

**DEGRADATION THERMIQUE DES POLYSTYRENES ET
DU POLYCHLORURE DE VINYLE : APPLICATION
D'UNE MATRICE D'EXPERIENCES A L'ETUDE DE
L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE L'ANALYSE
THERMOMANOMETRIQUE
Partie I : Exploitation des résultats par traitement
mathématique**

G. Magnin¹, M. Sergent², S. Coen^{1,3}, A. Périchaud¹ et R. Phan-Tan-Luu²

¹Université de Provence, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3

²Université Aix-Marseille III, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13014 Marseille

³Université d'Avignon, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

(Reçu le Juillet 16, 1999)

Abstract

Thermal degradation of polystyrene and polyvinylchloride was studied by thermomanometric analysis. A design of experiments was used to quantify the influence of 8 physico-chemical parameters on the responses of the analyser and on the different types of degradation compounds.

Keywords: degradation, experimental design, polystyrene, polyvinylchloride, thermomanometric analysis

Introduction

Toutes les études portant sur la dégradation des polymères poursuivent le même but : identifier les produits de décomposition et proposer des mécanismes réactionnels. Une approche précise des phénomènes est très délicate car les résultats dépendent des gradients de température ainsi que de la masse de l'échantillon [1]. La connaissance de la nature des produits de décomposition est indispensable pour accéder aux mécanismes réactionnels. C'est pourquoi, certains auteurs mettent en doute l'élaboration de lois cinétiques de réactions à partir des mesures thermogravimétriques effectuées sur les polymères [2]. Des analyses thermiques classiques réalisées sur le polystyrène courant avec un couplage en ligne ou par analyses successives sont décrites dans la littérature [3–6].

De part son principe, l'A.T.M. permet de mieux distinguer les différentes étapes de la dégradation de matériaux minéraux et en conséquence d'améliorer la connaissance des produits et mécanismes de dégradation thermique.

Dans le but d'identifier le plus précisément possible les composés formés lors de la dégradation thermique des polymères [7], nous avons adapté l'appareil d'A.T.M. pour réaliser des couplages analytiques.

Matériels et méthodes

Les échantillons de polystyrène expansible ignifugé et non ignifugé et de polychlorure de vinyle ont été fournis par la Société Shell.

Notre appareil fonctionne sous pression atmosphérique [7]. Il est composé de deux branches balayées par un gaz vecteur, qui peut être inerte ou réactif (N_2 ou air).

Une jauge différentielle compare les pressions dans les branches référence et échantillon. Si une réaction chimique dégage des effluents gazeux, la jauge détectera une différence de pression. Dans notre montage, nous utilisons comme paramètre de régulation thermique, la pression des gaz mesurée au dessus du produit à étudier pendant sa dégradation. Le maintien à une valeur de consigne de cette pression, par action d'une boucle P.I.D. sur le chauffage du four, permet de distinguer les étapes successives de la dégradation.

L'appareil peut être couplé :

- avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 510 M, équipé d'une interface Nicolet TG pour l'étude en continu des gaz émis.
- avec un barboteur contenant de la soude (piégeage des ions Cl^- , dosés *ex situ* par coulométrie).
- avec une cartouche de 'Tenax' (oxyde de poly(2,6-diphényl-*p*-phénylène – $(C_6H_4)_x$) qui laisse passer les petites molécules (H_2O , CO_2 , HCl) et retient toutes les autres ; les produits de dégradation, après désorption de la cartouche de 'Tenax' sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (5890 séries II Hewlett-Packard) couplé à un spectrographe de masse (5971 A Hewlett-Packard) à impact électronique.

Exploitation mathématique des résultats

Il est bien connu que la nature des produits de dégradation thermique des polymères est fortement influencée par les conditions expérimentales.

Cela nous a conduits à mettre en œuvre une analyse statistique des résultats en collaboration avec le Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, afin de connaître les influences des paramètres expérimentaux sur les réponses de l'appareil.

