

## Sur la Dégénération Thermique du Polychlorure de Vinyle. VI. Etapes Initiales—Etude Générale Préliminaire

A. GUYOT et M. BERT, *C.N.R.S.—Institut de Recherches sur la Catalyse,  
Lyon-Villeurbanne, France*

### Synopsis

A differential conductimetric apparatus allowing the continuous titration of HCl carried by a stream of gas with a limit sensitivity of 40 nanograms is described and applied to study the initial steps of poly(vinyl chloride) thermal degradation. The powdered sample is placed in a quartz cell which may be closed and detached and placed at a chosen time interval in a reflexion diffuse UV spectrometer. The dehydrochlorination process begins just above  $T_g$ ; the isotherms under argon show, after a variable time, a steady state with a zero order and an activation energy of 22 kcal. For a dehydrochlorination ratio (DR) less than 1000 ppm, the shape of the UV visible spectrum does not depend on the DR, and for the same DR it does not depend on the degradation temperature. A plot of the reflectance ratio versus the DR shows a coloration process in two steps: a rapid step followed by a slower step. The phenomenon, which does not depend on the physical state of the sample, tends to disappear if the amount of polymer is lowered and if the rate of flow of the gas is increased. It suggests that the HCl formed upon the dehydrochlorination process remains partly dissolved in the polymer. Further proof of the dissolution of HCl in the polymer is given, and a thorough method of titration is proposed. It is suggested that the initial steps of the dehydrochlorination follows an ionic mechanism, and might be partially reversible and diffusion controlled, although the autocatalysis which involves a rather high dehydrochlorination ratio and the presence of a large amount of dissolved HCl might initiate the radical process.

### INTRODUCTION

La dégradation thermique du polychlorure de vinyle a suscité un très grand nombre de travaux qui ont fait l'objet de nombreuses revues. L'une d'elles,<sup>1</sup> souvent citée, tendait à conclure à un mécanisme de type radicalaire, alors que la plus récente<sup>2</sup> met l'accent sur un mécanisme de type ionique. Chacun s'accorde à admettre l'existence d'une chaîne de réactions donnant naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées dont la longueur et la distribution ont fait l'objet d'études approfondies<sup>3,4</sup> et qui sont à l'origine de la coloration. Une bonne corrélation a été obtenue entre la déhydrochloruration (dehydrochlorination ratio ou DR) compris entre 600 et 1600 ppm dans des expériences effectuées à 170°C et où l'acide chlorhydrique dégagé est mesuré par conductimétrie. Il est connu que la coloration est observée à des taux encore plus faibles où la deshydro-

chloruration n'a pas été mesurée directement. L'utilisation des mesures de pH ont permis de suivre la deshydrochloruration à des températures descendant jusqu'à 150°C.<sup>5</sup> Plus récemment des résultats ont été obtenus jusqu'à 80°C, mais il s'agissait alors de mesures indirectes, mesures de pression<sup>6</sup> ou thermogravimétrie<sup>7</sup> dont les résultats relatifs aux stades initiaux peuvent être perturbés par le dégagement de produits volatils. Tout dernièrement<sup>8</sup> une technique de dosage discontinu d'HCl dégagé, par réaction sur du carbonate de sodium déposé sur un fil, a été décrite; sa sensibilité atteint 500 nanogrammes d'HCl.

Nous avons mis au point une nouvelle technique expérimentale basée sur la mesure en continu, par conductimétrie différentielle, de l'acide chlorhydrique dégagé. La grande sensibilité de cette méthode qui atteint 40 nanogrammes d'HCl nous a permis d'obtenir des résultats cinétiques à des températures plus basses que précédemment avec une grande précision et en ramenant la durée des expériences à une valeur plus normale. Par ailleurs, le processus de coloration a été étudié par spectroscopie ultraviolette en réflexion diffuse ce qui permet de suivre l'évolution de la coloration pendant une expérience isotherme et de s'affranchir des difficultés provoquées par la peroxydation très rapide de certains solvants usuels dont les effets sur les spectres ont été signalés récemment.<sup>9</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Dosage de l'Acide Chlorhydrique Dégagé par Conductimétrie Différentielle

Deux cellules à double paroi sont garnies d'une solution aqueuse d'électrolyte NaCl  $5 \times 10^{-4}N$ . Chacune d'elles reçoit une électrode de conductivité (électrode Philips en platine platiné de constante de cellule  $k = 1, 30$ ) et un dispositif d'agitation constitué par un barreau aimanté actionné par un agitateur à turbine. Un thermostat à circulation assure le maintien à 25°C des deux cellules, celles-ci étant disposées en parallèle dans le circuit de thermorégulation. Un courant d'argon—de même débit—arrive dans chaque cellule. Le flux d'argon parvenant dans la cellule de mesure balaie au préalable la cuve de dégradation contenant le polymère étudié, assurant ainsi l'entraînement des produits volatils formés.

L'appareil de mesure proprement dit est constitué par un comparateur d'impédances Danbridge type C.P.T. 2 auquel sont reliées les deux électrodes. La cellule de mesure est par ailleurs placée en série avec deux boîtes de résistances étalonnées (10,000  $\Omega$  et 1.111  $\Omega$  respectivement). Le raccordement du comparateur à un enregistreur auxiliaire permet d'apprécier à chaque instant la différence d'impédance existant entre les deux cellules.

L'entraînement, par le flux d'argon des produits volatils formés lors de la dégradation, vers la cellule de mesure se fait par l'intermédiaire d'une tubulure en matériau inerte vis-à-vis de l'acide (tuyau en Téflon de diamètre 3 mm).

