

50376
1973
19

50376
1973
19

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur Es Sciences Physiques

par

Lucien DELFOSSE



OXYDATION ET COMBUSTION DES HYDROCARBURES

LOURDS EN PHASE GAZEUSE ET MECANISMES D'AUTOIN

FLAMMATION DES MACROMOLECULES HYDROCARBONEES

Membres du Jury : MM. M. LUCQUIN, Président
C. LOUCHEUX, Examineur
J. MARCHAL, Membre Invité
R. GUEDJ, Membre Invité
M. RIOU, Membre Invité

Soutenue le 12 Janvier 1973

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,
LAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M ^e LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. FOUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOURIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. PLATRES Pierre	Géographie
M. LESRUN André	Electronique
M. LINDEP Robert	Botanique
L. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERECOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANCRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART Andre	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) par discipline

M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDoux Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORBONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOTIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.F.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRARANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOURHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROMELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLON André	Géographie
M. GOULOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Me LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Me MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONCOURT Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACEY Ladislas	Physique
Me RENVIERSE Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) (Suite)

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILEPPE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

L'homme ne doit jamais cesser de croire
que l'incompréhensible peut se comprendre,
sans cela, il renoncerait aux recherches.

GCE THE

A mes parents,

en hommage de profonde reconnaissance et d'affection.

A ma femme,

A Sabine et José

en témoignage d'affection.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Nous voulons ici lui exprimer toute notre gratitude et notre reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, guidé sur un sujet intéressant et fructueux : tout en nous donnant les moyens matériels nécessaires pour mener à bien notre tâche.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur le Professeur LOUCHEUX, Directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, pour l'honneur qu'il nous fait en participant à notre jury.

A Monsieur MARCHAL, Directeur de Recherches au CNRS et à Monsieur le Professeur GUEDJ, qui ont bien voulu accepter de juger notre modeste travail.

A Monsieur RIOU, de la Direction des Recherches de la Société RHONE-PROGIL, qui après avoir suggéré et permis la seconde partie de cette thèse nous fait l'honneur de se joindre à notre jury.

Les expériences de visualisation des "flammes froides secondaires multiples" ont été réalisées grâce au matériel, et avec l'aide bienveillante, de Monsieur le Professeur BRIDOUX. Nous le prions ici de bien vouloir accepter, l'expression de nos remerciements les plus vifs.

Nous assurons Madame VANEAU-DELROCQ et Mademoiselle BAILLET, qui ont successivement et efficacement collaboré à ces recherches, de toute notre amitié, et nous leur adressons nos remerciements les plus vifs pour tout le plaisir que nous avons eu à travailler avec elles.

Nous remercions aussi en les assurant de notre sympathie, tous les camarades du Laboratoire, particulièrement : Monsieur Joseph LEMAHIEU,

notre coéquipier à notre entrée au laboratoire, pour les précieux conseils qu'il nous a donnés alors ; Messieurs Stanislas ANTONIK et Jean-Claude DECHAUX pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble.

Enfin nous remercions chaleureusement, Madame CALONNE, Mademoiselle Mariska LEMENU, Messieurs Jean CARPENTIER, Bernard LHOYEZ et Gabriel MAILLE pour leur assistance technique efficace qu'ils ont généreusement prodiguée.

SOMMAIRE

-:-:-:-:-

INTRODUCTION GENERALE

METHODE EXPERIMENTALE

A - LES METHODES ET LES APPAREILLAGES UTILISES POUR L'ETUDE DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES LOURDS

- a) Revue bibliographique sommaire
- b) Appareil utilisé pour l'étude de l'oxydation ménagée en phase gazeuse en présence de liquide
 - 1) Montage initial
 - 2) Modifications apportées
 - Four
 - Effet lumineux
 - Effet de pression
 - Effet thermique
- c) Appareil utilisé pour l'étude de la réaction en phase gazeuse pure
 - 1) Considérations sur la morphologie de l'oxydation d'hydrocarbures lourds en présence de liquide

2) Description de l'appareil

B - LES METHODES D'ETUDE DE LA REACTION

- a) Méthodes physicochimiques
- b) Méthodes analytiques (chromatographie en phase gazeuse)
 - 1) Techniques de piégeage
 - 2) Identification et dosage

PREMIERE PARTIE

LE MECANISME DE L'OXYDATION DES
HYDROCARBURES LOURDS

I - CHAPITRE PREMIER

OXYDATION MENAGEE DE L'HEXADECANE EN PRESENCE DE LIQUIDE

A) GENERALITES

B) ETUDE PHYSICOCHIMIQUE - RÔLE DE LA DIFFUSION

- a) Description de la courbe de variation de pression en fonction du temps. Courbes d'effet thermique et lumineux.
- b) Déphasages observés entre les effets thermiques et lumineux et la variation de pression en présence de liquide.
 - 1) Variation de l'effet thermique suivant l'axe du réacteur
 - 2) Déphasages dans le temps entre les différents effets physiques caractérisant la réaction
 - 3) Essai d'interprétation
- c) Etude analytique de l'oxydation de l'hexadécane à basse température en présence ou en absence de liquide
 - 1) Etude bibliographique

- 2) Dosage des produits à point d'ébullition élevé (présence de liquide)
- 3) Dosage de l'oxygène et des produits légers en fonction du temps
- 4) Interprétation des phénomènes liés à l'oxydation en phase gazeuse de basse température
 - Dégradation induite et absence d'alcools lourds
 - Mécanisme d'oxydation de phase gazeuse de l'hexadécane
 - Consommation d'oxygène et courbe de variation de pression
 - Analogies entre les phénomènes d'oxydation lente des aldéhydes et des hydrocarbures supérieurs.

d) Conclusion

II - CHAPITRE SECOND

OXYDATION MENAGEE DES HYDROCARBURES LOURDS EN PHASE GAZEUSE (TECHNIQUE D'INJECTION)

A) INTRODUCTION

B) MORPHOLOGIE D'UN HYDROCARBURE Lourd

a) Diagrammes isochores

- 1) Isochore 25 %
- 2) Isochore 50 %

b) Diagrammes isothermes

1) Isotherme 250 °C

2) Isotherme 300 °C

c) Interprétation

C) LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DES HYDROCARBURES LOURDS

a) Aspect morphologique. Influence de la nature et de la structure de l'hydrocarbure

1) Morphologie des flammes froides en fonction de la concentration en hydrocarbure

2) Influence de la structure de l'hydrocarbure

3) Etude de la période d'induction de la réaction lente en fonction de la température

b) Aspect analytique (vu sur les isomères de n octane)

c) Discussion des résultats

III - CONCLUSION

/ SECONDE PARTIE /

L'AUTO-INFLAMMATION ET L'OXYDATION MENAGEE
DES POLYOLEFINES

I - INTRODUCTION

II - CHAPITRE PREMIER

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE ET DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET DE LA
METHODE UTILISEE POUR L'ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION DES POLYMERES.

A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA COMBUSTION

- a) Méthodes d'étude de la dégradation thermique des polymères
- b) Méthodes utilisées en dégradation oxydante
- c) Mécanismes de pyrolyse et de combustion des polyoléfines, stabilisation thermique et ignifugation

1) La pyrolyse des polyoléfines

2) Dégradation oxydante à température modérée des polyoléfines

3) La combustion des polyoléfines

4) Stabilisation et ignifugation

B) PRESENTATION DE L'APPAREIL UTILISE. DESCRIPTION DE LA METHODE. ANALYSES

III CHAPITRE SECOND

AUTO-INFLAMMATION DE HAUTE TEMPERATURE. EXEMPLE DU POLYSTYRENE. INFLUENCE

D'UN AGENT RETARDATEUR DE COMBUSTION

A) MORPHOLOGIE DU POLYSTYRENE

a) Définitions

b) Morphologie du polystyrène pur

1) Isochore 27,7 %

2) Isotherme 490 °C

c) Comparaison entre le polystyrène pur et le polystyrène ignifugé par un dérivé bromé : rôle de HBr

1) Caractérisation du HBr

2) Vérification du pouvoir promoteur

d) Etude analytique. Comparaison entre polystyrène pur et polystyrène ignifugé

1) Dosage des produits lourds

2) Pyrolyse dans l'azote

3) Dosage des produits légers. Consommation de l'oxygène

B) MISE EN EVIDENCE DU RÔLE IGNIFUGE DE L'ADDITIF DANS LA ZONE D'AUTO-INFLAMMATION

a) Etude thermométrique comparée

b) Consommation d'oxygène et formation des oxydes de carbone

C) CONCLUSION

IV - CHAPITRE TROISIEME

AUTO-INFLAMMATION DE BASSES TEMPERATURES. CAS DU POLYETHYLENE ET DU
POLYPROPYLENE

A) ETUDE DU POLYETHYLENE. INFLUENCE D'UN ANTIOXYGENE

- a) Morphologie du polyéthylène
- b) Influence du ditertiobutyl 2-5 paracrésol
Rôle des antioxygènes dans l'auto-inflammation

B) ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION DU POLYPROPYLENE

- a) Analyse des différentes zones du diagramme d'auto-inflammation
- b) Etude du phénomène de "flammas froides secondaires multiples"
Influence de la "concentration"
- c) Interprétation du phénomène de "flammas froides secondaires
multiples"

C) CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

--oO Oo--

La réaction de divers hydrocarbures avec l'oxygène a fait l'objet de nombreuses études fondamentales et il peut paraître difficile d'apporter des informations nouvelles dans ce domaine. Cependant, l'examen de la littérature montre que dans la grande majorité des cas, ces études ont souvent porté sur les premiers termes des séries homologues et ceci on le devine pour des raisons de simplicité.

Les hydrocarbures lourds ont donc été non pas négligés mais souvent étudiés dans des buts appliqués, visant par exemple à la préparation de produits bien définis tels que les alcools lourds ~~par exemple~~. En général les expériences sont réalisées en phase liquide à des températures relativement basses et parfois sous des pressions assez élevées. Peu de travaux concernent la combustion de ces espèces en phase gazeuse pure.

Il existe en ce qui concerne les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures plusieurs théories concurrentes, et il semble malheureusement qu'aucune n'ait encore fait l'unanimité des spécialistes. Le but de ce travail est de chercher à préciser à laquelle d'entre elles la combustion des hydrocarbures supérieurs s'apparente le mieux et donc dans une certaine mesure d'étendre et de généraliser l'une ou l'autre des théories les plus souvent avancées. On peut en effet penser qu'il existe une certaine ressemblance entre les phénomènes qui se produisent pour les hydrocarbures légers et leurs homologues supérieurs. Les différences que l'on mettra en évidence seront dues en général à la plus grande fragilité de ces espèces chimiques vis à vis de l'oxygène et de la température par exemple. Ainsi, les valeurs moins élevées des énergies d'activation tendent à faire glisser l'ensemble des phénomènes morphologiques vers les basses températures.

Une autre conséquence de la grosseur de ces molécules est que le nombre de coupures possibles augmente très vite avec le nombre de carbones du squelette. Il s'en suit la formation d'un nombre important de composés conduisant à l'obtention de mélanges très complexes dont l'analyse est souvent difficile. Dans ces conditions les interprétations théoriques sont souvent malaisées.

Sur un plan purement technique, de part les propriétés physiques de ces hydrocarbures (faible tension de vapeur à la température ambiante, viscosité relativement élevée, etc.) l'expérimentateur est amené à résoudre le problème de la mise en contact des réactifs, et en particulier à faire face à des problèmes de diffusion, ce qui nécessite souvent la transposition des méthodes d'étude classiques.

L'étude de l'auto-inflammation des polymères découle tout naturellement de celle des hydrocarbures lourds, surtout lorsqu'il s'agit de polyoléfines dont la structure est pratiquement la même au poids moléculaire près. Par ailleurs la place de choix qu'occupent actuellement les plastiques dans l'industrie chimique et les applications techniques qui en découlent font que l'étude de leur stabilité au feu et à la chaleur présente un intérêt pratique et fondamental indéniable.

Dans une première partie de ce mémoire nous envisagerons l'étude de la combustion des hydrocarbures lourds sous ses aspects techniques et théoriques. Nous consacrerons la seconde aux phénomènes d'auto-inflammation des polyoléfines (polystyrène, polyéthylène et polypropylène).

METHODE EXPERIMENTALE

--o O o--

A) LES METHODES ET LES APPAREILLAGES UTILISES POUR L'ETUDE
DE L'OXYDATION MENAGEE DES HYDROCARBURES LOURDS.

a) Revue bibliographique sommaire

A l'examen de la littérature, il apparaît que l'étude de ces réactions débouche le plus souvent sur des problèmes de réactivité en phase liquide car c'est généralement sous cet angle que les auteurs ont étudié la question. Le nombre des expériences réalisées dans ce domaine est extrêmement important, mais il est possible de distinguer deux grandes classes d'appareils qui diffèrent par leur régime de fonctionnement. Il s'agit des régimes statiques et dynamiques. Dans le premier cas, les produits sont confinés dans l'enceinte réactionnelle et la réaction est suivie par ses effets physiques : pression, température, émission lumineuse. Elle peut l'être aussi naturellement par l'analyse chimique. Dans le second cas, les réactifs sont introduits de façon continue dans le réacteur, et les produits de la réaction en sont continuellement évacués. Le nombre des moyens qui permettent alors de la suivre se réduit de façon assez considérable, et seule l'analyse chimique apporte des renseignements facilement exploitables.

La méthode statique est particulièrement précieuse chaque fois que l'expérimentateur désire obtenir des renseignements cinétiques ou physico-chimiques. Elle est plus facile à mettre en oeuvre, mais en revanche elle conduit toujours à l'emploi de quantités de produits très limitées ce qui est parfois susceptible d'introduire des inconvénients sur le plan analytique.

Si l'on désire par contre faire un travail préparatif, les méthodes dynamiques sont évidemment les plus adéquates car elles permettent l'accumulation des produits de la réaction dont l'identification et l'analyse s'en trouvent grandement facilitées. Elles sont cependant plus délicates à mettre en oeuvre, et il est indispensable en particulier de bien connaître les phénomènes

de transfert de matière et de chaleur au sein du réacteur.

Parmi les méthodes statiques, on peut citer celles où l'oxygène et l'hydrocarbure sont mis en contact uniquement par agitation, on mesure généralement l'absorption de l'oxygène en fonction du temps (1) (2) (3). Ces méthodes sont aussi employées en phase gazeuse pure, en particulier dans notre Laboratoire, et nous examinerons ce cas plus loin.

Il existe encore ce que l'on pourrait appeler des méthodes mixtes, de loin les plus nombreuses. Ce sont celles où l'une des phases (généralement le liquide) reste confinée dans les limites du réacteur alors que l'autre est amenée et évacuée de façon continue. C'est en particulier le cas de tous les systèmes de barbotage avec (4) (5) ou sans (6) recyclage. Lorsque l'hydrocarbure devient très lourd, par exemple l'hexatriacontane $C_{36}H_{74}$, on peut utiliser une méthode dynamique fondée sur le principe bien connu de l'analyse thermique différentielle (7).

Enfin, on connaît des techniques d'étude totalement dynamiques dans lesquelles les deux phases circulent dans le réacteur. Cette manoeuvre a le plus souvent pour but de s'affranchir de la diffusion (réacteur sans gradient de TIKHONOV et SHESTAKOV (8)). Les méthodes dynamiques utilisées en phase gazeuse pure sont relativement peu nombreuses. Comme dans le cas des systèmes statiques se pose le problème de la gazéification de l'hydrocarbure. Ceci a été résolu, soit par l'adjonction d'un système de carburateur (9), soit en vaporisant comme le font JOHNSON CRELLIN et CARHART une goutte d'hydrocarbure sur un socle métallique chauffé de grande chaleur spécifique, placé dans un courant d'oxygène ou d'air (10). Des microthermocouples placés en aval détectent éventuellement les flammes qui viendraient à prendre naissance.

b) Appareil utilisé pour l'étude de l'oxydation
ménagée en phase gazeuse en présence de liquide

Cette revue rapide des différentes méthodes d'étude des réactions

d'oxydation d'hydrocarbures lourds n'est certainement pas exhaustive. Elle nous a cependant permis de définir celles qui sont les plus adaptées au genre d'étude que nous avons entreprise. Un grand nombre d'expériences comportent un barbotage de l'oxygène dans l'hydrocarbure. Le but de celui-ci outre d'agiter le mélange est d'assurer à chaque instant une concentration maximale d'oxygène dans le liquide organique. C'est effectivement ce qui se passe quand la température n'est pas trop ~~basse~~^{élevée}. Si elle vient à s'élever, d'une part la solubilité de l'oxygène diminue et simultanément la tension de vapeur de l'hydrocarbure augmente. Ceci conduit inévitablement à une accélération considérable de la réaction en phase gazeuse.

Afin de préciser ce phénomène, LEMAHIEU et LUCQUIN ont mis au point une méthode statique où l'oxydation s'opère en présence de liquide, sans agitation. Cette façon de faire fait jouer un rôle maximum à la diffusion. Nous rappellerons plus loin les principaux résultats qu'ils ont obtenus. Disons, dès maintenant, qu'il est possible dans le cas d'un barbotage de considérer chaque bulle comme un microréacteur dont les parois seraient liquides. Ces réactions dites "en présence de liquide" permettent de faire le lien entre les basses et les hautes températures.

Il s'en suit que les méthodes qui utilisent le barbotage ne sont praticables qu'aux températures où la réaction en phase vapeur demeure négligeable.

Ceci nous a donc conduit à reprendre et à compléter l'appareil précédemment utilisé par LEMAHIEU et LUCQUIN (11) au Laboratoire, dans le but de définir le comportement de la réaction d'oxydation en phase liquide quand on augmente la température, et à étudier l'influence de l'interface liquide-gaz sur la physicochimie de la réaction. Cette étude a été effectuée avec l'hexadécane.

1) Le montage initial

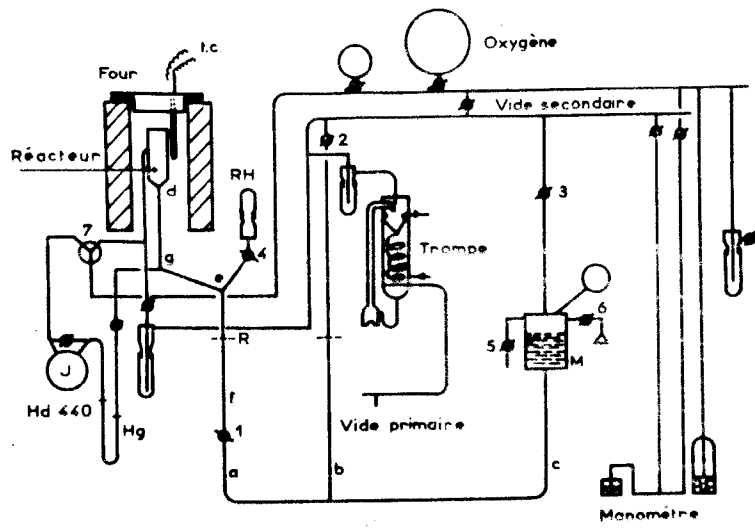
L'appareil initialement utilisé a déjà été décrit en détail.(11)

Néanmoins nous l'avons représenté sur la figure 1a et nous en donnerons une description succincte. Il comprend un dispositif de pompage, un circuit de stockage et d'introduction des gaz dans le réacteur, ce dernier et ses annexes. Une pompe à palettes assure un vide suffisant pour amorcer une pompe à diffusion de mercure. Ce dispositif sert à réaliser un vide poussé dans le réacteur avant chacune des expériences, et aussi à vider la rampe à gaz et les ballons lorsqu'il devient nécessaire de refaire la réserve d'oxygène. Celle-ci est constituée par un ballon de 22 litres couplé à un ballon de 1 litre dans lequel on effectue les détentes avant l'introduction dans le réacteur. Les mesures de pression se font au moyen d'un manomètre à mercure.

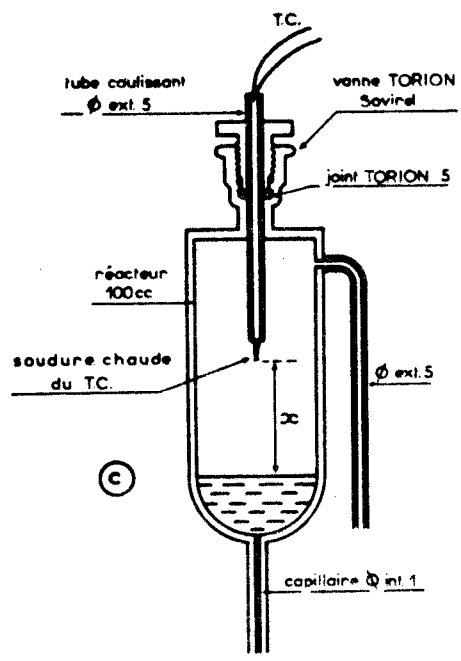
Le réacteur est placé dans l'axe d'un four vertical, cylindrique constitué par une résistance chauffante bobinée sur un réfractaire de faible volume intérieur. La mesure de la température du four est effectuée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel placé le plus près possible du réacteur. Celui-ci est un cylindre de pyrex dont l'axe est vertical, de 20 mm de diamètre intérieur et de 10 cm de long. Il est terminé à sa partie inférieure par un cône au sommet duquel est soudé un capillaire de 1 mm de diamètre intérieur. Ce capillaire constitue l'une des parties d'un manomètre à trois branches qui sert à mesurer la pression de l'hydrocarbure dans le réacteur.

Le principe de la méthode est le suivant : on introduit dans le réacteur par le capillaire d'abord l'hydrocarbure dont la tension de vapeur est transmise au manomètre à trois branches, a, b, c, par l'intermédiaire de la colonne de liquide. Il est de cette façon possible de réaliser des pressions partielles d'hydrocarbure allant de zéro à sa tension de vapeur saturante à la température de l'expérience. Dans ce cas, du liquide vient s'accumuler dans la partie conique du réacteur et la réaction se fait en présence de liquide.

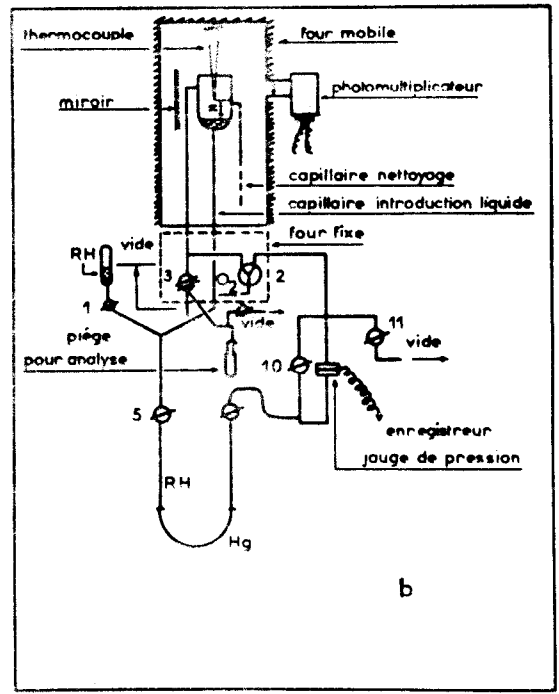
Au temps zéro, on introduit l'oxygène à la pression désirée par le truchement d'un ajutage situé à mi hauteur sur le corps du réacteur. C'est aussi par son intermédiaire qu'on réalise le vide. Dans l'appareil



a



c



b



Fig 1

~~primitif~~ ^{initial} dont il est ici question, la réaction était seulement suivie par son effet de pression. Celle-ci était relevée à chaque instant au manomètre à trois branches et portée manuellement sur un graphique en fonction du temps. Le capillaire est soudé aux deux robinets 4 et 1 cf fig. 1a, qui connectent celui-ci à la réserve d'hydrocarbure d'une part et au manomètre d'autre part. Le niveau du mercure (R) dans la branche a doit rester constant pendant toute la durée de l'opération de manière à ce que le niveau du liquide dans le capillaire ou le réacteur soit lui-même constant. On utilise pour cela un dispositif à trois robinets 3, 5 et 6 qui permettent par réajustements manuels d'introduire au-dessus de la réserve M de mercure de la branche c soit une pression d'air inférieure ou égale à la pression atmosphérique, (robinet n° 6), soit supérieure à une atmosphère (robinet n° 5), soit aussi pomper cet air par le robinet n° 3. Après chaque réajustement du niveau (R) la pression était lue sur la branche b. La tolérance de déplacement du niveau de référence était de 1 mm.

Remarques :

- Pour obtenir la pression partielle exacte d'hydrocarbure dans le réacteur, il faut évidemment tenir compte de la hauteur de la colonne de liquide au-dessus du mercure, mais la connaissance de cette pression est rarement nécessaire sauf pour calculer les concentrations initiales.

- Les robinets en contact avec le liquide 1 et 4 sont des vannes torion de marque SOVIREL sans graisse et à joint de PTFE.

- Toute l'enceinte en contact avec la phase gazeuse y compris les ajutages et les robinets d'introduction et de pompage sont chauffés à la température du réacteur pour éviter les phénomènes de distillation.

- A la fin de chaque expérience le four peut être soulevé et le réacteur ainsi dégagé et chauffé au chalumeau sous courant d'oxygène afin d'éliminer les produits lourds et le carbone qui se sont accumulés au cours des expériences, et que le pompage est impuissant à éliminer.

- Enfin, avant d'introduire l'oxygène, on attend que la pression d'hydrocarbure soit bien stabilisée. La pression d'introduction de l'oxygène est calculée pour avoir une concentration initiale préalablement déterminée.

2) Modifications apportées (Fig. 1b)

Nous avons dans ses grandes lignes conservé cet appareil et cette méthode pour la réalisation de nos expériences. Cependant nous avons rendu l'appareil automatique, et nous avons multiplié les moyens pour suivre la réaction, en enregistrant à l'aide d'un photomultiplicateur la lumière émise et au moyen d'un microthermocouple chromel-alumel, les variations de température au sein du mélange réactionnel au cours du temps. Nous avons aussi modifié le four qui ne permettait pas de recevoir de gros réacteurs et divers accessoires.

Le four : L'ancien four tubulaire a été remplacé par un four à agitation de grand volume intérieur. Il est entouré d'une double paroi d'un amiante spécial (type aviation) et l'espace laissé entre les plaques est rempli de vermiculite et de laine de pyrex. On réalise ainsi une triple couche isolante. A la partie supérieure se trouve un ventilateur (type Crouzet Sapmi) qui assure un brassage énergique de l'air autour du réacteur et des résistances chauffantes qui sont disposées sur un cadre parallélépipédique intérieur au four. La mesure de la température se fait toujours par thermocouple chromel-alumel, mais cette fois elle est contrôlée par un régulateur BRION LEROUX à action proportionnelle (RTS version DM), dont la sonde thermométrique se trouve au voisinage du réacteur.

Sur l'une des parois du four est ménagée une fenêtre en mica, devant laquelle se déplace le photomultiplicateur et ses accessoires (le tout étant fixé sur un système de type "queue d'aronde"). Ce four dit "four principal" est mobile comme le précédent mais il repose sur un autre, identique et plus petit appelé four de préchauffage, qui contient les ajustages, les robinets d'introduction et de vide.

Enregistrement de l'effet lumineux : L'enregistrement de l'effet lumineux est très délicat. En effet, il n'est guère possible de travailler à des températures supérieures à 200°C. La chimiluminescence étant très faible dans ces conditions il est nécessaire de recueillir le flux lumineux maximum sur la cathode du photomultiplicateur. A cet effet, un miroir semicylindrique est placé derrière le réacteur (Fig. 1b). Il est destiné à renvoyer vers le photomultiplicateur l'énergie rayonnée du côté opposé à celui-ci. Une lentille convexe placée dans le tombac forme sur la cathode l'image du réacteur. Une tension de 1100 volts est nécessaire pour alimenter le photomultiplicateur. Le courant d'anode est recueilli dans une résistance de 20000Ω et la tension aux bornes de cette résistance est appliquée à un préamplificateur, de gain 10 le plus souvent et de là à un enregistreur VARIAN G. 10 et 10 mv d'échelle.

Enregistrement automatique de l'effet de pression : Dans cette deuxième version de l'appareil, la pression reste transmise par la colonne de liquide, mais le capillaire d'introduction est réuni à un second manomètre par la vanne n° 8. Le système a été représenté sur la figure (1b). La deuxième branche du manomètre qui contient peu de mercure est connectée à l'une des chambres d'une jauge différentielle (ACB 504 H) tandis que l'autre chambre (dite de référence) est connectée, en vide primaire d'une part (robinet 2) et au robinet d'introduction (robinet 7) d'autre part. Les deux chambres de la jauge peuvent être court-circuitées ou isolées par le robinet 10.

La réalisation d'une expérience s'effectue ainsi : La vanne 8 étant fermée et le vide ayant été fait dans le réacteur, on introduit l'hydrocarbure par la vanne 4. On ouvre le robinet 10 qui met en communication les deux chambres de la jauge et l'on vide le système par le robinet 11. Cette opération terminée, on introduit l'oxygène par le robinet 7 dont les voies sont en Y. La pression est alors la même, dans le réacteur et dans les deux chambres de la jauge. On ferme le robinet 10, et l'on ouvre la vanne 8 qui permet au liquide de transmettre la pression.

Dans la chambre dite de référence, la pression reste égale à la pression initiale d'introduction tandis que dans la chambre de mesure, la pression varie proportionnellement à celle du réacteur. Le signal recueilli est appliqué à un enregistreur MECI. Nous n'avons pas étalonné cette installation. Les courbes de variation de pression obtenues à l'aide de ce système sont identiques à celles que l'on peut obtenir manuellement.

Enregistrement de l'effet thermique : Fig. 1c. Dans cet appareil, nous avons utilisé un plus gros réacteur de même forme que le premier et d'un volume de 97 cm^3 . Au sommet de celui-ci a été fixé un thermocouple chromel-alumel de 80μ comme indiqué ci-dessous. Deux sortes d'expériences ont été réalisées. Dans une première série, le thermocouple a été déplacé dans l'axe du réacteur. Cette opération a été rendue possible par le dispositif suivant : à la partie supérieure du réacteur nous avons soudé une vanne torion (SOVIREL) qui permet le passage étanche d'un tube de pyrex portant la soudure chaude. On peut faire glisser cette baguette à l'intérieur du joint sans pour autant détruire le vide. Les mesures de température sont ainsi réalisées à des distances variables de la surface du liquide. Précisons que la soudure de référence du microthermocouple est placée tout contre la paroi extérieure du réacteur. Nous mesurons ainsi à chaque instant la différence de température entre le milieu réactionnel et le four.

Dans une deuxième série d'expériences le thermocouple a été maintenu à distance constante de la surface du liquide. Il est alors soudé définitivement à travers la paroi supérieure du réacteur. Dans les deux cas, la variation de température est enregistrée directement sur un enregistreur MECI dont l'impédance d'entrée est de 900Ω . Il convient tout particulièrement d'insister sur le caractère ponctuel de ce type de mesure. A chaque instant on obtient la température d'un élément de volume dv entourant la soudure chaude. Nous avons exploité cette propriété dans les expériences qui vont suivre. Notons que cette particularité n'existe pas en ce qui concerne l'effet de pression qui est par nature un effet intégré à tout le réacteur.

c) Appareil utilisé pour l'étude de la réaction en phase gazeuse pure

1) Considérations sur la morphologie de l'oxydation d'hydrocarbures lourds en présence de phase liquide

En général pour un mélange donné d'hydrocarbure et d'oxygène, l'isochore pression température comporte plusieurs régions qui sont délimitées par des courbes caractéristiques. Ces domaines sont bien connus, il s'agit en particulier des domaines de réaction lente, de flammes froides et de flammes normales, l'ensemble constituant la morphologie de l'hydrocarbure considéré.

Dans le cas des hydrocarbures légers, ces diagrammes d'explosion sont relativement faciles à obtenir. Dans cette optique nous avons tenté l'étude de la morphologie de la réaction de l'hexadécane avec l'oxygène en présence de liquide. De quelque façon que nous nous soyions placés pour étudier le phénomène nous n'avons rencontré que deux cas :

- soit une réaction lente en chaînes ramifiées ou non,
- soit une inflammation normale qui semble être de deuxième stade.

Ceci s'explique si l'on considère que les diagrammes d'explosion "s'écrasent" de plus en plus au fur et à mesure que la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. Avec l'hexadécane qui possède seize atomes de carbone nous verrons dans la suite de ce travail que les limites d'explosion sont considérablement abaissées tant en pression qu'en température. Il est donc nécessaire de travailler à des pressions très faibles pour obtenir des flammes froides, ce qui n'est pas réalisable en présence de liquide puisque aux températures de travail (200 °C environ) la tension de vapeur de l'hydrocarbure est déjà relativement importante. En absence de liquide la chose devrait être possible, mais la réalisation des expériences, tant au point de vue de la reproductibilité des mesures que de leur précision est extrêmement délicate.

En présence de liquide on pourrait cependant envisager de tracer la partie isotherme de la limite d'explosion de deuxième stade. Cela est rendu impossible par la présence d'une phase liquide dans le système qui diminue la variance de une unité. Calculons en effet la variance d'un tel système :

$$V = C + 2 - \phi$$

C : constituants indépendants (hydrocarbure et oxygène)

ϕ : Nombre de phases (Liquide et gaz)

On aboutit donc à : $V = 2$

Si nous voulons tracer une isotherme, une isobare ou une isochore, il nous faut fixer un paramètre supplémentaire et la variance devient égale à 1. On ne peut alors se déplacer librement dans le plan pression-température et donc tracer une quelconque limite.

Il nous a semblé souhaitable de mettre au point une nouvelle méthode qui permette de déterminer la morphologie des hydrocarbures lourds. Pour que ceci soit possible, il faut d'une part réaliser de très basses pressions, et d'autre part trouver le moyen d'introduire une quantité limitée et calculée d'hydrocarbure sous forme gazeuse dans le réacteur et ceci de façon reproductible. Nous allons décrire l'appareil qui nous semble répondre presque totalement à ces critères.

2) Description de l'appareil (Fig. 2a)

En ce qui concerne le système de vide et la rampe à gaz, nous avons utilisé l'appareil qui était déjà en place. Il a simplement fallu ajouter un nouveau manomètre à huile de silicones, qui permette de lire avec une bonne précision les très basses pressions d'oxygène. L'huile utilisée est une huile SISS SI 702, qui donne une dénivellation de 12,7 mm par torr.

Le four est un cylindre de laiton très épais, dans lequel on

a ménagé un alésage qui permet juste le passage d'un réacteur cylindrique de 51 cm³ (volume mesuré par pesée). Un cordon chauffant entoure l'ensemble qui est calorifugé par plusieurs couches de laine de verre et de cordon d'amiante juxtaposés.

La conductibilité thermique du laiton étant très bonne, on réalise à l'intérieur du four un profil de température presque idéal. A l'autre bout de ce four est ménagée une fenêtre en mica devant laquelle on place un photomultiplicateur. Le réacteur est soudé par l'intermédiaire d'un très court ajutage de faible volume à un robinet à voies parallèles qui sert à la fois à introduire l'oxygène et à vider le réacteur. Notons cependant que dans une version ultérieure les fonctions de vide et d'introduction on dû être différenciées à cause de la nécessité de piéger les produits de la réaction à des fins d'analyse.

Le problème réside dans l'introduction de l'hydrocarbure. Nous avons choisi de l'introduire d'abord dans le réacteur sous forme liquide au moyen d'une seringue HAMILTON. Il se gazéifie sous vide et il ne reste plus qu'à envoyer l'oxygène à la pression désirée. L'introduction se fait au moyen du système suivant déjà utilisé à d'autres fins au Laboratoire (12) (fig. 2b). Un joint torique du type torion est soudé au réacteur. La vis de serrage en PTFE est percée suivant son axe, et dans le canal ainsi ménagé on insère à force, deux septums pour injecteur de chromatographe. L'étanchéité est assurée sur le pourtour du joint par l'écrasement de celui-ci et suivant l'axe par les septums eux-mêmes. Un guide, constitué par un tube capillaire (\emptyset int = 2 mm) permet lors de l'injection de toujours amener l'aiguille au centre du réacteur. Le rythme de remplacement des septums est raisonnable, toutes les cinquante injections en moyenne.

Au début de l'utilisation de cet appareil, nous ne pouvions pas mesurer la pression d'hydrocarbure ainsi réalisée. Il fallait donc la calculer. En l'absence d'une équation d'état dans la bibliographie, nous avons du considérer la vapeur d'hydrocarbure lourd comme un gaz parfait,

ce qui n'est pas tellement inexact aux pressions relativement basses auxquelles nous travaillons. Par application de la formule $PV = nRT$, nous déterminons le nombre de moles à injecter puis le nombre de μl par l'intermédiaire de la densité.

Cette méthode nous a donné d'excellents résultats et les tests de reproductibilité effectués sur les mesures de l'intensité de l'émission lumineuse sont relativement bons (4 % d'erreur). Le système d'introduction par septum peut être généralisé et employé dans des manipulations dans lesquelles on s'intéresse à d'autres hydrocarbures même gazeux. Il permet notamment dans ce cas la prise d'échantillons à la seringue à gaz (12), et aussi des adjonctions de produits divers en fonction du temps tel que NO_2 (13). On observe alors leur influence sur la réaction à différents taux d'avancement.

A l'aide d'un système analogue il nous a été possible d'étudier dans l'air et à la pression atmosphérique les limites d'inflammabilité d'hydrocarbures lourds. Cette étude effectuée en collaboration au Laboratoire avec ANTONIK, a été publiée (14). Nous avons utilisé l'appareil qui se trouve schématisé sur la figure (2c). Le réacteur est constitué par un tube de pyrex de 320 mm de long et de 30 mm de diamètre intérieur chauffé vers 120°C pour obtenir une tension de vapeur suffisante avec la plupart des hydrocarbures utilisés. Le seul inconvénient étant que la limite supérieure ne peut plus être atteinte à cette température à partir de l'Undécane. Pour effectuer une mesure on vide d'abord l'appareil par pompage. L'hydrocarbure est ensuite injecté sous vide et il se vaporise. On admet alors de l'air sec par simple détente jusqu'à équilibre avec la pression atmosphérique. Après un laps de temps nécessaire à l'homogénéisation du mélange, on provoque une étincelle entre les électrodes d'une bobine de RUMKORPFT placées à la base du réacteur. Suivant les cas celle-ci provoque ou non l'apparition d'une déflagration.

A titre d'exemple la figure (2d) représente les résultats obtenus avec deux hydrocarbures, le n Octane et le n Décane en présence de

vapeur d'eau en pourcentages variables, celle-ci jouant le rôle d'inhibiteur. On constate qu'à la pression atmosphérique un taux de 35 à 40 % de vapeur d'eau est nécessaire pour éliminer complètement les risques d'inflammation.

B) LES METHODES D'ETUDE DE LA REACTION.

a) Méthodes physiques

Les méthodes d'étude physique de la réaction ont été décrites pour la plupart dans ce qui précède. Il s'agit de la mesure des effets thermique et lumineux ainsi que de l'effet de pression. Au cours de l'avancement de ce travail, seule la technique d'enregistrement de la pression a subi quelques modifications.

En ce qui concerne les expériences effectuées "en présence de liquide", la pression était, on l'a vu, transmise à un capteur de pression classique (ACB 504 H) par le truchement de la colonne d'hydrocarbure elle-même et d'un noyau de mercure.

Les expériences utilisant la technique d'injection ont bénéficié d'un capteur de pression différentiel BELL et HOWELL qui, outre sa réponse très rapide, possède l'avantage de supporter des températures pouvant atteindre 300°C. Le problème de la condensation de l'hydrocarbure dans la chambre de mesure se trouve ainsi éliminé.

b) Méthode analytique

Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est particulièrement un outil d'un grand secours lorsque l'on s'intéresse à des réactions telles que la combustion, qui conduisent à des mélanges très complexes.

L'analyse s'avère relativement simple quand il s'agit des

produits d'oxydation des premiers termes de la série d'hydrocarbures (CH_4 , C_2H_6 ...) mais déjà avec le butane on dénombre une vingtaine de pics dosables par chromatographie. Il va sans dire qu'avec des molécules aussi lourdes que celle de l'hexadécane, le nombre des composés formés est incroyablement varié, tant en nature qu'en poids moléculaire. Il devient dès lors illusoire de vouloir les doser en une seule opération. Telle méthode qui convient particulièrement pour recueillir les gaz permanents, ou les produits légers, ne se trouve plus être adaptée pour les produits lourds, par exemple, le décanal, ou tout autre composé analogue.

Nous avons donc dû réaliser plusieurs séries d'expériences, dans des conditions aussi standard que possible, afin de pouvoir, à chaque reprise, doser par une méthode appropriée telle ou telle fraction des produits de la réaction. Ce sont ces différentes techniques que nous allons exposer dans ce qui suit.

Techniques de piégeage : selon les produits à analyser, nous avons adapté une méthode qui permet de recueillir le maximum de substance, et ceci de la façon la plus sélective possible.

Gaz permanents : tous les produits de la réaction sont détendus dans le circuit de piégeage constitué d'une grosse éprouvette plongée dans l'azote liquide, couplée à une autre éprouvette plus petite, en U. Cette dernière est également reliée à l'un des compartiments d'une pompe Toppler de 1 litre (figure 3a). Après une détente de 1 minute, on isole la grosse éprouvette, puis, à l'aide du Toppler, on recomprime les gaz dans l'éprouvette en U.

Les composés autres que O_2 , CO , et CH_4 éventuellement, sont retenus par l'azote liquide.

Hydrocarbures légers et anhydride carbonique : la méthode est identique, mais dans ce cas, la grosse éprouvette est refroidie par de la carboglace, ceci afin d'éliminer au moins les produits ayant un nombre

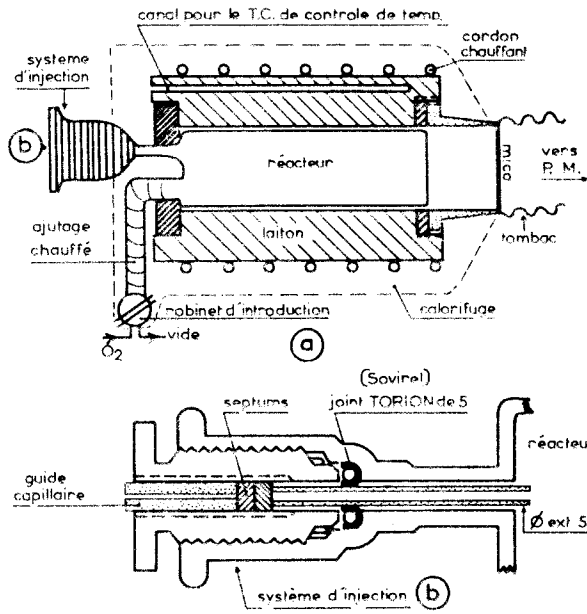


fig 2 (a et b)

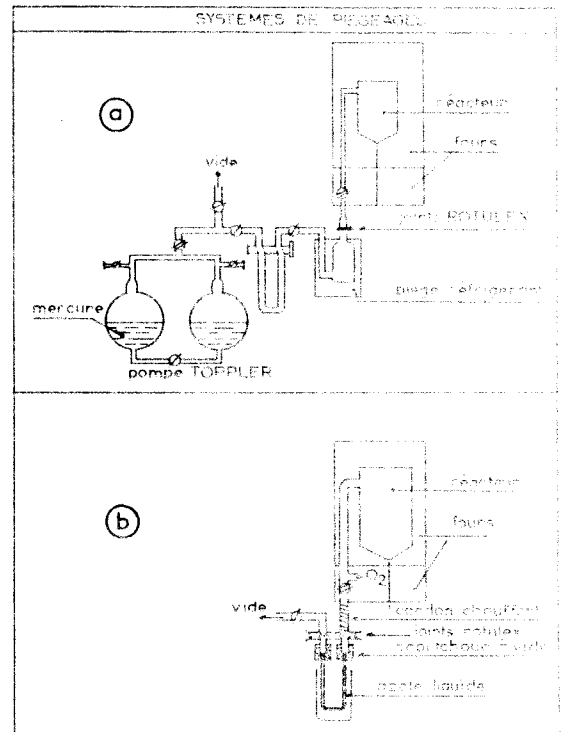


fig 3

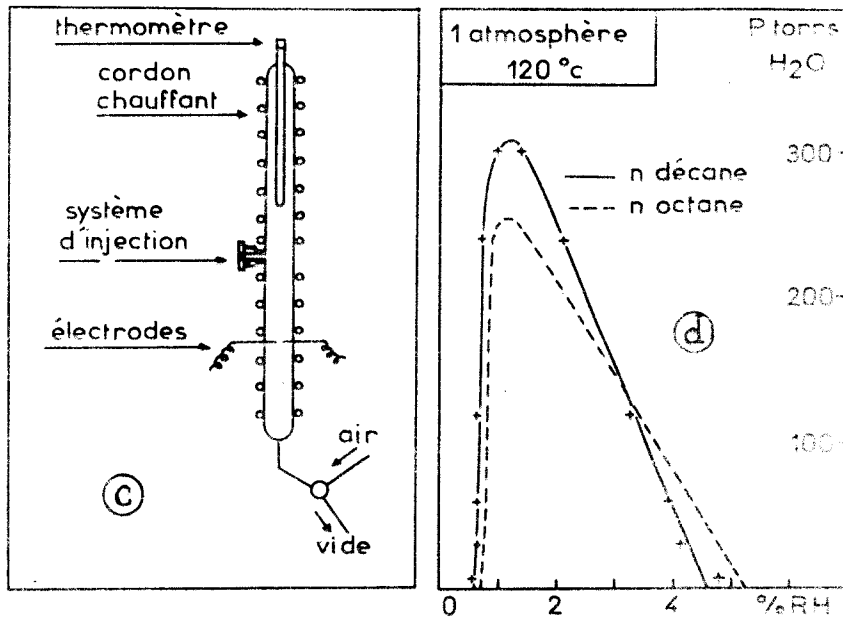


fig 2 (c et d)



de carbones supérieur ou égal à 5. Nous procédons ainsi uniquement pour ne pas saturer la colonne chromatographique utilisée.

Comme précédemment, on effectue une détente de 1 minute.

Avant de recomprimer les produits, on attend 5 minutes pour qu'un équilibre s'établisse dans tout le circuit de piégeage. Nous avons vérifié au préalable que ce laps de temps est suffisant à l'établissement de l'équilibre.

