

50376
1980
234

N° d'ordre : 857

50376
1980
234

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean-Michel DESCAMPS

ROLE DE CERTAINS ADDITIFS DANS L'AUTOINFLAMMATION ET LA DEGRADATION THERMO-OXYDANTE DU POLYCHLORURE DE VINYLE



Soutenu le 27 novembre 1980 devant la Commission d'Examen

MM.	M.	LUCQUIN	Président - Rapporteur
	C.	LOUCHEUX	Examineur
	L.	PONSOLLE	Examineur
	L.	DELFOSSÉ	Examineur - Rapporteur
	E.	HANNECART	Membre invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BJAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKÉ Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle}	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me}	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle}	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Organique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	PORCHET Maurice	Biologie Animale
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M.	RICHARD Alain	Biologie Animale
M.	RIETSCH François	Physique des Polymères
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me}	SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M.	SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SOMME Jean	Géographie
M ^{lle}	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STERBOUL François	Informatique
M.	TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M.	THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VERBERT André	Biochimie
M.	VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M.	WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
M.	WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me}	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE sous la direction de Monsieur le Professeur M. LUCQUIN. Nous tenons à lui exprimer ici notre gratitude pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que notre sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX du laboratoire de Chimie Macromoléculaire à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE a bien voulu nous honorer de sa présence. Nous le prions d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance et le remercions d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Monsieur le Professeur L. PONSOLLE du Laboratoire de Microscopie électronique à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE a très aimablement mis à notre disposition ses moyens d'investigation. Il nous a utilement dirigé et conseillé dans notre recherche, nous le prions d'accepter nos sincères et respectueux remerciements.

Monsieur HANNECART de la Société Solvay a bien voulu nous honorer de sa présence et faire partie de ce Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous remercions également Monsieur L. DELFOSSE, Maître-Assistant, pour ses conseils éclairés, pour l'attention constructive qu'il a porté au bon déroulement de notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère amitié.

Nous n'oublierons pas non plus l'aide que nous avons reçue, ni les précieux conseils prodigués par nos collègues du laboratoire. Enfin, notre travail a été considérablement facilité grâce à l'assistance technique efficace fournie par Mme CALONNE pour la frappe, Mme SAINLEGER pour le tirage de cette thèse, Mr BARTIER et enfin par Melle LEMENU pour la réalisation de certaines manipulations, Mr MONTAGNE pour la confection des préparations observées au microscope électronique, Mr RICART pour avoir interprété les spectres de masse, Mr LHOVEZ pour les dessins et leur reproduction, Mr MAILLE pour la réalisation de pièces délicates en verre. Nous les remercions tous bien sincèrement.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La multiplication et la diversification des emplois des matériaux à base de polychlorure de vinyle (PVC) dans la construction a attiré corrélativement l'attention des chercheurs sur les risques particuliers liés à la présence de ce polymère dans une situation d'incendie. Ces risques, qui ne sont d'ailleurs pas l'appanage du seul PVC, sont de trois ordres. Il y a d'abord deux qui sont associables à ce matériau en tant que cause du sinistre, ceux d'ordre toxicologique et enfin ceux qui conduisent à sa participation importante dans le dégagement des fumées provoquées par la combustion.

C'est à ce dernier point que nous nous sommes intéressé dans ce travail, ou plutôt à l'un de ses nombreux aspects. La réduction de la quantité de fumée produite au cours d'un incendie est hautement souhaitable dans la mesure où les victimes potentielles peuvent localiser plus longtemps les issues de secours. L'intérêt est d'ailleurs tout aussi évident en ce qui concerne les équipes d'intervention. La diminution des fumées contribue enfin, et ce n'est pas négligeable, à limiter, sur le plan psychologique, les effets néfastes de la panique génératrice d'inefficacité et finalement de mort. Ce but a été recherché à notre connaissance uniquement par la voie qui consiste à incorporer au matériau un certain nombre d'additifs de manière souvent empirique mais quelquefois efficace. Le problème est d'autant plus ardu qu'il faut généralement réaliser l'ignifugation simultanément. Or, il n'est pas rare que les agents ignifuges soient eux mêmes générateurs de fumées pour diverses raisons qui tiennent soit à leur nature chimique, soit tout simplement au fait qu'ils empêchent une bonne combustion. Il existe donc une sorte d'antagonisme entre les deux effets souhaités. La recherche d'additifs permettant d'atteindre ces deux buts simultanément ne semble pas encore avoir été couronnée de succès.

Seuls cependant les dérivés du ferrocène bien qu'abandonnés pratiquement pour d'autres raisons semblent parfois montrer ce comportement (1).

Pour définir ce qu'est la fumée, notion intuitive par essence, nous ne pouvons faire mieux que de citer C.J. HILADO: "Smoke can be defined as the gaseous products of burning organic materials in which small solid and liquid particles are also dispersed ; smoke can also be defined as solid particles, such as carbon and ash, suspended in air" (2). C'est uniquement au carbone de cette fumée et à sa formation que s'intéresse ce travail. La fumée, comme l'a dit C.L. NELSON (3) n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux et dépend extrêmement des conditions de combustion. C'est ainsi que DELFOSSE a montré que la densité optique mesurée dans une chambre NBS décroissait suivant une loi exponentielle empirique quand la combustion d'un PVC plastifié se faisait dans des atmosphères de plus en plus riches en oxygène (4). Ce résultat amène à penser que l'oxydation du carbone formé ou la meilleure combustion des produits de décomposition, défavorise l'émission de particules de carbone.

Il est donc tout naturel de penser que l'une des voies de l'effet antifumée réside, au moins en partie, en une oxydation catalytique. L'idée que cet effet a son siège en phase solide a déjà été signalée et exploitée pour la mise au point d'autres agents ayant les mêmes propriétés que le ferrocène, telle la silice (5). C'est cette phase solide que nous avons observée. Nous verrons que la réaction hétérogène qui prend naissance en présence de ferrocène ainsi que d'autres dérivés des éléments de transition, est suffisamment énergétique pour porter l'échantillon au rouge. Ce processus auquel nous avons donné le nom d'incandescence chimique a été étudié au travers des modifications qu'il apporte tant sur le plan de la phénoménologie de l'autoinflammation du PVC que sur celui de la composition du mélange gazeux réactionnel obtenu. Enfin, cette étude, par le jeu des phénomènes d'incandescence, s'inscrit dans le cadre d'une préoccupation plus large qui est celle du comportement thermique des polymères thermostables et finalement du carbone lui même.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. KRACKLAVER et C.J. SPARKES
SPE techn. papers (1974), 20, p 616

- 2) C.J. HILADO
J. Fire and flammability (1970), vol 1, p 217
- 3) C.L. NELSON
J. Fire and flammability (1974), vol 5, p 125
- 4) L. DELFOSSE, I. ŠPILDA, PAULIK
Fire and materials (1976), vol 1, pp 43-47
- 5) A.W. BENBOW, R. CHALABI
Congrès sur l'ignifugation des matières plastiques BRATISLAVA
(communication hors programme) 1978

CHAPITRE I

DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUXA - AUTOINFLAMMATION

- appareil dynamique
- mode opératoire
- appareil statique
- mode opératoire

B - THERMOGRAVIMETRIE

- appareillage
- thermogravimétrie vraie - mode opératoire
 - facteurs influençant la forme des courbes TG
- thermogravimétrie isotherme
 - mode opératoire
 - facteurs influençant les réactions
 - problèmes particuliers posés par le protocole
- la thermobalance comme instrument de préparation

C - METHODES D'ANALYSE

- piégeages en autoinflammation
 - CO - CO₂ - CH₄
 - benzène et toluène
 - oxygène et eau
 - HCl et chlore
- méthodes d'identification et de dosage en autoinflammation
 - CO - CO₂ - CH₄
 - benzène et toluène
 - oxygène et eau
 - bibliographie sur les dosages du HCl
- méthodes d'identification et de dosage en thermogravimétrie
 - problèmes posés et solutions
 - dispositifs et protocoles expérimentaux

DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

L'utilisation sans cesse croissante des matériaux synthétiques dans la vie courante a amené de nombreux chercheurs à s'intéresser plus particulièrement à leur comportement vis à vis du feu, à la suite des nombreux accidents au cours desquels ces matières ont été mises en cause. Deux voies se sont alors ouvertes. La première vient étayer la loi régissant l'utilisation de ces nouveaux polymères ; elle rassemble divers types de tests d'inflammabilité parmi lesquels nous pouvons citer l'indice d'oxygène, l'épiradiateur, ou encore le test du portique. Ces procédures simples et complètes ayant un caractère purement pratique sont exigées par les utilisateurs, et servent d'argument commercial pour les manufacturiers. La deuxième voie est beaucoup plus théorique puisqu'elle cherche à percer les secrets des mécanismes de combustion. Dans cette direction, deux méthodes d'étude peuvent être citées : la méthode de la bougie et la méthode d'autoinflammation.

Pour notre part, nous avons utilisé la deuxième méthode en employant les deux versions de l'appareil d'autoinflammation mis au point par C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN (1).

A - AUTOINFLAMMATION

L'autoinflammation a été définie comme une inflammation thermique globale dans laquelle tout le système combustible-comburant est porté initialement à la même température (2). Pour une macromolécule, la température d'autoinflammation est celle à partir de laquelle l'échantillon est susceptible de s'enflammer spontanément.

Pour déterminer cette température d'autoinflammation, nous avons utilisé un appareil que nous avons appelé dynamique, car il n'est jamais isolé du milieu extérieur, ainsi qu'un mode opératoire spécifique dont nous allons décrire pour chacun d'eux les caractéristiques.

Appareil dynamique dérivé de l'appareil décrit en (3)

Cet appareil est représenté schématiquement par la figure 1. Il

est constitué par un réacteur en silice d'un volume de 100 cm^3 placé dans un four, construit par nous de façon à posséder un excellent profil axial de température, et régulé par asservissement électronique à bande proportionnelle qui permet de maintenir une température choisie à $\pm 1^\circ\text{C}$.

A ce réacteur, sont fixés d'une part, un ajutage muni d'un joint torique étanche au travers duquel on fait coulisser une baguette de verre (porte échantillon) munie d'une coupelle dans laquelle on dépose une pastille de polymère de masse connue, d'autre part un second ajutage qui permet de "nettoyer" le réacteur en faisant circuler de l'air (ou tout autre gaz) entre deux manipulations. Un thermocouple (TC) Chromel-Alumel permet de suivre l'évolution thermique au voisinage immédiat du matériau.

Mode opératoire

De nombreux tests réalisés au laboratoire ont permis de systématiser le mode opératoire afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour divers types de matériaux. Ces recherches nous ont conduits à adopter le processus expérimental suivant :

- 1) Mise en place du porte échantillon de façon que l'extrémité soit hors de la zone de température élevée. La masse déposée dans la coupelle a été fixée à 5 mg, les études antérieures nous ont montré que cette quantité peu élevée permettait au matériau d'atteindre très rapidement la température du four dans lequel il était plongé, d'autre part cela permet de s'affranchir des phénomènes de diffusion des gaz à l'intérieur du matériau qui apparaîtraient à coup sûr si les dimensions géométriques de l'échantillon étaient trop importantes.
- 2) Balayage du réacteur par de l'air (ou tout autre gaz pur ou mélange) pendant 10 minutes avec un débit de 6 l/h.
- 3) Arrêt du débit gazeux suivi par une introduction brusque du porte échantillon de façon que le polymère à étudier se trouve placé au centre du réacteur et proche du thermocouple. Selon la température du milieu réactionnel il se produit alors soit une pyrolyse oxydante (P.O) soit une autoinflammation (AI) dont les enregistrements thermiques sont donnés par les figures 2 et 3.

Sur ces figures nous constatons d'abord une baisse de la température correspondant à l'introduction du porte échantillon. Cette chute brutale est vraisemblablement due pour une part à l'absorption de chaleur par la pointe du porte échantillon et par la pastille de polymère, mais également dans de nombreux cas à l'énergie nécessaire à la dépolymérisation.

Dans le cas d'une pyrolyse oxydante on assiste ensuite à une remontée de la température qui ne se fait pas toujours de façon uniforme ; elle atteint un maximum puis elle diminue jusqu'à retrouver sa valeur initiale.

Dans le cas d'une autoinflammation, la remontée de la température peut être très importante et d'autant plus rapide et violente que l'on se trouve très au-dessus de la température limite entre les deux phénomènes, celle-ci étant appelée température d'autoinflammation.

4) Nettoyage du réacteur par de l'air pendant dix minutes avec un débit de 6 l/h afin d'évacuer les produits de la réaction, ceux-ci pouvant être toxiques pour certains échantillons un piège a été ajouté en série à la sortie du réacteur.

5) Deux possibilités se présentent alors :

Si nous sommes en présence d'une autoinflammation, il faut diminuer la température du réacteur de 5°C et recommencer le processus opératoire précédent jusqu'à ce que l'on obtienne une pyrolyse oxydante observable sur l'enregistrement. On la renouvelle alors car certains échantillons peuvent être très inhomogènes.

Si lors de la première expérience nous obtenons une pyrolyse oxydante il faut augmenter la température du réacteur. Des essais préliminaires nous ont permis de constater qu'il fallait augmenter cette température d'une vingtaine de degrés à la fois pour éviter une surestimation de la valeur limite. Lorsque nous constatons une autoinflammation on diminue de cinq en cinq degrés la température jusqu'à obtenir une pyrolyse oxydante.

Cet appareil dynamique est extrêmement simple et pourtant il

nous donne des renseignements très instructifs sur les divers matériaux que nous avons testés. Il nous permet par une étude préliminaire rapide de classer sur une échelle de température les différents échantillons sur lesquels nous sommes amenés à travailler. Mais si nous voulons aller plus loin dans la recherche de mécanismes, nous devons faire appel à un appareil qui d'abord, nous permet de contrôler beaucoup plus de paramètres, et ensuite nous laisse la possibilité de faire des analyses. Ce sont ces deux idées qui nous ont incités à construire l'appareillage suivant.

Appareil statique

Pour la partie essentielle l'appareil statique schématisé sur la figure 4 utilise un réacteur en silice placé dans un four réglé de façon très précise. Sur ce réacteur sont fixés deux ajutages : l'un porte un thermocouple Chromel-Alumel dont l'extrémité est au centre du réacteur, près de l'endroit où se trouvera la pastille de polymère lors de l'expérience, l'autre est muni d'un joint torique au travers duquel coulisse une baguette porte échantillon.

Sur cet ajutage un robinet à deux voies parallèles permet, soit de vider le réacteur grâce à une pompe, soit d'introduire des gaz à la pression désirée, soit de détendre les produits de la réaction dans un système de pièges.

Plusieurs dispositifs de mesure et de contrôle ont été adjoints à ce réacteur. Dans le fond, à l'opposé des dispositifs d'introduction, une "fenêtre" permet d'installer à volonté, soit un photomultiplicateur pour enregistrer des phénomènes lumineux de très faible intensité, soit un système de miroirs permettant d'observer l'intérieur du réacteur pendant que l'expérimentateur introduit les échantillons ou piège les produits, soit encore un appareil photographique.

Vers l'avant, par l'intermédiaire du robinet à voies parallèles, il est possible d'introduire différents mélanges gazeux préparés dans des ballons reliés à une rampe à gaz.

Par le même ajutage chauffé, une canalisation munie de différents systèmes de piégeages interchangeables et reliée à une pompe Toppler

permet d'extraire les produits de la zone réactionnelle.

Mode opératoire

Afin de s'affranchir des problèmes de reproductibilité nous avons aussi adopté pour cet appareil un protocole expérimental systématisé et immuable. La plus grande partie de notre étude porte sur la combustion ou la pyrolyse du PVC en présence d'oxygène ou d'air. Le but de cette étude est de déterminer la température d'autoinflammation d'un échantillon à une pression d'oxygène donnée. Déjà à ce niveau se pose le problème de savoir quelle masse doit être utilisée. Par analogie avec la cinétique en phase gazeuse et liquide nous avons défini une "concentration en polymère" comme suit :

$$\left[\text{Polymère} \right] = \eta = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse polymère} + \text{masse de gaz}}$$

Ainsi lorsque nous ferons varier la pression dans le réacteur nous garderons η constant. Reste à choisir la valeur de η ; pour cela nous avons utilisé les expériences réalisées avec l'appareil dynamique. Rappelons que nous utilisons une masse de polymère de 5 mg et que la réaction avait lieu dans l'air, le seul gaz y participant étant l'oxygène. Pour un échantillon donné, nous avons choisi une concentration en polymère : celle calculée à la température d'autoinflammation dans l'air.

Ainsi par exemple pour le PVC la température d'autoinflammation dans l'air est de 710°C la masse d'oxygène dans le réacteur est de 8,33 mg η vaut alors 0,375.

Si nous voulons calculer la masse de polymère à utiliser à une température et une pression données dans l'appareil statique, il nous faut procéder comme suit :

$$\eta = \frac{m_p}{m_p + m_{O_2}} \quad \begin{array}{l} m_p \text{ masse de polymère} \\ m_{O_2} \text{ masse d'oxygène} \end{array}$$

$$\text{soit } 1 - \eta = \frac{m_{O_2}}{m_p + m_{O_2}}$$

$$\text{et } m_p = \eta m_p + \eta m_{O_2} \rightarrow m_p (1 - \eta) = \eta m_{O_2} \rightarrow m_p = \frac{\eta}{1 - \eta} m_{O_2} \quad (I)$$

$$\text{Or } m_{\text{O}_2} = \frac{M V}{R} \times \frac{P}{T}$$

où V, exprimé en cm^3 est le volume du réacteur

P est la pression en torr

et K est la température absolue du réacteur contenant un gaz de masse molaire M en mg.

Dans ces conditions la valeur de R est $62306 \text{ torr cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Soit en remplaçant dans la valeur de m_p

$$m_p = \left[\frac{\eta}{1 - \eta} \right] m_{\text{O}_2} = 51,32 \times \left[\frac{\eta}{1 - \eta} \right] \times \frac{P}{T}$$

Lorsque la pression et la température sont choisies à l'intérieur du réacteur, la masse de polymère à utiliser est facile à déterminer. Il nous fallait alors par un moyen quelconque maintenir le matériau sur le porte échantillon sachant : que l'utilisation d'un fil métallique risquerait de perturber la réaction ; que l'utilisation d'une extrémité trop volumineuse risquerait de faire baisser la température au moment de l'introduction et que l'échantillon doit être bien positionné près du thermocouple lors de la réaction. Pour satisfaire à toutes ces conditions nous avons déterminé empiriquement les solutions suivantes.

L'extrémité en silice du porte échantillon est étirée sur une longueur de 1,5 cm environ de façon que son diamètre soit de 0,5 mm. La fixation du polymère a été faite par collage à chaud selon le processus ci-après. La pointe est chauffée au rouge à l'aide d'une flamme puis refroidie pendant un temps donné (10 secondes) avant d'être appliquée sur l'échantillon de façon que celui-ci ne change pas de couleur ce qui constituerait la preuve d'un début de détérioration.

L'ensemble est alors positionné dans la partie froide de l'ajutage d'introduction et on fait un vide primaire pendant 2 minutes suivi d'un vide secondaire pendant 8 minutes à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure permettant d'obtenir rapidement 10^{-3} à 10^{-4} torr.

On introduit alors l'oxygène à la pression désirée, par l'intermédiaire d'une rampe à gaz munie à une extrémité d'un manomètre à mercure permettant de lire la pression avec une précision de 0,5 torr.

Le réacteur est ensuite isolé du reste de l'installation et l'échantillon est introduit rapidement au centre du réacteur de façon qu'il soit placé près du thermocouple. Lorsque la réaction est terminée,

l'extraction des gaz de combustion du milieu réactionnel se fait par détente dans une canalisation de piégeage qui peut être équipée de différents systèmes de prise d'échantillons.

Pendant la durée de la réaction deux phénomènes physiques peuvent être enregistrés. D'abord, la température, grâce à un thermocouple placé près du polymère et relié à un enregistreur, puis les phénomènes lumineux, grâce à un photomultiplicateur lui aussi relié au même enregistreur double piste. Ce montage nous a permis de constater la simultanéité de certaines manifestations thermiques et lumineuses.

Avec cet appareil statique nous pouvons donc choisir une pression et nous placer à une température telle que l'on soit sûr d'obtenir une autoinflammation du polymère. Il suffit de refaire des expériences en diminuant la température de 5 en 5 degrés jusqu'à ce que nous obtenions une pyrolyse oxydante caractérisée par son enregistrement thermique. La limite entre les deux phénomènes est appelée température d'autoinflammation à la pression de l'expérience.

Il suffit alors de recommencer le même processus pour différentes pressions, on obtient alors toute une série de points se plaçant sur une courbe $P = f(\theta)$ appelée limite d'autoinflammation et partageant le plan en deux parties bien distinctes. L'une appelée zone de pyrolyse oxydante vers les basses valeurs de la pression et de la température, l'autre appelée zone d'autoinflammation vers les hautes valeurs des deux paramètres, figure 5.

B - THERMOGRAVIMETRIE

La thermogravimétrie est une méthode d'étude qui permet de suivre en continu la variation de poids d'une substance soumise dans la plupart des cas à une variation linéaire de la température en fonction du temps. C'est ce que l'on appelle thermogravimétrie vraie (4).

Lorsque la température du milieu réactionnel est maintenue constante et que l'on suit la variation de poids en fonction du temps on parle de thermogravimétrie isotherme.

Appareillage figure 6

De nombreux types de thermobalances se trouvent sur le marché ; elles sont le plus souvent à fours verticaux. La particularité de l'ana-

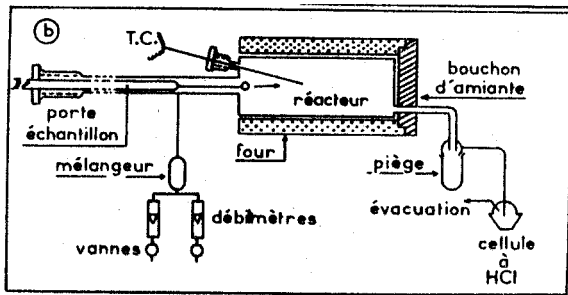


figure 1

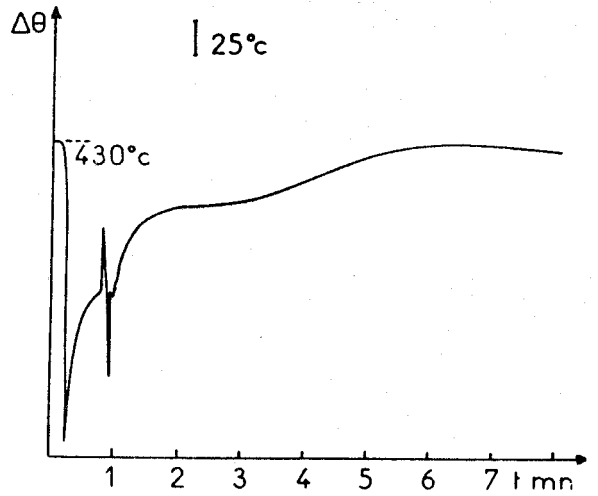


figure 2 Enregistrement thermique d'une pyrolyse oxydante.

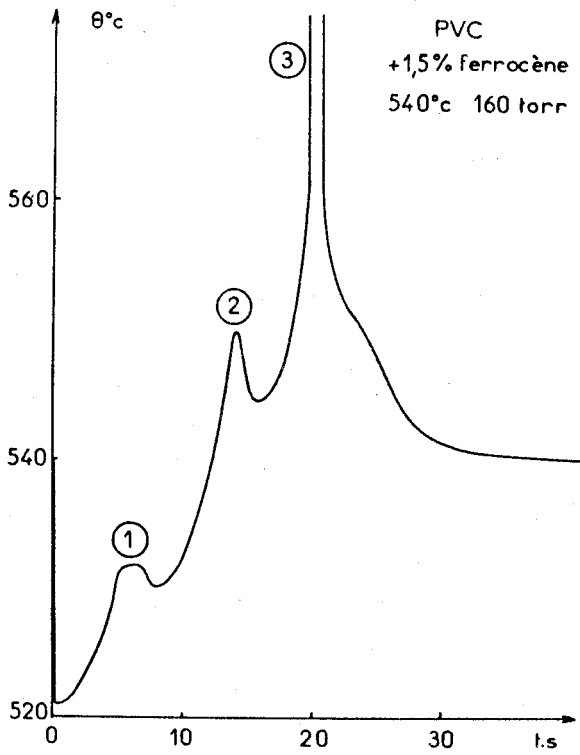


figure 3 Enregistrement thermique d'une autoinflammation.

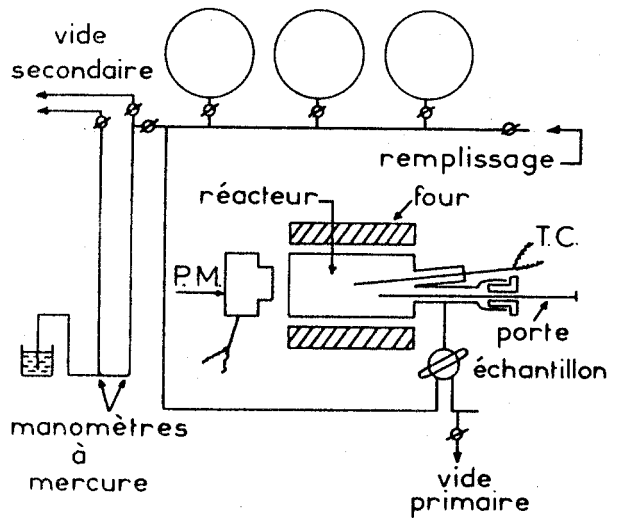


figure 4

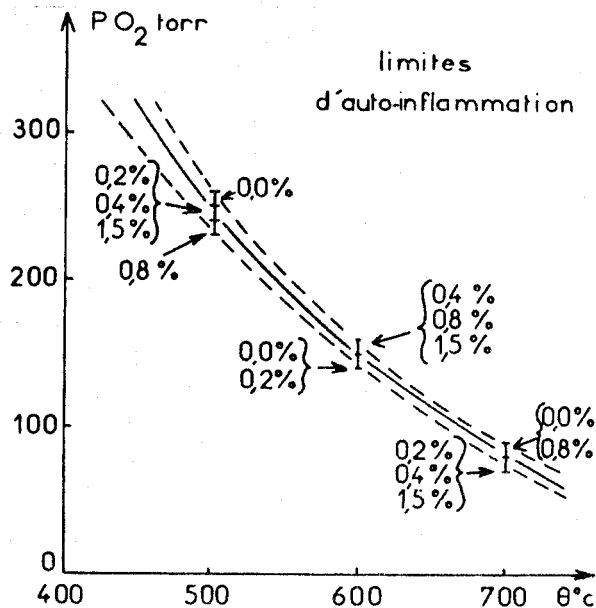


figure 5 Exemples de limites d'autoinflammation

BHS LILLE

lyseur thermogravimétrique 951 de Du Pont de Nemours, réside dans la présentation horizontale de son système de mesure. Cette disposition possède plusieurs avantages par rapport aux appareils à fours verticaux. Le four est fixe et c'est l'ensemble réacteur-balance qui se déplace pour se positionner dans le four. Le couplage avec des instruments d'analyse tels que : chromatographe, spectromètre de masse, pièges, en est facilité, la sortie du réacteur se trouvant très près du four au cours de l'expérience. Toutes les mesures thermogravimétriques se font en dynamique dans le cas de notre appareillage. Le courant gazeux étant parallèle à la nacelle porte échantillon il y a donc très peu d'interaction entre le gaz et le plateau de la balance. Enfin les courants de convection dus à l'échauffement des gaz dans le réacteur sont beaucoup moins importants dans ce type d'appareillage, la plus grande dimension du réacteur se trouvant dans ce cas dans le sens horizontal et non plus vertical.

Un autre avantage de cet ensemble de mesures se trouve dans l'analyseur thermique électronique 990. Il est possible en effet d'obtenir simultanément le signal de la perte de poids en mg en fonction de la température ou du temps (courbe TG) et la dérivée du signal en mg/mm (courbe TGD). Cela permet d'avoir une précision accrue sur la mesure des températures pour des étapes peu marquées de la courbe TG.

Rappelons que l'enregistrement de la courbe dérivée de la perte de poids par l'utilisation d'une thermobalance "différentielle" a été faite pour la première fois par W.L. De KEYSER en 1953 alors que la première thermobalance date du début du siècle (5).

L'analyseur thermogravimétrique 951 comprend 2 parties : un four et une balance.

Le four est constitué par une résistance chauffante bobinée sur un cylindre en céramique entouré d'ailettes en aluminium permettant de dissiper une partie de la chaleur afin d'obtenir un profil de température quasi linéaire dans le réacteur. Dans la partie inférieure du four se trouve un thermocouple qui sert à commander la régulation en température, en cours d'expérience. Ce dernier se situe sur la même verticale que la nacelle. Un ventilateur placé en-dessous permet une bonne répartition calorifique à l'intérieur et un refroidissement en fin de réaction.

La balance est constituée par un fléau en quartz prolongé à une extrémité par un cadre en acier situé à l'intérieur de la partie électronique de la balance. A l'autre extrémité est accrochée une nacelle en aluminium ou en platine. L'asservissement est réalisé à l'aide de deux photocellules qui sont disposées de façon à recevoir, à l'équilibre, le même flux lumineux issu d'une source à filament de tungstène. Si un déséquilibre survient, le fléau est ramené automatiquement à l'équilibre par un électro-aimant. Le courant nécessaire à cette opération est alors mesuré. Il est proportionnel à la variation de masse ayant entraîné le déséquilibre. Nous trouvons également un thermocouple placé à proximité de l'échantillon à étudier, il permet l'enregistrement des variations de température de celui-ci. Un réacteur en silice terminé par un ajutage rodé est fixé, à l'aide d'un écrou, au châssis de la balance.

Thermogravimétrie vraie

Mode opératoire

Le protocole expérimental à suivre pour réaliser une expérience de thermogravimétrie est le suivant : le fléau est d'abord équilibré en faisant coïncider le zéro électrique de la balance avec la ligne de base de l'enregistreur. Ce réglage se fait alors que l'équipage mobile est positionné hors du réacteur et protégé par un bécher. Le gaz nécessaire à l'expérience est ensuite envoyé par l'intermédiaire d'un ajutage d'entrée parallèlement au fléau ; son débit est maintenu constant par l'utilisation d'un débitmètre à flotteur. L'échantillon dont la masse doit être inférieure à 100 mg est placé sur la nacelle afin d'être pesé. Le réacteur est ensuite refixé grâce à son écrou et l'ensemble réacteur-balance est introduit dans le four à la température ambiante. Le stylet de l'enregistreur est amené à 100 % de masse avant le démarrage de l'expérience. Nous enclenchons enfin la séquence de chauffage après avoir choisi la gamme et la vitesse de programmation de la température.

Facteurs influençant la forme des courbes TG

Une expérience de thermogravimétrie doit bien évidemment être une expérience reproductible. Pourtant dans les débuts de l'utilisation de cette méthode l'irreproductibilité était fréquente. Comme de nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer la forme des thermogrammes, il est indispensable de choisir les conditions expérimentales les mieux

appropriées au type de recherche que nous envisageons et de les maintenir avec la plus grande rigueur tout au long de l'étude.

Parmi les facteurs les plus importants, nous pouvons citer : la nature du gaz utilisé pour le balayage et son débit, la forme géométrique de l'échantillon, sa masse, et la vitesse de chauffage utilisée. Le gaz peut être inerte comme l'azote, dans ce cas il ne participe pas à la pyrolyse du produit étudié. Par contre dans le cas de l'air, nous observons une influence plus ou moins importante selon la nature du polymère, l'oxygène de l'air participe à la pyrolyse ; nous parlerons de pyrolyse oxydante.