**Courbe d'étalonnage:** L'entraînement de l'acide chlorhydrique formé vers la cellule de mesure où il s'y dissout entraîne une augmentation de conductivité de la solution mesure, donc une diminution de l'impédance de la cellule de mesure par rapport à la cellule de référence. L'étalonnage est donc réalisé en appréciant, à partir de l'équilibre initial du pont de mesure, la différence d'impédance qui apparaît entre la solution référence et la solution mesure, après chaque addition de solution titrante à cette dernière. La solution utilisée est une solution d'acide chlorhydrique *N*/10 ajoutée au moyen d'une microsiringue de capacité 1 microlitre. A l'aide des boîtes de résistances étalonnées, on détermine la valeur de l'impédance à introduire en série avec la cellule de mesure pour obtenir le rééquilibrage du comparateur après chaque addition de solution titrante. Dans un domaine de concentration qui correspond aux mesures expérimentales, la variation d'impédance est proportionnelle au volume de solution titrante ajoutée; la plus faible variation d'impédance mesurable correspond à 36,5 nanogrammes d'acide chlorhydrique.

La chambre de réaction renfermant l'échantillon étudié est constituée par une cuve parallélépipédique en quartz, pourvue d'un robinet à quatre directions. Le flux gazeux est divisé à son arrivée dans la cuve en disposant à l'intérieur de cette dernière, une paroi en verre fritté. L'étanchéité est assurée en comprimant à la partie supérieure de la cuve, un joint plat en viton, au moyen d'un étrier à vis.

Le chauffage de la cuve porte-échantillon s'effectue au moyen d'une étuve à air. L'élément sensible du dispositif de régulation étant constitué par une sonde de platine. Le temps nécessaire à la mise en température de l'échantillon n'excède par 10 minutes. Le temps de parcours du tuyau Téflon reliant la chambre à la cellule de mesure est égal à 15 secondes pour un débit de 30 ml/min.

### Mesures Spectrophotométriques

La cellule est remplie de polymère (700 mg à 1 g environ) de telle sorte qu'après une contraction observée dès que la température dépasse  $T_g$ , la plus grande partie des faces parallèles de quartz soient couvertes de produit. A intervalles de temps convenable, la cellule est fermée au moyen du robinet à quatre voies, détachée et transportée dans un spectrophotomètre Beckman DB équipé d'une sphère d'intégration dont les parois internes sont recouvertes de magnésie. Une cellule identique, remplie de polymère frais, est placée dans le circuit de référence. Ce dispositif permet de déterminer dans quelle mesure le spectre peut être modifié, à température ordinaire, par le contact d'une atmosphère différente de celle qui a régné lors de la dégradation.

Dans certaines expériences où la quantité de polymère mise en oeuvre est insuffisante pour remplir la cellule, les mesures sont effectuées par transmission avec des solutions dans le tétrahydrofurane débarassé de peroxyde et fraîchement distillé sous azote.

### Matériaux

Le polymère utilisé est un PCV commercial, polymérisé en masse dont le nombre limite de viscosité, déterminé à 25°C dans le tétrahydrofurane, est de 80 unités c.g.s. Il a été purifié deux fois par dissolution dans le tétrahydrofurane et précipitation par le méthanol et finalement séché sous vide à température ordinaire.

Les expériences sont effectuées sous courant d'argon U (moins de 10 ppm d'eau ou d'oxygène) ou sous air séché sur tamis moléculaire (Union Carbide, 5 Å).

### RESULTATS

La Figure 1 illustre les résultats obtenus en conditions isothermes à basse température, sous atmosphère inerte d'argon. Les courbes pré-

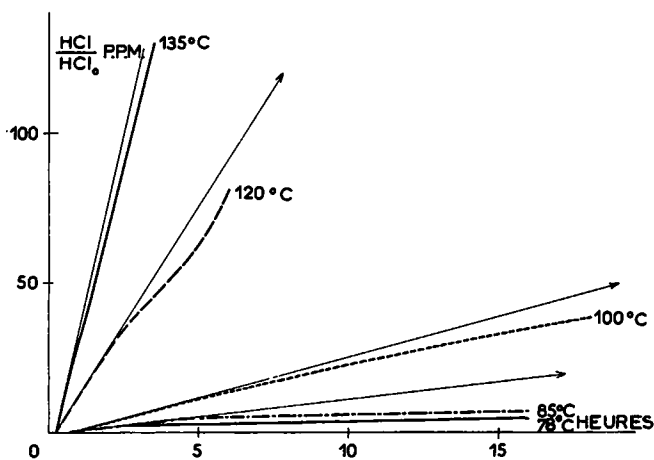


Fig. 1. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps.

sentent tout d'abord une période de légère diminution de vitesse, à partir d'une vitesse initiale bien définie, suivie d'une période à vitesse constante pour les basses températures. La dégradation est décelable dès 78°C, c'est-à-dire dès que la transition vitreuse du polymère est atteinte. A 70°C au bout de trois jours, on ne décèle aucun départ d'acide chlorhydrique. Comme le montre la Figure 2, sur une échelle moins dilatée, à plus haute température, on observe plutôt une période d'accélération jusqu'à ce qu'un taux de déhydrochloruration de 200 ppm (calculé par rapport à la quantité totale d'acide chlorhydrique que pourrait libérer un échantillon complètement dégradé) ait été atteint. Après cela on observe un état de régime (vitesse constante) qui se poursuit jusqu'à des taux supérieurs à 5000 ppm (0,5%). A 120°C l'accélération se produit pour des taux situés entre 200 et 400 ppm. A 120° et 135°C, on voit sur la Figure 1 les deux phénomènes successifs de décélération et d'accélération.

