

Déhydrochloruration du PCV en Utilisant une Correction pour des Conditions Isothermes

Au cours de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle, ce n'est pratiquement que l'HCl qui se dégage dès températures du voisinage de T_r , jusqu'à la température de 200°C.¹ La quantité d'HCl dégagé présente une donnée importante pour évaluation de la stabilité thermique du PCV. Malgré qu'on prête beaucoup d'attention au ce problème, il est très difficile de comparer des résultats obtenus par divers auteurs. Ceci est causé par divers arrangement d'essai, diverses méthodes de détermination de la quantité d'HCl dégagé, polymères utilisés, etc. Déjà antérieurement nous avons décrit² la méthode potentiométrique continue pour la détermination de la quantité d'HCl dégagé pendant la dégradation thermique. Dans ce travail nous avons essayé convertir les résultats expérimentaux obtenus en des valeurs définies d'une manière univoque.

Si la déhydrochloruration thermique est effectuée en fonction du temps, la quantité d'HCl dégagé augmente, après une période d'induction initiale, pratiquement d'une façon linéaire et avec cela, le poids de l'échantillon a son influence dans des premiers stades de déhydrochloruration. Une question se pose jusqu'à quel point on peut considérer des périodes d'induction trouvées comme réelles et jusqu'à quel point c'est une allure non-isotherme du commencement d'essai qui est à l'origine de ces différences.

Les mesures de l'allure de la température en fonction de temps montrent, que les premiers stades de déhydrochlorurations se déroulent sous des conditions non-isothermes expressives (Tableau I). Nous avons essayé convertir nos relations cinétiques obtenues sous des conditions non-isothermes en celles d'isothermes. Pour cela le procédé suivant a été utilisé.

Des Prémisses

a. Taux de conversion X pour une réaction faite sous des conditions isothermes strictes est une fonction univoque du produit de la constante de vitesse $k(T)$ et la durée de la réaction isotherme t' :

$$X = f[t' \cdot k(T)].$$

b. La constante de vitesse $k(T)$ dépend de la température d'après l'équation d'Arrhenius.

c. Pendant la réaction sous des conditions non-isothermes, la température $T(t)$ monte d'une valeur initiale basse T_0 à la température de la réaction T_r , d'après l'équation

$$T(t) = T_r - (T_r - T_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (1)$$

La constante τ , soi-disant durée de retardation, détermine la vitesse concernant l'augmentation de la température d'une valeur initiale T_0 à une valeur finale T_r . Les valeurs du Tableau I sont notées dans la Figure 1 sous une forme linéaire conformément à l'équation (1). La relation expérimentale est linéaire de façon satisfaisante et à l'aide du coefficient angulaire de cette droite on obtient la durée de retardation $\tau = 1,46$ minutes.

TABLEAU I
Allure de la Température dans la Cuve de Dégradation dès Commencement de Mesure
(0,200 g du Polymère en Poudre, Débit d'Azote de 330 ml/min)

t , min	T , °C	t , min	T , °C	t , min	T , °C
0	20	5	175	10	180
1	100	6	177,4	12	180,1
2	132	7	178,5	14	180
3	155	8	179,4		
4	170,6	9	179,6		

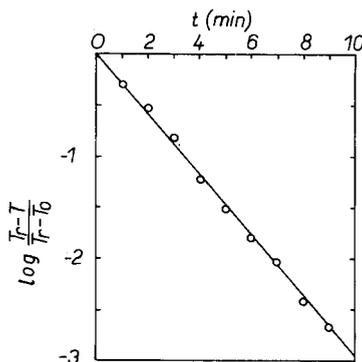


Fig. 1. Détermination de la valeur τ pour le poids du polymère de 0,200 g.

Comme la température pour la réaction sous des conditions non-isothermes est une fonction du temps $T(t)$, il est possible d'exprimer la constante de vitesse aussi comme une fonction du temps $k[T(t)]$. Il y a une liaison entre la durée t de la réaction non-isotherme, nécessaire pour atteindre le taux de conversion donné et la durée t' de la réaction isotherme venant au même taux de conversion, comme suit:

$$t'k(T) = \int_0^t k[T(t)]dt. \quad (2)$$

Après la substitution l'équation d'Arrhenius à $k(T)$ et l'équation (1) à $T(t)$, nous obtenons la relation entre la durée t de la réaction non-isotherme et la durée équivalente t' de la réaction faite sous des conditions imaginaires isothermes strictes à la température T_r :

$$t' \exp \left[-\frac{E}{RT_r} \right] = \int_0^t \exp \left[\frac{-E/R}{T_r - (T_r - T_0) \exp(-t/\tau)} \right] dt \quad (3)$$

où E = énergie d'activation de la réaction donnée, R = constante de gaz, et T_0 , T_r = températures en °K.