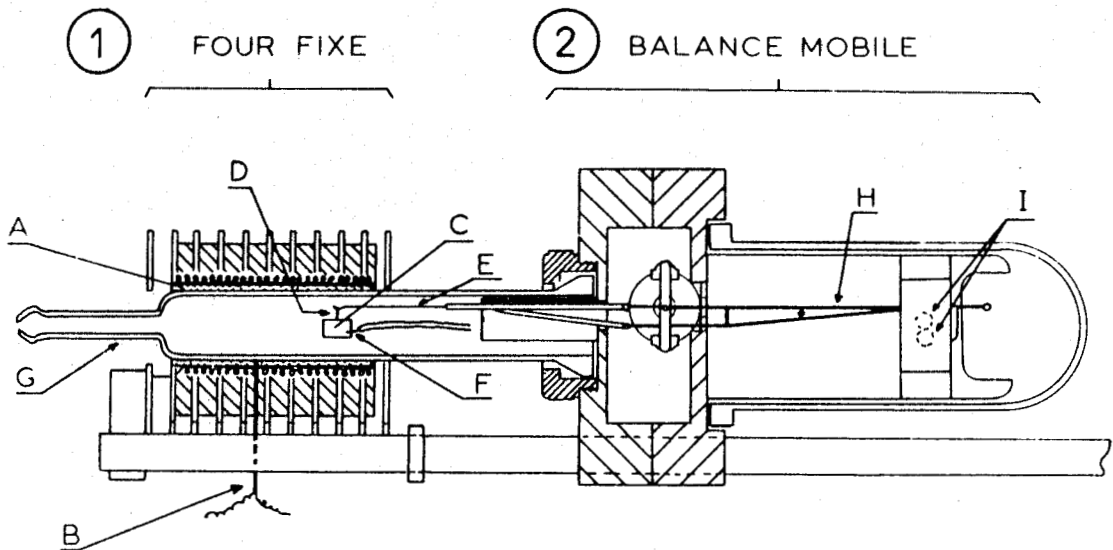
Si nous comparons les thermogrammes réalisés avec le PVC dans l'air et dans l'azote, figure 7, nous constatons qu'ils diffèrent profondément. Cette différence est encore plus évidente si l'on compare les courbes dérivées des précédentes, figure 8.

Le débit de gaz joue également un rôle important dans la mesure où le renouvellement du milieu réactionnel est plus ou moins rapide. L'accélération du phénomène de dégradation peut être provoqué par une augmentation du débit (6). Nous avons adopté, pour réaliser un compromis entre les spécifications du constructeur et les phénomènes d'oscillation de la nacelle, un débit de 3 l/h.

La forme géométrique des échantillons a également une influence sur l'évolution de la masse en fonction de la température (7). En ce qui nous concerne, les échantillons se présentaient sous la forme de plaques de 1mm d'épaisseur dans lesquelles nous découpons des rectangles de dimensions identiques.

Nous avons pu constater que la variation de la durée de pyrolyse et de la température de fin de décomposition variait dans le même sens que celle de la masse (7 - 8).

Une masse d'échantillon de 5 mg sera utilisée lors de toutes nos expériences car elle est identique à celle utilisée pour les mesures des températures d'autoinflammation.



A: cylindre en céramique
 B: thermocouple
 C: plateau
 D: fil de platine
 E: fléau en quartz

F: thermocouple
 G: réacteur en silice
 H: cadre pivotant
 I: photocellules

figure 6 Thermobalance Du Pont de Nemours 951

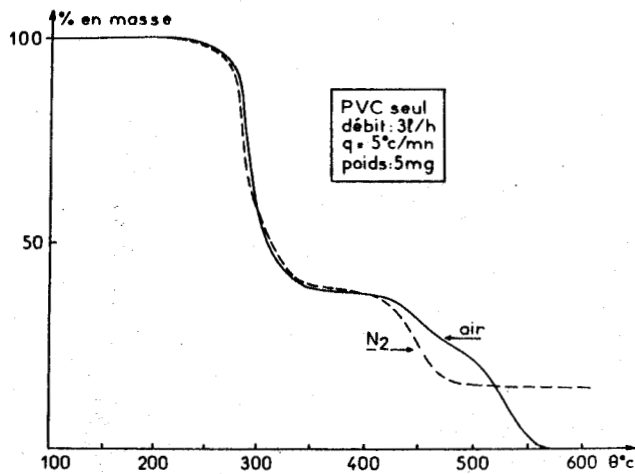


figure 7

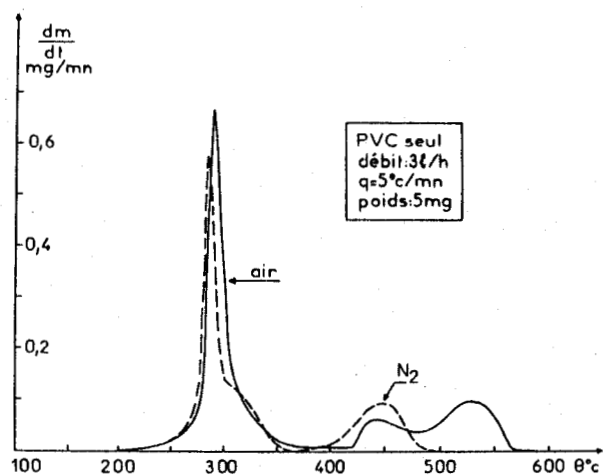


figure 8

La vitesse de chauffage q est l'un des facteurs les plus influents en thermogravimétrie vraie. Les premiers utilisateurs de cette méthode comme J. SCHREIBER (9) avaient tendance à faire décroître systématiquement cette vitesse jusqu'à $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ pour se rapprocher le plus possible de la thermogravimétrie isotherme qui apparaissait, à cette époque, comme une sorte de méthode idéale vers laquelle devait tendre la thermogravimétrie vraie, pour donner des résultats interprétables.

P. VALLET et A. RICHER (10) sont revenus sur ce point en insistant sur l'impossibilité de faire concorder ces deux types d'expérience. Pour notre part nous avons réalisé au titre de la vérification deux expériences, l'une à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, l'autre à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ les autres paramètres restant par ailleurs identiques, figures 9 et 10. Deux remarques peuvent être faites. D'une part si la vitesse de chauffage augmente ; la vitesse de perte de masse évolue dans le même sens, figure 10. D'autre part plus l'on chauffe vite, plus les maxima de vitesse se produisent à des températures élevées figure 10. Mais nous pouvons constater aussi que les pertes de masse intermédiaire et finale ne sont pas modifiées ce qui peut signifier que les mécanismes ne changent pas.

Pour toute notre étude, nous avons utilisé une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ mais une récente publication de J. ZSAKÓ (11) permettant de déduire, à l'aide d'une méthode itérative utilisant un nomogramme, les paramètres cinétiques n , E , A , nous a obligé à recommencer certaines expériences à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ afin de pouvoir utiliser ses calculs.

Signalons enfin que lors de certaines expériences thermogravimétriques nous avons constaté des augmentations de masse de l'échantillon qui se produisaient vers 375°C . Ces phénomènes n'étaient pas explicables par une quelconque réaction chimique puisque nous manipulions sous atmosphère inerte d'azote, figure 11.

T. MITSUI et K. YOSHIKAWA (12) avaient déjà signalé l'existence de forces électrostatiques perturbant les pesées effectuées dans une thermobalance. P. VERDAVAINE (13) avait aussi rencontré les mêmes problèmes en travaillant sur un copolymère styrène-vinyl 4 pyridine. Il avait confirmé l'existence de ce phénomène et sa cause en chargeant plus ou moins longtemps ses échantillons. Comme solution, il avait adopté de manipuler en utilisant des outils continuellement reliés à la masse. Nous

nous sommes, quant à nous, attachés à trouver une autre solution car il était évident que des charges statiques n'existaient pas au départ sur l'échantillon, mais apparaissaient alors que le matériau possédait déjà un degré précis de dégradation. Une simple feuille d'aluminium reliée à la terre et placée sur les parois du réacteur cylindrique de la thermobalance a suffi pour faire disparaître les effets d'augmentation apparente de la masse. Plusieurs essais nous ont montré qu'il n'était pas nécessaire de "garnir" tout le réacteur, mais qu'une simple bague, dont la génératrice est de longueur équivalente à la nacelle, est bien suffisante. L'utilisation d'un tel système ne nous permet pas de dépasser des températures de l'ordre de 550°C à cause des déformations provoquées par la température sur la feuille aluminium, figure 12.

Il nous semble qu'un dépôt d'argent ou mieux de platine directement sur la paroi interne du réacteur serait plus judicieux mais d'un coût assez prohibitif.

Dans les premiers temps de la création des appareils de pesée en continu d'échantillon, il était beaucoup plus simple de travailler à température constante que de faire comme par la suite des programmations parfaitement linéaires de celle-ci. D'ailleurs certains (9) préconisaient de travailler à la vitesse de chauffage la plus faible possible afin de se rapprocher le plus des conditions isothermes.

Thermogravimétrie isotherme

L'utilisation de cette méthode date du siècle dernier. Déjà, en 1889, de nombreuses études portant sur l'influence de la température à laquelle une expérience est réalisée, font l'objet de publication. Son intérêt était bien évidemment de maintenir constant le paramètre agissant le plus sur les vitesses de réaction et d'observer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps.

Pour nous il était très intéressant d'utiliser cette technique car si cela était possible nous pourrions comparer les variations de la masse observées en thermogravimétrie avec les manifestations lumineuses et thermiques, mises en évidence par l'emploi de l'appareil d'autoinflammation statique.

Mode opératoire

La température choisie pour l'expérience est affichée sur la console de commande et maintenue électroniquement. Le gaz utilisé est envoyé dans la balance par l'intermédiaire d'un débitmètre à flotteur et le fléau est équilibré en faisant coïncider le zéro électrique avec la ligne de base de l'enregistreur alors que la balance est positionnée hors du réacteur et protégée par un bécber. L'échantillon est déposé dans la nacelle pour y être pesé. Enfin le stylet de l'enregistreur est amené à 100% de masse avant le début de l'expérience et le déplacement du chariot est programmé pour être une fonction linéaire du temps.

L'extrémité de la nacelle est amenée dans la zone froide du réacteur laissé en position dans le four, et le système d'enregistrement est mis en marche. La balance est alors introduite très rapidement dans le réacteur et celui-ci est refixé grâce à son écrou pour permettre au gaz choisi de circuler laminairement autour de l'échantillon.

Ce protocole expérimental a été préféré à celui consistant à introduire l'ensemble balance-réacteur dans le four à la température de l'expérience. P. VERDAVAINE (14) signale que l'échantillon atteint la température du four au bout de 58 secondes alors que nous obtenons le même résultat en 14 secondes. Mais sa façon de procéder est beaucoup plus rigoureuse si l'on travaille avec des atmosphères autres que de l'air puisque le remplacement du gaz dans le réacteur est alors possible bien avant que la réaction envisagée ne démarre. Dans nos conditions nous avons vérifié à l'aide d'un analyseur d'oxygène, dont le temps de réponse est inférieur à la seconde, que l'atmosphère du réacteur était complètement renouvelée en 7 secondes si l'on adopte un débit de 30 l/heure.

Facteurs influençant les réactions

De façon évidente le facteur prépondérant est la température à laquelle est réalisée l'expérience. Nous pouvons constater sur la figure 13 que la vitesse de la réaction évolue dans le même sens que la variation thermique.

L'atmosphère employée modifie aussi profondément la forme des thermogrammes selon que le gaz participe ou non à la réaction comme le

montre la figure 14 (toutes conditions opératoires étant par ailleurs identiques). Cette action peut être de deux ordres dans le cas qui nous intéresse. L'effet de l'oxygène sur l'accélération du départ de HCl est ici mis en évidence avec le fait que la réaction atteint un degré d'avancement plus élevé lorsque nous sommes en présence de ce gaz.

De même dans le cas de réactions très sensibles à la présence de certaines atmosphères nous avons pu mettre en évidence l'influence du débit sur la vitesse d'évolution de certains processus. Ainsi la multiplication par un facteur dix de la vitesse de l'air dans le réacteur ne perturbe pratiquement pas la cinétique de la première perte de masse (figure 15) mais par contre diminue de moitié le temps de début de la troisième perte de masse, tandis que la vitesse de ce dernier phénomène est doublée. Nous pouvons aussi observer que la seconde perte de masse n'est perturbée que dans sa durée et non dans son amplitude (20% de l'échantillon a disparu dans les 2 cas).

Problèmes particuliers posés par le protocole

Les solutions proposées pour résoudre les nombreux problèmes expérimentaux résultent bien souvent de compromis entre deux possibilités contradictoires. Le choix de la valeur de certains paramètres s'est fait de façon empirique s'il n'était pas nécessaire au bon déroulement de l'expérience. Ainsi si l'utilisation de cette méthode expérimentale nous donne d'excellents résultats quant au temps de montée en température de l'échantillon, (d'ailleurs comparable à celui obtenu avec l'appareil d'autoinflammation), avec ce protocole expérimental il est assez difficile de définir de façon suffisamment précise le temps initial $t = 0$. De même cette manière de procéder ne peut permettre, en toute rigueur, que de travailler dans l'air, mais c'était bien ce que nous voulions faire. Lorsque le problème du changement d'atmosphère s'est posé, nous avons d'avance vérifié que les changements de débit n'entraînaient pas la disparition des phénomènes que nous voulions étudier.

Il aurait été intéressant de pouvoir faire tracer par l'appareil enregistreur les courbes dérivées de la perte de masse, mais cela n'a pas été possible aux températures auxquelles les expériences étaient

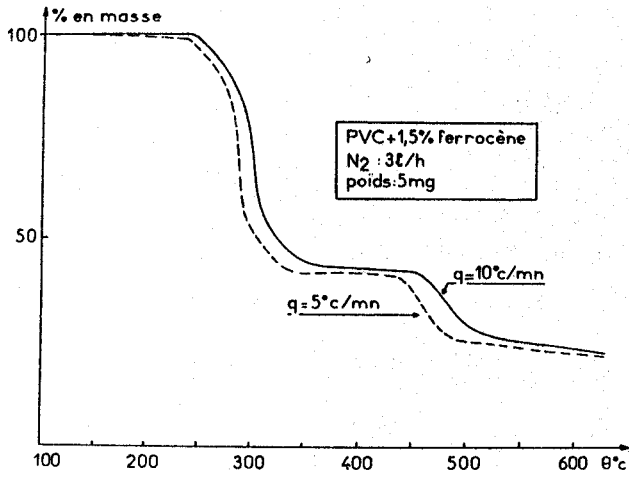


figure 9

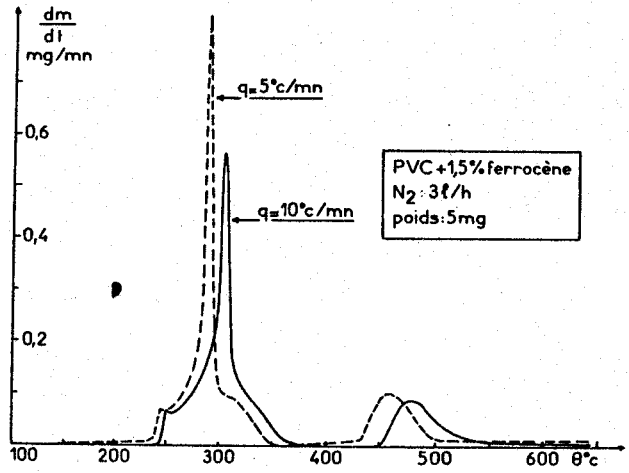


figure 10

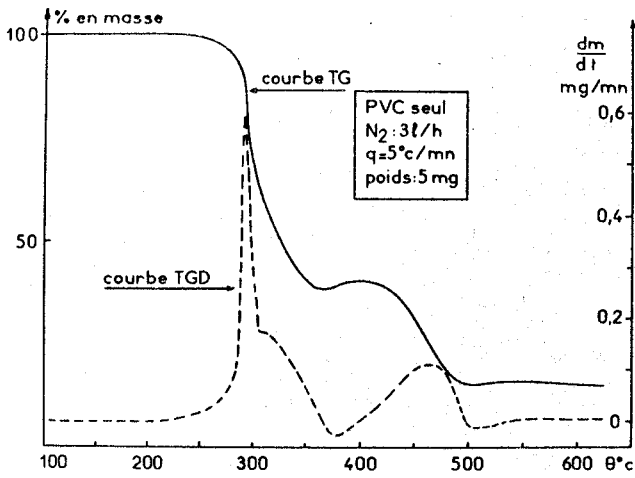


figure 11 Artefact d'une augmentation de masse provoquée par des charges

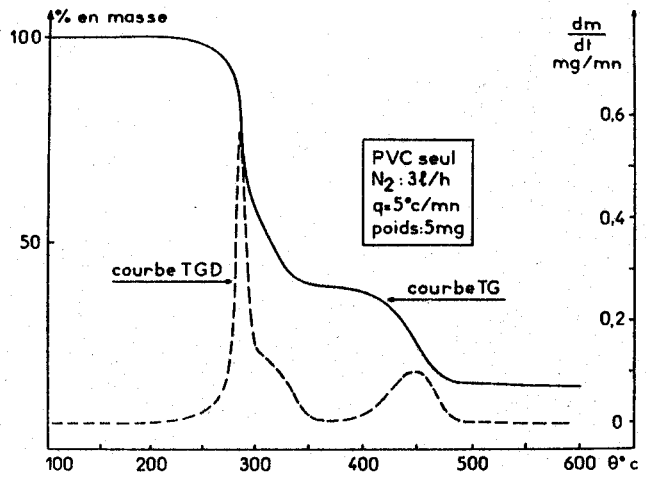


figure 12

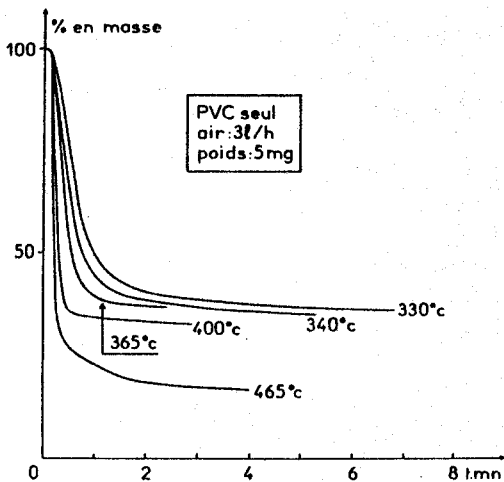


figure 13

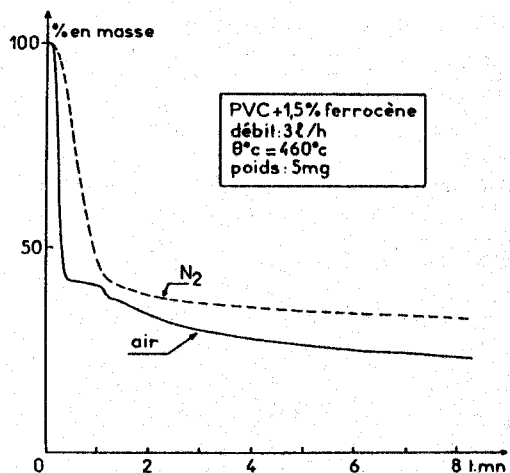


figure 14

réalisées. En effet ; la première perte de masse se produit très rapidement après le début de la réaction et elle est très brutale. Le circuit électronique effectuant la dérivée du signal est muni d'un système de sécurité constitué par un montage introduisant une constante de temps. Cela permet d'avoir une très grande sensibilité si l'on veut enregistrer la dérivée sans avoir un "bruit de fond" trop important. Cela conduit à un mouvement trop lent de la plume de l'enregistreur par rapport à la vitesse du phénomène.

Par contre grâce au thermocouple placé près de l'échantillon nous avons pu simultanément enregistrer la température et la perte de masse, figure 16. Ainsi nous avons pu matérialiser certains phénomènes par leurs effets thermiques, mais leurs amplitudes ne seront pas comparables car l'extrémité sensible n'est pas toujours à la même distance du matériau. D'autre part d'importantes modifications du volume de l'échantillon nous ont obligés par la suite à supprimer le thermocouple qui venait en contact avec le matériau.

Le choix du débit gazeux a été dicté par plusieurs raisons. Au départ nous avons utilisé 3 l/h comme pour les expériences de thermogravimétrie vraie. Puis lorsque nous avons adjoint à la sortie du réacteur des systèmes de piégeages, nous avons été amenés à réduire le temps de réaction, pour ne pas avoir piégeage de l'air ambiant, en augmentant le débit jusque 30 l/h. Ceci nous permettait aussi d'avoir un temps de transit des produits réactionnels relativement court (8 secondes). Par la suite l'utilisation d'un autre système de piège nous a obligé à manipuler avec 13l/h afin d'augmenter dans le cas présent le temps de contact avec les parois de l'éprouvette plongée dans l'azote liquide. Ces changements n'ont eu d'effet que sur les temps de réaction. Nous n'avons jamais constaté de modification dans l'enchaînement des phénomènes.

La thermobalance n'a pas été seulement, pour nous, un instrument de recherche par l'exploitation des résultats obtenus, elle a aussi servi d'instrument de préparation.

La thermobalance comme instrument de préparation

La fiabilité, la précision, la maniabilité de la thermobalance à four horizontal a permis la préparation de matériaux pour la microscopie électronique. La recherche du contrôle du maximum de paramètres nous a montré qu'il était possible de faire des expériences parfaitement reproductibles, en outre nous possédions un polymère préparé avec des additifs dispersés de façon très homogène.

Les déformations volumiques de matériau ont été très vite constatées et nous avons montré que l'application des théories de la cinétique hétérogène s'avéraient très difficile à cause de cela. Pour justifier toutes ces remarques et expliquer le comportement de certains échantillons vis à vis de la combustion nous avons pensé faire appel à la microscopie électronique. Pour utiliser cette technique, il fallait pouvoir choisir au cours d'une réaction des échantillons suffisamment représentatifs de l'état du matériau. Comme il était difficile en une seule expérience d'avoir tous les états intermédiaires possibles nous avons pensé faire toute une série de manipulations en nous arrêtant à des degrés d'avancement différents.

La chose a été rendue aisée par l'utilisation de la thermogravimétrie vraie. Grâce à l'enregistrement de la perte de masse il était possible d'arrêter la réaction à l'instant voulu. Il suffisait pour cela de sortir très rapidement la balance munie de sa nacelle hors du réacteur. La chute brutale de température ainsi provoquée avait pour effet d'arrêter immédiatement la réaction en cours. Il suffisait ensuite de peser le reste du matériau. Connaissant la masse initiale on pouvait en déduire le degré d'avancement ainsi atteint, l'erreur relative commise, à un taux d'avancement donné, pour plusieurs expériences étant inférieure à 1 %.

C - METHODES D'ANALYSE

L'utilisation de l'appareil statique d'autoinflammation ainsi que de la thermobalance n'avait pas seulement pour but de dresser un catalogue, aussi précis que possible de tous les phénomènes que nous avons mis en évidence, mais encore de pouvoir doser, dans des conditions déterminées, certains produits de la réaction.

L'emploi de masse d'échantillon relativement faible nous a obli-

gés à réaliser des systèmes de piégeage très performant et à employer des techniques d'analyse très sensibles permettant de détecter des traces.

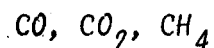
De même la mise au point d'expériences de microscopie électronique exige une précision telle que l'ordre de grandeur de l'objet à observer le laisse présager.

Piégeages en autoinflammation

L'appareil d'autoinflammation avait été dès le départ prévu pour pouvoir faire des prélèvements de produits issus du milieu réactionnel. Si certains systèmes de piégeage sont devenus d'un emploi courant et aisé, d'autres, que nous avons utilisés, ont été mis récemment au point. D'autres encore ont été réalisés par nous à la suite d'une importante synthèse bibliographique tant nos problèmes à résoudre étaient spécifiques.

L'identification de quelques produits issus de la combustion du polychlorure de vinyle avait déjà été réalisée par CHAIGNEAU (15) mais le comportement tout à fait particulier de nos échantillons nous a incités à nous intéresser à des produits de masse molaire plus importante. C'est ce que qu'avaient fait d'ailleurs GUYOT et Coll (16) qui travaillaient sur les mêmes matériaux, ainsi que sur d'autres composés qui nous semblaient être révélateurs du mécanisme de combustion.

C'est ainsi que nous avons été amenés à utiliser des techniques de piégeage nous permettant de doser l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, le méthane, l'oxygène, l'eau, le gaz chlorhydrique, le chlore, le benzène, le toluène. La technique de la chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse nous a révélé la présence de produits minoritaires mais néanmoins révélateurs de certains types de coupure de chaîne.



Nous avons été amenés à regrouper ces trois gaz pour deux raisons. D'abord, puisqu'ils sont gazeux, le protocole de piégeage sera identique pour chacun d'eux, d'autre part nous disposions d'une colonne chromatographique qui permet de les séparer. Tous les produits de la réaction sont détendus dans le circuit constitué par l'un des compartiments

d'une pompe Toppler d'un litre, figure 17. Après détente d'une minute, on isole la canalisation du réacteur, puis à l'aide de la pompe on recomprime le tout dans un faible volume constant de façon à avoir une pression plus élevée. Un septum adapté dans un ajutage torion permet de faire des prélèvements à l'aide d'une seringue à gaz étanche et de les injecter dans un chromatographe. Le calcul rigoureux du nombre de moles de chaque constituant du mélange aurait dû être fait ; mais nous avons préféré étalonner le système de piégeage, c'est-à-dire, calculer le coefficient de recompression, en admettant en première approximation qu'il était identique pour tous les gaz. L'expérience consiste à introduire une certaine pression d'oxygène dans le réacteur maintenu à la température désirée, puis de le détendre selon le même protocole expérimental que nous adopterons pour la suite de nos manipulations. Avec la seringue nous prélevons 1 cm^3 que nous injectons dans la colonne chromatographique. Parallèlement à cela nous avons injecté 1 cm^3 d'oxygène sous différentes pressions afin d'étalonner la réponse du détecteur. Si celle-ci est linéaire vis à vis de ce gaz, nous pouvons calculer la pression régnant dans la canalisation de piégeage. Le quotient de celle-ci par la pression existant au départ dans le réacteur nous donne le coefficient de recompression. Il nous est donc facile de connaître le nombre de moles d'oxygène dans le réacteur. Après avoir vérifié que le détecteur donne une réponse linéaire vis à vis du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et du méthane, nous pouvons donc connaître le nombre de moles de chaque constituant présent dans le réacteur. Il est à noter que le calcul direct serait très difficile car toutes les parties du système de piégeage ne sont pas à la même température ; cela aurait entraîné de fastidieuses opérations.

Benzène et toluène

Tous les produits de la réaction sont détendus dans le circuit de piégeage, identique au précédent, mais dans lequel un tube en U plongé dans l'azote liquide est intercalé. Le tout est prolongé par l'un des compartiments de un litre du Toppler, figure 18. Après essais cette solution nous est apparue comme étant préférable à celle qui consiste, à l'aide d'une pompe à palettes à vider le réacteur en intercalant dans le circuit l'éprouvette en U refroidie. En effet, même sous une faible pression, le fait de pomper provoque une circulation de gaz trop rapide, donc un temps

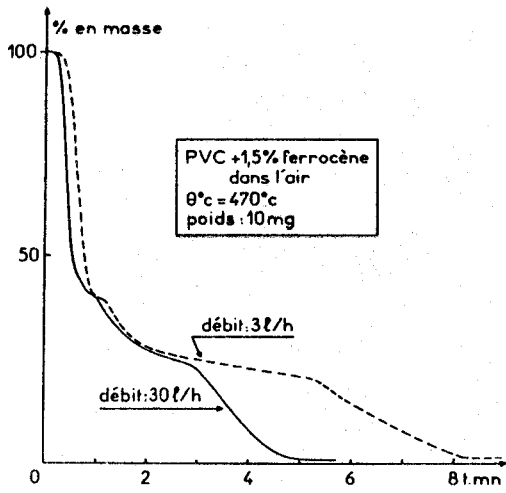


figure 15

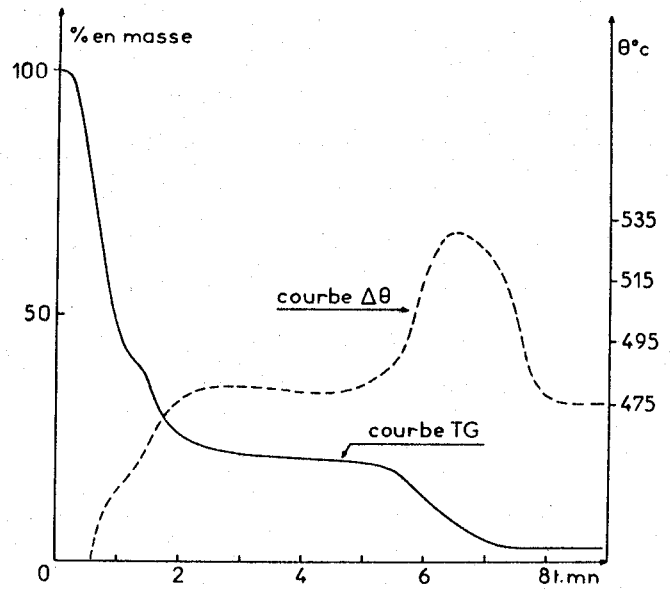


figure 16

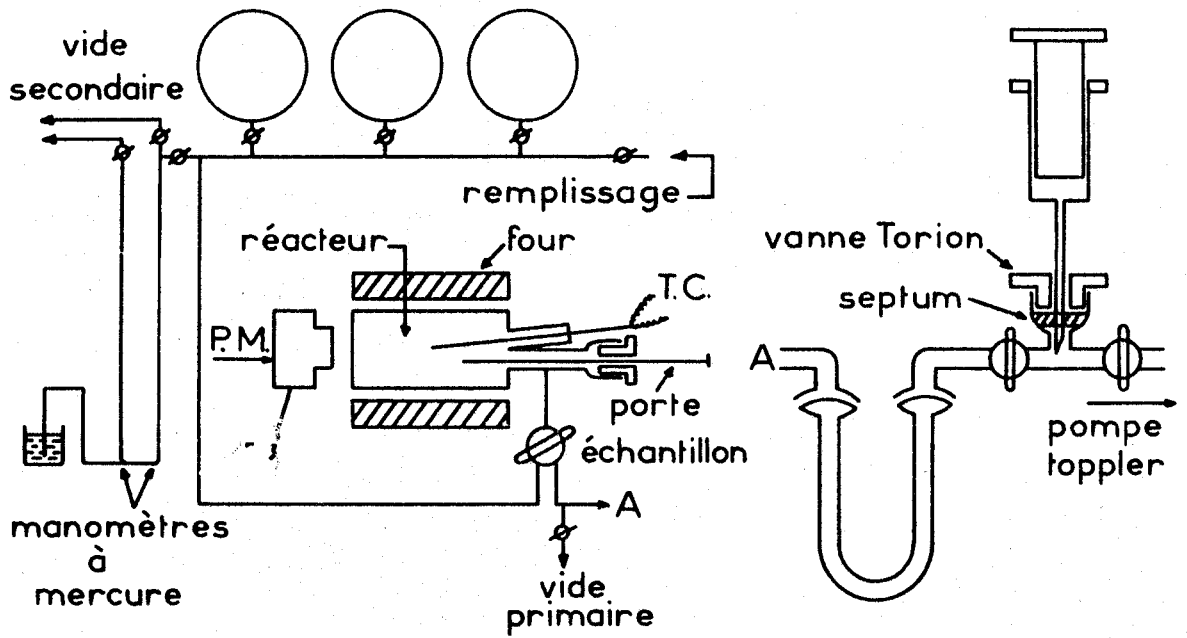


figure 17

BILS
LILLE

de contact avec les parois froides trop court d'où une médiocre condensation. Cette méthode de piégeage est apparentée à celle mise au point au laboratoire (17) en lui ajoutant un volume de détente plus grand. Les produits à condenser étant de masse molaire plus élevée et donc plus facilement liquéfiables dès que l'on s'éloigne des parties chaudes de la zone réactionnelle. La détermination du nombre de moles dans le réacteur s'est faite de façon identique à celle des gaz permanents.

