

ETUDE DE LA PYROLYSE DU POLYSTYRENE
PAR THERMOGRAVIMETRIE EN MONTEE LINEAIRE
DE TEMPERATURE

C. BOUSTER, C. COMEL, P. VERMANDE et J. VERON

*Laboratoire de Chimie Appliquée-404 Institut National des Sciences Appliquées 20, avenue
Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex*

(Reçu le 12 décembre 1979; sous forme révisée le 4 juillet 1980)

After corroboration of the kinetic law obtained isothermally for polystyrene pyrolysis, experiments were carried out at constant heating rates. It was found that one mechanism governs the overall reaction, and that utilization of the characteristic parameters of the system for the maximum rate (Kissinger's method) gives the best results in the determination of the apparent activation energy and the pre-exponential factor.

Dans une première publication [1] nous avons montré que la pyrolyse globale du polystyrène, effectuée en régime isotherme, obéit à la loi cinétique suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) [1 - (1 - \alpha)^{2b}]^{1/2},$$

soit, en posant

$$1 - \alpha = (ch \beta)^{-1/b}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \operatorname{th} \beta.$$

Dans cette expression, les paramètres k et b ne dépendent que de la température:

$$k_{\text{sec}^{-1}} = 7.60 \cdot 10^{12} \frac{1}{2.7 \cdot 10^{-3}T - 1.34} \exp \left(- \frac{24 \cdot 500}{T} \right)$$

$$b = 8.44 \cdot 10^{-7} (2.7 \cdot 10^{-3}T - 1.34) \exp \left(\frac{9750}{T} \right).$$

Le facteur $(2.7 \cdot 10^{-3}T - 1.34) = \rho(T)$ exprime la variation du rendement en styrène en fonction de la température de telle sorte que pour obtenir la loi cinétique de formation du styrène seul, il est nécessaire de multiplier $d\alpha/dt$ par $\rho(T)$.

Malgré la présence de ce facteur et du paramètre b , il est possible, dans le domaine de température où la pyrolyse a été étudiée (600–650 K), de déterminer une énergie d'activation apparente de la réaction de l'ordre de 180 kJ mol^{-1} , k se mettant alors sous la forme approximative suivante:

$$k_{\text{sec}-1} = 2 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{21\,500}{T} \right).$$

Pour établir cette loi cinétique, nous avons admis que le mécanisme de pyrolyse se décompose en trois étapes élémentaires:

1. Une réaction d'initiation au hasard.
2. Une réaction de dépolymérisation.
3. Une réaction de terminaison par dismutation ou recombinaison.

Nous avons pu alors montrer que la partie initiale de la pyrolyse (jusqu'à un degré d'avancement α de l'ordre de 0.25) pendant laquelle la vitesse croît, était due à l'établissement de l'état stationnaire pour la concentration en radicaux, proportionnelle à $\text{th } \beta$.

Le but de cette étude thermogravimétrique en montée linéaire de température est de confirmer les résultats obtenus en régime isotherme et en particulier de montrer que la pyrolyse est régie par un seul mécanisme et non par deux comme l'affirment de nombreux chercheurs.

Citons par exemple Anderson et Freeman [2], Kotka et al. [3], et Kuroki [4] qui trouvent chacun deux parties, l'une avant $\alpha = 0.4$ et l'autre après $\alpha = 0.5$ avec des énergies d'activation très différentes, 190 et 250 kJ mol^{-1} pour le premier, 140 et 210 kJ mol^{-1} pour le second et 230 et 310 kJ mol^{-1} pour le troisième.

De même Malhotra et al. [5] concluent à l'existence de deux mécanismes et notent l'importance du poids moléculaire initial, mais également de la vitesse de chauffe et du degré d'avancement de la réaction.

Techniques expérimentales et résultats

Pour réaliser nos expériences, nous avons utilisé une thermobalance SETARAM B 60 et avons opéré avec des vitesses de chauffe constantes à 5% près pour un même essai et variant entre 0.23 et 1.7 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Tous les essais ont été effectués avec une masse initiale de 120 mg d'un polystyrène commercial préalablement chauffé à 420 K pendant 30 minutes pour faire passer sa masse volumique de 10 kg/m^3 à 400 kg/m^3 .

Les produits de pyrolyse sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un "CHROMODAM" équipé d'une colonne Carbowax 20 M imprégnée à 10% sur Chromosorb 80-100 Mesh.