En utilisant des variables sans dimensions t'/τ et t/τ , l'équation (3) devient plus simple. La relation entre t'/τ et t/τ dépend des valeurs des paramètres E , T_0 , et T_r .

Nous avons calculé l'équation (3) pour les valeurs suivantes: $E = 34,4$ kcal/mole,³ $T_0 = 293^\circ\text{K}$, $T_r = 453^\circ\text{K}$ (180°C). Les valeurs calculées des durées équivalentes pour le poids du polymère de 0,2 g sont consignées dans le Tableau II.

La valeur $(t - t')/\tau$ présente soi-disant correction à la mise en température (une forme réduite). En utilisant la valeur de la durée de retardation τ trouvée d'une façon expérimentale, on peut calculer des données du Tableau II la relation entre t , t' et la correction à la mise en température ($t - t'$). Par exemple, pour $\tau = 1,46$ minutes, après 5 minutes de déroulement non-isotherme de la réaction on détermine la même quantité d'HCl dégagé qu'après la durée équivalente $t' = 0,8$ minute d'une réaction isotherme stricte imaginaire. Dans ce cas, la correction à la mise en température ($t - t'$) atteint une valeur constante limite (4,75 minutes) après une durée $t = 10$ minutes. Puis, pour les durées de réaction plus longues que 10 minutes, la durée équivalente t' est toujours plus courte de 4,75 minutes que la durée expérimentale t de la réaction non-isotherme.

Les valeurs calculées des valeurs finales limites ($t - t'$) pour les constantes τ trouvées sont rassemblées (pour tous les poids du polymère) dans le Tableau III. Il est évident que la durée de retardation (correction limite) monte avec le poids de l'échantillon croissant.

TABLEAU II
Valeurs des Durées Equivalentes Calculées d'Après Equation (3)
pour le Poids du Polymère 0,200 g

t/τ	t'/τ	$\frac{(t - t')}{\tau}$	t/τ	t'/τ	$\frac{(t - t')}{\tau}$
1	0,001	0,999	4	1,004	2,996
1,5	0,01	1,490	4,5	1,408	3,092
2	0,051	1,949	5	1,85	3,15
2,5	0,161	2,339	6	2,79	3,21
3	0,360	2,640	8	4,76	3,24
3,5	0,648	2,852	10	6,75	3,25

TABLEAU III
Valeurs de la Durée de Rétardation τ et des Valeurs Finales Limites de $(t - t')$ pour des
Poids de Echantillon Variables

$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	Echantillon poids, g	τ, min	$t - t', \text{min}$ (pour $t > 10 \text{ min}$)
20	180	0,2 poudre	1,46	4,75
20	180	0,2 feuille 0,65 mm	1,46	4,75
20	180	0,5 poudre	1,64	5,30
20	180	0,8 poudre	1,75	5,69

Le calcul de la quantité d'HCl dégagé sous des conditions d'essai isothermes imaginaires permet de trouver une période d'induction réelle de la déhydrochloruration par laquelle la stabilité du polymère se présente, en éliminant des fautes qui peuvent être faites pendant les mesures expérimentales avec l'allure du commencement d'essai non-isotherme.

Références

1. A. Guyot et M. Bert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 753 (1973).
2. Z. Vymazal et E. Czako, *Plastické hmoty a kaučuk*, en presse.
3. J. Štěpek, Z. Vymazal, et B. Doležel, *Mod. Plast.*, **40**, 146 (1963). B. Doležel, *Mat. Plast. Elast.* **35**, 1514 (1969).

Z. VYMAZAL
E. CZAKÓ
B. MEISSNER
J. ŠTĚPEK

Laboratoire des Polymères
Ecole Supérieure de Chimie Technologique
Prague, Tchécoslovaquie

Received January 21, 1974
Revised March 8, 1974