	1,30	—	52
	385	2,60	—	85

tion, en fonction du temps, mais ne le modifie presque pas en fonction du taux de dégradation

Les résultats semblent montrer qu'il existe une certaine corrélation entre les effets d'accélération de la dégradation, et le processus de réticulation.

En ce qui concerne la viscosité de la fraction sol, les résultats sont plus confus. Toutefois, après apparition du gel, la viscosité du sol diminue très nettement, ce qui est parfaitement normal, car, à priori, ce sont les plus grandes molécules qui se réticulent le plus rapidement. L'effet observé pourrait cependant révéler l'existence d'un processus supplémentaire de coupure des chaînes, processus qui se traduit, dans le cas de l'échantillon TOp, par une diminution sensible de la viscosité, avant apparition du gel.

DISCUSSION

Un examen d'ensemble des résultats précédents révèle tout d'abord la grande complexité des phénomènes accompagnant la dégradation thermique du polychlorure de vinyle, même sous atmosphère inerte. Il ne semble pas possible de trouver une loi cinétique simple qui décrive le processus dans un intervalle de température assez large. Dans ces conditions il est illusoire de chercher à déterminer une énergie apparente d'activation. Si l'on se contente d'examiner la vitesse initiale de déhydrochloruration, l'on n'obtient pas toujours un diagramme d'Arrhénius satisfaisant et il apparaît que les valeurs calculées pour les énergies d'activation sont variables d'un échantillon à un autre: nous avons trouvé des valeurs comprises entre 17 et 33 kcal/mole pour les PCV purs, et entre 8 et 31 kcal/mole pour les PCV substitués.

Les remarques peuvent expliquer la très forte dispersion des résultats publiés jusqu'à présent: les auteurs qui ont précédemment étudié ce problème, observent le plus souvent une vitesse de déhydrochloruration constante, ce qui implique que la réaction admet un ordre nul, mais les valeurs des énergies d'activation varient d'un auteur à l'autre de 19 à 39 kcal.

En ce qui concerne les PCV purs, nos résultats font apparaître que les courbes cinétiques de déhydrochloruration, tout au moins dans les domaines des plus basses températures, présentent des allures initiales différentes en fonction du degré de régularité stérique des polymères. Ceci est visible sur la Figure 12 où nous avons rassemblé les résultats obtenus à 180°C. La courbe relative à l'échantillon Tp, le moins régulier, comporte tout d'abord une période de décélération suivie d'un point d'inflexion et d'une période d'accélération. Celle relative à l'échantillon le plus régulier, T35p, ne fait apparaître qu'une accélération constante, tandis que les courbes relatives aux échantillons intermédiaires, TOp et T12p, sont linéaires; nous croyons que ce comportement linéaire résulte simplement d'un effet de compensation entre un phénomène de décélération et un phénomène d'accélération.

Ni le mécanisme dit allylique,¹³ ni le mécanisme radicalaire,¹⁴ qui ont été proposés jusqu'à présent pour expliquer la dégradation du PCV ne