Après détente de 30 secondes la canalisation est isolée du réacteur, les produits ainsi piégés sont repris dans 1 ml d'éthylbenzène et ramenés lentement à la température ambiante. On utilise ici cet éluant car son temps de rétention n'interfère pas avec d'autres pics de composés issus directement de la réaction de combustion. 0,2 μ l sont alors injectés dans le chromatographe pour analyse.

oxygène et eau

Nous avons ici regroupé ces deux corps pour deux raisons. D'abord parce que nous disposions d'une colonne chromatographique capable de les séparer et d'autre part parce que nous devons travailler complètement isolés du milieu ambiant.

Il était possible avec la colonne utilisée pour les gaz permanents de doser l'oxygène, mais la méthode d'injection, à savoir la seringue, introduisait aussi par l'intermédiaire de l'aiguille, une faible quantité d'air à la pression atmosphérique, faussant ainsi les résultats.

Il nous fallait donc travailler de façon étanche pour injecter. Cette précaution allait dans le même sens si nous voulions doser l'eau car l'humidité de l'air n'est pas négligeable et surtout très fluctuante. A cause de cela nous avons adopté le protocole suivant :

L'ajutage de sortie du réacteur est chauffé à 120°C à l'aide d'un cordon chauffant régulé grâce à un système électronique, figure 19. La boucle de piégeage est constituée par une éprouvette en U munie d'un robinet à deux voies parallèles et d'un by pass. Elle est fixée à l'aide de pinces du type Rotulex de façon à s'intercaler dans la canalisation de détente des gaz. Le robinet est lui aussi chauffé à 120°C alors que le U est plongé dans l'azote liquide. Le trajet des gaz chauds est limité au strict minimum et nous avons vérifié que l'utilisation de l'un des compartiments du

Toppler, en prolongement de la canalisation, avait plus d'inconvénients en condensant l'eau sur ses parois, que d'avantages en augmentant le volume de détente. C'est pour cela que nous ne l'avons pas employé. L'expérience consiste simplement à détendre les gaz de combustion pendant 15 secondes dans la boucle préalablement vidée durant toute la réaction. Celle-ci est alors adaptée à une vanne à 6 voies chauffée, servant à l'introduction dans la colonne chromatographique.

Pour l'oxygène, les étalonnages se font d'une part en introduisant des pressions connues dans le réacteur et en les détendant dans la boucle, d'autre part en injectant directement dans celle-ci des pressions diverses afin de vérifier aussi la linéarité du détecteur.

Pour l'eau, les faibles quantités mises en jeu lors des réactions de combustion du PVC nous ont obligés à travailler de façon particulière. Des mélanges de concentration pondérale connus (à cause des contractions de volumes) d'eau et d'éthanol sont injectés au travers d'un septum adapté à la place du joint torique, permettant le déplacement du porte échantillon. Une microsiringue à liquide, munie d'une très longue aiguille, afin que la solution se volatilise au centre du réacteur, permet d'injecter des quantités variables de ce mélange. Après détente dans la boucle, l'analyse chromatographique est effectuée. D'autre part des quantités connues de solution eau-éthanol sont directement introduites dans la boucle avec la même microsiringue et après réchauffement elles sont aussi chromatographiées.

HCl et chlore

Le piégeage du gaz chlorhydrique et du chlore, mis à part l'agressivité de ces deux éléments, n'est pas un problème ardu à résoudre. C'est la méthode de dosage employée qui va conditionner l'utilisation de l'un ou l'autre des systèmes de prélèvement déjà mis au point. Nous verrons plus tard dans le paragraphe consacré aux dosages pourquoi nous avons retenu la solution consistant à utiliser la technique de la siringue à gaz figure 17 plutôt que la boucle de piégeage, figure 19. L'expérience consiste à détendre les gaz dans la canalisation pendant 30 s puis de les recomprimer avec une pompe Topper, ceci afin de pouvoir prendre des échan-

tillons avec la seringue. Les étalonnages et les coefficients de recompression étant réalisés de façon identique à ceux effectués pour les gaz permanents.

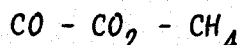
Ce système s'est révélé être aussi performant qu'une boucle, celle-ci ayant l'inconvénient d'introduire avec ces produits une quantité de HCl et de Cl₂ beaucoup trop dangereuse pour la survie du détecteur.

Notons ici, et nous le verrons plus tard, que d'autres produits ont été piégés, analysés et identifiés lorsque nous avons fait porter notre étude sur le benzène et le toluène. Nous aurons l'occasion de présenter les résultats sous forme de graphiques aux unités arbitraires.

Méthodes d'identification et de dosage en autoinflammation

Pour des réactions de combustion du PVC qui conduisent à des mélanges très complexes de produits en très faibles quantités, nous avons fait appel à la chromatographie en phase gazeuse. Cela a été pour nous un outil particulièrement efficace pour résoudre nos problèmes.

L'amélioration des techniques et l'arrivée sur le marché des microprocesseurs nous a permis de coupler la chromatographie, d'abord avec un ordinateur (système Perkin Elmer Sigma) pour l'exploitation des résultats, puis avec un spectrographe de masse (système Ribermag GC MS R 10-10) pour les identifications.



La première série de dosages a porté sur les oxydes de carbone ainsi que sur le méthane - que nous avons mis en évidence en très faible quantité. Cela a nécessité l'emploi d'un chromatographe modèle Aerograph 90 P4 relié à un enregistreur Sefram PE 1-10 dont la sensibilité est réglée sur 1 millivolt. Le gaz porteur est l'hydrogène. Les oxydes de carbone sont envoyés à l'aide d'une seringue à gaz sur une colonne de charbon actif de longueur 1,524 m et de diamètre 6,35mm. Le débit est fixé à 60 mL/min. Les températures de la colonne, du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 40, 50, 30°C, le filament est parcouru par un courant de 200 milliampères.

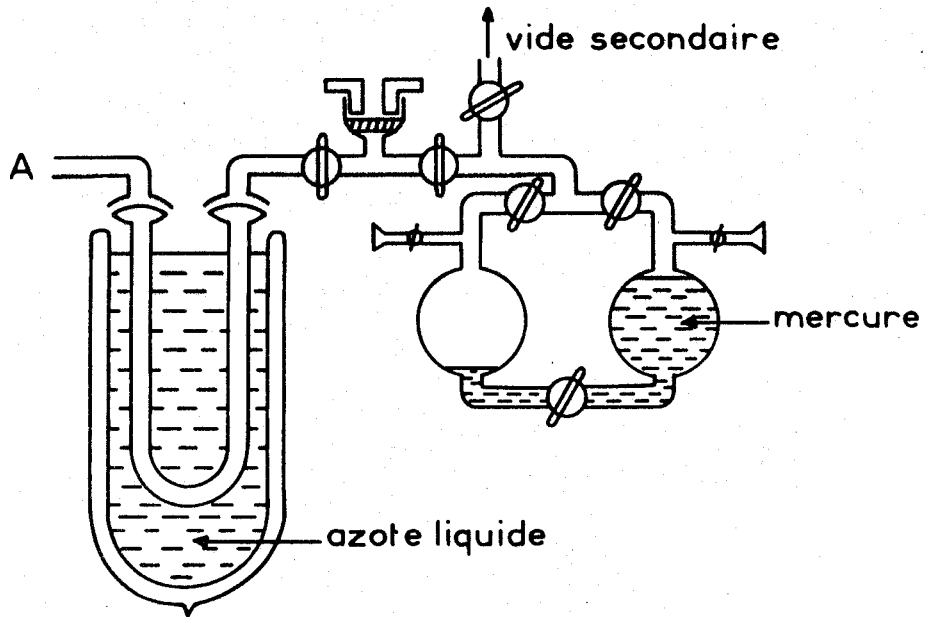


figure 18

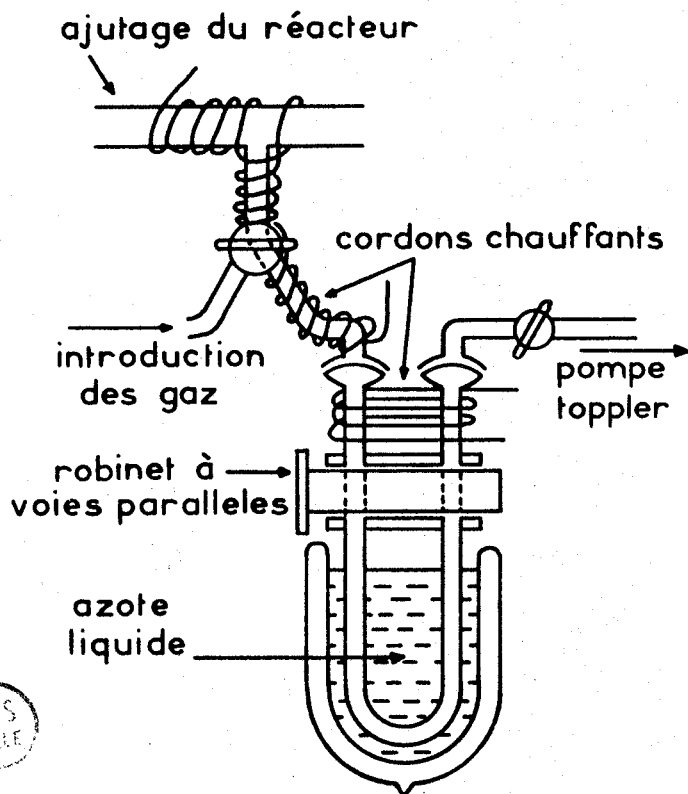


figure 19

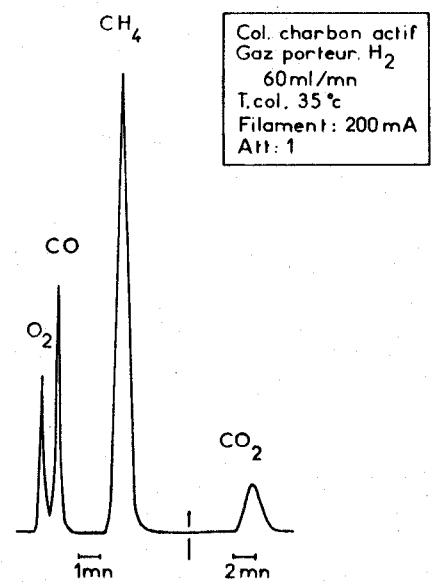


figure 20

Cet appareillage nous permet de doser très facilement ces trois produits bien séparés, comme en témoigne le chromatogramme de la figure 20. Notons ici que le premier pic correspond à l'élution de l'oxygène utilisé pour la réaction de combustion comme à celui de l'air remplissant l'aiguille de la seringue (l'oxygène et l'azote sont élués en même temps).

Benzène et toluène

Pour le dosage des produits lourds nous avons utilisé un second chromatographe (modèle AEROGRAPH 204 B) muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Il est également relié à un enregistreur PE 1-10 Sefram ; le gaz porteur est l'azote R. Les températures de l'injecteur, colonne et détecteur, sont respectivement 180, 200 et 220°C.

La colonne qui nous est apparue comme la plus performante est une PORAPAK Q de longueur 1,52 m et de diamètre 3,175 mm. Le débit d'azote est fixé à 30 ml/mn. Une meilleure séparation des pics initiaux eut été préférable, figure 21 ; mais l'impossibilité technique de réaliser une programmation en température du four ne nous a pas permis d'avoir de bons résultats. Nous avons effectué dans d'autres conditions le dosage des mêmes produits en utilisant un chromatographe Perkin Elmer Sigma 2 couplé à un calculateur Perkin Elmer Sigma 10. La séparation des premiers produits élués est un peu meilleure, mais nous pensons qu'une défectuosité dans la conception du système de régulation en pression peut seule expliquer l'impossibilité de faire de la programmation de température. Le déplacement de la ligne de base étant telle que le système de calcul n'arrive pas à intégrer les surfaces et qu'il nous donne ainsi des résultats erronés. Cela nous a obligés à utiliser les conditions chromatographiques suivantes ; les températures de détecteur, colonne, injecteur sont respectivement de 180°, 190° et 200°C et le débit d'azote de 30 ml/mn.

Le programme, permettant le contrôle de l'analyseur, et de l'enregistreur ainsi que le mode d'intégration des pics et le traitement des données en vue de l'affichage des résultats, est donné par la figure 22. Le haut niveau d'intégration du système permet d'obtenir, à la suite de l'analyse de l'échantillon, le rapport nous donnant les quantités des différents produits présents dans le réacteur, figure 23.

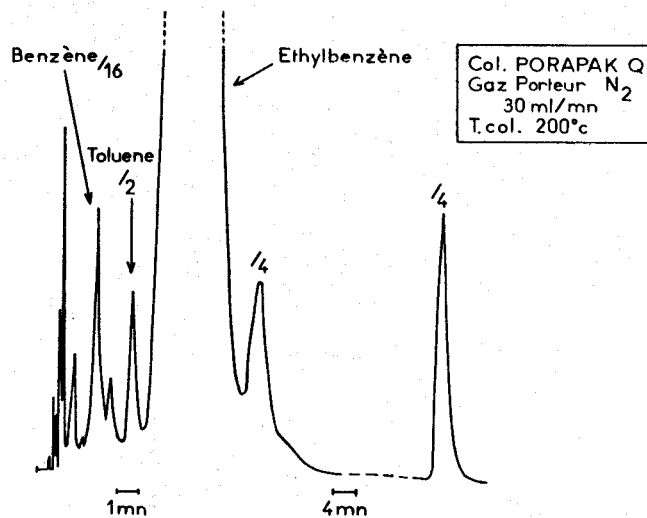


figure 21

METHODE 5

ANALYSER CONTROL

INJ TEMP 180
 DET ZONE 1,2 200 65
 AUX TEMP 25
 FLOW A,B 30 0
 INIT OVEN TEMP, TIME 190 999 COLONNE UTILISEE: PORAPAK Q

DATA PROC

STD WT , SMP WT 8,5928 1,0000 0
 FACTOR, SCALE 1 0
 TIMES 15,00 0,00 327,67 327,67 327,67 327,67
 SENS-DET RANGE 50 4 0,00 2 0 0
 UNK; AIR 1,000 0,00
 TOL 0,0010 0,050 5,0
 REF PK 1,000 1,30 2,10 1,65
 STD NAME ISOPENTANE REF

RT	RF	CONC	NAME
1,65	1,000	8,5928	ISOPENTANE REF
4,95	0,875	11,2132	BENZENE
9,90	0,718	9,3984	TOLUENE

EVENT CONTROL

ATTN-CHART-DELAY 0 30 0,01

TIME	DEVICE	FUNCTION NAME
1,20	ATTN A 7	
2,10	ATTN A 0	
3,00	CHART C 10	
4,10	ATTN A -1	
14,50	NO INT NI 1	



figure 22

Le couplage d'un chromatographe avec un spectromètre de masse Ribermag GC MS R 10-10 a permis l'identification de nombreux autres produits parmi lesquels nous pouvons citer, pour les faibles masses moléculaires, des corps comme : l'acétylène, l'éthane, l'éthylène, le propène, le cyclopropane, le chlorure d'éthyle, le pentène, éthyl cyclopropane, les méthyl butènes, les chloro propanes, l'isobutène.

Avec cette colonne nous avons eu des difficultés pour mettre en évidence les produits de haute masse moléculaire. La solution a été trouvée avec l'utilisation d'une colonne SE 30 avec laquelle la séparation des produits suivants a été possible ; éthyl benzène, cumène, diméthyl éthyl benzène, triméthyl éthyl benzène, chlorobenzène, méthyl 4 biphényl, butanone 2, hexanone 3. Si l'on impose au calculateur rattaché au spectromètre de masse de reconstituer électroniquement le chromatogramme obtenu, on se rend compte que certains pics chromatographiques correspondent en fait à l'élution simultanée de 2, parfois 3, produits détectés. Cela démontre que les dosages quantitatifs ne sont pas réalisables dans nos conditions d'analyse.

Oxygène et eau

Les conditions de piégeage, d'introduction, de chromatographie nous étaient imposées par les produits que nous avions à analyser.

La présence d'oxygène nous obligeait à travailler de façon à être isolé du milieu ambiant, d'où l'utilisation d'une boucle de piégeage avec by pass. L'emploi d'une seringue à gaz aurait faussé les résultats à cause de l'air présent dans l'aiguille.

La présence d'eau nous obligeait à travailler à des températures supérieures à 100°C afin d'injecter les produits sous forme gazeuse de manière à ne pas avoir de condensation.

Après avoir désaccouplé la boucle de piégeage du réacteur, celle-ci est positionnée grâce à des pinces rotulex sur la vanne à six voies d'injection chauffée. Pendant que l'éprouvette en U est chauffée jusque 120°C grâce à un petit four mobile, le gaz vecteur, nécessaire à la chromatographie, circule par l'intermédiaire du by pass de façon à nettoyer la partie supérieure de la boucle ainsi que la vanne. Lorsque les

produits présents sont élués, on ouvre alors le robinet pendant 30 s, puis on referme la vanne de façon à ce que le gaz porteur reprenne son trajet normal et que l'on puisse enlever la boucle afin de faire une nouvelle manipulation. Le débit d'hydrogène utilisé était de 100 ml/mn pour balayer rapidement le tube en U ; l'intensité du courant passant dans le filament du catharomètre était de 200 mA. La figure 24 représente un chromatogramme obtenu en utilisant une colonne PORAPAK N de longueur 1,52 m et de diamètre 6,35 mm, placée dans un four réglé à 135°C. Les températures de l'injecteur et du détecteur étaient respectivement de 130°C et 140°C.

HCl et chlore

A la suite de l'étude bibliographique que nous allons résumer ci-après, la technique de dosage employée nous permet de dire que la combustion du PVC, aux températures où nous avons réalisé nos expériences, ne produit pas de chlore de façon décelable.

Le but poursuivi par cette étude bibliographique était de mettre au point une technique rapide, fiable et si possible très sensible afin de doser l'HCl dégagé dans les premiers instants de la réaction. Bien sûr de très nombreux travaux ont été effectués sur le départ de HCl. D'abord ils n'avaient pas été réalisés dans nos conditions opératoires très particulières - (c'est ce qui explique que nous ayons été obligés de mettre sur pied une méthode originale de dosage) - ensuite personne ne donnait de résultats sur le devenir du gaz chlorhydrique dans le cas de réaction en statique.

Tous les travaux réalisés sur la dégradation thermique du PVC portent sur le départ de HCl dans les premiers instants de la réaction. De nombreuses méthodes ont donc été mises au point selon le genre d'appareillage dans lequel la réaction a lieu.

Ces méthodes peuvent être rassemblées en 2 grandes classes. Celle que l'on peut appeler chimique, regroupant la potentiométrie, la conductimétrie, la colorimétrie, et celle mettant en oeuvre la chromatographie. GUNTHER, MILLER et JENKIN (18) utilisent une méthode potentiométrique basée sur l'analyse en continu des ions chlorure absorbés dans

une solution de HCl à l'aide d'une électrode d'argent/chlorure d'argent. Une méthode plus rapide mise au point par la suite par LEE (19) tient compte de la très grande solubilité du gaz chlorhydrique dans l'eau. La cellule de détection est constituée par une électrode standard de référence au Calomel/chlorure de potassium, avec un pont de jonction, et une électrode spécifique aux ions chlore du type membrane Liquide Liquide (échangeuse d'ions). Le principe de la mesure consiste à pomper les gaz de dégradation à travers un piège rempli de billes de verre sur lesquelles coule de l'eau sans cesse recyclée, après être passée dans la cellule de mesure. Ce montage a l'avantage d'être sélectif à l'ion Cl^- mais ne permet de faire des mesures qu'en dynamique. Sa précision est de 5% dans l'échelle 20 à 6000 ppm d'HCl dans l'eau.

Une autre méthode assez semblable utilise comme principe la conductimétrie différentielle. Elle a été utilisée par GUYOT et BERT (20). Le processus expérimental est le suivant : deux cellules à double paroi sont garnies d'une solution aqueuse d'électrolyte $\text{NaCl } 5,10^{-4} \text{ N}$. Chacune d'elle reçoit une électrode de conductivité et un dispositif d'agitation par barreau aimanté actionné par un agitateur à turbine. Un thermostat à circulation assure le maintien à 25°C des 2 cellules, celles-ci étant placées en parallèle dans le circuit de thermorégulation. Un courant d'Argon arrive avec le même débit dans chaque cellule. Le flux d'argon parvenant dans celle de mesure, balaie au préalable la cuve de dégradation contenant le polymère étudié, assurant ainsi l'entraînement des produits volatils formés. L'appareil de mesure proprement dit est constitué par un comparateur d'impédance Dambridge auquel sont reliées les 2 électrodes. Ce système a permis de mettre en évidence des variations d'impédance correspondant à 36,5 nanogrammes de HCl. Pour nous le désavantage résidait dans l'utilisation d'un gaz inerte dans le milieu réactionnel.

VYMAZAL et CZAKO (21) ont aussi déterminé potentiométriquement et en continu le HCl dégagé du PVC. Ils utilisent une cellule de mesure à double paroi pour permettre la circulation d'un liquide thermostaté. Des ouvertures pratiquées dans la partie supérieure permettent le passage du HCl dégagé, d'une électrode d'argent et d'un pont d'agar-agar. L'électrode au calomel saturé sert de référence. La solution absorbante est constituée

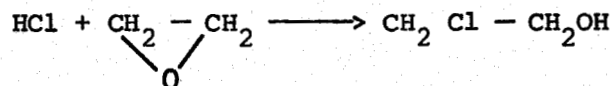
par KNO_3 0,5 N et HNO_3 0,1N ainsi que du AgNO_3 dont la concentration est choisie en fonction de la température de dégradation (donc de la vitesse et de la quantité de gaz émis). Un problème apparaît si les concentrations en HCl sont faibles, c'est-à-dire, lorsque le produit de solubilité du AgCl n'est pas atteint. Pour éviter cela il suffit de rajouter des concentrations connues de HCl afin qu'un léger louche apparaisse dans la cellule de mesure. Ce procédé opératoire ne convient que pour des expériences de durée relativement longue (1 heure).

Mais, pour la plupart de ces dosages, le reproche que l'on peut faire est que ces mesures n'ont un sens que si le seul produit émis est du gaz chlorhydrique, sauf dans le cas de l'emploi d'une électrode spécifique sinon, si la dégradation du polymère en présence d'oxygène produit des acides carbonés, toutes les mesures sont faussées dans des proportions non estimables. A l'heure actuelle, un grand nombre de dosages met en oeuvre la chromatographie en phase gazeuse. Une recherche bibliographique sur ce sujet faite par BETHEA et MEADOR (22) rassemble de nombreuses données sur les colonnes, les détecteurs, les débits et les températures utilisés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un détecteur à capture d'électrons malheureusement celui-ci est très sensible à l'oxygène à cause de sa nature électronégative. On a remarqué qu'une quantité très faible d'oxygène introduite dans le détecteur lors de la préparation des échantillons dans l'air, avait pour conséquence de le saturer, de diminuer sa sensibilité et de rendre les dosages irréproductibles.

Les chromatographes équipés de détecteurs à ionisation de flamme sont absolument inopérants pour doser le chlore et le gaz chlorhydrique. Le montage d'une balance à densité de gaz du type Martin était impossible sur notre matériel. Il nous restait à utiliser le catharomètre.

A la suite d'une mise au point, faite par AMOUROUX et FOLL (23) et portant sur une méthode de dosage par chromatographie en phase gazeuse d'effluents gazeux riches en HCl et Cl_2 , nous avons réalisé une colonne en PTFE remplie de DCQF1 (13,2 % en poids) sur chromosorb T. Cette colonne n'a pas donné les résultats escomptés à cause de la présence d'eau dans nos mélanges à doser.

Avec le même type de détecteur, PETRÚJ, GODARD et MARCHAL (24) utilisent la grande réactivité de l'HCl sur l'oxyde d'éthylène selon la réaction



pour doser ensuite le chloro 2 éthanol à l'aide d'une colonne UCON POLAR 50 HB 2000 ou par la suite à 20 % de POEG 5100 sur chromosorb W 60 - 80. La limite de détection atteinte est de 10^{-5} mole/l et son grand avantage est d'opérer sur des prélèvements d'échantillons très petits. C'est cette solution que nous aurions adoptée si nous n'avions pas réussi à mettre au point notre méthode.

Une récente étude faite par HLAWAY et GUILBAULT (25) porte sur la détection de trace de HCl dans l'air ambiant, en utilisant un quartz piezo-électrique recouvert d'une couche sensible. Le principe de la mesure repose sur la variation de la fréquence d'oscillation du quartz proportionnellement à la variation de masse de la couche, selon l'équation de SAUERBREY (26, 27)

$$\Delta F = 2,3 \cdot 10^6 \times F^2 \left(\frac{\Delta MS}{A} \right)$$

où ΔF est la variation de fréquence en Hz

F est la fréquence de résonance du cristal en MHz

A la surface recouverte en cm^2

ΔMS la masse de la couche déposée

Cette équation prédit qu'un cristal vibrant à 9 MHz a une sensibilité de 400 Hz/mg.

Le revêtement du cristal a été fait avec 2 produits différents. Soit avec de la triméthylamine hydrochlorique, pour sa très grande sensibilité vis à vis du gaz chlorhydrique (seuil de détection 1 ppb), soit avec de la triphénylamine pour sa faible inertie vis à vis du temps de réponse. Mais ce type d'installation n'admet pas la présence d'humidité qui détruit les revêtements de façon irréversible.

De façon tout à fait empirique nous avons découvert, qu'en utilisant un détecteur à filament chauffé précédé d'une colonne remplie de chromosorb WAW 60/80 imprégnée de 20 % de dinonylphthalate, on pouvait obtenir d'excellents résultats. Le chromatographe Aérographe 90 P4 était

équipé de cette colonne de longueur 3 m et de diamètre 6,35 mm placée dans un four réglé à 35°C. La température de l'injecteur et du détecteur étaient de 30 et 35°C, le débit d'hydrogène était fixé à 60 ml/mn, l'intensité du filament maintenu à 200 mA, l'enregistrement du signal se faisait sur un enregistreur SEFRAM PE 1-10.

L'injection du mélange à analyser se fait par l'intermédiaire d'une seringue à gaz étanche. Le problème le plus ardu à résoudre lorsque la quantité de HCl était faible, concernait la reproductibilité. Ceci était dû à la très grande réactivité de ce gaz sur les parties métalliques du chromatographe. OBERMILLER et CHARLIER (28) avaient, semble-t-il, rencontré ce genre de problème qu'ils avaient résolu en préconditionnant la colonne par injection juste avant l'analyse de 5 cm³ de HCl gazeux. Le protocole expérimental a été repris dans nos expériences. Lorsque le pic correspondant à l'élution de l'air emprisonné dans l'aiguille de la seringue ayant servi à introduire 2 cm³ de HCl à 600 torr est élué, on injecte immédiatement 1 cm³ des gaz provenant de la réaction de combustion. Le préconditionnement permet de saturer la colonne en HCl et de "bloquer" les sites réactifs. Un exemple de chromatogramme obtenu est donné par la figure 25.

Méthodes d'identification et de dosage en thermogravimétrie

Rappelons qu'avec l'appareil de thermogravimétrie il avait été possible de retrouver les mêmes phénomènes que nous avons constatés avec l'appareil d'autoinflammation à la seule différence que, dans ce cas, les expériences avaient lieu en dynamique. Il était donc intéressant de réaliser des dosages afin de pouvoir comparer les deux cas de figure. Le plus difficile résidait dans la réalisation du système de piégeage.

Problèmes posés et solutions

Notre préoccupation première était de refaire les mêmes dosages. Pour cela il nous fallait comme précédemment aborder le problème par quatre voies, d'abord le dosage des gaz permanents, à savoir les oxydes de carbone et le méthane. Cependant avec notre installation, nous ne pouvions ni piéger, ni recomprimer ces corps. La seule solution valable à nos yeux était la mesure en dynamique des gaz émis par l'utilisation d'un analyseur infra-

rouge, que nous ne possédions pas.

Ensuite le dosage de l'eau et de l'oxygène. Mais il nous fallait travailler sans piéger ces deux éléments présents dans l'air ambiant. Il fallait également doser le gaz chlorhydrique issu de la réaction. La seule solution nous paraît être le raccordement direct de l'ajutage de sortie du réacteur de la thermobalance avec la colonne chromatographique précédemment utilisée. Nous pensons que les nombreuses études menées sur la combustion du PVC nous permettent de conclure, sans grandes erreurs, et à la vue de nos thermogrammes, que le dégagement de HCl se produit dans les premiers instants de la réaction. Nous justifierons ce fait lorsque nous aborderons l'étude descriptive des enregistrements de perte de masse. Enfin le dosage des produits de masses moléculaires élevées est effectué. Ce but semble facilement accessible si l'on fait abstraction de nombreux paramètres comme : l'air ambiant, la quantité de gaz dégagé, le temps de réaction ; et si l'on ne s'intéresse pour le moment qu'au benzène et au toluène. En fait la mise au point du système de piégeage et du protocole expérimental a nécessité de nombreux essais.

Dispositifs et protocoles expérimentaux

A priori le piégeage des produits à masse moléculaire élevée, et donc à température de liquéfaction élevée, est facilement réalisable. Nous avons tout de suite pensé à utiliser une éprouvette en U plongée dans l'azote liquide. Un essai rapide nous a montré que l'on piégeait bien les produits issus de la réaction. Nous avons donc tout de suite étalonné et calculé le coefficient de piégeage selon le processus suivant. Le réacteur est laissé en position dans le four réglé à 250°C pour ne pas pyrolyser les produits à étalonner. L'entrée du réacteur est fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube en T. L'une de ses branches latérales permet de faire circuler de l'air à un débit constant, tandis qu'un septum installé sur l'autre branche permet l'injection des corps à piéger avec l'aide d'une seringue à liquide.

Le débit de gaz choisi est équivalent à celui qui sera utilisé lors d'une expérience réelle. Les quantités de benzène et de toluène injectées sont celles que nous serons amenés à doser lors des réactions avec le PVC. L'éprouvette plongée dans l'azote liquide avait la forme et

les côtes rappelées sur la figure 26 . L'étalonnage n'a pas posé de problème. Les produits sont repris par $0,2 \text{ cm}^3$ de dodécane additionné de $10 \mu\text{l}$ d'isopentane afin de réaliser des dosages chromatographiques avec étalon interne.