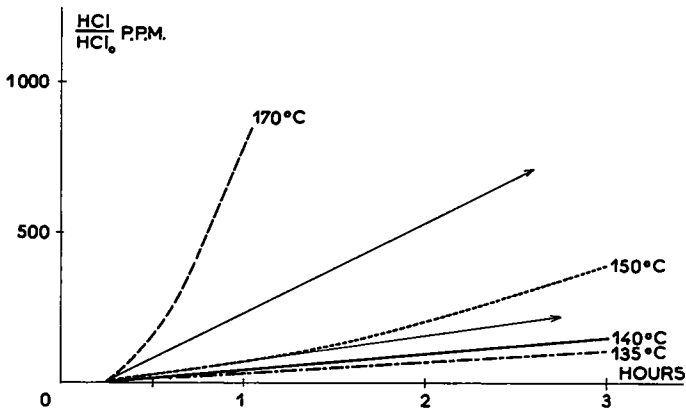


Fig. 2. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps—vitesses initiales.

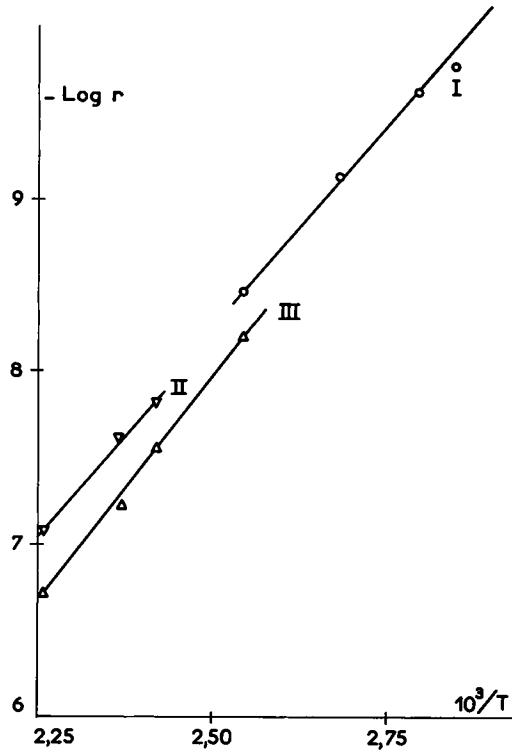


Fig. 3. Diagramme d'Arrhénius: courbes I et II, vitesse initiales; courbe III, vitesse après la période d'induction.

En utilisant soit les vitesses initiales, soit les vitesses à l'état de régime, il est possible de tracer un diagramme d'Arrhénius (Fig. 3). L'énergie d'activation ainsi calculée est dans les deux cas voisine de 22 kcal/mole. Compte tenu de cette valeur, on peut calculer que, à 70°C, on devrait

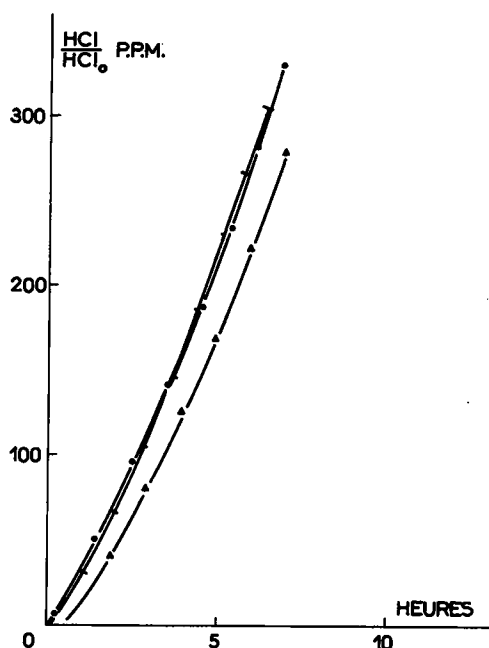


Fig. 4. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps pour différentes valeurs du débit:  $P = 900$  mg; ( $\blacktriangle$ ) 0,6 l./hr; ( $+$ ) 1,8 l./hr; ( $\bullet$ ) 9 l./hr.

observer une vitesse de 0,75 ppm par heure, ce qui, après trois jours, devrait correspondre à 54 ppm. Le fait que l'on observe aucun départ d'acide chlorhydrique montre que la dégradation exige une certaine mobilité des chaînes. Eventuellement l'acide chlorhydrique libéré pourrait rester emprisonné dans le polymère, mais alors une coloration devrait apparaître. Or on n'observe aucune coloration de l'échantillon. On peut donc conclure que la dégradation thermique ne commence qu'au-delà de la température de transition vitreuse.

Les résultats précédents concernent des expériences où la quantité de polymère mise en oeuvre est relativement importante (900 mg) et le débit est fixé à 30 ml/min. La Figure 4 montre les résultats obtenus avec la même quantité de produit et un débit variable. Les différences observées ne sont pas très importantes. Toutefois, conformément aux données de Braun et Thallmaier,<sup>10</sup> on note que la vitesse de déhydrochloruration est d'autant plus petite que le débit est plus faible. Les résultats sont différents si la quantité de produit utilisé est plus faible (90 mg). La Figure 5 montre que, dans les mêmes conditions de débit, la déhydrochloruration est plus rapide si le débit est plus grand; toutefois, pour un débit très faible, la déhydrochloruration prend une allure autocatalytique.