Composés oxygénés légers : les produits de réaction sont pompés dans la grosse éprouvette, plongée dans l'azote liquide, puis réchauffés à température ambiante. Ceci étant fait, on effectue une détente dans l'éprouvette en U.

Par cette méthode, en même temps que les produits oxygénés, on recueille les hydrocarbures possédant une forte tension de vapeur à température ordinaire.

Produits liquides à température ordinaire : le circuit de piégeage est modifié, la grosse éprouvette est remplacée par un tube en U, de diamètre intérieur 2 mm, et l'ajutage le reliant au réacteur est maintenu à 200°C au moyen d'un cordon chauffant, afin d'éviter toute condensation le long de ses parois (figure 3b). On pompe dans le réacteur pendant 1 minute. Les produits sont piégés dans le tube en U, plongé dans l'azote liquide. Ils sont ensuite réchauffés à température ambiante.

Une fraction du liquide obtenu, prise directement dans le tube, est alors injectée dans le chromatographe.

Remarque : Le tube ne sert que pour une seule manipulation ; on évite ainsi les pertes de matière qui se produiraient lors des transvasements.

Méthodes d'identification et de dosage : nous avons utilisé deux chromatographes. L'un possède un détecteur à catharomètre, et l'autre un détecteur à ionisation de flamme.

Le premier nous a servi à analyser la majorité des produits

de réaction gazeux à température ordinaire. Il s'agit du modèle AEROGRAF 90 P3. Il est relié à un enregistreur VARIAN G 15, dont la sensibilité est de 1 millivolt. Le gaz porteur est l'hydrogène.

Les produits recueillis dans l'éprouvette en U sont injectés directement dans le chromatographe au moyen d'une vanne à gaz.

L'oxygène et l'oxyde de carbone sont envoyés sur un tamis moléculaire 5A de longueur 3,048 m et de diamètre 6,35mm.

Le débit d'hydrogène est de 120 ml/mn.

Les températures de la colonne, du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 70°C, 50°C et 40°C.

Le filament est parcouru par un courant de 200 milliampères.

Remarque : Le dosage des oxydes de carbone dans le coefficient négatif de température de divers octanes a été effectué en une seule opération à l'aide du 90 P₄ en combinant une colonne intérieure de Silicagel (3,048 m - 6,35 mm) et une autre extérieure de tamis moléculaire 13X (91,44 cm - 6,35 mm). La figure (4) représente le chromatogramme obtenu et indique les conditions de l'analyse.

Les hydrocarbures légers et l'anhydride carbonique sont analysés sur une colonne à 20 % d'hexadécane sur firebrick 42/60, de longueur 6,096 m et de diamètre 6,35.

La colonne, l'injecteur et le détecteur sont maintenus à température ambiante. Le filament est traversé par un courant de 200 mA et le débit d'hydrogène est de 120 ml/mn.

Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur les figures 4, 5 (a et b).

La majeure partie de ces produits étant en très faibles quantités, l'étalonnage préalable a nécessité l'emploi d'un manomètre auxiliaire à huile de silicones.

Les dosages ont été ramenés en mm de mercure ou en nombre de moles de subs-

tance dans le réacteur.

Pour le dosage des produits lourds, nous avons utilisé le second chromatographe, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Il s'agit du modèle AEROGRAPH 204 B. Il est également relié à un enregistreur VARIAN G 15, et le gaz porteur est l'azote R. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement 220° et 200°C.

Le dosage de ces produits a été effectué sur plusieurs colonnes différentes, et d'abord sur une colonne CARBOWAX 20 M, de longueur 1,524 m et de diamètre 3,2mm.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 6. Le pic 4 correspond à l'heptane, et le pic 22 à l'hexadécane. Les pics 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 et 20 correspondent aux hydrocarbures saturés intermédiaires. Le pic 6 est celui du butanal, et 7 celui de la butanone. Pour un nombre de carbones supérieur à 4, les temps de rétention de l'aldéhyde et de la cétone correspondante sont identiques. Ainsi, les pics 9, 11, 13, 15, 17, 19 et 31 correspondent respectivement aux composés suivants : pentanal - pentanone, hexanal - hexanone, et ainsi de suite jusque undécanal - undécanone.

Cette colonne, qui convient très bien pour le dosage des hydrocarbures saturés, n'est plus satisfaisante lorsque l'on veut analyser des dérivés carbonylés. Nous avons donc essayé de résoudre ce problème en faisant des essais sur diverses autres phases stationnaires et pour des conditions paramétriques différentes.

L'emploi d'une colonne à 10 % de SE 30 sur chromosorb W 60/80 nous a permis de séparer les dérivés carbonylés ayant un nombre de carbones supérieur ou égal à 5. Cette colonne mesure 6,096 m de long et 3,175 mm de diamètre, elle est parcourue par un courant d'azote R dont le débit est de 30 ml/mn. Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 7.

Nous voyons qu'il est formé de plusieurs séries de pics, entrecoupées d'autres beaucoup plus petits non dosables, et que nous n'avons pas identifiés. Chaque série comprend : une méthyl cétone à n atomes de carbones, un aldéhyde possédant le même nombre de carbones, et un hydrocarbure saturé linéaire à $n + 2$ atomes de carbone.

Entre l'aldéhyde et l'alcane, on observe parfois un pic très petit qui correspond à l'hydrocarbure éthyne à $n + 2$ atomes de carbone. La double liaison se trouvant en bout de chaîne. Ce sont, par exemple, les pics situés entre les pics 9 et 10, ou 12 et 13.

Ce chromatogramme a été obtenu en utilisant une programmation de température, coupée à intervalles assez réguliers par une isotherme. La colonne initialement à 50°C est ainsi portée à 205°C .

Après l'hexadécane, d'autres pics sortent encore pendant environ 40 minutes. Faute de produits purs, nous ne les avons pas identifiés. Ils correspondent probablement à des composés carbonylés ayant un nombre de carbones assez élevé, solides à température ordinaire. De même, nous n'avons pas pu identifier les pics 26, 27, 29, 30 et 31. En considérant leur position dans le chromatogramme, il est plausible de penser que les pics 26, 27, 31 et 32 correspondent aux dérivés carbonylés à 14 et 15 atomes de carbone.

Pour chaque chromatogramme, les quantités de liquide injectées sont de 0,2 microlitres. L'identification des produits de réaction a été effectuée d'une part en comparant leur temps de rétention sur les diverses colonnes à celui de substances pures connues, et d'autre part en appliquant la méthode du renforcement des pics. Une troisième colonne a été utilisée pour l'identification seulement. Il s'agit d'une XE 60 à 5 % sur chromosorb W 3,048 m - 3,2 mm ϕ).

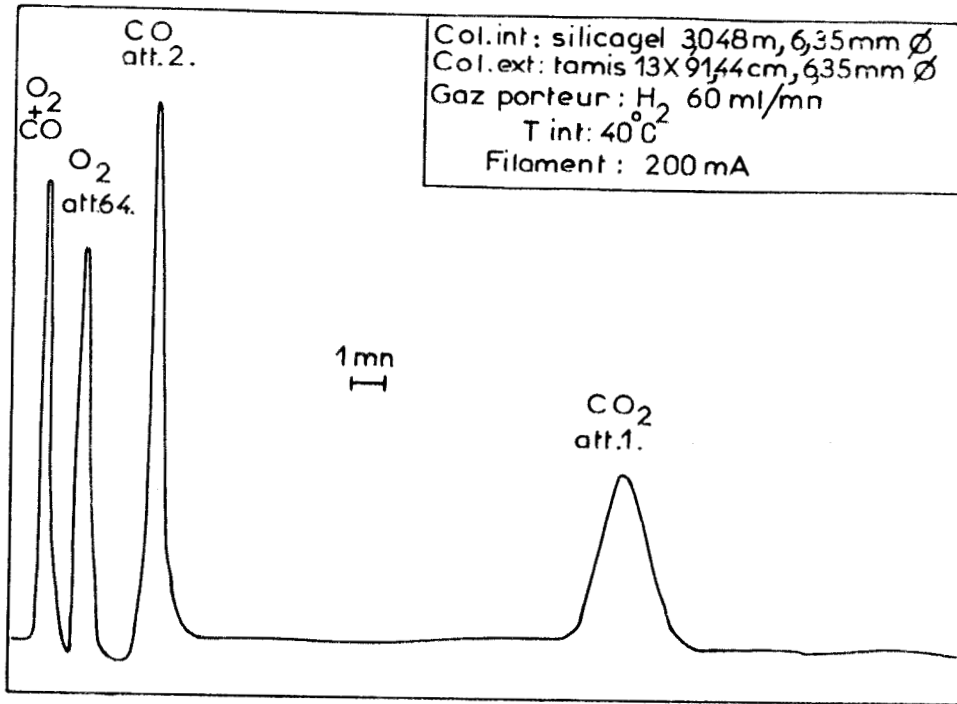


fig 4

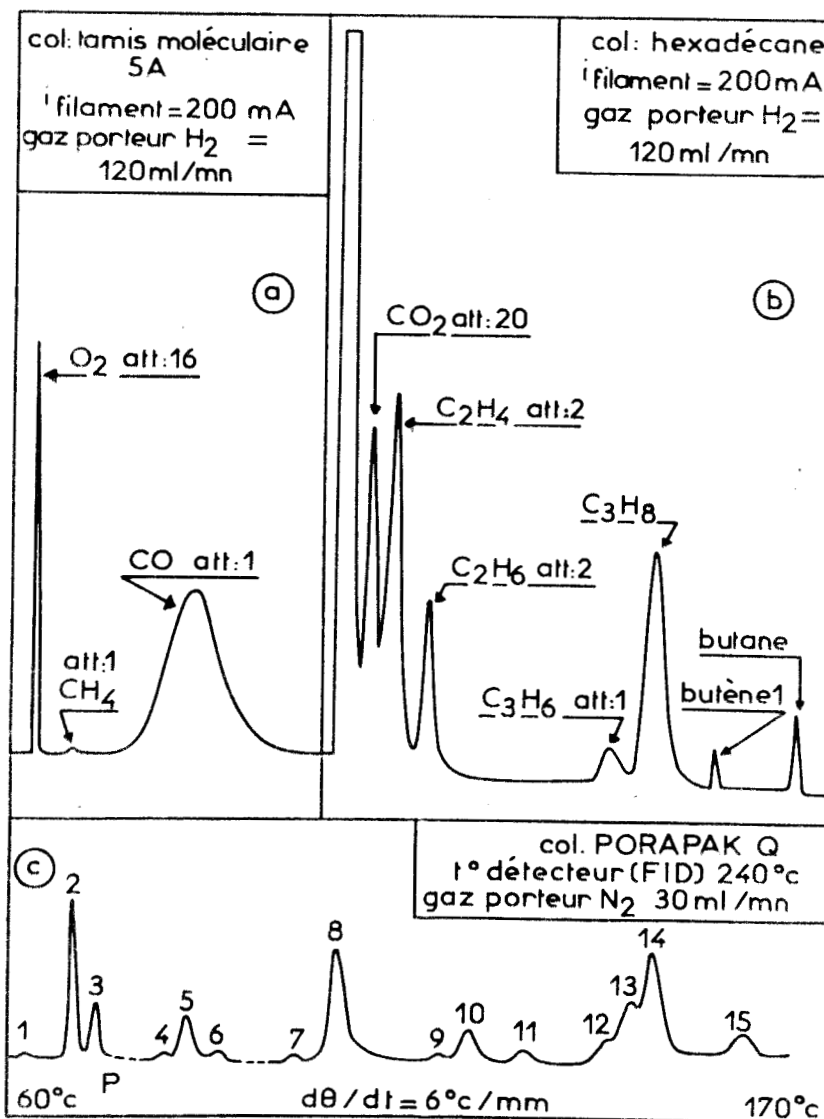
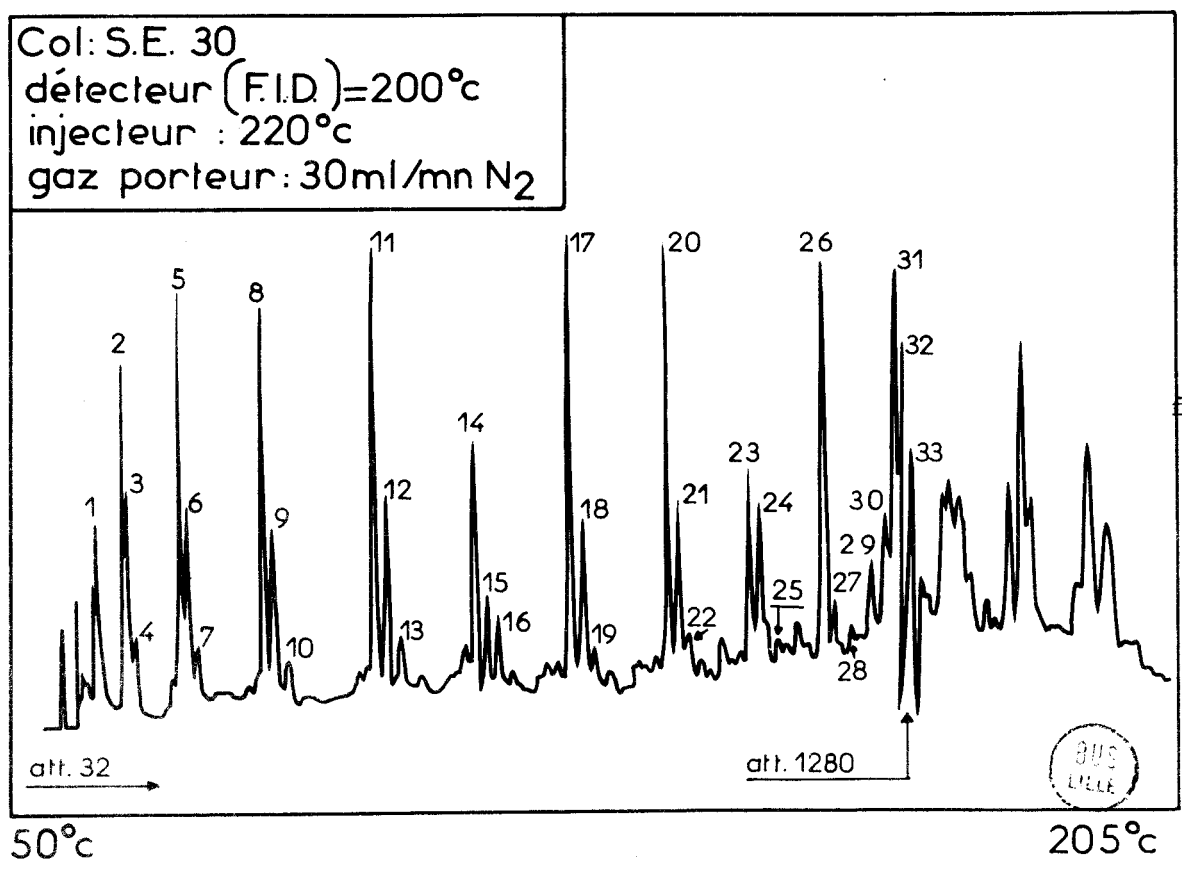
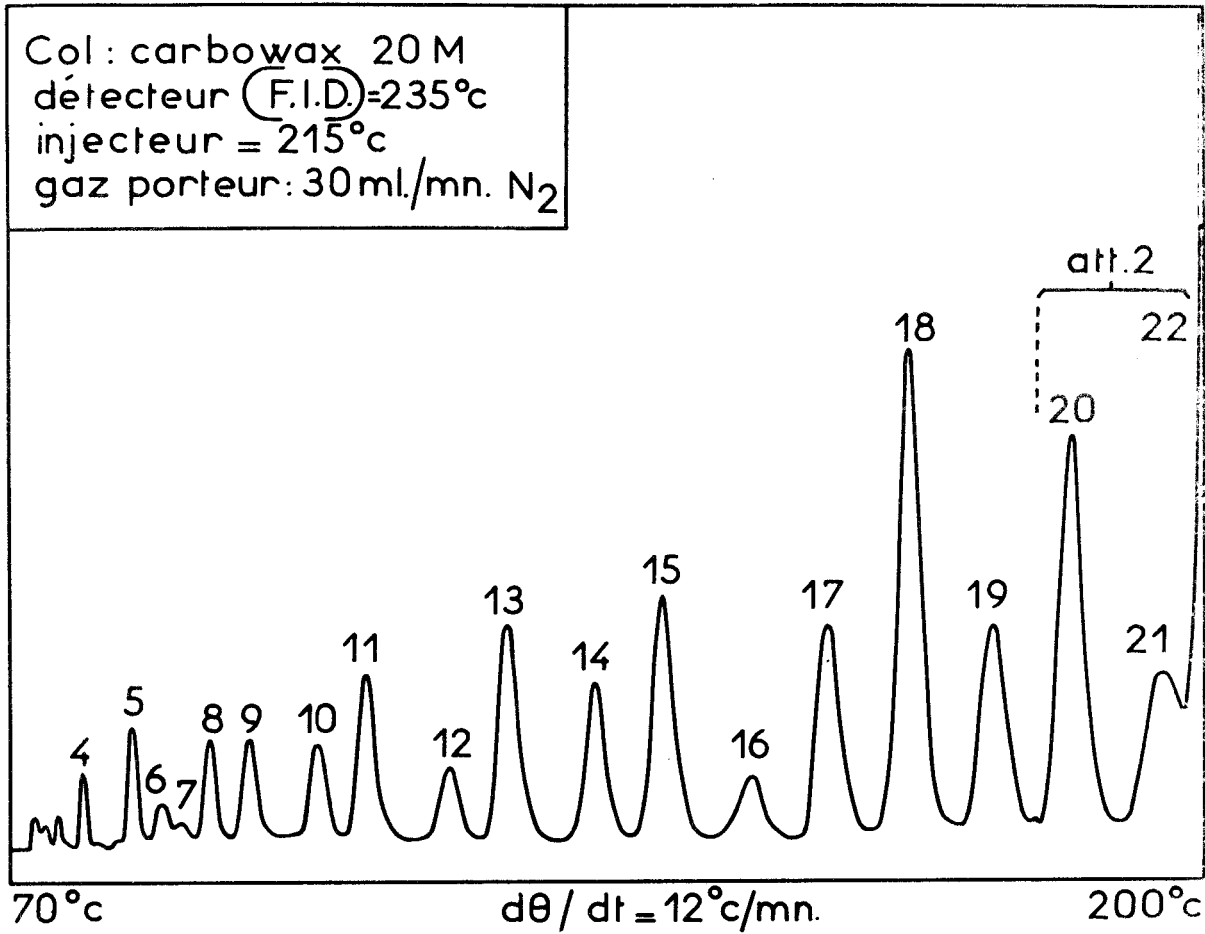


fig 5





Obtention d'un chromatogramme (figure 7)

$O_i = 50^\circ\text{C}$ - programmation de $2^\circ/\text{mn}$

1-	4mn 25s	butanone - butanal
2-	6mn 50s	pentanone
3-	7mn 7s	pentanal
4-	7mn 58s	heptane
5-	11mn 26s	hexanone
6-	11mn 59s	hexanal
7-	13mn 45s	octane

programmation de $10^\circ/\text{mn}$ puis isotherme à 80°C .

8-	17mn 57s	heptanone
9-	18mn 39s	heptanal
10-	20mn 5s	nonane

programmation de $10^\circ/\text{mn}$ puis isotherme à 100°C .

11-	24mn 53s	octanone
12-	25mn 30s	octanal
13-	27mn 40s	décane

programmation de $10^\circ/\text{mn}$ puis isotherme à 120°C .

14-	32mn 42s	nonanone
15-	33mn 23s	nonanal
16-	34mn 20s	undécane

programmation de $10^\circ/\text{mn}$ à 130°C .

17-	39mn 31s	décanone
18-	40mn 37s	décanal
19-	41mn 28s	dodécane

programmation de $10^\circ/\text{mn}$ puis isotherme à 150°C .

20-	46mn 55s	undécanone
21-	47mn 46s	undécanal
22-	48mn 20s	tridécane



programmation de 10°/mn puis isotherme à 175°C.

- 23- 53mn 25s dodécanone
- 24- 54mn dodécanal
- 25- 54mn 34s tétradécane

programmation de 10°/mn puis isotherme à 190°C.

- 26- 59mn tridécane présumés
- 27- 59mn 40s tridécane
- 28- 60mn pentadécane

programmation de 10°/mn puis isotherme à 205°C. $\theta_f = 205^\circ\text{C}$.

- 29- 62mn 58s non identifié
- 30- 63mn 20s non identifié
- 31- 63mn 53s tétradécane
- 32- 64mn tétradécane
- 33- 64mn 20s hexadécane

Remarquons que, dans nos conditions opératoires, l'aldéhyde et la cétone en C_4 sont très peu séparés. Ceci n'est pas gênant puisque, de toute façon, ils ne sont pas dosables. En effet, jusqu'au quatrième pic le chromatogramme n'est pas reproductible. Les produits correspondants ont des tensions de vapeur assez élevées à température ordinaire, et le système de piégeage ne nous permet pas de les conserver intégralement.

Le chromatographe AEROGRAPH 204 B nous a servi également à analyser des produits légers tels que des alcools : méthanol, éthanol ; des dérivés carbonylés : acétaldéhyde, acétone ; et des étheroxydes : oxyde d'éthylène et de propylène.

Ces produits contenus dans l'éprouvette en U sont chauffés à 150°C avant d'être injectés, au moyen d'une vanne à gaz, dans une colonne PORAPAK/Q de longueur 2,13m et de diamètre 3,175mm. Sa température initiale est de 60°C. Après la sortie du troisième pic, on effectue une programmation de 6°C/mn jusqu'à 170°C (température finale).

Le détecteur est à 240°C et le débit d'azote R est de 30 ml/mn.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 5c.

Par ordre de sortie, nous avons les produits suivants :

1- méthane 2- éthylène 3- éthane 4- propylène 5- propane
6- oxyde d'éthylène 7- méthanol 8- acétaldéhyde 9- butène I
10- butane 11- éthanol 12-oxyde de propylène 13- propanal
14- acétone et 15- pentane.

Nous avons utilisé les hydrocarbures de la société FLUKA. Leur degré de pureté est supérieur à 98 % et ils sont exempts d'oléfines. L'oxygène provient de l'AIR LIQUIDE. Il est purifié par un passage lent dans un piège refroidi à $- 80^{\circ}\text{C}$.

/ PREMIERE PARTIE /

LE MECANISME DE L'OXYDATION

DES HYDROCARBURES LOURDS

CHAPITRE PREMIER

OXYDATION MENAGEE DE L'HEXADECANE EN PRESENCE DE LIQUIDE

--oO Oo--

A) GENERALITES

Nous avons exposé dans la première partie de ce mémoire les raisons qui peuvent conduire à la réalisation d'expériences en phase gazeuse en présence de liquide. Il s'agit en fait de jeter un pont entre deux catégories de travaux : ceux effectués en phase gazeuse pure et ceux dits en phase liquide où le rôle de la phase gazeuse est de plus en plus important au fur et à mesure que la température s'élève.

Ces travaux avaient été entrepris au Laboratoire par LEMAHIEU et LUCQUIN à l'aide d'une version simplifiée de l'appareil décrit précédemment. Par l'analyse des courbes de variation de pression, ils ont pu montrer (11) que la présence d'une interface liquide-gaz dans le réacteur augmente la période d'induction, et que la phase liquide intervient ensuite pour dissoudre partiellement les produits de la réaction, régénérer le combustible dans la phase gazeuse, et enfin rompre les chaînes dans cette phase avec une efficacité environ deux fois supérieure à celle des parois du réacteur.

Nous avons donc repris et modifié l'appareil utilisé, comme il a été décrit plus haut, afin d'étudier sur le plan physicochimique surtout

l'influence de l'interface liquide-gaz.

Dans les expériences dont il est ici question, nous avons fait jouer à la diffusion un rôle prépondérant, contrairement à ce qui est fait généralement en cinétique. Le réacteur est alors un volume qui peut, imparfaitement bien sûr, être assimilé à l'une des bulles qui se forment lors d'un barbotage. La solution parfaite pour étudier ces phénomènes serait de réaliser un réacteur dont les parois seraient recouvertes d'un film de liquide. Cela nécessiterait la résolution de problèmes techniques assez délicats.

B) ETUDE PHYSIOCHIMIQUE - ROLE DE LA DIFFUSION

a) Description de la courbe de variation de pression en fonction du temps - Courbes d'effet thermique et lumineux

Pression : Qu'elle soit enregistrée manuellement ou à l'aide d'un capteur, l'allure de la courbe représentant la pression en fonction du temps est toujours la même, et elle a été représentée sur la figure (8). Il s'agit d'une courbe relative à un mélange Hexadécane oxygène 44 % établie à 200°C, la pression initiale d'hydrocarbure étant de 61,6 torr. On observe sur cette courbe d'abord une légère augmentation de pression a-b, sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure, ensuite une contraction b-c qui passe par un maximum en c au bout de 6 mn 30 s et finalement une augmentation importante c-d-e avec un point d'inflexion se situant vers 10mn.

Il est facile de constater que l'allure générale de cette courbe est identique à celle que l'on obtient dans certains cas avec des hydrocarbures plus légers tels que le butane, à partir d'un mélange gazeux préalable (ex. butane-oxygène 50 % - 278°C) (15). Dans tous les cas, la vitesse définie comme étant la dérivée de la variation de pression passe par un maximum (V_m) au point d'inflexion d et diminue ensuite pour tendre vers zéro (e). C'est au moment où cette vitesse est maximale que la réaction se trans-

forme en explosion à plus haute température. Il s'agit d'une réaction en chaînes ramifiées qui est caractérisée par sa période d'induction τ (temps qui sépare l'instant de la mise en contact des réactifs du maximum de vitesse).

La contraction b-c, liée à l'accumulation de peroxydes n'est facilement observable qu'avec des hydrocarbures relativement lourds. Pratiquement inexistante avec le propane, elle ne peut être observée avec le butane et le pentane que dans certaines conditions paramétriques.

L'effet de pression positif ab est quant à lui, beaucoup plus difficile à expliquer. Il semble qu'il ne faille pas chercher à lui donner une signification cinétique très précise. On a pensé tout d'abord attribuer ce phénomène à un effet de pyrolyse induite. Des analyses ont montré qu'une légère accumulation d'hydrocarbure d'un nombre de carbones inférieur à l'hydrocarbure utilisé se produisait au début de la réaction, mais nous verrons que cela ne se produit généralement qu'en présence de liquide, et que de toute manière la quantité d'espèces légères produites ne suffit pas à expliquer cet effet de pression positif. C. BAILLET a d'autre part montré (16) qu'il était dû, pour une grande part, à la méthode expérimentale. On le retrouve d'ailleurs dans certaines expériences réalisées avec des hydrocarbures légers. Néanmoins, il a été montré (16) que cette perturbation n'avait pas de répercussion sur la mesure de la période d'induction qu'il est donc possible d'étudier par cette méthode.

Effet thermique : Nous avons décrit précédemment la méthode thermométrique. La courbe obtenue est représentée sur la figure (8a). Au moment de l'introduction il se produit un pic dont l'origine a été contestée. Il semble que l'on puisse relier ce phénomène à la compression adiabatique des gaz frais (17 - 18). Puis, après un temps relativement court, la température s'élève jusqu'à un maximum M et elle redécroit ensuite lentement.

Nous n'avons pas représenté sur la figure (8) de courbe de variation de l'émission lumineuse. Elle ne diffère absolument pas dans sa

forme de celle de l'effet thermique (le pic initial mis à part) et elle est toujours en phase avec lui.

b) Déphasages observés entre l'effet thermique (ou lumineux) et la variation de pression en présence de liquide

1) Variation de l'effet thermique le long de l'axe du réacteur

A l'aide du dispositif de la figure (1c), nous avons donc réalisé successivement la même expérience en modifiant pour chacune d'entre elles la position de la soudure chaude du thermocouple par rapport à la surface du liquide. Les enregistrements diffèrent notablement suivant la position du thermocouple, ce qui confirme l'intervention importante de la diffusion dans ce système.

Nous avons mesuré la période d'induction τ définie par le temps qui sépare le pic d'introduction et le maximum, ainsi que $\Delta\theta_M$ qui est l'élévation maximale de température observée.

Si l'on porte τ en fonction de la distance à la surface du liquide on obtient une courbe qui passe par un minimum. Ce minimum de période d'induction correspond à un maximum sur la courbe $\Delta\theta_M = f(x)$ (fig. 9 a-b)

Au voisinage de la surface du liquide ($x=0$), la réaction présente une période d'induction très longue correspondant à un $\Delta\theta$ faible. Au sein du liquide, aucune variation n'est observée, mais il faut alors tenir compte de l'inertie thermique du liquide qui est grande. Par contre, au point x_1 la période d'induction est courte et la quantité de chaleur dégagée est maximale.

On peut ainsi tracer un réseau de courbes à différentes températures pour une concentration initiale d'hydrocarbure dans la phase gazeuse constante. Le choix est limité vers les températures élevées à cause de la possibilité d'explosion et vers les basses températures par le manque

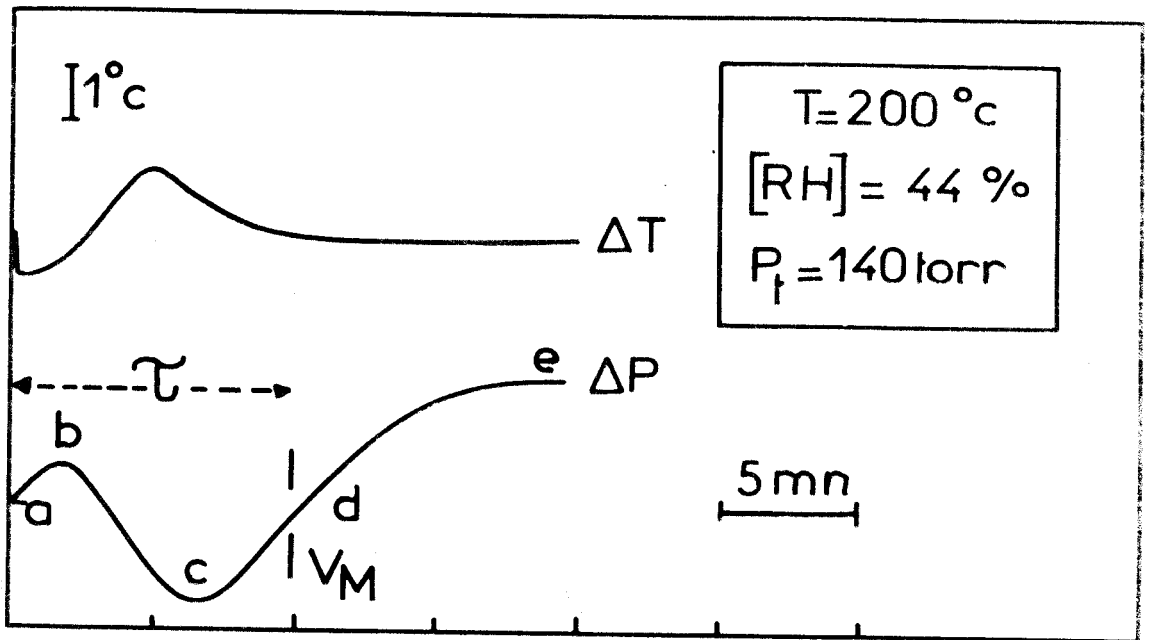


fig 8

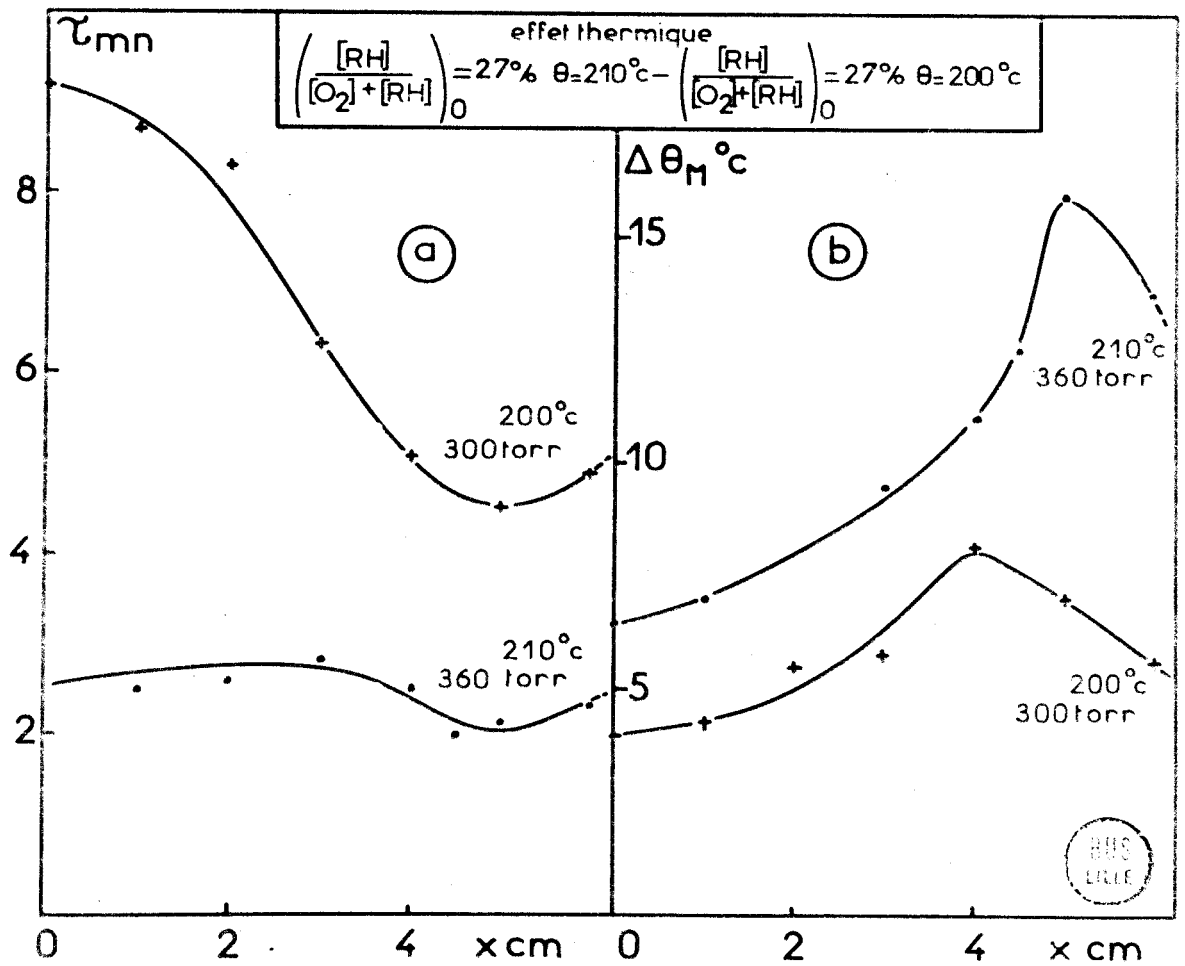


fig 9

de sensibilité du thermocouple et les trop faibles élévations de température qui s'y produisent. Nous avons réalisé ces expériences à 200 et 210°C. Chaque point sur ces courbes représente la moyenne de deux ou trois expériences.

Quand la température s'élève, le maximum de $\Delta\theta$ croît très vite, tandis que, la période d'induction bien que passant toujours par un minimum, semble s'uniformiser dans le réacteur.

La réaction est donc plus rapide au point x_i (fig. 14a) et il semble que le maximum de la réaction lente se déplace vers le liquide au fur et à mesure que l'oxygène se consomme. Simultanément l'intensité de la réaction décroît à cause de la raréfaction de l'oxygène.

On peut ainsi faire un parallèle entre cette propagation de réaction lente et celle d'une déflagration dans un mélange combustible, à cette différence qu'ici la vitesse est très lente. Si τ_i est la période d'induction au maximum et τ_s à la surface du liquide, la vitesse s'écrit :

$$V = \frac{x_i}{\tau_s - \tau_i}$$

On trouve à 200°C : $V = 1,1$ cm/mn

à 210°C : $V = 6,6$ cm/mn

2) Déphasages dans le temps entre les différents effets physiques caractérisant la réaction

Une différence évidente entre l'effet de température et celui de pression est, nous l'avons dit, que le premier présente un caractère nettement ponctuel, tandis que le second est un effet intégré à tout le réacteur. Il nous semble intéressant d'enregistrer simultanément pour une même réaction les trois effets que nous avons signalés plus haut.

Il nous est apparu dès les premières expériences que

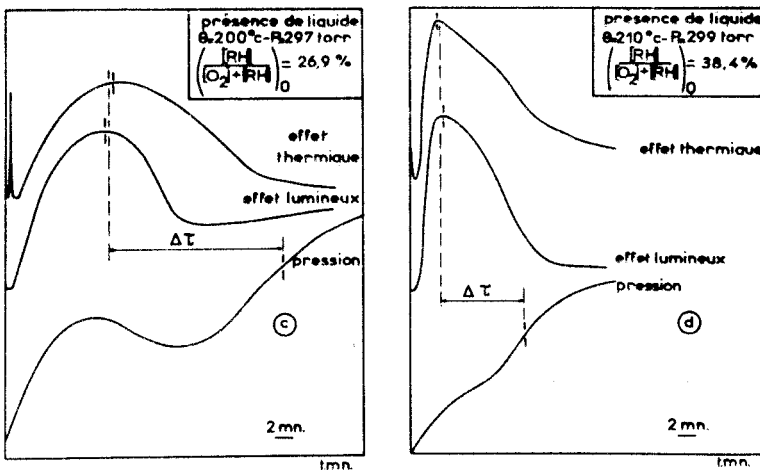
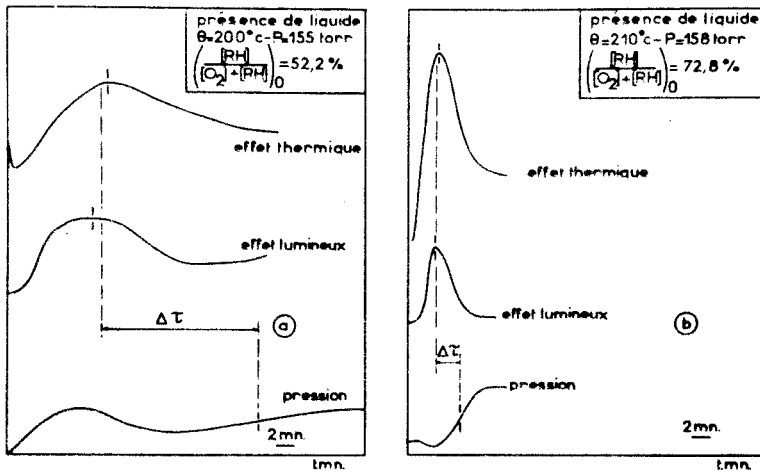
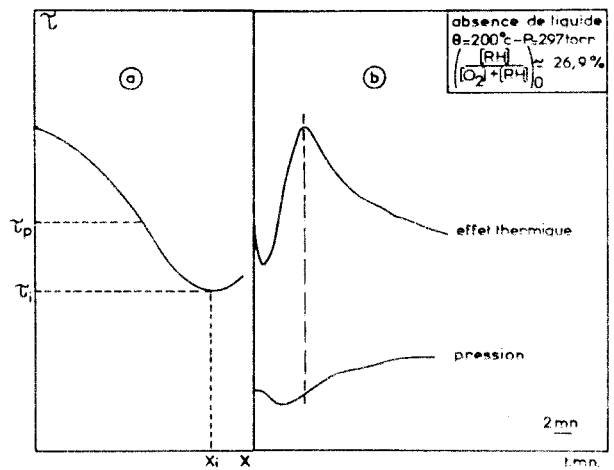


fig 10

fig 11



d'importants déphasages existaient entre ces différents phénomènes. Les courbes température et émission lumineuse en fonction du temps évoluent en phase alors que la courbe en S de l'effet de pression est très retardée par rapport aux deux autres phénomènes (différence entre les périodes d'induction $\Delta\tau \approx 1/4$ h).

Les courbes qui en rendent compte ont été présentées sur la figure (10). On remarquera que l'augmentation de la pression totale joue peu sur le déphasage et que l'influence de la température est très importante, à savoir qu'une augmentation de 10°C à 155 torr, fait passer $\Delta\tau$ de 17mn à 3mn (fig. 10a - 10b). Vers 298 torr, le $\Delta\tau$ semble varier légèrement moins vite avec la température (fig. 12c - 12 d).

Considérons la courbe donnant $\tau = f(x)$ (fig. 11). Dans les expériences précédentes, nous avons placé définitivement le thermocouple en x_1 afin d'obtenir l'élévation de température maximale, puisque le minimum de τ correspond au maximum de θ . Si τ_p correspond à la période d'induction mesurée par l'effet de pression, la seule vue du diagramme permet de prévoir l'avance que prendra l'effet de température.

Remarque : En absence de liquide selon les conditions paramétriques, ce déphasage peut parfois disparaître, mais il arrive aussi qu'il persiste. Nous verrons plus loin que l'existence d'un gradient de concentration créé par la diffusion dans le réacteur est une hypothèse que l'on peut avancer pour expliquer ce phénomène. Nous pensons que la persistance du déphasage est due à la présence du capillaire d'introduction à partir duquel l'hydrocarbure diffuse vers le réacteur, même en absence de liquide. Ceci laisserait à penser que cette technique ne donne des résultats sûrs qu'à la condition d'opérer à tension de vapeur saturante.

3) Essai d'interprétation

C'est un fait bien connu que la vitesse d'oxydation d'un hydrocarbure est maximale pour une concentration donnée de cet hydrocarbure dont la valeur se situe généralement vers 50 % pour les premiers

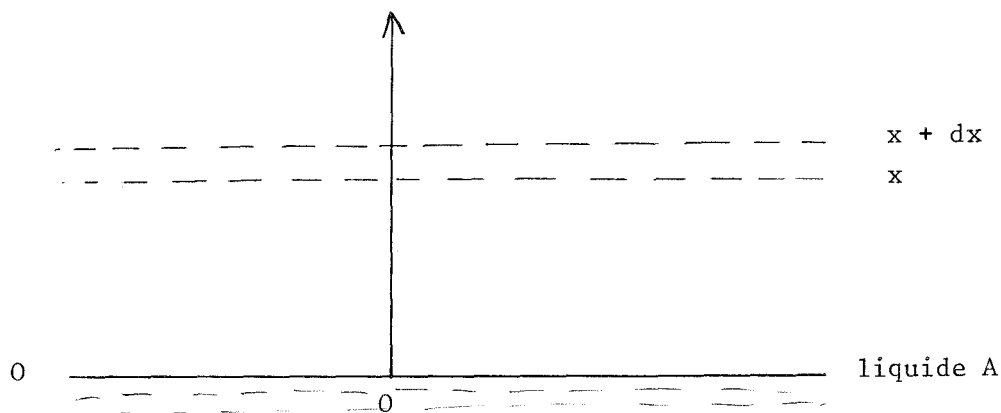
termes alors que pour les paraffines supérieures cette valeur est généralement plus faible.

Les considérations qui précèdent (vitesse maximale en un point donné du réacteur, par ailleurs parfaitement isotherme, déplacement de ce maximum en fonction du temps) suggèrent l'hypothèse suivante : il existe dans le réacteur un gradient de concentration de l'hydrocarbure qui semble être stable alors que le mélange homogène devrait avoir le temps de se réaliser. Ce gradient entraîne l'existence d'un point x_1 , où la concentration possède la valeur optimale à laquelle la vitesse de la réaction d'oxydation est la plus élevée.

Par suite de la consommation des réactifs, et particulièrement de l'oxygène qui se trouve être le constituant minoritaire du fait même de la présence du liquide, ce point où la concentration est optimale n'est pas stable et se déplace en fonction du temps.

L'existence d'un gradient de concentration au-dessus d'un liquide qui participe à une réaction dans la phase gazeuse qui le surmonte, peut être facilement montré dans le cas d'une réaction d'ordre 1. Soit en effet un liquide A, surmonté d'un gaz inerte, au sein duquel le liquide possède la tension de vapeur P_A .

Supposons que dans les conditions de l'expérience considérée le corps A soit susceptible de se décomposer suivant un processus du premier ordre avec la constante de vitesse k_A .



Considérons deux plans parallèles d'abscisse x et $x + dx$ comptée à partir de la surface du liquide :

soit $-D \left(\frac{dP_A}{dx} \right)_x$ la quantité de molécules de A traversant 1 cm^2 du plan d'abscisse x par unité de temps (évidemment dans la direction des concentrations décroissantes et avec D coefficient de diffusion de A).

$-D \left(\frac{dP_A}{dx} \right)_{x+dx}$ sera ce même flux de A au travers du plan d'abscisse $x + dx$.

Dans le volume limité par les plans x et $x + dx$, il entre :

$$-D \left(\frac{dP_A}{dx} \right)_x$$

et il en ressort :

$$-D \left(\frac{dP_A}{dx} \right)_{x+dx} - D \left(\frac{d^2P_A}{dx^2} \right)_x dx$$

Dans le même temps, la réaction crée $\left(\frac{dP_A}{dt} \right) dx$ molécules de P_A . Si un état stationnaire s'établit, on a :

$$-D \frac{d^2P_A}{dx^2} dx = \frac{dP_A}{dt} dx$$

$$-\frac{dP_A}{dt} = kP_A \quad \text{d'où}$$

$$-D \frac{d^2P_A}{dx^2} - kP_A = 0$$

La résolution de cette équation donne la répartition des concentrations en fonction de x .

L'équation caractéristique s'écrit :

$$Dr^2 - k = 0 \quad r = \sqrt{\frac{k}{D}}$$

La solution de l'équation est de la forme :

$$P_A = Ae^{r_1 x} + Be^{r_2 x}$$

soit $P_A = Ae^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x} + Be^{\sqrt{\frac{k}{D}} x}$

Pour $x = 0$ $P_A = P_A^\circ$ (tension de vapeur saturante de A à la température du réacteur.)

Si $x \longrightarrow \infty$ $P_A \longrightarrow 0$

pour $x = 0$ $P_A^\circ = A + B$

pour $x = \infty$ $0 = Be^{\sqrt{\frac{k}{D}} x}$ ce qui implique $B \longrightarrow 0$

d'où

$$P_A = P_A^\circ e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x}$$

C'est cette loi qui régit la concentration de A le long de l'axe du réacteur. Elle diminue exponentiellement quand on s'éloigne de la surface du liquide, et d'autant plus vite que la constante de vitesse k est grande.