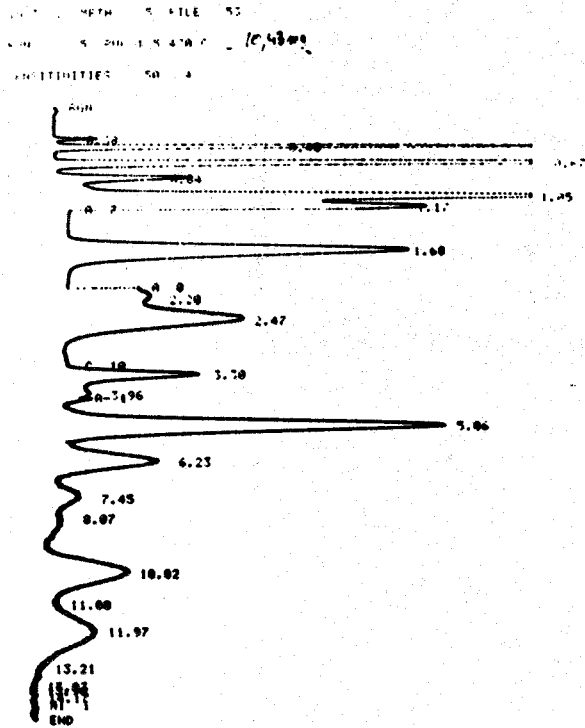
L'expérience consiste à effectuer une thermogravimétrie isotherme avec une quantité de polymère connue. L'éprouvette est positionnée avant l'introduction de la nacelle et les temps de piégeage sont réglés par passage plus ou moins long dans le U ou déviation dans l'atmosphère.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 27.

Celle-ci correspond à la courbe d'accumulation des deux produits en fonction du temps. Le fait qu'elle admette un maximum est tout à fait anormal. Cela signifierait que le benzène et le toluène sont "consommés" lors de la réaction, ce qui est impossible car dès qu'ils sont émis, ils sont évacués de la zone réactionnelle.

Deux remarques nous ont permis d'expliquer ces résultats. D'une part, la quantité de gaz émis est telle que, malgré le piège à azote liquide, une certaine partie de ceux-ci traverse le U sans s'y condenser comme le prouvaient les fumerolles que nous avons constatées à la sortie. D'autre part, les courbes obtenues avaient une courbure identique à partir d'un certain temps de piégeage. Or à ce même temps, nous avons constaté que l'ébullition dans l'éprouvette était importante et donc que l'évaporation y était aussi élevée.

La figure 27 peut être divisée en 2 parties, la première, correspondant à la portion croissante de la courbe, représente bien l'accumulation logique des produits depuis le début de la réaction. La seconde est à notre avis le résultat d'une superposition. Le phénomène d'accumulation tendant à faire croître la courbe ou tout au moins à la stabiliser est masqué par le phénomène d'évaporation tendant à faire diminuer la quantité piégée. Ce deuxième fait l'emporte sur le premier, ce qui explique la décroissance des courbes. Le palier observé ensuite est dû au fait que notre protocole est toujours identique. Nous évaporons toujours la même quantité de produit. Or il est logique de croire, qu'en fin de réaction, il ne se produit plus de benzène ni de toluène et donc que les courbes d'accumulation tendent vers un palier. Si l'on perd à chaque expérience la même quantité par évaporation on obtient bien un palier en fin de réaction. C'est donc le système de piégeage qui est en cause. Nous avons alors ra-



INSTR 2 METH 5 FILE 53
 RUN 25 PUC 1.5 478 C 11 : 20.5 2 / 26 / 80
 SENSITIVITIES 50 4

TIME	AREA	DC	RRT	RF	C	NOME
0.30	0.0219	T	0.226	1.000	0.0010	
0.40	0.3234	T	0.285	1.000	0.0259	
0.67	0.7160	T	0.390	1.000	0.0574	
0.84	0.1645	T	0.500	1.000	0.0132	
1.05	0.0863	T	0.625	1.000	0.0710	
1.17	0.9453	T	0.696	1.000	0.0750	
1.40	107.2128	T	1.000	1.000	0.5920	ISOPENTANE REF:
2.20	0.3133	T	1.309	1.000	0.0251	
2.47	0.8344	T	1.470	1.000	0.0669	
3.10	0.9275	T	1.964	1.000	0.0743	
3.96	0.2301	T	2.357	1.000	0.0191	
6.23	1.6203	T	5.011	0.075	0.1136	BENZENE:
7.45	0.5954	T	5.700	1.000	0.0477	
7.45	0.1995	T	4.434	1.000	0.0160	
8.07	0.0040	U	4.003	1.000	0.0067	
10.02	0.6525	T	5.964	0.710	0.0376	TOLUENE:
11.00	0.0172	T	6.547	1.000	0.0014	
11.97	0.5469	U	7.125	1.000	0.0430	

figure 23

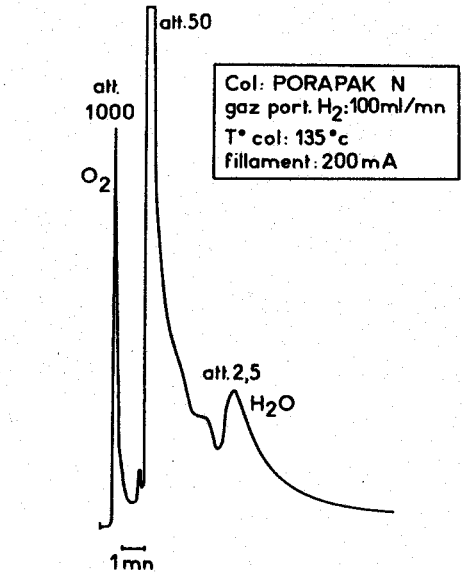


figure 24

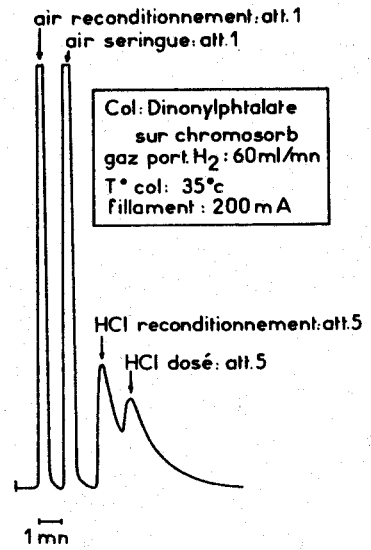


figure 25

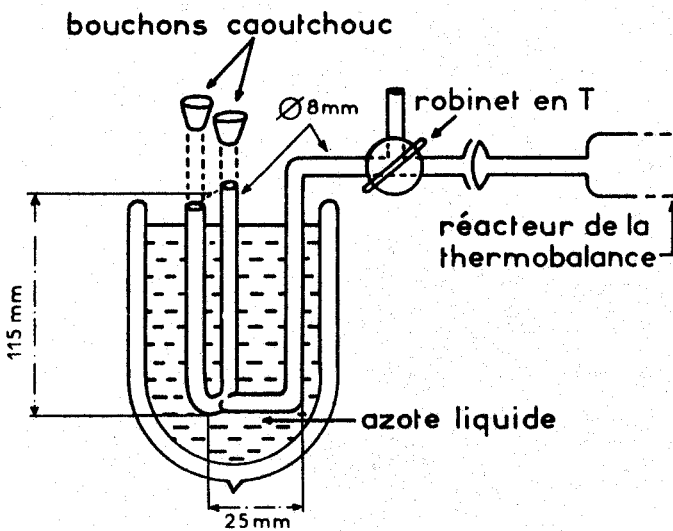


figure 26



jouté une branche supplémentaire à l'éprouvette précédente, figure 26b afin d'augmenter la surface de contact avec les parois. Nous avons refait la même série de mesures, et nous avons obtenu la même forme de courbe bien que le maximum fût d'amplitude plus élevée. Cela signifiait que nous piégions plus de produit malgré le débit important, mais que nous n'avions pas résolu le problème de l'évaporation.

Il nous fallait donc, par un autre protocole expérimental, ne pas dépasser un certain temps de piégeage. Nous avons donc décidé de partager la réaction qui dure environ 3 mn en "tranches" de piégeage ne durant pas plus de 15 secondes. A chaque piégeage correspondait une réaction complète mais cela n'était pas un handicap, car l'expérience était parfaitement reproductible et les quantités obtenues étaient calculées pour une masse unitaire d'échantillon initial.

Ainsi au cours d'une première manipulation nous avons piégé du temps $t = 0$ à $t = 15$ s, au cours d'une seconde du temps $t = 15$ à $t = 30$ s etc... De plus, il nous était possible de faire des dosages intercalaires comme par exemple de 7 s à 22 s, de 22 s à 37 s. Cela nous permettait d'augmenter le nombre de points expérimentaux ; donc d'avoir une plus grande précision sur les résultats obtenus.

Le protocole expérimental est le suivant : l'échantillon déposé dans la nacelle de la thermobalance est préalablement pesé, alors que la balance protégée par un becher est hors du réacteur. Pendant ce temps, l'éprouvette utilisée précédemment fig. 26 est bouchée par des caoutchoucs de façon à pouvoir faire le vide à l'aide d'une pompe à palettes. Puis le robinet est fermé pour que l'ensemble soit étanche, mais aussi pour que les gaz issus du réacteur puissent quand même s'échapper à l'air libre.

L'éprouvette adaptée à l'aide d'un raccord rotulex et d'une pince à l'ajutage de sortie de la thermobalance est plongée dans l'azote liquide. Le vide créé, trouve sa justification ici, car cela ne permet pas à l'air mais surtout à l'eau de s'y condenser.

L'ensemble de pesée est alors introduit rapidement dans le réacteur lui-même refixé grâce à son écrou, (avec l'habitude le temps nécessaire est de 5 secondes). L'enregistreur thermogravimétrique est alors mis en route mais uniquement dans le but de s'assurer que l'expérience se déroule dans

de bonnes conditions. Cinq secondes avant le temps choisi pour le début du piégeage, les bouchons de caoutchouc sont enlevés. Au temps voulu le robinet est tourné de façon que les gaz du réacteur circulent dans le tube refroidi. Au bout de 15 secondes, le robinet est remis en position initiale. On introduit alors immédiatement 0,2 ml d'une solution à 1 % d'isopentane dans du dodécane et l'on remet les bouchons, puis on sort l'éprouvette de l'azote liquide. Celle-ci est ramenée à la température de la salle sous jet d'air comprimé alors que les bouchons sont maintenus fermement avec les doigts. Lorsque tout est liquéfié, on rince, par agitation, les parois internes afin de récupérer le plus possible de produit. Le robinet est ensuite ouvert pour décompresser les gaz non solubles. On laisse reposer le tout avant de le transvaser dans un petit tube à essai, afin de faire facilement des prélèvements avec la microseringue qui sert à injecter dans le chromatographe. Les résultats expérimentaux que nous obtenons sont moyennés sur 2 voire 3 manipulations. Les produits obtenus se placent alors sur une courbe qui est en fait la dérivée de la courbe d'accumulation des produits, figure 28. Pour obtenir la courbe intégrée, il suffit d'ajouter la quantité obtenue, en un temps donné, à la quantité obtenue ou calculée au temps précédent, figure 29. On peut affiner la courbe obtenue en augmentant le nombre d'expériences mais certainement pas en diminuant le temps de piégeage de 15 secondes que nous avons optimisé empiriquement.

Les dosages chromatographiques ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer Sigma 2, muni d'une colonne porapak Q, placé dans un four à 190°C. L'injecteur et le détecteur maintenus à la température de 180°C et 200°C. Le détecteur à ionisation de flamme utilisait une pression de 1,4 Bar d'hydrogène et de 2,1 Bar d'air. Le débit d'azote dans la colonne était de 30 ml/mn. Le volume injecté était de 0,1 μ l sauf en fin de réaction thermogravimétrique où les faibles quantités de produit obtenues obligeaient à injecter 0,2 μ l. Le chromatogramme obtenu étant identique à celui de la figure 23.

Nous avons vu, et nous en donnerons les explications plus tard, que lors des réactions réalisées en thermogravimétrie isotherme, l'échantillon subissait des modifications de volume très importantes. De là à penser qu'il subissait aussi des modifications de texture était aisé à

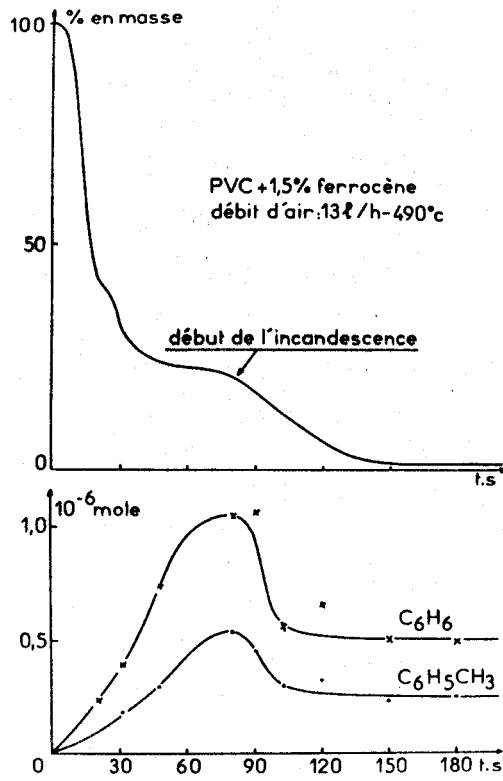


figure 27

Enregistrement de la perte de masse et courbes d'accumulation en fonction du temps de piégeage, qui laisse apparaître l'existence d'une évaporation.

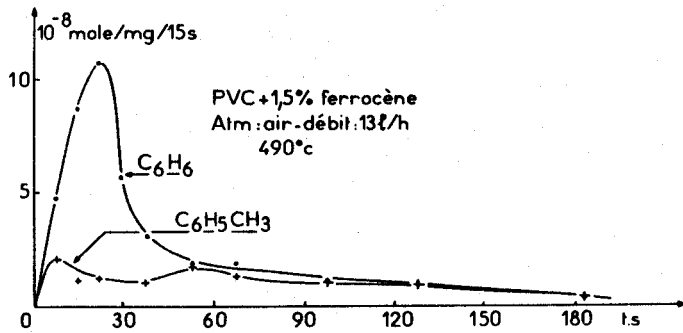


figure 28

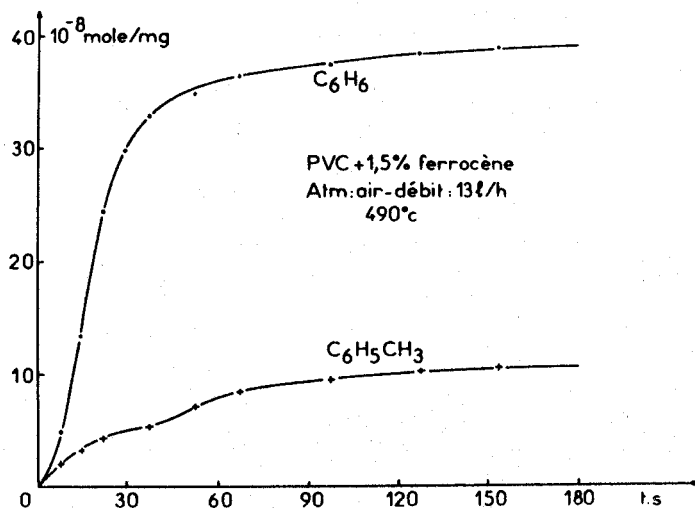


figure 29

faire. Pour en apporter la preuve il fallait orienter nos recherches vers un appareil capable de nous renseigner sur la structure fine et sur le degré d'organisation du polymère ainsi dégradé. Seul un microscope électronique à transmission, capable d'effectuer des diagrammes de diffraction électronique, était l'appareil qui apporterait les réponses à nos questions.

Microscopie électronique

L'utilisation du microscope, pour élucider les modifications de structure que subit l'échantillon de Polychlorure de vinyle, soumis à l'action de la température, avait déjà été faite par KIPPLING, SHERWOOD, SHOOTER, THOMPSON (29). L'étude des différentes phases par l'emploi des rayons X avait été faite par WINSLOW, BAKER, YAGER (30). Mais la mise en oeuvre simultanée du microscope électronique et de la diffraction électronique dans ces conditions particulières n'avait pas été employée.

Préparation des échantillons

L'observation au microscope électronique se fait de trois façons différentes :

- soit sur des coupes ultra-fines avec ou sans coloration au tétra-oxyde d'osmium
- soit sur des particules broyées de l'échantillon, déposées sur un film support
- soit sur un film de PVC déposé sur une grille. Ce film étant obtenu après dissolution dans le tétra-hydrofurane.

Le but de cette série de manipulations était de suivre l'évolution du PVC lors de comportements très particuliers que nous avons mis en évidence. L'emploi de la thermogravimétrie a été un outil de choix dans cette préparation des échantillons. Nous avons déjà donné, dans le paragraphe consacré à la thermogravimétrie, le protocole expérimental à suivre pour obtenir les divers degrés d'avancement de la réaction de combustion du polymère.

Nous allons rappeler brièvement les processus à suivre pour préparer les grilles observables sous le faisceau du microscope.

Dépôt sur grille

Dans le cas de l'observation de broyat, le matériau est écrasé de la façon la plus fine possible, dans un liquide qui ne doit pas être solvant, ici l'alcool. La suspension est ensuite dispersée par nébulisation ultra-sonique sur un film de collodion. On laisse ensuite évaporer le liquide, les grilles sont alors observables après positionnement dans la platine d'observation.

Préparation des coupes

Les échantillons à observer sont inclus dans l'araldite et ensuite coupés à l'ultra-microtome. Du fait de la texture lacunaire de nos échantillons, on doit prendre certaines précautions lors de l'inclusion (dégazage des échantillons). Certaines préparations ont été fixées après coupe au tétra-oxyde d'osmium pour tenter de mettre en évidence les régions à forte concentration en doubles liaisons.

Réactions "in-situ" dans le microscope

L'observation d'échantillons définitivement figés à un degré d'avancement fixé, est déjà source de nombreux renseignements. Mais, il nous était possible avec l'appareil dont nous disposions de réaliser des réactions de pyrolyse oxydante ou non, depuis la température ambiante jusqu'à celle où le polymère a complètement disparu. (31)

Le porte objet four est positionné à l'emplacement du porte grille. L'expérience consiste à déposer un film du matériau à étudier sur le ruban de platine du four et de suivre son évolution lorsqu'il est soumis à une élévation de température.

Pour des réactions relativement rapides, il est possible d'enregistrer par cinématographie l'image obtenue sur l'écran d'observation.

Dispositifs spéciaux équipant le microscope

L'appareil utilisé permet en plus de l'observation des images par transmission, d'obtenir le diagramme de diffraction électronique de l'ensemble de la préparation, ou d'une région isolée d'une surface inférieure au μ^2 (micro-diffraction).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) C. BAILLET, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. Fr. (1974), 1-2, p. 50
- 2) M. LUCQUIN
Groupement de promotion pour la connaissance des plastiques.
Journées des 24, 25 et 26 Novembre 1976, p. 77-84 Compagnie française
d'édition Paris
- 3) C. BAILLET, L. DELFOSSE
Congrès international sur l'ignifugation des matières plastique du
bois et des textiles Bratislava (1974), p. 288-292, Dom Techniky
SVTS Bratislava
- 4) M. GUICHARD
Ann. Chim. (1938), 2ème série, 9, p. 323
- 5) W.L. De KEYSER
Nature (1953), 172, p. 364
- 6) P. VALLET
Thermogravimétrie (1972), p. 47 Monographie de chimie minérale,
Gauthier-Villars
- 7) P. VALLET
Ann. Chim. (1937), 2ème série, 7, p. 298
- 8) D. BIDARD-VIGOUROUX
Thèse série B (1969), n°88, Rennes
- 9) J. SCHREIBER
Ann. Chim. (1934), 11ème série, 1, p. 88
- 10) A. RICHER et P. VALLET
Bull. Soc. Chim. Fr. (1953), M, p. 148
- 11) J. ZSAKÓ
Journal of Thermal Analysis (1979), 15, p. 369-377
- 12) T. MITSUI et K. YOSHIKAWA
Microchim. Acta (1961), p. 527
- 13) P. VERDAVAINE
Thèse 3ème cycle, UST LILLE n°817, p. 67-70
- 14) P. VERDAVAINE
Thèse 3ème cycle, UST LILLE n°817, p. 53
- 15) G. Le MOAN et M. CHAIGNEAU
Annales pharmaceutiques françaises (1969), 27, 2, p. 97
- 16) L. LECOMTE, M. BERT, A. MICHEL, A. GUYOT
J. Macromol. Sci. Chem. A 11 (8) p. 1467-1489

- 17) A. PERCHE, J.C. TRICOT, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. I 53 (1978)
- 18) F.A. GUNTHER, T.A. MILLER, T.E. JENKIN
Anal. Chem. (1965), 37, p. 1386
- 19) T.G. LEE
Anal. Chem. (1969), 41-2, p. 391
- 20) A. GUYOT et M. BERT
Journal of applied Polymer Science (1973), 17, p. 753
- 21) Z. VYMAZAL, E. CZAKO
Rencontre de coopération franco-tchécoslovaque sur le vieillissement oxydatif des polymères
St Pierre de Chartreuse 15-20 Octobre 1973
- 22) R.M. BETHEA, M.C. MEADOR
Journal of Chromatographic Science (1969), 7, p. 655
- 23) J. AMOUROUX, J.P. FOLL
Bull. Soc. Chim. France (1975), 5-6, p. 1049
- 24) J. PETRU^oJ, S. GODARD, J. MARCHAL
Chromatographia (1980), 13-4, p. 207
- 25) J. HLAVAY et G.C. GUILBAULT
Anal. Chem. (1978), 50, p. 965
- 26) G.Z. SAUERBREY
Z. Phys. (1959), 155, p. 206
- 27) G.Z. SAUERBREY
Z. Phys. (1964), 178, p. 457
- 28) E. OBERMILLER, G. CHARLIER
Anal. Chem. (1967), 39, p. 396
- 29) J.J. KIPPLING, J.N. SHERWOODE, P.V. SHOOTER, N.R. THOMPSON
Carbon 1964, 1, p. 315
- 30) F.H. WINSLOW, W.O. BAKER, W.A. YAGER
Proceedings of the conferences on carbon (Buffalo 1953-1955) p. 65
- 31) L. PONSOLLE, G. WROBEL, N. TAKAHASHI, K. ITO
Journal of Electron Microscopy, 1970, 19-2, p. 141

CHAPITRE II

ETUDE PHENOMENOLOGIQUE ET ANALYTIQUEA - ETUDE PHYSICOCHEMIE

- résultats obtenus avec l'appareil dynamique
- résultats obtenus avec l'appareil statique
- comportements particuliers à certains additifs
- établissement du diagramme

B - ETUDE ANALYTIQUE

- évolution des quantités de produits accumulés en fin de réaction dans le domaine des incandescences en fonction de la température
 - évolution des oxydes de carbone pour le PVC seul
 - évolution des oxydes de carbone pour le PVC additionné de 1,5 % de ferrocène
 - évolution des oxydes de carbone pour le PVC additionné de 0,8 % de ferrocène
 - évolution du benzène et du toluène pour le PVC seul
 - évolution du benzène et du toluène pour le PVC additionné de 1,5 % de ferrocène
- évolution des produits au cours du temps
 - analyse de la phase gazeuse à 440°C en fonction du temps
 - cas des oxydes de carbone et de certains aromatiques
 - complexité du milieu réactionnel ; problème du chlore
 - dosage de l'eau, de l'oxygène, du gaz chlorhydrique
 - analyse de la phase gazeuse à 540°C en fonction du temps.

C - DISCUSSIONBIBLIOGRAPHIE

ÉTUDE PHÉNOMÉNOLOGIQUE ET ANALYTIQUE

L'étude faite avec l'appareil d'autoinflammation nous a conduits vers trois directions.

L'appareil dynamique nous a permis de classer, en fonction de la température d'autoinflammation, les effets que pouvaient avoir les différents additifs antifumées incorporés au PVC.

Avec l'appareil statique nous avons, dans un premier temps, exploré le domaine paramétrique $P(O_2) = f(\theta)$, ce qui nous a permis de découvrir certains comportements spécifiques à certains additifs. Par la suite nous avons été amenés à donner des définitions aussi précises que possible des phénomènes que nous avons constatés.

Enfin, en choisissant des expériences représentatives, nous avons cherché à établir les relations qui pouvaient exister entre les divers comportements que nous avons mis en évidence et les produits majoritaires issus de ces réactions.

A - ÉTUDE PHÉNOMÉNOLOGIQUE

Résultats obtenus avec l'appareil dynamique

Le protocole expérimental, délibérément très simple, attaché à cet appareil a pour finalité l'obtention de résultats directement exploitables et la possibilité de comparer entre eux des polymères divers : c'est un test de combustibilité. Les enregistrements de la température au niveau de l'échantillon et à la pression atmosphérique nous indiquent s'il y a eu pyrolyse oxydante ou inflammation spontanée.

La température d'autoinflammation, notée θ_{ai} , est la moyenne entre la température de la dernière expérience où il y a eu inflammation et celle de la première où il y a eu pyrolyse oxydante. Pour des raisons de stabilisation et de reproductibilité, l'intervalle de température entre deux manipulations a été fixé à 5 degrés.

La mesure de θ_{ai} va donc nous renseigner sur la plus ou moins grande facilité qu'a un polymère de brûler spontanément, à la pression atmosphérique et dans l'air. Le PVC servant à faire nos différents mélanges nous servira de référence. Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les valeurs de θ_{ai} obtenues avec du PVC chargé par 1,5 % de chaque produit indiqué.

TABLEAU I

	: PVC : seul	: PVC + : ferrocène	: PVC + : Fe ₂ O ₃	: PVC + : CuO	: PVC + : Sb ₂ O ₅	: PVC + : Ac Ac Cu	: PVC + : CrO ₃	: PVC + : V ₂ O ₅	: PVC + : Ac Ac Cr
θ_{ai} °C	592	552	549	562	553	567	537	543	517

Ac Ac Cu : acétyl acétonate de cuivre

Ac Ac Cr : acétyl acétonate de chrome

Le polymère de référence dans cette série d'expériences était du PVC natif fabriqué par Solvay et livré sous la dénomination GB 9550. L'observation des résultats nous montre que l'introduction de divers additifs dans le PVC, sortant de la cuve de polymérisation, peut diminuer considérablement la valeur de sa température d'autoinflammation. Il semble donc que cette opération a pour effet de déstabiliser le polymère vis à vis de sa résistance au feu.

Nous disposons d'autre part de toute une série d'échantillons contenant des quantités croissantes de ferrocène depuis 0,1 % jusque 1,5 %, le PVC de référence était celui utilisé par GUYOT et Collaborateurs (1) lors des études qu'ils avaient menées sur les diminutions de fumées produites par la combustion de ce matériau. Les résultats obtenus en autoinflammation sont les suivants :

TABLEAU II

% ferrocène:	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,5
θ_{ai} °C	707	732	743	742	768	767

Nous pouvons d'abord noter que l'introduction de produits de stabilisation à base d'étain (Stannofix 843), permettant une mise en oeuvre plus aisée

du polymère, a relevé considérablement la valeur de la température d'auto-inflammation : celle-ci passe de 592°C à 707°C. Ces stabilisants ont pour effet de ralentir la dégradation du matériau lors du façonnage des pièces, notre installation permet donc aussi de détecter ce type d'effet inattendu. L'introduction de 1,5 % en poids de ferrocène provoque une élévation de la valeur de θ_{ai} d'environ 60°C, alors que dans l'expérience précédente, pour la même quantité d'additif, nous obtenions une diminution de 40°C. Dans ces conditions le ferrocène n'est pas seul à agir dans le processus d'inhibition. Peut être s'agit-il là d'un phénomène de synergie avec l'un des constituants de la formule de stabilisation.

Si nous traçons θ_{ai} en fonction du pourcentage d'additif (figure 1) nous remarquons que l'effet inhibiteur est pleinement atteint dès 0,8 %, au-delà de cette valeur, l'influence de la quantité employée est nulle. Cette observation nous incite à penser, vu les faibles pourcentages de ferrocène utilisé, que le mécanisme d'inhibition est de nature chimique. Il reste à savoir si son action a lieu au niveau de l'échantillon ou en phase gazeuse. Les résultats obtenus par GUYOT et collaborateurs (1 et 2) concernant aussi bien la mesure de l'indice d'oxygène, que la diminution des fumées ou du benzène produit, ne permettent pas de conclure (figures 2, 3, 4).

A ce niveau de l'étude, l'appareil dynamique n'est pas assez performant pour nous donner d'autres renseignements. Nous devons faire appel à l'appareil statique afin de faire varier d'autres paramètres. Nous étudierons, en particulier dans ce qui suit, l'influence de paramètres tels que : pression d'oxygène, températures, sur la phénoménologie de la combustion et de l'autoinflammation du PVC, chargé ou non de divers additifs antifumées.

Résultats obtenus avec l'appareil statique

L'appareil statique décrit au chapitre précédent permet de faire varier trois paramètres : la pression, la nature du gaz employé, sa température. Nous avons déterminé dans ces conditions les limites d'autoinflammation des matériaux envisagés. Nous avons vu dans le chapitre I, qu'à une pression donnée, il existe une température au-dessus de la-

quelle il y a inflammation spontanée du matériau et en-dessous de laquelle il y a pyrolyse oxydante. Si l'on joint tous ces points dans un repère P,T on obtient une courbe qui partage le domaine en deux parties. Vers les hautes pressions et les hautes températures du diagramme se situe le domaine d'autoinflammation ; vers les basses valeurs de ces deux paramètres se situe la zone de pyrolyse oxydante.

La limite entre ces deux phénomènes est généralement très nette.

Pour réaliser chaque mesure, nous avons utilisé une "concentration" de polymère constante, en faisant référence à la formule que nous avons démontrée auparavant, à savoir :

$$m_p = \frac{\eta}{1 - \eta} m_{\text{gaz}}$$

Cette concentration η a été choisie comme étant celle calculée à la température d'autoinflammation dans l'air. Ainsi nous avons, pour l'échantillon de référence noté I correspondant à du PVC seul, une valeur de θ_{ai} de 707°C. Compte tenu de la pression partielle de l'oxygène dans l'air, la masse d'oxygène pur dans un réacteur de 100 cm³ est de 8,33 mg. La "concentration" du polymère est alors de 37,5 %. Nous utilisons cette valeur pour calculer, en fonction de la pression et de la température régnant à l'intérieur du réacteur statique, la quantité de matériau que nous devons employer. Les divers renseignements permettant d'obtenir ces valeurs pour différents échantillons sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Echantillon:	% ferrocène:	θ_{ai}	masse d'oxygène en mg	η	masse de polymère en mg à utiliser
I	0	707	8,33	37,50	30,79 x P/T
II	0,2	743	8,20	37,87	31,28 x P/T
III	0,4	742	8,08	38,22	31,75 x P/T
IV	0,8	768	7,92	38,70	32,40 x P/T
V	1,5	767	7,78	39,10	32,95 x P/T

La dernière colonne du tableau ci-dessus nous donne la formule permettant de calculer la masse de polymère à employer pour une pression et une température données afin de maintenir η constant.

Dans une première série de mesures, nous avons étudié l'influence de la

concentration en ferrocène ; la figure 5 rassemble les résultats obtenus. Les limites d'autoinflammation ne semblent pas dépendre des quantités d'additifs introduites, en tout cas on ne peut pas ranger les courbes les unes par rapport aux autres. Les écarts de température ne sont pas assez importants, étant donné la précision des mesures, pour nous permettre de différencier une courbe d'une autre. Tout au plus peut-on constater un léger effet du côté des pressions d'oxygène élevées où les courbes se singularisent. Par exemple à 300 Torr elles se classent dans l'ordre 0,8%, 1,5%, 0,4%, 0,2%, PVC seul si l'on se déplace dans le sens des températures croissantes. Si l'on s'en tient aux parties supérieures des courbes on constate que l'on est en présence d'un résultat contradictoire avec celui obtenu précédemment dans l'air, où l'additif avait un effet remarquable et inverse. Cependant vers les hautes températures, et donc pour des pressions partielles d'oxygène basses, le classement observé au paragraphe précédent se trouve rétabli puisque les courbes se recoupent toutes aux alentours de $P_{O_2} = 160$ Torr.