Lorsque la quantité de produit diminue encore, la vitesse de déhydrochloruration pour un même débit continue à augmenter tout d'abord modérément puis de manière considérable si le poids de l'échantillon est seulement de quelques milligrammes, comme le montre la Figure 6. Or, l'on con-

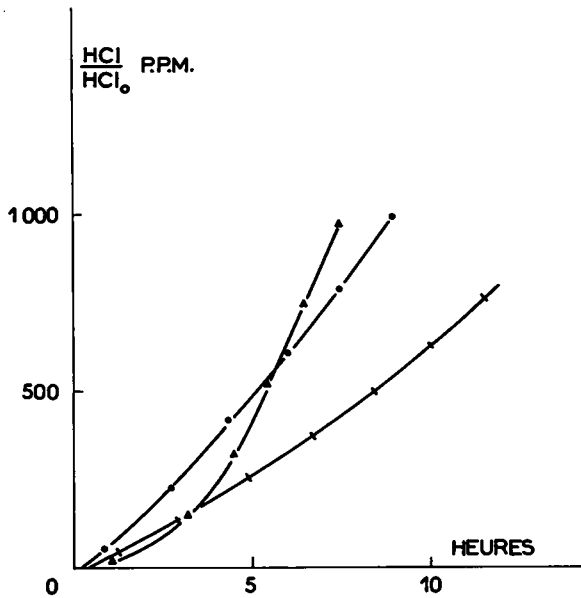


Fig. 5. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps pour différentes valeurs du débit:  $P = 90$  mg; ( $\blacktriangle$ ) 0,6 l./hr.; (+) 1,8 l./hr; ( $\bullet$ ) 9 l./hr.

state que c'est à partir de 10 mg de produit que le phénomène de frittage, observé dès que la température est supérieure à  $T_p$ , rassemble l'ensemble de l'échantillon en un seul agglomérat. Pour un poids plus faible, une partie de l'échantillon demeure dispersée sous forme de grains. On peut donc en conclure que la vitesse de déhydrochloruration est fonction de la surface externe de l'échantillon. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, divers échantillons ont été préparés dans des conditions telles

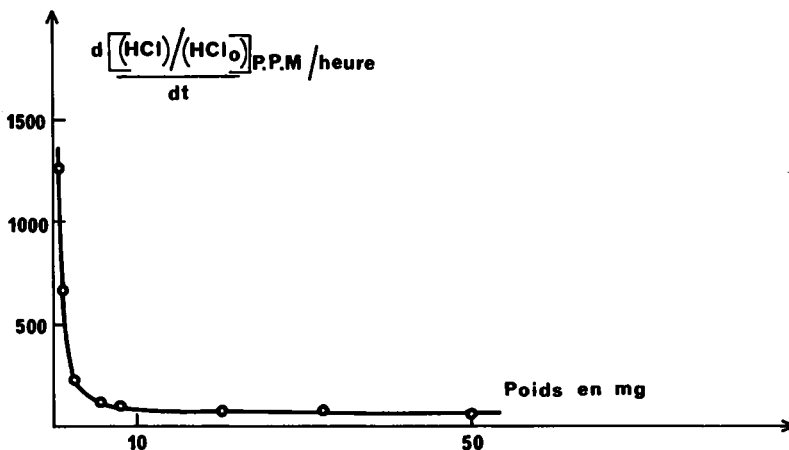


Fig. 6. Vitesse de deshydrochloruration en ppm/hr en fonction du poids d'échantillon (9 l./hr).

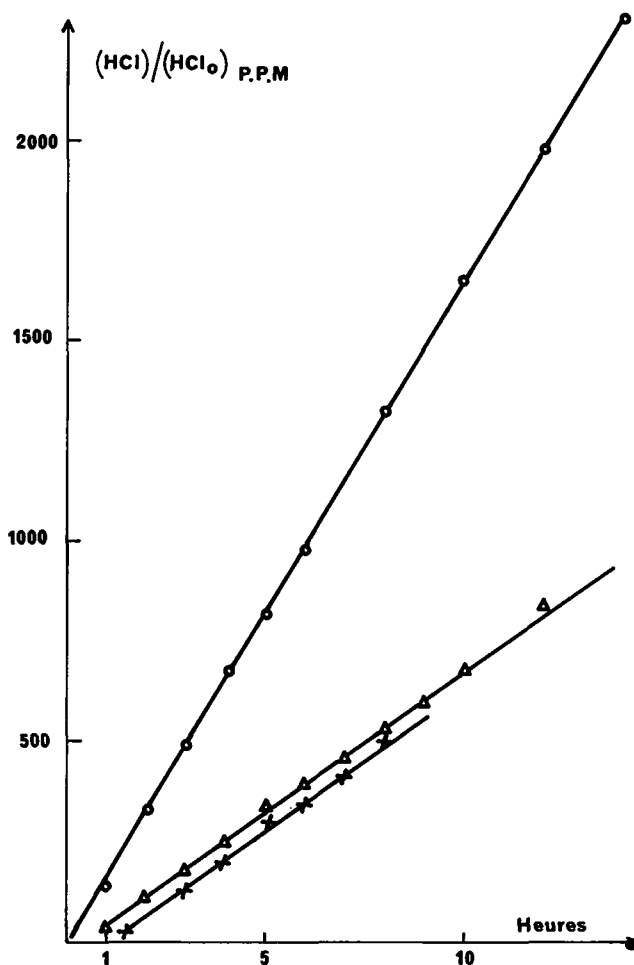


Fig. 7. Taux de deshydrochloration en fonction du temps. Influence de la surface spécifique de l'échantillon: (○) 136 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; (Δ) 29 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; (×) 14 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

que leur surface spécifique est élevée, soit par dissolution et reprecipitation à partir de solutions diluées, soit par lyophilisation d'une solution à 1,5% dans le dichloroéthane. Leurs surfaces spécifiques sont respectivement de 14 et 29 m<sup>2</sup>/g pour le premier procédé et 136 m<sup>2</sup>/g pour le second. La Figure 7 montre que l'échantillon qui possède la plus grande surface spécifique présente également la vitesse de deshydrochloration la plus importante. Il faut noter cependant que dans les trois cas, la surface s'effondre à des valeurs non mesurables (<0,4 m<sup>2</sup>/g) dès que le phénomène de frittage est observé. Il est probable cependant que la surface spécifique résiduelle reste fonction de la surface initiale. Il apparaît également sur la Figure 7 qu'avec ces échantillons à grande surface initiale, la période d'accélération initiale disparaît.