La transposition d'un tel calcul à une réaction à deux constituants, en chaînes ramifiées de surcroît, est très difficile analytiquement. Mais on conçoit qu'il est possible de poser d'une part les équations qui gouvernent la cinétique et d'autre part celles qui gouvernent la diffusion,

$$V_2 = \alpha S (P_{RH}^{\circ} - P_{RHg})$$

où S est la surface du liquide en contact avec le gaz et α un coefficient de proportionnalité tenant notamment compte du coefficient de diffusion. Il s'établira donc au moins en début de réaction, un régime stationnaire et on pourra écrire que :

$$V_1 = V_2 \text{ soit}$$

$$\frac{k_2}{k_6^{1/2}} (V_i)^{1/2} P_{RHg} = \alpha S (P_{RHg}^{\circ} - P_{RHg})$$

$$\frac{k_2}{k_6^{1/2}} (V_i)^{1/2} P_{RHg} = \alpha S P_{RH}^{\circ} - \alpha S P_{RHg}$$

$$\left[\frac{k_2}{k_6^{1/2}} (V_i)^{1/2} + S \right] P_{RHg} = \alpha S P_{RH}^{\circ}$$

$$\text{soit } P_{RHg} = \frac{\alpha S P_{RH}^{\circ}}{k_2 k_6^{-1/2} (V_i)^{1/2} + \alpha S}$$

D'où la vitesse de la réaction (V_1) :

$$V_1 = \frac{k_2 k_6^{-1/2} (V_i)^{1/2} \alpha S P_{RH}^{\circ}}{k_2 k_6^{-1/2} (V_i)^{1/2} + \alpha S}$$

Dès lors, suivant l'importance respective du terme diffusif αS et du terme cinétique $k_2 k_6^{-1/2} (V_i)^{1/2}$ on aura deux régimes différents.

Un régime diffusif pour $S \propto \ll k_2 k_6^{-1/2} (V_i)^{1/2}$

alors $V_1 = \alpha S P_{RH}^\circ$

et un régime cinétique pour $\alpha S \gg k_2 k_6^{-1/2} (V_1)^{1/2}$

$$V_1 = k_2 k_6^{-1/2} P_{RH}^\circ (V_1)^{1/2}$$

Ces deux cas, par ailleurs très simplifiés, représentent des cas limites. Les expériences décrites au paragraphe précédent correspondent à un cas intermédiaire où diffusion et cinétique interviennent semble-t-il de façon comparable. Il faut de plus noter que la mesure des périodes d'induction correspond à la réaction en chaînes ramifiées, et que la complexité en est encore augmentée.

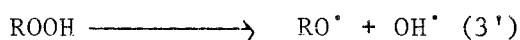
c) Etude analytique de l'oxydation de l'hexadecane à basse température en présence ou en absence de liquide

1) Etude bibliographique

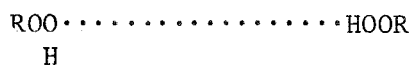
L'oxydation des hydrocarbures à des températures relativement basses, allant de l'ambiante à 160°C, a été très abondamment étudiée et de nombreux ouvrages tels que (20) (32) (33) ont été consacrés à ce vaste sujet. A cause des températures peu élevées envisagées, il s'agit toujours de réactivité en phase liquide.

C'est BOLLAND en 1946 (21) qui démontra que ces réactions étaient des réactions en chaînes à ramification dégénérée par les hydroperoxydes dans le cas des esters oléfiniques. TWIGG montra en 1954 (22) que le schéma proposé par BOLLAND, dans le cas où les hydroperoxydes étaient les produits majoritaires, pouvait être transposé au cas plus général des hydrocarbures saturés et de la plupart des composés organiques.

Le schéma proposé par BOLLAND est le même que celui cité au paragraphe précédent, avec une réaction supplémentaire conduisant à la décomposition de l'hydroperoxyde pour ramifier la chaîne.



On a pu montrer qu'elle était du premier ordre cinétique à condition que la concentration soit suffisamment faible (ou bien qu'elle se produise en phase gazeuse). Par contre à concentration plus élevée, la décomposition suit une loi bimoléculaire avec passage par un complexe de transition faisant intervenir une liaison hydrogène (23).



Suivant la structure de l'hydroperoxyde, ces décompositions conduisent à des produits finals différents. Les hydroperoxydes primaires ne perdent généralement pas de carbone et donnent un alcool et de l'eau (24), les secondaires une cétone ou un alcool, sans perte de carbone non plus (25) (26). Avec les tertiaires on assiste à la rupture de la liaison c-c pour donner des cétones. S'il se forme des alcools, il n'y a pas de rupture c-c (27). La formation d'alcool est d'ailleurs assez sensible aux conditions expérimentales. Nous verrons qu'aux plus hautes températures où nous avons travaillé, il est difficile de les mettre en évidence. TWIGG (22) signale déjà leur absence avec le n décane à 148°C.

EMANUEL' et COLL (28) ont pu montrer que les alcools et les cétones sont des produits directement issus des hydroperoxydes, par la réalisation d'une très belle expérience qui consiste à arrêter l'oxydation d'un échantillon de n décane par exemple, et d'y détruire les peroxydes qui se sont formés.

Ils redémarrent ensuite l'oxydation du même échantillon et observent l'effet de cette opération sur les courbes d'accumulation de produits. On s'aperçoit que la perturbation maximale est apportée sur la courbe d'accumulation des alcools (pic positif au moment de la destruction). L'effet se fait déjà nettement moins sentir sur les dérivés carbonylés, ce qui semble montrer qu'il existe une autre voie pour les former.

Enfin, la courbe d'accumulation des acides n'est pas affectée.

La filiation hydroperoxyde \longrightarrow alcool, a aussi été démontrée dans le cas du cyclohexane à l'aide de traceurs isotopiques. Tout

le cyclohexanol provient du cyclohexylhydroperoxyde (29). Le fait que des autres signalent l'absence d'alcools dans certains cas (28), peut s'expliquer par leur fragilité relative dans certaines conditions paramétriques et particulièrement si la température est trop élevée. Ils se transforment alors en dérivés carbonylés.

L'importance des alcools supérieurs dans l'industrie a fait rechercher des méthodes de préparation directe à partir des hydrocarbures par l'emploi de catalyseurs appropriés.

Il semble que le plus efficace soit l'acide borique (ou l'anhydride borique). On remarque d'ailleurs que la température demeure assez basse (de 155 à 170°C) et que l'on travaille toujours avec des concentrations en oxygène ne dépassant pas 5 %. Un fait important est à signaler. Si des aromatiques se trouvent à l'état d'impuretés dans l'hydrocarbure de départ, la catalyse par l'acide borique de l'oxydation de ces impuretés conduit à des phénols qui inhibent la réaction (30). Il est donc important avant d'entreprendre une telle opération de bien purifier l'hydrocarbure. Quoiqu'il en soit, la catalyse par l'acide borique conduit à des alcools secondaires avec dans les conditions précitées un rendement maximal de 50 %. Quant à ce qui est du mode d'action de l'acide borique, on a pu montrer (31) que ce dernier n'agissait pas seulement par simple estérification, car l'essai de catalyse avec d'autres acides, même plus forts tel que l'acide phtalique, s'est montré négatif. On pense plutôt qu'il y aurait capture de l'hydroperoxyde sous forme d'un complexe dont la nature reste à déterminer.

L'oxydation catalysée des hydrocarbures lourds en phase liquide ne se limite évidemment pas à l'influence de l'acide borique. Un aspect important se retrouve dans la catalyse par les sels de métaux de transition; souvent appelés dans ces conditions "sels de métaux de valence variable" par les auteurs. L'intérêt d'une telle étude réside dans le fait que ces réactions touchent à deux domaines importants de la cinétique chimique : les réactions ioniques et les réactions radicalaires, les deux types se rencontrant ici lors d'un même processus. Une autre motivation réside dans le fait que l'on peut

être conduit à la compréhension en biochimie du mécanisme d'action de certains enzymes comme les cytochromes qui interviennent lors des phénomènes de respiration (on sait en effet que beaucoup d'enzymes possèdent comme noyau un atome d'un métal de transition : le fer dans le cas des cytochromes).

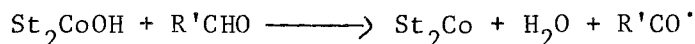
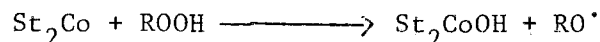
Leur mode d'action est généralement très complexe. Ils sont susceptibles d'agir sur toutes les étapes caractérisant la réaction en chaîne (initiation, propagation, ramification et rupture), ce qui fait qu'ils possèdent souvent à côté de leurs propriétés catalytiques des propriétés inhibitrices. On peut cependant dire que leur rôle principal consiste à décomposer les hydroperoxydes et donc à favoriser la réaction de ramification. Par exemple l'action du Co^{2+} peut s'écrire (30) :



mais on peut aussi avoir, quoique moins fréquemment :



Cependant la réduction de Co^{3+} en Co^{2+} se fait plus généralement par l'intervention des aldéhydes suivant la séquence (34) :



où St représente l'ion Stéarate.

Il a été montré qu'à dose élevée, c'est le côté inhibiteur qui prévaut. Par exemple, dans le cas de l'action des sels cuivreux sur l'oxydation du n Décane au-dessus d'une certaine concentration critique, la catalyse disparaît pour faire place à un allongement considérable de la période d'induction (35). On admet alors que c'est l'action du "catalyseur" sur les processus de rupture qui est prépondérante.

Cette brève revue de la littérature montre le caractère très diversifié que présente l'oxydation des hydrocarbures lourds en phase liquide.

Nous allons essayer de montrer ce qui se produit quand on augmente, dans le cas de la méthode que nous utilisons, la température. LEMAHIEU et LUCQUIN (11) ont pu mettre en évidence le passage progressif de l'oxydation en phase liquide pure, à l'oxydation de phase gazeuse. En effet, vers les températures de 160°C, la courbe de variation de la pression telle que nous l'avons décrite au chapitre premier, paragraphe B, ne présente plus qu'une période de contraction correspondant à l'accumulation de peroxydes. Cette catégorie d'expériences se rattache indiscutablement à la série de réactions en phase liquide, dans lesquelles on met le combustible en présence d'une atmosphère d'oxygène dont on mesure la diminution de pression et de volume.

Nous allons maintenant examiner de façon plus approfondie les phénomènes chimiques qui se produisent dans l'oxydation des hydrocarbures lourds en phase gazeuse à des températures peu éloignées de la limite d'explosion.

Les méthodes chromatographiques que nous avons employées ont été décrites en détail dans la première partie de ce travail et nous n'y reviendrons pas. Les dosages que nous avons effectués l'on été soit en présence de liquide, soit encore pour des raisons de commodité en absence de liquide, mais à des tensions de vapeur en hydrocarbure peu éloignées de la tension de vapeur saturante. On peut dire d'ailleurs que dans ces conditions, l'aspect qualitatif des phénomènes ne présente que peu de différence quand on passe d'une série d'expériences à l'autre.

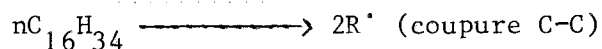
2) Dosages des produits à point d'ébullition élevé (Présence de liquide)

La majeure partie des produits d'oxydation lourds

sont des composés carbonylés, des acides et des hydrocarbures de poids moléculaire inférieur à celui de l'hexadécane qui était utilisé pour ces expériences. On trouve pratiquement tous les composés avec un nombre d'atome de carbone allant de 4 à 11 (dérivés carbonylés) et de 7 à 15 (hydrocarbures).

Les courbes d'accumulation sont représentées sur les figures (12) et (13). Remarquons que nous n'avons pas mis d'alcools lourds en évidence, nous relierons plus loin cette anomalie apparente à l'apparition des hydrocarbures saturés. Un grand nombre de composés voient leur concentration passer par un maximum, au maximum de vitesse, tel que nous l'avons défini. Ceci est peut être à mettre en relation avec les déphasages que nous avons déjà signalés entre les divers effets physiques caractérisant la réaction. Ces produits évoluant comme des intermédiaires, il faut se garder de leur attribuer un rôle capital. Dans ces expériences où nous travaillons en présence de liquide, il n'est pas exclu que leur dissolution dans cette phase devienne à un moment donné prépondérante sur leur formation. Le dosage tel que nous l'effectuons peut donc faire apparaître une diminution de leur concentration.

Nous nous sommes surtout attachés au dosage des hydrocarbures légers qui sont détectés dès le début de la réaction (fig. 12b et 13). Dans cette zone, leur courbe d'accumulation est très semblable à la courbe de pression, ce qui pourrait conduire à penser qu'ils sont responsables de l'effet positif rencontré au début de la réaction. Il ne peut pas s'agir de pyrolyse. DOUE et GUIOCHON (36) ont étudié la décomposition thermique de l'hexadécane. Ils signalent d'après SAGERT et LAIDLER (37) que la constante de vitesse de la réaction :



obéit à la relation :

$$k = 10^{18} \exp (-80.000/RT) \text{mn}^{-1}$$

A 200°C, la température au voisinage de laquelle nous

opérons cette constante est de l'ordre de 10^{-19} mn^{-1} . La pyrolyse pure est donc négligeable. L'hypothèse d'une pyrolyse induite est plus acceptable, mais il faudrait mettre des éthyléniques lourds en évidence ; or, nous verrons par la suite que l'on ne trouve que de l'éthylène, du propylène et du butène. L'examen du chromatogramme de la fig. 7 est significatif de la très faible importance de ces éthyléniques dans le milieu réactionnel. Il s'agit donc d'un phénomène particulier que nous appellerons dégradation induite et dont nous exposerons plus loin le mécanisme possible. Cependant, bien que ces hydrocarbures saturés se produisent en quantité appréciable, le calcul montre que cette accumulation n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule l'effet positif initial que l'on constate sur la courbe de variation de la pression. C. BAILLET (16) a d'ailleurs montré que cette accumulation immédiate d'hydrocarbures était liée à la présence de liquide dans le réacteur. Dans tous les cas où on opère en absence de liquide, on observe invariablement une courbe d'accumulation du type de la figure 14a. En présence de liquide, c'est le type 14b qui se manifeste. (C'est ici l'Undécane dans l'oxydation de l'hexadecane qui est pris comme exemple).

L'accumulation d'hydrocarbures saturés se produit tout au long de la réaction. Mais dans le premier stade de celle-ci, il semble qu'une vitesse d'accumulation non nulle à l'instant initial, soit à attribuer à la présence de l'interface liquide-gaz qui, on le sait, perturbe la cinétique de la réaction.

3) Dosage de l'oxygène et des produits légers en fonction du temps

Durant l'oxydation d'un hydrocarbure lourd, les produits à haut point d'ébullition ne sont pas les seuls à s'accumuler et une partie importante des composés chimiques formés ont des poids moléculaires suffisamment bas pour être gazeux à la température ambiante. D'autre part, l'étude de la consommation des produits initiaux (hydrocarbure et oxygène) est nécessaire pour une bonne interprétation de l'ensemble des phénomènes. C'est ce que nous avons entrepris en collaboration avec Mademoiselle BAILLET. Les produits tels que CO , CO_2 , les éthyléniques légers, les hydrocarbures

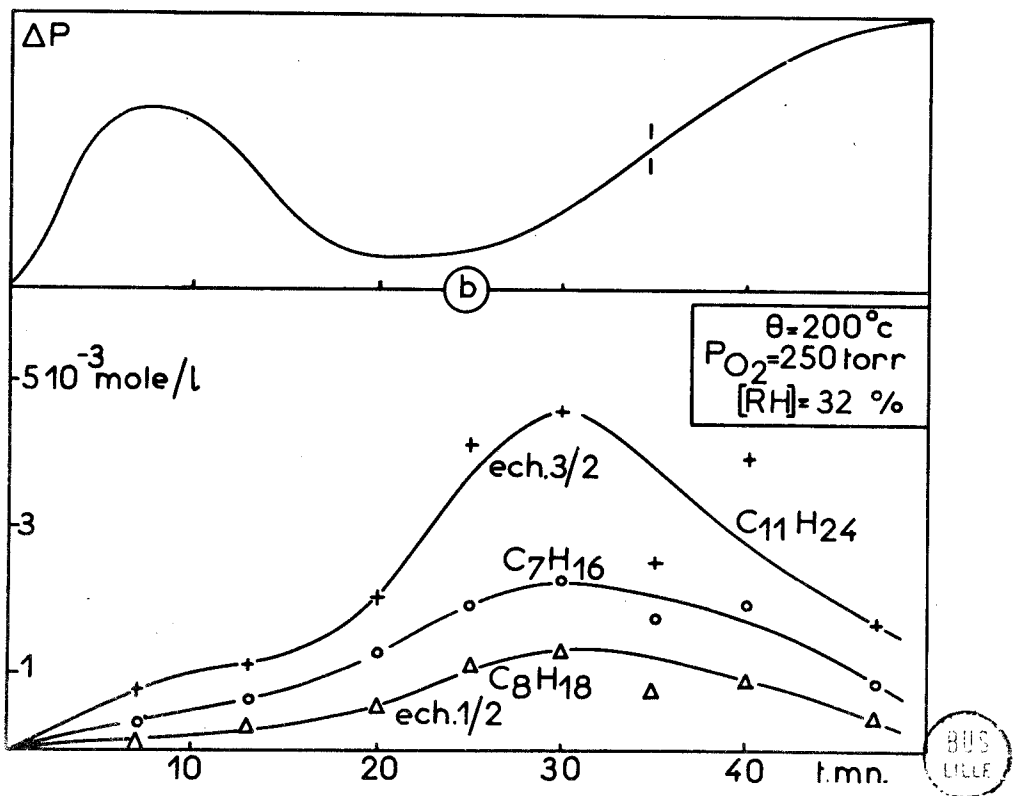
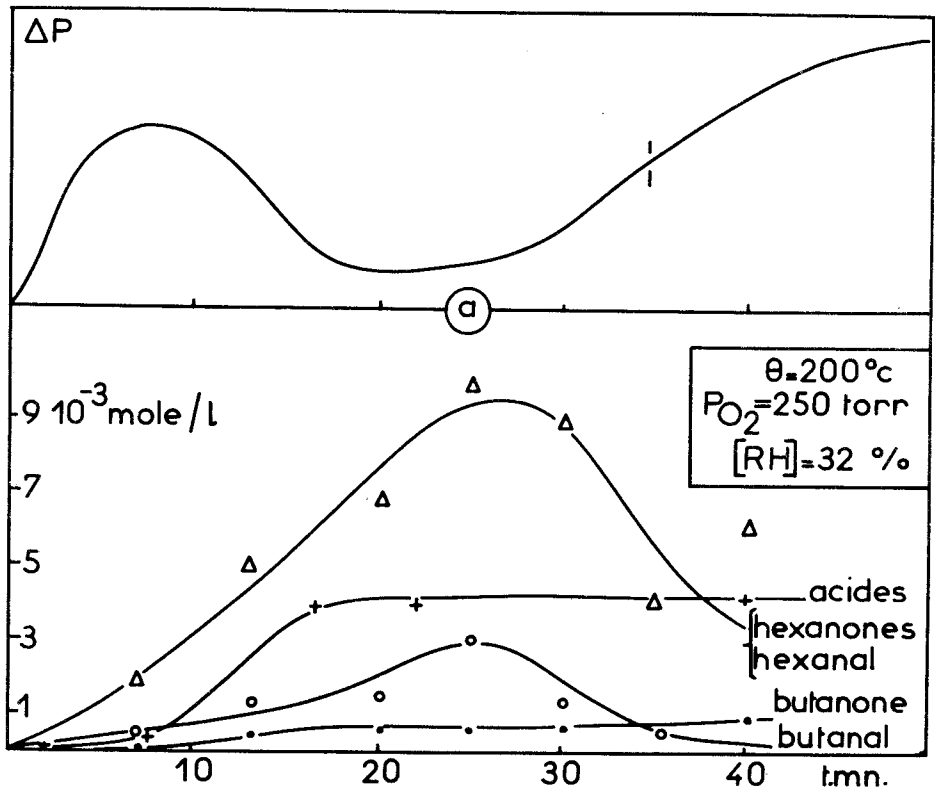


fig 12

BUS
LILLE

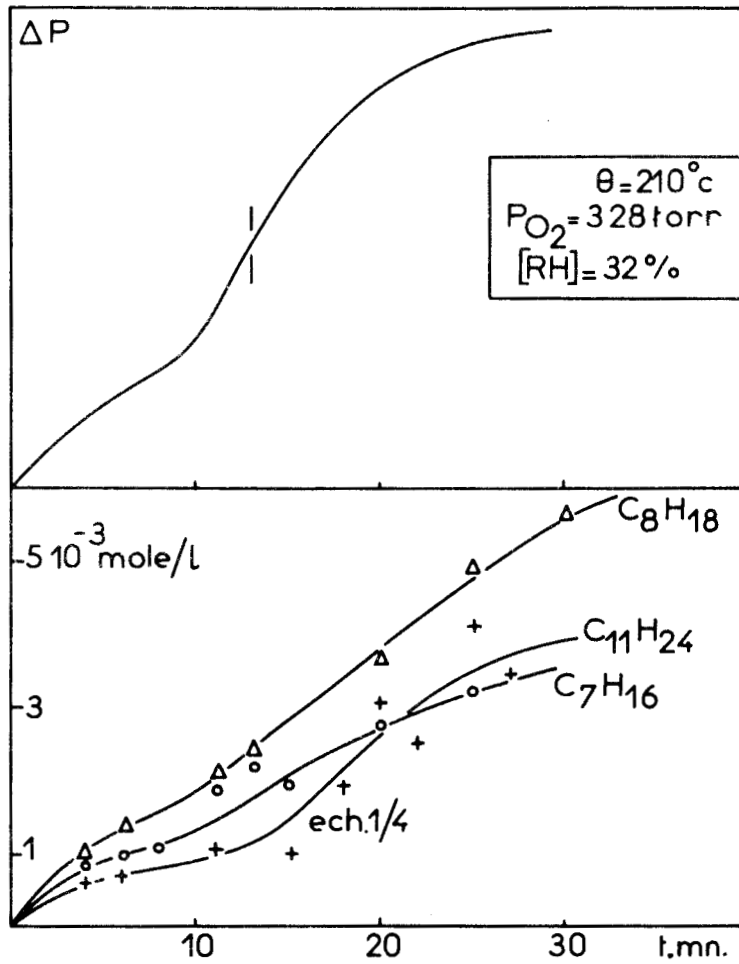


fig 13

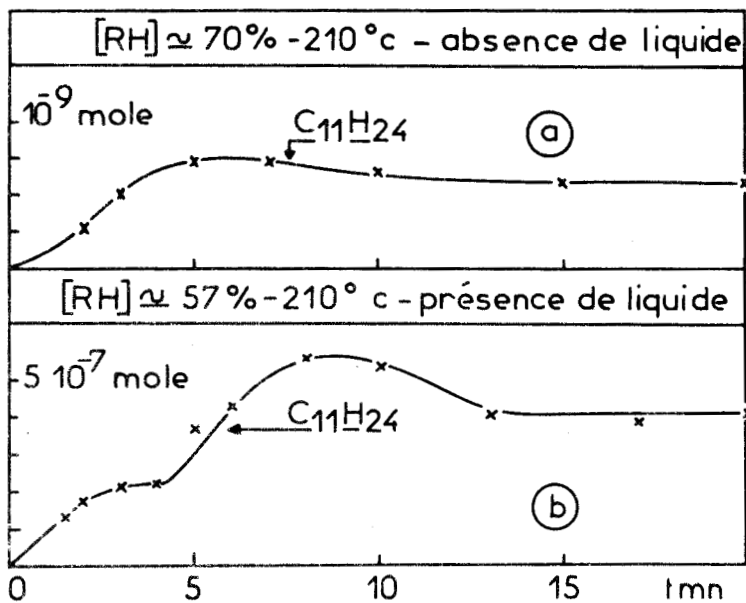


fig 14



comme l'éthane, s'accroissent suivant une courbe en S, dont le point d'inflexion correspond au maximum de vitesse de consommation de l'oxygène. Ce résultat est classique et a été représenté sur les figures 15 et 16.

Dosage de l'oxygène : dans tous les résultats qui suivent, nous sommes restés pour des raisons techniques sur l'isobare 140 torr. C'est en effet la pression idéale qui nous permet de faire varier la concentration de l'hydrocarbure, dans la phase gazeuse, sans faire apparaître de liquide à la température de travail la plus basse (180°C dans notre cas).

Les analyses ont été effectuées par la méthode décrite plus haut, à trois températures différentes : 200°C, 210°C, et 215°C, sur l'isochore 44 %. (La concentration est définie par la valeur du rapport $\frac{P_{RH}}{P_{RH} + P_{O_2}}$). De plus à la température de 210°C nous avons effectué le même dosage pour une autre concentration en hydrocarbure, c'est-à-dire à 25 %.

Les courbes que nous avons obtenues sont représentées sur les figures 15 - 16 - 17, accompagnées des enregistrements d'effet thermique ou de pression correspondants. Dans tous les cas, et quelle que soit la concentration initiale de l'hydrocarbure, la consommation de l'oxygène se fait suivant une courbe en S, dont le point d'inflexion est pratiquement en phase avec le maximum d'effet thermique, à tel point qu'au moment de la remontée de la courbe de pression, il n'y a pratiquement plus d'oxygène. De plus, cette remontée de la pression en fin de réaction ne semble pas affecter les derniers stades de la consommation en comburant.

Il semble donc que la courbe de variation de pression ne puisse pas être prise dans notre cas comme un critère sûr de l'évolution de la réaction, surtout à des stades avancés de celle-ci. Nous examinerons cette question plus en détail lors d'un essai d'interprétation dans la suite de notre travail.

Si l'on admet la courbe de consommation de l'oxygène comme critère d'avancement de la réaction, on peut tenter de mesurer son énergie globale d'activation par application de la formule :

$$\tau e^{-E/RT} = c \text{ te sur une isobare}$$

où τ représente la période d'induction, définie ici par rapport à la consommation de l'oxygène.

On a porté sur la figure (17), le logarithme de la période d'induction en fonction de l'inverse de la température. Il est difficile avec l'hexadécane de rester sur une isobare quand on abaisse la température tout en gardant constante la concentration initiale (l'apparition de la phase liquide faisant diminuer la variance de une unité). Nous n'avons donc reporté que les résultats obtenus à trois températures différentes pour une concentration de 44 % en hydrocarbure. La pente de la droite d'Arrhénius conduit à une énergie globale d'activation de 51 Kcal.

Consommation de l'hydrocarbure initial : La concentration de l'oxygène ayant été suivie au cours de la réaction, il nous a paru intéressant d'évaluer la consommation de l'hydrocarbure initial. On s'aperçoit alors immédiatement qu'il est difficile de la mettre en évidence si la concentration $(RH_0) / (RH_0) + (O_2)_0$ est supérieure à 25 %. Toutes nos tentatives de dosage à des concentrations supérieures se sont avérées impossibles.

La figure 16 représente la courbe de consommation de l'hexadécane à 25 %. Nous voyons qu'elle est parfaitement en phase avec celle de l'oxygène.

On peut se demander pourquoi cette consommation est si faible (indéetectable à 44 % par exemple). Ceci est dû au fait que la molécule d'hexadécane est très consommatrice d'oxygène (stoechiométrique à 4 %). Très vite, quand on augmente la concentration, l'ordre de la réaction est dégénéré par rapport à l'hydrocarbure et la vitesse (initiale tout au moins) ne dépend plus que de P_{O_2} . Nous trouverons plus loin une conséquence de ceci à propos du déplacement de la limite d'apparition du phénomène appelé pic d'arrêt.

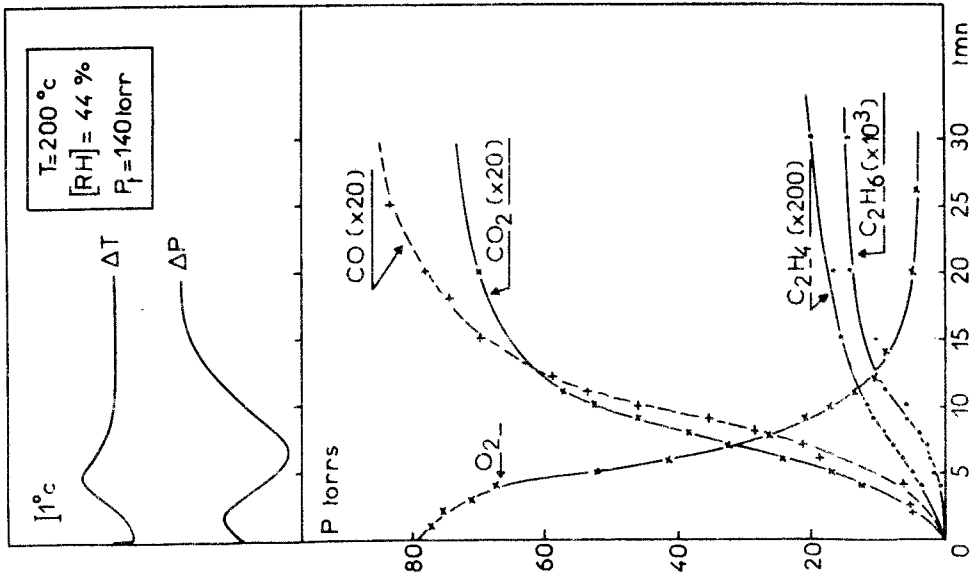


FIG 15

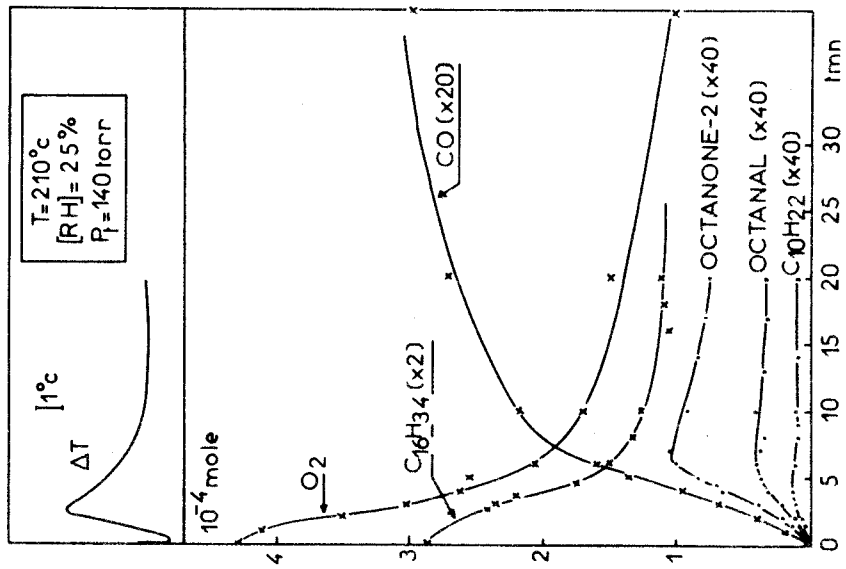


Fig 16

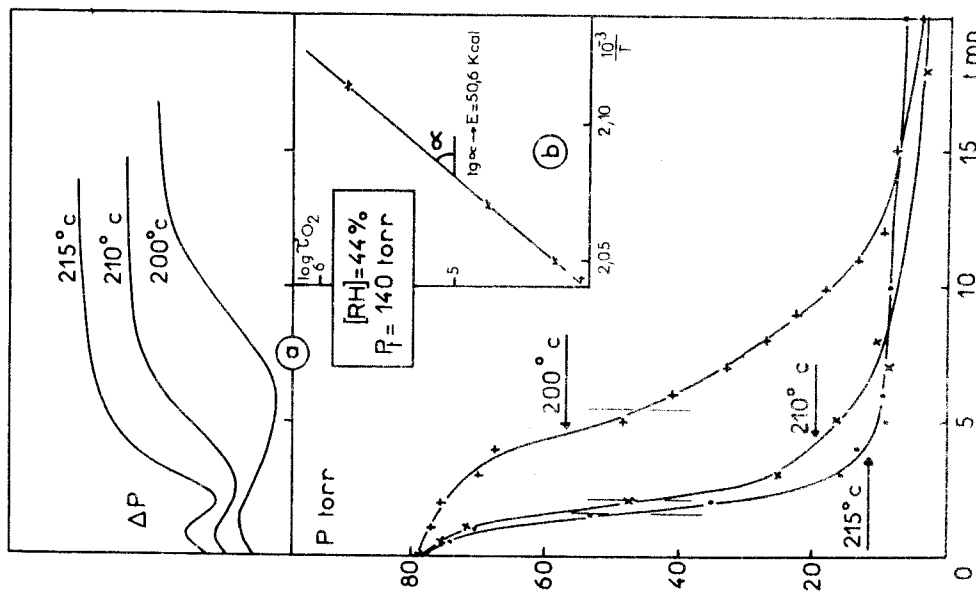


Fig 17

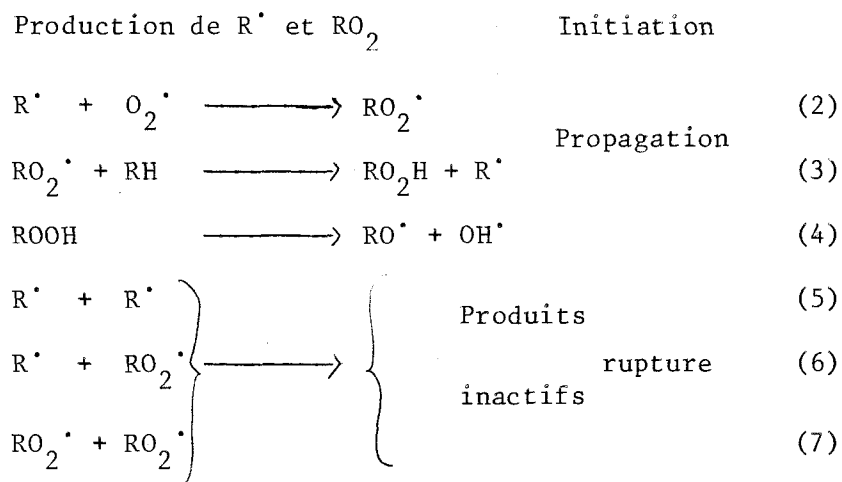


4) Interprétation des phénomènes liés à l'oxydation en phase gazeuse de basse température des hydrocarbures lourds

Les résultats les plus marquants de ceux que nous venons d'exposer, sont la mise en évidence d'une dégradation induite de la molécule d'hydrocarbure, une absence quasi-certaine d'alcools supérieurs, et enfin des courbes de consommation d'oxygène dont le point d'inflexion est très décalé par rapport à la courbe de variation de la pression.

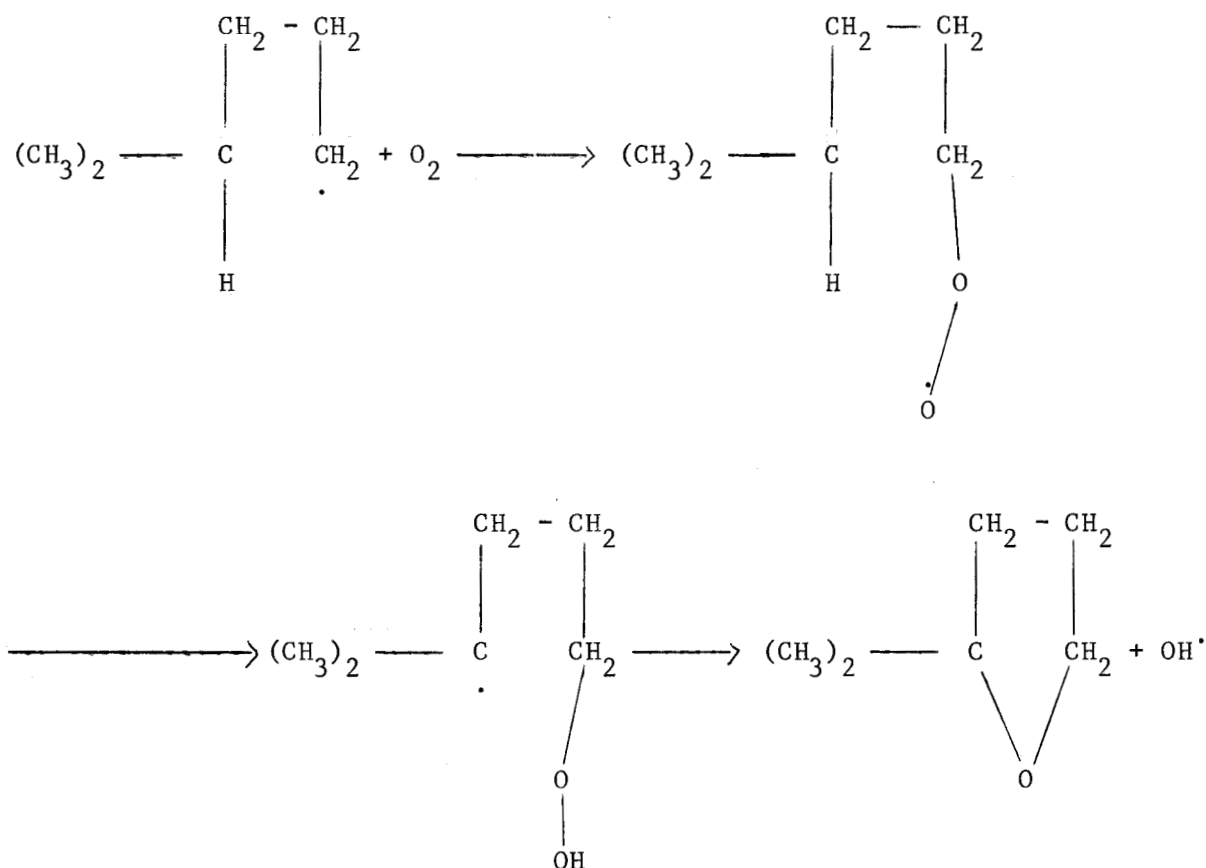
Dégradation induite et absence d'alcools lourds : Aux températures auxquelles nous avons travaillé, les expériences nous ont conduits à penser que la réaction en phase gazeuse devenait de plus en plus prépondérante. Il faut donc chercher à définir le mécanisme d'oxydation d'un hydrocarbure lourd en phase gazeuse, et donc à température élevée. Dans ce domaine paramétrique, la question n'a pas encore été étudiée de façon intensive.

A température relativement basse ($T < 170^{\circ}\text{C}$), nous avons vu précédemment que le mécanisme ci-dessous était généralement admis :



Dans un récent mémoire (38), FISH et ses collaborateurs, transposent en le modifiant ce schéma à plus haute température. L'accroissement de ce paramètre modifie pour ces auteurs, les réactions de propagation.

Le radical RO_2^{\cdot} , propagateur de chaîne à basse température, serait remplacé progressivement par le radical OH^{\cdot} . Avec le méthyl-2-pentane on aurait par exemple la séquence FISH (39) CULLIS et ALL (40).



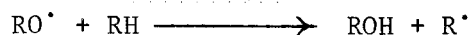
Ce changement est connu pour les hydrocarbures légers à température plus élevée, mais les auteurs pensent que pour les termes plus lourds de la série il se pourrait que ce changement s'effectue même en-dessous du point d'ébullition.

Ceci suppose la formation d'hétérocycles, et nous n'en avons pas détectés. Il semble donc qu'aux températures où nous avons travaillé ce soit encore le radical RO_2^{\cdot} qui soit le propagateur de chaîne.

Ces auteurs ont aussi constaté que le rendement en hydro-

carbures dégradés augmente avec la température, aux dépens de celui des produits issus de la décomposition des hydroperoxydes. Ils attribuent ce phénomène à l'instabilité des radicaux lourds $RO\cdot$ vis-à-vis de la température.

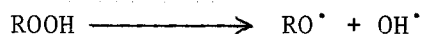
Cette constatation est à mettre en relation avec celle de TWIGG (22) qui dans un mémoire sur l'oxydation du décane, dit ne pas avoir mis en évidence d'alcools. Il en attribue la cause au fait que la réaction :



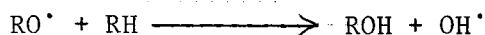
n'intervient pas, ou que les alcools sont oxydés immédiatement en cétones. Il semble plutôt que là aussi l'absence d'alcools soit due à l'instabilité des radicaux $RO\cdot$.

Mécanisme d'oxydation en phase gazeuse de l'hexadécane :

L'apparition des hydrocarbures dégradés, saturés, serait due à un mécanisme, que nous appellerons un mécanisme de dégradation induite, pour le distinguer de la pyrolyse. La réaction de ramification s'écrit :



Or, on sait que les radicaux alcoxy, peuvent évoluer de deux manières différentes, ou bien se transformer en alcool par la réaction :



ou bien se rompre en α de la liaison C-O pour donner un radical R'_1 plus léger que le radical de départ et un aldéhyde. Cette éventualité semble être ici la seule qu'il faille retenir, puisque nous avons constaté l'absence d'alcools lourds dans les mélanges issus du réacteur. La rupture des radicaux $RO\cdot$ est un fait qui a été reconnu pour être de plus en plus prépondérant au fur et à mesure que la chaîne carbonée qui le constitue se ramifie et s'allonge (RUST - SEUBOLD - VAUGHAN (41)).

Le radical R'_1 ainsi formé, donne un hydrocarbure R_1H plus léger que l'hexadécane. Ainsi s'explique l'accumulation des hydrocarbures

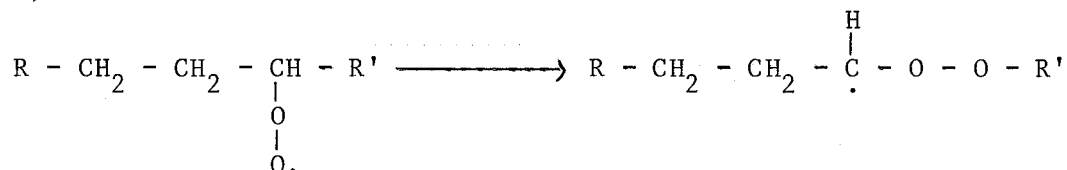
saturés tout au long de la réaction. Notons que ce mécanisme rend en même temps compte de la formation des aldéhydes.

Les hydroperoxydes se formant dès le début de la réaction, ces mécanismes ont lieu dès l'instant initial, mais ils ne deviennent prépondérants qu'au moment où la concentration en peroxyde devient suffisamment grande.

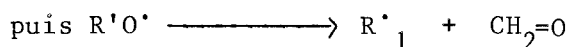
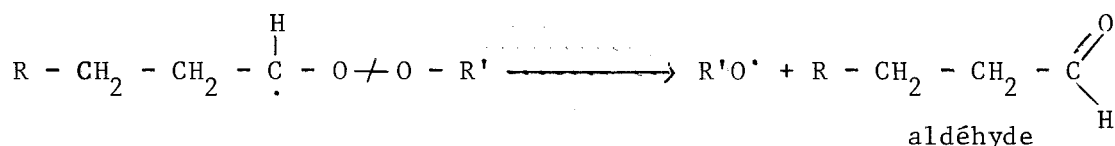
Une autre source de radicaux R', quoique plus improbable dans ce domaine de température parce que nécessitant des énergies d'activation plus grandes, pourrait être constituée par les réactions d'isomérisation de RO₂^{*} :

Trois évènements peuvent se produire en ce qui concerne ce radical :

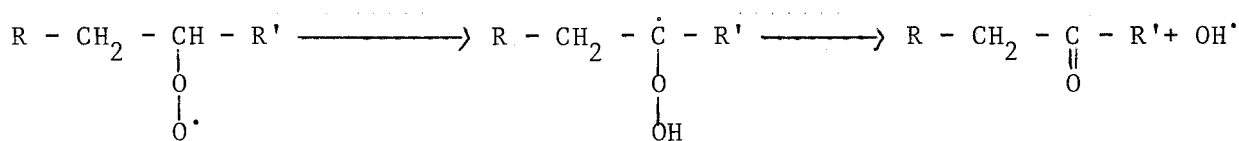
- 1) - l'hydroperoxydation dont nous avons examiné les conséquences
- 2) - l'isomérisation de SHTERN : schématisée comme suit :



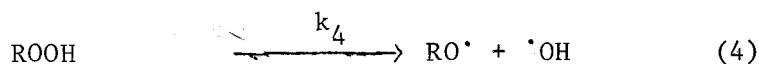
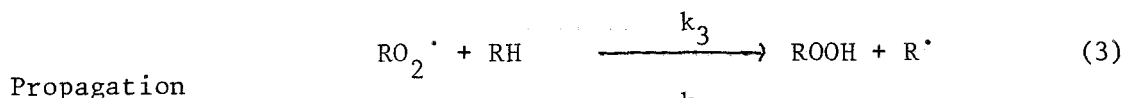
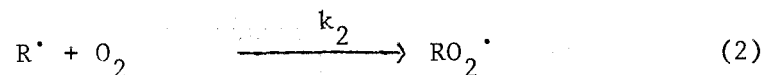
Ce dialkyloperoxyde radicalaire intermédiaire se coupe et donne :



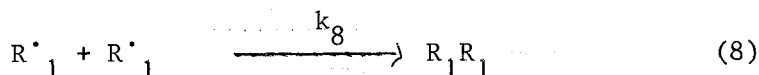
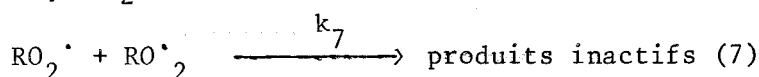
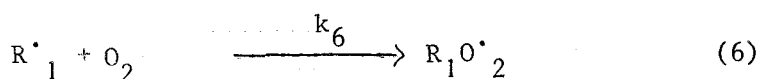
- 3) - l'isomérisation de SEMENOV - LUCQUIN qui rend compte seule de la formation des cétones ayant le même nombre d'atomes de carbone.



En résumé : nous pouvons proposer le mécanisme suivant :



et



Nous négligeons ici les réactions de rupture R^\cdot , R^\cdot qui donneraient des hydrocarbures ramifiés à 32 atomes de carbone. Nous n'en avons pas trouvés.

Le radical R^\cdot_1 peut bien entendu réagir à nouveau avec O_2 (réaction 6) pour redonner $R_1O^\cdot_2$, qui reprendra le cycle jusqu'à ce que la dégradation atteigne un stade tel que les radicaux alcoxy issus de la coupure des hydroperoxydes ne se décomposent plus et évoluent en alcools légers, tels que méthanol, éthanol, et propanol, que l'on trouve d'ailleurs dans les produits de réaction.