Les figures 1 et 2 donnent respectivement $\frac{d\alpha}{dT}$ et α en fonction de la température T pour quatre vitesses de chauffe différentes de valeurs moyennes égales à 0.23, 0.43, 0.83 et 1.7 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

La figure 1 montre que:

a) la vitesse maximale de décomposition V_m décroît lorsque la vitesse de chauffe augmente,

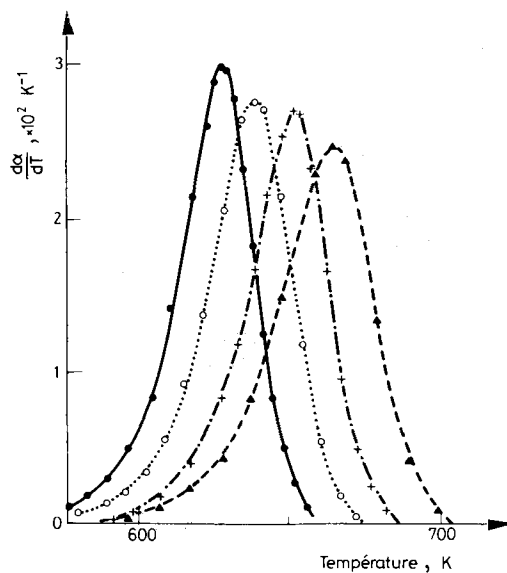


Fig. 1. Variation de la vitesse $\frac{d\alpha}{dT}$ en fonction de T à différentes vitesses de chauffe.

●: $0.23 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; ○: $0.43 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; +: $0.83 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ▲: $1.7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

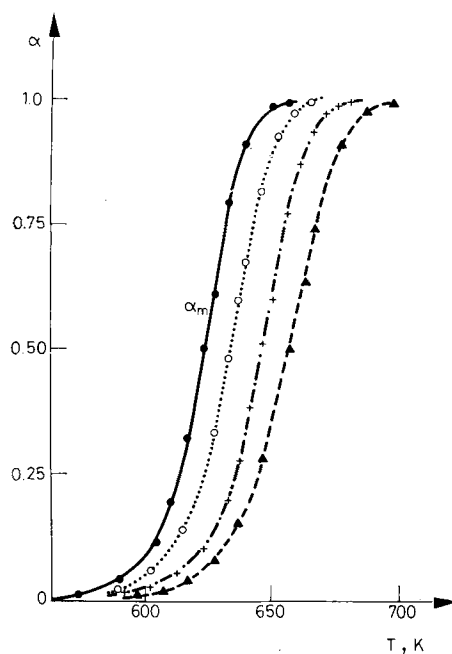


Fig. 2. Variation du degré d'avancement α en fonction de la température T à différentes vitesses de chauffe. ●: $0.23 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; ○: $0.43 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; +: $0.83 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; ▲: $1.7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

b) la température T_m du maximum de vitesse augmente lorsque la vitesse de chauffe augmente.

Sur la figure 2, on peut remarquer que le degré d'avancement correspondant au maximum de vitesse α_m (point d'inflexion) augmente également lorsque la vitesse de chauffe augmente.

En ce qui concerne le rendement en styrène, il est, comme en régime isotherme, de l'ordre de 30 à 40% mais dans ce cas il n'est pas possible techniquement de connaître sa variation avec la température, donc avec le degré d'avancement de la réaction.

Dans l'étude quantitative que nous allons présenter, nous supposons que ce rendement est donné par la même formule empirique $\rho(T) = 2.7 \cdot 10^{-3}T - 1.34$ que celle obtenue en régime isotherme, mais devons garder à l'esprit les légères erreurs que son utilisation pourrait engendrer.

Exploitation des résultats

Pour exploiter des résultats expérimentaux obtenus en régime dynamique on peut opérer de deux façons: soit tenir compte des résultats isothermes et vérifier la loi cinétique alors obtenue, soit ne pas tenir compte de ces premiers résultats et essayer de trouver une loi qui ne pourra alors être qu'incomplète.

Dans ce qui suit, nous utiliserons ces deux méthodes.

1. Utilisation de la loi isotherme

En régime dynamique avec une vitesse de chauffe Φ déterminée, la loi cinétique donnant $d\alpha/dt$ se transforme en

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(1 - \alpha) \operatorname{th} \beta}{\Phi}.$$

Comme le mentionnent Sharp et Wentworth [6], il est possible d'atteindre E puisque

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dT} \frac{\Phi}{(1 - \alpha) \operatorname{th} \beta} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT}.$$

Connaissant les couples (α, T) (figure 2) on peut calculer b puis $\operatorname{th} \beta$ et tracer $\ln \left[\frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{\Phi}{(1 - \alpha) \operatorname{th} \beta} \right]$ en fonction de $1/T$.