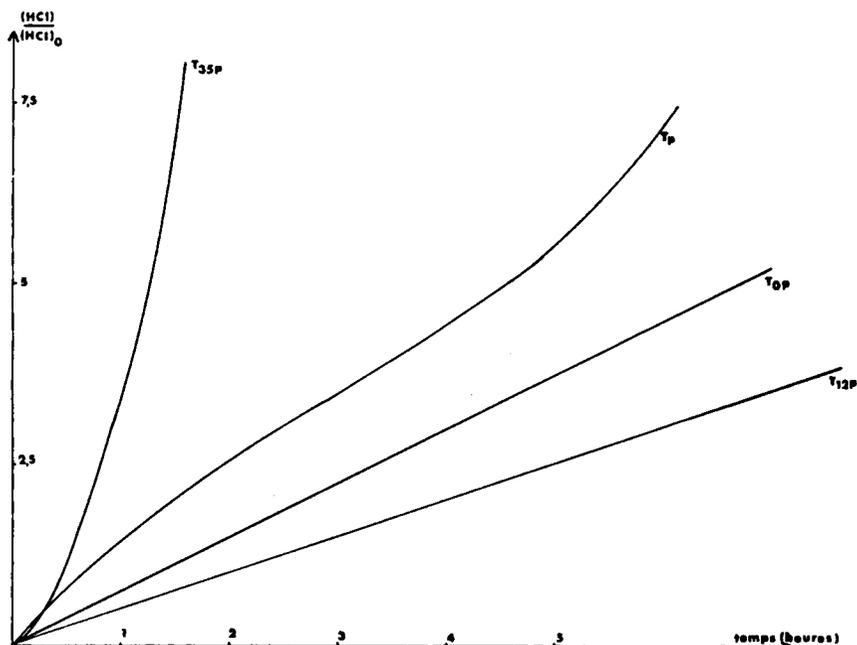


Fig. 12. Influence de la température de polymérisation sur l'allure des courbes cinétiques de déhydrochloruration à 180°C.

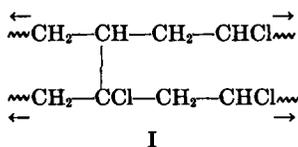
semblent suffire à rendre compte de nos observations. Toutefois, à notre avis, le mécanisme radicalaire s'accorde bien avec les résultats initiaux relatifs au polymère T_p , pendant la période de décélération. En effet, la déhydrochloruration est une réaction en chaîne qui comporte les trois étapes d'amorçage, propagation et terminaison; l'amorçage se fait sur les structures irrégulières du polymère, en nombre relativement limité, la propagation est responsable du départ d'acide chlorhydrique et conduit à des séquences de doubles liaisons conjuguées: c'est une réaction très rapide. Le fait que le nombre de doubles liaisons conjuguées d'une même séquence est assez faible (compris entre 7 et 20^2) montre que la longueur cinétique de la chaîne de réaction est courte et donc que les réactions de terminaison ont lieu rapidement et fréquemment; si l'on admet un mécanisme radicalaire, la terminaison s'effectue par destruction mutuelle de deux radicaux: un tel processus, s'il se fait par couplage peut expliquer, dans une certaine mesure, la réticulation du polymère. Si de plus, le processus se limite à ces réactions, c'est-à-dire si la dégradation ne provoque pas la formation de structures susceptibles de conduire à de nouvelles étapes d'amorçage, au fur et à mesure que les inégalités structurales initialement présentés dans le polymère ont joué leur rôle et que les chaînes de réaction ainsi produites sont parvenues à leur terme, la déhydrochloruration se ralentit pour finalement s'arrêter. Le temps au bout duquel la limite de la réaction est atteinte dépend essentiellement de la cinétique de la réaction d'amorçage,

et donc du nombre et de la nature des irrégularités structurales présentes dans le polymère.

En réalité, puisque la période de décélération observée est suivie d'une période d'accélération, il apparaît de nouvelles structures instables au cours du processus. Le seul mécanisme radicalaire ne peut expliquer leur apparition: tout au plus, les structures résultant de la réaction de terminaison pourraient provoquer de nouveau l'amorçage, dans ce cas la vitesse de la réaction serait simplement constante et le ralentissement de la déhydrochloruration serait retardé.

Dans une étude récente Bengough et Sharpe,¹⁵ en examinant la dégradation thermique du PCV en solution, ont montré que le phénomène comportait deux types de réactions: la déhydrochloruration et la réticulation. Cette dernière résulte d'une condensation intermoléculaire avec élimination d'acide chlorhydrique; cette réaction ne possède pas un caractère radicalaire et sa vitesse est simplement proportionnelle au carré de la concentration en unités structurales. Il y a tout lieu d'admettre qu'une telle réaction se poursuit aussi dans un polymère en masse; simplement dans ce cas, l'efficacité de la réticulation peut être modifiée du fait des réactions de condensation intramoléculaires. En extrapolant les résultats cinétiques de Bengough et Sharpe, nous avons calculé que le temps de gel correspondant au polymère Tp devrait être de 110 min; en fait, nous avons observé l'apparition des premières traces de produit insoluble au bout de 75 min.