L'exploitation a été réalisée avec les résultats de 58 essais portant sur les polystyrènes expansibles ignifugé (PSI) et de qualité courante (PSN) ainsi que sur le polychlorure de vinyle (PVC). Les conditions expérimentales de l'ensemble des expériences réalisées peuvent être différenciées par les valeurs de 8 paramètres (appelés 'facteurs') qui sont :

- U_1 : la nature du gaz vecteur qui modifie les mécanismes de dégradation (atmosphère oxydante ou non),
- U_2 : le débit total du gaz vecteur, qui influe sur les concentrations des réactifs,
- U_3 : la nature du polymère,
- U_4 : le rapport des résistances de tuyères amont et aval (6 ou 20), qui influe sur la sensibilité de la détection,
- U_5 : la masse de l'échantillon,
- U_6 : la masse de silice dans l'ampoule de référence, qui permet de régler la dérive de la ligne de base,
- U_7 : le mode d'utilisation de la boucle de régulation (manuel puis automatique ou automatique) qui permet d'affiner la détection des différentes étapes,
- U_8 : l'écart entre la valeur de consigne et la ligne de base, qui règle la puissance du chauffage du four au départ et intervient dans la régulation P.I.D.

Les domaines de variation des différents facteurs étudiés sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Domaines de variation des différents facteurs étudiés

U_1	Nature de gaz vecteur	azote	air
U_2	Débit total du gaz vecteur/ml h ⁻¹	300	710
U_3	Nature du polymère	PSI, PSN, PVC	PSN, PVC
U_4	Rapport des résistances des tuyères	6	20
U_5	Masse de l'échantillon/mg	100–300	
U_6	Masse de silice/mg	0–500	
U_7	Mode d'utilisation de la boucle de régulation	manu → auto	auto
U_8	Ecart entre valeur de consigne et ligne de base	0,160–0,700	

Le but de l'étude est de quantifier l'effet de ces facteurs sur les réponses de l'appareil, c'est-à-dire calculer la variation de la réponse étudiée lorsqu'un facteur passe d'un niveau à un autre. Ceci peut être exprimé sous la forme d'un modèle mathématique additif [15] :

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8$$

avec η : variable à expliquer, appelée réponse expérimentale, représentant une des caractéristiques du phénomène étudié, β_j : coefficient à estimer ($j=0, 1, k$), X_j : variable explicative ($j=1, \dots, k$).

Un système de notation (qualité croissante de 0 à 5) a permis de situer les essais les uns par rapport aux autres, selon les huit critères suivants :

- η_1 : Dérive de la ligne de base pendant la montée en température
- η_2 : Dérive de la ligne de base à la température ambiante
- η_3 : Notation de la courbe à basse température
- η_4 : Nombre d'étapes observées à basse température

- η_5 : Notation de la courbe à haute température
- η_6 : Nombres d'étapes observées à haute température
- η_7 : Facilité ou difficulté d'observation des étapes de dégradation
- η_8 : Présence quantifiée ou absence d'anomalies de fonctionnement

Résultats et discussion

Nous avons réalisé ces couplages pour le polystyrène expansible ignifugé (PSI), le polystyrène expansible de qualité courante (PSN) et pour le polychlorure de vinyle (PVC).

Analyse par couplage en ligne A.T.M. – IR-TF

Polystyrènes

Les polystyrènes ignifugé ou de qualité courante dégagent, sous azote, du styrène par dépolymérisation, dès le début de la décomposition [1, 4, 6, 8, 9]. Le polystyrène ignifugé se dégrade toujours à une température supérieure (de 15 à 30°C) par rapport au polystyrène non ignifugé. Dès le début de l'augmentation de pression en A.T.M., on peut détecter par couplage en ligne avec un spectromètre IR-TF l'apparition des bandes de vibration caractéristiques du styrène à l'état gazeux (massif à 3080 cm⁻¹, $\nu_{(C-H)}$ aromatique : pics intenses à 1000, 920, 780 et à 680 cm⁻¹).