Les résultats que l'on obtient sont rassemblés sur la figure 3. Ils correspondent à des valeurs du degré d'avancement comprises entre 0.10 et 0.85 environ, c'est-à-dire qu'ils montrent clairement que la pyrolyse est régie par un seul mécanisme.

L'énergie d'activation apparente que l'on déduit est voisine de 205 kJ mol⁻¹, alors que d'après les résultats obtenus en régime isotherme, nous devrions trouver environ 180 kJ mol⁻¹. Mais comme nous l'avons signalé précédemment, nous connaissons mal l'influence du rendement en styrène, d'où cette légère différence.

2. Non-utilisation de la loi isotherme

Pour exploiter des résultats obtenus en montée linéaire de température sans tenir compte de ceux obtenus en régime isotherme, il faut se donner une loi cinétique approximative et essayer de la justifier.

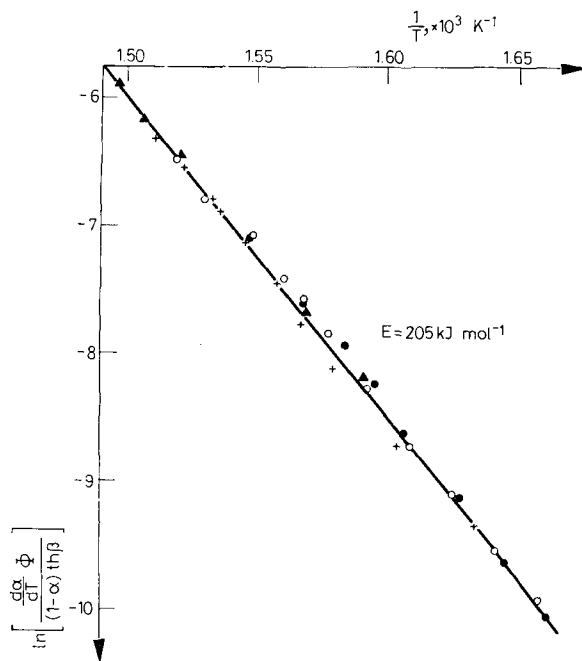


Fig. 3. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction en utilisant la loi isotherme. ●: 0.23 K · min⁻¹; ○: 0.43 K · min⁻¹; +: 0.83 K · min⁻¹; ▲: 1.7 K · min⁻¹

Dans le cas des décompositions, cette loi approximative peut être

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\Phi} (1 - \alpha)^n$$

où n est assimilé à un ordre de réaction.

A partir d'une telle loi, Reich [7], moyennant certaines hypothèses (n constant par exemple), déduit l'énergie d'activation de l'expression suivante:

$$E = \frac{R \ln \frac{\Phi_2 T_1^2}{\Phi_1 T_2^2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

dans laquelle T_1 et T_2 sont pour deux expériences effectuées à des vitesses de chauffe Φ_1 et Φ_2 différentes, les températures pour lesquelles le degré d'avancement α est le même. Ozawa [8] aboutit également à une expression presque identique:

$$E = \frac{R}{1.05} \frac{\ln \frac{\Phi_2}{\Phi_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Le tableau 1 donne les valeurs de E que nous avons obtenues pour différentes valeurs de α en utilisant les vitesses de chauffe extrêmes (0.23 et $1.7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) afin de diminuer les incertitudes dues à la différence $T_2 - T_1$ (environ 6 kJ mol^{-1} par degré).

Tableau 1

Détermination de l'énergie d'activation
de la réaction par les méthodes de Reich et d'Ozawa

α	$\Phi_1 = 0.23$ $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Phi_2 = 1.7$ $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$E, \text{ kJ mol}^{-1}$	
	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	Méthode de Reich	Méthode de Ozawa
0.05	592	619.5	214	214
0.15	607.5	636	218	217
0.30	616.5	647.5	206	206
0.45	623	655	204	205
0.60	627.5	662.5	189	191
0.75	632	668.5	184	186
0.90	640.5	677.5	187	188

Il est remarquable de noter que les valeurs de E varient régulièrement de 220 à 180 kJ mol^{-1} , ce qui traduit non pas un changement de mécanisme qui conduirait à une brusque variation de E , mais plutôt une certaine imprécision de la loi choisie en ce qui concerne la constance de n avec la température et/ou le degré d'avancement de la réaction.