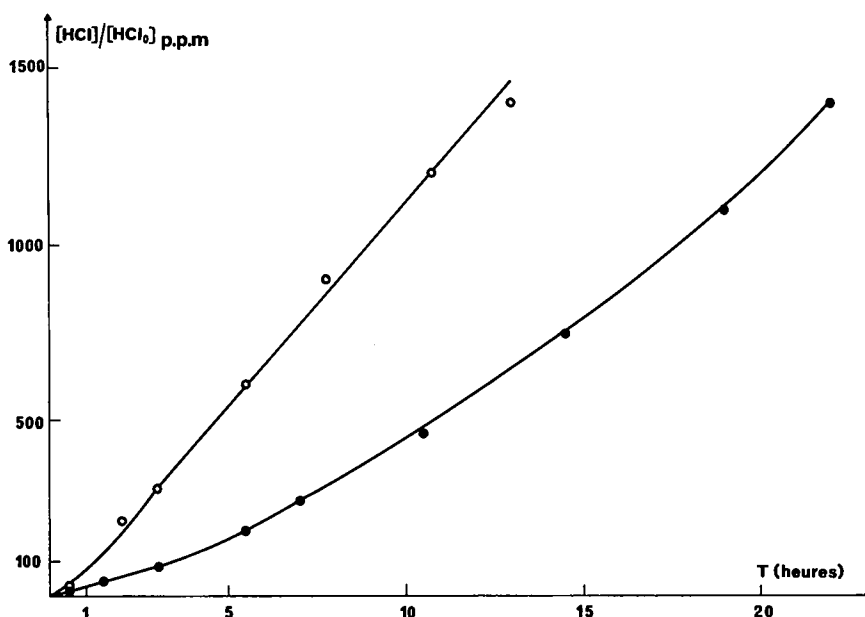


Fig. 8. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps à 135°C (débit 1,8 l./hr): (●) en atmosphère d'argon; (O) en atmosphère d'air.

Sous atmosphère d'air, la vitesse de dégradation est plus rapide que sous atmosphère inerte. La Figure 8 montre par exemple les résultats obtenus à 135°C. Les modifications de la forme de la courbe isotherme sont analogues, mais le régime stationnaire est établi plus tôt, à un taux de déhydrochloruration de 50 ppm au lieu de 200.

Less spectres UV visibles obtenus par reflexion diffuse à différents moments de la dégradation sont illustrés sur la Figure 9. Ils ont été pris sur

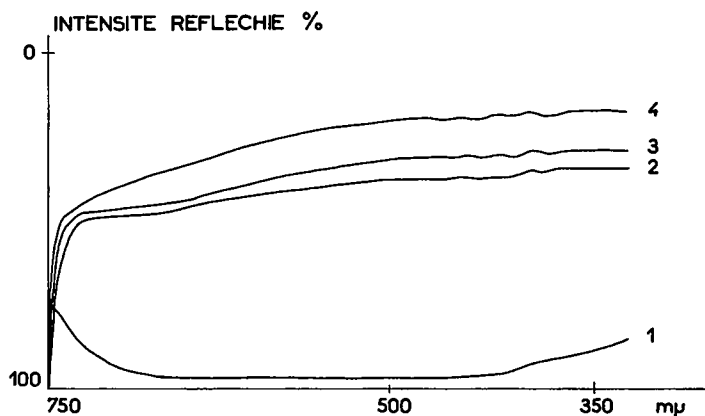


Fig. 9. Spectres de reflexion diffuse du PVC dégradé à 135°C sous argon: (1) PVC non dégradé; (2) légèrement dégradé (13 ppm); (3) dégradé (85 ppm); (4) dégradé (190 ppm).

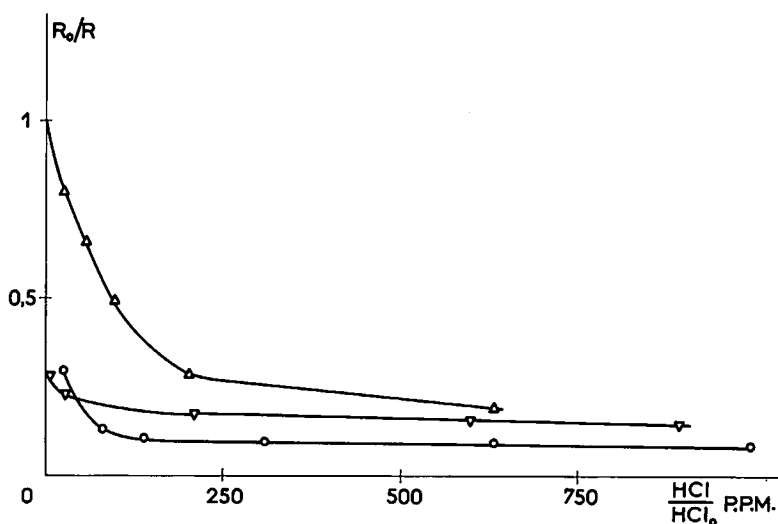


Fig. 10. Spectroscopie par réflexion diffuse. Rapport des densités optiques en fonction du taux de dégradation  $\lambda = 410 \text{ m}\mu$ , à  $135^\circ\text{C}$  (débit 1,8 l./hr): (○) sous atmosphère d'air; (∇) sous atmosphère d'argon; (Δ) spectres par transmission après dégradation sous atmosphère d'argon.