Consommation d'oxygène et courbe de variation de pression : Sur la figure 17 on remarque que le maximum de la vitesse de consommation de l'oxygène semble d'avantage lié à la contraction initiale qu'à la remontée en fin de réaction de la pression. D'un autre côté, les produits de la réaction qui ont pu être dosés, voient leur concentration évoluer suivant une courbe en S, dont le point d'inflexion correspond à celui de la courbe de disparition du comburant.

Autre fait remarquable, les produits carbonylés formés, et plus particulièrement les aldéhydes, sont les produits lourds majoritaires du moins pendant la contraction (figure 16).

D'autres résultats relatifs à la morphologie que nous examinerons au chapitre suivant, montrent que ces hydrocarbures présentent sur le plan des phénomènes d'explosion, un comportement voisin de celui des aldéhydes, et en particulier un domaine d'explosion froide très large en température, associé à des limites très basses en pression. Il nous a donc semblé utile à l'aide de la bibliographie, de comparer les phénomènes d'oxydation lente des aldéhydes avec ceux des hydrocarbures lourds, et particulièrement celui de l'hexadécane.

Analogies entre les phénomènes d'oxydation lente des aldéhydes et des hydrocarbures supérieurs : L'oxydation des aldéhydes, (oxydation ménagée), a été abondamment étudiée, et les exemples ne manquent pas dans la littérature. Néanmoins, quels que soient les cas examinés, on ne peut manquer d'être frappé par la très grande analogie qui existe avec l'oxydation ménagée des hydrocarbures lourds.

D'abord, la courbe de variation de pression est analogue. Elle présente une période de contraction correspondant à l'accumulation des hydroperoxydes (péracides dans le cas des aldéhydes), suivie d'une remontée plus ou moins importante, selon les conditions paramétriques, et qui peut être inexistante, si la température est suffisamment basse.

D'autre part, les courbes de variation de la consommation de l'oxygène, présentent généralement un point d'inflexion lié au maximum de vitesse de contraction, et au moment de la remontée de pression il ne reste que peu ou pas d'oxygène. Enfin, tous les produits de la réaction s'accumulent avec une vitesse maximale, liée à celle de disparition des réactifs initiaux.

De tels résultats ont été obtenus à 220°C, pour une concentration de 50 % de propionaldéhyde et sur l'isobare 100 torrs, par

SKIRROW et WHIM (42), avec l'acétaldéhyde par MAC DOWELL et THOMAS (43). NICLAUSE, COMBE et LETORT, ont proposé un mécanisme général "d'oxydation thermique lente" valable pour les aldéhydes et qui semble aussi être satisfaisant pour les hydrocarbures supérieurs, du moins à température relativement basse (44) (45) (46).

Les premières expériences d'oxydation des hydrocarbures lourds, exploitées uniquement sur le plan morphologique, à une époque où le dosage des produits de réaction n'était pas techniquement possible, avaient permis à LEMAHIEU et à LUCQUIN de suggérer que la contraction observée en début de réaction était due à l'accumulation de produits peroxydiques, et que la remontée de pression était liée à la réaction de ramification.

Nous pouvons à présent tenter de compléter cette interprétation de la courbe d'effet de pression. Dans un premier temps il se produit donc une contraction suivant une courbe à l'allure généralement autocatalytique correspondant essentiellement à l'accumulation de peroxydes. Il n'est pas exclu, que simultanément les isomérisations des radicaux RO_2^{\cdot} , conduisent à des aldéhydes, qui se transforment ensuite en peracides. Ces derniers pourraient même dans le cas des hydrocarbures lourds être les agents dégénéralant la réaction. Cette affirmation trouve sa justification, dans le fait qu'il s'accumule beaucoup de produits carbonylés dès les tous premiers instants de la réaction. De plus, les radicaux RO_2^{\cdot} dont il est ici question, sont très lourds, ils doivent donc pouvoir s'isomériser à des températures plus basses que leurs homologues plus légers.

Le mécanisme des premiers instants de la réaction, serait donc du type L_2 , déjà défini dans d'autres travaux effectués au laboratoire par ANTONIK et LUCQUIN (47). Ce serait celui-ci en particulier qui conduirait à l'explosion à température plus élevée. Nous verrons d'ailleurs au chapitre suivant que l'examen de la morphologie tend à confirmer cette assertion.

Au bout d'un certain temps la pression remonte,

parfois d'ailleurs assez fortement. Nous savons aussi, qu'à cet instant il reste peu d'oxygène et que sa concentration achève d'évoluer. On peut donc admettre que l'essentiel de la réaction est alors terminé. Il s'agit vraisemblablement ici d'un mécanisme d'oxydation qui ne diffère pas fondamentalement de ceux qui ont déjà été admis pour les hydrocarbures plus légers. C'est une réaction en chaînes à ramification indirecte, dans laquelle le produit intermédiaire est relativement stable, tandis que les réactions d'initiation et surtout de propagation sont très rapides. Cet état de fait particulier conduit à un déséquilibre cinétique entre la chaîne primaire et la réaction de ramification. Celle-ci, suivant la température vient plus ou moins renforcer la réaction de propagation. Il s'en suit que dans le cas général c'est la chaîne primaire qui consomme la plus grande partie de l'oxygène. Ce faisant, elle accumule des peroxydes qui en se décomposant lentement renforcent leur propre réaction de formation. En dernier lieu, quand la plus grande partie de l'oxygène est consommée, l'équilibre entre la chaîne primaire et la réaction de ramification bascule en faveur de celle-ci, et on n'assiste plus qu'à la réaction de décomposition des hydroperoxydes, ou éventuellement des péroxydes, ce qui conduit à la remontée de la pression.

d) Conclusion

En résumé, l'utilisation d'une méthode d'oxydation de l'hexadécane dite "en présence de liquide", initialement utilisée par LEMAHIEU et LUCQUIN, a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de la diffusion dans ce système. Cette diffusion se manifeste par l'établissement d'un gradient de concentration qui conduit à une propagation du point sur l'axe du réacteur où la vitesse est maximale, vers la surface du liquide.

Les dosages des produits de la réaction ont montré qu'il s'accumulait surtout des dérivés carbonylés, des hydrocarbures saturés, dont la présence est liée à la fragilité des radicaux RO[•] présents dans le milieu, fragilité qui se trouve confirmée par l'absence d'alcools lourds.

L'étude de la consommation de l'oxygène a permis de proposer une interprétation du mécanisme qui ne diffère pas fondamentalement de

celui par ailleurs mieux connu de ses homologues plus légers. Cependant, la grande réactivité des espèces chimiques produites par la chaîne primaire d'une part (mécanisme L₂), et la stabilité relative des produits peroxydiques qui dégènèrent la réaction d'autre part, conduit à un déséquilibre cinétique entre cette même chaîne primaire et la réaction de ramification. Ce déséquilibre peut marqué à température élevée s'accroître quand elle s'abaisse, et pour une certaine valeur de celle-ci correspondant à la limite réactionnelle, il ne reste plus qu'une réaction en chaîne linéaire. Ainsi peut-on expliquer le décalage souvent observé entre la courbe de variation de pression et celle de consommation d'oxygène qui est alors assurée presque en totalité par la chaîne primaire.

L'analyse de l'hexadécane a montré que ce dernier était peu consommé tant que la concentration initiale définie par le rapport :

$$\frac{(RH)_0}{(RH)_0 + (O_2)_0},$$

était supérieure à 25 %. Ainsi aux concentrations élevées, l'hexadécane dégène l'ordre de la réaction.

--oO Oo--

CHAPITRE SECOND

OXYDATION MENAGEE DES HYDROCARBURES LOURDS
EN PHASE GAZEUSE (TECHNIQUE D'INJECTION)

--oO Oo--

A) INTRODUCTION

Il existe peu d'exemples dans la littérature où l'on trouve des diagrammes d'explosion d'hydrocarbures supérieurs. Cependant les premiers termes de paraffines liquides ont été assez fréquemment étudiés. Citons le pentane dont la morphologie a été très détaillée par LUCQUIN (48), le n hexane étudié par FREHLING (49), puis plus récemment par ANTONIK (50) qui l'a comparé au méthyl 2 pentane. Il est à remarquer qu'avec ces hydrocarbures il est encore possible, étant donné leur grande tension de vapeur à la température ambiante, de réaliser un pré-mélange, quoique des précautions soient nécessaires pour mener à bien une telle opération.

Quand on passe à des hydrocarbures encore plus lourds, les études deviennent de moins en moins nombreuses et les techniques d'étude

varient dans une large mesure d'un auteur à l'autre. Nous avons déjà signalé à la partie expérimentale la technique de JOHNSON CRELLIN et CARHART qui consiste à introduire une goutte d'hydrocarbure dans un courant gazeux chaud. Le but de cette étude était de voir comment se modifient les limites d'explosion de deuxième stade quand on passe du n hexane à ses isomères.

Les diagrammes qui se rapprochent le plus de ceux que nous allons décrire ont été publiés par diverses équipes anglaises. Citons l'étude des mélanges Heptane-Heptène-1 dans la zone de 300° par CULLIS-FISH et GIBSON (51), des flammes froides de l'éthyl-3-pentane ; BARAT, CULLIS, POLLARD (52), de l'action de divers additifs organiques sur les flammes froides de n Heptane TIPPER et TITCHARD (53). La méthode généralement employée dans ce cas est celle de MALLART et LECHATÉLIER avec prémélange. Dans ce cas, une réserve chauffée est constituée près du réacteur, ce qui n'est pas sans poser quelques problèmes.

Nous allons donc examiner les résultats morphologiques que nous avons obtenus avec le n Décane.

B) MORPHOLOGIE D'UN HYDROCARBURE LOURD

a) Diagrammes isochores

1) Isochore 25 %

La figure 18 (a) représente les limites d'explosion d'un mélange n Décane-Oxygène à 25 % en hydrocarbure. Ce diagramme est, dans une grande mesure, similaire à celui auquel on pourrait s'attendre avec un hydrocarbure plus léger. Pour cette concentration de 25 % on rencontre 4 zones qui se distinguent par les phénomènes qui s'y produisent. La figure 18 (b) représente les différents enregistrements que l'on peut obtenir en ce qui concerne la pression par exemple dans chacune des quatre zones.

Dans la première d'entre elles, dénoté (RL), on observe une réaction lente qui est en tout point semblable à celle que nous avons étudiée pour l'hexadécane, au chapitre I. On y retrouve une contraction, qui est moins

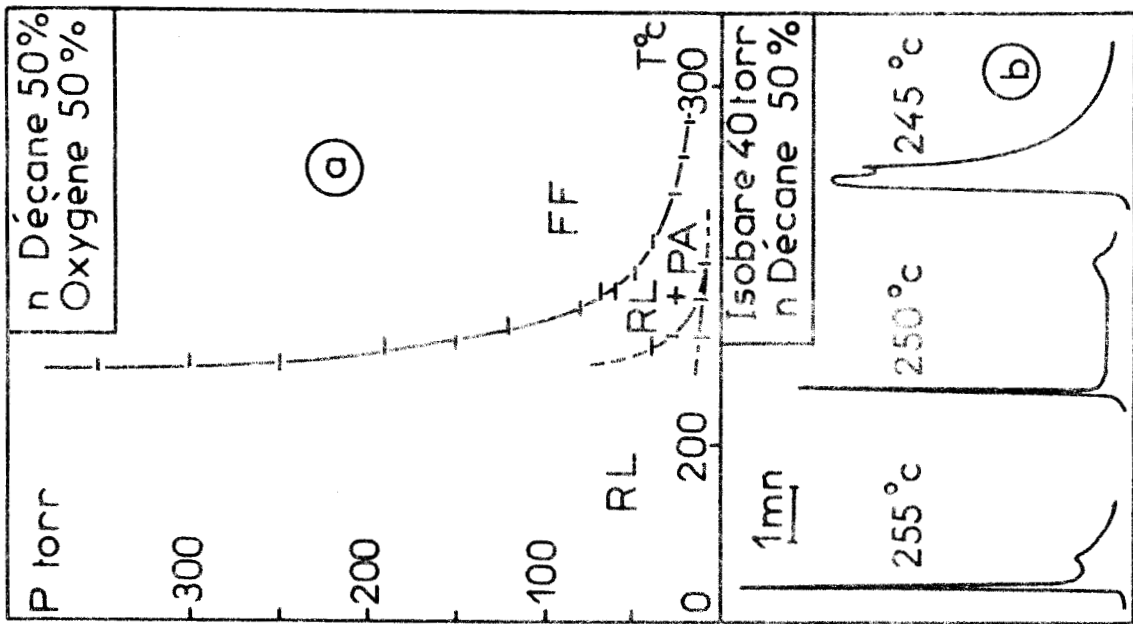


Fig 19

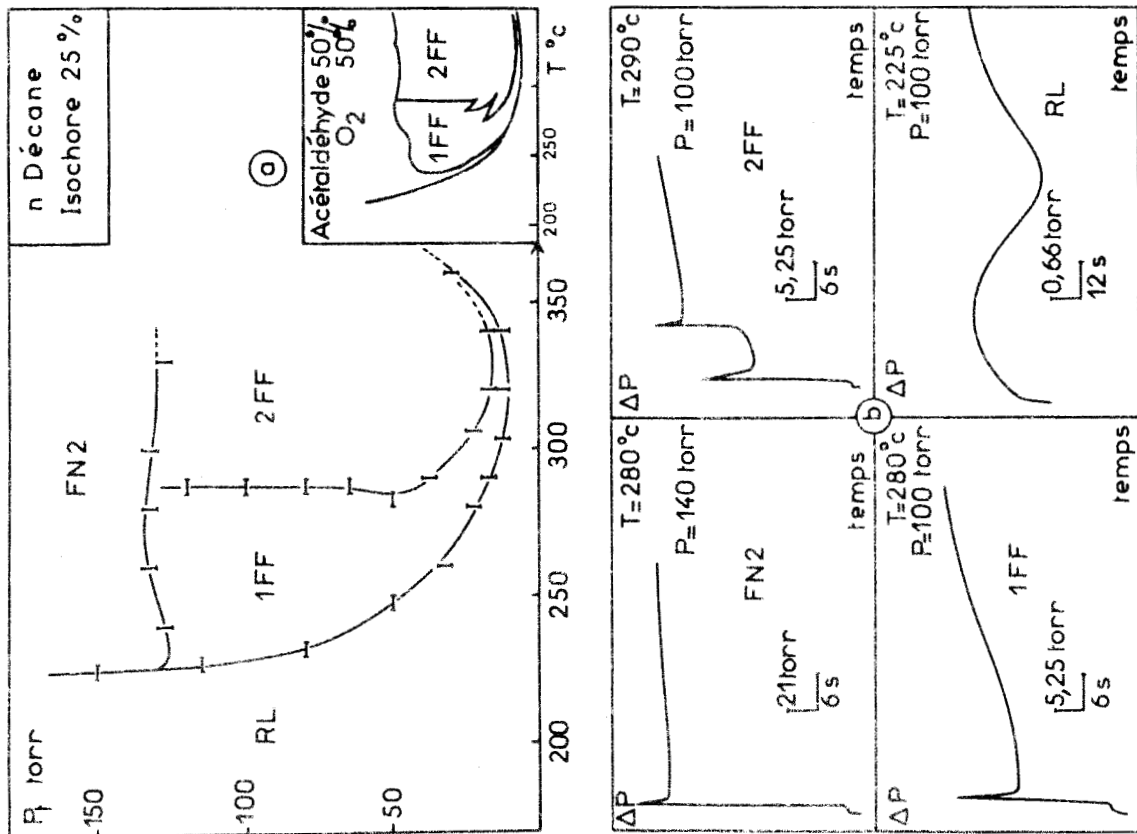


Fig 18

BUS LIFE

importante, notamment à cause de la température plus élevée que dans le cas précédent. Ceci correspond à une stabilité moins grande des produits peroxydiques. Cette contraction est suivie d'une courbe en S classique.

Quand on pénètre dans le domaine d'explosion, plusieurs cas peuvent se produire suivant la pression et la température qui règnent dans le réacteur. Aux pressions relativement faibles (moins de 120 torr), on retrouve le phénomène classique de l'explosion froide. Celle-ci, on le sait, se manifeste par une augmentation modérée de la température, et par le fait qu'elle ne consomme toujours qu'une partie des réactifs. Il s'en suit qu'elle peut se reproduire plusieurs fois au cours d'une même réaction. Cette périodicité est généralement très importante avec les hydrocarbures légers ; on peut dénombrer jusqu'à 8 flammes froides successives. Dans le cas des hydrocarbures lourds et particulièrement dans celui du n Décane qui nous occupe cette périodicité est très réduite. Nous verrons d'ailleurs plus loin qu'elle est très sensible à la concentration.

Néanmoins, il est possible de mettre en évidence deux flammes froides dans le cas représenté par exemple sur la figure (18). La limite de deuxième FF appelle d'ailleurs quelques remarques intéressantes par sa forme. D'ordinaire, avec un hydrocarbure plus léger, les limites successives sont "parallèles" entre-elles ; nous voulons dire par là qu'elles ont pratiquement la même équation à une constante près, en fonction de la température. Avec le n Décane, c'est le cas à température élevée ($> 290^\circ$). Au-dessous de cette température, la limite remonte brusquement pour devenir verticale. On peut donc penser que la deuxième flamme froide est très sensible au paramètre température. En tout état de cause il est impossible de mettre une périodicité en évidence à moins de 285°C .

Ce comportement, rappelle encore une fois celui des aldéhydes. En effet, si l'on remarque de plus que la limite de première explosion froide est très basse et qu'elle s'étale sur un grand domaine de température, on ne peut s'empêcher de penser à l'acétaldéhyde, étudié par CHAMBOUX et LUCQUIN (54). Dans le cas de l'acétaldéhyde, si l'on excepte

quelques complications qui viennent se greffer sur la seconde limite d'explosion froide, on retrouve ce caractère particulier de verticalité.

Notons d'autre part que l'intensité de cette seconde flamme froide est parfois réduite par rapport à la première, comme le montre la figure 18 (b). Il faut en déduire que la périodicité est un événement relativement exceptionnel dans le cas des hydrocarbures lourds. Certains auteurs cependant, signalent jusqu'à cinq flammes froides dans le cas du n heptane (51). Leurs résultats obtenus avec une méthode de prémélange avec préchauffage et un réacteur de 320 cm^3 sont par ailleurs en bon accord avec les nôtres, notamment en ce qui concerne l'allure de la limite de deuxième explosion froide. Nous n'avons quant à nous, jamais pu mettre ce phénomène en évidence, avec notre réacteur qui pourtant, par son volume inférieur (51 cm^3) devrait favoriser la périodicité. Dans le cas des auteurs cités en réf. (51), les limites publiées sans points expérimentaux d'ailleurs, ont été déterminées à l'aide de l'effet de pression, et en utilisant des capteurs possédant une réponse très rapide. Il n'est pas impossible alors que dans un gros réacteur des phénomènes de propagation et de vibration mécanique de la phase gazeuse conduise à des interprétations erronées des enregistrements.

La quatrième zone est caractérisée par la présence d'inflammations dites normales de second stade. Cette dénomination est due au fait que l'explosion normale ne survient qu'après une flamme froide qui élève la température du mélange réactionnel et modifie sa composition chimique. La limite d'explosions normales de second stade (FN2) présente pour tout hydrocarbure, un certain nombre de minima et de maxima appelés lobes. Ceux-ci sont d'une importance fondamentale dans la détermination du mécanisme d'oxydation d'un hydrocarbure, et on a cherché depuis longtemps à les étudier. Une mise-au-point sur la question ayant été effectuée au laboratoire, nous rappellerons simplement que WALSH (55) a proposé pour chacun de ceux-ci une nomenclature, reprise et complétée par ANTONINI et LUCQUIN (47). Dans le sens des températures croissantes, nous trouvons les lobes L_0 , L_1 , L_2 et L_3 . A chacun d'eux il est possible de faire correspondre un mécanisme, et nous examinerons plus loin ce que l'on peut conclure pour les hydrocarbures lourds.

On peut dire dès maintenant qu'on ne rencontre généralement que deux lobes, L_1 et L_2 . C'est ici que réside une différence importante avec les aldéhydes. L'acétaldéhyde en particulier auquel on attribue un lobe L_0 très nettement prononcé, avec une languette descendant jusqu'aux très basses pressions. Il est difficile quant au second lobe de lui trouver une explication simple.

On remarquera que sur le diagramme de la figure 18 (a), la limite n'a pas été tracée au-delà de 320°C . Il faut voir là une contrainte de la méthode que nous utilisons. En effet, à cette pression (de l'ordre de 120 à 130 torr), si la température est supérieure à 320°C , la période d'induction devient inférieure à la seconde et généralement l'hydrocarbure s'enflamme dans l'ajutage au fur et à mesure de la rentrée de l'oxygène. Si bien que le mélange n'ayant pas le temps de se réaliser, le phénomène observé devient indépendant des conditions paramétriques et il n'est plus possible de tracer de limite. Quand la pression diminue, la température maximale d'utilisation de la méthode augmente. Ainsi il est possible de tracer la limite d'explosion froide jusqu'à 360°C . Quant à la réaction lente, nous verrons dans un prochain paragraphe qu'elle peut être étudiée correctement jusqu'aux hautes températures (450°C).

2) Isochore 50 %

La figure 19 (a) représente l'Isochore 50 %. Nous n'y avons pas porté de limite d'explosion de second stade. Le fait le plus remarquable réside dans l'impossibilité de mettre une périodicité en évidence quelle que soit la température et la pression choisies. Nous verrons pourquoi tout à l'heure. La raison principale de ce diagramme réside dans un domaine particulier de la réaction lente, où l'on retrouve en fin de réaction, un phénomène bien connu pour les hydrocarbures légers. Il s'agit du pic d'arrêt de basse température. La figure 19 (b) montre cette fois-ci un enregistrement d'effet lumineux quand on décrit dans ce diagramme l'isobare 40 torr. On remarque à 225 et 250°C les pics caractérisant les flammes froides. A 245°C on n'observe plus que la réaction lente. L'enregistrement d'émission lumineuse est une courbe passant par un maximum. En fin de réaction, le pic d'arrêt se manifeste par une brusque augmentation de l'émission lumineuse, suivie d'un arrêt presque total de la réaction. DECHAUX (56) puis SAWERYSYN (57) ont pu montrer que ce phénomène correspondait à la consommation complète de l'oxygène libre.

Nous en avons déterminé les limites d'existence sur l'isochore 50 %, bien qu'il soit possible de le faire à 25 % et même en-dessous. L'inconvénient réside dans le fait que les expériences sont alors très longues étant donné la richesse du milieu en oxygène. C'est un domaine très restreint, à basse pression, situé contre la limite d'explosion froide.

L'intensité du pic d'arrêt des hydrocarbures lourds est généralement très faible. Il peut d'ailleurs ne se manifester sur l'effet lumineux que par une simple chute, sans pulsation. Dans ces conditions, on n'en peut déterminer les limites qu'aux pressions relativement basses. Vers les hautes pressions, le phénomène trop faible est noyé par l'importance de la réaction lente. Pourtant, dans ce cas, LEMAHIEU et LUCQUIN, ont pu repérer le pic d'arrêt de divers hydrocarbures lourds, en utilisant l'effet de la pression (14). Il se manifeste alors par une brusque et légère augmentation de la pression causant un accident sur la courbe vers la fin de la réaction. Cependant, la détermination de son domaine d'existence était alors impossible puisque la méthode d'étude dite "d'oxydation en présence de liquide" se prête mal à l'établissement d'une morphologie.

b) Diagrammes isothermes

Nous avons réalisé l'étude de la réaction lente sur l'isotherme 250°C et celle des flammes froides à 300°C.

1) Isotherme 250°C (fig. 20-a)

Outre un domaine de flammes froides très large, nous avons comme dans le cas d'hydrocarbures plus légers, reconnu trois régions dans le domaine de réaction lente. La zone 1, qui est le domaine d'existence de la réaction lente seule, la zone deux, dans laquelle le maximum de vitesse est nettement séparé du pic d'arrêt, et enfin la zone 3 ou zone de superposition. Dans cette région, le pic d'arrêt est confondu avec le maximum d'émission lumineuse, c'est pourquoi on l'a parfois aussi appelée zone de fusion. La figure (20 b) représente trois enregistrements d'effet lumineux effectués dans chacune des trois zones sur l'isobare 40 torr. Il faut ici faire la remarque importante que l'intensité de l'émission lumineuse décroît très vite quand on va vers les mélanges riches en hydrocarbure, comme en témoignent les coefficients d'amplification portés sur la figure (20 b). Nous rapporterons ceci plus loin, à un certain nombre de faits morphologiques qui nous semblent

significatifs des hydrocarbures lourds.

Dans un autre ordre d'idée, il est facile de remarquer la largeur importante du domaine d'existence du pic d'arrêt. Habituellement avec un hydrocarbure comme le butane, par exemple, on ne l'observe pas à des concentrations inférieures à 5 % (58). Or, dans le cas présent, la limite d'apparition se trouve au voisinage de 8 %, c'est-à-dire presque au stoechiométrique (6,4 %).

Nous attribuons ceci au fait que la molécule de n Décane est très consommatrice d'oxygène. Or, on sait que le pic d'arrêt, ne peut se produire que dans un milieu qui a évolué de telle manière qu'il en contienne très peu. Il est vraisemblable que cet état est atteint pour les hydrocarbures lourds, même pour des mélanges riches au départ en oxygène. Ceci tend donc à faire glisser la limite d'apparition du pic d'arrêt vers les fortes concentrations en comburant. Ce résultat s'inscrit dans une suite d'autres obtenus par F. LANGRAND (59) avec quelques hydrocarbures légers dont le pentane. Cette étude montre déjà une légère tendance au glissement de la limite vers les mélanges riches en oxygène, quand on passe à des combustibles de plus en plus lourds. Ce phénomène nous semble devoir être mis en relation directe avec le fait que nous avons déjà signalé, à savoir que l'hydrocarbure initial est peu consommé au cours de la réaction. Il est donc naturel que les conditions d'apparition du pic d'arrêt soient plus facilement remplies.

Sur cette isotherme 250°C, il est également possible de déterminer un domaine d'explosions normales de deuxième stade. Celui-ci se trouve confiné vers les faibles concentrations en hydrocarbure. En effet, vers 40 % sa limite remonte fortement.

2) Isotherme 300°C :

Elle est représentée sur la figure (21). A 300°C, le domaine de réaction lente est très restreint et son étude présente peu d'intérêt. Nous avons tracé ce diagramme dans le but de montrer l'influence de la concentration sur la périodicité. On remarque nettement que les flammes froides multiples (2 dans tous les cas) sont confinées dans une région riche en oxygène. La limite de seconde flamme froide remonte ensuite verticalement vers 45 %.

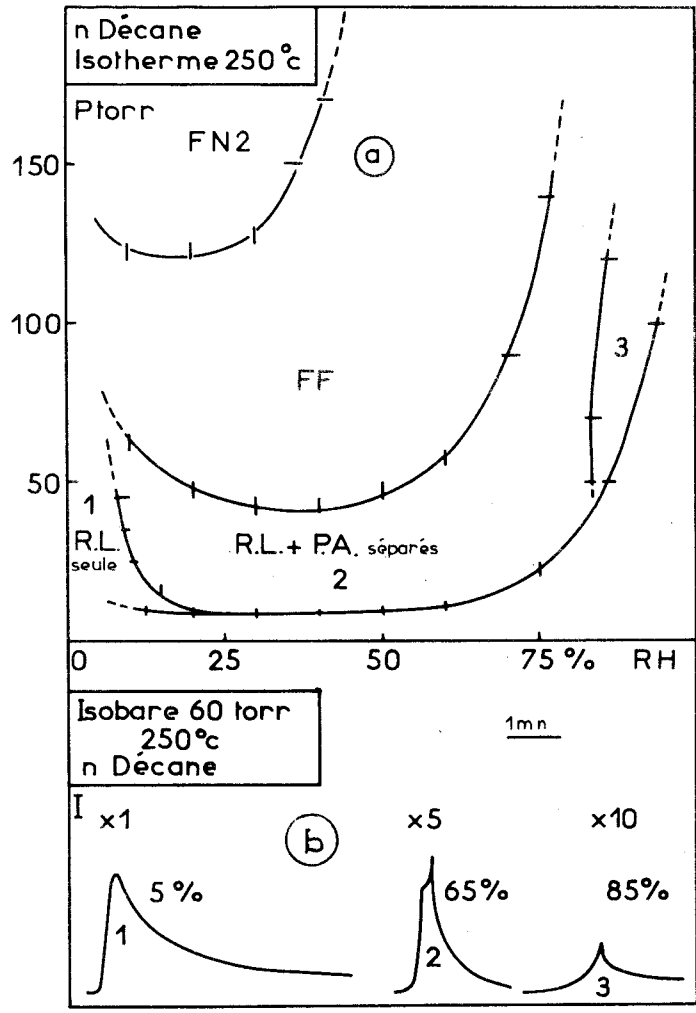


fig 20

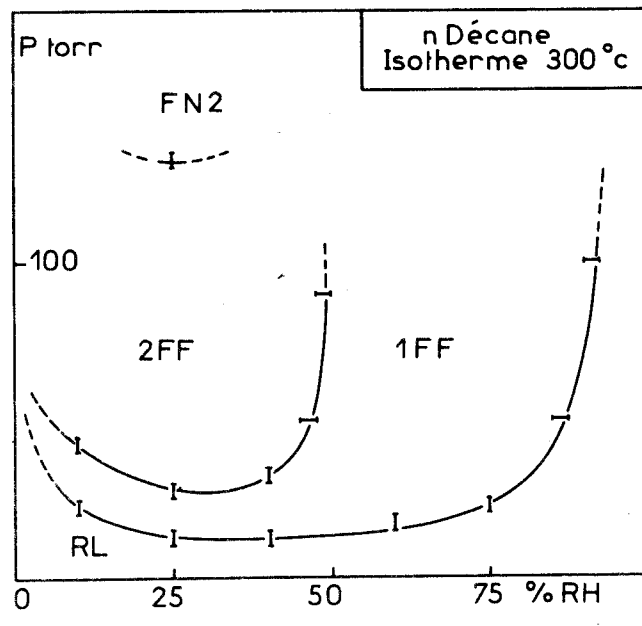


fig 21



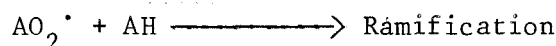
c) Interprétation de ces résultats

Afin de pouvoir discuter ces résultats dans leur ensemble, il convient de rappeler brièvement la nature des mécanismes L_1 et L_2 définis par ANTONIK et LUCQUIN (47). Ces auteurs attribuent à chaque lobe un mécanisme de réaction particulier. Ce mécanisme se produit évidemment dans tout le domaine de température exploré, mais c'est à la température correspondant au minimum du lobe considéré qu'il est prépondérant. Dans chaque cas, on peut caractériser le mécanisme surtout par sa réaction de ramification. Pour L_1 , on aurait :



La molécule AH est un donneur d'hydrogène et en particulier les aldéhydes. Nous avons vu au chapitre I, l'importance de ces corps dans l'oxydation lente.

Le mécanisme L_2 , quant à lui, est caractérisé par la réaction de ramification suivante :



Il s'agit d'une hydroperoxydation des produits intermédiaires obtenus dans les premières étapes de la réaction, lors de diverses réactions d'isomérisation comme on l'a vu au chapitre précédent. Des études qui ont été faites par ANTONIK (50), il ressort que le mécanisme L_2 serait favorisé par les concentrations élevées en oxygène. Or, au cours des paragraphes précédents, nous avons pu noter que la réactivité maximale du n Décane vis-à-vis de l'oxygène se situait toujours à des concentrations inférieures à 45 %.

Deux faits sont à remarquer :

- sur une isobare l'intensité de la réaction lente diminue fortement de la gauche vers la droite du diagramme.

- le domaine des flammes normales de second stade est très nettement localisé à gauche.

Il semble donc que le mécanisme L_2 soit prédominant dans le cas du n Décane.

Un autre argument peut être apporté si l'on considère la variation de la période d'induction τ de la réaction lente quand on passe des mélanges riches en oxygène aux mélanges pauvres. La figure (22) représente l'allure de la courbe de variation de τ en fonction de la concentration (isotherme 250°C, isobare 35 torr). On sait qu'il est possible de classer les hydrocarbures en deux catégories, suivant l'allure de la courbe de variation de τ . Dans la première, τ diminue si la concentration augmente. C'est en particulier le cas pour le propane et le propylène.

Dans la seconde, la période d'induction augmente avec la concentration en hydrocarbure.

La courbe que nous présentons en fig. 22 s'apparente sans discussion possible à cette seconde catégorie, dont il a été montré qu'elle était à mécanisme L_2 prédominant (60). Nous ne pouvons donc que confirmer l'idée avancée par ANTONIK que le mécanisme L_2 est favorisé par les grosses molécules.

Une seule contradiction semble demeurer. Le mécanisme L_2 a été reconnu comme ne favorisant pas la périodicité. C'est en partie le cas puisque les flammes froides multiples ne se rencontrent que dans des conditions paramétriques très particulières, avec le n Décane. Mais on sait aussi que le mécanisme L_2 est favorisé par les fortes concentrations en oxygène, ce qui devrait s'opposer à la localisation des flammes froides multiples dans cette partie du diagramme. Nous pensons en fait que cette contradiction n'est qu'apparente.

Les deux mécanismes L_1 et L_2 sont toujours compétitifs. S'il est vrai que pour un hydrocarbure bien défini possédant une réactivité donnée, on favorise le mécanisme L_2 en augmentant la concentration en oxygène, cela ne veut pas dire que l'on supprime les flammes froides multiples pour autant. On les atténue simplement. C'est le passage d'un hydrocarbure plus réactif à un autre qui

l'est moins, qui augmente la périodicité (47). C'est d'ailleurs ce que nous avons pu constater incidemment à l'occasion de travaux en cours sur le diméthyl 2-2 hexane.

En résumé, on constate donc que l'essentiel de la réactivité du n Décane se trouve localisé vers les fortes concentrations en oxygène.

On peut aussi remarquer qu'en général la périodicité est peu marquée et qu'en tout état de cause, le nombre des flammes froides n'est jamais supérieur à 2. Enfin la courbe de variation de la période d'induction τ en fonction de la concentration, suit une loi qui a été reconnue être caractéristique du mécanisme L_2 . On peut donc affirmer que le n Décane s'oxyde préférentiellement suivant ce mécanisme.

C) LE COEFFICIENT NEGATIF DE TEMPERATURE DES HYDROCARBURES LOURDS

a) Aspect morphologique - Influence de la nature et de la structure de l'hydrocarbure

Il est un phénomène remarquable dont nous n'avons pas encore parlé jusqu'à présent ; il s'agit d'un domaine dans lequel la vitesse de la réaction d'oxydation diminue quand la température augmente. Cette région est communément appelée zone du coefficient négatif de température. D'une façon générale, elle s'étend pour tous les hydrocarbures de 350°C à 400°C. Morphologiquement cela se traduit par un relèvement de la limite d'explosion froide. Le tracé de la limite dans cette zone est d'ailleurs relativement malaisé. Il est en effet difficile de distinguer sur les enregistrements quelle qu'en soit la nature, la flamme froide, de la réaction lente. L'une des méthodes que l'on peut utiliser est de porter sur une isotherme l'intensité maximale de l'émission lumineuse, quand on diminue la pression. Le passage de la limite se manifeste alors par une cassure comme il est montré sur la figure (23).

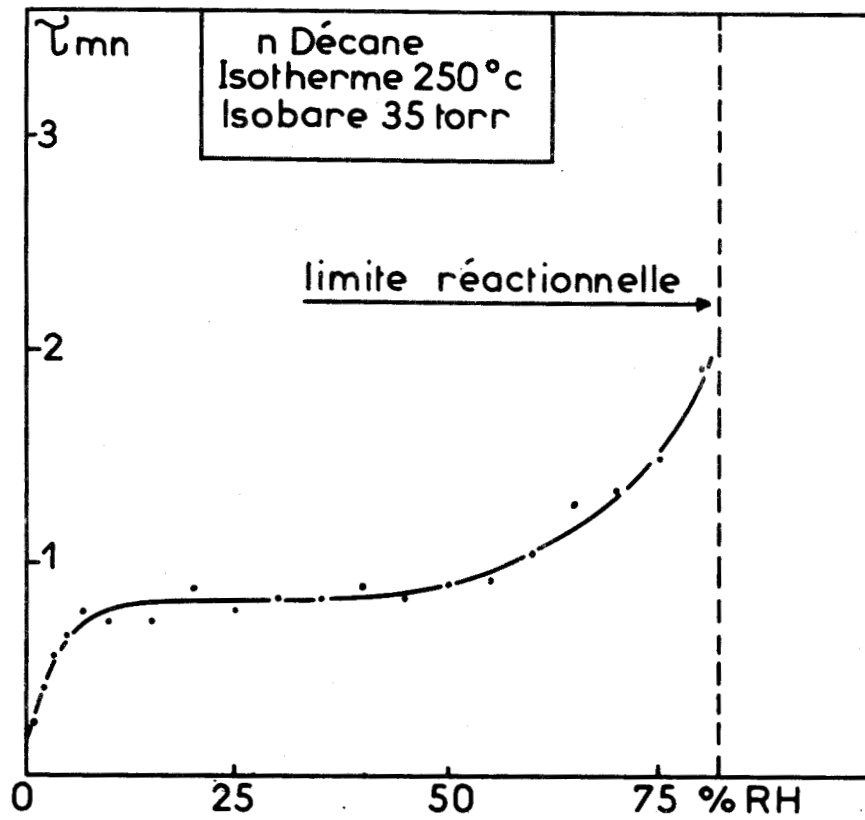


fig 22

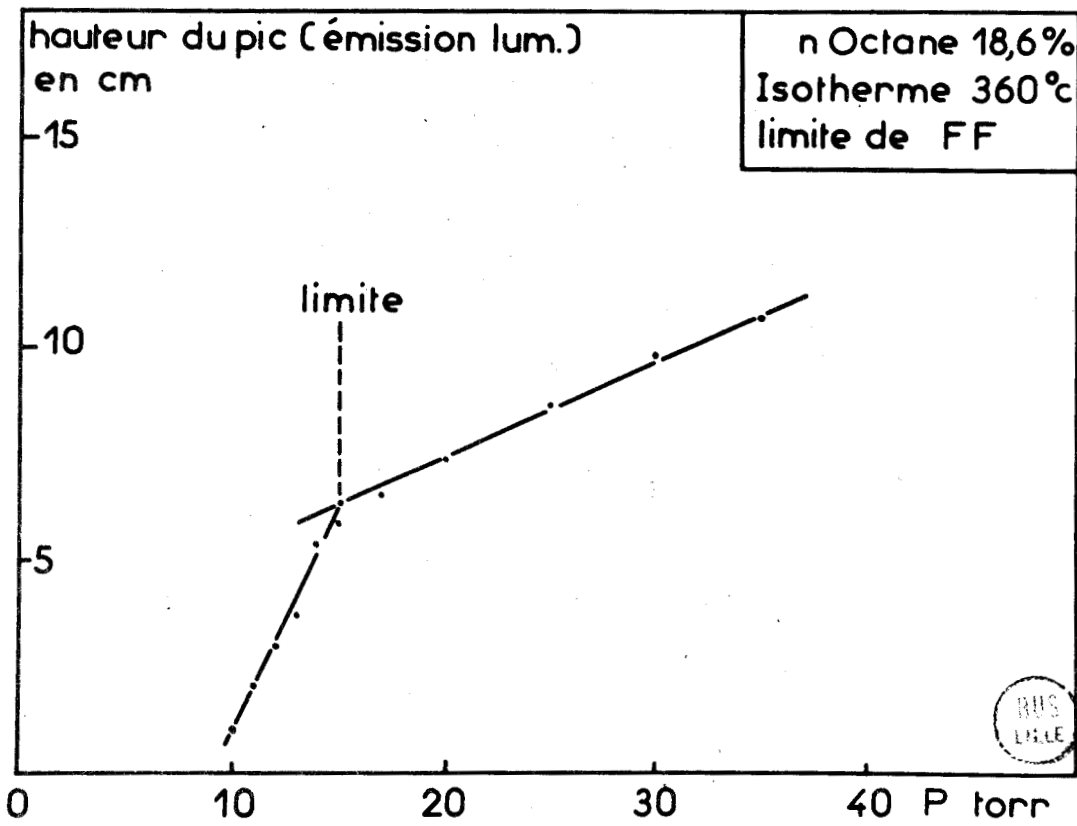


fig 23



Le coefficient négatif de température n'est naturellement pas un fait nouveau en ce qui concerne les hydrocarbures supérieurs. Plusieurs auteurs l'ont effectivement mis en évidence à l'aide de méthodes variées. Citons l'hexane (61), l'heptane (62), l'octane (63). SALOOJA, sans préciser la méthode qu'il emploie, prétend l'avoir rencontré jusqu'au Dodécane (64). Nous l'avons, quant à nous, observé pour tous les hydrocarbures lourds jusqu'au n Tridécane, et il ne fait pas de doute qu'il s'agit là d'un phénomène général.

J.C. DECHAUX et M. LUCQUIN ont effectué sur ce sujet une étude approfondie et détaillée (65) dans le cas du n butane et ont proposé à cette occasion une théorie qui rend compte de la plupart des faits expérimentaux, en même temps qu'ils décrivent les phénomènes physicochimiques et morphologiques les plus marquants qui permettent de caractériser ce coefficient négatif.

Le but du travail que nous avons effectué était de montrer que l'on pourrait étendre cette théorie aux hydrocarbures lourds, et nous verrons que c'est une chose possible si l'on tient compte de la réactivité particulière de ces molécules. D'autre part, une étude entreprise par DECHAUX sur un certain nombre d'hydrocarbures légers, dont l'Ethane, conduit à penser que la généralisation des résultats obtenus avec le n Butane ne présente pas de difficulté particulière (66).

Pour réaliser cette étude nous avons repris la même méthode, et nous avons envisagé l'extension de ces résultats aux hydrocarbures lourds par l'examen de la morphologie des flammes froides, à la fois en fonction de la concentration et de la nature de l'hydrocarbure (structure, nombre de carbone). L'étude de la réaction lente a été faite sur une isomole par examen de la variation de la période d'induction en fonction de la température. Le seul inconvénient qui apparaît avec les hydrocarbures supérieurs est qu'il faut alors travailler à des pressions parfois inférieures à 10 torr, ce qui interdit la réalisation de dosages chromatographiques précis, du moins pour les composés minoritaires.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus avec un nombre important d'hydrocarbures supérieurs. Il s'agit pour les hydrocarbures normaux, des n hexane, n octane, n décane et n Tridécane. Nous avons aussi testé un certain nombre de ramifiés qui sont le méthyl-2-pentane, méthyl-2-heptane, méthyl-2-nonane, et le diméthyl 2-2-hexane.

1) Morphologie des flammes froides en fonction de la concentration en hydrocarbure :

Pour diverses concentrations en hydrocarbure, nous avons déterminé la forme de la limite de flammes froides (par observation de l'effet lumineux). En comparant l'ensemble des résultats obtenus il est possible de faire les observations suivantes :

Tout d'abord, les courbes représentatives des diagrammes d'explosion sont d'une manière générale assez évasées comme nous l'avons vu d'ailleurs précédemment avec le n Décane. Cet évasement est, on le sait, le signe d'une réactivité importante. Or, nous savons qu'une réactivité importante entraîne la prépondérance du mécanisme L_2 .

D'autre part, en faisant varier la concentration on peut constater, ainsi que l'avait fait DECHAUX dans le cas du n Butane, que la largeur du domaine de flammes froides se "rétrécit" en température si le pourcentage d'hydrocarbure augmente dans le mélange. Ce phénomène est observable en superposant les diagrammes d'explosion et en faisant coïncider leur minimum. Cette opération peut parfois s'avérer délicate et imprécise, à cause de la difficulté que l'on rencontre à bien situer ce minimum quand le domaine de flammes froides est particulièrement large. La figure (24 a) représente ce que l'on obtient dans le cas du n hexane quand on passe de 7,8 à 78 %. On constate que le rétrécissement est peu marqué, ce qui montre une nette prédominance du mécanisme L_2 dans tout le domaine de concentration. Le même résultat a pu être obtenu avec les hydrocarbures que nous avons étudiés.