Notons en outre que l'utilisation de la méthode de Piloyan [9] (tracé de $\ln \left[\frac{\alpha}{T^2} \right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour des valeurs de α inférieures à 0.4) conduit à une énergie d'activation de l'ordre de $205 (\pm 15) \text{ kJ mol}^{-1}$, c'est-à-dire à une valeur tout à fait compatible avec celles mentionnées précédemment. Par contre, en ce qui concerne le facteur préexponentiel, on obtient environ 10^{13} sec^{-1} , soit une valeur quelque peu différente de celle obtenue en régime isotherme ($2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$).

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction, on peut également utiliser la méthode de Kissinger [10] qui exploite uniquement les points expérimentaux correspondant aux maximums de vitesse $\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_m = V_m$.

A partir de la loi précédente, on peut écrire en ces points de coordonnées α_m, T_m :

$$\ln \frac{\Phi}{T_m^2} \cdot \frac{1}{n(1 - \alpha_m)^{n-1}} = \ln \frac{k_0 R}{E} - \frac{E}{RT_m}.$$

En faisant $n = 1$ dans cette expression, ce qui ne conduit pas à une erreur très importante, et en traçant $\ln \frac{\Phi}{T_m^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$, on peut déduire E .

Le tableau 2 et la figure 4 rassemblent les résultats obtenus en appliquant la méthode de Kissinger.

Tableau 2

Détermination de l'énergie d'activation
de la réaction par la méthode de Kissinger

$60 \times \phi,$ K s ⁻¹	T_m, K	α_m	$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m = V_m, K^{-1}$	$\ln \frac{\Phi}{T_m^2}$	$\ln \frac{V_m \Phi}{1 - \alpha_m}$	$\frac{1}{T_m} 10^3$
0.23	626	0.563	0.0300	-18.46	-8.26	1.597
0.43	637,5	0.597	0.0277	-17.86	-7.62	1.569
0.83	651	0.601	0.0272	-17.23	-6.96	1.536
1.7	664	0.633	0.0249	-16.56	-6.25	1.506

De la même façon, puisqu'au maximum

$$V_m = \frac{k}{\Phi} (1 - \alpha_m)^n$$

on peut, en faisant la même approximation sur n , tracer $\ln \frac{V_m \Phi}{1 - \alpha_m} = \ln k_0 - \frac{E}{RT_m}$ en fonction de $1/T_m$ (tableau 2 et figure 4).

Ces deux représentations conduisent à des valeurs très satisfaisantes pour E (respectivement 171 et 180 kJ mol⁻¹) et permettent de calculer les valeurs correspondantes de k_0 que l'on trouve égales à $3.3 \cdot 10^{10}$ sec⁻¹ dans le premier cas et $2.5 \cdot 10^{11}$ sec⁻¹ dans le second cas, alors que la valeur trouvée en régime isotherme est égale à $2 \cdot 10^{11}$ sec⁻¹.

Conclusion

Cette étude sur la détermination de l'énergie d'activation permet de tirer trois conclusions:

a) — Compte tenu qu'à une température donnée, le rendement instantané en styrène peut être différent de celui obtenu globalement à la même température en régime isotherme, il est normal que la valeur de E que l'on obtient à partir de la loi cinétique alors établie soit entachée d'une légère erreur (205 kJ mol⁻¹ au lieu de 180).

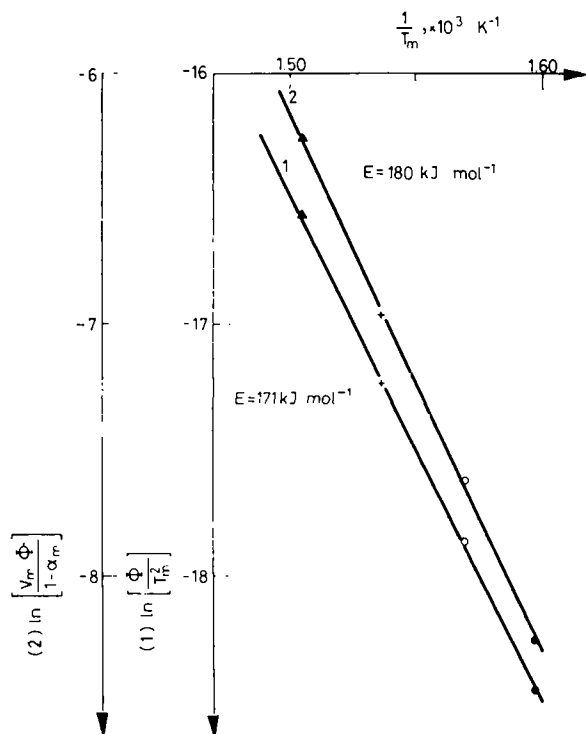


Fig. 4. Détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction en utilisant les maximums de vitesse. ●: $0.23 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; ○: $0.43 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; +: $0.83 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; ▲: $1.7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Cependant l'exploitation de cette loi cinétique selon la méthode de Sharp et Wentworth montre clairement que la pyrolyse du polystyrène est régie par un seul mécanisme.