Une telle condensation provoque, évidemment la formation de nouvelles structures irrégulières qui peuvent être à l'origine de nouvelles chaînes de réaction de déhydrochloruration; on peut même penser que chaque condensation peut provoquer quatre chaînes de déhydrochloruration qui se développent comme l'indiquent les flèches du schéma I:



Nous pensons donc que la réaction de condensation intermoléculaire provoque non seulement la réticulation du polymère, mais aussi l'accélération de la déhydrochloruration. La vitesse de condensation dépend surtout de la fréquence des contacts entre des unités structurales appartenant à des macromolécules différentes. Elle est donc réglée essentiellement par les configurations relatives que prennent les chaînes de polymère les unes par rapport aux autres. Ces configurations dépendent de la température et peuvent être modifiées par des réactions de dégradation. On pourrait trouver là une explication aux résultats relatifs au polymère Tp dégradé à 190 ou à 210°C (Fig. 1): à mesure que la dégradation se poursuit à ces températures, les molécules de polymère prennent des configurations de plus en plus favorables aux réactions de condensation, ce qui provoque l'accélération assez brutale observée. A plus haute température, l'agitation

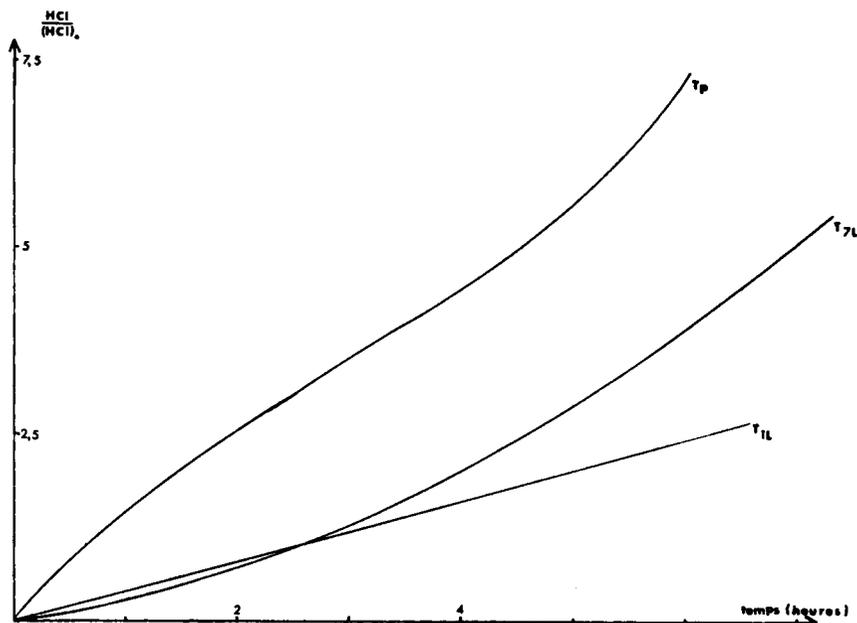


Fig. 13. Influence de la substitution du chlore par le diphenylmethyl lithium sur la cinétique de déshydrochloruration à 180°C.

thermique empêcherait l'apparition de ces configurations favorables et donc l'accélération ne se produirait pas.