le même échantillon sans perturber le processus de la dégradation. Les caractéristiques essentielles du spectre sont déjà présentes pour un taux de dégradation très faible; on peut en conclure que la distribution des séquences des diènes conjugués ne se modifie pas au cours de la dégradation. Elle est établie dès les premiers instants de la dégradation. Celle-ci est donc bien une réaction en chaîne comportant un amorçage lent et une propagation rapide de même que la terminaison ou éventuellement le transfert. On observe par ailleurs que la forme du spectre ne dépend pratiquement pas de la température de dégradation mais seulement du taux de dégradation. Cela pourrait indiquer que la distribution des séquences de doubles liaisons conjuguées est déterminée non par des facteurs cinétiques, mais plutôt par des facteurs structuraux (configuration ou même conformation). Un tel résultat serait conforme aux résultats récemment publiés par une équipe espagnole<sup>11</sup> relatifs à l'influence de la température de polymérisation sur la vitesse de dehydrochloruration moyenne entre 0 et 0,3% de dégradation. Cette vitesse passe par un minimum pour une température de polymérisation de  $0^\circ\text{C}$ . Il a été noté également que le spectre n'est pas modifié si l'échantillon dégradé est mis en contact avec l'air à température ordinaire ou même s'il est soumis à un courant d'air ou à un courant d'ammoniac.

La Figure 10 montre la relation entre le taux de réflectance et le taux de dehydrochloruration (pour 900 mg de produit et un débit de 1,8 l./hr). Il est évident que le phénomène de coloration ne suit apparemment pas la loi de Beer-Lambert. Cette anomalie ne dépend pas de l'état physique du polymère puisque on l'observe également pour un spectre obtenu par

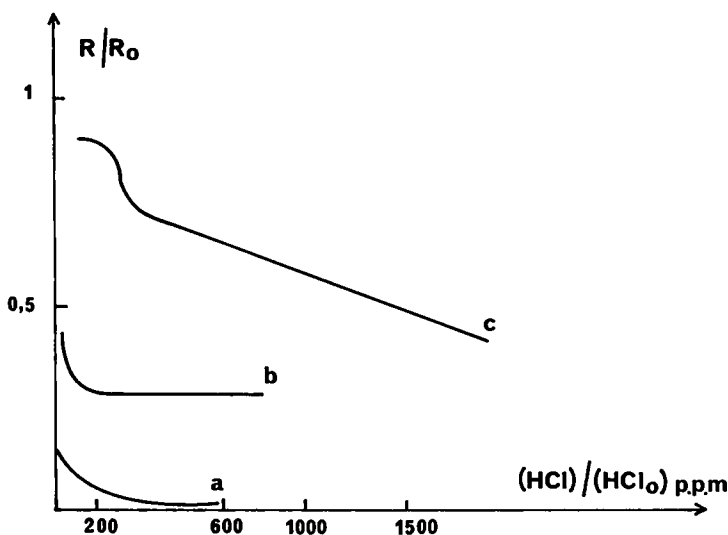


Fig. 11. Rapport des densités optiques en fonction du taux de deshydrochloruration: (a) et (b) spectroscopie par reflexion diffuse: (a)  $P = 700$  mg, débit = 0,6 l./hr; (b)  $P = 700$  mg, débit = 9 l./hr. (c) spectroscopie par transmission:  $P = 90$  mg, débit = 9 l./hr.

transmission à partir d'une solution. Elle ne dépend pas non plus de la nature de l'atmosphère puisqu'elle est observée également pour une dégradation effectuée sous air. Ces deux observations sont illustrées par la Figure 10. Toutefois, comme le montre la Figure 11, l'anomalie dépend fortement des conditions expérimentales: quantité de produit mise en oeuvre et débit du gaz de balayage. Dans les conditions qui favorisent le plus l'élimination d'acide chlorhydrique: faible masse de produit, débit de gaz élevé, l'anomalie disparaît presque complètement. Cette observation incline à penser qu'une partie de l'acide chlorhydrique formé par la dehydrochloruration pourrait rester retenue dans le polymère.

Pour mettre en évidence la rétention de l'acide chlorhydrique par le polymère, une série d'expériences décrites dans le Tableau I a été effectuée, où le polymère est traité soit normalement sous courant d'argon (expérience a) soit en cellule fermée (expérience b) après quoi le balayage est rétabli à température ordinaire ( $b_1$ ) puis à  $100^\circ\text{C}$  ( $b_2$ ). Enfin on a étudié le comportement d'un échantillon frais à  $100^\circ\text{C}$  (d) comparativement à celui d'un échantillon traité préalablement normalement à  $100^\circ\text{C}$  (e). Il convient de noter que dans l'expérience  $b_1$  la faible quantité d'acide chlorhydrique est recueillie dès l'ouverture de la cellule et correspond probablement à l'acide qui était dans la phase gazeuse de la cellule. Lors du traitement  $b_2$  la vitesse de dégagement d'acide est tout d'abord continuellement décroissante jusqu'à une valeur stationnaire plus élevée que celle correspondant aux traitements c et d. Cela montre bien qu'une quantité assez importante d'acide pouvait rester retenue dans le polymère. Notons