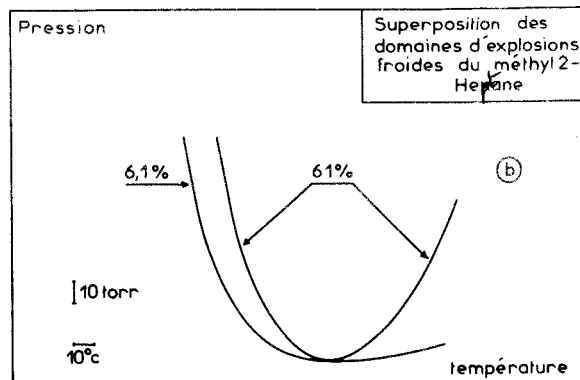
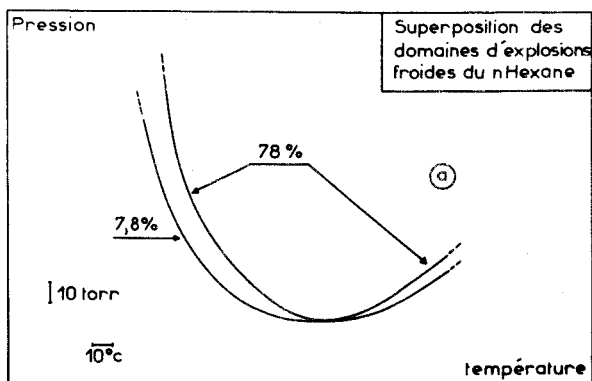


fig 24

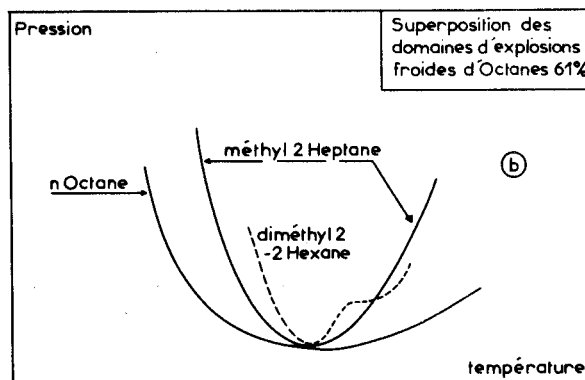
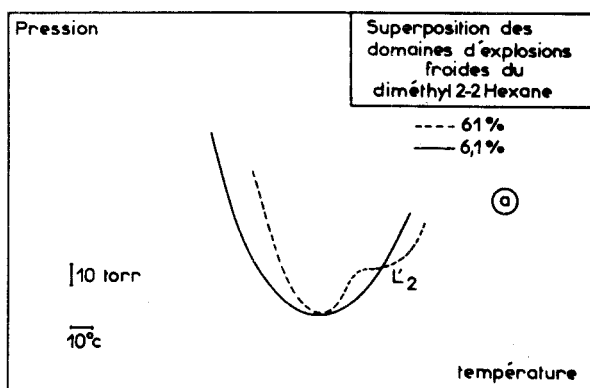


fig 25

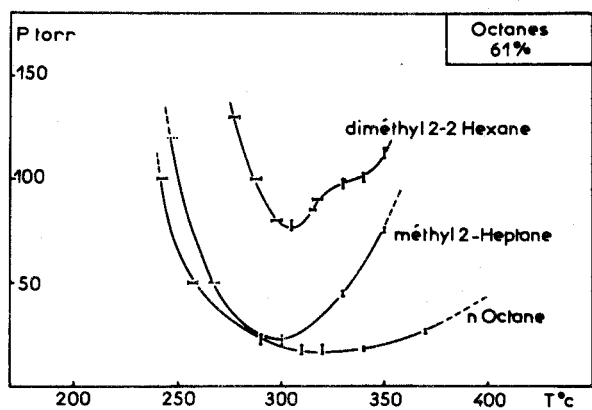


fig 25 bis

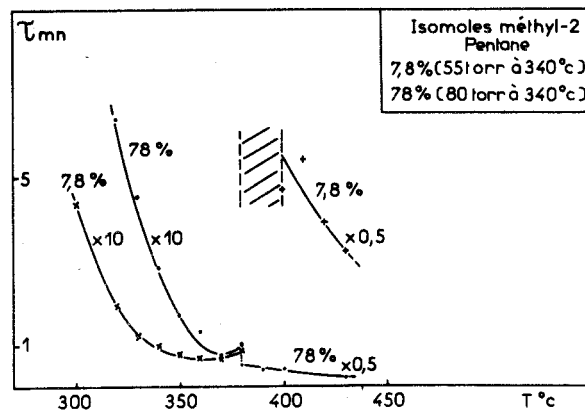


fig 26



2) Influence de la structure de l'hydrocarbure :

La même opération peut être effectuée quand on s'intéresse à des hydrocarbures ramifiés. On constate alors que les diagrammes sont moins larges et que le rétrécissement est beaucoup plus sensible. La figure (24 b) représente les courbes obtenues avec le méthyl-2-heptane.

Avec le diméthyl-2-2-hexane, le rétrécissement très marqué s'accompagne en plus d'un lobe sur le domaine de flammes froides (fig. 25 a). Ce lobe est connu pour les hydrocarbures à températures d'ordinaire trop élevées pour que notre méthode permette sa mise en évidence (au-delà de 400°C). Il est généralement appelé lobe L'_2 , par analogie avec la nomenclature utilisée dans le cas des flammes normales de second stade.

D'autre part, quand la concentration est maintenue constante et que l'on fait varier la structure de l'hydrocarbure, il est possible de faire deux remarques. D'abord que le minimum de la limite d'explosion froide se relève considérablement quand la ramification de la molécule augmente (48 bis (50) (ceci n'est pas à mettre en relation avec le coefficient négatif, mais c'est un phénomène connu). Ensuite, que plus l'isomère est branché, plus le domaine de flammes froides est étroit. C'est ce que montre la figure (25 b).

3) Etude de la période d'induction de la réaction lente en fonction de la température :

Quand on porte la valeur de la période d'induction en fonction de la température, dans le domaine de réaction lente et le long d'une isobare, on observe une courbe comme l'une de celles qui sont représentées sur la fig. (26). D'abord celle-ci décroît, passe par un minimum qui se situe généralement aux environs de 350°C., puis remonte brusquement pour redécroître ensuite de façon monotone. Ce résultat obtenu aussi avec le n butane (58), est donc valable pour tous les hydrocarbures lourds, avec les quelques particularités que nous allons examiner.

On peut définir (58) l'importance du coefficient négatif par la valeur du rapport τ_M/τ_m où :

τ_M représente la valeur de la période d'induction au maximum atteint à la sortie de la zone du coefficient négatif,

et τ_m : la valeur de la période d'induction minimale au démarrage de cette même zone.

Il a été montré dans le cas du Butane (65), que cette importance est grande pour les fortes valeurs de la concentration en oxygène et de valeur moindre pour les fortes concentrations en Butane. C'est ce que nous observons dans tous les cas; des écarts très marqués entre l'importance mesurée dans les zones riches en oxygène et celles riches en hydrocarbure.

L'examen des courbes de la figure 26 montre de plus qu'à basse température, les périodes d'induction augmentent lorsque l'on passe des faibles aux fortes concentrations, alors qu'à haute température, c'est le phénomène inverse qui se produit, résultat également observé dans le cas du n butane (65). Les tableaux 1 et 2 représentent l'ensemble des résultats obtenus avec les hydrocarbures que nous avons étudiés, qu'ils soient ramifiés ou non.

TABLEAU I

HYDROCARBURES NORMAUX

HYDROCARBURES	n HEXANE				n OCTANE				n DECANE		n TRIDECANE	
concentration % RH	7,8	23,4	39	78	6,1	18,6	30,6	61	5	60	3,9	39
τ_M/τ_m (importance)	220	176	63,4	15,7	206	165	117	48,3	175	41	146	70
Apparition (isomole) °C	360	350	360	360	350	350	350	340	360	340	360	360
Minimum sur le diagramme d'ex- plosion	360	340	330	340	340	340	330	320	360	320	350	330

TABLEAU II

METHYL-2 ISOMERES (ISO)

Hydrocarbures	Methyl 2 Heptane	Methyl 2 Heptane	Methyl 2 Heptane
Concentrations % RH	6,1 : 61	5 : 60	7,8 : 78
τ_M/τ_m (importance)	235 : 53,5	208 : 41,3	118,2 : 10
Apparition du coeff. neg. °C	350 : 350	350 : 350	360 : 370
Minimum sur le diag. d'explosion	340 : 300	360 : 300	340 : 340

(NEO)

Hydrocarbures	Diméthyl 2-2 hexane
Concentrations % RH	6,1 : 61
τ_M/τ_m (importance)	137,6 : 12,5
Apparition	350 : 335
Minimum sur le diag. d'explosion	340 : 305



Remarque : Certains résultats obtenus par DECHAUX le sont avec beaucoup plus de netteté que dans le cas des hydrocarbures lourds. C'est en particulier le cas du déplacement du minimum du domaine d'explosion froide en fonction de la concentration et de la température d'apparition du coefficient négatif. Il a montré que le minimum du domaine d'explosion froide glisse vers les basses températures quand la concentration augmente. Cette tendance se retrouve avec moins de netteté dans le cas des hydrocarbures lourds linéaires. Comme on peut le voir au tableau II, elle est mieux marquée quand l'indice du branchement de la molécule augmente. Nous pensons que ces phénomènes ne peuvent se manifester de façon nette que dans le cas où aucun des deux mécanismes L_1 et L_2 n'est prépondérant (cas du butane ou des hydrocarbures lourds ramifiés moins réactifs que leurs isomères normaux).

b) Aspect analytique (vu sur les isomères du n octane)

Afin de compléter cette étude comparative du coefficient négatif de température, nous avons tenté une étude analytique du phénomène. Nous avons déjà signalé qu'il était malheureusement très difficile de réaliser ces analyses, dans des conditions satisfaisantes, en particulier en ce qui concerne les produits lourds. En effet, les pressions auxquelles il faut travailler dans la réaction lente, pour éviter d'entrer dans le domaine d'explosion froide, quand on augmente la température, sont très basses (10 torr). Dans ces conditions, les piégeages des produits liquides que l'on reprend généralement par un solvant, ne conduisent pas à des résultats reproductibles.

Par contre, il est encore possible de doser les produits gazeux à la température ordinaire, car on les recueille presque en totalité à l'aide de la pompe Toppler. C'est le cas des oxydes de carbone. Encore a-t-il fallu à chaque température faire plusieurs mesures et en prendre la moyenne. Le n Octane n'a pu être étudié en raison de la trop faible pression des réactifs et du trop peu de sensibilité du chromatographe 90 P₄ utilisé. Notre étude très limitée, a donc seulement porté sur le méthyl-2-heptane et le diméthyl-2-2-hexane. Les oxydes de carbone ont été piégés en fin de réaction.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (27 et 28). Ceux que nous avons obtenus dans le cas du méthyl-2-heptane sont

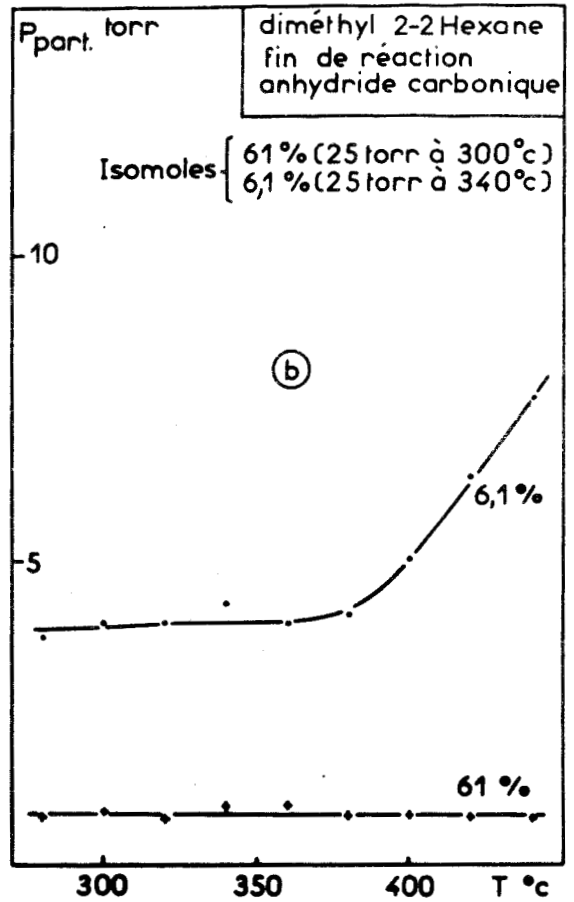
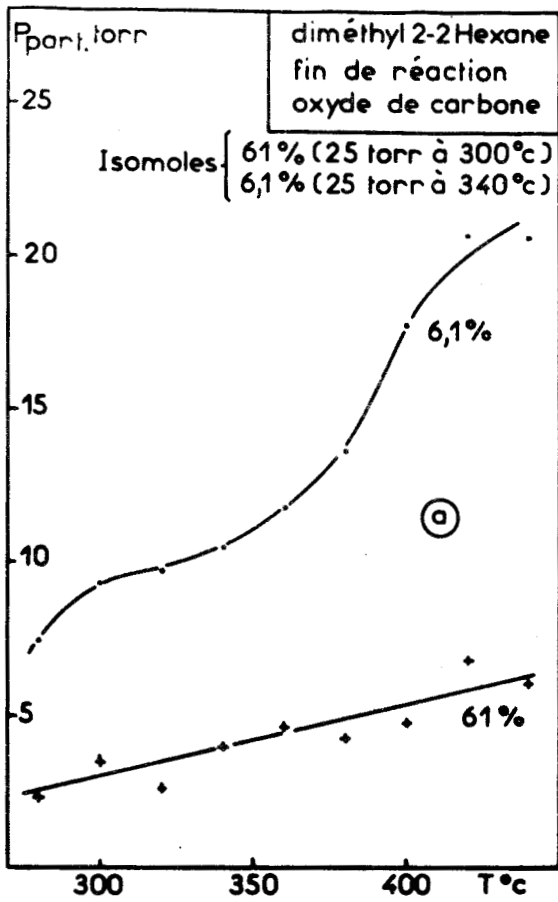


fig 27

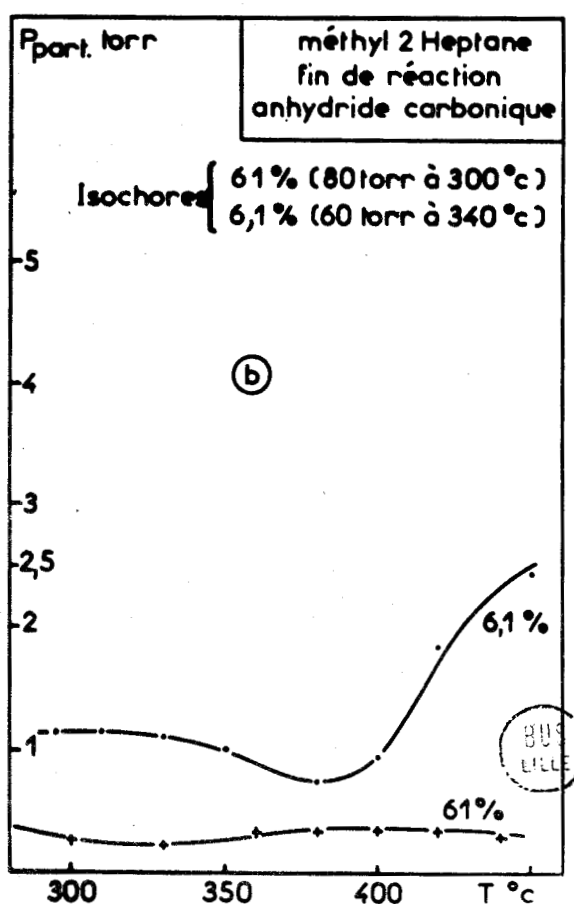
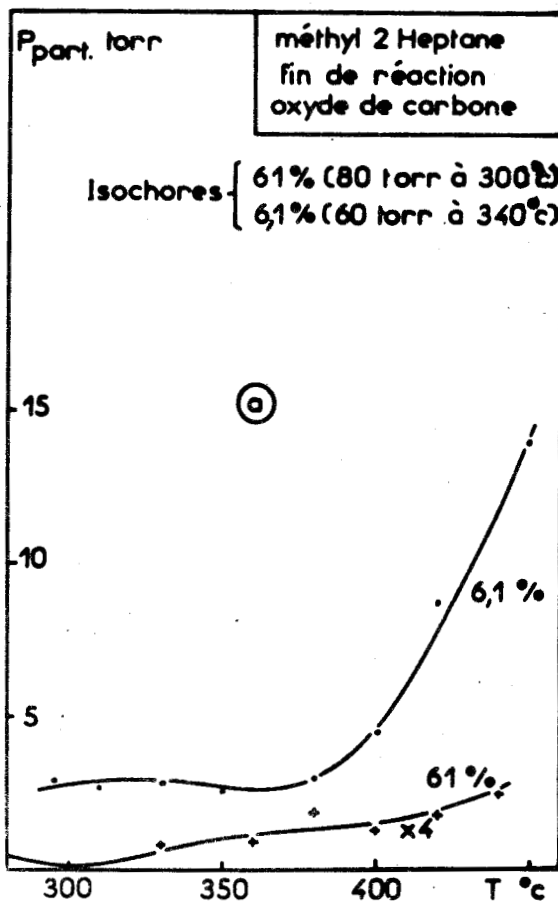


fig 28

analogues à ceux qui le sont dans le cas du Butane (58), avec quelques légères différences que nous allons signaler. Toutes les mesures ont été réalisées sur des isomères passant le plus près possible du minimum du domaine d'explosion froide. Les conditions particulières sont portées figures 27 et 28. Le fait le plus important est que l'on observe comme dans le cas du n Butane, une brusque augmentation de CO et CO₂ dans le coefficient négatif. On observera aussi que les quantités formées à basse concentration sont de beaucoup supérieures à celles formées à concentration élevée. Ceci est particulièrement net dans le cas du méthyl-2-heptane.

Le cas du diméthyl-2-2-hexane est particulier. On observe bien une augmentation de la quantité d'oxydes recueillis, mais cette augmentation est plus progressive et même à concentration élevée, (51 %), la quantité d'oxyde de carbone augmente linéairement et celle de CO₂ est constante quand la température augmente.

Il n'y a là rien de contradictoire avec ce qui a déjà été observé pour le n Butane. Les différences que l'on constate sont dues, à notre avis particulièrement dans le cas du "néooctane" et à 61 %, à une prépondérance presque totale du mécanisme L₁ qui entraîne une invariance des produits formés en fonction de la température.

c) Discussion des résultats

La quasi parfaite concordance des résultats obtenus dans le cas des hydrocarbures lourds, normaux ou ramifiés avec ceux rapportés par DECHAUX sur le n Butane, permet de généraliser le mécanisme proposé pour cet hydrocarbure à ses homologues supérieurs.

Nous rappellerons brièvement cette théorie, et nous indiquerons ensuite comment nos résultats peuvent s'y insérer.

En ce qui concerne la forme des limites d'explosion et leur "rétrécissement" dans le sens de l'axe des températures quand la concentration augmente, nous admettons avec DECHAUX et LUCQUIN (65) qu'à un domaine large on peut associer le mécanisme L₂ et qu'à un domaine restreint on peut

associer le mécanisme L_1 . Cette assertion est appuyée par des considérations fondées sur les résultats d'ANTONIK et LUCQUIN (47 et 60) dont nous avons déjà parlé.

Nous avons vu d'ailleurs que l'augmentation de la ramification (ex. methyl-2-heptane) conduit à un "rétrécissement" du domaine à concentration constante. Ceci voudrait donc dire apparition du mécanisme L_1 . Quand on sait que la réaction de ramification de ce mécanisme est basée sur l'hydroperoxydation des produits initiaux, et que précisément l'apparition d'un hydrogène tertiaire conduit à un "rétrécissement" du domaine, on possède de ce fait un argument supplémentaire à cette hypothèse.

Le déplacement des minima des domaines d'explosion s'explique ainsi : pour des mélanges riches en oxygène, le mécanisme de basse température L_2 s'étend jusqu'aux hautes températures car les radicaux peroxydés les plus importants (RCO_3^{\cdot}) sont très abstracteurs d'hydrogène (c'est-à-dire qu'ils sont relativement stables en température). Par contre, si le mécanisme de haute température est peu marqué, c'est que les produits d'isomérisation de RCO_3^{\cdot} sont peu réactifs.

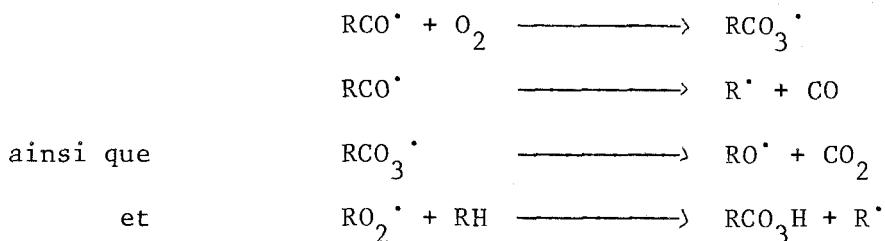
Pour les mélanges riches en hydrocarbure, le mécanisme de basse température L_1 s'arrête tôt en température car les radicaux peroxydés les plus importants RO_2^{\cdot} sont assez peu abstracteurs d'hydrogène ; ils sont donc assez instables en fonction de la température et empêchent par leur disparition la formation d'un hydroperoxyde. Si le mécanisme de haute température est marqué, c'est que les produits d'isomérisation de RO_2^{\cdot} sont actifs à haute température.

Dans le cas des hydrocarbures lourds linéaires, il semblerait que le mécanisme L_2 soit prépondérant, et que la compétition entre L_1 et L_2 étant peu marquée, justifie la faible variation du minimum des diagrammes d'explosion ainsi que celle de la température d'apparition du coefficient négatif pour un même hydrocarbure, en fonction de la concentration. C'est ce que montrent les valeurs des tableaux I et II. D'autre part, il est possible que les effets de paroi du réacteur jouent un rôle important ; les hydrocarbures lourds linéaires ont généralement un diagramme d'explosion assez

bas en pression, et vers 15 à 25 torr les parois du réacteur peuvent avoir un rôle de catalyseur hétérogène qui nivelle les énergies d'isomérisation des radicaux (RO_2^\cdot) et (RCO_3^\cdot) ; cela justifierait le peu de mobilité de la température d'apparition du coefficient négatif constaté précédemment. En revanche, l'importance du coefficient négatif varie comme dans le cas du butane ; il y a là une certaine ambiguïté qui pourrait s'expliquer par le fait que cette importance est liée aux produits obtenus par isomérisation des radicaux (RO_2^\cdot) et (RCO_3^\cdot) ; or ces produits sont les mêmes quel que soit le mécanisme d'isomérisation, homogène ou hétérogène. Il s'en suit que le rapport τ_M/τ_m ne serait pas influencé par ce phénomène.

Par contre si on s'intéresse aux hydrocarbures ramifiés, les modifications morphologiques provoquées par des variations de concentration, les glissements des températures d'apparition du coefficient négatif sont beaucoup plus nets, ce qui semble montrer que le mécanisme L_1 tend à reprendre de l'importance par rapport à L_2 .

La formation des oxydes de carbone dans le coefficient négatif de température a été abondamment discutée (58 page 61). Nous noterons que dans notre cas le mécanisme proposé pour le butane ne nous semble pas en contradiction avec nos propres résultats. Il aurait été souhaitable de connaître les énergies d'activation et les constantes de vitesse des réactions :



quand R^\cdot est un radical à haut poids moléculaire. Nous n'avons pas trouvé ces valeurs dans la littérature.

On peut néanmoins qualitativement affirmer que le passage à des hydrocarbures de plus en plus ramifiés tend à augmenter la prépondérance du mécanisme L_1 sur le mécanisme L_2 comme le suggère la faible variance des quantités d'oxydes de carbone formés en fonction de la température particulièrement à 61 % de diméthyl-2-2-hexane.

--oO Oo--

CONCLUSION

=====

Nous avons donc, au cours de la première partie de ce travail examiné à l'aide de deux techniques différentes, le comportement des hydrocarbures lourds dans leur réaction d'oxydation en phase gazeuse.

Reprenant une étude précédemment entreprise par LEMAHIEU et LUCQUIN, nous avons pu montrer que l'oxydation de l'hexadécane en présence de liquide s'accompagne de phénomènes physicochimiques importants et particulièrement que la diffusion y joue un grand rôle. Cette diffusion s'accompagne d'un phénomène de propagation du "front" de réaction lente suivant l'axe du réacteur, celle-ci ayant été mise en évidence par l'enregistrement de l'effet thermique de la réaction à l'aide d'un microthermocouple mobile par rapport à la surface du liquide.

Les analyses entreprises, tant en ce qui concerne les produits légers que les espèces plus lourdes, ont montré qu'il se produisait une quantité importante de dérivés carbonylés. Ceux-ci sont donc susceptibles de jouer un rôle donneur d'hydrogène au cours de la réaction. Des considérations physicochimiques font apparaître une analogie frappante entre ces phénomènes et ceux que l'on observe dans le cas de l'oxydation des aldéhydes. L'absence d'alcools lourds, que nous avons constatée, est à mettre en relation avec une accumulation importante d'hydrocarbures de masse molaire inférieure à celle de l'hexadécane. Ceci nous apparaît être dû à la fragilité des radicaux RO[•] lourds qui se forment au cours de la réaction. Ils évoluent en effet par coupure en α du carbone radicalaire, pour donner du formaldéhyde et un radical plus léger qui peut conduire à un hydrocarbure saturé par abstraction d'hydrogène.

Les dosages d'oxygène ont montré que celui-ci était consommé en majeure partie pendant la diminution de pression que l'on observe sur

les enregistrements aux alentours de 200°C. Nous pensons qu'il s'agit là d'une réaction en chaînes à ramification indirecte particulière, dans laquelle la chaîne primaire est prépondérante. Il s'en suit qu'elle est responsable de la consommation presque totale de l'oxygène avant que la ramification ait pu jouer un rôle important.

L'utilisation d'une technique d'injection a permis non seulement d'établir une grande partie de la "morphologie" des hydrocarbures lourds (ce qui n'était pas possible avec le premier appareil), mais aussi de montrer par comparaison avec les résultats établis sur des homologues légers par ANTONIK que les hydrocarbures lourds s'oxydent préférentiellement suivant un mécanisme dit L_2 . Cette prédominance s'atténue si l'on passe à concentration constante d'un hydrocarbure normal à son isomère ramifié. Ce résultat apparaît notamment au cours d'une étude morphologique et analytique qui permet dans une large mesure de confirmer la théorie avancée par DECHAUX concernant le coefficient négatif des hydrocarbures légers et de l'étendre aux termes supérieurs qu'ils soient ramifiés ou non.

Cette méthode a aussi permis la confirmation de l'existence du pic d'arrêt des hydrocarbures lourds, déjà signalé par LEMAHIEU et LUCQUIN, et d'en déterminer la morphologie. On peut dire que ce phénomène ne semble pas être fondamentalement affecté quand on passe des hydrocarbures légers aux hydrocarbures lourds. Cependant le fait qu'ils soient très consommateurs d'oxygène produit un déplacement très net de la limite d'apparition vers les concentrations voisines du stoechiométrique. Nous avons vu que c'était là une tendance générale (59). L'intensité du pic d'arrêt des hydrocarbures lourds n'est jamais très élevée tant du point de vue de l'émission lumineuse que de celui de la variation de pression. Nous pensons que dans la mesure où il est possible de relier le mécanisme probable de ce phénomène à l'existence dans le milieu de radicaux suffisamment dégradés (67), cette faible intensité s'explique par une concentration trop faible de ces espèces en fin de réaction. L'analyse, non pas au pic d'arrêt mais en cours de réaction, montre d'ailleurs que les produits de recombinaison radicalaire légers, tels que le méthane et l'éthane, les produits issus de l'abstraction d'hydrogène par les radicaux tels que $CH_3O\cdot$, $C_2H_5O\cdot$ etc, sont toujours détectés en faibles quantités. Il doit en être de même au moment du pic d'arrêt.

SECONDE PARTIE

L'AUTO-INFLAMMATION ET L'OXYDATION MENAGEE

DES POLYOLEFINES

INTRODUCTION

=====

De part leur structure, les polyoléfinés constituent des espèces chimiques tout indiquées pour les études de réactivité de molécules hydrocarbonées de plus en plus lourdes. Dans la première partie de ce travail le poids moléculaire des hydrocarbures étudiés variait de 86 (hexane) à 226 (hexadécane). Dans ce qui va suivre il sera toujours de l'ordre de plusieurs dizaines de mille. Dans ces conditions les composés utilisés sont généralement solides ce qui nécessite des méthodes d'étude nouvelles. Sur un plan purement physicochimique, l'impossibilité de réaliser des mélanges homogènes avec l'oxygène entraîne l'intervention importante des phénomènes de diffusion que nous avons entrevus au début de ce travail. Enfin, nous verrons que les macromolécules s'oxydent et brûlent par l'intermédiaire de leur produits de pyrolyse. Cette étape de décomposition que nous avons montré exister dans le cas des hydrocarbures lourds prend ici toute son importance.

D'un point de vue pratique l'étude des phénomènes de combustion des macromolécules est surtout intéressante par le fait même qu'elle permet comme nous le verrons plus loin d'éclairer certains problèmes d'ignifugation. Ce genre d'étude est rendu d'autant plus nécessaire que, malheureusement, comme cela se produit souvent dans d'autres domaines, les impératifs bien connus de production liés le plus souvent à l'urgence des besoins en matière d'ignifugation ont laissé largement la voie ouverte à l'empirisme et les résultats qui ont été obtenus bien qu'étant souvent remarquables ne permettent pas d'éclairer le problème de façon précise.

En ce qui concerne l'étude de la combustion des macromolécules, on peut distinguer deux grandes catégories de méthodes qui diffèrent et dans leur finalité et dans les résultats auxquels elles conduisent. Il existe tout d'abord des méthodes nombreuses relativement faciles d'emploi : ce sont les tests d'inflammabilité. On peut dire que leur but est beaucoup

moins scientifique que pratique. Il s'agit le plus souvent de savoir si tel ou tel échantillon répond aux normes fixées par la loi. C'est le cas de toute la série de tests bien connus de l'A.S.T.M. ou de tous ceux que l'on peut rencontrer dans les laboratoires officiels. D'un autre côté nous trouvons un nombre limité de techniques que nous avons appelées les méthodes d'étude fondamentales. Elles sont généralement difficiles à mettre en oeuvre, et conviennent mal au repérage rapide des propriétés antifeu d'un matériau déterminé, par contre les résultats qu'elles sont susceptibles de fournir donnent des renseignements beaucoup plus précis et plus facilement interprétables sur le mécanisme intime du processus de combustion.

Ces méthodes sont peu nombreuses nous l'avons dit, et nous avons pensé que l'étude systématique des phénomènes d'auto-inflammation pouvait être entreprise par l'utilisation d'un appareil similaire à celui que nous employons pour les gaz et les liquides. Nous exposerons plus loin la technique que nous avons utilisée. Elle n'est pas la seule existante actuellement.

Pour aborder une telle étude, la connaissance des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures et particulièrement des termes les plus lourds s'avère être d'un grand secours, surtout s'il s'agit de macro-molécules dont la structure chimique est celle d'une paraffine. Notre choix s'est porté sur le polystyrène dont l'étude fera l'objet du chapitre premier, et sur le polyéthylène et le polypropylène qui seront l'objet du second. C'est en collaboration au sein du laboratoire avec Christiane BAILLET que nous avons réalisé ce travail.

CHAPITRE PREMIER

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE ET PRESENTATION
DE L'APPAREIL ET DE LA METHODE UTILISEE
POUR L'ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION DES POLYMERES

--oOo--

A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA COMBUSTION DES POLYOLEFINES

a) Méthodes d'étude de la dégradation thermique
des polymères

Il peut paraître bizarre de s'intéresser aux phénomènes de pyrolyse au cours de cette étude. Nous verrons cependant plus loin que dans le cas des macromolécules, ce phénomène est indissociable de la combustion elle-même puisqu'il est un préliminaire nécessaire à toute inflammation. D'autre part, au moins dans quelques cas, les appareils utilisés peuvent servir à des expériences de dégradation oxydante. Il n'est pas question de faire ici une bibliographie exhaustive de toutes les méthodes qui ont été utilisées. Nous nous bornerons à signaler les plus importantes à l'occasion de quelques exemples.

Le problème le plus délicat, qui est d'ailleurs commun aux expériences de combustion et de pyrolyse, réside dans le chauffage de l'échantillon de manière à l'amener le plus rapidement possible dans la zone paramétrique choisie pour l'expérience. Il s'en suit que l'on est souvent conduit à l'utilisation d'échantillons très petits, généralement sous forme de films.

JELLINEK (68) utilise des échantillons de l'ordre d'une trentaine de milligrammes dans un appareil en quartz (spoon-gauge) de 5 cm^3 . Le temps d'échauffement de l'échantillon est d'environ trente secondes. Les effets de la dégradation sont suivis par enregistrement de la pression qui augmente évidemment au fur et à mesure de l'apparition des espèces légères en phase gazeuse.

Une autre technique très abondamment utilisée, quoique plutôt destinée à l'identification, est essentiellement chromatographique. Le nombre des publications sur ce sujet est très important. Il s'agit de pyrolyser directement l'échantillon dans l'injecteur du chromatographe, et sous le courant du gaz vecteur. Cette pyrolyse est assurée généralement par une spirale métallique brusquement chauffée vers 800°C (Pyrolyse flash). Le chromatogramme obtenu est caractéristique à condition d'avoir réalisé une expérience type du polymère utilisé (69) (70). GUIOCHON (71) a publié une étude très détaillée sur la question, tant du point de vue technique, qu'en ce qui concerne les mécanismes chimiques de pyrolyse.

Signalons enfin que l'analyse thermogravimétrique (72), l'analyse thermique différentielle (73), la spectrographie de masse (74) sont fréquemment utilisées.

b) Méthodes utilisées en dégradation oxydante

Tout ce que nous venons brièvement de passer en revue peut évidemment convenir aux réactions d'oxydation et de dégradation oxydante. La seule modification est ici qu'un deuxième constituant, le plus souvent l'oxygène, fait son apparition dans le système. Aussi un grand nombre

de techniques sont fondées sur les mesures d'absorption du comburant en fonction de temps (comme dans le cas des hydrocarbures liquides). En fait, lorsqu'on s'intéresse à la dégradation oxydante et à la combustion, il faut, du point de vue technique, diviser le domaine de température en deux zones plus ou moins arbitraires, l'une dans laquelle la température n'exède pas 300°C et l'autre dans la zone où se manifestent les phénomènes de combustion.

Dans la première qui se trouve donc généralement située en-dessous de 300°C, il n'apparaît pas de phénomène violent en phase gazeuse, et la dégradation peut être suivie soit par la mesure de l'absorption de l'oxygène (75) (76) (77), soit par la mesure des modifications dans les propriétés physiques du polymère (viscosité 78), résistance à l'étirement, etc...). Dans la seconde les phénomènes sont en général trop rapides pour que l'on puisse encore les étudier de cette façon ; d'ailleurs on entre souvent dans ce cas dans un domaine d'auto-inflammation. Les techniques utilisées sont alors à la fois peu nombreuses et tout à fait différentes.

Pour illustrer la première catégorie, nous décrirons succinctement l'appareil de RUDIN (69) perfectionné par GOMORY et ČEČH (75). Son but est la mesure de la période d'induction de la réaction d'oxydation (rappelons que pour une réaction en chaînes ramifiées, la période d'induction est définie comme étant le temps qui sépare la mise en contact des réactifs du maximum de vitesse de la réaction). La figure 29 représente cet appareil. C'est une enceinte isotherme dans laquelle on peut réaliser à volonté des atmosphères de composition connue. La température de l'échantillon placé dans une coupelle est sans cesse comparée à celle d'une autre coupelle contenant une substance de référence inerte. La différence de température est enregistrée en fonction du temps et des mesures d'absorption d'O₂ peuvent être effectuées simultanément. La figure 30 montre l'un des résultats de GOMORY et ČEČH, obtenu à 240°C avec le polyéthylène-tétraphthalate (courbe 1 = ΔT, courbe 2 = oxygène consommé). Cette méthode permet donc d'atteindre un paramètre important pour la connaissance du phénomène d'oxydation. Le polymère sera d'autant plus sensible à la dégradation dans des conditions données que cette période d'induction sera plus courte.

Cependant cette donnée ne représente qu'un aspect du phénomène qui est beaucoup plus complexe. Nous ne nous attarderons pas davantage sur ces méthodes et nous allons maintenant en décrire une autre utilisée à plus haute température dans la zone de combustion.

Méthode à la bougie : Un groupe de chercheurs américains FENIMORE et MARTIN (80) ont imaginé de faire brûler un barreau de polymère dans un courant ascendant d'un mélange gazeux comburant dont on peut faire varier à volonté et de façon précise la teneur en oxygène. L'expérience consiste à mesurer la composition limite du mélange gazeux tout juste nécessaire pour encore entretenir la flamme. Cette composition appelée "indice d'oxygène" est définie de la manière suivante :

$$\text{indice ox} = \frac{n_{\text{ox}}}{n_i}$$

ou bien encore plus souvent :

$$\frac{n_{\text{ox}}}{n_i + n_{\text{ox}}}$$

n_{ox} = nombre de moles d'oxygène ou d'oxydant

n_i = nombre de moles de gaz neutre

Pour l'air, cet indice est de 0,21 (seconde définition). Si donc au cours d'une telle expérience un polymère présente un indice supérieur à 0,21, on peut affirmer que sa combustion ne s'entretient pas dans l'air. L'idée originale de mesurer de tels indices n'est pas due à ces auteurs mais à WOLFARD et coll. qui en 1957 (81) (82), les déterminèrent pour l'hydrogène et différents hydrocarbures. FENIMORE et MARTIN ont imaginé d'appliquer cette méthode aux polymères.

L'appareil est représenté schématiquement sur la figure 31. Il est constitué d'un cylindre de pyrex formant cheminée dans l'axe duquel

est placée "la bougie" de polymère. L'alimentation se fait par la partie inférieure au travers d'un lit de billes de verre destiné à homogénéiser le mélange comburant-gaz neutre. Le polymère est enflammé au moyen d'une flamme auxiliaire d' H_2 qui est éteinte dès qu'une flamme a pris naissance. On détermine ensuite d'indice d'oxygène en faisant varier la teneur de ce gaz dans le mélange qui pénètre dans l'appareil.

La mesure de l'indice d'oxygène ne constitue pas la seule possibilité de l'appareil. On peut en effet stabiliser des flammes très soigneusement de telle sorte qu'il est possible d'en dresser la carte thermique et chimique, par l'emploi de microthermocouples et de sondes très fines permettant le prélèvement de produits au sein de la flamme ou du polymère en fusion. Ces produits sont ensuite généralement analysés par chromatographie (83) (84).

Nous remarquons donc que les renseignements obtenus par cette méthode sont nombreux et variés. Malheureusement celle-ci possède tout de même certaines limitations que nous allons énumérer.

1°) Pour pouvoir mesurer efficacement l'indice d'oxygène il est nécessaire qu'au moment de l'extinction, la flamme soit bien stable et qu'elle ne soit pas trop perturbée. Cette condition n'est pas réalisée si le polymère laisse un résidu carbonneux. Il est alors difficile de repérer le moment où la flamme va s'éteindre, car l'extinction est précédée de crépitements violents et aléatoires.

2°) Dans le cas où le polymère coule excessivement, l'absorption de calories par ce processus de la zone de réaction conduit à la détermination d'indices inexacts.

Polyéthylène Bd. (coule)	$n_i = 0,23$	(80 p 136)
Polyéthylène Hd (ne coule pas excessivement)	$n_i = 0,174$	

on remédie à cet inconvénient en entourant la bougie d'une gaine de céramique. Il est alors nécessaire que l'échantillon monte régulièrement dans la gaine

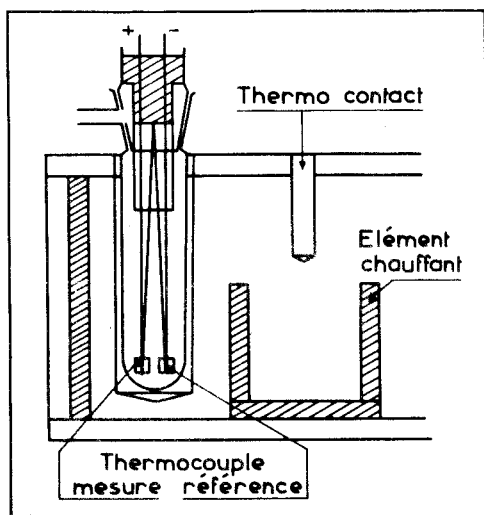


fig 29

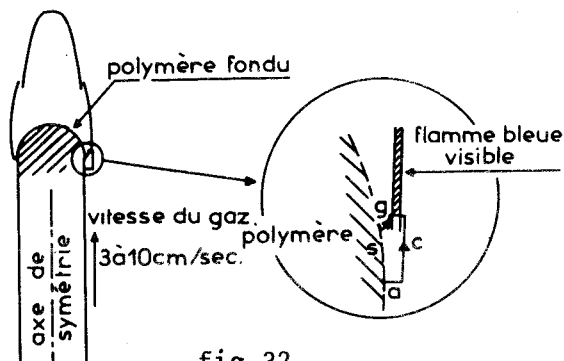


fig 32

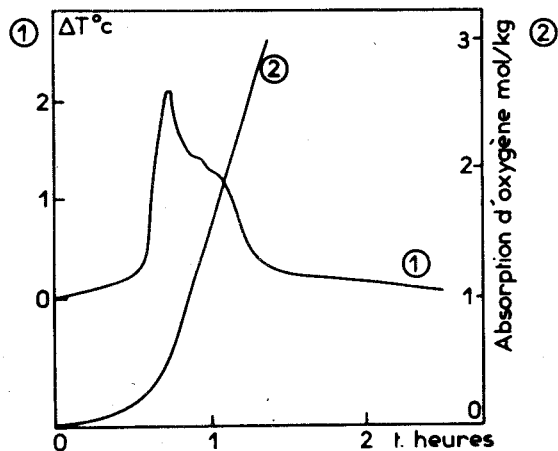


fig 30

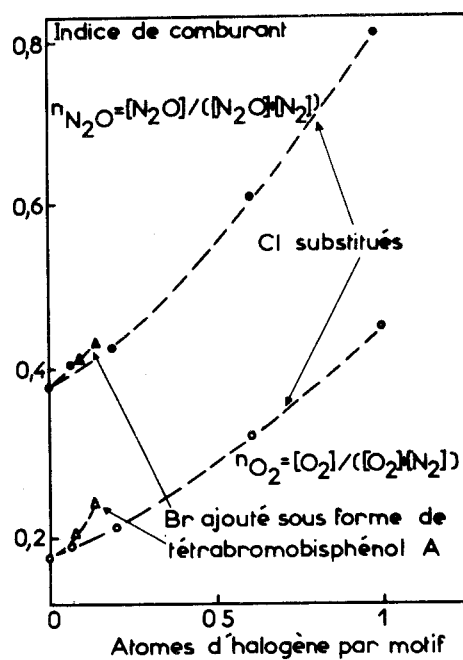


fig 33

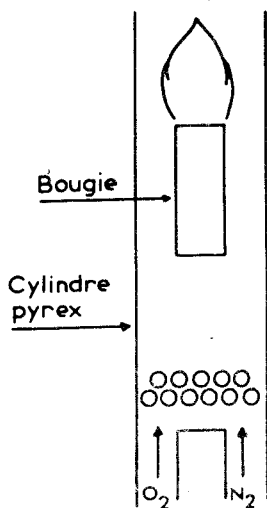


fig 31

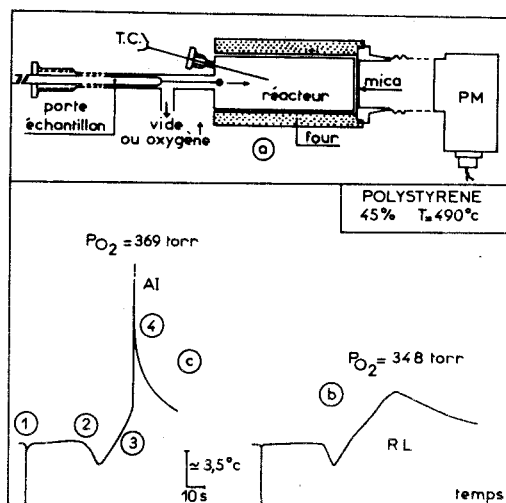


fig 34



(micromoteur) au fur et à mesure qu'il se consomme.

3°) Si des expériences sont effectuées à intervalles trop rapprochés ou si l'expérience dure un certain temps, ou doit être répétée plusieurs fois, on s'aperçoit que les indices trouvés pour une même substance se mettent à décroître. Il semble qu'il faille imputer ce phénomène au chauffage du tube cheminée qui préchauffe lui-même le gaz comburant.

Malgré ces quelques limitations, cette méthode est fréquemment utilisée, et a été perfectionnée encore. Un appareil a même été commercialisé sous une norme A.S.T.M. Il est vraisemblable qu'il ne sert alors qu'à la mesure de l'indice oxygène.

Dans la méthode à la bougie, l'échantillon est enflammé au moyen d'une source de chaleur auxiliaire. Une donnée fondamentale en ce qui concerne la combustion des macromolécules est la température à partir de laquelle elles sont susceptibles de s'enflammer spontanément. C'est ce que l'on appelle la limite d'auto-inflammation. Ce paramètre peut être mesuré au moyen de l'appareil mis au point par H. FELLCHENFELD et coll. (85). Il s'agit d'une méthode dynamique. Le courant gazeux oxydant passe au-dessus d'un échantillon de dimensions relativement importantes ($7,5 \text{ cm}^3$), ce qui fait que la température met 3 minutes à s'équilibrer. Un thermocouple placé au voisinage de l'échantillon détecte les auto-inflammations éventuelles. Cette méthode donne quelques résultats satisfaisants, mais nous verrons qu'une méthode statique est préférable pour déterminer la température d'auto-inflammation.

c) Mécanismes de pyrolyse et de combustion des polyoléfines, stabilisation thermique et ignifugation.

1) La pyrolyse des polyoléfines :

Les investigations dans ce domaine ont été si nombreuses et sont si anciennes qu'il serait possible d'y consacrer un volume entier. Nous pouvons néanmoins

essayer de faire ressortir les différentes étapes qui ont conduit à l'établissement des mécanismes les plus communément admis à l'heure actuelle.

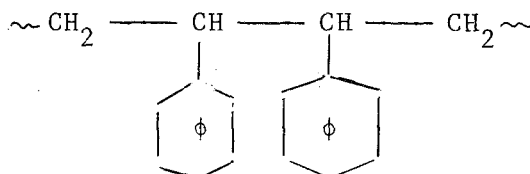
Le polystyrène a été de loin le plus étudié. Ceci semble dû au fait que sa décomposition est particulièrement intéressante puisqu'elle redonne une grande partie de monomère.

La première mise en évidence de ce phénomène date de 1935. C'est STAUDINGER et STEINHOFER qui signalent la présence de styrène, Diphenyl 2-4, Butène 1, Diphenyl 1-3, propane, etc...

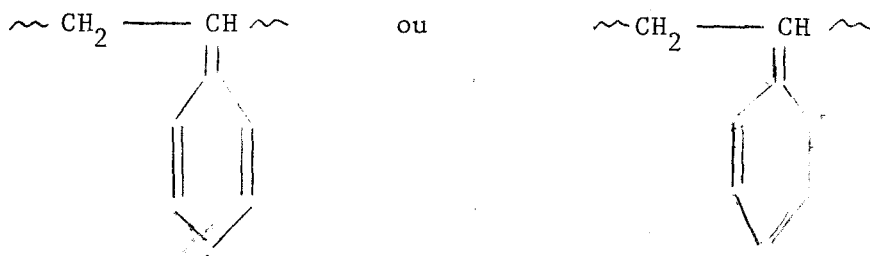
Pour expliquer ceci, JELLINEK (87), GRASSIE et KERR (88), supposent l'existence de points faibles sur la chaîne macromoléculaire, distribués de façon aléatoire. La rupture de ces points faibles conduirait à des radicaux libres et la propagation se ferait par transfert d'hydrogène intermoléculaire.

La nature de ces points faibles serait de deux sortes suivant les auteurs. JELLINEK (89) suppose l'intervention de groupements peroxydiques, accidentellement présents sur la chaîne.