Polychlorure de vinyle

La dégradation thermique du polychlorure de vinyle suivie par analyse thermogravimétrique se produit dans des plages de température différentes en fonction de la nature du gaz vecteur ; sous atmosphère d'air, le palier se situe vers 260°C, et sous atmosphère inerte de diazote, vers 220°C.

La dégradation thermique du polychlorure de vinyle produit de l'HCl (déshydrochloration), dès le début de la décomposition [7, 10].

Apport du couplage A.T.M./IR-TF

Cette technique permet d'identifier les produits principaux et de déterminer avec précision le début et la fin des dégagements gazeux associés aux étapes de la dégradation thermique.

Des analyses successives par couplage chromatographie en phase gazeuses/spectrométrie de masse apportent également de nombreuses informations.

Polystyrènes de qualité courante et ignifugé

Une étude très approfondie a été réalisée par Shapi [3] avec cette méthode de couplage. La dégradation thermique du polystyrène sous air et sous azote, réalisée à une température constante de 300°C, donne plus de 190 produits [8].

Pour chaque analyse, les produits de décomposition adsorbés dans la cartouche de Tenax, sont récupérés puis injectés dans un chromatographe en phase gazeuse, couplé à un spectromètre de masse.

Les couplages permettent notamment de détecter et d'identifier des composés [7] qui n'ont pas été mis en évidence dans la littérature [4]. On observe que le styrène (sous azote) est présent en quantité variable tout au long de la décomposition des polystyrènes ignifugés ou de qualité courante : sous air, on constate l'absence de styrène et la formation de produits d'oxydation dont l'acide benzoïque.

Polychlorure de vinyle

L'analyse des produits désorbés de la cartouche de 'Tenax' a permis de mettre en évidence deux plastifiants du polymère, le dibutylphthalate (DBP) et le dioctylphthalate (DOP). Les gaz émis par la dégradation thermique sont piégés et la coulométrie permet de doser les ions chlorure et de calculer le taux de la décomposition [10, 11] : on observe également, dès le début de la dégradation du PVC, un dégagement d'acide chlorhydrique se poursuivant jusqu'à la fin de la réaction.

Les expériences de décomposition par A.T.M., avec des vitesses de réaction très faibles, permettent des réactions secondaires et/ou des réarrangements de structure. Il est alors possible d'observer des mécanismes de décomposition différents de ceux provoqués lors des analyses thermiques classiques.

La nature des produits de dégradation thermique des polymères est donc significativement influencée par les conditions expérimentales, ce qui nous a conduit à mettre en œuvre un traitement mathématique approprié afin de connaître l'influence des paramètres expérimentaux sur les réponses de l'appareil.

Interprétation

Avant de calculer les effets des facteurs sur les différentes réponses, il faut tout d'abord vérifier que l'ensemble des 58 expériences contient suffisamment d'information pour estimer ces effets. Pour cela, il existe des 'outils' qui permettent de connaître 'a priori' la qualité d'une structure expérimentale pour l'information recherchée [12]. En effet, la qualité des estimations des coefficients dépend uniquement du choix des expériences réalisées.

Un des objectifs possibles est d'obtenir l'estimation des coefficients du modèle avec la variance minimale. Il existe des indicateurs permettant de juger la qualité des coefficients en comparant la variance des estimations des coefficients à une valeur de référence : ce sont les facteurs d'inflation [13], qui sont une mesure en absolu de l'indépendance des coefficients. Dans le cas où la matrice d'expériences est *optimale*, les facteurs d'inflation sont tous égaux à l'unité. Une valeur supérieure à un, indique que la matrice d'expériences perd de son optimalité et on admet que lorsqu'un facteur d'inflation a une valeur supérieure à une certaine valeur limite, l'information apportée par la matrice d'expériences n'est plus suffisante pour le modèle postulé. Dans notre cas, pour le modèle postulé, avec l'ensemble des 58 expériences, les

facteurs d'inflation sont inférieurs ou égaux à 3,8. Ceci permet de dire que la matrice d'expériences est de qualité acceptable pour le modèle postulé et nous pouvons donc calculer les estimations des coefficients [14].