b) – Une loi cinétique du type $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k(1-\alpha)^n}{\Phi}$ représente assez bien le phénomène global, mais dans cette expression l'exposant n doit être variable avec T et/ou α . Malheureusement les seuls résultats obtenus en régime dynamique ne permettent pas d'obtenir sa loi de variation.

c) – Dans le cas présent et peut-être est-il possible de l'extrapoler à tous les cas de décomposition de polymères, l'exploitation des résultats par la méthode de Kissinger ou tout simplement à partir de la formule

$$\ln \frac{\Phi V_m}{1 - \alpha_m} = \ln k_0 - \frac{E}{RT_m}$$

nous semble être la plus appropriée pour la détermination de k_0 et E .

Ces deux dernières constatations sont d'ailleurs tout à fait compatibles avec la loi cinétique isotherme: d'une part la variation de n en cours de réaction est

traduite par la présence de β , d'autre part, au maximum de vitesse, ce terme correctif est très proche de l'unité (il varie de 0.970 pour $\Phi = 0.23 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ à 0.916 pour $\Phi = 1.7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) d'où alors une moindre cause d'erreur sur la valeur obtenue pour E à partir des seuls points (α_m, T_m, V_m) .

En définitive, nous pouvons affirmer que la loi cinétique obtenue en isotherme est vérifiée de manière très satisfaisante, ce qui confirme que la réaction de pyrolyse du polystyrène a lieu selon un seul mécanisme et non deux comme l'affirment de nombreux auteurs.

De plus, dans le cas de telles réactions, il nous semble que l'utilisation de la méthode de Kissinger ou, plus simplement, de la formule non dérivée $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m = \frac{k}{\Phi(1 - \alpha_m)}$ conduite à de très bons résultats en ce qui concerne la détermination de l'énergie d'activation apparente de la réaction et du facteur pré-exponentiel.

Bibliographie

1. C. BOUSTER, P. VERMANDE et J. VERON, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1 (1980) 297.
2. D. A. ANDERSON et E. S. FREEMANN, *J. Polymer. Sci.*, 54 (1961) 253.
3. B. V. KOTKA, J. L. VALADE et W. N. MARTNI, *J. Appl. Polymer Sci.*, 17 (1973) 1.
4. T. KUROKI, *Nippon Kagaku Kaishi*, 6 (1977) 894.
5. S. L. MALHOTRA, J. HESSE et L. P. BLANCHARD, *Polymer*, 16 (1975) 81.
6. J. H. SHARP et S. A. WENTWORTH, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2060.
7. L. REICH, *Polymer Letters*, 2 (1964) 621.
8. T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
9. G. O. PILOYAN et O. S. NOVIKOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12 (1967) 313.
10. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.

RÉSUMÉ. — Après avoir confirmé la loi cinétique obtenue en régime isotherme pour la pyrolyse du polystyrène les auteurs, effectuant des expériences en montée linéaire de température, montrent qu'un seul mécanisme régit la réaction globale et que l'utilisation des paramètres caractéristiques du système au maximum de vitesse (méthode de Kissinger) donne les meilleurs résultats quant à la détermination de l'énergie d'activation apparente et du facteur pré-exponentiel.

ZUSAMMENFASSUNG — Nach Bestätigung des isotherm erhaltenen kinetischen Gesetzes für die Pyrolyse von Polystyrol zeigen die Autoren bei mit konstanten Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführten Versuchen, daß die globale Reaktion von einem einzigen Mechanismus gesteuert wird. Die Anwendung der charakteristischen Parameter des Systems der maximalen Geschwindigkeit (Kissingers Methode) gewährleisten die besten Ergebnisse hinsichtlich der scheinbaren Aktivierungsenergie und des prä-exponentiellen Faktors.

Резюме — После подтверждения кинетического закона, полученного изотермически при пиролизе полистирола, были проведены эксперименты при постоянных скоростях нагрева. Найдено, что один механизм определяет всю реакцию и что использование характерных параметров системы для максимальной скорости (метод Киссинджера) дает наилучшие результаты при определении кажущейся энергии активации и предэкспоненциального фактора.