Cette idée pourrait être appuyée par des résultats récents obtenus par ABADIE et MARCHAL par irradiation de solutions de polystyrène à 25°C (90) ; GRASSIE et coll. supposent qu'en certains points de la chaîne, les motifs se sont accrochés "Tête à tête" au lieu de l'enchaînement habituel "tête à queue". Ce processus en augmentant la résonance affaiblirait la liaison considérée :



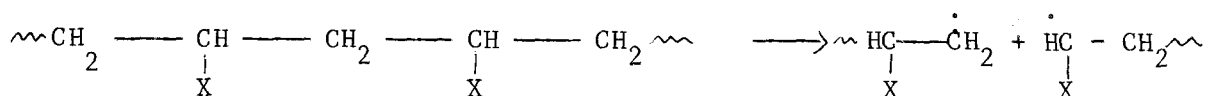
Dans certains cas aussi, il pourrait exister des chaînes de macromolécules radicalaires du type :



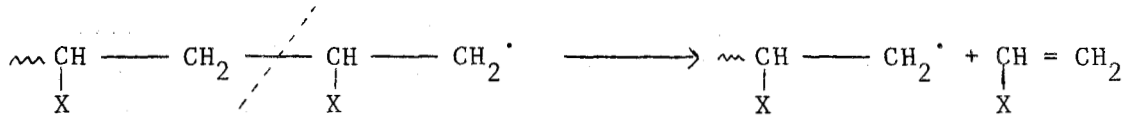
Une revue assez complète de l'état des recherches à ce niveau a été élaborée par CAMERON et MAC CALLUM (91).

Dans une publication plus récente, WEGNER et PATAT (92) contestent l'ensemble des résultats et des théories admises précédemment. Ils s'appuient sur des résultats obtenus dans des conditions particulièrement sévères de pureté. La pyrolyse ayant lieu en solution dans le toluène et sous atmosphère d'azote. L'un des faits les plus marquants observés par les auteurs précédents (93) était que la pyrolyse démarrait par une perte de poids très rapide. WAGNER et PATAT ont pu montrer qu'en absence totale d'oxygène et d'impureté ce phénomène ne se produisait plus. L'ordre de la réaction est alors 1 (au lieu de zéro à basse température dans les résultats de MARDORSKY (93)). Ils concluent que le mécanisme de pyrolyse ne diffère pas fondamentalement de celui des hydrocarbures lourds, la première étape étant la rupture d'une liaison C-C normale.

En fait, il existe deux grands modes de décomposition pour les polyoléfines. Selon CULLIS (94) il y a d'abord rupture d'une liaison C-C comme le prétend l'auteur précédent. Si X est un substituant quelconque, on peut écrire :

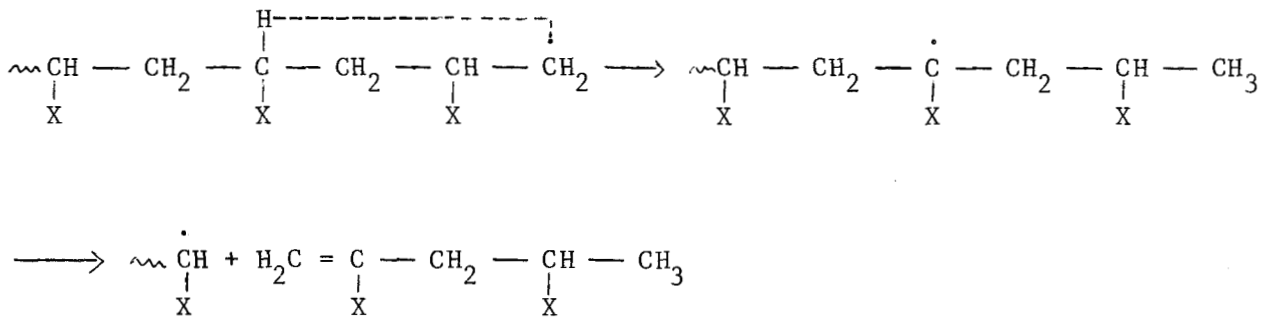


La propagation se fait alors par rupture des radicaux en β . Le processus redonne du monomère. C'est en fait la réaction inverse de la polymérisation et elle est communément appelée réaction de dégrafage. C'est vraisemblablement ce qui se produit dans le cas du polystyrène.

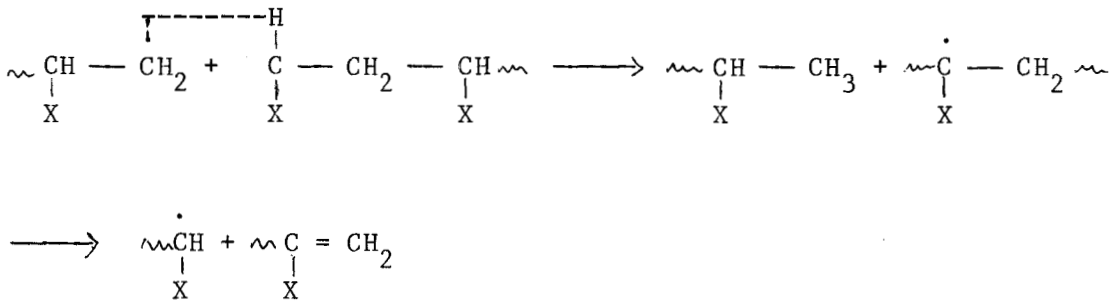


Dans le cas où cette réaction de dégrafage est empêchée, il peut y avoir transfert d'hydrogène inter ou intramoléculaire, et coupure en β des radicaux ainsi formés. On conçoit que ce processus soit aléatoire et qu'il conduise à un grand nombre de composés, comme on l'observe dans la décomposition du polyéthylène et du polypropylène (95).

Exemple de transfert intramoléculaire :



et de transfert intermoléculaire



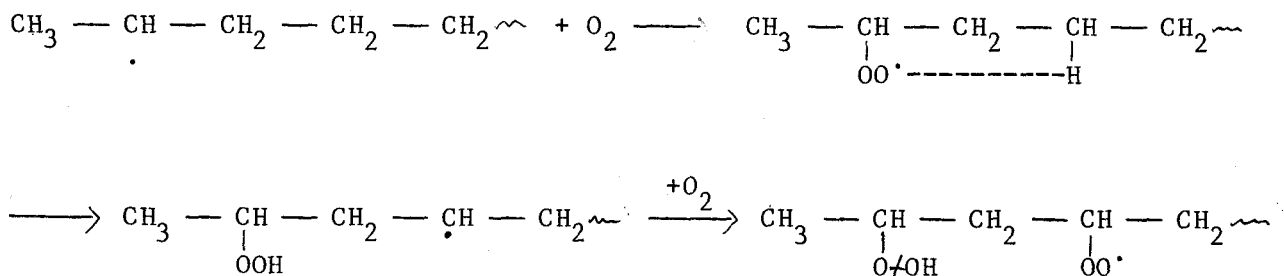
La réaction de dégrafage est défavorisée s'il se trouve un nombre important d'hydrogènes mobiles sur la molécule de polymère. Par exemple, si dans le polystyrène on remplace l'hydrogène tertiaire par un groupement méthyle comme dans le poly (α méthylstyrène) on porte la production de monomère à pratiquement 100 % (96). Un tel argument tend à montrer

que dans le cas du polyéthylène et du polypropylène, la réaction de dégradation est pratiquement inexistante.

2) Dégradation oxydante à température modérée des polyoléfines :

Nous avons vu dans ce qui précède que la présence de l'oxygène avait une influence très importante sur la vitesse de décomposition. A des températures relativement basses, on assiste à une oxydation lente qui est le résultat d'une réaction en chaînes ramifiées dégénérée par les hydroperoxydes comme dans le cas des hydrocarbures, ce qui conduit à une analogie frappante entre les mécanismes, tant sur le plan de l'oxydation pure que sur celui de la catalyse ou de l'inhibition.

La présence des peroxydes a souvent été mise en évidence dans l'oxydation du polyéthylène et du polypropylène. BEVILACQUA et coll. constatent (97) en travaillant entre 120 et 180°C que les produits formés les plus abondants, sont les acides formique et acétique et ils rapportent la formation de composés très légers, même au début de la réaction, faits qu'ils ne peuvent expliquer que par une attaque biradicalaire, conduisant à la rupture d'au moins deux liaisons C-C suivant le mécanisme :

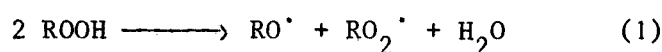


Ce qui entraîne ensuite toute une série de coupures.

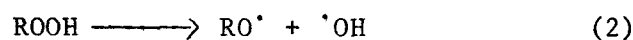
La coupure des groupements peroxydiques sur la chaîne macromoléculaire peut d'ailleurs avoir une influence sur la cinétique de la dégradation oxydante. Une étude a été réalisée sur le polyéthylène par

ZOLOTOVA et DENISOV (98). Ces auteurs préparent des échantillons de polymère comportant des groupements peroxydiques soit adjacents, soit isolés.

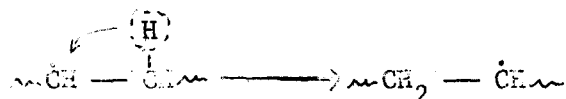
A 125°C, ils ont pu observer que les radicaux formés par les groupes peroxydiques adjacents le sont dix fois plus rapidement que pour ceux qui sont isolés. Comme pour les hydrocarbures lourds en phase liquide, on peut donc avoir suivant les conditions :



ou



La deuxième réaction de ramification a effectivement lieu sur les polyoléfines dans le cas de groupement peroxydiques isolés. Ces mêmes auteurs montrent que le nombre de groupement-OOH adjacents et donc la vitesse de la réaction de ramification augmente avec la pression partielle de l'oxygène. Ils ont aussi observé un phénomène de migration de la valence libre le long de la chaîne par un mécanisme intramoléculaire du type :

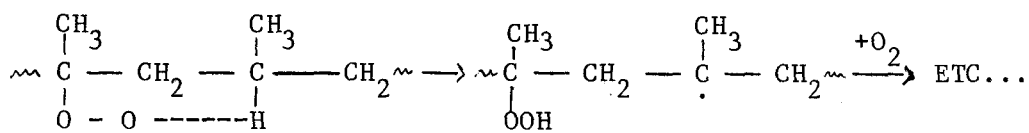


réaction très rapide pour le polyéthylène qui conduit à l'absence de groupements peroxydiques adjacents. Il s'en suit que la réaction (1) est prépondérante dans le cas du polypropylène et que la réaction (2) est celle que l'on observe presque uniquement dans l'oxydation du polyéthylène.

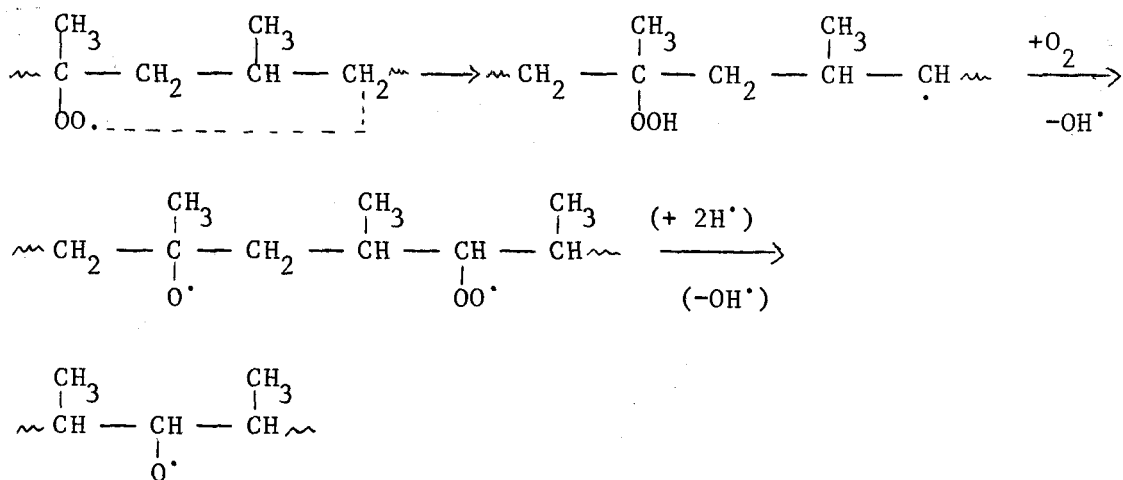
L'existence de ces groupements adjacents d'une part et isolés d'autre part a été prouvée spectroscopiquement. L'examen infrarouge du film de polypropylène isotactique oxydé à température inférieure au point de fusion, montre deux sortes de bandes. L'une à 3.400 cm^{-1} caractéristique des groupements peroxydiques adjacents et l'autre à 3.550 cm^{-1} révélatrice de groupement -OOH isolés (99). CHIEN (101) a d'ailleurs montré que la cohésion de ces groupements adjacents était renforcée par des liaisons hydrogène. Rappelons que cet état a été montré comme constituant un complexe de

transition au cours de la réaction de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes en phase liquide (23).

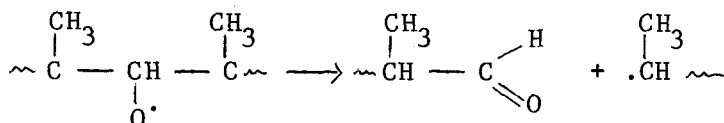
ADAMS (99) a réalisé l'étude comparée des produits de l'oxydation du polypropylène en-dessous et au-dessus du point de fusion. Il constate qu'à basse température le produit majoritaire formé est une γ lactone. Son mécanisme de formation serait le suivant : il y aurait d'abord attaque d'un hydrogène tertiaire par l'oxygène et formation d'un hydroperoxyde par abstraction d'hydrogène. Si l'abstraction se fait en β on a une propagation.

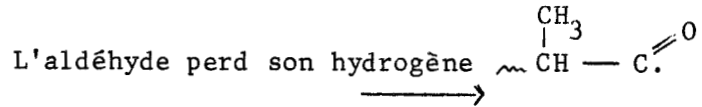


Si elle se fait en γ on a une terminaison qui conduit après toute une série de réarrangements à une γ lactone.

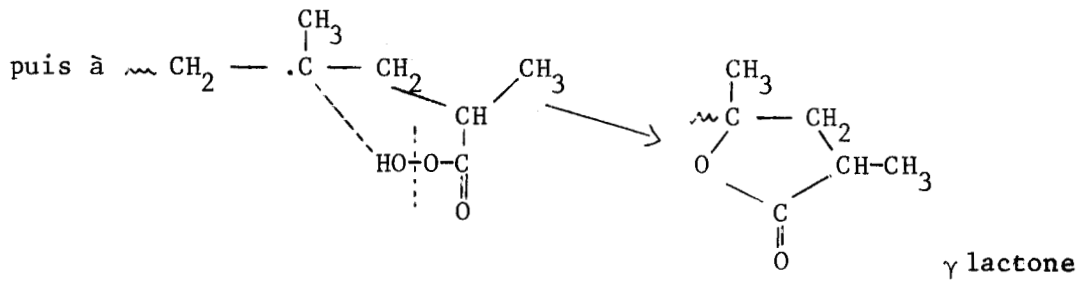


Ce macroradical $\text{RO} \cdot$ se coupe en α pour donner un aldéhyde et un radical R.

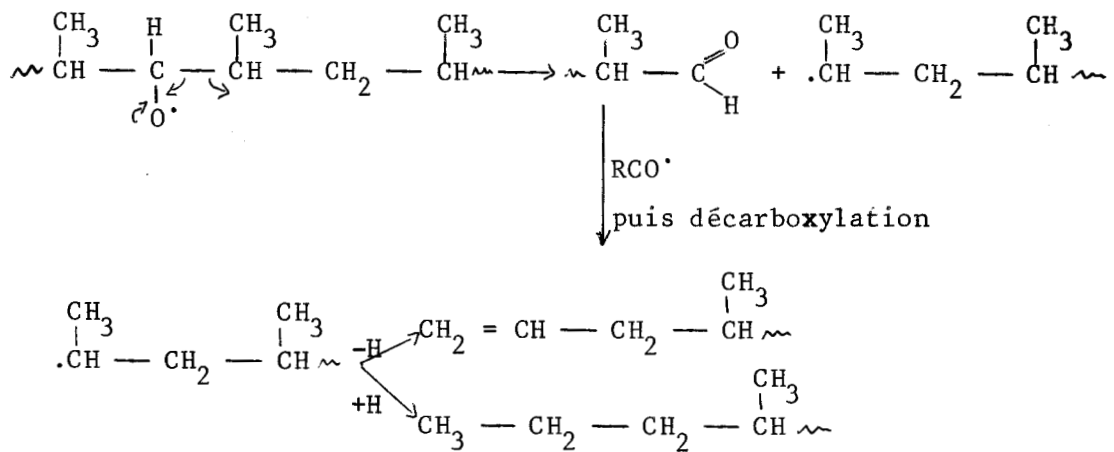




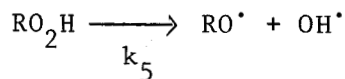
et ce radical RCO^\bullet se peroxyde pour conduire à $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \sim\text{CH} - \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ \text{OO}^\bullet \end{array}$



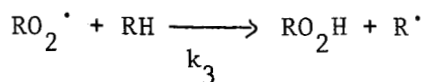
A température beaucoup plus élevée, la γ lactone n'est plus le produit majoritaire. Il y a décarboxylation des radicaux RCO^\bullet et RCO_3^\bullet tandis qu'il se forme des chaînes macromoléculaires saturées et insaturées vinyliques (100).



A partir d'un schéma du type B.A.S. REICH et STIVALA ont pu calculer les constantes de vitesse des réactions.



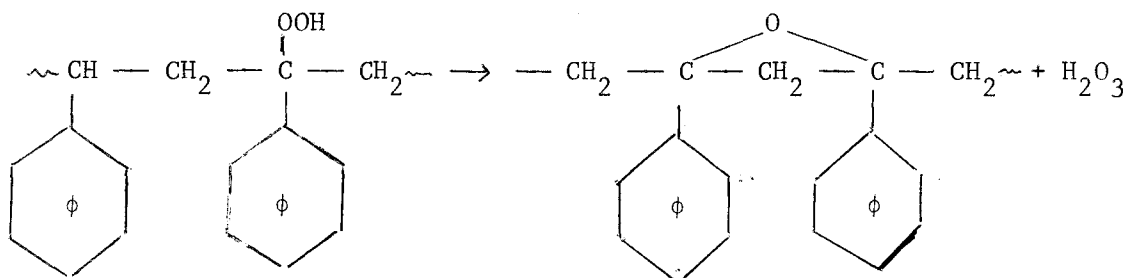
et



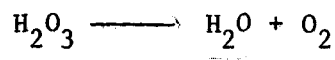
à différentes températures, dans le cas où R est une chaîne macromoléculaire. Le tableau ci-dessous indique les résultats qui ont été trouvés (102) :

T°C	120	130	140	Unité
k_3	$3,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,5$	$10^4 \text{l mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$
k_5	$6,8 \pm 0,8$	$16,5 \pm 1,7$	32 ± 2	10^4sec^{-1}

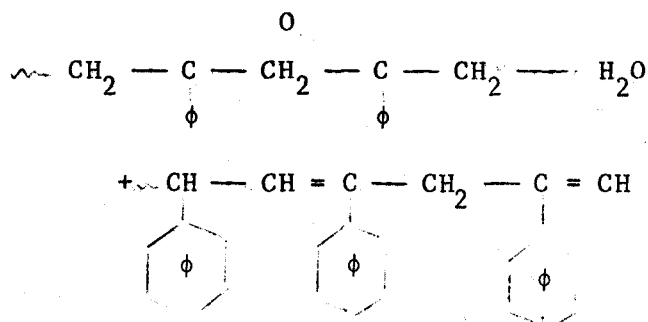
En ce qui concerne l'oxydation de basse température du polystyrène, la présence et le rôle des hydroperoxydes ne fait non plus aucun doute à l'heure actuelle. Le point d'attaque est évidemment un carbone tertiaire comme le prouvent les travaux de BEACHELL et MENPHOS qui utilisent des polystyrènes deutérés, et qui ont montré que le produit primaire d'oxydation est un hydroperoxyde (103). L'hydroperoxyde ainsi formé se décompose, ce qui conduit vers 200° dans la majorité des cas, à un composé aromatique similaire à l'acétophénone (104). Ce qui est attesté d'ailleurs par diverses mesures spectroscopiques. Cependant, d'autres auteurs et particulièrement JELLINEK (105) ont montré dans le cas du polystyrène isotactique que le produit majoritaire formé au début de la réaction est l'eau ! (entre 280 et 300°C). Il se forme d'ailleurs plus d'une mole d'eau par mole de ROOH décomposé. Selon JELLINEK, ce phénomène semble être dans ce cas rendu possible par la structure même du polystyrène isotactique. On peut diviser le mécanisme en plusieurs étapes complexes qui sont les suivantes :



H_2O_3 est un composé connu dont la durée de demi-vie est de 2 sec. (106). Il se décompose pour donner une mole d'eau et de l'oxygène.



L'hétérocycle se décompose ensuite pour donner une autre mole d'eau et un dérivé insaturé :



L'existence de ce composé a aussi été attestée par BEACHELL et SMILEY (104) et par GRASSIE et KEAR (107).

Plus encore ici que pour le polypropylène, la structure du polystyrène a une importance capitale sur son comportement à l'oxydation, tout au moins dans la zone de basse température. Dans le cas du polymère atactique, la réaction est déjà très violente à 220°C alors qu'elle est à peine démarrée avec l'isotactique. JELLINEK attribue ce comportement aux différences importantes qui existent entre les points de ramollissement des deux stéréoisomères.

Polystyrène atactique ramollissement à	83°C
Polystyrène isotactique	" 230°C

Cette différence existe d'ailleurs en dépit des énergies d'activation de coupure de liaison C-C qui est de 26,2 kcal/mole dans le cas du polymère atactique et de 17,2 kcal/mole dans l'autre cas. Cette différence étant essentiellement due à la tension plus importante des liaisons dans le cas du polystyrène isotactique.

Quelques particularités mises à part, on voit que l'analogie est grande entre les mécanismes d'oxydation des polyoléfines et des hydrocarbures. Cette analogie va même jusqu'à l'émission lumineuse. ASHBY (108) en chauffant le polyéthylène en présence d'oxygène vers 180°C constate au voisinage de l'échantillon une luminescence violette qui se situe entre 3.000 et 5 150 Å, sans qu'il précise la nature de l'émetteur. Cette luminescence augmente avec la température et la pression partielle de l'oxygène et elle dépend de la nature et de la concentration des antioxydants présents dans l'échantillon.

Enfin on retrouve les mêmes phénomènes de catalyse par les métaux à valence variable, en particulier par les sels de Cobalt (109) (110), avec les réactions que nous avons mentionnées dans la première partie de ce travail. Le fer ferrique a été utilisé sous forme d'acétyl acétonate (111) sur le polypropylène.

3) La combustion des polyoléfines :

La combustion concerne nécessairement un domaine de température nettement plus élevé, dans lequel les phénomènes chimiques sont très différents et où les phénomènes physiques jouent un rôle important.

Si la dégradation oxydante de basse température a été abondamment étudiée, la combustion l'a été peu et on ne trouve que quelques études fondamentales publiées sur ce sujet. La méthode utilisée est le plus souvent celle de la bougie que nous avons décrite précédemment. Et nous savons que son but principal est de mesurer l'indice d'oxygène des polymères. Cet indice est inférieur à 0,21 dans le cas de ceux qui sont combustibles et supérieur ou égal à cette valeur pour ceux qui brûlent mal ou pas du tout dans l'air. Citons d'après HEINHORN (109) :

Polyéthylène : 0,174 - 0,175

Polypropylène : 0,174

Polystyrène : 0,181

Polyéthylène chlorosubstitué : 0,211

On voit déjà apparaître ici le rôle ignifugeant des halogènes que nous examinerons plus loin.

Le problème principal qui se pose aux investigateurs est de connaître la nature de la flamme. Elle peut en effet être une flamme de diffusion, c'est-à-dire que le polymère se pyrolyserait pratiquement en absence d'oxygène et que les gaz de pyrolyse se mélangeraient par diffusion avec l'air pour s'enflammer. La seconde hypothèse consiste à admettre que le polymère réagit en phase liquide dans sa partie fondue et que l'oxygène participe activement à la gazéification du combustible. La première théorie est soutenue par MARTIN lui-même (110). Il trouve en effet qu'avec des mélanges divers de comburant et de gaz inerte l'indice d'oxygène est proportionnel à la capacité calorifique du gaz neutre utilisé. Pour pouvoir expliquer ce résultat expérimental, MARTIN élabore un modèle valable pour la combustion des polymères sous forme d'une bougie. Pendant la combustion, la partie visible de la flamme se maintient de façon stationnaire et entoure l'extrémité supérieure du bâton de polymère. Elle est bordée à sa partie inférieure par une zone sombre ou "distance de coincement", le bord inférieur de la flamme étant appelé bord pilote (Leading edge). MARTIN estime sans faire de mesure que l'oxygène de l'atmosphère environnante est complètement consommé dans la zone de réaction si bien que la pyrolyse du polymère se fait pratiquement en absence d'oxygène. Le concept suivant lequel la stabilité du "bord pilote" de la flamme est déterminant dans la mesure de l'indice d'oxygène est à la base du modèle théorique de MARTIN que nous résumons brièvement.

On peut définir près du bord de la flamme un volume de contrôle (fig. 32), de révolution, dont les surfaces limites sont telles que la face (c) soit parallèle à la direction d'écoulement du comburant (gaz inerte + O_2) et la face (a) normale à cette direction, tandis que les faces (g) et (s) sont respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction d'écoulement du combustible.

Le flux d'oxygène et de matière en général, est donc nul au travers de (c) tandis que le flux des gaz de pyrolyse est nul au travers de (g). Par contre ces deux valeurs sont maximales au travers de (a) et (s).

On peut dans le volume ainsi défini écrire la conservation de différentes grandeurs extensives, telles que la masse et l'enthalpie, et moyennant quelques hypothèses supplémentaires sur la stoechiométrie, on arrive à relier l'indice d'oxygène à la capacité calorifique du gaz inerte par une loi linéaire. Cette relation, traitée en fonction des données expérimentales montre une corrélation assez bonne avec l'expérience.

La seconde hypothèse est soutenue par TIPPER et Coll. (84). Contrairement à MARTIN qui voit le problème sous son aspect physique ces auteurs l'on plutôt abordé sous l'angle chimique. La méthode a été perfectionnée principalement par adjonction de thermocouples et de sondes. Les polymères dont le point de fusion est trop bas sont entourés d'une gaine de céramique, et l'orifice supérieur est réduit pour obtenir une flamme de hauteur reproductible. Les résultats suggèrent qu'on ne peut vraiment assimiler la flamme à une flamme de diffusion car à un millimètre de la surface une grande quantité d'azote est présente, indiquant une forte consommation de l'oxygène, ce qui conduit à la formation d'une grande quantité de CO , CO_2 et H_2O . D'autre part des calculs grossiers montrent que le temps de séjour des gaz dans ce premier millimètre n'est que de quelques millisecondes, ce qui est beaucoup trop court à la température de 400°C qui est celle de la surface du polymère, pour que les produits présumés de pyrolyse aient le temps d'être oxydés avec le taux d'avancement élevé que l'on constate. Il est donc nécessaire d'admettre que des réactions importantes se produisent au sein du polymère fondu. La dégradation commencerait donc en phase liquide, et les gaz qui s'échappent encore réducteurs formeraient ensuite la flamme observée.

Les mêmes expériences ont été effectuées avec le n eicosane. Dans ce cas, l'hydrocarbure fond très facilement, bien avant d'atteindre la température de la flamme. Il se vaporise donc mieux ce qui a pour effet de rendre la température de surface plus faible. Malgré cela par soutirage de l'hydrocarbure fondu, on a pu mettre en évidence la présence de produits oxygénés dans la phase en fusion. D'autre part, si on ajoute à la phase liquide du mercure diéthyle, elle prend immédiatement une coloration orange intense preuve de la formation d'oxyde mercurique, et donc que le milieu fondu qui constitue la partie supérieure de l'échantillon contient des quantités importantes d'oxygène.

Il est donc bien difficile de trancher entre ces deux théories. Les aspects physicochimique et chimique doivent être pris en considération, et il est vraisemblable qu'en fait le phénomène doit dépendre de la nature du polymère. FENIMORE et JONES (111), en mesurant le gradient de température au voisinage de la surface du polymétacrylate de méthyle en combustion ($2500^{\circ}\text{K cm}^{-1}$), calculent le flux de chaleur traversant cette surface par unité monomère de polymère décomposé, et constatent qu'il est égal à la quantité de chaleur nécessaire à la décomposition d'une molécule de monomère augmentée de celle qu'il faut fournir pour élever la température de la surface jusqu'à celle que l'on mesure, c'est-à-dire 850°K . Dans ce cas l'expérience apporte un argument en faveur d'une simple pyrolyse de l'échantillon, mais cela peut être particulier au polymétacrylate de méthyle. Il ressort donc de ces études, qu'à la fois une pyrolyse plus ou moins importante ainsi qu'une oxydation en phase liquide participent dans des rapports variables à la gazéification du polymère pour donner naissance soit à une pure flamme de diffusion, soit à une flamme de produits combustibles déjà riches en oxygène.

4) Stabilisation et ignifugation :

La stabilisation et l'ignifugation des macromolécules sont deux problèmes qui sont étroitement liés, et la seule chose qui les distingue, c'est qu'ils concernent deux domaines différents de température. La stabilisation consiste à essayer de prolonger les qualités originelles d'un polymère quand on augmente la température (ou même quand on l'expose à la lumière, problème très important que nous n'aborderons pas ici), c'est-à-dire en général à éviter sa dégradation. En présence d'air, il s'agit d'un problème d'inhibition classique que l'on rencontre fréquemment dans d'autres domaines. Cependant, dans le cas des macromolécules la chose s'avère être beaucoup plus délicate, car les températures atteintes au cours des opérations postérieures à la préparation (formage, extrudage, etc) sont relativement élevées et il arrive fréquemment que la macromolécule commence alors à s'oxyder.

Les produits utilisés sont plus souvent des dérivés phénoliques que des amines qui présentent l'inconvénient de provoquer la décoloration des matériaux. Les qualités que l'on attend d'un bon stabilisant sont

de plusieurs types. Il faut en premier lieu que son point d'ébullition soit suffisamment élevé pour éviter qu'il soit rapidement perdu par le polymère pendant les opérations industrielles. Il doit être capable de capter les radicaux libres qu'il remplace par un radical peu réactif, généralement stabilisé par résonance. Tels sont par exemple le ditertiobutyl 2-6 phénol et le 2 méthylène bis (méthyl 4 tertio-butyl 6 phénol) (112).

Souvent on utilise un effet synergétique qui consiste à associer un produit décomposeur de peroxydes et un phénol (113) (114). L'interaction entre peroxydes et phénols a été étudiée cinétiquement par RYŠAVÝ (115), dont les résultats principaux sont les suivants : il existe en ce qui concerne la concentration du stabilisant un seuil au-dessous duquel aucune action n'est observée. D'autre part, la valeur de ce seuil et de la période d'induction sont des fonctions de la concentration en hydroperoxydes, qui provoquent le raccourcissement de la période d'induction et l'augmentation du seuil nécessaire à la stabilisation.

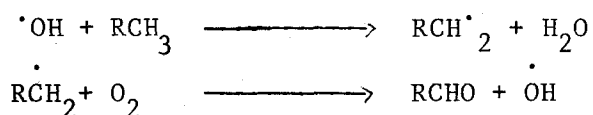
L'addition des composés dont nous venons de parler ne constitue pas le seul moyen actuellement employé. On a parfois, quand les impératifs commerciaux le permettaient incorporé des charges de noir de carbone, dont l'action semble augmentée par les dérivés soufrés (116). Malheureusement, il a la propriété de diminuer l'effet des phénols et des amines dont il catalyserait l'oxydation directe (117) (118). Dans le cas du polystyrène on a enfin utilisé le plomb colloïdal très dispersé (119). Par analyse thermique différentielle, les auteurs constatent que le point de ramollissement augmente linéairement avec la concentration en plomb. Ce dernier est de 360°C pour une charge de 30 % en masse, alors que le point habituel se situe aux alentours de 285°C. Cet effet est dû à un phénomène d'adsorption des chaînes polymériques sur les particules de plomb. Il y aurait donc renforcement de la cohésion et le point de ramollissement augmentant, la pyrolyse a du mal à se faire. Il s'agit là d'un exemple de stabilisation par des processus physiques.

Le problème de l'ignifugation est beaucoup plus complexe.

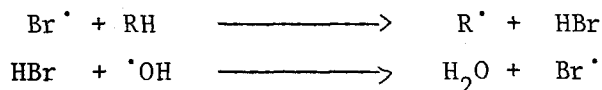
Il s'agit en effet d'empêcher de brûler, des corps qui par nature sont éminemment oxydables. Les moyens dont on dispose sont en relation très étroite avec les différentes étapes que nous avons distinguées dans l'inflammation, à savoir gazéification du polymère, inflammation des produits combustibles ainsi formés en phase gazeuse. L'ignifuge peut agir sur l'une ou l'autre de ces étapes ou sur les deux à la fois. Au sein du polymère en fusion, il faut ralentir la pyrolyse par sa décomposition endothermique ou encore inhiber l'oxydation en phase condensée. Il est aussi possible qu'il libère en phase gazeuse des produits qui empoisonnent la flamme chimiquement ou même physiquement.

HEINHORN (109), distingue les ignifuges "réactifs", "additifs" et "coadditifs", ces derniers procédant surtout d'une synergie. Les ignifuges "réactifs" sont ceux qui réagissent chimiquement avec le polymère. Cette classe ne concerne que peu les polyoléfinés qui nous préoccupent ici, quoique l'on connaisse des polyéthylènes chlorés dont l'indice d'oxygène est supérieur à 0,21. Quant aux autres ignifuges, s'il arrive qu'on les rencontre comme "additifs", ils sont la plupart du temps couplés avec une autre molécule dont le rôle est généralement de décupler leur action.

Parmi les dérivés qui sont le plus souvent utilisés se trouvent les dérivés halogénés, phosphorés, antimoniés. Une revue détaillée en a été faite par DELMAN (120). Les dérivés halogénés agissent d'abord en substituant un atome d'halogène peu réactif aux radicaux propagateurs de chaîne (109). En effet, la propagation normale peut s'écrire :



Avec par exemple un dérivé bromé, on obtient le remplacement de OH par Br :



Si l'halogène se trouve lié à un noyau aromatique, il est naturellement moins réactif, c'est pourquoi on préfère généralement employer comme additifs des

paraffines halogénées (chlorées et bromées). Nous avons vu que l'ignifuge peut agir, soit sur l'étape de pyrolyse, c'est-à-dire en phase condensée, soit sur la flamme elle-même. Le problème s'est posé particulièrement dans le cas des dérivés chlorés et bromés. FENIMORE (111), semble avoir résolu la question en mesurant des "indices de comburant" dans différents gaz oxydants, et en particulier dans N_2O et dans l'oxygène. Il fait remarquer justement, qu'un inhibiteur qui joue son rôle principal en phase condensée ne verra pas son action diminuée si l'on change la nature de l'atmosphère oxydante. Par contre, si son rôle est d'empoisonner la flamme alors on observera une variation de son efficacité en passant d'un comburant à l'autre. La figure 33 montre les résultats obtenus par FENIMORE et JONES sur un polyéthylène dans lequel on a incorporé soit du chlore sous forme substituée (ignifugation "réactive"), soit du brome sous la forme de tétrabromobisphénol.



On remarquera que l'indice d'oxyde nitreux est évidemment plus élevé que l'indice d'oxygène (faible réactivité de N_2O comparée à O_2). Mais ce qu'il faut surtout noter c'est qu'au fur et à mesure que le nombre d'atomes d'halogène par motif augmente, l'efficacité du composé bromé augmente beaucoup plus vite que celle de son homologue chloré quand on brûle le polymère dans O_2 . Il n'en est pas de même dans N_2O . Il faut donc admettre que le composé bromé a surtout une action inhibitrice importante dans la phase gazeuse. Il est bien connu d'ailleurs que dans le cas des hydrocarbures, le brome inhibe bien plus fortement les flammes de prémélange que le chlore.

Cependant les halogènes sont le plus souvent utilisés dans un système synergétique, avec les hydroperoxydes ou le phosphore en ce qui concerne les dérivés bromés; avec l'oxyde d'antimoine dans le cas des dérivés chlorés. Examinons d'abord le cas de la synergie Brome-peroxydes. HEINHORN (109) signale que le peroxyde de dicumyle et d'autres initiateurs de radicaux libres augmentent l'action inhibitrice du brome, en précisant vaguement que le peroxyde "déclenche préférentiellement l'action de l'ignifuge en un instant par-

ticulier de la réaction, le plus favorable à l'inhibition de la flamme". HINDERSINN (121) pense simplement que le peroxyde en augmentant la vitesse de coupure des chaînes macromoléculaires, rend le polymère fondu plus fluide, et le coulage, abstracteur de calories, est considérablement favorisé, ce qui entraîne l'extinction. Il montre en effet qu'en supprimant le coulage par un artifice quelconque, l'ignifugation par le dérivé bromé est indifférente de la présence ou de l'absence du peroxyde, FENIMORE (122) confirme ces deux idées en montrant avec le polystyrène que l'utilisation de phosphate de dibromo 2-3 propyle et de peroxyde de dicumyle, conduit à la libération massive (3 à 7 fois la teneur du polymère initial) de produit bromé dans la flamme dès les premiers instants de l'allumage, ce qui cause l'extinction et il confirme aussi les remarques de HINDERSINN relatives au coulage.

La synergie phosphore-brome est aussi souvent utilisée. HEINHORN (109) signale que seul HBr est l'élément actif, alors que le phosphore favorise la formation de résidu charbonneux qui freine les mouvements de convection dans la flamme et augmente le temps de contact des produits dans la zone de réaction. Il se forme alors du tribromure et du pentabromure de phosphore, ainsi que des oxybromures, composés lourds, difficilement gazéifiables, qui repassent en phase liquide. Ces composés étant sans cesse détruits et régénérés, le brome peut jouer le même rôle plusieurs fois, et donc être plus efficace. Une étude plus détaillée de BENBOW et CULLIS (123) montre que tous les phosphites et les phosphates qui ne contiennent pas un atome de brome en position 2, agissent de façon identique en augmentant la fusibilité (comme dans le cas des peroxydes) et en étouffant physiquement la flamme (les bromo 2 phosphates sont plus actifs car leur brome est plus labile).

Un dernier résultat relatif aux dérivés bromés montre la complexité de leur intervention dans l'ignifugation. Dans le cas du polypropylène et du polyéthylène, CULLIS et coll. (124) rappellent que le liquide en fusion sous la flamme absorbe une masse très importante d'oxygène. Ils ont constaté que HBr diminue cette absorption. Cependant, le problème est encore plus compliqué. Dans le cas du polyéthylène, l'halogène favorise l'oxydation en phase liquide mais arrête toute oxydation ultérieure en phase gazeuse, tan-

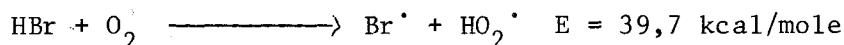
dis qu'avec le polypropylène, 1 % seulement de HBr suffit à en empêcher la dissolution de l'oxygène, et l'inflammation est rendue plus facile.

CULLIS et Coll. avancent l'hypothèse que le comportement de HBr dépend des conditions expérimentales. Si HBr peut diffuser jusqu'au polymère en fusion, et ce serait le cas avec le polypropylène, les radicaux lourds macromoléculaires P[•] pouvant subir la réaction d'échange :

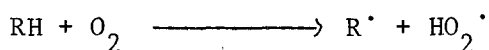


(inhibition de la pyrolyse et de l'absorption d'oxygène par la réaction : P[•] + O₂ → PO₂[•]).

Mais d'un autre côté, et ce serait le cas du polyéthylène, la réaction de phase gazeuse :

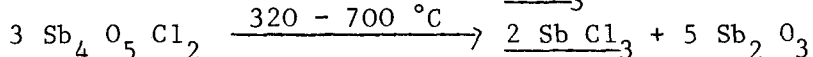
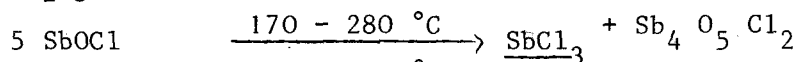
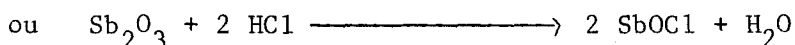


pourrait, dans certaines conditions entrer valablement en concurrence avec :



Cette réaction serait suivie de la capture des radicaux OH[•], ainsi que nous l'avons déjà dit.

Enfin, le dernier cas qui nous reste à examiner est celui de la synergie Antimoine-chlore. Celle-ci est expliquée par HEINHORN de la façon suivante. On introduit souvent l'antimoine sous forme de Sb₂O₃ ou de SbOCl, le maximum d'efficacité étant situé pour la valeur 1 du rapport Sb/Cl. Il se formerait HCl qui réagit avec Sb₂O₃.



Cette suite de réactions conduit donc à du trichlorure d'antimoine composé éminemment acide, connu pour être un excellent poison de flamme.

En conclusion, on peut dire que les différents processus d'action des divers ignifuges ou des diverses combinaisons actuellement connues, si elles sont parfois pressenties, sont loin d'avoir été complètement étudiées. Ceci est dû à la grande complexité du phénomène de combustion lui-même, aux difficultés de l'expérimentation, par l'intervention d'un nombre important de paramètres parfois difficilement contrôlables. Nous pensons, notamment en ce qui concerne les dérivés halogénés que leur action prend de multiples formes et nous allons voir dans ce qui va suivre que cette ambiguïté de comportement, particulièrement des dérivés bromés, peut être mise en évidence et expliqué dans le cas de l'auto-inflammation au moyen de notre méthode.

B) PRESENTATION DE L'APPAREIL UTILISE ET DESCRIPTION DE LA METHODE. ANALYSES

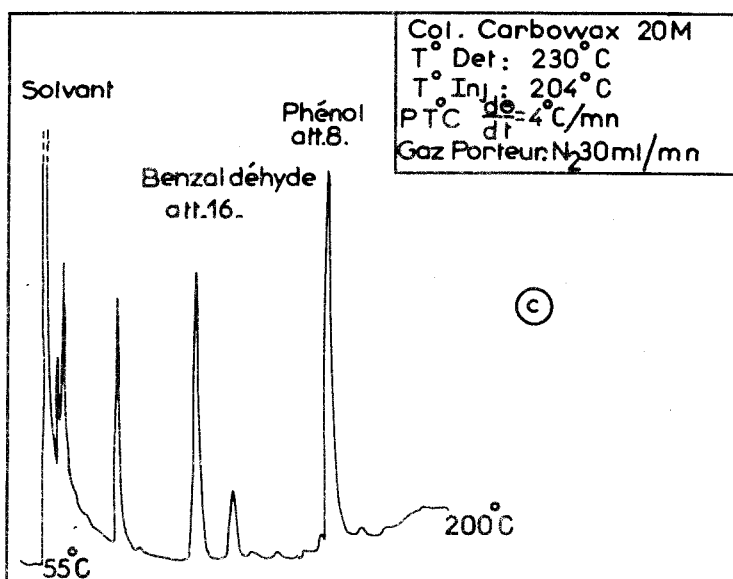
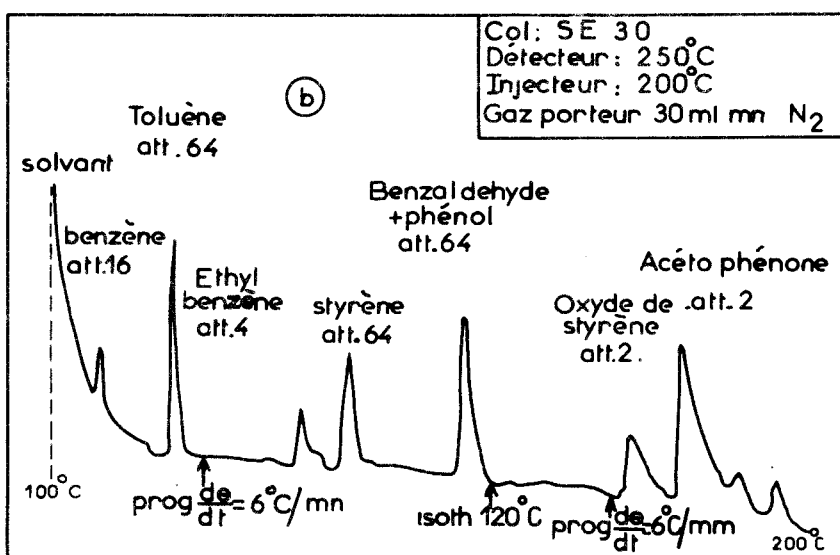
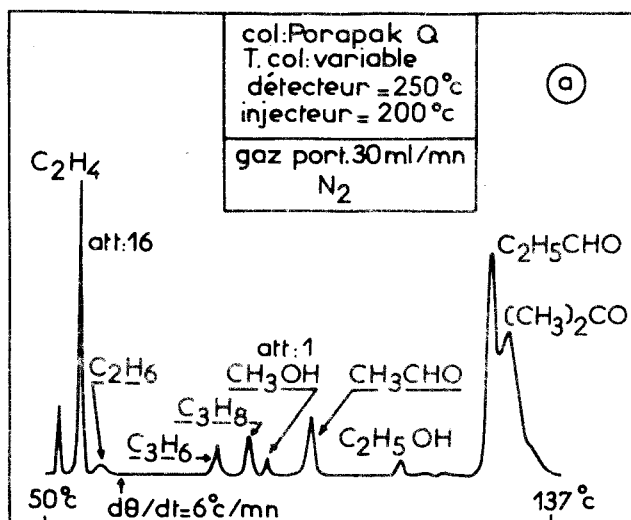
Nous venons donc de voir que les méthodes fondamentales d'étude de la combustion des polyoléfines sont relativement peu nombreuses, et que pratiquement aucune ne permet de mesurer la température d'auto-inflammation (appareil dynamique de FENCHENFELD et Coll. mis à part). Nous avons dit que la méthode statique nous paraissait préférable pour étudier de tels phénomènes. Nous avons donc mis au point un appareil qui permet de faire commodément cette mesure, en nous inspirant à la fois de la méthode du pyromètre et de notre technique d'injection déjà décrite.