Ce comportement particulier fait penser à un rôle chimique de l'oxygène. Une explication possible est la suivante : nous avons fait allusion auparavant à un effet de synergie probable entre le ferrocène et l'un des constituants de la formule de stabilisation. Il se pourrait que, lorsque la pression d'oxygène devient trop importante, le constituant se détruise rapidement par oxydation ; nous serions alors dans la situation décrite au tableau I dans laquelle le ferrocène apparaît avoir un effet promoteur sur l'autoinflammation en l'absence de stabilisant.

Dans une autre série d'expériences nous avons cherché à savoir comment se comportaient des échantillons de PVC dopés par divers dérivés des métaux de transition (soit sous forme d'oxyde, soit sous forme d'organo-métallique) à la concentration maintenue constante de 1,5% en poids. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 6a cela nous permet de faire deux remarques. Vers les hautes pressions, les courbes se "regroupent" laissant à penser que, quel que soit l'additif, le comportement est toujours le même ; c'est d'ailleurs celui du PVC seul. Par contre vers les hautes températures, les courbes se différencient nettement. Nous pouvons aussi remarquer que le fait d'ajouter des charges provoque toujours une déstabilisation du polymère puisque c'est le matériau pur qui a la limite

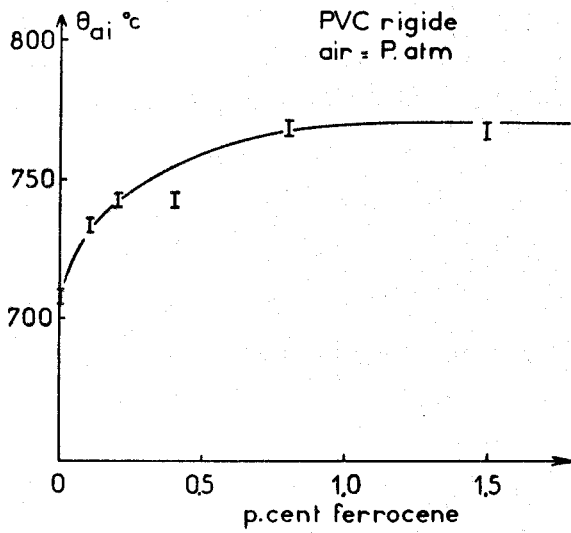
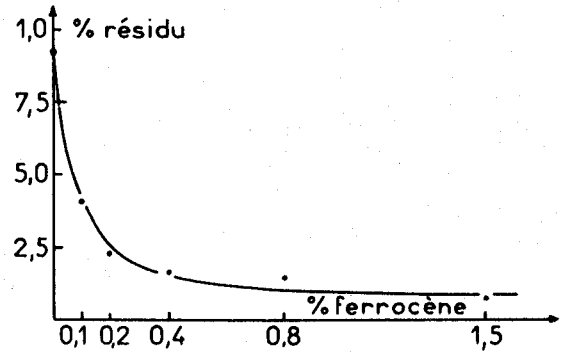
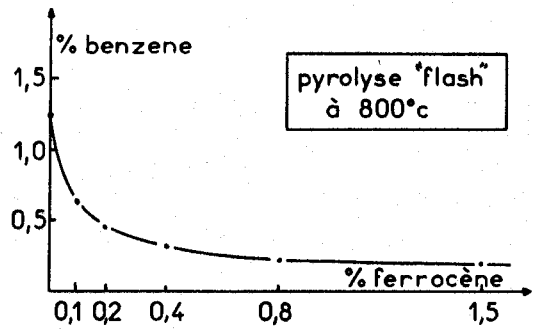


figure 1



figures 3 et 4

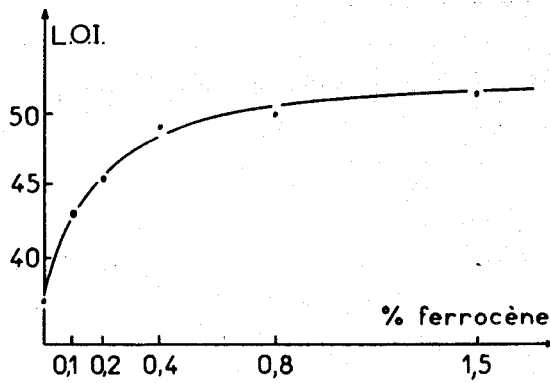


figure 2

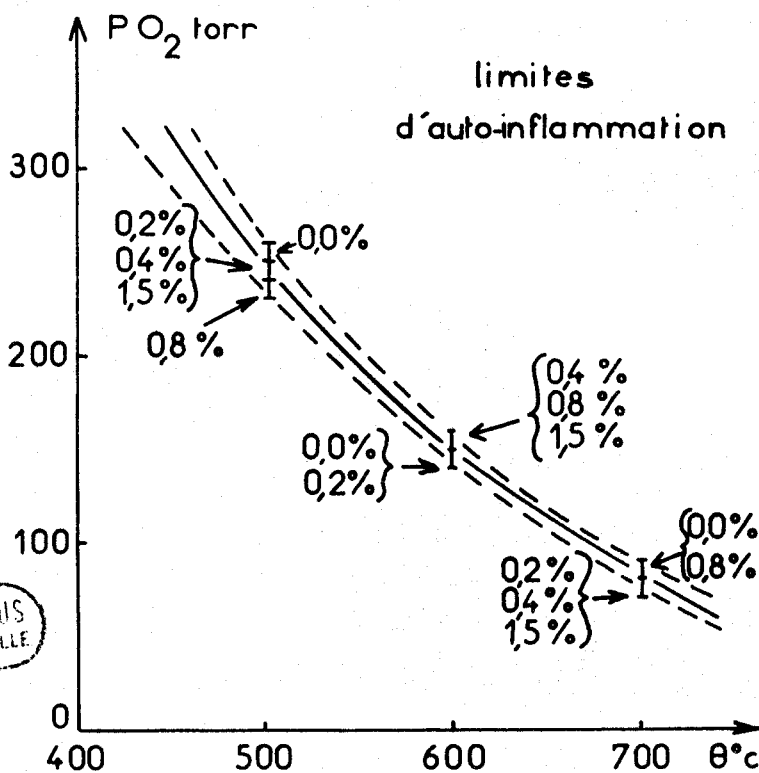


figure 5



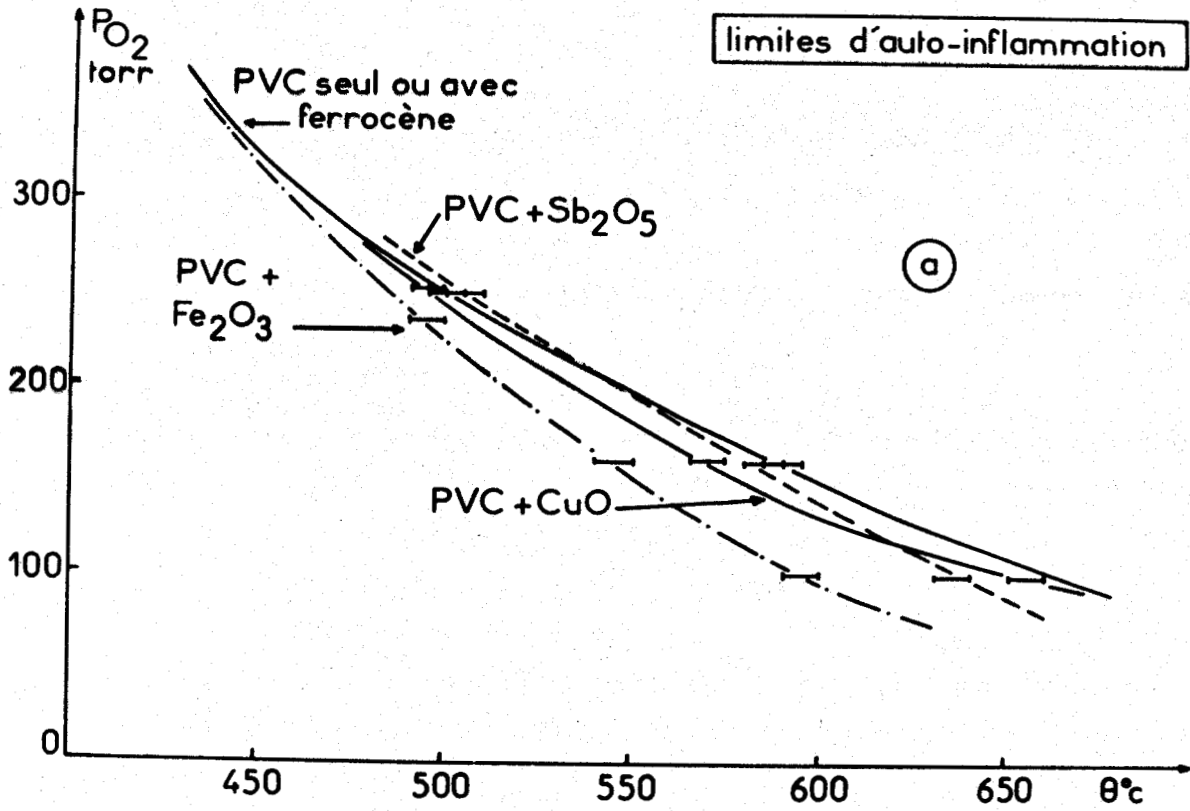


figure 6a

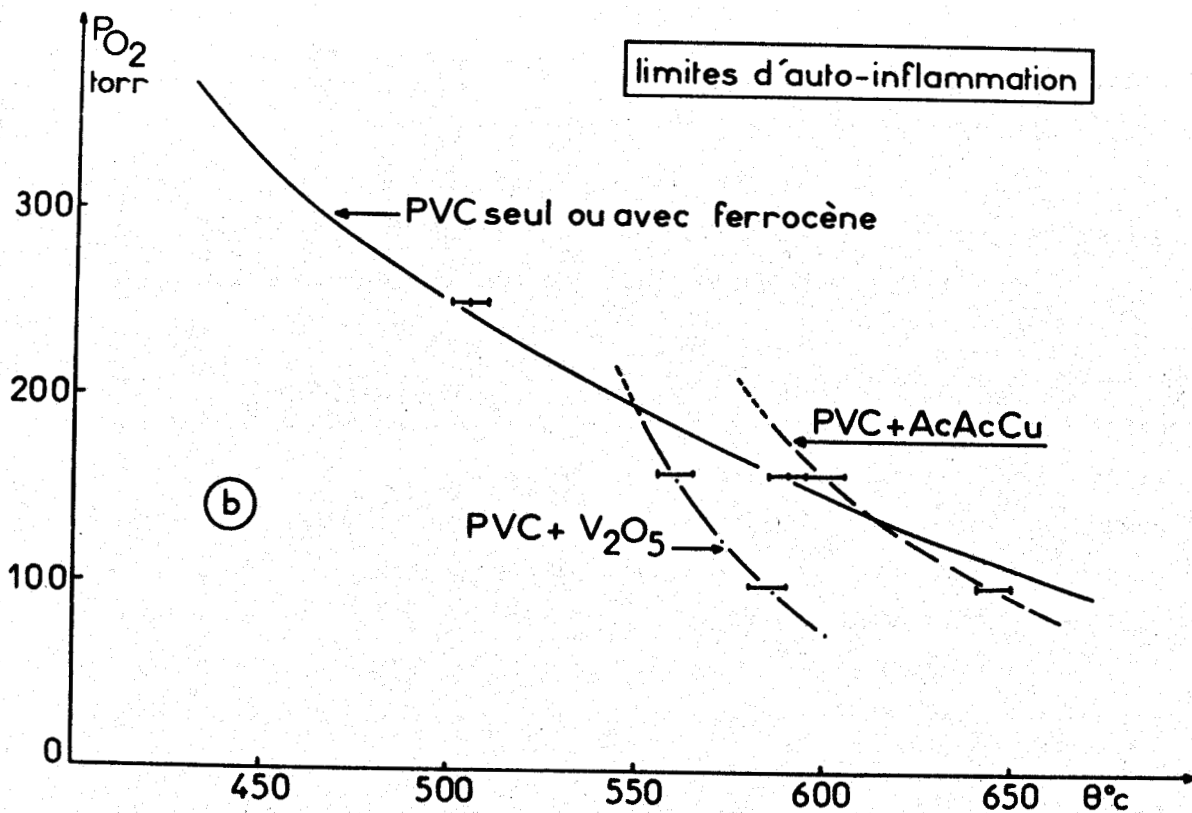


figure 6b

d'autoinflammation la plus élevée.

Deux composés ajoutés échappent pourtant à ce classement ; il s'agit de l'acétyl acétonate de cuivre et de l'oxyde de vanadium (figure 6b), dont les limites d'autoinflammation recourent de façon flagrante celle du PVC de référence. Avec l'addition de V_2O_5 les limites ont un point d'intersection à 550°C et 200 Torr, avec l'acétyl acétonate de cuivre le point de rencontre a pour coordonnées 610°C et 140 Torr. Ce comportement, indiquant une sensibilité élevée de la température d'autoinflammation à la pression d'oxygène, fait penser au comportement du ferrocène discuté précédemment.

Ces constatations n'ont pas été les seules que nous avons pu faire avec certains additifs. L'observation des enregistrements thermiques, qui nous servent à prouver l'existence d'une flamme ou d'une pyrolyse oxydante, montrait parfois que nous avons affaire à un comportement intermédiaire entre les deux phénomènes. Nous n'obtenions ni un enregistrement de flamme normale ni celui d'une réaction lente, et la position du thermocouple par rapport à l'échantillon ne pouvait être mise en cause. Il nous fallait alors perfectionner nos moyens d'observation de la réaction afin de conclure.

Comportements particuliers à certains additifs

Jusqu'à présent, il était normal lorsque l'on traçait les limites d'autoinflammation d'obtenir une discontinuité du phénomène. C'est-à-dire que si l'on allait des hautes vers les basses températures on obtenait d'abord une inflammation du polymère puis ensuite une réaction lente pendant laquelle s'effectuait la pyrolyse oxydante. Ce comportement dit "normal" nous l'avons rencontré lorsque nous avons étudié du PVC, soit seul, soit dopé par différents composés comme Fe_2O_3 , CrO_3 , Sb_2O_5 , acétyl Acétonate de Chrome, les figures 7 et 8 représentent des enregistrements thermiques typiques de l'un et l'autre des comportements. Mais pour certains additifs tels que ferrocène, V_2O_5 , CuO , acétyl Acétonate de Cuivre déjà connus pour avoir un effet bénéfique sur la réduction des fumées lors de la combustion du PVC, la limite entre le domaine de flamme et celui de pyrolyse oxydante n'est plus aussi nette.

Ce comportement particulier à ces additifs a d'abord été mis en évidence

grâce à des enregistrements thermiques totalement différents des précédents et qui sont représentés sur la figure 9 ; nous en expliquerons les différentes étapes par la suite. L'emploi d'un photomultiplicateur nous a révélé que ces manifestations thermiques étaient dans certaines zones du domaine paramétrique, suffisamment énergétiques pour être visibles à l'oeil, comme nous l'a révélé l'installation de miroirs permettant de voir l'intérieur du réacteur lors de nos expériences. Cette installation nous a permis de localiser les émissions lumineuses au niveau même de l'échantillon. Il est intéressant de noter ici que GUYOT et coll (1 et 2) avaient déjà montré que le ferrocène provoquait des incandescences lors de la combustion lente du PVC dans l'air en dynamique. Nous retrouvons les mêmes phénomènes alors que nous travaillons en statique.

La figure 9 représente en trois schémas les différents cas de figure que nous avons pu répertorier.

L'enregistrement thermique au niveau de l'échantillon au cours des 30 secondes qui suivent l'introduction du polymère est schématisé en a . On constate au départ une baisse de température correspondant à l'introduction du porte échantillon suivie par une remontée et un premier maximum. Celui-ci comme nous le verrons plus loin est révélateur du départ de HCl bien connu pour être une réaction exothermique (3). Enfin, une seconde remontée se terminant par un deuxième maximum, comme si nous étions en présence d'une réaction de pyrolyse oxydante. Cette première portion de courbe se retrouve dans tous les cas de figure.

En 9b nous avons représenté un enregistrement de la température où après le maximum principal est apparue une nouvelle remontée pouvant atteindre lors de certaines expériences 30 degrés. Cette déflexion est suivie par un retour rapide du stylet vers la ligne de base, c'est-à-dire que la température à l'intérieur du réacteur a repris sa valeur initiale.

En 9c nous obtenons le même phénomène qu'en 9b, mais son apparition peut se faire jusqu'à après 8 minutes de réaction.

Si d'autre part, en même temps, à l'aide d'un photomultiplicateur on enregistre l'effet lumineux, il est possible de se rendre compte qu'il est concomitant de l'effet thermique.

L'enregistrement de la température, aussi peu sophistiqué soit-il, est malgré tout révélateur de trois étapes dans la réaction. Comme nous l'avons

déjà vu le premier maximum correspond au départ de HCl, le second nous apporte la preuve qu'une pyrolyse oxydante doit d'abord exister pour que le troisième phénomène ait lieu. Cette réaction lente permettant soit d'apporter en phase gazeuse un mélange susceptible de réagir, soit de modifier l'échantillon de façon à ce qu'il possède une texture telle que des réactions catalytiques de surface puissent prendre naissance comme nous le montrerons plus loin.

Grâce à l'installation de miroirs nous avons pu situer très précisément l'origine du phénomène lumineux sur l'échantillon ; cela consiste en un rougeolement comparable à celui d'une braise.

Ce comportement nous l'avons nommé incandescence chimique : c'est l'état d'un corps devenu lumineux sous l'effet d'une température élevée provoquée par une réaction uniquement chimique.

Les additifs qui, additionnés au PVC, donnent ce type de phénomène sont le ferrocène, V_2O_5 , CuO et l'acétyl Acétonate de Cuivre. Pour des raisons de simplification nous n'avons étudié que le cas du ferrocène afin de tracer le diagramme complet d'autoinflammation.

Etablissement du diagramme

L'exploration systématique du diagramme $P(O_2) = f(T)$ pour tous les additifs est un travail long. Nous avons donc décidé d'étudier l'un d'eux particulièrement et de vérifier par des expériences judicieusement choisies que le comportement des autres était identique. Nous avons porté notre attention sur le ferrocène, ce composé possédant sur les autres l'avantage d'être plus couramment utilisé dans la pratique.

Le travail initial consiste à tracer la limite d'autoinflammation. Comme nous ne pouvons modifier que deux paramètres, à savoir pression et température, il suffit d'en fixer un (par exemple la température pour des raisons de facilité) et de modifier l'autre à chaque expérience. Ainsi nous avons décidé de faire varier la température par pas de $25^\circ C$ alors qu'à chaque manipulation nous modifions la pression de 5 en 5 torr.

L'expérience consiste alors à choisir une température par exemple $500^\circ C$ et une pression (par exemple 300 torr) de façon à être sûr d'obtenir une inflammation spontanée de l'échantillon puis de recommencer l'expérience à une pression inférieure de 5 torr à la précédente. Ceci de façon répétitive jusqu'à obtenir une pyrolyse oxydante. On augmente alors la tempéra-

ture de 25°C et l'on recommence le même protocole. La plus grande précision est obtenue lorsque la ligne imaginaire qui joint les points où nous réalisons nos expériences, coupe de façon perpendiculaire la courbe limite entre deux comportements.

C'est pour cette raison que l'exploration du domaine au-dessus de 500°C environ nécessite l'emploi du protocole expérimental précédent. Par contre en-dessous de cette température les courbes sont souvent "verticales" dans ce cas nous préférons parcourir une isobare.

Cette systématique dans l'exploration du diagramme nous a permis de constater que les incandescences apparaissaient dans une région située sous la limite d'autoinflammation. De même nous avons pu nous rendre compte qu'elles n'étaient pas toutes identiques. Le grand nombre d'observations nous a montré qu'en fait il en existe de trois types principaux.

Type 1. Il s'agit d'une incandescence se produisant dans les premiers instants de la réaction, approximativement au moment où la température est revenue à sa valeur initiale, nous l'avons appelée pré-incandescence. Avant ce phénomène une autre légère élévation de température s'accompagne d'une émission lumineuse uniquement détectable avec un photomultiplicateur. Nous n'avons pu la classer avec certitude parmi les incandescences ; car il nous faudrait, par un moyen quelconque, prouver que cette élévation thermique a son siège à la surface de l'échantillon. La figure 9a permet de situer les différentes étapes.

Type 2. Nous sommes en présence d'une incandescence se produisant immédiatement après celle du type 1. Elle a une amplitude thermique d'autant plus importante que l'on se rapproche de la limite d'autoinflammation. Elle est même capable lorsque l'on se trouve dans le domaine des hautes pressions de provoquer des inflammations parasites. Ses conséquences chimiques sur les diverses productions, comme nous le verrons plus tard, sont très importantes. Nous l'avons appelée incandescence normale. Les enregistrements thermiques révélateurs de ce comportement sont tous identiques à celui rapporté sur la figure 9b.

Type 3. Une incandescence tardive, toujours précédée du type 1, mais se produisant seulement dans ce cas où le type 2 n'existe pas. Ses critères

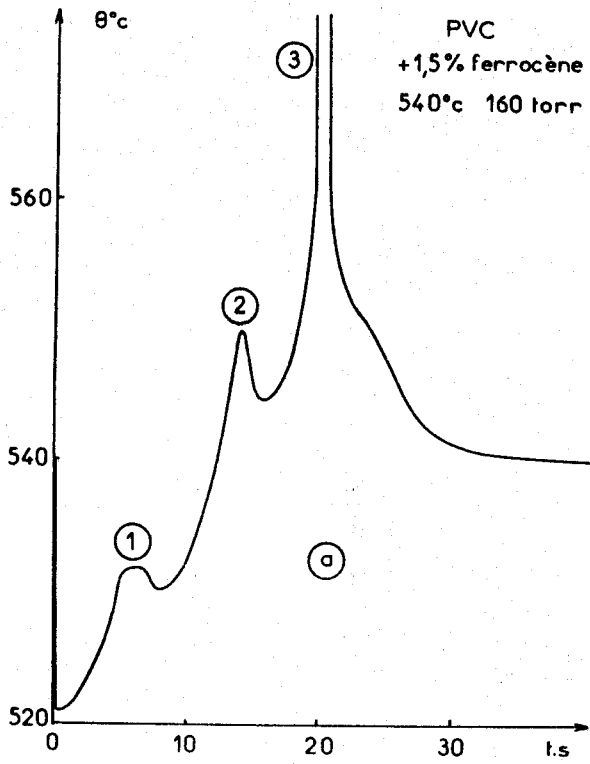


figure 7

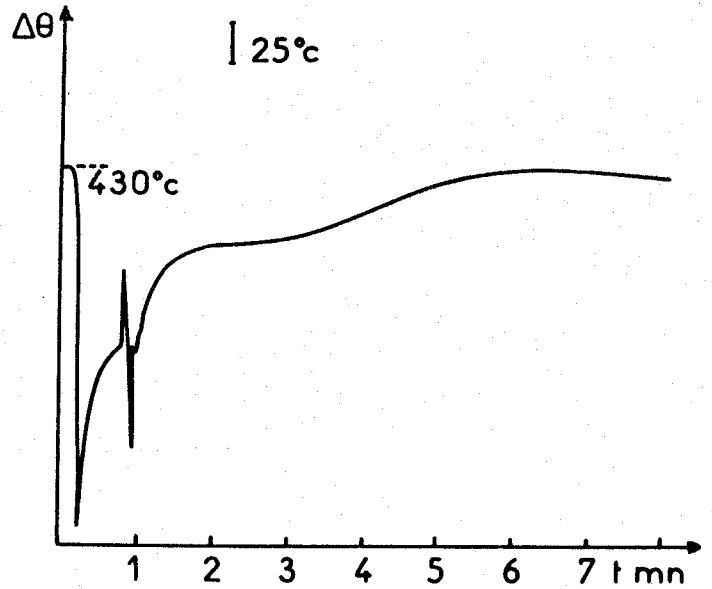


figure 8

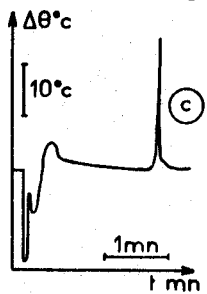
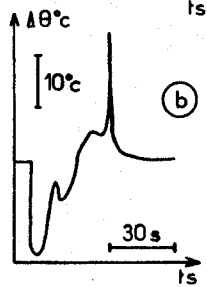
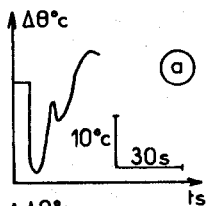


figure 9

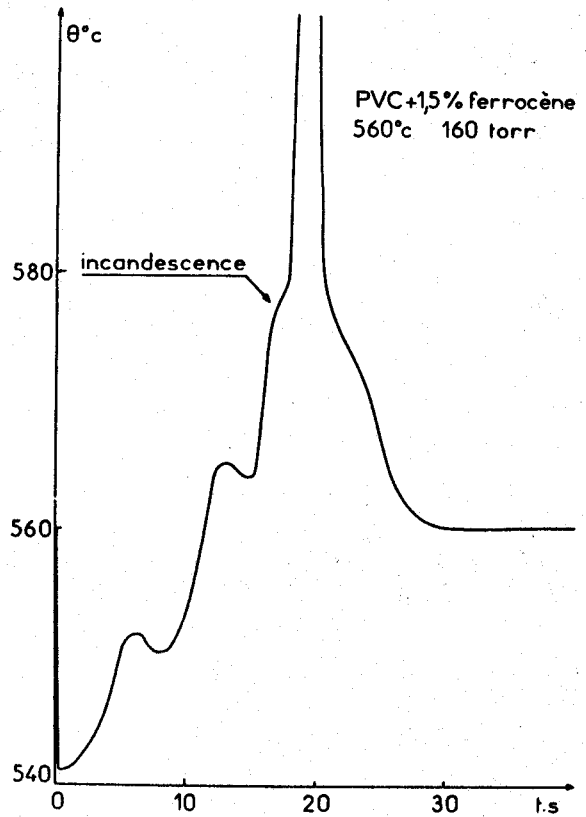


figure 10

optiques et thermiques sont identiques à ceux que nous venons de décrire précédemment ; nous l'avons appelée post-incandescence (fig. 9c).

D'autre part nous avons pu noter dans certaines zones du domaine situé sous la limite d'autoinflammation que des inflammations étaient malgré tout possible. C'est encore l'observation approfondie des enregistrements thermiques qui nous a mis sur la voie de l'explication. Sur la figure 10 nous pouvons nous rendre compte que les premiers instants de la réaction sont identiques, du point de vue de la température, à ceux que nous avons observés lors de l'existence d'incandescences. Mais juste avant la flamme, nous pouvons constater un léger épaulement sur l'enregistrement thermique, nous pouvons à ce moment observer à l'intérieur du réacteur un rougeoiement au niveau de l'échantillon, preuve de l'existence d'une incandescence qui donne alors naissance à la flamme.

Deux types de flamme ont pu être mis en évidence :

- une flamme blanche, parfois très violente, correspondant à une flamme de diffusion qui se propage dans tout le réacteur et ceci pour des pressions élevées
- une flamme rouge, beaucoup moins violente et ayant le même comportement spatial que la précédente. Sa coloration semble due à la présence de fer dans le matériau, mais une étude spectrométrique serait nécessaire pour conclure.

Le diagramme morphologique de la combustion du PVC additionné de 1,5% de ferrocène est représenté sur la figure 11. Les phénomènes que nous venons de décrire se manifestent dans des zones que nous avons tenté de délimiter dans le diagramme.

Zone 1. C'est la zone de flamme normale que l'on rencontre aussi dans le cas du PVC qui nous a servi de référence. La réaction est très brève et se produit en une seule étape conduisant à la consommation totale de l'échantillon. Un instantané de l'intérieur du réacteur, pris au moment de l'inflammation nous montre qu'il s'agit d'une flamme localisée au voisinage du matériau : c'est en fait une flamme stabilisée sur l'échantillon. (figure 12 I).

Zone 2. Zones d'incandescences normales que nous venons de définir, précédées par celles du type 1. Ce genre de comportement se retrouve dans la majeure partie du diagramme, ce qui laisse à penser que les phénomènes rencontrés dans les autres zones sont des manifestations légèrement modifiées de ce comportement général.

Une série de photographies prises toutes les demi-secondes montre l'évolution d'une telle réaction. Nous constatons bien que seul l'échantillon réagit. Le dernier cliché légèrement flou correspond à la chute du polymère qui se décolle de son support (figure 12 II).

Zone 3. Domaine où l'on a répertorié des incandescences du type 1 et des post-incandescences. Pour certaines expériences trois post-incandescences successives ont pu être dénombrées. Ce nombre augmentant d'autant plus que l'on se rapproche de la limite inférieure, c'est-à-dire du domaine de pyrolyse oxydante. Dans ce cas la luminosité du phénomène est très faible mais nous avons pu constater qu'il était bien localisé sur l'échantillon.

Zone 4. Zone de pyrolyse oxydante que l'on retrouve dans tous les travaux effectués sur la combustion des polymères. Si la réaction a une manifestation thermique pratiquement négligeable, il n'empêche que la dégradation du matériau s'effectue malgré tout. Plus on diminue la pression et la température, plus le résidu restant collé au porte échantillon est important. Nous pouvons d'ailleurs noter que le matériau a subi un changement de texture considérable. Toutes les expériences sont menées avec un parallélépipède de 1mm d'épaisseur, de largeur 3mm et de longueur 5mm, nous constatons à la fin de la réaction, dans cette zone, que l'échantillon a la forme d'une sphère plus ou moins poreuse et friable de couleur noire. Cette déformation étant vraisemblablement due pour une grande part au départ très rapide de gaz chlorhydrique.

Zone 5. C'est le domaine où apparaissent des phénomènes plus complexes souvent dominés par des flammes rouges ou blanches.

Sa frontière inférieure est difficilement délimitable car le passage d'une incandescence normale à une incandescence suivie d'une flamme n'est pas toujours une expérience reproductible. La précision nécessaire au contrôle de la température et de la pression n'étant pas toujours suffisante. D'au-

tre part, la température atteinte par l'échantillon lors de l'incandescence dépend de nombreux paramètres que nous ne maîtrisons pas, ainsi donc l'énergie apportée au matériau peut être dans certains cas suffisante pour initier une flamme.