Exploitation des résultats expérimentaux

Réponse expérimentale Y1

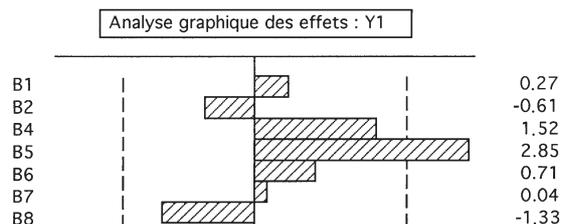
Dérive de la ligne de base pendant la montée en température.

Une note a été attribuée à chaque essai pour quantifier la dérive de la ligne de base pendant la montée en température : une note de 0 correspond à une forte dérive et une note de 5 à une ligne de base très stable.

A partir de ces résultats, on peut calculer une estimation des coefficients du modèle postulé, chacun représentant l'effet d'un facteur sur l'évolution de la ligne de base pendant la montée en température.

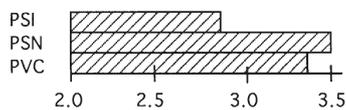
Pour faciliter l'interprétation, les valeurs de ces effets peuvent être représentées graphiquement sous la forme de diagrammes en bâtons, la surface étant proportionnelle à l'importance de l'effet, le signe donnant le sens de variation de la note lorsque le facteur passe d'un niveau à un niveau inférieur.

Ainsi, pour la réponse Y1, nous avons obtenu :



Différents outils statistiques [16] permettent de tracer des limites de signification au-delà desquels un effet peut être considéré comme 'très actif'. Ainsi, nous pouvons dire que le facteur U_3 (masse de l'échantillon) est ici le facteur prépondérant : une variation de masse de l'échantillon de 100 à 300 mg entraîne une augmentation significative de la note, c'est-à-dire une meilleure stabilité de la ligne de base pendant la montée en température.

Pour le facteur U_3 (masse du polymère), nous représentons graphiquement l'évolution de la note en fonction des 3 polymères étudiés ; pour la réponse Y1, nous obtenons :

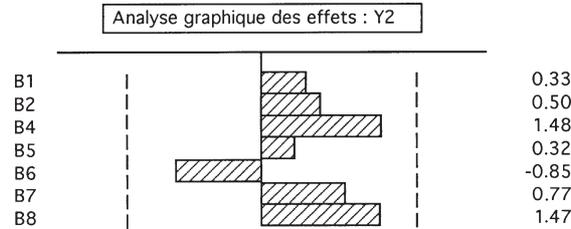


On peut noter que le PSN et le PVC ont le même comportement et améliorent la stabilité de la ligne de base (note plus élevée) par rapport au PSI.

Réponse expérimentale Y_2

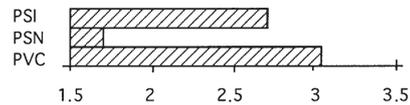
Dérive de la ligne de base à température ambiante.

Ce graphe montre que les facteurs étudiés, dans le domaine considéré, n'ont pas



une influence significative sur cette réponse.

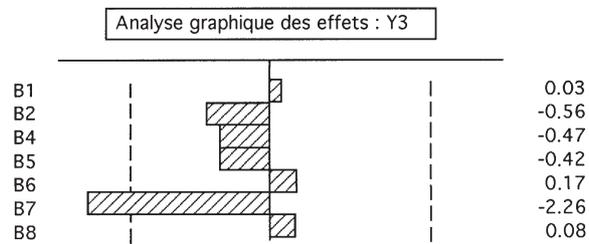
Effet du polymère



Ce graphe montre que le PSN donne une réponse moins bonne que le PSI et le PVC, la ligne de base étant moins stable pour ce polymère.