TABLEAU I  
Dehydrochloruration pour des Traitements Particuliers<sup>a</sup>

Nature du traitement effectué	Taux de dehydrochloruration observés
a) Dehydrochloruration normale en atmosphère d'argon à 135°C pendant 3 hr 45 min	130 ppm = (HCl)/(HCl <sub>0</sub> )
b) Dehydrochloruration sans argon, cellule fermée 3 hr 45 min à 135°C puis sur le produit traité en b: b <sub>1</sub> = circulation d'argon à temp. ambiante pendant 12 hr enfin, sur le produit dégradé en b <sub>1</sub> : b <sub>2</sub> = à 100°C circulation d'argon pendant 12 hr	X <sup>a</sup>  26 ppm = (HCl)/(HCl <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>  186 ppm = (HCl)/(HCl <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>
c) Sur échantillon prétraité 3 hr 45 min en atmosphère d'argon, dehydrochloruration à 100°C pendant 12 hr	37 ppm = (HCl) <sub>1</sub> /(HCl <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>
d) En atmosphère d'argon, dehydrochloruration directe à 100°C pendant 12 hr	14 ppm = (HCl)/(HCl <sub>0</sub> ) <sub>4</sub>

<sup>a</sup> X denotes unknown.

enfin que la quantité totale d'acide recueillie lors des expériences b(b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub>) est supérieure à la somme (a + c), ce qui pourrait être dû à la manifestation d'un phénomène d'autocatalyse.

Une autre série d'expériences, effectuée à 150°C avec 900 mg et un courant d'argon de 1,8 l./hr, est illustrée par la Figure 12 qui montre l'évolution de l'acide chlorhydrique en fonction du temps pour une expérience normale (courbe a) et pour une expérience où le courant d'argon a été alternativement interrompu et rétabli. On remarque la concavité tournée vers le bas des différentes parties de la courbe b, qui indique la volatilisation de l'acide dissous. On voit également que la quantité d'acide qui se dégage à chaque étape augmente progressivement et devient très grande lorsque le taux de dehydrochloruration atteint une valeur de l'ordre de 1000 ppm. Alors la vitesse de la réaction est nettement plus forte que dans les conditions normales où le courant d'argon est continu. Ceci reflète le phénomène d'autocatalyse souvent mentionné dans la littérature.<sup>1</sup>

Une preuve plus directe de la rétention d'acide chlorhydrique a été obtenue plus récemment. Après dégradation modérée, le polymère est dissous dans le tétrahydrofurane contenant 10% d'eau et la conductivité électrique de la solution obtenue est comparée à celle d'une solution analogue de polymère non dégradé. A partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en introduisant des quantités connues d'acide chlorhydrique dans une solution analogue de polymère non dégradé, il est possible d'estimer la quantité d'acide qui reste dissoute dans le polymère. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II qui se réfère à deux séries d'expériences de dégradation effectuées avec 700 mg en présence (cellule ouverte) ou en l'absence (cellule fermée) d'un courant d'argon de 0,9 l./hr. La reproduc-

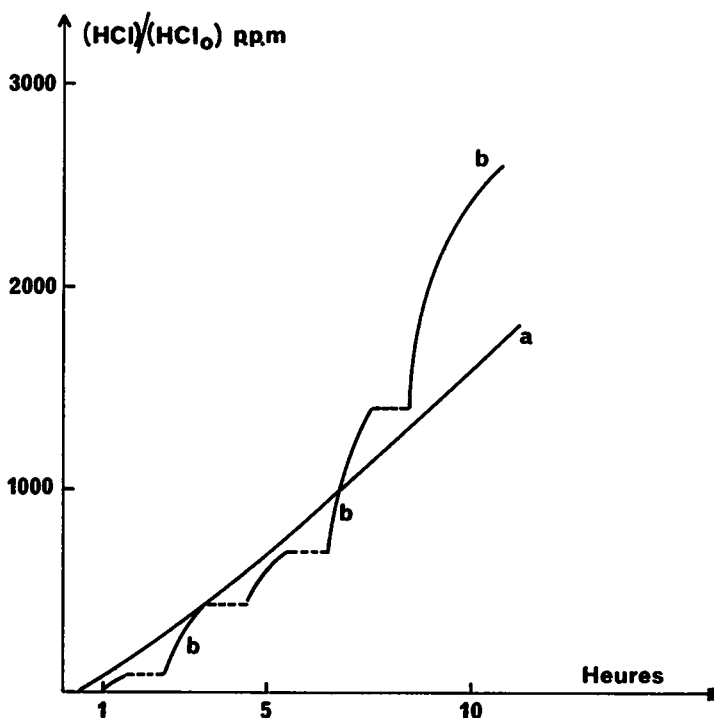


Fig. 12. Taux de deshydrochloruration en fonction du temps;  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 900$  mg: (a) dégradation réalisée sous courant d'argon (débit = 1,8 l./hr); (b) dégradation réalisée alternativement en l'absence et en présence du courant d'argon.

tibilité des expériences n'est pas très satisfaisante de sorte que les chiffres indiqués n'ont qu'une valeur indicative. Ils montrent cependant que dans les conditions normales (cellule ouverte), l'acide chlorhydrique dissous représente au départ une proportion importante de l'acide formé puis atteint une valeur approximativement stationnaire lorsque l'état de référence (vitesse de dégagement d'HCl constante) est établi. En revanche, en l'absence de balayage de l'atmosphère qui surmonte l'échantillon, l'acide dissous représente la partie essentielle de l'HCl formé, tandis que la quantité d'acide présente dans la phase gazeuse est grossièrement proportionnelle à la quantité d'acide dissoute.