La figure 34a représente schématiquement cet appareil. Il est constitué par un réacteur cylindrique en pyrex d'un volume de 100 cm^3 placé dans un four en laiton qui assure un bon profil axial et radial de température. A ce réacteur est fixé d'une part, un joint torique étanche, au travers duquel on fait coulisser une baguette de verre (porte échantillon) munie

d'une pointe sur laquelle est enfilée une pastille de polymère de masse connue. D'autre part un second ajutage permet soit de faire le vide, soit d'introduire de l'oxygène sous une pression déterminée. Un thermocouple (TC) sert à suivre l'évolution thermique (ΔT) de la réaction, et un photomultiplicateur (PM) mesure l'émission lumineuse (ΔI_1). L'expérience consiste à enfoncer brusquement l'échantillon au centre du réacteur. Il se produit alors soit une auto-inflammation (AI) soit une réaction lente (RL). Des piégeages de produits en fonction du temps permettent de faire l'étude analytique de la réaction. Les enregistrements ΔT et ΔI que nous avons obtenus sont des courbes passant par un maximum, analogues en tous points à celles qu'il est courant d'obtenir dans le cas des composés hydrocarbonés gazeux. Elles sont caractéristiques d'une réaction en chaînes ramifiées, et ont été représentées sur la figure 34 (b, c). L'enregistrement de l'effet lumineux n'appelle pas de remarque particulière. L'effet thermique fait apparaître plus nettement les différentes étapes de l'expérience. Considérons par exemple la figure 34c. On y remarque un pic négatif ① correspondant à l'introduction de l'oxygène. En ② le porte échantillon est introduit dans le réacteur. Cette manoeuvre cause la déflexion que l'on observe, il est vraisemblable qu'elle soit due pour une partie à l'absorption de chaleur par la pointe du porte échantillon, par la pastille de polymère, mais peut être aussi à la chaleur de dépolymérisation. On assiste enfin à une période de montée en température ③, qui correspond à la réaction lente précédant l'auto-inflammation, puis à l'auto-inflammation elle-même ④.

Dans un tel système le temps zéro est relativement mal défini, mais on arrive à des résultats reproductibles en standardisant les différentes opérations au maximum. Une autre possibilité aurait consisté à injecter l'oxygène dans les produits de pyrolyse de la macromolécule. Cette méthode est beaucoup moins reproductible et elle présente l'inconvénient de ne pas correspondre aux conditions d'une auto-inflammation réelle au cours de laquelle la pyrolyse et l'oxydation de l'échantillon sont concomitantes.

Le système de piégeage est en tous points identique à celui que nous utilisons dans le cas des hydrocarbures lourds. Il diffère donc



SUS
LIEF

fig 35

suivant qu'il s'agit de doser des produits à haut ou à bas point d'ébullition. L'oxygène et l'oxyde de carbone ont été dosés sur du tamis moléculaire 5A, tandis que l'anhydride carbonique l'a été sur une colonne d'hexadécane. Une autre colonne de PORAPAK Q nous a permis d'identifier à l'état de traces des oléfines légères, des hydrocarbures légers, le méthanol, l'acétaldéhyde, l'éthanol, le propanal et l'acétone, dans le cas de l'oxydation du polystyrène vers 400°C (fig 35a).

La figure 35b représente le chromatogramme des produits lourds. Ceux-ci sont relativement peu nombreux. Ils sont repris par le méthanol et injectés sur une colonne SE30. Le phénol et le benzaldéhyde n'étant pas séparés dans ces conditions, on utilise pour les doser une CARBOWAX 20M (fig 35c).

--oO Oo--

CHAPITRE SECOND

L'AUTO-INFLAMMATION DE HAUTE TEMPERATURE EXEMPLE DU POLYSTYRENE INFLUENCE D'UN AGENT RETARDATEUR DE COMBUSTION

--oO Oo--

A) "MORPHOLOGIE" DU POLYSTYRENE

a) Définitions

Afin de pouvoir représenter facilement le domaine d'auto-inflammation, nous avons transposé à notre façon d'opérer la méthode classique de détermination des limites d'explosion des mélanges homogènes d'hydrocarbures et d'oxygène dans un appareil du type MALLART et LECHATELIER. Dans ce cas, la concentration est définie par le rapport $P_{RH}^{\circ} / P_{RH}^{\circ} + P_{O_2}^{\circ}$ où P° représente la pression partielle initiale de l'hydrocarbure (RH) ou de l'oxygène. Ce rapport n'a plus de sens dans le cas des macromolécules, mais il est commode de définir une "concentration" par le rapport $m_{PS}^{\circ} / m_{PS}^{\circ} + m_{O_2}^{\circ}$ dans lequel m° représente la masse initiale introduite de polystyrène (PS) ou de l'oxygène. Cette grandeur constitue un point de repère et permet de tracer facilement des diagrammes d'auto-inflammation. Les diagrammes "isochores" sont donc représentés dans un système d'axes pression initiale d'oxygène-température, car la pression réelle dans le système au cours de la

réaction est évidemment elle aussi inconnue. Les diagrammes isothermes ont été tracés dans un système d'axes masse totale du système -"concentration".

b) Morphologie du polystyrène pur

1) Isochore 27,7% : Le diagramme correspondant est représenté sur la figure 36 a. C'est une limite très simple qui, dans le domaine très étroit de température dans lequel nous avons opéré, semble linéaire mais qui doit être parabolique en réalité. A droite de cette limite, le polystyrène s'auto-enflamme, à gauche on n'observe qu'une réaction lente. Il faut surtout remarquer que la température est très élevée (de l'ordre de 490°C), ce qui correspond à un domaine d'oxydation dit de haute température pour les hydrocarbures avec lesquels on observe d'ailleurs le même genre de limite.

Le domaine que nous avons exploré est relativement restreint. En effet, le réacteur de pyrex ne nous permet guère de dépasser 500°C. Quant à la borne de température inférieure, elle est due à l'existence de détonations destructrices très violentes quand on augmente la pression.

Sur un plan purement pratique, c'est surtout la limite d'auto-inflammation dans l'air qui est intéressante. La pression partielle de l'oxygène étant alors voisine de 152 torr, on voit que dans nos conditions cette limite est rejetée bien au-delà de 500°C.

2) Isotherme 490°C : Nous avons étudié sur cette isotherme, l'influence de la "concentration" du polymère sur la limite d'auto-inflammation, que nous avons représentée sur la figure 36b. Il s'agit d'une courbe parabolique dont le minimum se situe aux alentours de 35%. Si donc du polystyrène se trouve confiné en atmosphère oxydante chauffée, il existe une valeur optimale du rapport $\frac{m_{PS}}{m_{PS} + m_{O_2}}$ pour laquelle la réactivité du milieu est maximale. Vers les "concentrations" élevées en polymère, la réaction devient salissante et nous n'avons pas tracé de limite dans cette zone.

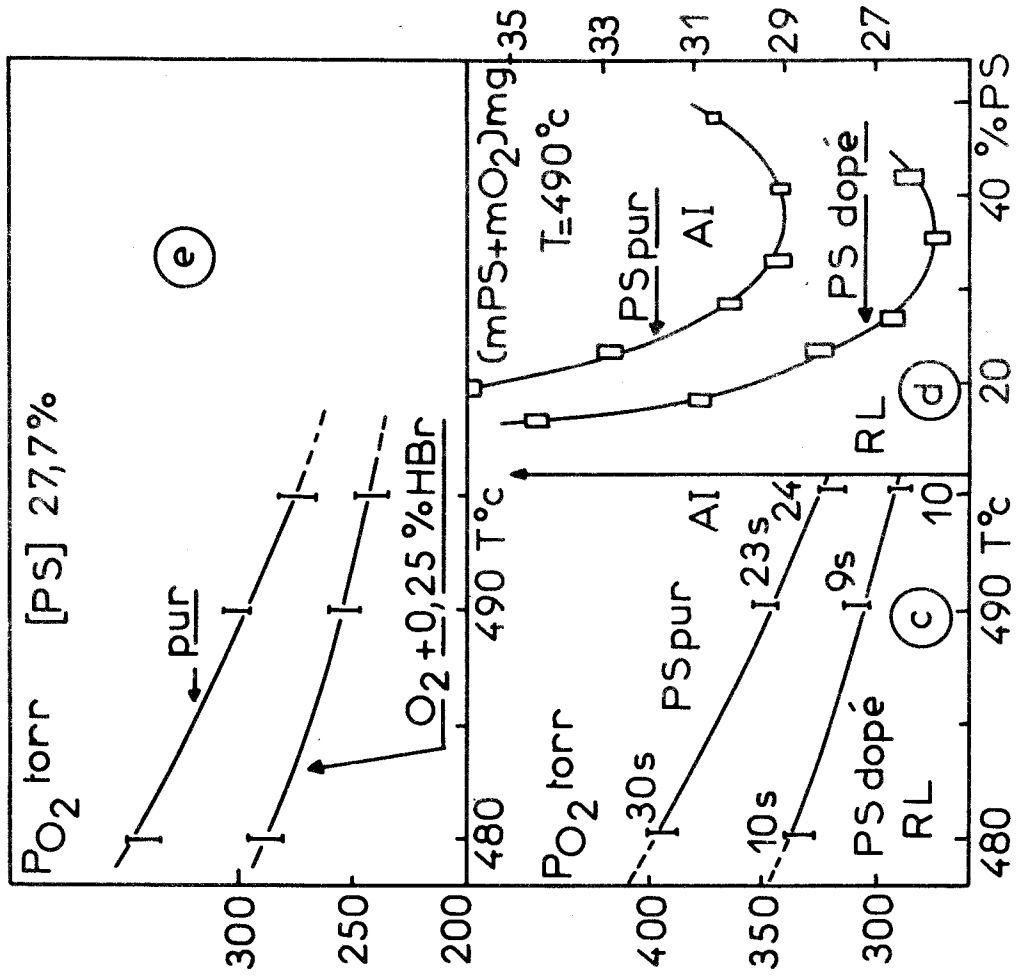
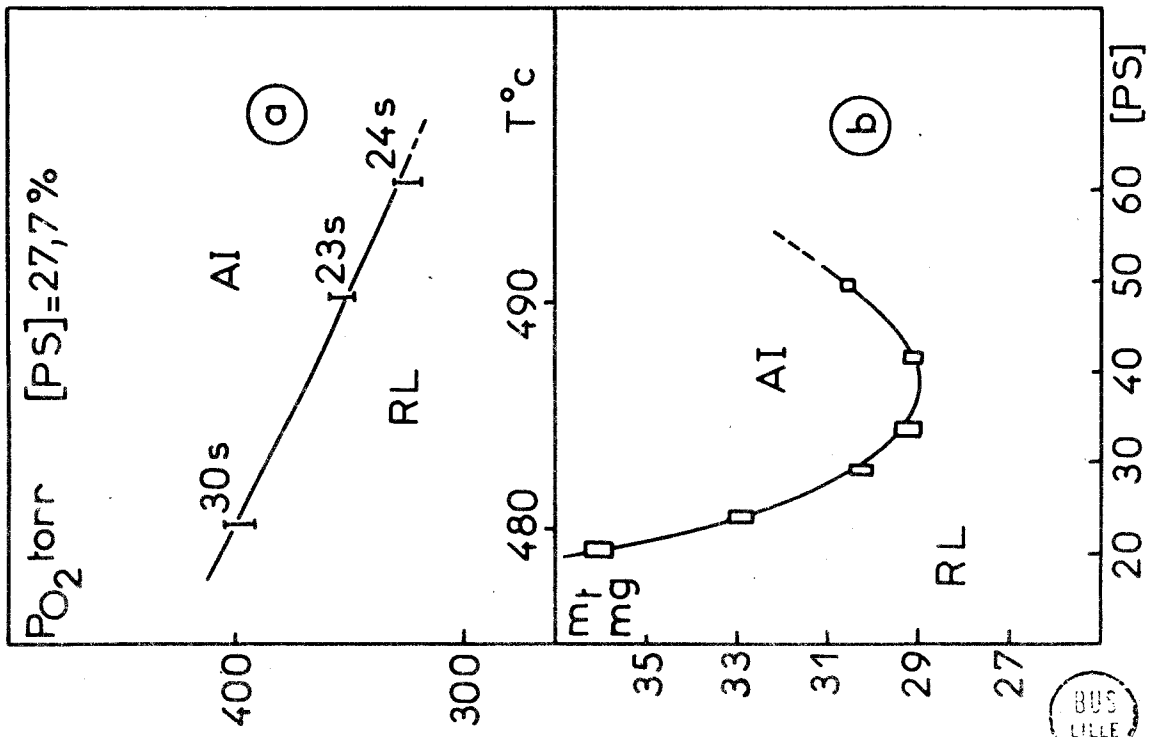
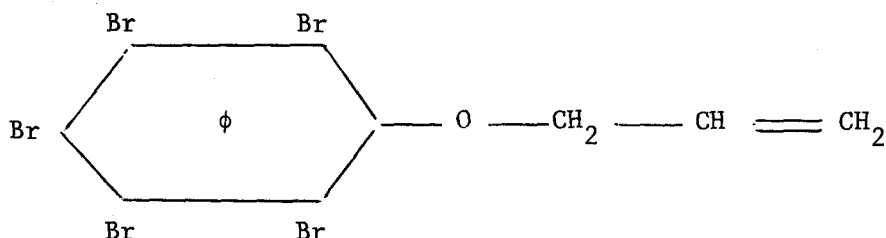


fig 36

c) Comparaison entre le polystyrène pur et le polystyrène ignifugé par un dérivé bromé : rôle du HBr

Nous avons vu dans le premier chapitre que les dérivés bromés se trouvaient souvent utilisés comme agents retardateurs de combustion. A l'aide de notre méthode, nous avons été amenés à tester l'efficacité d'un tel additif sur l'auto-inflammation du polystyrène. Il s'agit de l'éther de pentabromophényle et d'allyle d'ailleurs utilisé industriellement.



Nous avons donc comparé deux échantillons d'origine identique l'un ne contenant pas d'additif et l'autre dopé par 1 % en masse du composé bromé.

Contrairement à toute attente, nous avons observé un effet promoteur très net de l'additif sur l'auto-inflammation, morphologiquement d'abord, comme nous allons le voir, et analytiquement ensuite. Les figures 36c et d représentent superposées les deux limites d'auto-inflammation du polystyrène dopé ou non. On constate un abaissement de la limite, d'autant plus marqué que la température est basse. Cette promotion se manifeste d'ailleurs aussi sur la période d'induction, dont les valeurs ont été portées sur le diagramme pour chacun des points expérimentaux.

Ce résultat surprenant s'explique à la lumière des résultats déjà trouvés dans la littérature (109, 122). On sait, en effet, que le dégagement d'acide bromhydrique constitue la phase primaire dans le mécanisme de l'ignifugation. Or, dans une expérience telle que celle de la bougie, la flamme

est déjà stabilisée à la partie supérieure et c'est la chaleur qu'elle communique au polymère qui fait dégager le bromure d'hydrogène, causant l'extinction de la flamme comme nous l'avons vu au chapitre premier.

Dans le cas d'une auto-inflammation, le HBr se dégage pendant la réaction lente qui précède, sous l'action de la chaleur fournie par le four. La température est donc nettement moins élevée que dans une flamme et les réactions de remplacement des radicaux OH^{*}, d'ailleurs en quantité moindre dans la réaction lente, sont ralenties. ANTONIK (60) a montré que dans certaines conditions paramétriques, le bromure d'hydrogène catalyse les réactions d'oxydation des hydrocarbures. Nous avons pensé qu'il était peut être responsable du phénomène observé. Nous avons donc entrepris d'une part de le caractériser dans les gaz de pyrolyse, et d'autre part de vérifier son action sur l'auto-inflammation du polystyrène.

1) Caractérisation du HBr : La mise en évidence de HBr par des méthodes chimiques est relativement difficile avec de petites quantités de produits, étant donné surtout que le polymère ne contient que 1 % d'additif. Nous avons donc opéré dans un réacteur plus volumineux avec une quantité très grande de polymère. Le tout porté à 400°C pendant un temps inférieur à la durée de la réaction complète est trempé par l'azote liquide. Le tube ouvert, on reprend par l'eau les produits solubles. Les eaux de lavage sont débarrassées de leur brome par plusieurs extractions à l'éther. Quand toute coloration a disparu, on fait deux fractions. L'une, additionnée de nitrate d'argent, laisse apparaître un précipité blanc insoluble dans les acides et les bases. L'autre fraction est additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique d'une pincée de bioxyde de manganèse et portée à ébullition. Si on présente alors un papier imbibé de fluorescéine à la sortie du tube, il prend une coloration rouge caractéristique à l'éosine, preuve que du brome se dégage. Il est évident que ce brome ne peut provenir que de l'oxydation de HBr.

2) Vérification du pouvoir promoteur de HBr : Nous avons recommencé la détermination de la limite d'auto-inflammation du polystyrène pur dans deux cas. En utilisant

de l'oxygène pur d'une part et de l'oxygène additionné de traces de HBr d'autre part, la figure 36e montre qu'il suffit de 0,25 % de HBr dans l'oxygène pour provoquer un abaissement de la limite comparable à celui qui est créé par l'additif.

Ce pourcentage de 0,25 % est un peu supérieur au maximum théorique que l'on pourrait obtenir à partir de l'éther de pentabromophényle et d'allyle contenu dans la même quantité de polystyrène dopé. Cependant, dans le cas où le HBr se dégage du solide, sa concentration dans le milieu réactionnel est loin d'être aussi homogène que lors de l'utilisation d'un mélange HBr-Oxygène préalable. Il peut donc exister localement, particulièrement au voisinage de l'échantillon, une zone où cette concentration est supérieure ou égale à 0,25 %, ce qui suffit à provoquer l'auto-inflammation qui se propage dans tout le réacteur.

Remarque : On notera que sur la figure 36e, la limite d'auto-inflammation du polystyrène normal paraît plus basse que sur la figure 36e. Une détonation ayant détruit le réacteur, les deux courbes de la figure 36e ont été obtenues dans un réacteur nouveau, qui, bien qu'ayant été vieilli, n'a pas redonné exactement les mêmes limites. Cependant, le déplacement relatif observé avec HBr demeure le même.

d) Etude analytique - Comparaison entre polystyrène pur et polystyrène ignifugé

1) Dosage des produits lourds : Les produits lourds ont été dosés comme il est dit au chapitre premier, paragraphe B. Les figures 37 a et b représentent respectivement leur évolution en fonction du temps dans le cas du polystyrène pur et du polystyrène dopé. Il s'agit de la réaction lente d'oxydation à 400°C sous une pression d'oxygène de 301,5 torr et pour une "concentration" de 43,4 %. Les produits principaux sont le styrène, le benzaldéhyde, le phénol, le toluène, l'époxystyrène, le benzène et l'acétophénone.

La réaction débute par un phénomène bien connu et que nous avons signalé au chapitre premier. L'accumulation rapide et massive du monomère, le styrène (fig. 37 a). Ce produit passe ensuite par un maximum au bout de 1 mm 30 sec. et se consomme jusqu'à la fin de la réaction. Il semble donc que l'oxydation de phase gazeuse du polystyrène se fasse par l'intermédiaire de son produit de pyrolyse principal ; le styrène. Le benzaldéhyde et l'époxystrène passent eux aussi par un maximum quoique celui-ci se produise plus tard. Ceci semble normal puisque ces deux corps sont des produits d'oxydation du styrène. L'acide benzoïque que l'on pourrait s'attendre à trouver consécutivement à l'oxydation du benzaldéhyde est absent des chromatogrammes. Les quantités importantes de CO et de CO₂ que nous avons mis en évidence laissent penser que les radicaux RCO[•] et RCO₃[•] subissent une décarboxylation rapide à cette température, ce qui conduit à la formation de benzène.

Dans le cas de l'échantillon ignifugé (fig. 37b), les produits piégés sont les mêmes, mais c'est leur répartition dans le temps qui change. Le styrène atteint plus rapidement sa concentration maximale qui est d'ailleurs plus élevée, légèrement, que dans le premier cas, et tous les produits qui s'accumulaient alors sont oxydés en fin de réaction. Quant à l'époxystrène et le benzaldéhyde, ils passent encore eux aussi par un maximum dont la valeur est beaucoup plus réduite, ce qui indique une augmentation importante de la vitesse d'oxydation de ces composés. La réaction apparaît, ainsi que lors de l'examen des limites d'auto-inflammation, comme étant donc nettement accélérée dans son ensemble. A plus haute température cette accélération conduit fatalement à l'abaissement de la limite critique.

2) Pyrolyse dans l'azote. Afin de faire la part qui revient à la pyrolyse thermique et à la réaction d'oxydation une expérience témoin a été réalisée dans l'azote. On remarque alors que les deux produits principaux de pyrolyse sont le styrène et le toluène (fig. 37c). Leur vitesse d'accumulation est maximale au temps zéro, ce qui indique ici naturellement une réaction en chaînes linéaires. Cette même figure montre en outre qu'en présence de l'éther de pentabromophényle et d'allyle la pyrolyse est ralentie. Nous savons que c'est un résultat connu dans la littérature (94). Ceci

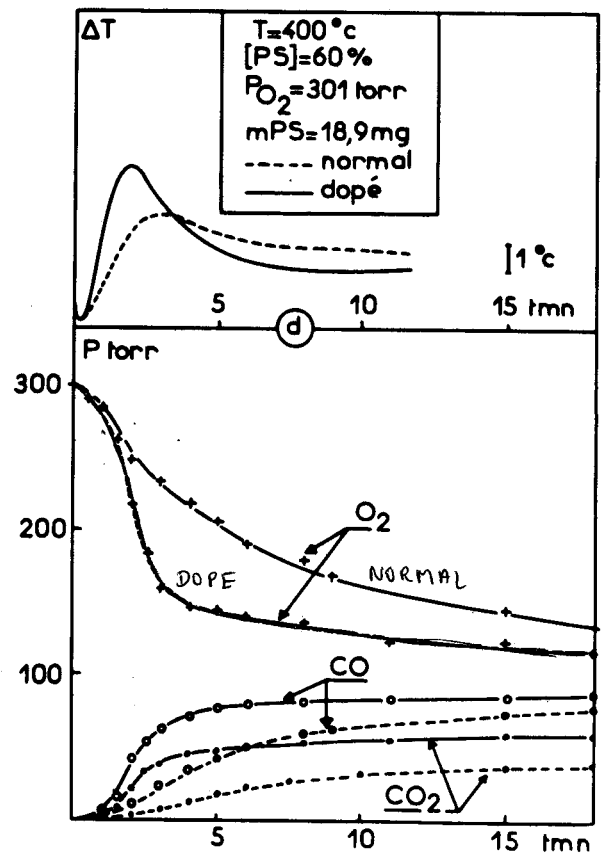
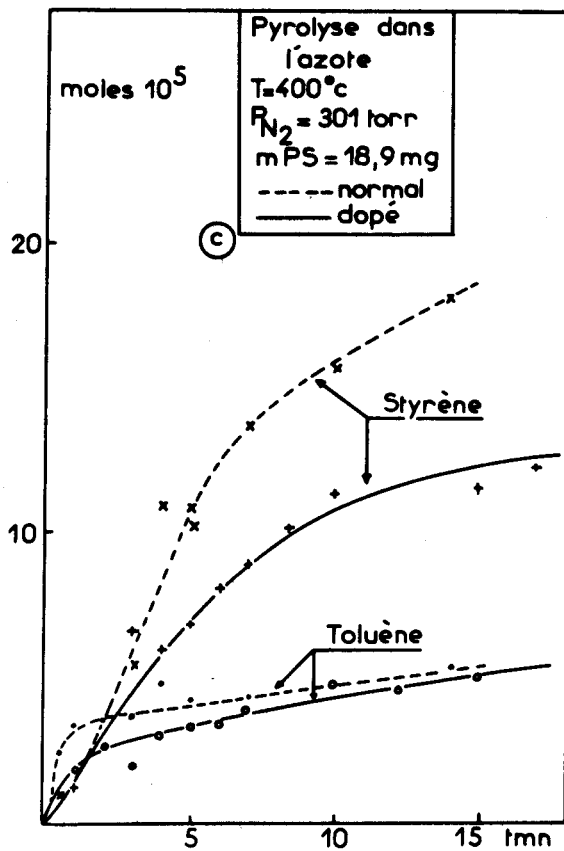
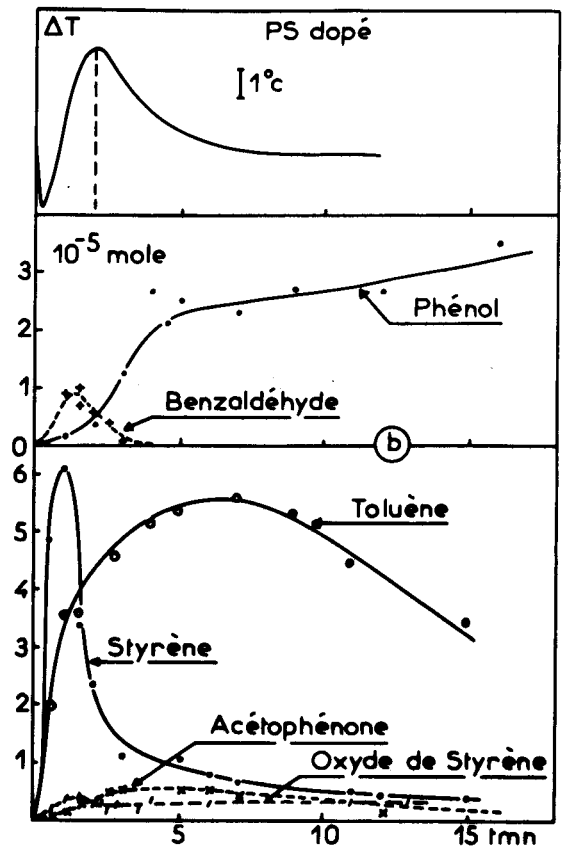
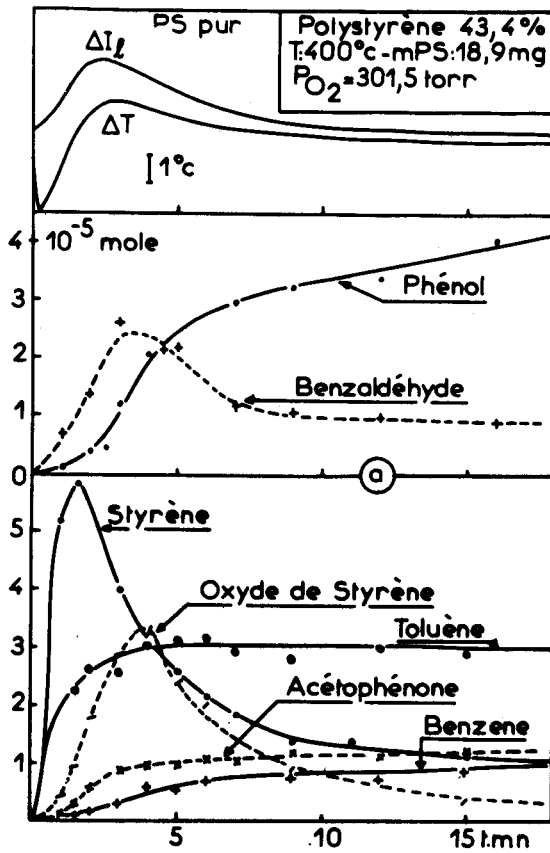


fig 37



montre donc que la part que prend HBr dans l'ensemble de la réaction est apprécié par défaut. Enfin l'absence de benzène est un argument en faveur de sa formation par décarboxylation des radicaux RCO^{\cdot} et RCO_3^{\cdot} .

3) Dosage des produits légers, consommation de l'oxygène.

Les produits légers qui s'accumulent au cours de la réaction d'oxydation, si l'on excepte les oxydes de carbone, sont présents à une concentration très faible et ne doivent pas avoir une importance capitale dans le mécanisme. Le plus important d'entre eux est l'éthylène. Il représente environ le soixantième de la quantité de CO_2 formé. Quant aux autres produits tels que le méthanol l'acétaldéhyde etc... ils sont à l'état de traces (100 à 10.000 fois moins que d'éthylène). A 400°C et pour la "concentration" de 43,4 % les produits légers majoritaires sont les oxydes de carbone. Ils représentent en effet 45,6 % de l'oxygène consommé et 19,5 % du carbone total mis en réaction. La quantité de CO est environ double de celle de CO_2 . Le tableau ci-dessous montre l'ensemble des résultats obtenus avec le polystyrène dopé ou non.

% CO par rapport à l'oxygène consommé	% CO_2 par rapport à O_2 consommé	% oxydes de carbone par rapport O_2 consommé	% CO par rapport au carbone introduit	% CO_2 par rapport au carbone introduit	% oxydes de carbone par rapport au carbone intr.
NORMAL : 23,4	: 22,2	: 45,6	: 13,2	: 6,3	: 19,5
DOPE : 24,6	: 33,9	: 58,5	: 14,8	: 10,2	: 25

L'action de HBr se manifeste donc principalement par une augmentation de la quantité d'oxydes de carbone formés. D'autre part une fraction plus importante de l'oxygène consommé se retrouve sous forme de CO_2 , ce qui indique aussi un accroissement de réactivité.

La figure 37d représente à la fois les courbes de consommation d'oxygène et d'accumulation des oxydes de carbone dans les deux cas que nous avons examinés. Si l'on utilise l'échantillon chargé d'additif cette consommation est à la fois plus rapide et plus complète. De plus on remarque le raccourcissement de la période d'induction sur l'effet thermique concomitant à une élévation plus grande de température.

B) MISE EN EVIDENCE DU ROLE IGNIFUGE DE L'ADDITIF DANS LA ZONE D'AUTO-INFLAMMATION

Etant donné le paradoxe que nos résultats expérimentaux semblaient faire apparaître, nous avons tenté de vérifier qu'il existait bien une zone où se manifestait le rôle ignifuge de l'additif. Dans le domaine d'auto-inflammation nous avons réalisé une étude comparée à la fois physicochimique, par des mesures thermométriques, et analytique du polystyrène dopé et du polystyrène pur.

a) Etude thermométrique comparée

A l'aide d'un microthermocouple Chromel-Alumel et d'un enregistreur SEFRAM dont le temps de réponse était de 0,3 seconde sur une largeur d'échelle de 25 cm, nous avons entrepris de mesurer la température maximale atteinte par le milieu réactionnel, soit au cours de la réaction lente, soit au cours de l'auto-inflammation dans les deux cas considérés. La figure 38a, représente les variations de ΔT maximum en fonction de la température initiale du réacteur quand on traverse la limite d'auto-inflammation. On remarque alors que dans la zone de réaction lente, et pour les valeurs de la température initiale auxquelles il est possible de réaliser la même expérience avec les deux échantillons, la température maximale atteinte est toujours supérieure dans le cas de l'échantillon dopé. Par contre à plus haute température, lorsqu'on se trouve au delà des deux limites d'auto-inflammation, si celle-ci survient avec une période d'induction plus courte, la température atteinte par

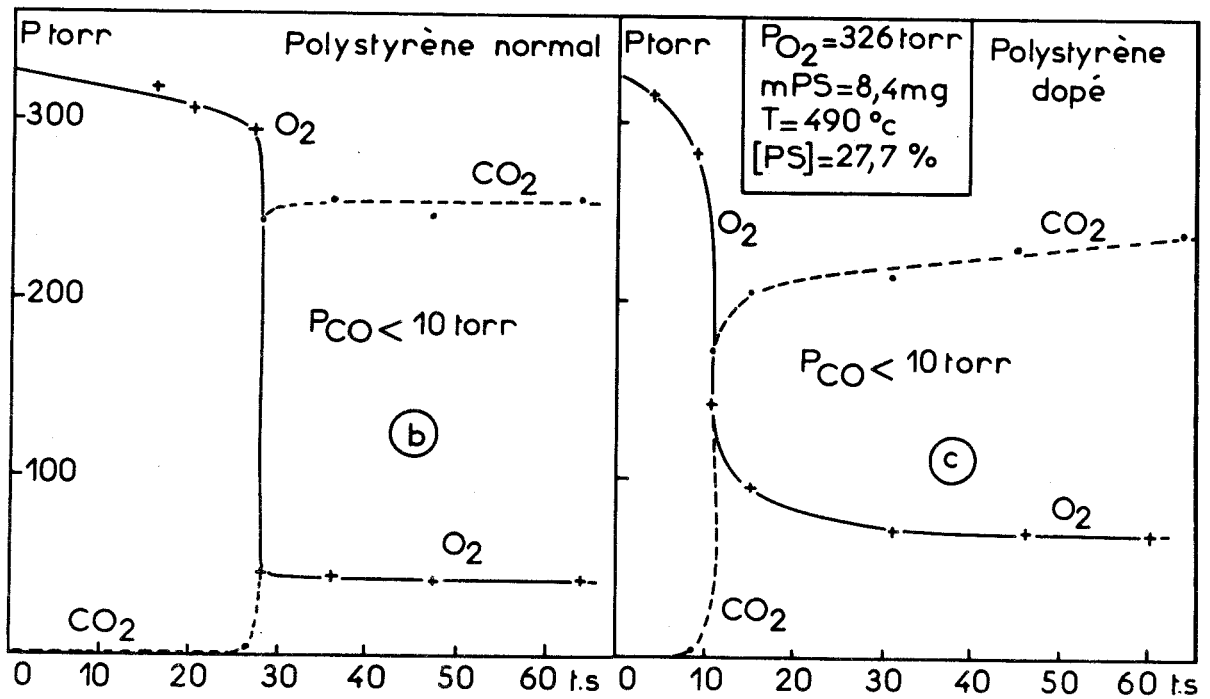
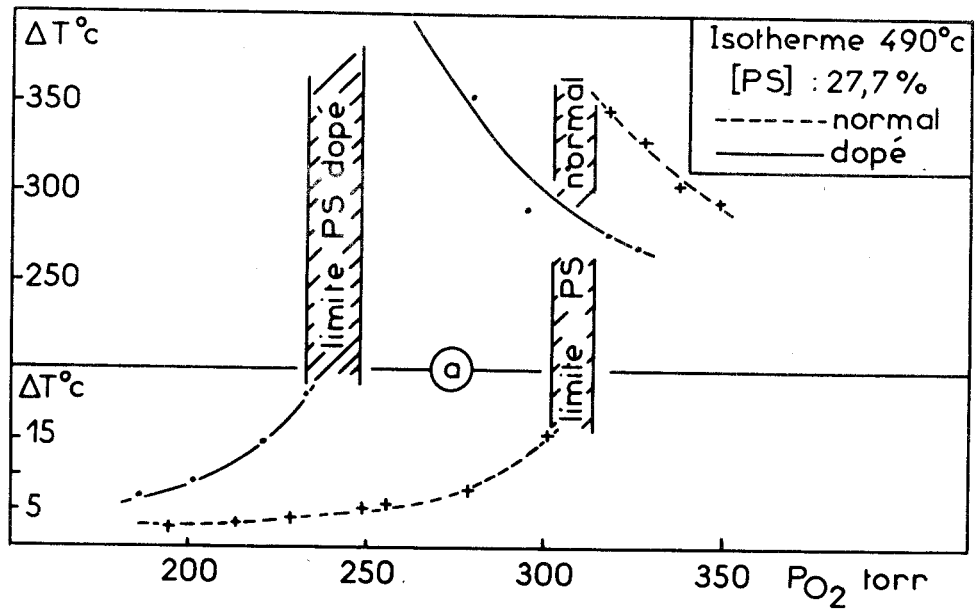


fig 38



la flamme est environ de 80°C inférieure à celle du polystyrène pur. Il se produit donc une inversion à la traversée de la limite d'auto-inflammation et ceci constitue le premier fait significatif du rôle inhibiteur de l'éther de pentabromophényle et d'allyle.

b) Consommation d'oxygène et formation des oxydes de carbone.

Ces résultats sont confirmés par les résultats des dosages que nous avons effectués dans les domaines d'auto-inflammation des deux échantillons. Les figures 38 b et c représentent l'évolution des deux espèces O₂ et CO₂ au cours d'une expérience avec auto-inflammation dans le cas du polystyrène normal d'une part, et dans celui du polystyrène dopé d'autre part. Le rôle ambigu de l'additif apparaît ici encore plus clairement. L'examen des courbes montre en effet que la réaction est plus rapide dans le cas de l'échantillon dopé, mais il est facile de voir d'un autre côté qu'il y a simultanément une consommation d'oxygène moindre et une accumulation de CO₂ corrélativement moins importante. Dans chacun des cas la quantité de CO formée demeure négligeable. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les rendements en CO et CO₂ par rapport à l'oxygène consommé et au carbone total introduit.

% CO par rapport à l'oxygène consommé	% CO ₂ par rapport à O ₂ consommé	% oxydes de carbone par rapport à O ₂ consommé	% CO par rapport au carbone introduit	% CO ₂ par rapport au carbone introduit	% oxydes de carbone par rapport au carbone intr.
NORMAL: 1,75	: 90,1	: 91,85	: 3,2	: 82,1	: 85,3
DOPE : 1,95	: 93	: 94,95	: 3,2	: 76,2	: 79,4

Remarque Une plus grande partie de l'oxygène consommé se retrouve sous forme

de CO_2 dans le cas de l'échantillon dopé. Cependant les quantités obtenues en valeur absolue restent inférieures à celles du polystyrène pur. (Résultat contraire à celui que nous avons obtenu dans la réaction lente). Ajoutons que l'on remarque toujours un résidu charbonneux plus important sur le porte échantillon après une expérience avec le polystyrène ignifugé.

C) CONCLUSION

De cette étude il nous est possible de déduire deux renseignements importants. D'abord le polystyrène ne s'auto-enflamme qu'à des températures relativement élevées, et il ne présente pas de phénomène de basse température, c'est-à-dire qu'il nous a été impossible de mettre des flammes froides en évidence. Nous pensons que l'une des explications possibles à cette absence, est l'existence dans le milieu d'une quantité importante de noyaux benzéniques et surtout de phénol. La présence de ces noyaux benzéniques n'est pas une condition suffisante pour supprimer les flammes froides que l'on retrouve d'ailleurs avec des composés aromatiques possédant une chaîne saturée latérale tels que l'éthylbenzène et le propylbenzène quoique au prix de certaines difficultés. Dans le cas du benzène ce phénomène ne se produit pas et ceci nous conduit à penser qu'en fait c'est le rapport entre le nombre de noyaux benzéniques et les espèces hydrocarbonées linéaires qui détermine la plus ou moins grande importance ou même l'existence du domaine de flammes froides. Dans le cas du polystyrène qui nous occupe, ce rapport est en leur défaveur car les composés aromatiques à chaîne saturée latérale ne sont pas les produits majoritaires. Il faut ajouter à cela la présence d'une quantité appréciable de phénol, substance connue pour être un bon inhibiteur de flamme froide.

Le second point remarquable réside dans le fait que contrairement à ce à quoi on devrait s'attendre, le polystyrène ignifugé par un dérivé bromé s'auto-enflamme beaucoup plus facilement que s'il était pur. Nous avons montré que ce résultat n'est pas en contradiction avec un rôle ignifuge, et que si l'additif joue un rôle promoteur dans la réaction lente qui précède toujours l'auto-inflammation, par dégagement de bromure d'hydrogène, il n'en

possède pas moins un pouvoir notable de ralentir la combustion dès qu'elle s'est installée. Ceci est en effet attesté par une température de flamme plus réduite, une quantité moindre d'oxydes de carbone formés et une consommation d'oxygène plus faible.

Nous pensons que le rôle du bromure d'hydrogène est donc très sensible à la température du milieu réactionnel. Dans la réaction lente, HBr agirait comme un donneur d'hydrogène en favorisant ainsi la péroxydation (50). Par contre à plus haute température, quand les radicaux porteurs de chaîne sont les radicaux OH, ce serait leur remplacement par des atomes de brome libres qui serait responsable de l'inhibition comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

--oO Oo--

CHAPITRE TROISIEME

AUTO-INFLAMMATION DE BASSE TEMPERATURE

CAS DU POLYETHYLENE ET DU POLYPROPYLENE

--oO Oo--

A) ETUDE DU POLYETHYLENE - INFLUENCE D'UN ANTIOXYGENE

Le polyéthylène et le polypropylène sont des polyoléfines, nous l'avons vu, dont les produits de décomposition sont des hydrocarbures de poids moléculaires variés, qui sont soit des oléfines, soit des paraffines. Tous ces produits sont susceptibles de donner des flammes froides. Or la présence d'un mécanisme de flammes froides entraîne pour un composé donné, le fait qu'il peut s'enflammer aux alentours de 300°C. Nous avons donc recherché pour chacun des polymères, l'existence d'un mécanisme de combustion de basse température.

a) Morphologie du polyéthylène

Comme on pouvait s'y attendre, le polyéthylène est susceptible de s'auto-enflammer à des températures relativement basses, de l'ordre de 300°C. La figure 39 a représenté son diagramme d'auto-inflammation pour une "concentration" de 25 %. On y distingue les quatre zones classiques d'un diagramme de basse température. Une zone de réaction lente (I) est le siège de réactions relativement peu violentes dont les émissions thermique et lumineuse sont peu importantes.

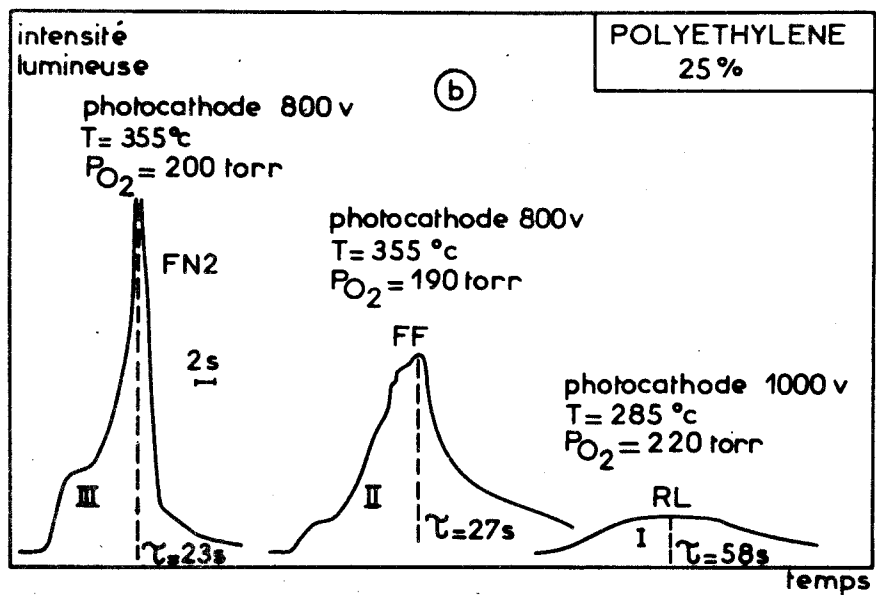
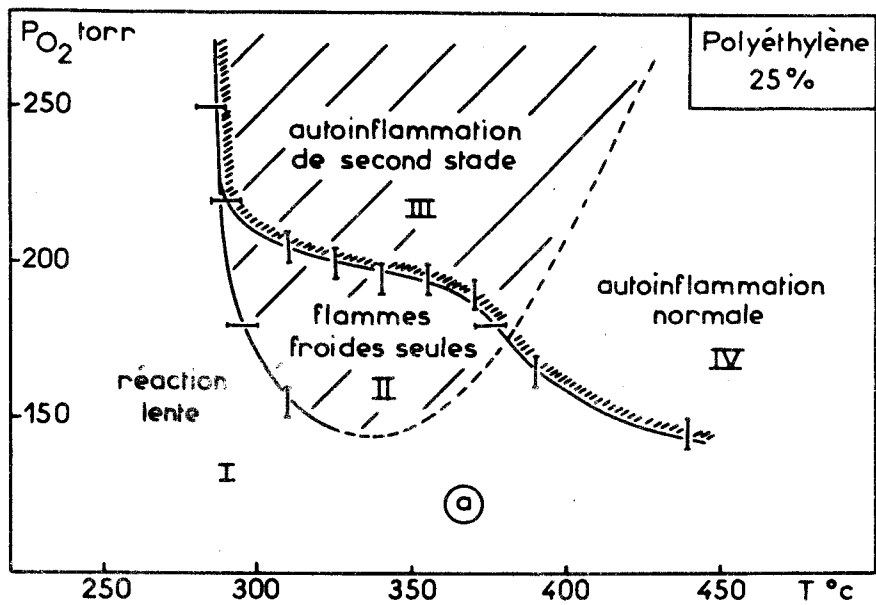
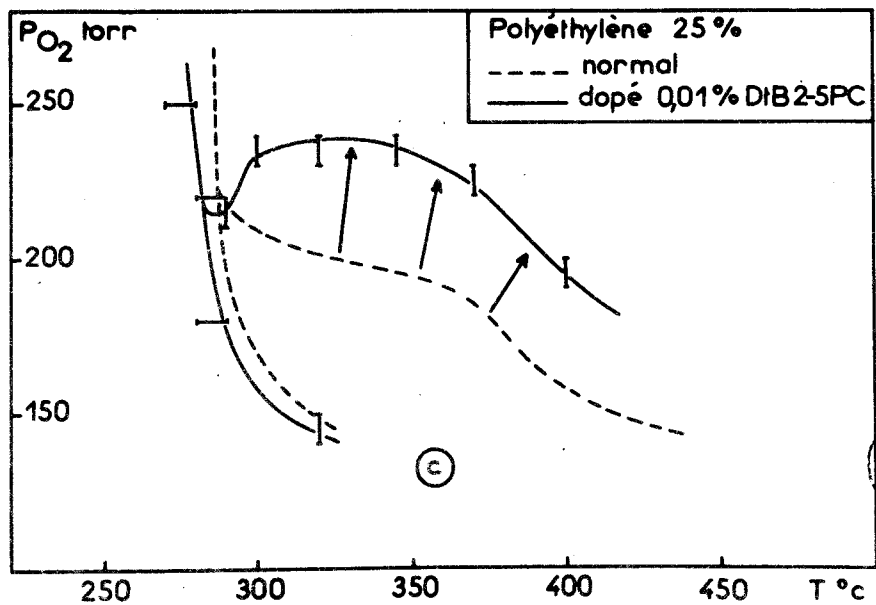


fig 39



BUS
LILLE

Dans une seconde région, les flammes froides existent seules (II). Malheureusement elles sont difficilement observables et ne se manifestent que par des pulsations lumineuses assez peu intenses, comme on peut le remarquer sur la figure 39 b. Aussi la limite d'auto-inflammation a-t-elle été difficile à tracer et nous n'avons pu la déterminer dans la zone du coefficient négatif.