Réponse expérimentale Y_3

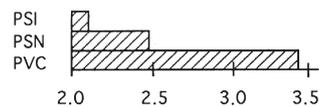
Notation de la courbe à basse température.



L'utilisation de l'appareil en mode automatique dès la température ambiante provoque une dégradation de l'allure de la courbe.

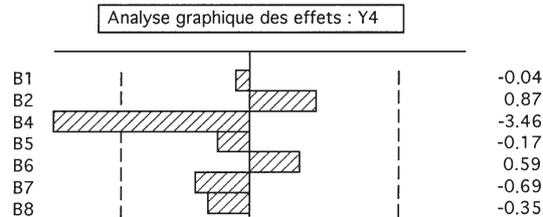
Effet du polymère

Les trois polymères ont des comportements très différents : le PVC se comporte mieux à basse température que le PSI et le PSN.



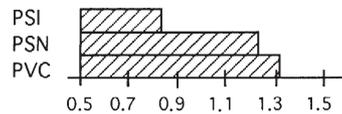
Réponse expérimentale Y_4

La note attribuée augmente avec le nombre d'étapes observées.



L'utilisation de tuyères avec un rapport de 20 diminue le nombre d'étapes observées à basse température.

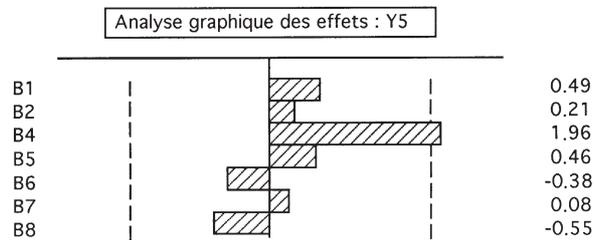
Effet du polymère



Le PSN et le PVC ont le même comportement et augmentent le nombre d'étapes observées à basse température.

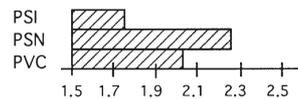
Réponse expérimentale Y_5

Notation de la courbe à haute température.



Alors que l'utilisation de tuyères fixes (rapport de 6) augmente le nombre d'étapes à basse température, elle rend plus délicate la détection des étapes à température élevée.

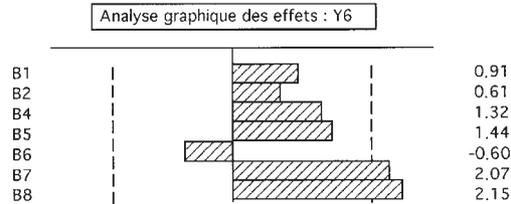
Effet du polymère



Le PSN se comporte le mieux à haute température.

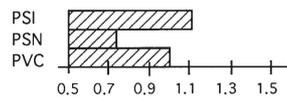
Réponse expérimentale Y_6

La note attribuée augmente avec le nombre d'étapes observées.



Les deux facteurs prépondérants sont U_7 et U_8 ; l'utilisation de l'appareil en mode automatique permet d'observer plus d'étapes à température élevée, et l'augmentation de la valeur de consigne (écart entre la ligne de base et le niveau de consigne désiré).

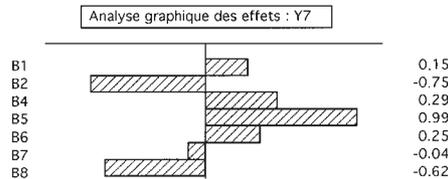
Effet du polymère



Le PSI et le PVC ont des comportements similaires, et augmentent le nombre d'étapes à température élevée.

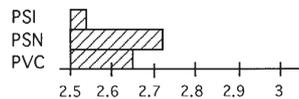
Réponse expérimentale Y_7

Facilité ou difficulté d'observation des étapes de dégradation.



Les paramètres expérimentaux retenus n'ont pas une influence significative sur l'observation des étapes de la dégradation.