La réaction de condensation semble dépendre fortement de la régularité structurale initiale du polymère: nos résultats montrent en effet que le phénomène d'accélération initial et la vitesse de réticulation sont d'autant plus importants que le polymère est plus régulier: l'examen du Tableau III indique que le polymère T35p se réticule beaucoup plus rapidement que les autres; parallèlement l'accélération de la déhydrochloruration est aussi très marquée. Nous avons observé que, même en solution, le polymère T35p a une forte tendance à l'association; en effet, après mise en solution à chaud, le polymère reprécipite lentement à température ordinaire, sous la forme d'un gel nettement visible au bout de 24 heures: l'examen de la structure du polymère montre aussi qu'il est partiellement cristallin. La température de transition du premier ordre du PCV, correspondant à la disparition des régions cristallines n'a pas pu être déterminée à cause de la dégradation, mais, on sait¹⁶ qu'elle est nettement supérieure à 200°C; donc, dans un domaine de température inférieur à ce point de transition, les régions cristallines du polymère restent organisées et on peut penser que cette organisation fait que les portions de chaînes parallèles qui constituent ces régions cristallines sont situées à des distances qui favorisent particulièrement la réaction de condensation.

Les idées que nous venons d'exposer à propos des PCV purs, sont confirmées, dans une certaine mesure par les résultats obtenus avec les PCV

substitués. La Figure 13 rassemble les courbes cinétiques obtenues à 180°C avec les polymères Tp, T1L et T7L qui présentent des taux de substitution de 0, 0,8 et 8,8% respectivement. La période de décélération initiale est supprimée, même pour un taux de substitution de 0,8%; pour un taux plus fort, la réaction est nettement accélérée. Ceci montre, à notre avis, que la substitution intéresse tout d'abord les atomes de chlore appartenant aux structures instables, responsables de la déhydrochloruration initiale, et provoque donc une nette stabilisation du polymère. Le même effet est visible dans le cas du polymère TO5L dérivé du polymère TOp. Ce résultat confirme les travaux de Frye et Horst¹⁷ relatifs à l'action des stabilisants sur le PCV: selon ces auteurs, cette action résulte de la substitution des groupes organiques portés par les composés stabilisants organométalliques, aux atomes de chlore du polymère qui sont les plus mobiles.

La substitution favorise aussi la réticulation, comme le montrent les résultats reportés dans le Tableau III relatifs aux polymères TOp et TO5L. Il est alors possible que les groupes substitués interviennent, par l'intermédiaire d'un transfert radicalaire sur les noyaux benzéniques, ce qui donne des structures radicalaires stabilisées par résonnance et donc peu réactives; ces radicaux subissent seulement les réactions d'arrêt qui provoquent la réticulation; un tel effet peut donc aussi rendre compte partiellement du phénomène de stabilisation. Par ailleurs de telles réticulations modifient la configuration des chaînes et on pourrait chercher là l'explication de l'effet d'accélération de plus en plus net au fur et à mesure que le taux de substitution est plus élevé: nous n'avons cependant pas déterminé l'influence de la substitution sur la cristallinité des polymères.

Références

1. Guyot, A., et J. P. Benevise, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 98 (1962).
2. Guyot, A., J. P. Benevise, et Y. Trambouze, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 103 (1962).
3. Guyot, A., et J. P. Benevise, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 489 (1962).
4. White, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5678 (1960).
5. Rosen, I., P. H. Burleigh, et J. F. Gillespie, *J. Polymer Sci.*, **54**, 31 (1961).
6. Guyot, A., et Pham Quang Tho, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 299 (1964).
7. Dondos, A., et P. Rempp, *Comptes Rend.*, **254**, 1064 (1962).
8. Crosato-Arnaldi, A., G. Palma, E. Peggion, et G. Talamini, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 747 (1964).
9. Bengough, W. I., et H. M. Sharpe, *Makromol. Chem.*, **45**, 31 (1963).
10. Grisenthwaite, R. J., et R. F. Hunter, *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 719.
11. Normant, H., et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 354.
12. Dondos, A., Thèse 3e Cycle, Strasbourg, 1962.
13. Druedow, D., et C. F. Gibbs, *Mod. Plastics*, **30**, 123 (1953).
14. Winckler, D. E., *J. Polymer Sci.*, **35**, 3 (1959).
15. Bengough, W. I., et H. M. Sharpe, *Makromol. Chem.*, **45**, 45 (1963).
16. Kovacks, A., *Comptes Rend.*, **243**, 50 (1956).
17. Frye, A. H., et R. W. Horst, *J. Polymer Sci.*, **40**, 419 (1959); *ibid.*, **45**, 1 (1960); voir aussi A. H. Frye, R. W. Horst, et M. A. Paliobagis, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1765, 1801 (1964).