La possibilité de faire des photographies de l'intérieur du réacteur nous a révélé l'énorme différence qui existait entre ces flammes en deux étapes et les autoinflammations,

Dans cette zone deux distinctions peuvent encore être faites. Lorsqu'on se rapproche de la limite d'autoinflammation, l'incandescence est capable d'initier une flamme de coloration blanche, correspondant à l'inflammation du mélange gazeux issu du matériau pendant la pyrolyse oxydante qui a précédé l'apparition de l'effet lumineux. Cet état de fait est bien mis en évidence par la série de photographies (figure 12 III) où l'on se rend compte que la flamme prend naissance légèrement au-dessus de l'échantillon (IIIc) c'est-à-dire dans la partie du mélange gazeux qui est la plus chaude, pour se propager ensuite à tout le réacteur en créant des turbulences (IIIId). Ces deux photographies sont obtenues à partir de deux manipulations distinctes, mais nous avons eu la chance de saisir le début de l'inflammation quelques centièmes de seconde avant la flamme. On le voit, ce type d'inflammation est de nature totalement différente de celle que nous avons décrite dans la zone 1. Dans ce cas en effet il s'agit véritablement d'une autoinflammation du matériau. Celui-ci se pyrolyse en donnant des matériaux qui s'enflamment en communiquant la combustion au reste de l'échantillon. En quelque sorte l'origine du phénomène est dans la phase gazeuse. Dans le cas présent, les conditions paramétriques sont telles que le mélange produit par la pyrolyse ne peut plus exploser. C'est alors la réaction superficielle d'incandescence qui fournit au milieu l'énergie nécessaire. L'origine du phénomène se situe sur l'échantillon lui-même. En général, le délai d'une telle inflammation, provoquée par incandescence est suffisamment long, pour que les gaz de pyrolyse puissent diffuser dans tout le réacteur, d'où l'aspect de la photographie IIIId.

Lorsqu'on se trouve dans la partie inférieure de cette cinquième zone, l'incandescence est capable d'initier de la même façon que précédemment, une flamme rouge, résultant elle-aussi, de l'inflammation du mélange gazeux. Ce phénomène est de loin beaucoup moins violent et sa durée plus grande. Le mécanisme est vraisemblablement identique à celui des flammes

blanches, mais la pression trop faible fait que la vitesse de propagation dans le réacteur est considérablement diminuée (figure 12 IV).

Etant donné la complexité des comportements que nous venons de mettre en évidence, il apparaît que l'étude physico-chimique ne convient plus pour nous permettre de répondre à toutes les questions que nous nous sommes posées au cours de cette étude préliminaire.

L'apparition de phénomènes nouveaux, intermédiaires entre la pyrolyse oxydante et l'autoinflammation, ne doit pas nous faire oublier que cet ensemble est un tout. L'analyse chimique quantitative s'impose si l'on veut savoir dans quelle mesure l'existence de ces incandescences vient perturber la transition habituellement bien établie et dont la frontière est la limite d'autoinflammation.

B - ETUDE ANALYTIQUE

La combustion lente ou vive du PVC a fait l'objet de nombreuses recherches. Quand le polymère est chauffé à des températures inférieures à 200°C le seul produit volatil mesuré par spectrométrie de masse est le chlorure d'hydrogène (4). Au-dessus de 200°C une petite quantité de benzène et d'autres hydrocarbures aliphatiques insaturés ou aromatiques sont éliminés mais jamais du chlore ni de l'hydrogène n'ont été détectés (5). Le résidu peut être rose, rouge, jaune, orange, brun ou noir selon les conditions et généralement il est insoluble dans les solvants usuels. Les couleurs sont dues à la présence de structures caroténoïdes et le spectre d'absorption ultraviolet du PVC dégradé, laisse apparaître une certaine ressemblance avec les spectres de polyènes (6) impliquant que le polymère déshydrochloré à la structure suivante $-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$ La couleur a aussi été attribuée à des structures fulvène (7) et dans le cas de photo-dégradation à un recouvrement par une pellicule de carbone (8). L'augmentation de l'insolubilité et du poids moléculaire est expliquée en termes de réactions conduisant à des structures réticulées qui ont un effet très prononcé sur les propriétés mécaniques.

L'oxygène, qui est toujours présent durant la mise en oeuvre du PVC a l'effet le plus prononcé sur la dégradation thermique en augmentant la déshydrochloration(9) en décolorant le polymère dégradé (10) et en réduisant le poids moléculaire (11).

Les résultats expérimentaux montrent que même une faible concentration d'oxygène dans l'azote technique est suffisante pour causer une augmentation de la vitesse de déshydrochloration. Cette vitesse, constante dans une atmosphère inerte, est remplacée par une évolution accélérée dans l'air ou dans l'oxygène pur.

Cette accélération a été constatée par de nombreux chercheurs (12) et doit être prise en compte lorsque l'on veut formuler un mécanisme de déshydrochloration lors d'une oxydation thermique.

L'évolution accélérée du HCl dans l'oxygène a été observée dans des systèmes isothermes, et l'auto-catalyse n'est pas, à cause de cela, le résultat de la nature exothermique de la déshydrochloration du PVC dans l'oxygène (13). Un grand nombre d'articles s'intéressent à la stabilisation du PVC d'un point de vue très pratique, mais on connaît très peu de chose sur le mécanisme précis selon lequel certains matériaux agissent. La plupart des travaux s'attachent surtout à ralentir le départ de l'acide chlorhydrique, mais nous avons pensé à la suite des travaux de GUYOT, que l'action des stabilisants devait se faire sentir aussi sur les mécanismes d'oxydation de la chaîne polyéthylénique. Nous savions, d'après ces travaux, que le ferrocène avait simultanément une action sur la réduction des quantités de fumées mais aussi et surtout sur la production de benzène.

Afin de connaître les perturbations que pouvaient engendrer l'existence des incandescences nous avons tenté de rassembler le maximum de résultats sur les produits que pouvait donner la réaction d'oxydation de la chaîne hydrocarbonnée.

Pour aborder le problème nous avons pensé qu'il serait utile, étant donné que l'on travaille en statique, de connaître les concentrations de différents produits en fin de réaction. Restait alors à choisir, dans le diagramme morphologique que nous venions de tracer, dans quelle zone nous aurions le plus de résultats permettant de rendre compte de l'évolution.

Evolution des quantités de produits accumulés en fin de réaction
dans le domaine des incandescences en fonction de la température

Plusieurs avantages nous ont incité à choisir une isobare pour réaliser nos expériences. D'abord cela permet d'utiliser des masses de polymères qui varient peu (donc peu de variation de volume de l'échantillon pouvant modifier la réaction). Puis cela permet, en modifiant uniquement la température, d'obtenir tous les types de phénomènes que nous avons mis en évidence.

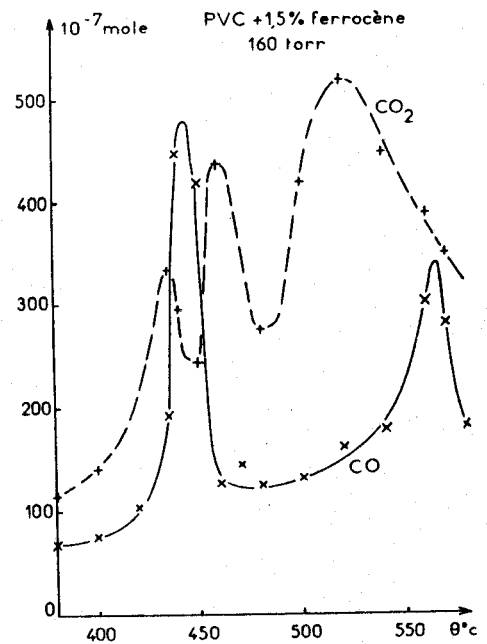
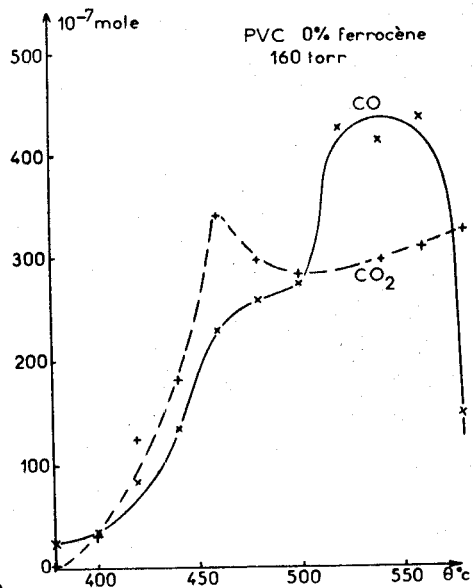
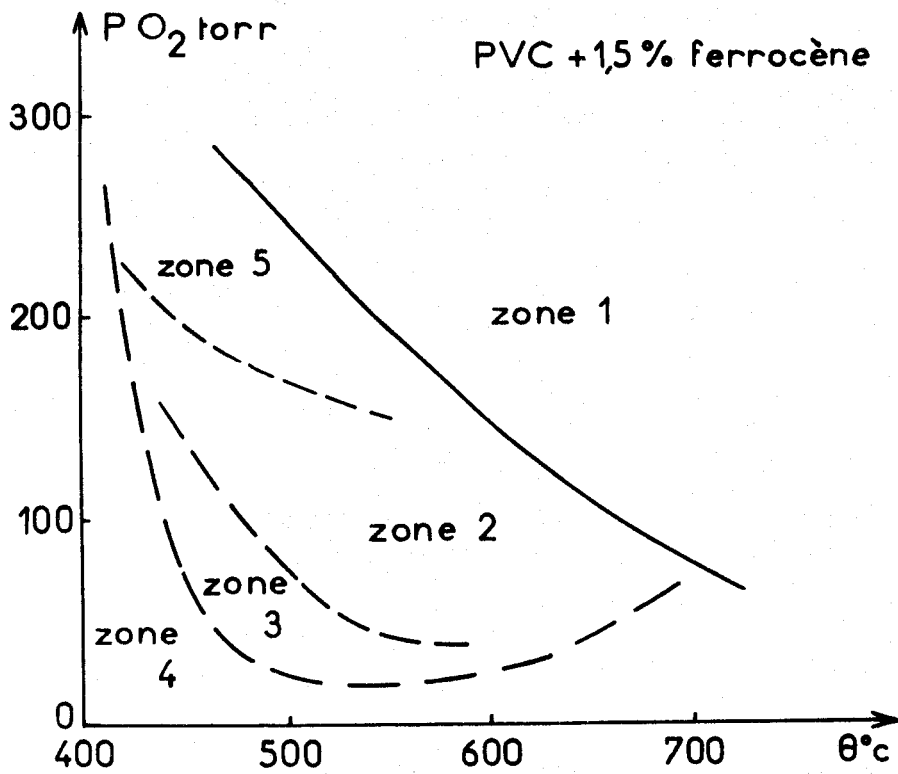
Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à doser les produits majoritaires et ceux que nous pensions être les plus influencés, à savoir les oxydes de carbone, le benzène et le toluène, ces deux derniers pouvant être considérés, sinon comme les précurseurs, du moins comme les traceurs de la formation du carbone. Afin de pouvoir faire une étude sérieuse, nous avons fait sans cesse référence au PVC seul en le soumettant aux mêmes expériences.

Evolution des oxydes de carbone pour le PVC seul

La figure 13 rend compte des deux productions en fin de réactions, ce graphique peut être divisé en deux parties. Pour des températures inférieures à 500°C le CO₂ et le CO se comportent de façon identique, tout au plus, peut-on noter un léger maximum de CO₂ vers 460°C. Par contre, au-delà de 500°C le gaz carbonique ne varie pratiquement plus alors que l'oxyde de carbone, qui jusque là était produit en quantité inférieure à celle du CO₂, devient prépondérant pour diminuer fortement au fur et à mesure que l'on s'approche de la limite d'autoinflammation.

Evolution des oxydes de carbone pour le PVC additionné de 1,5% de ferrocène

La figure 14 rassemble des résultats obtenus. Dans ce cas l'introduction du ferrocène a profondément modifié le diagramme. Une première remarque peut être faite : la quantité de CO produite est généralement inférieure à celle de CO₂ sauf vers 440°C où nous pouvons constater une inversion. La chute brutale que nous remarquons par la suite correspond à la zone d'incandescence pendant laquelle la production globale est sévèrement ralentie. Quant à la formation de CO₂ nous pouvons noter une première perturbation vers 450°C simultanée avec le pic de CO. De 450°C à 480°C un deuxième maximum de production de gaz carbonique semble lié di-



BUS
LILLE

rectement à la nature même du PVC puisque nous le retrouvons aux mêmes températures sur le diagramme du PVC seul (fig. 13).

De 480°C à 530°C il y a augmentation régulière qui va de pair avec la dégradation du polymère lorsque la température augmente. A partir de 530°C la nouvelle chute de production semble être en relation avec l'existence, dans cette zone, de flammes tantôt rouges tantôt blanches.

Evolution des oxydes de carbone pour le PVC additionné de 0,8% de ferrocène

Nous n'avons pas exploré le diagramme complet d'autoinflammation du PVC chargé de 0,8 % de ferrocène, mais nous avons exploré l'isobare 160 Torr. En-dessous de 400°C se situe la zone de pyrolyse oxydante, de 400 à 430°C nous traversons la zone de post-incandescence, de 430° à 500°C se manifestent les incandescences normales, au-delà de 500°C nous retrouvons la zone des inflammations parasites.

C'est-à-dire que pour cette isobare particulière nous retrouvons pratiquement le même comportement que pour le PVC chargé par 1,5 % de ferrocène. Il était donc raisonnable de penser que les évolutions des productions d'oxyde de carbone ont une signification comparable aux précédentes.

Sur la figure 15 nous avons rassemblé les résultats obtenus. La courbe rendant compte de l'évolution du CO₂ présente deux parties. De 380°C à 460°C nous retrouvons un premier maximum pratiquement dans la même gamme de températures que dans les deux exemples que nous venons de traiter. Par contre de 490° à 580°C, la production de CO₂, alors que nous traversons la zone de flammes parasites, est maximum et ne semble pas perturbée. Nous pouvons d'autre part noter que les quantités de CO₂ sont en général supérieures à celles de CO, dont la courbe d'accumulation admet un maximum situé dans la zone des incandescences. Mais dès que des inflammations parasites apparaissent la diminution de production est très sensible puisque très rapidement, il se produit trois fois moins d'oxyde de carbone.

Dans les mêmes conditions, nous avons suivi les productions de benzène et de toluène. Le benzène, comme l'ont montré les travaux de GUYOT, est le produit le plus fortement affecté (au même titre que les fumées) lorsqu'on mélange du ferrocène au PVC.

Comme précédemment, nous nous sommes toujours référé au PVC seul.

Evolution du benzène et du toluène pour le PVC seul

Sur la figure 16 les évolutions des produits sont rassemblées à titre de comparaison. Nous pouvons remarquer que l'évolution du toluène est très lente et que la quantité produite est très faible vis à vis de celle du benzène. Puisque l'on se situe dans le domaine de pyrolyse oxydante du PVC nous ne constatons pas de fluctuations. La production augmente lentement lorsqu'on élève la température de la réaction. La courbe représentant l'évolution des quantités de benzène piégées en fin de réaction ne subit pas non plus de perturbation, sauf peut être un léger changement de pente vers 50 degrés en-dessous de la limite d'auto-inflammation.

Evolution du benzène et du toluène pour le PVC additionné de 1,5% de ferrocène

Les modifications dans ce cas sont considérables (figure 17), trois parties dans ces courbes peuvent être délimitées. Dans la zone de pyrolyse oxydante (en-dessous de 410°C) la quantité de toluène produite en fin de réaction est plus importante que celle de benzène ce qui est déjà l'inverse de ce que nous constatons pour le PVC seul. Puis dans le domaine des incandescences (410°C à 490°C) une chute brutale dans la production apparaît, accompagnée par une inversion des courbes. Il paraît donc évident que l'existence des phénomènes d'incandescence agit directement sur les quantités de produits émises lors de telles réactions. Au-delà de 500°C nous constatons un nouveau changement de comportement, preuve d'une modification du mécanisme. La production de benzène est pratiquement constante lorsqu'on traverse la région des inflammations parasites et en même temps beaucoup plus importante que dans la région précédente. Celle de toluène semble un peu plus affectée par ces phénomènes bien que globalement nous obtenions plus de ce produit que de benzène, en fin de réaction. De même, la comparaison de ce diagramme avec le précédent nous montre combien l'introduction du ferrocène a été efficace surtout sur l'émission de C_6H_6 (8 fois moins de production dans ce cas).

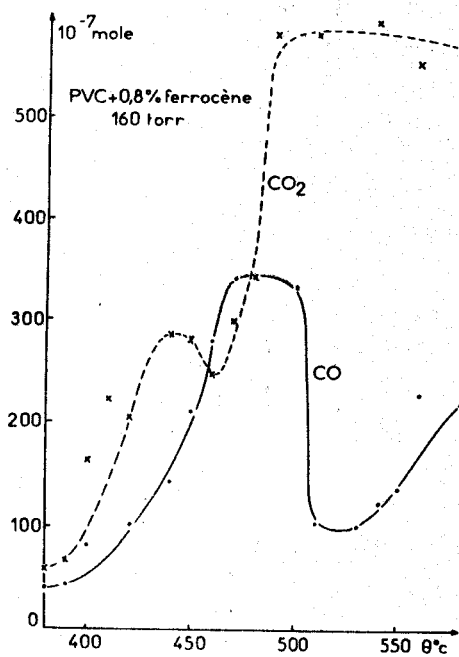


figure 15

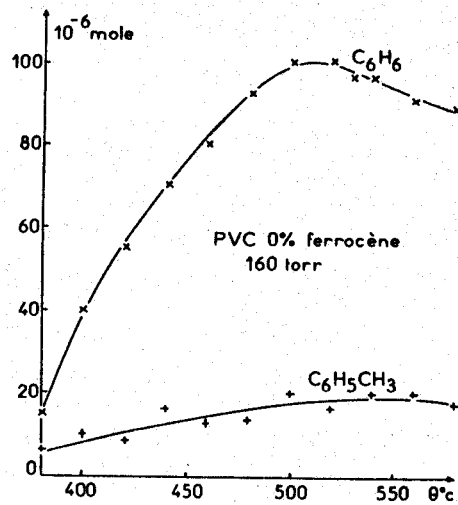


figure 16

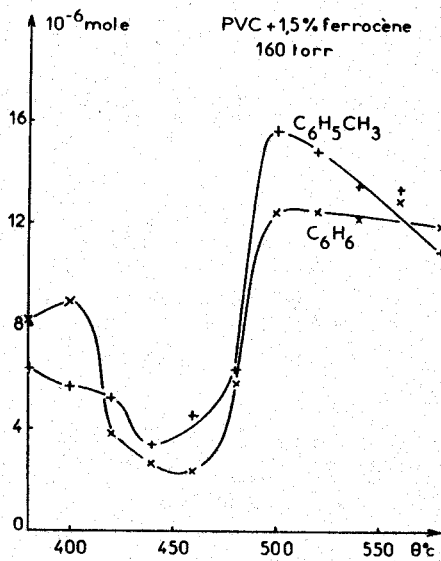


figure 17



Si l'introduction de ferrocène dans le PVC modifie le comportement physico-chimique du polymère, au niveau des produits révélateurs d'un certain mécanisme de combustion, nous pouvons dire que la modification est tout aussi perceptible. Dans les domaines où nous avons mis en évidence des phénomènes nouveaux nous avons pu constater que les produits issus de la réaction subissaient des variations de production directement attribuables à ces comportements, à savoir:

- si on s'attache à suivre l'évolution du CO produit, la présence du ferrocène a pour effet d'en faire diminuer la quantité, sauf à 440°C, où il s'en produit beaucoup plus. Au moment des inflammations parasites on assiste à une légère remontée avec un maximum vers 560°C.

- quant au CO₂, nous constatons une légère baisse à 440°C que l'on peut corréler avec l'augmentation simultanée de la concentration du CO. Une importante augmentation apparaît au moment des flammes parasites avec un maximum vers 520°C.

- pour le benzène, la quantité produite est généralement beaucoup plus petite que dans le cas du PVC seul, mais cette quantité est encore plus réduite dans la zone des incandescences.

- pour le toluène, les productions sont du même ordre de grandeur dans l'un et l'autre cas tout au plus peut-on constater une diminution de la quantité produite quand apparaissent les incandescences.

Ces quatre conclusions nous amènent à faire deux observations :

- l'existence des incandescences défavorise les produits lourds du type benzénique et perturbe la production des oxydes de carbone avec une tendance générale apparente (comme nous le montrerons) à favoriser CO₂.

- l'apparition des flammes parasites provoque l'accumulation soit du gaz carbonique soit du CO selon la température.

Il nous semble donc essentiel de savoir, à quel moment dans une réaction où apparaît soit une incandescence soit une inflammation parasite, il y a perturbation dans la production de ces différents corps.

Evolution des produits au cours du temps

Le piégeage en fin de réaction, des produits issus de la combus-

tion du polymère, nous a déjà permis de nous rendre compte combien l'influence de l'additif était grande. Mais étant donné que l'on travaille en statique et à haute température deux phénomènes au moins peuvent avoir lieu :

- soit l'établissement d'équilibre à l'intérieur du réacteur si on attend trop longtemps
- soit des réactions entre les produits.

Dans les deux cas cela ne nous autorise plus à être aussi affirmatif dans les résultats que nous obtenons.

D'autre part, tous les dosages précédents nous permettent d'affirmer que dans telle zone il se produit plus ou moins de tel ou tel composé. Par contre, si nous sommes capable de dire que tel phénomène est responsable de tel comportement, nous serons alors mieux renseigné sur l'origine et sur les conséquences des constatations que nous avons pu faire précédemment. La condition essentielle à la réussite de notre entreprise est la maîtrise totale d'une réaction donnée ; celle-ci doit être facilement reproductible et suffisamment longue pour que l'on ait le temps de faire des dosages, ce que nous avons vérifié. L'expérience consiste à détendre les produits de la réaction dans le circuit de piégeage afin, d'une part, d'arrêter la réaction et, d'autre part, de faire des prises d'échantillon. Nous avons mené notre étude à deux températures ; à 440°C afin d'obtenir une incandescence et à 540°C pour étudier une inflammation parasite.

Analyse de la phase gazeuse à 440°C en fonction du temps

Cas des oxydes de carbone et de certains aromatiques

Cette température particulière est celle à laquelle nous avons constaté une très forte production de CO en fin de réaction alors qu'en même temps nous avons un minimum de formation de CO₂. Nous avons aussi noté que les deux produits aromatiques majoritaires voyaient leur quantité passer par un minimum dans cette zone de température. La figure 18a est la représentation de l'enregistrement thermique réalisé lors d'une expérience complète. Nous retrouvons en ① une pré-incandescence très faiblement lumineuse simultanée avec la faible élévation de température, puis en ② l'incandescence elle-même mise en évidence par la très forte élévation de tem-

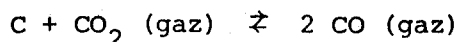
pérature qu'elle produit, enfin retour très rapide aux conditions thermiques initiales.

Comme nous l'avons constaté dans les expériences précédentes, la production de CO est supérieure à celle de CO₂ (figure 18b), nous pouvons noter aussi que ces accumulations sont liées à l'existence de l'incandescence. Avant celle-ci, les deux oxydes de carbone sont en faible quantité et au moment où elle prend naissance, nous constatons une brusque variation dont l'amplitude se stabilise ensuite jusqu'à la fin de la réaction.

Quant au benzène et au toluène (fig. 18c) leur vitesse d'accumulation initialement maximale tend vers zéro au moment de la pré-incandescence pour devenir négative au moment de l'incandescence, à la suite de quoi les productions ne varient plus jusqu'à la fin de la réaction. Pour des raisons évidentes de comparaison nous avons suivi l'évolution de ces mêmes produits pour du PVC seul (fig. 18d). Les vitesses initiales sont encore ici maximales mais plus élevées que dans le cas du PVC additionné de ferrocène. Le rapport de ces vitesses est de 10 pour le benzène et de 4 pour le toluène en faveur du PVC ne contenant pas d'additif anti-fumées. De même nous pouvons observer que les quantités obtenues en fin de réaction de combustion du PVC sont quinze fois plus grandes pour le benzène et six fois plus pour le toluène.

Complexité du milieu réactionnel : problème du chlore

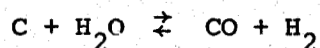
FRANKLIN (14) avait déjà retenu le PVC comme modèle de carbone graphitable, nous pouvons donc considérer que l'on se trouve en présence d'un système très complexe dans lequel les éléments essentiels sont : le carbone, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'eau, le gaz chlorhydrique. La réaction, dite réaction de Boudouard, est alors possible, et probable, selon l'équation :



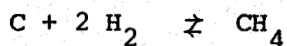
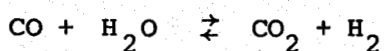
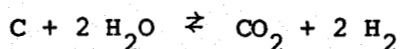
L'influence des impuretés contenues dans le carbone est considérable, en effet, leur élimination diminue le nombre d'atomes de carbone susceptibles d'intervenir comme sites réactifs, mais ne modifie pas le mécanisme d'action de ces sites. La présence de fer ou de sodium augmente fortement la réactivité du carbone, par effet catalytique. L'une des théories (15) stipule que les catalyseurs modifient les niveaux d'énergie du système réagis-

sant. Par interaction avec les électrons π des plans du réseau graphitique, les catalyseurs provoquent des modifications dans les liaisons qui facilitent la réaction au niveau des centres actifs situés à la périphérie des plans.

La vapeur d'eau réagit sur le carbone en donnant un mélange de CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . La proportion de ces produits dépend de la température et de la pression. La réaction fondamentale est certainement :



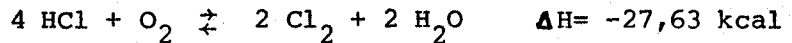
à laquelle se superposent plusieurs réactions secondaires comme :



De nombreux éléments chimiques interviennent pour modifier la vitesse de cette réaction. KRÖGER et collaborateurs (16, 17) ont montré que les oxydes métalliques de chaleur de formation moyenne favorisent la réaction. Ce sont, dans l'ordre d'activité croissante : Cu, Cr, Ni, Fe, U, Co, Al. L'influence des impuretés du comburant est encore plus complexe que celle des impuretés du graphite lorsque la réaction a lieu avec l'oxygène, on constate de nombreuses inversions d'effets selon les conditions expérimentales. L'action inhibitrice de l'eau, qui diminue avec la température, s'estompe pour des consommations d'échantillons supérieures à 50 %.

Les halogènes et les composés halogénés présentent la propriété d'inhiber énergiquement la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène. Cette propriété a été utilisée par de nombreux chercheurs dans le but de démontrer que le produit primaire de la réaction d'oxydation du carbone par l'air était CO et que CO_2 provenait de la réaction secondaire. Contrairement au cas de la réaction avec l'oxygène où on n'a constaté aucune inhibition de CO et de CO_2 , il a été montré que CO inhibe la réaction du graphite avec le gaz carbonique. Celle-ci est encore plus inhibée avec des concentrations relativement élevées (de 0,1 à 6 %) d'éléments tels que : chlore, brome, iode, tétrachlorure de carbone. Il est donc peu probable que ces différentes inhibitions relèvent de mécanismes analogues.

De même, dans le milieu où s'effectue la réaction, le gaz chlorhydrique et l'oxygène peuvent réagir ensemble selon la réaction d'équilibre dite de Deacon :



La constante d'équilibre d'une telle réaction est donnée par la formule :

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \times P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \times P_{\text{O}_2}} \quad \textcircled{\text{I}}$$

Cette réaction montre que l'on se déplace dans le sens de la formation du chlore par abaissement de la température. On voit également que la pression partielle du gaz chlorhydrique exerce une influence prépondérante sur la valeur de la constante.

Aux basses températures, la réaction de formation du chlore est très lente même à 400°C. Elle est activée par certaines substances catalysantes notamment par les sels de cuivre bivalents(18).

Dosage de l'eau, de l'oxygène, du gaz chlorhydrique

Afin de faciliter la comparaison et à titre de renseignement, car ce résultat est déjà bien connu, nous avons rassemblé sur une même figure (18e) les productions d'acide chlorhydrique pour du PVC avec et sans ferrocène. Il est possible de se rendre compte que très rapidement la réaction est terminée dans l'un et l'autre cas, tout au plus peut-on noter qu'en présence de ferrocène, la quantité est moindre. Cela peut être dû à des réactions de HCl avec d'autres produits issus de la réaction et notamment du fer ; la filiation fer - FeCl_3 - Fe_2O_3 et oxychlorures pouvant être envisagée. Le premier palier (en-dessous de 12 secondes) constaté dans chaque cas semble provenir du fait que l'échantillon n'atteint pas instantanément la température de l'expérience. Notons aussi qu'il est très difficile de donner une signification à ces paliers quand on sait que les mesures des faibles quantités, par notre méthode, sont assez discutables. Pour la même raison, il est difficile de mettre en évidence le caractère auto-accélééré, bien connu, du dégagement de HCl ; la vitesse initiale devant être nulle. Nous avons réussi dans les mêmes conditions à doser l'eau de la réaction (figure 18f). Nous avons constaté dans les deux cas que sa

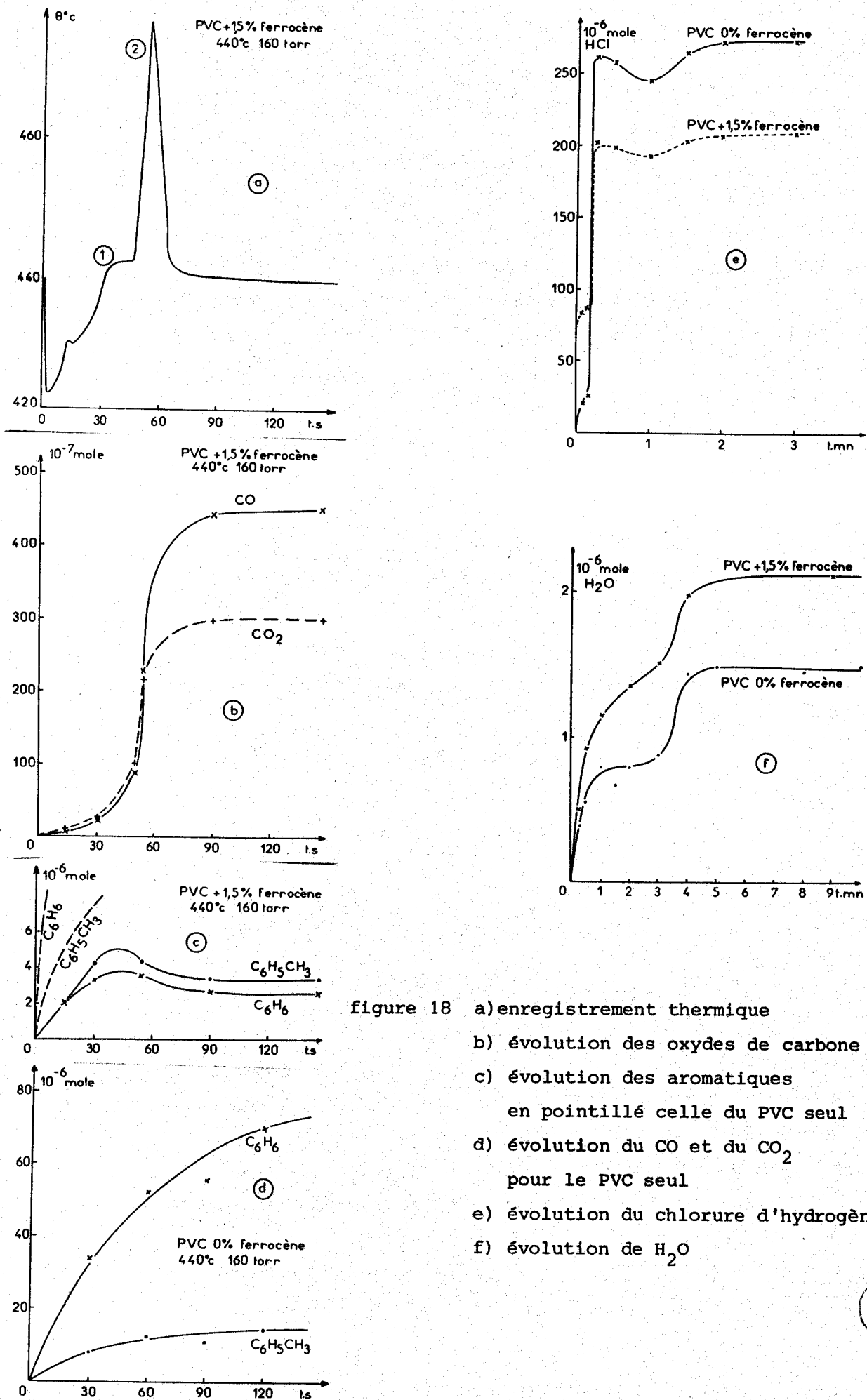


figure 18 a) enregistrement thermique
 b) évolution des oxydes de carbone
 c) évolution des aromatiques
 en pointillé celle du PVC seul
 d) évolution du CO et du CO₂
 pour le PVC seul
 e) évolution du chlorure d'hydrogène
 f) évolution de H₂O

production s'étalait sur environ 5 minutes, alors que la réaction ne semble durer qu'une minute 30 secondes. De plus, ces deux courbes admettent un palier vers 2 minutes après le début de l'expérience, palier beaucoup plus prononcé pour le PVC seul. Puis les deux productions redémarrent ensuite pour se stabiliser enfin. Ce redémarrage ne peut pas s'expliquer par une réaction au niveau de l'échantillon. Nous démontrerons plus tard que l'incandescence qui se manifeste au cours d'une telle expérience a pour effet de "consommer" tout l'échantillon. Il semble donc plus logique d'attribuer ce regain de production d'eau à des réactions en phase gazeuse entre des produits oxygénés issus de la pyrolyse oxydante du polymère. Nous avons aussi suivi les variations de la quantité d'oxygène employé pour réaliser nos expériences. Etant donné la précision des dosages, nous pouvons considérer que la consommation est négligeable par rapport à la quantité qui était introduite au départ. Nous reviendrons sur l'ensemble de ces résultats au cours de la discussion pour examiner le problème du chlore.