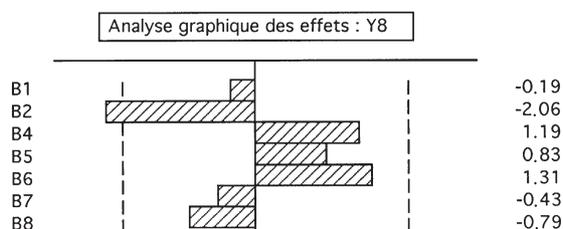
Effet du polymère



Les 3 polymères ne présentent pas une différence de comportement significative.

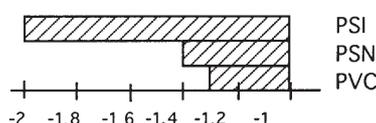
Réponse expérimentale Y_8

Quantification des anomalies de fonctionnement.



Un faible débit diminue le nombre d'anomalies de fonctionnement observées.

Effet du polymère



Le PSI correspond au plus grand nombre d'anomalies observées.

Conclusions

La méthode d'analyse thermomanométrique présente des avantages par rapport aux appareillages classiques. Le couplage en ligne avec un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier permet d'identifier les produits de dégradation qui correspondent à chaque palier thermique de la décomposition du polymère.

Les techniques de couplage mises au point permettent d'étudier l'influence de la nature du gaz vecteur sur la dégradation thermique des polymères, et d'identifier des plastifiants et des produits non décrits dans la littérature. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

L'exploitation des résultats des essais, réalisés sur les polystyrènes expansés ignifugé ou non et sur le polychlorure de vinyle, par analyse statistique a permis de préciser les influences des paramètres sur les réponses de l'appareil dans le domaine expérimental.

L'ensemble de ces résultats constitue une structure expérimentale cohérente pour le modèle postulé.

Les principales informations sont les suivantes :

- la nature du polymère étudié influe sur les réponses de l'appareil.
- l'augmentation de la masse de l'échantillon favorise la stabilité de la ligne de base en montée en température.
- l'utilisation de l'appareil en mode automatique dès la température ambiante provoque une dégradation de l'allure de la courbe.

- l'utilisation de tuyères avec un rapport de 6 facilite l'observation des étapes à basse température, alors que les tuyères présentant un rapport de 20 ont un effet inverse.
- l'utilisation du mode automatique à température élevée et l'augmentation de la valeur de consigne améliorent l'observation des étapes.
- le débit total a une influence sur le nombre d'anomalies de fonctionnement observées.

* * *

Nous remercions le Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, pour son accueil et son aide précieuse lors du traitement mathématique des résultats.

Références

- 1 T. Székely, G. Várhegyi and F. Till, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 11 (1987) 83.
- 2 H. A. Schneider, *Polymer Eng. Sci.*, 32 (1992) 1309.
- 3 M. Shapi and A. Hesso, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 18 (1990) 143.
- 4 P. Antonetti, D.E.A., Université de Provence, 1993.
- 5 B. Bowley and E. Hutchinson, *Thermochim. Acta*, 200 (1992) 309.
- 6 L. Costa and G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 4 (1982) 245.
- 7 G. Magnin, travail non publié, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence, 1997.
- 8 M. Shapi, *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 25.
- 9 J. Kaloustian, *J. Thermal Anal.*, 38 (1992) 1377.
- 10 Ed. E. Owen, *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier, 1984.
- 11 H. H. G. Jellinek, *Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam 1983.
- 12 M. Sergent, D. Mathieu, R. Phan-Tan-Luu and G. Drava, *Chem. and Intel. Laboratory Systems*, 27 (1995) 153.
- 13 D. W. Marquat, *Technometrics*, 12 (1970) 591.
- 14 D. Mathieu et R. Phan-Tan-Luu, *Logiciel Nemrod*, 1980.
- 15 G. E. P. Box, W. G. Hunter and J. S. Hunter, *Statistics for experiments* 1978.
- 16 R. V. Lenth, *Technometrics*, 31 (1989) 469.