TABLEAU II  
Rétention d'HCl dans le Polychlorure de Vinyle Degradé

		2,5 hr	6 hr	8 hr	20 hr
Cellule ouverte, 0,9 l./hr	HCl éliminé, ppm	89	267	507	1540
	HCl dissous, ppm	31	150	225	193
Cellule fermée		3 hr	5 hr	10 hr	18 hr
	HCl éliminé, ppm	5,6	17	33	47,5
	HCl dissous, ppm	174	215	231	514

## DISCUSSION

Les résultats décrits dans cet article montrent tout d'abord que la dehydrochloruration du PCV n'est pas déterminée uniquement par les processus chimiques, mais que des facteurs physiques jouent un très grand rôle. Le fait que la dégradation commence très exactement à la température de transition vitreuse montre qu'elle n'est possible que dans la mesure où la mobilité des segments macromoléculaires est suffisante. Ce résultat va dans le même sens que ceux que nous avons mentionné dans un article précédent<sup>12</sup> et qui montraient que les fractions cristallines du PCV restaient stables jusqu'à leur fusion. Il est probable que cette mobilité est nécessaire pour que l'acide chlorhydrique formé puisse diffuser jusqu'à la surface de l'échantillon. Il est même plausible de penser que, au moins lorsque le taux de dehydrochloruration reste très faible, la vitesse d'élimination d'acide chlorhydrique est contrôlée par le processus de diffusion. L'énergie d'activation observée ici, soit 22 kcal, est en effet nettement inférieure à la valeur la plus généralement admise<sup>1</sup> de l'ordre de 33 kcal/mole. Il n'existe pas de données sur la vitesse de diffusion de l'acide chlorhydrique à travers le PCV. Cependant, pour un copolymère d'acétate de vinyle contenant 87% d'unité chlorure de vinyle, Kumins et Roteman<sup>13</sup> ont montré que l'énergie d'activation de la diffusion est fonction du diamètre de la molécule diffusante. Pour CO<sub>2</sub>, dont le diamètre, égal à 3,2 Å est probablement voisin de celui de HCl, l'énergie d'activation est de 20,6 kcal/mole. Nous avons précédemment observé<sup>14</sup> deux valeurs de l'énergie d'activation pour la vitesse initiale de la dehydrochloruration: 33 kcal/mole au-dessus de 200°C et 19 kcal/mole en-dessous. Le contrôle de la vitesse par la diffusion n'est donc peut-être réel que si la température est modérée. Par ailleurs, Palma et Carrenza<sup>6</sup> ont observé une seule énergie d'activation de 28 kcal/mole dans l'intervalle 80–250°C. Cependant leurs expériences étaient effectuées sous vide avec piégeage continu de l'acide formé. Ces conditions devaient très fortement accélérer la diffusion dont l'influence devait alors disparaître. Une valeur de 30 kcal/mole environ représenterait alors l'énergie d'activation globale du processus chimique.

La vitesse de dégagement d'HCl, contrôlée par la diffusion, est probablement proportionnelle à la pression partielle d'HCl dans l'atmosphère qui surmonte l'échantillon, pression qui est contrôlée par le débit d'argon. Cette pression est également proportionnelle à la quantité d'acide dissoute, de sorte que l'on peut envisager qu'il y a un équilibre entre l'HCl gazeux et l'HCl dissous. Dans des conditions normales de balayage, l'HCl dissous s'accumule tout d'abord dans le polymère jusqu'à ce que cet équilibre soit atteint et l'on arrive à un état de régime. Il est intéressant de remarquer que la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend essentiellement de la quantité de produit et de sa morphologie initiale; ces deux facteurs contrôlent probablement la surface de l'échantillon fritté par le chauffage. Plus cette surface est grande, plus vite l'état de régime est atteint. Mais, si la surface est très grande (très faible quantité de produit mis en oeuvre), le



Les auteurs tiennent à remercier le Dr. J. C. Bernengo pour ses conseils lors de la réalisation de l'appareillage et le Dr. A. Michel pour de nombreuses et utiles discussions.

### References

1. W. C. Geddes, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 177 (1967).
2. D. Braun, in *IUPAC Macromolecular Chemistry*, Vol. 6, Butterworth, London, 1971, p. 173.
3. D. Braun et M. Thalmaier, *Makromol. Chem.*, **99**, 59 (1966).
4. T. Kelen, G. Balint, G. Galambos, et F. Tüdös, *Eur. Polym. J.*, **5**, 597, 617 (1969).
5. W. C. Geddes, *Eur. Polym. J.*, **3**, 747 (1967).
6. G. Palma et M. Carezza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1737 (1970).
7. R. Salovey et H. E. Bair, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 713 (1970).
8. E. F. Rickard et B. H. Conen, *Brit. Polym. J.*, **3**, 256 (1971).
9. T. Matsumoto, I. Mune, et S. Watatani, *J. Polym. Sci. A1*, **7**, 1609 (1969).
10. D. Braun et M. Thalmaier, *Kunststoffe*, **80**, 83 (1966).
11. J. Millan, M. Caranza, et J. Guzman, IUPAC, Symposium on Macromolecules, Helsinki, July 1972, Preprint Vol. 5, p. 115.
12. A. Guyot, M. Bert, et Phan, Q. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 639 (1968).
13. C. A. Kumins et J. Roteman, *J. Polym. Sci.*, **55**, 683 (1961).
14. A. Guyot, J. P. Benevisse, et Y. Trambouze, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 103 (1962).
15. E. P. Oleinik, N. S. Vasile, G. A. Razuvaev, *Izvest. A.N. SSSR Sci. Khim.*, 482 (1968).
16. B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, et G. A. Razuvaev, *Vysokomol. Soedin.*, **A13**, 1183 (1971).

Received August 23, 1972