Analyse de la phase gazeuse à 540°C en fonction du temps

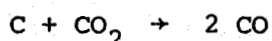
Notre étude ne serait pas complète si nous ne nous étions pas intéressé à l'influence des inflammations parasites précédemment observées et qui sont le fait le plus marquant dans cette partie du diagramme immédiatement située sous la limite d'autoinflammation.

Cette température de 540°C a été choisie à cause des perturbations que nous avons relevées lorsque nous avons fait des dosages en fin de réaction (figures 14, 15, 16).

Sur la figure 19a nous avons reproduit un enregistrement thermique réalisé au cours d'une expérience. En ② nous constatons une élévation de température provoquée par l'incandescence immédiatement suivie par l'inflammation parasite ③. Notons que dans certains cas, les deux phénomènes sont tellement rapprochés que l'incandescence ne se manifeste que par un épaulement dans le pied de la courbe d'élévation de température provoquée par la flamme. (figure 10) .

L'apparition de l'incandescence peut être associée à la produc-

tion en quantités très faibles de CO et CO₂ (figure 19b) avec légèrement plus d'oxyde de carbone que de gaz carbonique comme précédemment et ceci pendant toute l'incandescence, alors que l'inversion CO,CO₂ ne se manifeste qu'après. De même l'apparition de la flamme est immédiatement suivie par une très forte augmentation du CO₂ qui se " consomme " ensuite, peut-être à cause d'une incandescence "résiduelle", sous-jacente à la flamme et mise en évidence par un épaulement sur la courbe de variation de température (figure 19a). Il est alors possible d'envisager la réaction entre le gaz carbonique et le carbone, selon la réaction :



ce qui expliquerait l'augmentation simultanée de la quantité de CO. L'incandescence notée ① est encore associée à la destruction catalytique d'une grande quantité des espèces aromatiques figure 19c, alors que la flamme ne semble pas perturber leur production. A l'opposé des oxydes de carbone qui n'apparaissent qu'après 10 secondes de réaction, nous observons pour le benzène et le toluène que leurs vitesses initiales sont maximales dès le début de l'expérience.

En référence nous donnons l'évolution de ces mêmes produits, figure 19d, dans le cas d'une réaction réalisée avec le PVC seul. Comme cela était concevable d'avance, les vitesses initialement maximales tendent vers zéro en fin de réaction. De plus, comme nous nous situons encore dans le domaine pyrolyse oxydante, nous ne constatons pas de brusques variations dans les courbes d'accumulation. Nous pensons que la trop grande différence de comportement à 540°C, entre le polychlorure de vinyle seul et celui additionné de ferrocène, ne permet seulement que la comparaison des quantités obtenues en fin de réaction. Ainsi nous pouvons dire que l'adjonction de ferrocène a considérablement modifié le mécanisme, puisque la quantité de benzène a été réduite d'un facteur 15, le toluène étant beaucoup moins affecté.

C - DISCUSSION

De nombreux résultats concernant les produits de décomposition issus de la combustion du PVC sont déjà parus (19, 20). La plus grande partie d'entre-eux, que nous ne citerons pas, suivent l'évolution du gaz chlorhydrique dans les premiers instants de la réaction. Notre étude a

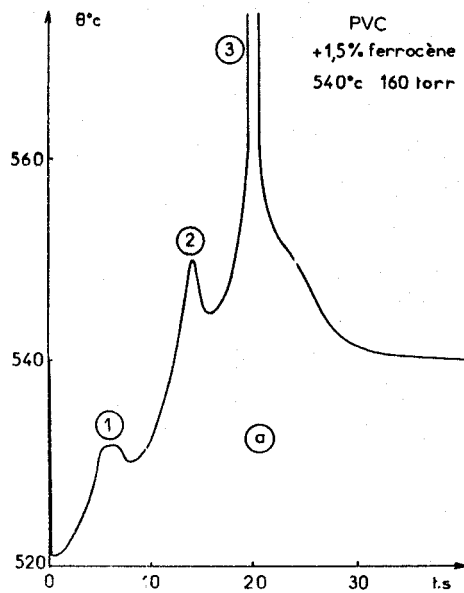


figure 19 a) enregistrement thermique.

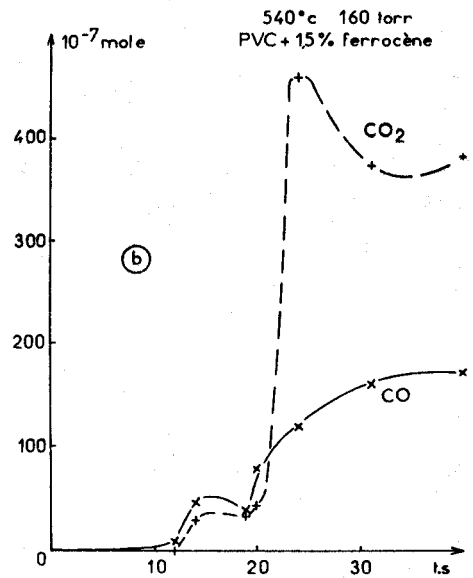


figure 19 b) évolution des oxydes de carbone.

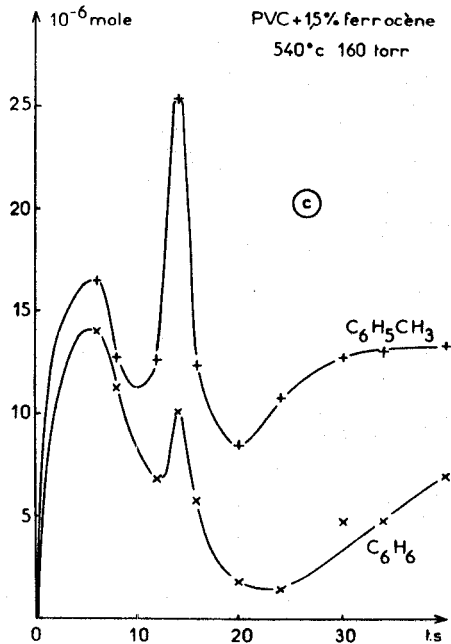


figure 19 c) évolution du benzène et du toluène.

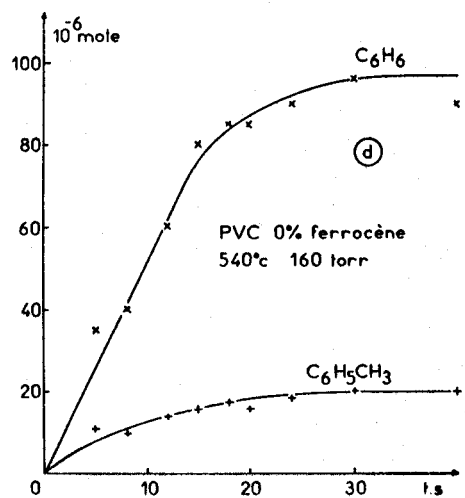


figure 19 d) évolution des aromatiques pour le PVC seul.

été plus particulièrement orientée vers l'influence des additifs anti-fumées sur les températures d'autoinflammation. Dans un second temps, nous avons dressé un catalogue des phénomènes de luminescence et d'inflammations parasites qui apparaissent lorsqu'on s'intéresse plus spécialement au cas du ferrocène.

Enfin, nous nous sommes attachés à préciser les effets chimiques de ces comportements, sans toutefois s'occuper, pour l'instant, du résidu carboné.

Les mesures des températures d'autoinflammation réalisées avec chaque additif que nous possédions, permettent de nous rendre compte que leur introduction a systématiquement diminué la stabilité thermique du polymère. C'est souvent le résultat que l'on obtient lorsqu'on utilise un produit à d'autres fins qu'ignifugeant. La stabilisation thermique du PVC nécessite l'emploi de produits spécifiques qui, mélangés au polymère en poudre, absorberont le gaz chlorhydrique au moment de sa formation.

Par contre, l'utilisation d'agents de mise en oeuvre autorisant une température plus élevée lors des opérations de façonnage du matériau, provoque le relèvement de la température d'autoinflammation du polychlorure de vinylesans additif. L'étude, plus particulière, du comportement au feu en présence de ferrocène nous révèle dans ce cas un effet inhibiteur sensible et déjà pleinement efficace dès l'addition de 0,8 % en poids. La similitude de comportement est remarquable si l'on s'intéresse à l'indice d'oxygène, à la diminution des fumées ou du benzène produit, ainsi qu'à la quantité de résidu obtenu.

Les valeurs de l'indice d'oxygène augmentent de 40% quand les quantités de ferrocène s'élèvent jusqu'à 1,5%, alors que dans le même temps, le poids des résidus diminue de 85%. De la même façon, les quantités de benzène émises lors d'expérience de pyrolyse "flash", décroissent quand la concentration d'additif augmente (1). Cela laisse supposer que toutes ces mesures sont liées et qu'elles doivent trouver leur origine dans un mécanisme unique.

Une meilleure résistance au feu du PVC stabilisé est

engendrée par l'addition du ferrocène. Elle est mise en évidence par le relèvement des températures d'autoinflammation et des valeurs des indices d'oxygène. Elle s'accompagne d'un changement de mécanisme défavorisant la production du benzène, lui-même connu pour être responsable de la formation d'une partie des fumées. La présence du ferrocène semble être à l'origine de la modification de texture du matériau, tendant à le rendre de plus en plus réfractaire comme en témoigne l'importance croissante des résidus.

Pourtant dans l'oxygène, on se rend compte que les diverses concentrations du même additif n'influent pas beaucoup sur les limites d'autoinflammation. Dans le domaine des températures relativement élevées (700°C) et des pressions faibles (inférieures à 100 torr), l'hypothèse du départ prématuré du ferrocène provoqué par les températures atteintes et accentué par les faibles pressions rencontrées, expliquerait le comportement pratiquement similaire de tous les échantillons. Il s'agirait alors d'un effet physique, mais dans l'éventualité d'un effet chimique, il faudrait envisager la destruction, par oxydation, de l'un des constituants de la synergie envisagée précédemment.

Ces diverses observations nous incitent à penser que le ferrocène a une action beaucoup plus efficace quand il agit au niveau de l'échantillon, en faisant diminuer la formation du benzène et augmenter les températures d'autoinflammation. Tout comme GUYOT et ses collaborateurs (1) l'ont noté lors de la combustion du matériau, nous avons nous aussi constaté des phénomènes de rougeoiement au niveau de l'échantillon. L'exploration systématique du diagramme phénoménologique nous a permis de mettre en évidence que ces manifestations se produisaient entre les zones de flammes normales et de pyrolyse oxydante, sans toutefois modifier la limite d'autoinflammation.

Dans la plus grande partie du domaine nous relevons des incandescences. Les photographies nous montrent bien que la réaction a lieu au niveau de l'échantillon. Nous postulons que la température du milieu réactionnel est suffisamment élevée pour que l'énergie apportée au matériau fasse que celui-ci réagisse de façon uniforme jusqu'à sa disparition presque totale, comme nous le prouvera la thermogravimétrie.

L'observation des résultats obtenus par les dosages effectués en fin de réaction nous permet de faire les remarques suivantes : la présence de ferrocène mélangé au PVC favorise apparemment la production du gaz carbonique au détriment de l'oxyde de carbone. Mais les dosages effectués en fonction du temps ont montré (figure 19b) que l'incandescence produit toujours plus de CO que de CO₂. Les inversions constatées n'intervenant qu'ensuite ce qui montre le danger encouru à raisonner sur des dosages effectués en fin de réaction.

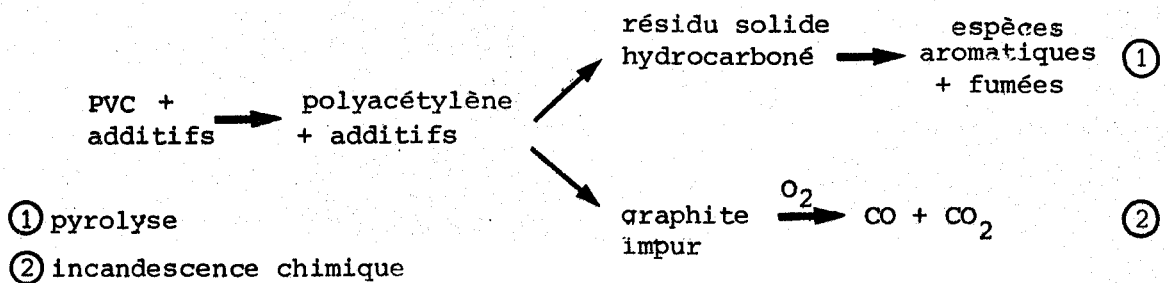
L'existence de phénomènes parasites dans le domaine des incandescences a pour effet, d'une part, d'augmenter la production de CO et d'autre part, de diminuer celle des dérivés benzéniques. On peut supposer qu'une partie de ceux-ci se transforme en oxydes de carbone lorsqu'apparaissent les incandescences. Cette hypothèse n'est pas démentie lorsqu'on considère l'évolution des différents produits au cours d'une expérience. Le synchronisme des phénomènes est bien la preuve que seule l'incandescence est responsable de toutes ces manifestations. Dans ce genre d'expérience en fonction du temps, il est parfaitement mis en évidence que les espèces aromatiques disparaissent après l'apparition du phénomène lumineux. Il y a donc consommation des produits issus de la réaction. Cette consommation ne peut s'expliquer que par une oxydation catalytique à la surface du résidu polyacétylénique. Cette oxydation s'accompagne d'abord d'une émission de chaleur et de lumière et ensuite d'une élévation brutale de la quantité d'oxydes de carbone générés.

La variation très tardive de la production d'eau ne semble s'expliquer ici, que par des réactions en phase gazeuse du genre condensation de produits oxygénés, l'intervention du résidu fortement carboné "libérant" tardivement ses hydrogènes est à exclure, car l'échantillon a complètement disparu.

La présence d'une très grande quantité de HCl en phase gazeuse doit aussi être prise en considération quand on sait que c'est dans ce domaine de températures (21) que le gaz chlorhydrique inhibe la conversion du CO en CO₂. D'autre part, on sait que les halogènes ont une action fortement inhibitrice sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'oxygène. Il serait donc utile de connaître la quantité de chlore dont

on peut théoriquement disposer. La thermodynamique nous enseigne que la valeur de la constante d'équilibre K_p , obtenue grâce à la formule (1), est de $23.10^{-4} \text{ Atm}^{-1}$ à la température de l'expérience. Il est possible, avec les dosages que nous avons effectués, de connaître les pressions partielles de chacun des corps intervenant dans cette équation d'équilibre. Cela nous permettra de connaître la pression partielle théorique de chlore dans le réacteur. Celle-ci s'élèverait à 287 torr en fin de réaction, Or bien qu'une telle quantité soit détectable par notre dispositif de dosage (nous l'avons vérifié), nous n'avons pas mis en évidence la présence de Cl_2 dans nos expériences. Nous pouvons donc admettre, soit, que la réaction d'oxydation du gaz chlorhydrique n'a pas lieu, soit que l'on se trouve très loin de l'état d'équilibre ; ce qui est de loin l'hypothèse la plus plausible étant donné la lenteur bien connue de ce type de réaction à ces températures (21). En tout cas, nous pouvons dire que s'il existe des quantités infimes de chlore dans notre réacteur, ce ne sont pas elles qui sont uniquement responsables des perturbations constatées. Nous avons déjà émis l'hypothèse que le ferrocène agissant en phase solide empêchait la formation des benzéniques. On peut supposer qu'il accélère la réaction de graphitisation, bien connue, du polychlorure de vinyle. Nous serions alors en présence de la réaction d'oxydation du carbone, régie par l'équation d'équilibre de BOUDOUARD (23) et catalysée par certains métaux de transition.

Nous pouvons, pour rendre compte de ceci, proposer un mécanisme compétitif qui peut être schématisé comme suit :



Il nous faut, afin de confirmer la seconde voie proposée pour la combustion du polychlorure de vinyle, rechercher d'abord les facteurs agissant sur l'oxydation du résidu, ensuite déterminer les paramètres cinétiques de cette réaction (énergies d'activation et ordre de réaction) enfin tenter "de visu" d'observer la graphitisation.

A ces fins, nous avons été amenés à employer, d'une part, la thermogravimétrie et d'autre part la microscopie électronique dont nous allons donner les résultats dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

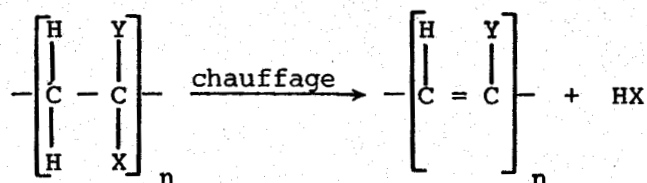
- 1) L. LECOMTE, M. BERT, A. MICHEL, A. GUYOT
J. Macromol. Sci. Chem. (1977), 11, p. 1467
- 2) M. BERT, A. MICHEL, A. GUYOT
Fire Res. (1977/78), 1, p. 301
- 3) L.L. LUNDBERG, A. JAYARAMAN, C.L. ROHN, R.G. MAINES
Polymer Prepr. USA (1967), 8, 1, p. 547
- 4) C.F. BERSCH, M.R. HARVEY, B.G. ACHHAMMER
J. Res. Nat. Bur. Std. (1958), 60, p. 481
- 5) R.R. STOMBERG, S. STRAUS, B.G. ACHHAMMER
J. Polymer Sci. (1959), 35, p. 355
- 6) R.F. BOYER
J. Phys. Coll. Chem. (1947), 51, p. 80
- 7) G.M. DYSON, J.A. HORROCKS, A.M. FERNLEY
Plastics (1961), 26 (288), p. 124
- 8) J. NOVAK
Kunststoffe (1962), 52, p. 269
- 9) D. DRUESEDOW, C.F. GIBBS
Nat. Bur. Std Circular (1953), 525, p. 69
- 10) B. BAUM
SPE. J. (1961), 17, p. 71
- 11) A.S. KENYON
Nat. Bur. Std Circular (1953), 525, p. 81
- 12) A. RIECHE, A. GRIMM, H. MUCKE
Kunststoffe (1962), 52, p. 265
- 13) G. TALAMI, G. CINQUE, G. PALMA
Mat. Plas. (1964), 30, p. 317
- 14) K.E. FRANKLIN
Proc. Roy. Soc. (1951), A 209, p. 196
- 15) F.J. LONG, K.W. SYKES
J. Chim. Phys. (1950), 47, p. 361
- 16) B. NEUMANN, C. KRÖGER, E. FINGAS
Z. Anorg. Chem. (1931), 197, p. 321
- 17) C. KRÖGER, G. MELHORN
Brennstoff Chem. (1938), 19, p. 157

- 18) LEVI
Gazz. Chim. Ital. (1905), 35, p. 320
- 19) J.M. SCHWARCZ
Fire Retardant chemistry (1974), 1, p. 78
- 20) G. Le MOAN, M. CHAIGNEAU
Annales Pharmaceutiques françaises (1969), 27-2, p. 97
- 21) P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale Vol. XVI, p. 217 Masson Paris 1960
- 22) O. BOUDOUARD
Ann. Chim. Phys. (1901), 7, p. 24

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ANALYTIQUE ET MICROSCOPIQUE

A - INTRODUCTION

L'influence de la chaleur, à température élevée, sur les hauts polymères linéaires produit généralement des dégradations considérables de la chaîne. Dans certains cas elle conduit à la formation du monomère ou de quelques produits volatils légers. La décomposition de la chaîne, conformément aux concepts généralement admis, suit un processus en trois étapes : coupure de chaîne, propagation et terminaison. Le monomère est souvent régénéré par une réaction de dégrafage (zip - réaction) entrant en compétition avec l'étape de terminaison. Dans d'autres cas, une partie du matériau subit une transformation qui conduit à un résidu solide à haute teneur en atomes de carbone. L'étape initiale de cette transformation à partir des polymères vinyliques, consiste souvent en une élimination de l'hydrogène selon la réaction très générale suivante (1) (2)



Les polymères les plus étudiés sont le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène, la cellulose et certaines résines. L'étude détaillée de la pyrolyse, portant en particulier sur la perte de poids (3 - 8), sur l'analyse des produits dégagés (9), sur l'examen aux rayons X (3) (5) a montré que le PVC commence par perdre son acide chlorhydrique, entièrement éliminé à 250°C en laissant un résidu hydrocarboné polyacétylénique.

C'est à ce résidu que nous allons particulièrement nous intéresser dans la mesure où sa transformation pourrait constituer l'une des phases de l'accumulation des fumées produites lors de la combustion du PVC. Les problèmes qu'il s'agit de résoudre sont les suivants :

- Quelles sont les transformations qui affectent le polyacétylène au cours de la combustion ?

- Quelles sont les modifications apportées par le ferrocène dans ce processus ?
- Est-ce au niveau du solide que le ferrocène (ou ce qu'il est devenu) joue son rôle antifumée ?

Nous savons que le second stade de la pyrolyse oxydante, que l'on pourrait peut être rapprocher de celle de certains charbons, s'accompagne de la formation de goudrons ainsi que d'importantes modifications de structure. La porosité du produit de décomposition du polychlorure de vinyle, graphitable par excellence, est extrêmement faible au point d'être pratiquement imperméable à l'azote aux basses températures et de disparaître en majeure partie dès 700 - 800°C.

La mise en évidence des phénomènes d'incandescence déjà étudiée au chapitre précédent, va être reprise ici en lui adjoignant, d'une part l'étude thermogravimétrique et d'autre part l'étude au microscope électronique de la structure des résidus.

B - THERMOGRAVIMÉTRIE DYNAMIQUE

Description des courbes obtenues

La connaissance de la stabilité thermique d'un polymère doit être l'objet d'une étude préalable si l'on veut ensuite étudier son inflammabilité. La pyrolyse, oxydante ou non, constitue le premier stade de toute combustion, et l'autoinflammation d'un matériau est conditionnée par la plus ou moins grande aptitude de ce dernier à donner en phase gazeuse des produits inflammables. La thermogravimétrie constitue une sorte de "ralenti" des phénomènes qui se produisent à plus haute température, près de la température d'autoinflammation.

Les expériences de thermogravimétrie dynamique ont été réalisées à l'aide de l'appareillage décrit précédemment (chapitre I). Les conditions expérimentales étaient généralement les suivantes : échantillon sous forme de parallélépipèdes rectangles de 1 mm d'épaisseur et de masse 5 mg, débit gazeux fixé à 3 l/h grâce à des débitmètres, vitesse de chauffage de 5°C/mn.

Thermogramme du PVC réalisé dans l'air

La figure 1 représente le thermogramme du PVC, réalisé en programmation de température de 25° à 600°C dans l'air. Nous distinguons principalement 3 étapes dans le processus de perte de masse. La première se produit aux environs de 290°C, elle est associable au départ de HCl. Elle représente 61,25 % de la masse initiale, alors que la quantité théorique d'acide chlorhydrique, qui peut passer en phase gazeuse, n'est que de 58,4 %. Il faut donc considérer que la déshydrochloration s'accompagne d'un début de dégradation de la chaîne elle-même. Malgré la vitesse de chauffage faible, la séparation des deux phénomènes n'est pas possible. La vitesse maximale rendant compte globalement de ces réactions est de 0,66 mg/mn. A la suite de cette perte de masse deux nouvelles réactions se produisent vers les hautes températures.

Vers 450°C la disparition de la masse se fait à la vitesse maximale de 0,06 mg/mn et elle correspond à la disparition de 12,5 % de l'échantillon initial. Enfin vers 525°C une dernière perte de masse apparaît, sa vélocité maximale est de 0,1 mg/mn, après quoi le matériau a complètement réagi. Entre les phénomènes de basse température et ceux de haute température, un pseudo-palier peut être mis en évidence.

Sur l'enregistrement de la dérivée de la courbe précédente entre 355°C et 425°C la vitesse est étonnamment constante, de l'ordre de 0,01 mg/mn. Elle correspond à une perte de masse très faible représentant 2,5 % de la masse initiale. Nous pouvons aussi constater sur cette figure que les deux derniers phénomènes sont imbriqués. Nous avons vérifié, en modifiant la vitesse de chauffage, que ceux-ci ne se départageaient jamais totalement. Il faut donc admettre que ces deux réactions sont concurrentes. De même, grâce à l'enregistrement de la vitesse de perte de masse, très sensible, nous pouvons situer très exactement la température à laquelle l'échantillon a complètement disparu ; celle-ci est de 565°C.

Les expériences réalisées dans l'oxygène sont très complexes car en fait elles correspondent à la superposition de deux types de réaction.

D'une part, la pyrolyse due à l'effet de la chaleur seule et d'autre part, l'oxydation due à la présence d'oxygène. Si l'on veut tenter de les séparer, il nous faut travailler dans une atmosphère inerte. Cependant, il est bien connu que même une très faible concentration d'oxygène dans l'azote "technique" est suffisante pour causer une augmentation de la

vitesse de déshydrochloration (1). S'il est relativement facile de débarrasser l'azote des traces d'oxygène qu'il contient, par passage sur la tournure de cuivre portée au rouge, cette opération n'aurait pas eu l'effet souhaité, car il aurait fallu de toute façon débarrasser l'échantillon lui-même de l'oxygène qui pouvait y être contenu sous diverses formes. A cela se seraient ajoutés les problèmes ardues du chargement de la balance sous atmosphère inerte.

Nous avons donc porté un échantillon identique au précédent à l'action de températures croissantes dans une atmosphère d'azote commercial de pureté U (norme Air Liquide) ; cette expérience conduisant tout de même à des comparaisons significatives avec celles que nous avons effectuées dans l'air.

Thermogramme du PVC réalisé dans l'azote

A la différence d'une expérience réalisée dans l'air, nous constatons, dans le cas présent, deux étapes principales dans le processus de perte de masse (figure 2). En fait, ces étapes que nous retrouvons approximativement aux mêmes températures dans l'air, sont à l'observation foncièrement différentes. La première perte de masse possède la particularité de présenter un changement de pente vers 295°C. Cette cassure est révélée par l'épaule constaté dans le pied de la courbe représentant la vitesse de perte de masse. Il y a donc encore une fois superposition de deux phénomènes, le premier admet une vitesse maximale de 0,57 mg/mn vers 285°C, le second est plus difficilement chiffrable car il est trop masqué par le premier. Ensuite un palier apparaît (figure 2) entre 350°C et 400°C, il est beaucoup plus marqué que dans l'air, en ce sens que sa pente est encore plus faible, de l'ordre de 0,01 mg/mn. Enfin une dernière perte de masse apparaît à partir de 400°C, sa vitesse admet un maximum de 0,1 mg/mn à 450°C. Par la suite la masse ne varie pratiquement plus jusqu'à 600°C. Notre observation rejoint celle de D. EDELSON et Al qui ont constaté pour les températures inférieures à 450°C un comportement analogue d'un échantillon de PVC chargé d'un composé inhibiteur comme Sb_2O_3 (figure 3) (10).