Résumé

La cinétique de déhydrochloruration et les autres effets de la dégradation thermique du PCV sous atmosphère inerte, sont étudiés entre 140 et 250°C, en portant une attention spéciale aux étapes initiales des processus. Les polymères étudiés sont, soit des PCV purs, polymérisés par voie radicalaire à 60, 0, -12 et -35°C respectivement, soit des produits dérivés obtenus par substitution partielle du chlore par des groupes diphenyl-méthyle. Il est possible de rendre compte des résultats observés en faisant intervenir deux processus. Le premier est la déhydrochloruration, réaction en chaîne, de nature radicalaire, qui comporte une réaction d'amorçage, une séquence assez courte d'étapes rapides de déhydrochloruration et une réaction d'arrêt; le second processus est une condensation intermoléculaire avec élimination d'acide chlorhydrique, qui provoque, d'une part la réticulation du polymère, d'autre part la formation de sites secondaires d'amorçage pour le processus radicalaire, qui subit alors une accélération. Les irrégularités structurales initialement présentes dans le PCV fournissent les sites primaires d'amorçage, qui interviennent surtout au début de la dégradation. Ces sites sont d'autant moins nombreux que la température de polymérisation est plus basse. L'arrêt a lieu par destruction mutuelle de deux radicaux. La condensation intermoléculaire et donc l'accélération de la déhydrochloruration, est favorisée par une meilleure organisation cristalline du polymère. La substitution d'atomes de chlore par des groupes diphenyl-méthyle se traduit par une sensible stabilisation du polymère, parce que les sites primaires d'amorçage sont neutralisés.

Zusammenfassung

Die Chlorwasserstoffabspaltungskinetik und die anderen Effekte der thermischen Abspaltung von PVC in inerte Atmosphäre sind im Bereich von 140 bis 250°C untersucht, indem besondere Aufmerksamkeit den Anfangsstufen des Prozesses gewidmet wird. Die untersuchten Polymere sind entweder reine radikalisch polymerisierte PVC bei jeweils 60, 0, -12 und -35°C, oder Derivatprodukte aus Partialsubstituierung des Chlors durch Diphenyl-methyl-Gruppen. Es besteht die Möglichkeit sich die beobachteten Ergebnisse durch zwei Prozesse zu veranschaulichen. Der erste ist eine Kettenreaktion von Chlorwasserstoffabspaltung, von Natur radikal die eine Zündreaktion, eine ziemlich kurze Sequenz mit raschen Stufen von Chlorwasserstoffabspaltung, und eine Endreaktion besitzt. Der zweite Prozess ist eine intermolekulare Kondensation mit Ausscheidung von HCl, die einerseits die Retikulation des Polymers verursacht, andererseits die sekundären Ausgangspunkte schafft für die Zündung der radikalen Reaktion, die also beschleunigt wird. Die, anfänglich im PVC enthaltenen strukturalen Ungleichheiten, liefern die primären Ausgangspunkte für die Reaktion, besonders am Anfang der Degradation. Diese Ausgangspunkte sind umso weniger zahlreich, wie die Temperatur der Polymerisation niedrig ist. Die Endreaktion findet statt durch gegenseitige Zerstörung der beiden Radikale. Die intermolekulare Kondensation und damit die Beschleunigung der Chlorwasserstoffabspaltung ist durch eine bessere, kristalline Organisation des Polymers begünstigt. Die Substitution des Chloratoms durch die Diphenyl-methyl-Gruppen erklärt sich durch eine empfindliche Stabilisation des Polymers weil die primären Ausgangspunkte der Zündung der Reaktion, neutralisiert sind.

Received September 21, 1964