Ces enregistrements ne suffiraient pas à eux seuls à justifier l'existence de flammes froides. Heureusement elles sont la cause d'une perturbation importante de la limite d'auto-inflammation normale comme on le voit sur la figure 39 a, ce qui détermine aux pressions assez élevées une zone d'auto-inflammation normale de second stade (III).

Enfin à des températures supérieures à 390°C, on retrouve la zone habituelle d'auto-inflammation de haute température, analogue à celle que nous avons déterminée dans le cas du polystyrène (IV).

La faible intensité des flammes froides pourrait s'expliquer de la manière suivante. Les pressions d'oxygène relativement basses sont celles pour lesquelles les flammes froides généralement existent seules. Ces faibles valeurs de la pression d'oxygène sont défavorables à une pyrolyse oxydante rapide. Si l'on ajoute que la température minimale de décomposition commençante du polyéthylène se situe vers 290°C (94), on peut penser que la concentration d'espèces réactives en phase gazeuse à 300°C a du mal à atteindre une valeur nécessaire à la manifestation des flammes froides. Nous verrons qu'avec le polypropylène qui se décompose plus facilement, elles apparaissent avec beaucoup plus de netteté.

b) Influence du ditertiobutyl 2-5 paracrésol
Rôle des antioxygènes dans l'auto-inflammation

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre premier, on utilise souvent pour protéger les polymères de l'oxydation à basse température divers

additifs qui sont fréquemment des phénols substitués ou des crésols parmi lesquels le ditertiobutyl 2-5 paracrésol. On connaît donc leur rôle antioxydant ; peuvent-ils jouer un rôle antidétonant ? Les antidétonants sont en général de petites molécules utilisées uniquement en phase gazeuse dans les zones paramétriques de combustion. Les antioxydants, par contre, comme on le voit dans l'exemple qui nous occupe, sont de grosses molécules difficilement vaporisables et qui sont en outre utilisés fréquemment dans les systèmes liquides.

La recherche de l'identité ou de la non-identité des deux catégories de phénomènes a fait l'objet de nombreux débats, mais étant donné la faible tension de vapeur des antioxydants jamais aucune expérience concluante n'a pu être réalisée sur les gaz, car se posait alors le problème de leur introduction dans le réacteur.

L'incorporation de ces additifs aux polymères permet pour la première fois, par le truchement de notre technique, d'aborder l'étude du problème. Nous avons donc déterminé le diagramme d'auto-inflammation d'un échantillon de polyéthylène contenant 0,01 % de ditertiobutyl 2-5 paracrésol. La figure 39c représente la superposition du diagramme obtenu dans ce cas avec celui que nous venons d'examiner. On constatera une influence peu marquée sur la limite d'auto-inflammation froide alors que le relèvement très important de la limite d'auto-inflammation en deux stades prouve l'effet antidétonant de l'additif destiné à avoir une action antioxydante à la température ordinaire. Ce résultat nous paraît être le premier dans ce domaine des relations entre les effets antidétonant et antioxydant.

B) ETUDE DE L'AUTO-INFLAMMATION DU POLYPROPYLENE

a) Analyse des différentes zones du diagramme d'auto-inflammation

Le diagramme d'auto-inflammation du polypropylène que nous présentons en figure 40 a est beaucoup plus explicite que celui du polyéthylène.

Ceci est dû à la plus grande réactivité bien connue de ce polymère, dont l'attaque par l'oxygène est facilitée par la présence de carbones tertiaires et dont la température de dégradation thermique commençante est légèrement plus basse que celle du polyéthylène.

On retrouve donc ici les quatre zones principales que nous avons déjà signalées, à savoir la zone de réaction lente (I), de flammes froides (II), d'auto-inflammation de second stade (III) et la zone (IV) d'auto-inflammation de haute température non visible sur le diagramme de la figure 40. A titre de comparaison, la figure 40 b représente à la même échelle, les diagrammes d'auto-inflammation du polyéthylène et du polypropylène. On remarque que le domaine II où les flammes froides existent seules est beaucoup plus étendu. Par contre, phénomène remarquable, si on superposait les deux diagrammes, on s'apercevrait que les limites d'auto-inflammation froide coïncident. La pyrolyse oxydante ou non des polyoléfines conduit dans le cas du polyéthylène et du polypropylène à des composés de nature chimique voisine, quoique dans le cas du polypropylène, on trouve un certain pourcentage d'hydrocarbures ramifiés. On peut donc penser que la limite d'auto-inflammation froide observée dans les deux cas est identique par ce que dans chacun d'eux, elle représente la résultante de toutes les limites des constituants de deux mélanges, à peu de chose près semblables.

A l'intérieur du domaine d'auto-inflammation froide, se trouve un domaine (II' hachuré) que la précision de notre méthode ne permet pas de limiter avec rigueur et que nous avons appelé un domaine de flammes froides multiples secondaires. Un enregistrement de l'effet lumineux dans cette zone est donné figure 40 c₁. Nous examinerons ce phénomène plus en détail au paragraphe suivant.

Enfin, à l'intérieur de ce domaine (II') se trouve une petite région paramétrique fermée (hachurée 2 fois) immédiatement juxtaposée à la limite d'auto-inflammation de second stade. C'est une zone dans laquelle se produisent des inflammations normales provoquées par l'une des flammes

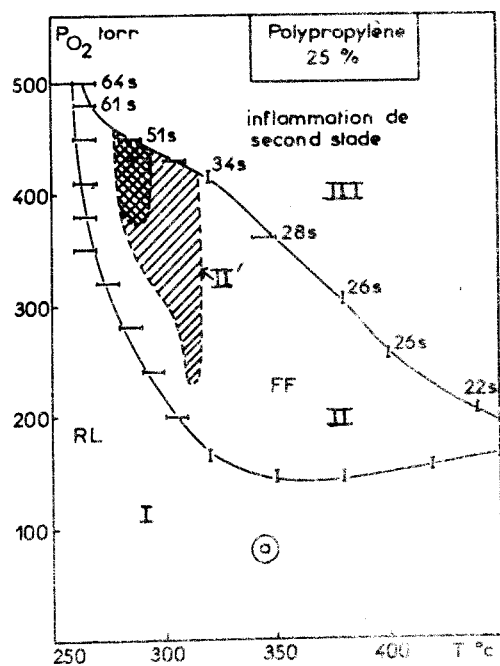
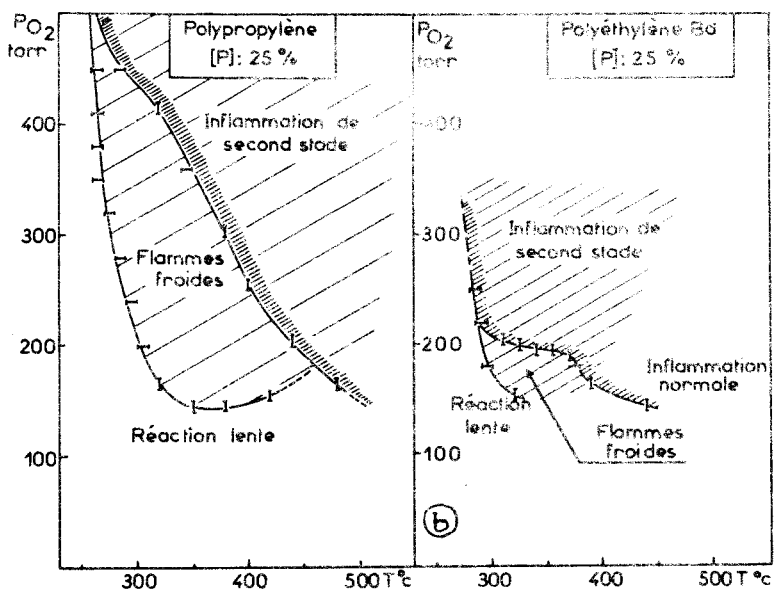
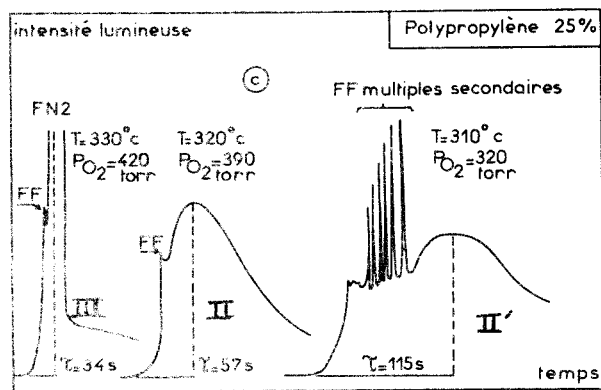


fig 40



froides secondaires. Ce comportement est peut être à mettre en relation avec les domaines fermés d'explosion normale que l'on rencontre dans certains cas avec des hydrocarbures tels que le propane (125) et que l'on appelle domaine d'explosion normale de Neme stade, si l'explosion normale a lieu après la (N-1)^e flamme froide. Par analogie nous donnerons à cette zone le nom de "domaine d'auto-inflammation de Neme stade".

b) Etude du phénomène de flammes froides secondaire multiples - Influence de la "concentration"

La figure 40 c_{II} montre un type d'enregistrement d'émission lumineuse dans la zone que nous avons appelée II'. Après une première flamme froide, une réaction prend naissance. Brusquement, après une chute très brève de température (2 à 3°C) qui se répercute sur l'effet lumineux (point a), apparaissent des inflammations périodiques souvent de plus en plus intenses et dont le nombre peut aller jusqu'à 8. Parfois nous l'avons vu, elles sont suffisamment énergétiques pour provoquer une auto-inflammation normale.

L'observation à l'aide d'un photomultiplicateur ne permet pas de faire une analyse spatiale du phénomène, car le signal recueilli correspond à la somme de tous les flux lumineux qui pourraient éventuellement provenir de différentes sources au sein du réacteur. Dans ce cas l'observation directe a été instructive. L'œil détecte avec quelque difficulté l'émission lumineuse ainsi produite, à condition qu'il ait subi une accoutumance prolongée à l'obscurité totale. Par contre, grâce à la collaboration de Monsieur le Professeur BRIDOUX, nous avons pu à l'aide d'une caméra ultrasensible et d'un tube intensificateur d'image visualiser et filmer le phénomène. En fin de compte l'ensemble du réacteur n'est pas concerné par la combustion froide. Celle-ci est en effet constituée par une flamme qui semble nettement stabilisée autour de l'échantillon. Nous avons pu relever les différentes phases suivantes :

D'abord, l'échantillon s'illumine et ceci correspond à la montée initiale du signal provenant du photomultiplicateur. Au bout d'un certain

temps, une goutte se détache de l'échantillon et tombe au fond du réacteur créant ainsi un deuxième pôle lumineux. Il nous semble que cette chute soit provoquée par une augmentation brutale de la température, qui entraîne la fluidification excessive du polymère. Nous avons tout lieu de penser que ce dégagement de chaleur est dû à la flamme froide stabilisée. Comme la chute de cette goutte, s'accompagne d'un ralentissement passager de la réaction elle se traduit par un pic sur les enregistrements thermique et lumineux, ce qui nous a permis fortuitement de détecter l'inflammation froide avec plus de facilité.

Le thermocouple permet dans une certaine mesure les enregistrements ponctuels. Nous avons mis cette propriété à profit pour vérifier la localisation des flammes froides. La figure 41a représente une même expérience réalisée plusieurs fois de suite en éloignant le thermocouple de la zone où se trouvent les deux parties de l'échantillon. On voit que vers 1 cm, les flammes froides multiples se trouvent nettement atténuées, ainsi que la première d'ailleurs ce qui semblait indiquer qu'elle est aussi fortement localisée. L'intensité globale de la réaction est aussi affectée ce qui indique que l'ensemble du phénomène est très inhomogène.

Nous avons coupé le diagramme d'auto-inflammation par un plan isobare à 300 torr. L'allure du diagramme Température "concentration" obtenu est représentée sur la figure 41 b, la région hachurée correspondant aux flammes froides secondaires multiples et les chiffres qui y sont inscrits, le nombre maximum qu'il en est possible d'observer. La figure 41 c représente d'ailleurs à 300°C et 300 torr la variation de ce nombre en fonction de la concentration. On voit qu'il est maximum vers 30%. Un autre point est aussi à noter : c'est l'extrême étroitesse du domaine en fonction de la température, 300°C étant celle où les conditions sont les plus favorables.

c) Interprétation du phénomène de "flammes froides secondaires multiples"

Le phénomène de flammes froides multiples secondaires que

nous avons observé est un phénomène très localisé, pratiquement à la surface de l'échantillon. Tout au moins pour la partie située au fond du réacteur. Il est vraisemblable que la quantité de matière restée sur le porte échantillon n'est plus suffisante pour alimenter des "flammes froides multiples secondaires". Nous pensons que leur apparition au cours de la réaction est liée à l'état physique et chimique du polymère pour un état de dégradation donné. Nous avons vu, que l'apparition de ces flammes froides secondaires est toujours précédée d'une brusque chute de la température de l'ordre de 2 à 3°C. Cette faible diminution est difficile à expliquer en l'absence de renseignements plus fins, concernant la cinétique de la réaction. Plusieurs hypothèses sont possibles. Il est vraisemblable que ce soit un processus endothermique qui précède l'apparition du phénomène. On pourrait, par exemple, admettre une augmentation soudaine de la vitesse de pyrolyse de l'échantillon ; le combustible ainsi projeté dans la phase gazeuse très oxydante à cet instant, provoquerait la flamme froide et ceci successivement jusqu'à épuisement de l'échantillon.

Pour essayer d'apporter quelque argument à cette hypothèse, nous avons réalisé dans le cas du Décane, l'expérience suivante. Nous nous sommes replacés dans les conditions paramétriques qui sont reportées sur la figure 18 a (cf. première partie). L'expérience consiste à injecter une très faible quantité d'hydrocarbure au maximum de la réaction lente qui succède à la première flamme froide. La quantité choisie ne doit pas en particulier faire diminuer par trop la température du système. En faisant varier les conditions paramétriques et la quantité d'hydrocarbure, il ne nous a jamais été possible de faire apparaître la seconde flamme froide (fig. 42 a et b).

Il semble donc exclu qu'une simple accélération de la pyrolyse suffise à provoquer le phénomène observé. Etant donné la grande réactivité de l'échantillon à cet instant de la réaction, il est plus vraisemblable qu'il se forme à un moment donné une quantité appréciable de groupements hydroperoxydiques à la surface du polymère qui se décomposent ensuite brutalement pour donner les flammes observées. On remarque d'ailleurs, que ces flammes

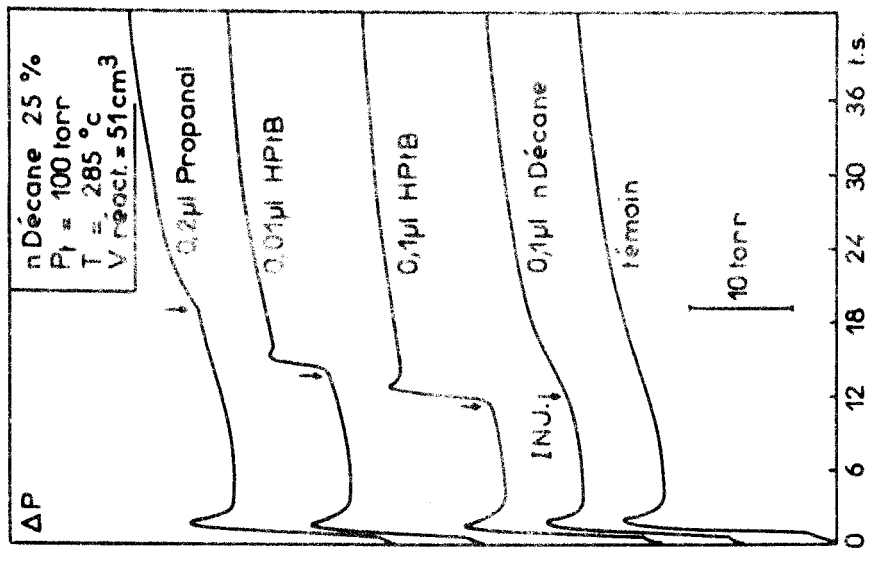
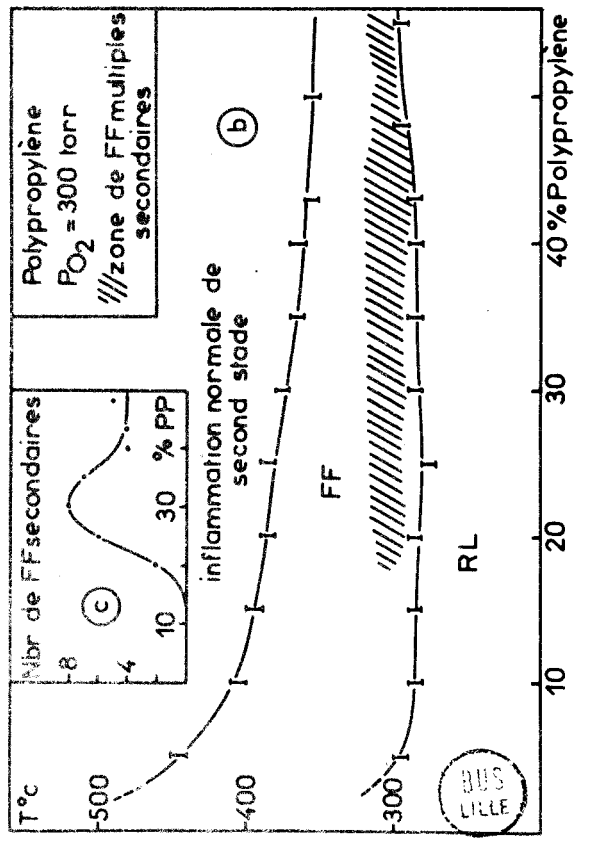
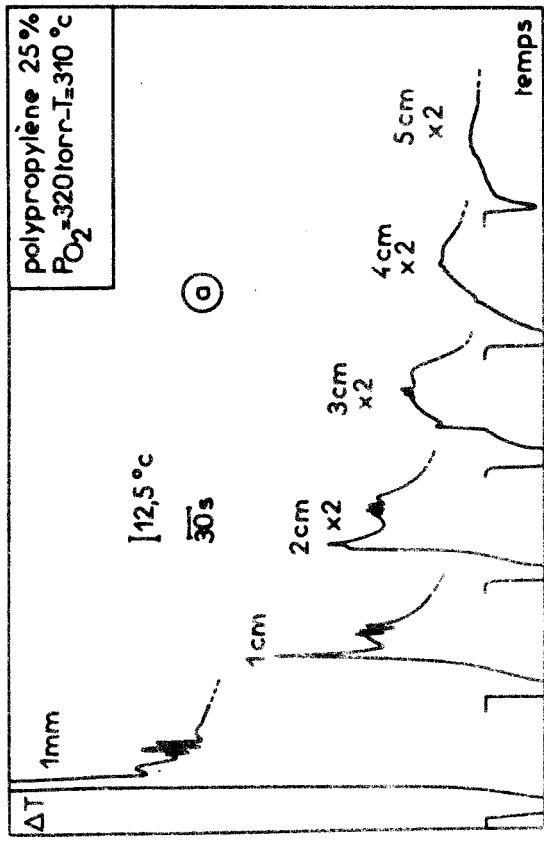
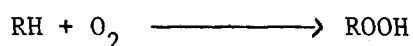


fig 42

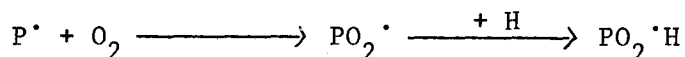
fig 41

sont relativement plus lumineuses que la flamme froide stabilisée sur l'échantillon au début de la réaction (fig. 40c) alors qu'elles sont beaucoup moins chaudes comme le montre, par exemple, la figure 41 a. Cette forte intensité lumineuse est en faveur d'une décomposition péroxydique. On remarque aussi contrairement à toute attente, qu'elles sont toujours de plus en plus intenses en fonction du temps. On peut penser que la décomposition des péroxydes conduisant à la seconde flamme froide, se fait dans un milieu dont la réactivité est augmentée par les produits issus de la première. Bien que le résultat n'en faisait pas de doute, nous avons recommencé l'expérience de la figure 42 b avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle. On voit sur la figure 42 c et d qu'il suffit d'une quantité très faible de ce produit pour provoquer la seconde flamme froide. Par contre la même expérience, recommencée avec différents produits de décomposition peroxydiques tels qu'aldéhydes (42 e) et cétones n'a pas donné de résultats concluants. Il est donc permis de penser que ce sont directement des hydroperoxydes accumulés sur la surface du polymère dégradé qui, en se décomposant, libèrent en phase gazeuse une quantité appréciable de radicaux qui provoquent l'explosion. Cette assertion reste à démontrer et seuls des dosages très fins, s'ils sont possibles, permettent d'apporter des arguments concluants.

Dans cette hypothèse péroxydique, la chute thermique initiale est encore plus inexplicable puisque l'enthalpie globale de la réaction :



est exothermique d'environ 20 kcal (126), si l'on admet que les hydroperoxydes se forment à partir de l'oxygène directement par une réaction du type :



Mais on peut aussi admettre au contraire qu'à un certain moment de la réaction, la surface du polymère présentant de nombreux sites radicalaires, les radicaux actifs en phase gazeuse viennent s'y adsorber, formant à la fois des peroxydes et des hydroperoxydes. Il s'en suit un arrêt momentané de la réaction en phase gazeuse (chute thermique et lumineuse). La réaction ne pouvant redémarrer que par les phénomènes explosifs que nous avons constatés.

C) CONCLUSION

En conclusion, l'étude morphologique, nous a montré que le polyéthylène et le polypropylène, s'auto-enflamment suivant un mécanisme dit de basse température et que dans les deux cas, il est possible de mettre en évidence des flammes froides, quoiqu'elles soient peu nettes avec le polyéthylène. Ceci nous semble dû à un point de décomposition trop élevé de ce polymère. L'existence de ce phénomène entraîne pour les macromolécules qui peuvent y donner naissance le fait qu'elles sont susceptibles, dans l'oxygène tout au moins de s'auto-enflammer dans la zone de 300°C alors qu'habituellement on s'attend à trouver des températures d'auto-inflammation de l'ordre de 500°C (cas du polystyrène). On voit immédiatement la portée pratique d'un tel comportement en ce qui concerne le danger d'incendie, tout particulièrement si ces flammes froides subsistent dans l'air.

L'étude du polyéthylène dopé par le ditertiobutyl 2-5 para-crésol a, pour la première fois, permis de mettre en évidence un certain rôle antidétonant de cet additif destiné à jouer un rôle d'antioxydant à basse température. Des études plus détaillées pourraient être envisagées sur un hydrocarbure liquide, à l'aide d'une technique d'injection, l'additif étant dissous dans l'hydrocarbure au préalable.

Enfin, dans le cas du polypropylène, un phénomène nouveau est apparu, auquel nous avons donné le nom de "flammes froides multiples secondaires". Bien que leur mécanisme d'apparition ne soit pas clairement démontré, on peut raisonnablement penser qu'il s'agit d'un phénomène de décomposition de peroxydes adsorbés à la surface de l'échantillon de polymère, alors que ce dernier est déjà dans un état avancé de dégradation.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons entrepris d'étudier le comportement et la réactivité de molécules hydrocarbonées relativement lourdes, et nous avons cherché à les comparer aux hydrocarbures plus légers, déjà abondamment étudiés, et pour lesquels les connaissances acquises sont beaucoup plus importantes.

La première série de corps auxquels nous nous sommes intéressés sont les hydrocarbures lourds compris entre le n hexane et le n hexadécane, qui est le dernier hydrocarbure liquide à la température ordinaire. Pour réaliser cette étude, l'utilisation de techniques nouvelles a été nécessaire. A l'aide d'un appareil mis au point précédemment au laboratoire (11), que nous avons modifié, nous avons étudié la réaction lente de l'hexadécane avec l'oxygène à des températures inférieures à 210°C. Ceci, en présence ou en absence de la phase liquide. Nous avons pu montrer que dans ce dernier cas, les phénomènes de diffusion étaient importants, notamment par la mise en évidence d'une propagation du front de réaction lente au sein même du réacteur et de l'existence de phénomènes de déphasages entre effet de pression et effets lumineux et thermique d'autre part.

Quand la température s'élève dans la zone où se manifestent les phénomènes morphologiques (250 à 500°C), nous avons mis au point et utilisé une technique dite d'injection de l'hydrocarbure dans le réacteur, au moyen de laquelle nous avons déterminé les diagrammes d'explosion des hydrocarbures lourds. C'est une adaptation de cet appareil qui nous a permis l'étude ultérieure de l'auto-inflammation des macromolécules.

Aussi bien dans la réaction lente aux alentours de 200°C que la zone où se manifestent les phénomènes d'explosion, les hydrocarbures lourds se distinguent de leurs homologues plus légers par un accroissement progressif de leur réactivité vis à vis de l'oxygène au fur et à mesure que leur poids moléculaire augmente. D'autre part, une analogie certaine avec les aldéhydes a pu être mise en évidence.

Cette grande réactivité se manifeste macroscopiquement de manières différentes suivant la valeur des paramètres. Nous avons pu montrer que dans la réaction lente, en chaînes à ramification indirecte, c'était la chaîne primaire qui était prépondérante et qu'en conséquence elle consommait la presque totalité de l'oxygène avant que la réaction de ramification ait le temps d'apporter une contribution notable au processus. C'est cette réaction de ramification qui se manifeste ensuite lors de la remontée de la pression. Lorsqu'on augmente la température, ce phénomène s'atténue à cause de l'instabilité des espèces peroxydiques responsables de la dégénérescence de la réaction.

Une autre conséquence importante de la grande réactivité des hydrocarbures lourds est que l'on ne trouve pratiquement pas d'alcools lourds dans les produits de réaction dès que la température atteint 200°C. Nous attribuons ce fait à l'instabilité des radicaux $RO\cdot$ qui, au lieu d'arracher un hydrogène à un donneur quelconque du milieu, se coupent en α . Ce comportement a deux conséquences: d'une part, il conduit à la dégradation progressive du combustible initial avec accumulation d'hydrocarbures de poids moléculaire inférieur, phénomène que nous distinguons d'une simple pyrolyse induite, et d'autre part, à l'accumulation d'aldéhydes et de cétones en quantités importantes, ce qui doit être mis en relation avec les analogies que nous avons signalées avec les phénomènes d'oxydation des aldéhydes. Ces analogies sont en effet rendues évidentes, par la très grande similitude des effets de pression à température relativement basse, et de la consommation d'oxygène. Ceci conduit à penser que dans le cas des aldéhydes aussi, la chaîne primaire est prépondérante tant que l'oxygène n'est pas consommé en grande partie.

Cette analogie se poursuit dans la zone où se trouvent situés

les domaines d'explosion. En effet, dans cette zone les limites critiques des hydrocarbures lourds, ainsi que les analyses qui y sont faites, montrent qu'il s'agit de molécules possédant, vis à vis de l'oxygène, une réactivité élevée (température et pression minimales d'explosion basse). Comme dans le cas des aldéhydes, le domaine de flammes froides s'étend sur une grande plage de température. De plus, la limite de seconde flamme froide possède la même allure verticale. Cet ensemble de faits conduit à penser que le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures lourds est du type L_2 défini précédemment au laboratoire.

Cette prédominance du mécanisme L_2 se manifeste encore dans l'étude de la zone du coefficient négatif que nous avons effectuée et qui a permis d'étendre aux hydrocarbures lourds ramifiés ou non une théorie déjà établie dans le cas du butane et des hydrocarbures légers (65).

Enfin, l'étude succincte du pic d'arrêt montre qu'il n'est pas fondamentalement différent de celui des hydrocarbures de poids moléculaire inférieur. Seule sa limite d'apparition en concentration sur une isotherme subit un glissement important vers le stoechiométrique, ce que nous avons attribué à une consommation plus importante de l'oxygène par la molécule de combustible.

La deuxième série d'espèces chimiques à laquelle nous nous sommes intéressés est constituée par les macromolécules à structure hydrocarbonée. Dans une large mesure nous avons pu mettre en évidence une continuité certaine entre leur mécanisme d'oxydation et de combustion et celui des hydrocarbures, si l'on fait abstraction des phénomènes de diffusion et de pyrolyse qui viennent en compliquer l'étude. Cette continuité se manifeste essentiellement par l'existence d'une morphologie, qui est celle des produits naturellement issus de la dégradation oxydante du polymère, mais qui reste significative de la réactivité d'une macromolécule donnée avec l'oxygène.

Des résultats que nous avons obtenus avec le polystyrène d'une part et le polyéthylène et le polypropylène d'autre part, il est possible d'espérer classer les macromolécules en deux catégories selon qu'elles

s'auto-enflamment suivant un mécanisme de haute ou de basse température.

Le mécanisme d'auto-inflammation de haute température dont le type pourrait être représenté par le polystyrène est caractérisé par une limite simple séparant le domaine paramétrique en deux zones, l'une de réaction lente, et l'autre dite d'auto-inflammation. Cette limite se situe alors aux alentours de 500°C et le mécanisme correspondant est vraisemblablement celui des macromolécules dont les produits de décomposition oxydante majoritaires ne donnent pas ou difficilement des flammes froides (benzène, phénol, etc...). Nous avons de plus montré à l'occasion de cette étude que les additifs ignifuges fortement bromés généralement employés industriellement pouvaient avoir sur l'auto-inflammation un effet nettement promoteur, alors qu'ils conservaient leur pouvoir ignifuge dès lors qu'une flamme avait pris naissance.

Le mécanisme d'auto-inflammation de basse température dont le type le plus représentatif est celui du polypropylène est, quant à lui, essentiellement caractérisé par l'existence de flammes froides, ce qui entraîne la complication du diagramme d'auto-inflammation, et notamment provoque une nette perturbation de la limite d'auto-inflammation normale, par l'apparition d'une auto-inflammation normale dite de deuxième stade, pouvant prendre naissance aux alentours de 300°C. Ce phénomène est d'une importance pratique considérable surtout dans le cas où ces flammes froides existent dans l'air à la pression atmosphérique. Nous avons aussi pu montrer que le polyéthylène possédait un mécanisme d'auto-inflammation de basse température, bien que dans ce cas l'existence des flammes froides soit surtout attestée par l'existence d'un important domaine de flammes normales de second stade. Par contre, nous avons pu montrer par le déplacement de la limite de ce domaine vers les pressions élevées qu'un additif anti-oxygène avait à température élevée certains pouvoirs antidétonants. Enfin, fait significatif de sa grande réactivité, nous avons découvert dans le cas du polypropylène un phénomène dit de "flammes froides multiples secondaires" que nous attribuons à une réaction de composés péroxydiques concentrés à la surface du polymère dégradé.

En résumé, toute cette étude montre qu'à partir des hydro-

carbures les plus légers comme le propane jusqu'aux macromolécules hydrocarbonées il existe finalement une très grande analogie de comportement qui devrait permettre, en ce qui concerne leur combustion de les ranger dans le cadre d'une théorie générale, les différences et particularités qu'il est possible de relever n'affectant pas profondément l'ensemble du phénomène.

--oO Oo--

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. ALAGY, G. CLEMENT, J.C BALACEANU Bull. Soc. Chim. 1325 - 1959
- 2) C. PARLANT, J.S DE ROCH,
J.C BALACEANU Bull. Soc. Chim. n° 394 2452-1963
- 3) J. ROUCHAUD, P. NIETERA Ind. Eng. Chem. vol. 7 - n°2 - 1968 -
295-301 - (Process design)
- 4) J. LEMAIRE, M. NICLAUSE,
M. DZIERZINSKI J. Chim. Phys. nov. déc. 1966 - tome
62 - 1249 - 1259
- 5) J.P FORTUIN, H.J WATERMAN Chem. Eng. Sci. - mai 1954 - 60 - 66
- 6) W. BASUALDO, G. CLEMENT,
J.C BALACEANU Bull. Soc. Chim. - janv. 1962 - 120-24
- 7) HOPKINS D. Ind. Eng. Chem. 6 - 246 - 1967
- 8) TIKHONOV, SHESTAKOV, TEMKIN i FLID Kinetic i kataliz SSSR 1966 - 7, n°5
914-16
- 8bis) R. GUEDJ et J. JULLIEN Bull. Soc. Chim. 1964 - 1501
- 9) A. COMBE, A. LABARDIN, F. MAUSS,
C. MEYER, R. VAUCHER Rev. I.F.P. - mars 1957 - XII n°3
330-37
- 10) E. JOHNSON, J.W CRELLIN, H.W CARHART Ind. Eng. Chem. 46 - 1954 - 1512
- 11) J. LEMAHIEU, M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1966 - 1873
- 12) J.P SAWERYSYN Thèse 3ème cycle 1969 - n° 155 - LILLE
- 13) A. MALINGREAU, J.C DECHAUX (en cours)
- 14) S. ANTONIK, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1972 - n°3 - 902
- 15) E. MALLARD, H. LE CHATELIER Annales des Mines 4 - 274 - 1883
- 16) C. BAILLET Thèse de 3ème cycle Lille - 1970 -
n° 214 - 7

- 17) A.M DIAMY, R. BEN AIM, P. LAFFITTE Bull. Soc. Chim. 1967 - 1281
- 18) M. VAMPEE Bull. Soc. Chim. Belge 1955 - 64- 285
- 19) CHING MING CHANG and F.S GRUNOW AI AA journal - vol. 8 n° 1 - janv. 70
107-114
- 20) L. REICH, S.S STIVALA Autoxidation of hydrocarbons and polyo-
léfins p9 Marcel DEKKER, Inc. New-York
1969
- 21) BOLLAND J.L Proc. Roy. Soc. A. 1946 - 186 - 218 et
Quart. Rev. Chem. Soc. 1949 - 3.1
- 22) G.H TWIGG Special supplement to Chem. Eng. Sci.
vol. 3 - 1954 - 5
- 23) Z.K MAIZUS The oxidation of hydrocarbons in the
liquid phase (the role of peroxides) p32
Pergamon Press 1965
- 24) E.J HARRIS Proc. Roy. Soc. A 1939 - 173 - 126
- 25) A. ROBERTSON, W.A WATERI J. Chem. Soc. 1578 - (1948)
- 26) L. BATEMAN, H. HUGHES, A.L MORRIS Disc. Farad. Soc. 14 - 190 - 1955
- 27) N.A MILAS, D.M. SURGENOR J. Am. Chem. Soc. 68 - 205 - 1946
- 28) L.S. VARTANYAN, Z.K MAIZUS et
N.M EMANUEL' Zh. fiz. khim. 30 - 862 - 1956
- 29) I.V BEREZIN, L. SINOCHKIVA,
B.G DZANTIEV, N.F KAZANSKAYA et
N.M EMANUEL' Zh. fiz. khim. 31 - 3 - 537 - 1957
- 30) G.E ILLINGOWORTH et G.W LESTER Chicago Meeting 11-15-1967
JACS 1968 - 161-65
- 31) A.N BASHKIROV, V.V KAMZOLKIN,
K.M SOKOVA et T.P ANDREYEVA The oxidation of the hydrocarbon in the
liquid phase-189-Pergamon press 1965 -
Edit. Emanuel'
- 32) N.M EMANUEL', E.T DENISOV,
Z.K MAIZUS Tsepnye Reaktsii Okisléniya Uglevodorodov
V Zhidkoï Faze Plenum Press New-York 1967

- 33) I.U BEREZIN, E.T DENISOV et N.M EMANUEL' The oxidation of cyclohexane Pergamon press - 1962
- 34) Y. E. T DENISOV The oxidation of hydrocarbons in the liquid phase 154 - Pergamon Press (Ed. Emanuel')
- 35) D.G KNORRE, L.G CHUCHUKINA and N.M AMANUEL' The oxydation of hydrocarbons in the liquid phase 164 - Pergamon press 1965 (Ed. Emanuel')
- 36) F. DOUE, et G. GUIOCHON J. Chim. Phys. 1968 - 65 - 395
- 37) N.H SAGERT et K.J LAIDLER Canad. J. Chem. 41 - 848 - 1963
- 38) D.M BROWN and A. FISH Proc. Roy. Soc. A 308 - 547-68 - 1969
- 39) A. FISH Q. Rev. Chem. Soc. 18 - 243
- 40) C.F CULLIS - M. SAED - D.L TRIMM Proc. Roy. Soc. 1967 - A 300 - 4 JJ
- 41) F.F RUST - F.H SEUBOLD - W.E VAUGHAN J. Amer. Chem. Soc. 1950 - 72 - 338
- 42) G. SKIRROW et B.P WHIM Comb. and Flame vol. 12 - n° 3 - 269 - 1968
- 43) C.A MAC DOWELL et J.H THOMAS J. Chem. Phys. USA 17 - 588 - 1949
J. Chem. Soc. GB 2208-17 - 1949
- 44) M. NICLAUSE, A. COMBE, et M. LETORT Rev. IFP VIII - n° 7 - 1953 - 312
- 45) A. COMBE, M. NICLAUSE et M. LETORT Rev. IFP X - n° 7 - 1955 - 786
- 46) A. COMBE, M. NICLAUSE et M. LETORT Rev. IFP X - n° 8 - 1955 - 929
- 47) S. ANTONIK et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1968 - 4043
- 48) M. LUCQUIN Thèse Paris 1956
- 48bis) M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1958 - 1003
- 49) E. FREHLING Thèse Paris 1955
- 50) S. ANTONIK DES Lille 1962
- 51) C.F CULLIS, A. FISH, et J.F GIBSON Proc. Roy. Soc. A 311 253-63 - 1969

- 52) P. BARAT, C.F CULLIS et
R.T POLLARD Proc. Roy. Soc. Lond. A 325 469-92 1971
- 53) C.F.H TIPPER et A. TITCHARD Comb. and Flame 16 - 223-32 - 1971
- 54) J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1962 - 797 - 804
- 55) A.D WALSH IXème symp. on. Comb. Academic Press
New-York 1963 - 1406
- 56) J.C DECHAUX et M. LUCQUIN J. Chim. Phys. 1968 - 65 - n° 5 - 982
- 57) J.P SAWERYSYN, L.R SOCHET et
M. LUCQUIN C.R. Acad. Sci. Ser C - 268 - 1564 -
1969
- 58) J.C DECHAUX Thèse - Février 1971 - N° 231 Lille
CNRS AO 5448
- 59) F. LANGRAND Thèse 3ème cycle Lille - 1967 - 12 -
CNRS T 24684
- 60) S. ANTONIK Thèse Janvier 1971 Lille n° 226 CNRS
AO 5437
- 61) K.C SALOOJA Comb. and Flame 6 - 275 - 1962
- 62) H.A BEATTY et G. EDGAR J. Amer. Chem. Soc. 56 - 102 - 1934
- 63) J.C POPE, F.J DYKSTRA et G. EDGAR J. Amer. Chem. Soc. 51 - 1875 - 1929-
- 64) K.C SALOOJA Nature - 185 - 32 - 1960
- 65) J.C DECHAUX, J.L FLAMENT and
M. LUCQUIN Comb. and Flame 17 - 205 - 14 - (1971)
- 66) J.C DECHAUX (en cours)
- 67) J.C DECHAUX, F. LANGRAND, G. HERMAN
et M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. 1968 - N° 10 - 4031
- 68) H.H.G JELLINEK et J.E CLARK Canad. J. of Chem. vol 41 - 1963 - 355
- 69) A.A BUNİYAT-ZADE, V.M ANDROSOVA,
E.L BULATNIKOVA, T.M RYABOVA, et Vysokomol. Soyed. - A12 - n° 11 - 2494-
T.Z EFENDIEVA 99 - 1970
- 70) W.B SWANN et J.P DUX Analyst Chem. - vol 33 - n° 4 - 1961

- 71) J. ZULAIKA et G. GUIOCHON Bull. Soc. Chim. - 1966- 1343-63
- 72) R. AUDEBERT et C. AUBINEAU J. de Chim. Phys. et Physico. Chim. Biol. 1970 - 76 - n° 3 - 617
- 73) Jen CHIU Polym. preprints, Amer. Chem. Soc., Div. of Polym. Chem. sept. 64 - vol 5 - n° 2 1033
- 74) V.V GRIGOREV et A.R BAIBAKOV Zhurn. Fiziches. Khim. - vol. 46 - Mars 72 - n° 3 - 771
- 75) I. GOMORY et K. ČEČH J. of Thermal Analysis - vol 3 - 1971 - 57-62
- 76) A.A BERLIN, A.A IVANOVA et A.P FIRSOV Kinetika i kataliz - vol II - n° 5 - sept. Octo. 1970 - 1140-46
- 77) A.B GANITSKII, M.B GANITSKII, A.P IVANOV, L.M KAZIMIROV et K.B PIETROVSKII Kauch Resina 1968 - 27 (12) - 44-6
- 78) W.G OAKES, and R.B RICHARDS J. Chem. Soc. (1949) 2929
- 79) H. RUDIN, H.P SCHREIBER et M.H WALDMAN Ind. Eng. Chem. 53 - 2 (1961) 137
- 80) C.P FENIMORE et F.J MARTIN Comb. and Flame vol 10 - 1966 - 135
- 81) R.F SIMMONS et H.G WOLFHARD Comb. and Flame 1957 - 1 - 155
- 82) A.R HALL, Mc COUBREY, J.C et H.G WOLFHARD Comb. and Flame 1957 - 1 - 53
- 83) C.P FENIMORE et G.W JONES Comb. and Flame vol 10 - 1966 - 295
- 84) S.J BURGE and C.F.H TIPPER Comb. and Flame vol 13 - 1969 - 495
- 85) H. FELCHENFELD, Z.E JOLLES et D. MEISEL Comb. and Flame 15 - 247-54 - 1970
- 86) H. STAUDINGER et A. STEINHOFER Liebig's Ann. -1935 - 517 - 35
- 87) H.H.G JELLINEK J. of Polym. Sci. vol IV - 1-12 (1949)

- 88) N. GRASSIE et W.W KERR Trans. Farad. Soc. 55 - 1050 - 1959
- 89) H.H.G JELLINEK J. of Polym. Sci. - vol 3 - n° 6 - 850 (1948)
- 90) M. ABADIE et J. MARCHAL Comptes Rendus Acad. Sci - série C - t 266 - 520 (1968)
- 91) G.G CAMERON et J.R Mac CALLUM J. Macromol. Sci - C 1 - 327 - (1967)
- 92) J. WEGNER et F. PATAT J. Of Polym. Sci - Part C - n° 31 - 121-3 (1970)
- 93) S.L MARDORSKY, D. Mc INTYRE
J.H O'MARA and S. STRAUS J. of Research of NBS - A. physic. and Chem - vol 66A - n° 4 - 307
- 94) C.F CULLIS The combustion of Polyolefins. Oxidation and Comb. revs. 5 (1971) 83 - 133
- 95) S.L MARDORSKY Thermal degradation of organic Polymers Interscience. New-York - 1964
- 96) H.H.G JELLINEK J. of Polym. Sci. 4 - 1949 - 13
- 97) E.M BEVILACQUA, E.S ENGLISH,
J.S GALL, P. NORDLING Polymer preprint, Amer. Chem. Soc. Div. of Polym. sept 64 - vol 5 - n° 2 - 531
- 98) N.V ZOLOTOVA et E.T DENISOV Jal. of polym. Sci. part A1 vol 9 - 3311-3320 (1971)
- 99) J.H ADAMS J. of Polym. Sci. A1 - vol 8 - 1077-90 (1970)
- 100) J.H ADAMS J. of Polym. Sci. A1 - vol 8 - 1269-77 (1970)
- 101) J.C.W. CHIEN, E.J VANDENBERG
et H. JABLONER J. of Polym. Sci. A1 - 6 - 375 (1968)
- 102) LEO REICH, S.S STIVALA Journal of Applied Polymer Sci. vol 13 - 17-22 (1969)
- 103) H.C BEACHELL et S.P MENPHOS J. of Polym. Sci. vol XXV - 173-87 (1957)
- 104) H.C BEACHELL et H. SMILEY J. of Polym. Sci. A1 - vol 5 - 1635-43 (1967)

- 105) H.H.G JELLINEK et S.N LIPOVAC Macromolecules - vol 3 - n° 2 - 1970 - I 231
- 106) G. GZAPSKI et B.H BIELSKI J. Phys. Chem. 57 - 2180 (1963)
- 107) N. GRASSIE et N.A WEIR J. Of Appl. Polym. Sci - 9 - 999 (1963)
- 108) G.E ASHBY Journ. Of Polym. Sci - vol L - 99 - 106 (1961)
- 109) I.N HEINHORN J. Macromol. Sci. revs. Polym. Technol D1 (2) - 120 (1971)
- 110) F.J MARTIN Comb. and Flame 12 (1968) 125
- 111) C.P FENIMORE et G.W JONES Comb. and Flame - vol 10 - 295 (1966)
- 112) B.A GROMOV et Yu. A SHLIAPNIKOV Polym. Sci. of URSS - vol 9 - n° 12 - (1967) 2983
- 113) K.U INGOLD Chem. rev. 61 (1961) 563
- 114) N.P NEUREITER et D.E BROWN Ind. Eng. Chem. Prod. Res. develop. 1 (1962) 236
- 115) D. RYŠAVÝ "Polymer" GB 8 - (1967) - n° 3 - 449-62
- 116) W.L HAWKINS, M.A WORTHINGTON et F.H WINSLOW Rubberage N.Y 88 (1960) 279
- 117) W.L HAWKINS, R.H HANSEN, W. MATREYEK et F.H WINSLOW J. Appl. Polym. Sci 1 (1959) 37
- 118) W.L HAWKINS et M.A WORTHINGTON J. Polym. Sci 62 (1962) S 106
- 119) E.M NATANSON, Yu I KHIMCHENKO, Colloid J. of the URSS vol 27 - 1965 - n° 4 Z.R UL'BERG et N.E KHARITINICH 486
- 120) A.D DELMAN J. Macromol. Chem. 3 (2) - 281-312 (1969)
- 121) R.R HINDERSINN Polymer Conferences Series, Wayne state University Détroit, Juin (1965)
- 122) C.P FENIMORE Comb. and Flame 1968 - 12 - 155-58
- 123) A.W BENBOW et C.F CULLIS Studies of the influence of halophosphorus compounds on the combustion of polystyrène. (résultats non publiés)

- 124) M.D CARABINE, C.F CULLIS et
I.J GROOME Proc. Roy. Soc. Lond. A 324 - 217-229
(1971)
- 125) M. LUCQUIN et S. ANTONIK Comb. and Flame 1972 (sous presse)
- 126) S.W BENSON Thermochemical kinetics - John Wiley
and Sons inc p 148 New-York LONDON-SYDNEY
1968