La comparaison des courbes thermogravimétriques (TG) obtenues dans l'air et dans l'azote (figure 4) nous permet de faire les remarques

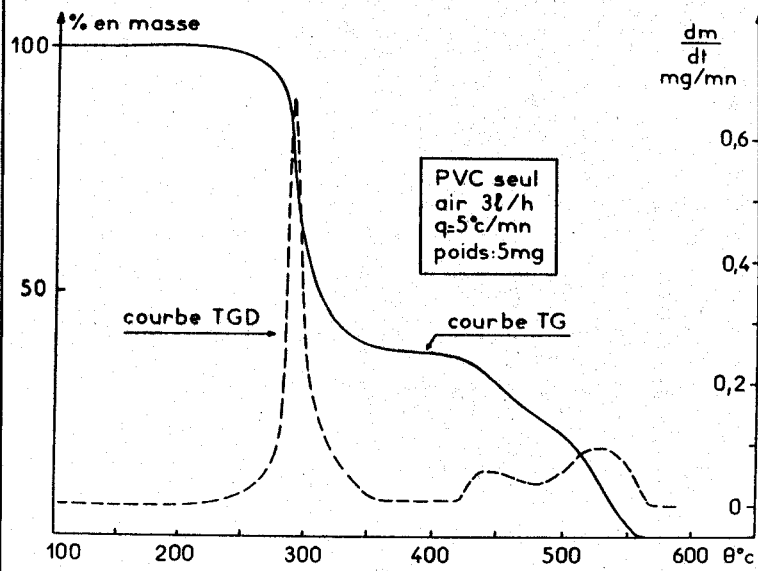


figure 1

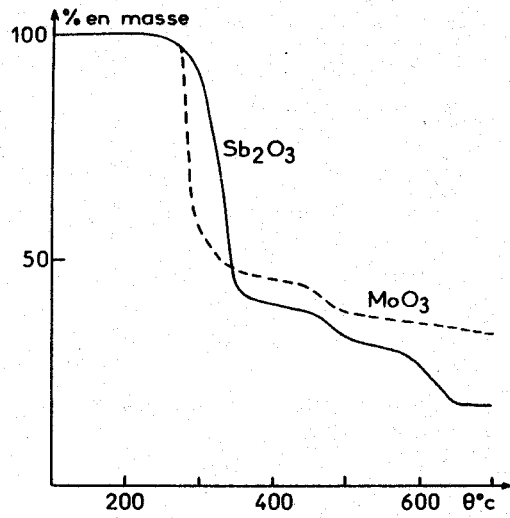


figure 3

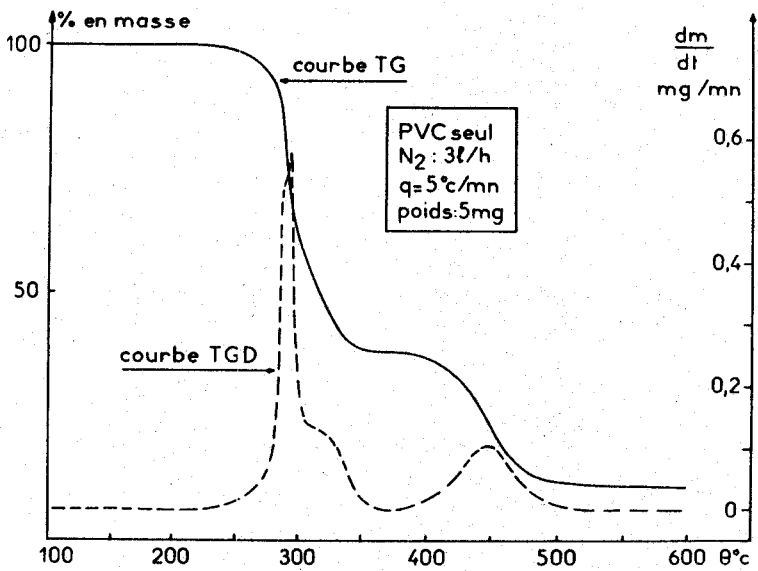


figure 2

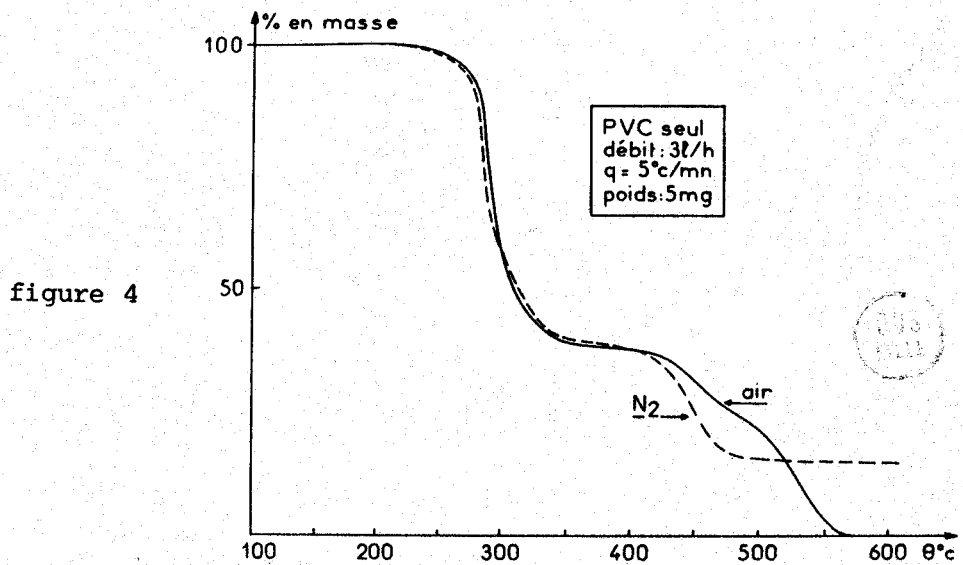


figure 4

suivantes.

En ce qui concerne la première perte de masse importante, dans chacun des cas, les enregistrements sont parfaitement superposables, dans leur première moitié, car les caractéristiques sont les mêmes. Les pentes sont identiques, les variations de ces pentes apparaissent aux mêmes températures. Quant à la seconde moitié, si les pentes ne sont pas similaires, le résultat obtenu à 350°C est comparable dans l'air et dans l'azote ; la masse perdue à cette température représente 61% de la masse initiale. On peut penser alors que dans l'air, la réaction de déshydrochloration masque la réaction de pyrolyse oxydante à cause de son caractère auto-accéléré, et que par contre, dans l'azote la différenciation entre le départ de HCl et la réaction de pyrolyse est plus aisée.

Au-dessus de 375°C, dans ce que nous pourrions appeler le domaine de températures élevées, le comportement du polymère est profondément différent selon la nature de l'atmosphère employée. Deux constatations s'imposent, l'une concerne le degré d'avancement, l'autre la vitesse de l'un des processus de perte de masse. La réaction est totale si l'air est utilisé comme gaz réactif, elle s'arrête à 85% d'avancement si c'est de l'azote qui balaie le réacteur. Les vitesses des secondes pertes de masse passent par un maximum vers 450°C dans les deux cas ; l'hypothèse qu'il s'agit en fait du même type de réaction est hautement plausible. Si, dans le cas où l'azote est l'éluant, la vitesse est plus grande, c'est parce qu'il n'existe pas d'autres réactions qui, comme dans l'air, entrent en compétition avec le départ de HCl. Nous pouvons alors supposer que quelle que soit l'atmosphère, vers 375°C, lorsque nous avons perdu 61% de la masse initiale, la nature du résidu est la même. Ces remarques seront à prendre en considération lorsque nous nous intéresserons à l'influence des additifs anti-fumées.

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'importance que pouvait avoir le ferrocène sur les productions des composés majoritaires. Nous allons voir maintenant l'influence de cet additif sur la forme des courbes thermogravimétriques.

Influence de la quantité de ferrocène ajoutée au PVC

Evolution de la masse en fonction de la température pour du PVC additionné de 1,5% de ferrocène

Nous avons choisi de détailler plus particulièrement cette courbe car c'est sur elle que les modifications sont les plus sensibles. De plus, nous avons préféré travailler dans l'air car nous avons constaté, dans les résultats précédents, que c'est en présence d'oxygène que l'influence du ferrocène se manifeste le plus. Sur la figure 5 nous avons rassemblé la perte de masse et sa dérivée afin de mieux rendre compte des faibles variations. A la différence du PVC seul (figure 1), où la réaction débutait à 265°C exactement, nous constatons ici que dès 175°C la dégradation prend naissance. Celle-ci évolue linéairement jusque 235°C, la masse perdue à ce moment correspond à 1,25%. Il paraît évident qu'il s'agit en fait du départ partiel du ferrocène. Rappelons que la température de volatilisation du ferrocène est de $173 \pm 1^\circ\text{C}$; que le squelette organique du composé représente 70% en masse, soit 1,05% des 1,5% ajoutés au polymère. Force est donc d'admettre qu'à 235°C au moins la partie organique du ferrocène s'est dégagée, ainsi qu'un peu de l'additif lui-même, puisque la quantité disparue est légèrement supérieure à 1,05%. Il ne reste alors plus dans le matériau qu'une grande partie du fer provenant de l'agent anti-fumée (ce que nous vérifierons plus loin).

De 235°C à 375°C une seconde perte de masse apparaît, elle correspond à 59,4% de la masse initiale. La vitesse de ce phénomène est maximum dans la zone de température similaire à celle du PVC seul dans les mêmes conditions. Au-delà de 375°C deux nouvelles pertes de masse se manifestent, l'une vers 455°C avec une vitesse maximale de 0,12 mg/mn, l'autre vers 570°C avec la même rapidité ; le polymère ayant complètement réagi à 555°C. Sur la courbe dérivée (TGD), le départ massif de HCl se manifeste à 235°C par une brusque variation de la vitesse, preuve d'un changement important de mécanisme. De même nous remarquons, aux environs de 375°C que la perte de masse est linéaire en fonction de la température, comme en témoigne la vitesse constante de 0,01 mg/mn entre 350°C et 400°C.

Quant à la dernière partie de la courbe (au-delà de 400°C) nous pouvons affirmer, à la vue de l'enregistrement de la vitesse, que les deux réactions sont concurrentes, les deux maxima ne sont pas complètement disjoints comme le prouverait un retour à la valeur nulle de la vitesse. Ces deux derniers phénomènes sont à rapprocher de ceux observés avec le PVC seul

dans l'air.

Comparaison des influences de la concentration en ferrocène sur les courbes TG

Afin de suivre l'influence des quantités d'additif sur les pertes de masse en fonction de la température, nous avons utilisé les mêmes formes d'échantillon que précédemment. Les modifications induites par l'introduction de différentes quantités d'agent anti-fumées sont apparemment peu perceptibles. Sur la figure 6 nous n'avons rassemblé que les cas extrêmes pour la compréhension du dessin, toutes les courbes étant pratiquement identiques. Pourtant, à la vue de ces courbes que nous avons groupées, les remarques suivantes peuvent être faites. La première qui s'impose "de visu" est le fait que toutes possèdent un point commun situé à 280°C correspondant à une perte de masse de 31,25%, les différents tracés semblent symétriques par rapport à ce point singulier. Afin de rendre compte des autres modifications, nous avons choisi de tracer les températures auxquelles des degrés d'avancement, judicieusement choisis, sont atteints, en fonction des différents pourcentages d'additif introduit. Ainsi par exemple, à 6,25%, taux d'avancement choisi en raison de la proximité du début de réaction, nous observons que la température atteinte est une fonction décroissante de la concentration en ferrocène (figure 7a) preuve que l'addition de ce composé rend le polymère de moins en moins résistant à l'élévation de température. C'est ce que nous avons déjà constaté lors de notre étude concernant les températures d'auto-inflammation; cela rejoint aussi les conclusions de D. EDELSON et al (10) concernant l'addition de Mo O₃ au PVC.

Quant à l'évolution de la température atteinte pour une perte de masse de 87,5% voisine de la fin de réaction, figure 7b, nous pouvons dire qu'elle est rapidement décroissante jusqu'à des teneurs en additif de 0,4% ; au-delà et jusque 1,5% elle est linéaire et très légèrement décroissante. Cela signifie que le polymère se déstabilise très rapidement pour les faibles quantités d'additif, mais qu'au-dessus d'un certain pourcentage de ferrocène mélangé au PVC, on observe un effet de saturation que nous avons déjà signalé au sujet des températures d'autoinflammation. Enfin, nous avons suivi l'évolution du premier "résidu" mis en évidence par un pseudo-palier aux environs de 375°C, figure 7c. Nous pouvons noter

BUS
LILLE

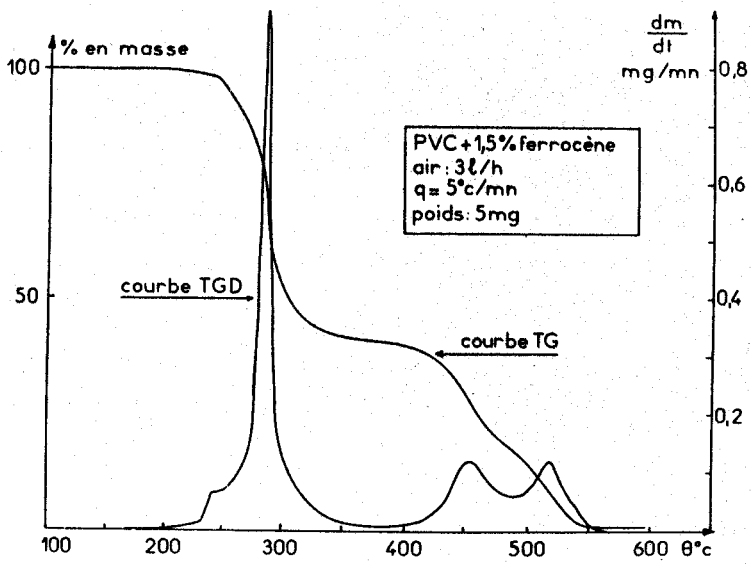


figure 5

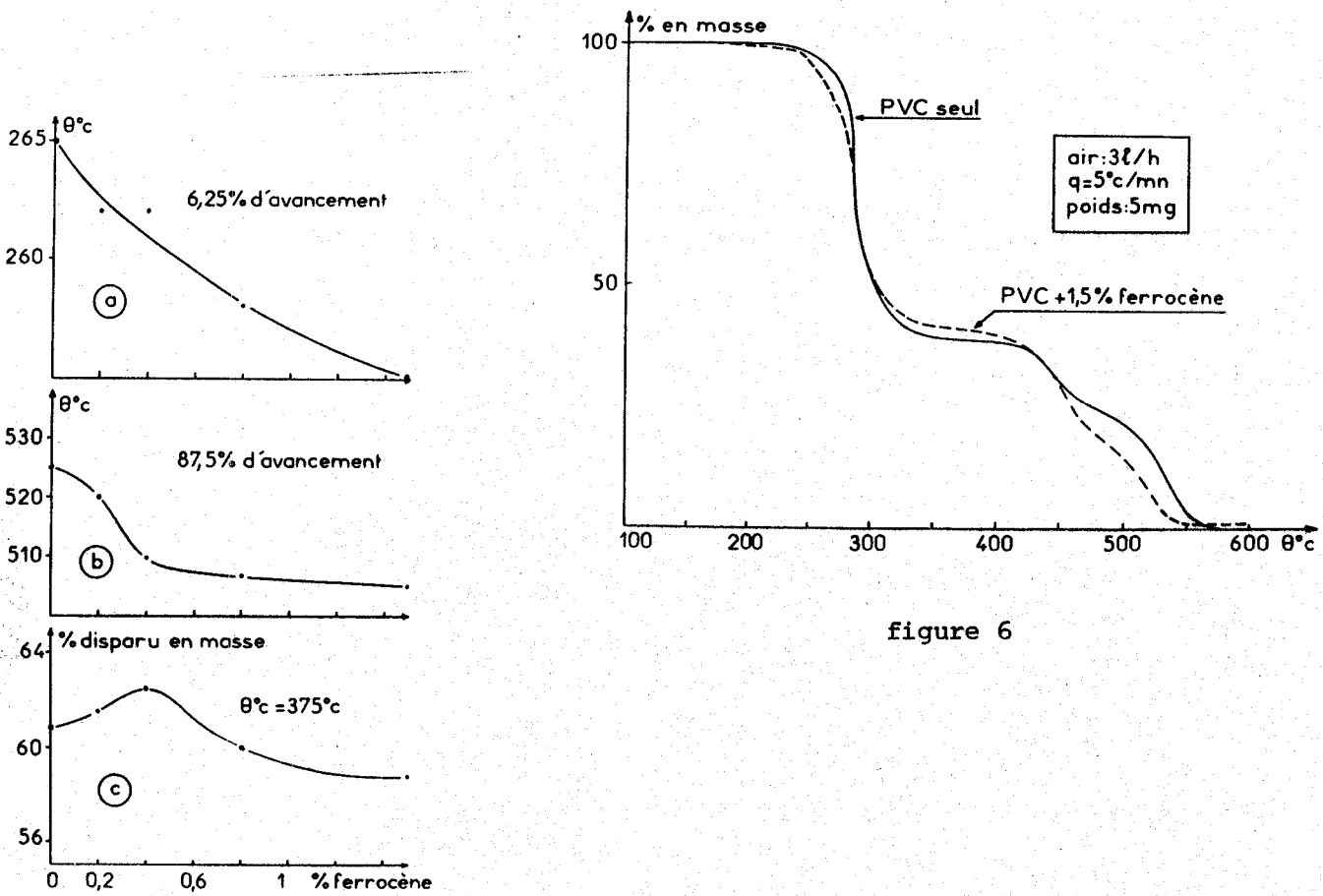


figure 6

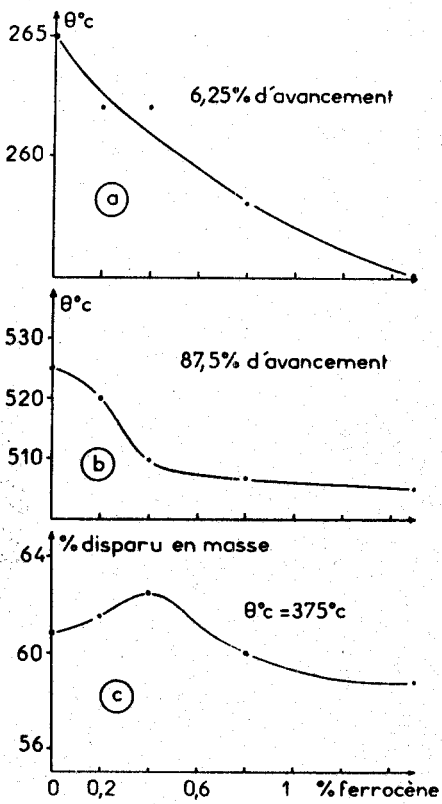


figure 7



que la fraction de masse perdue est maximale pour 0,4% d'additif mais que par la suite lorsqu'on augmente la concentration en ferrocène, la quantité perdue diminue (59%) au point même d'être inférieure à celle obtenue avec le PVC seul (60,8%). Cet effet est à rapprocher de ceux observés par GUYOT et collaborateurs (11) au cours des mesures thermogravimétriques effectuées sous azote. Ils ont d'abord mis en évidence que le benzène était produit à des températures inférieures à 400°C donc dans la première partie de la courbe de perte de masse (jusqu'au niveau du palier) et que la quantité émise diminuait avec l'augmentation du pourcentage en ferrocène. Ceci peut expliquer l'augmentation de masse du résidu intermédiaire, puisque la fraction de polymère passant en phase gazeuse diminue. Il y a donc un changement de mécanisme conduisant à la formation d'une quantité plus grande de résidu intermédiaire mais aussi à une modification profonde de la texture, présageant un début de graphitisation probable, comme nous le mettrons en évidence par la suite.

La possibilité d'obtenir directement la dérivée de la courbe de perte de masse par un système électronique est d'un grand secours lorsque les différences constatées sur les courbes TG sont très faibles. Ainsi dans notre cas, il a été possible de mettre en évidence 5 températures auxquelles des phénomènes chimiques essentiels se produisaient.

Sur la figure 8, nous avons rassemblé les courbes dérivées, attribuables à deux pourcentages différents du même additif. Trois constatations peuvent directement se faire lorsque l'on observe toutes les courbes que nous n'avons pas reportées ici pour la clarté du dessin ; la différence entre les vitesses ne devient perceptible qu'à partir de 200°C, au-dessus de 590°C la réaction est terminée pour tous les échantillons puisque la vitesse redevient nulle, enfin le palier intermédiaire admet, entre 360 et 400°C, une vitesse constante et identique pour tous les échantillons testés.

Afin de mieux évaluer l'influence du ferrocène nous avons tracé deux sortes de courbes. Nous avons porté en fonction de la concentration en additif, pour l'une, les vitesses atteintes à des températures où des perturbations apparaissent, pour l'autre les maxima de vitesse de perte de masse. Dans le domaine où nous sommes sûr que le ferrocène est volatilisé, au début de la dégradation du polymère lui-même, nous constatons, figure 9a,

que la vitesse croît linéairement avec la quantité d'additif ajouté au matériau. Il semble donc que le fer restant après la destruction des cycles pentadiéniques, pourrait jouer un rôle catalytique dès ce moment sous la forme probable de ses chlorures, oxychlorures, ou même selon D.F. LAWSON(11b) sous forme de chlorure de ferricenium, (On sait que la vitesse maximale de dégagement de HCl est légèrement affectée par la présence de quantités variables d'additifs, figure 9b) .

Par contre la vitesse de perte de masse "centrée" à 450°C figure 9c augmente linéairement avec le pourcentage de ferrocène, cela signifie que le phénomène est de plus en plus accentué, sans pour autant se déplacer avec la température.

Rappelons que nous avons constaté, à la même température, le même comportement pour la réaction réalisée dans l'azote et que GUYOT et collaborateurs avaient mis en évidence le départ de molécules organiques de faible poids moléculaire (méthane, éthylène, propylène, etc...). On peut penser que dans notre cas, il s'agit des mêmes composés dont la vitesse de formation évoluerait dans le même sens que la quantité de ferrocène additionnée au PVC.

Pour la dernière perte de masse, la vitesse évolue peu en fonction de la concentration en additif. Nous pouvons d'après les résultats obtenus, prévoir qu'elle sera une fonction pratiquement indépendante de la concentration en additif (figure 9d).

Enfin, les différences de vitesse constatées à 325°C sont reportées sur la figure 9e. Pour ces valeurs de température, il est hautement probable qu'il s'agit de la mise en évidence du départ des benzéniques (12). D'après nos expériences réalisées à 5°C/mn et dans l'air, nous pouvons dire que la courbe passe par un extrêum vers 0,4% d'additif. Comme la plage de températures pendant laquelle le phénomène a lieu est plus large, la quantité globale de benzéniques émis est plus grande ; cela expliquerait pourquoi la fraction résiduelle intermédiaire est plus faible pour l'addition de 0,4% de ferrocène (figure 7c).

Etude théorique de l'exploitation des courbes

La thermogravimétrie a été depuis plus de 15 ans une technique

de choix pour évaluer la stabilité thermique de nombreux polymères (12). Les premières études se contentaient d'une description comparative et qualitative du processus de dégradation thermique des échantillons, tout comme nous venons de le faire. Depuis, les auteurs s'efforcent de déduire de la thermogravimétrie des renseignements quantitatifs sur les vitesses de pertes de masse, c'est ce que nous avons tenté de faire dans ce qui suit.

Les décompositions thermiques des polymères, surtout en présence d'oxygène, sont des processus très complexes qui impliquent la disparition d'un composé chimique et la formation d'autres, les transferts de chaleur, la diffusion des gaz etc... . A ces problèmes viennent s'ajouter les conditions expérimentales qui influencent la forme des courbes thermogravimétriques et donc les valeurs des paramètres cinétiques globaux que l'on en déduit. C'est pour ces raisons que les résultats doivent être indiqués en mentionnant très exactement les conditions paramétriques utilisées.

En thermogravimétrie dynamique, la forme du thermogramme est le résultat des influences simultanées de la loi que suivrait le système s'il était maintenu à température constante et de l'accélération due à la température (13). Il est possible d'envisager une interprétation de la forme des thermogrammes sur la base d'équations analogues à celles de la cinétique formelle homogène en combinant ces deux influences.

Pour obtenir l'équation cinétique de la décomposition thermique d'un produit, les théoriciens ont envisagé sept hypothèses (14) qui permettent de simplifier le problème. Avant d'exposer brièvement la théorie du phénomène, il faut définir les deux paramètres fréquemment utilisés, le taux d'avancement α et le degré d'avancement ξ . Soit une courbe thermogravimétrique schématisée sur la figure 10 se composant d'un seul stade de perte de masse. Soient : m_0 la masse initiale, m_x la masse à une température intermédiaire, m_{\max} la masse finale résiduelle.

Le degré d'avancement est défini comme suit : $\xi_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0}$

sa valeur maximale est obtenue pour $m_x = m_{\max}$

$$\xi_{\max} = \frac{m_0 - m_{\max}}{m_0}$$

c'est-à-dire $0 < \xi_x < \xi_{\max}$

le taux d'avancement est lui défini comme étant :

$$\alpha_x = \frac{m_0 - m_x}{m_0 - m_{\max}} = \frac{\xi_x}{\xi_{\max}}$$

dans ces conditions $0 < \alpha_x < 1$

La vitesse de la réaction de dégradation peut s'exprimer sous la forme d'une équation du type Arrhénius

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \quad (I) \quad \text{où } A \text{ est le facteur pré-exponentiel}$$

E l'énergie d'activation
n est analogue à un ordre de réaction.

Dans les conditions de thermogravimétrie dynamique, la température est une fonction unique (souvent linéaire) du temps :

$$T = \phi(t) \quad \text{ou} \quad t = \psi(T)$$

De fait on suppose que l'échantillon et le four obéissent à cette loi :

$$dt = \psi'(T) dT$$

et l'équation (I) devient :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \psi'(T) A e^{-E/RT} dT \quad (II)$$

L'équation II étant à variables séparées, l'intégration est possible et elle conduirait à l'équation de la courbe TG. Comme nous l'avons déjà dit on utilise souvent un programme linéaire de température donc la vitesse de chauffage q est constante :

$$\frac{dT}{dt} = q = \text{Cste} = \frac{1}{\psi'(T)}$$

$$\text{il vient alors} \quad \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q} e^{-E/RT} dT \quad (III)$$

Le second membre de l'équation (III) ne peut être intégré sous une forme finie. De nombreuses techniques de calcul ont été avancées. Nous avons repris les travaux de BEHNISCH (15, 16) qui ont étudié plus spécialement les processus appropriés à la description des procédés de dégradation des polymères.

Deux types de méthodes de calcul sont envisagés. Le premier appelé "méthode à une courbe" qui déduit les paramètres cinétiques d'une seule courbe TG et utilise les sept hypothèses envisagées précédemment, le second appelé "méthode à plusieurs courbes" où l'on déduit les mêmes paramètres à partir de plusieurs courbes enregistrées sous différentes conditions.

Nous avons utilisé pour notre étude thermogravimétrique des conditions expérimentales identiques, nous avons donc obtenu pour chaque échantillon une seule courbe TG. Nous devons donc nous intéresser essentiellement au premier type dans lequel on distingue encore deux catégories ; les méthodes différentielles et les méthodes intégrales.

Méthodes différentielles

La méthode différentielle la plus employée est celle de E.S. FREEMAN et B. CARROLL (17).

A partir de l'équation $\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n$ on obtient ;

$$\text{Log } \frac{d\alpha}{dt} = \text{Log } A - \frac{E}{RT} + n \text{Log } (1 - \alpha)$$

d'où $\Delta \text{Log } \frac{d\alpha}{dt} = - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \text{Log } (1 - \alpha)$

Ainsi en portant $\frac{\Delta \text{Log } \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \text{Log } (1 - \alpha)}$ en fonction de $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \text{Log } (1 - \alpha)}$

on obtient une droite dont la pente représente la valeur de E et l'ordonnée à l'origine est n.

Les avantages de cette méthode proviennent du fait que la valeur de n n'a pas à être supposée et qu'on peut l'employer sur des parties choisies de la courbe TG.

La détermination graphique des dérivées introduit souvent de très importantes erreurs, c'est pour cette raison que cette méthode est préférée si les courbes TGD sont enregistrées automatiquement.

Une autre méthode différentielle a été proposée (18), on suppose que $n = 1$ et on trace :

$$\text{Log } \frac{dm/dt}{m} \text{ en fonction de } \frac{1}{T}$$

où m est la masse à l'instant t.

Cette méthode n'est valable que dans le cas de réactions suivant une loi

cinétique du premier ordre. La pente permet de déterminer E et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer A.

Méthodes intégrales

L'intégration de l'équation (III) nous donne :

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = g(\alpha) = \frac{A}{q} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (IV)$$

Le premier membre de cette équation est appelé "intégrale du taux de conversion" son intégration bien connue est :

$$\text{pour } n \neq 1 \quad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n}$$

$$\text{pour } n = 1 \quad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\text{Log}(1-\alpha)$$

Le dernier membre de l'équation (IV) est nommé "intégrale de température" il ne possède pas de solution analytique simple. Tout au plus peut-on lui trouver des solutions d'approche parmi lesquelles on distingue encore deux catégories ; celles par simple approximation et celles par développement en série limité.

α) solution d'approche par simple approximation

Ces méthodes ont en commun l'utilisation d'un point particulier appelé "température de référence".

Certains (19) posent : $T = T_S + \theta$

où T_S est une température choisie dans la plage de températures correspondant à un seul phénomène de perte de masse

$$\text{ainsi } \frac{1}{T} = \frac{1}{T_S + \theta} = \frac{1}{T_S \left(1 + \frac{\theta}{T_S}\right)} \approx \frac{1 - \frac{\theta}{T_S}}{T_S} \text{ si } \frac{\theta}{T_S} \ll 1$$

la transformation nous donne

$$\int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{R T_S^2}{E} \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1 - \frac{\theta}{T_S}}{T_S} \right) \right]$$

Si $T_S = T_{\max}$ ou température au maximum de vitesse du taux de conversion, en utilisant les logarithmes il vient :

$$\log (g(\alpha)) \approx \frac{E}{2,303 RT_{\max}^2} \theta$$

Si on trace $\log (g(\alpha))$ en fonction de θ , la pente de la droite obtenue permet de calculer E . Mais cette méthode a le désavantage d'être très limitative en effet, si on exige une grande exactitude sur le résultat, à cause de la condition ($\frac{\theta}{T_S} \ll 1$) on est amené à obtenir des renseignements cinétiques sur un très petit domaine de températures autour de T_S . D'autres approximations (20 - 21) permettent de caractériser de façon plus particulière la phase de début de dégradation thermique d'un polymère. Nous ne les employons pas car notre étude porte sur des taux de conversion souvent plus proche de l'unité que de zéro.

b) solution d'approche par développement en série

Dans l'intégrale de température posons $x = \frac{E}{RT}$

$$\frac{A}{q} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{qR} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{qR} p(x)$$

où $p(x)$ peut être intégré par partie, on obtient :

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$$

cette dernière intégrale admet pour développement en série l'expression suivante :

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right]$$

En utilisant ce développement "asymptotique" DOYLE (22) et ZSAKÓ (23) ont construit des tableaux donnant $-\log (p(x))$ pour x discret.

Une autre expansion dite de SCHLÖMILCH (24) permet d'obtenir une forme analytique simple exploitable sans programme de calcul.

A.W. COATS et J.P. REDFERN (25) dont la méthode est la plus largement utilisée, se servent des trois premiers termes de l'expansion asymptotique.

On a alors en regroupant tous les calculs précédents :

$$g(\alpha) = \frac{A RT^2}{q E} \left[1 - \frac{2 RT}{E} \right] e^{-E/RT}$$

ou

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{qE} \left[1 - \frac{2 RT}{E} \right] e^{-E/RT}$$

ou encore
$$\log\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \log \frac{AR}{qE} \left[1 - \frac{2 RT}{E}\right] - \frac{E}{2,303 RT}$$

Ainsi en traçant $\log\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à E et dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer A .

Par tâtonnement, on cherche la valeur de n qui permettra d'obtenir une droite plutôt qu'un arc de courbe, car n intervient dans le calcul de $g(\alpha)$.

Nous avons appliqué la méthode de COATS et REDFERN à différents thermogrammes que nous avons réalisés, celle-ci n'a pas donné de résultats probants, il ne nous a pas été possible d'obtenir des droites par transformée de la courbe thermogravimétrique en utilisant des valeurs simples de l'ordre de réaction. La raison essentielle à cela provient du fait que ces méthodes ne sont applicables qu'à des décompositions de matériaux effectuant dans des conditions particulières. La condition essentielle est que la courbe de perte de masse soit le résultat d'un mécanisme simple, ne mettant en jeu qu'une réaction unique et surtout pas de réactions concurrentielles.

Une récente méthode d'exploitation des thermogrammes, faisant appel aux notions de paramètres de forme, a été mise au point par ZSAKÓ (26). Celle-ci nous paraît beaucoup plus performante, mais elle rend l'utilisation d'un calculateur électronique nécessaire par l'importance des calculs itératifs. Nous allons en rappeler les différentes démarches :

γ) méthode de ZSAKÓ

Des courbes théoriques ont été tracées en utilisant l'équation :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{qR} p(x)$$

et en étudiant l'influence de la vitesse de chauffage q , des paramètres cinétiques n , E , A sur la position et la forme des courbes TG.

Les conclusions suivantes ont pu être faites :

- 1) l'augmentation de q déplace les courbes vers les hautes températures et réduit sensiblement leur pente
- 2) l'augmentation de n n'affecte pas la première portion de la courbe TG mais réduit la pente, spécialement pour les valeurs élevées de α

- 3) l'augmentation de E déplace les courbes vers les hautes températures et réduit sensiblement la pente
- 4) l'augmentation de A déplace les courbes TG vers les basses températures et augmente la pente.

Comme OZAWA (27) l'a montré, en construisant la courbe $(1 - \alpha)$ en fonction de $\theta = 1/T$, le déplacement des courbes TG théoriques dû à la modification de q devient parfaitement possible par translation. L'analyse des courbes théoriques, construites en fonction de θ , a montré la possibilité de déduire l'ordre apparent de réaction directement à partir de leurs formes. Ainsi peut-on définir le paramètre suivant :

$$\nabla = \frac{\theta_{0,5} - \theta_{0,9}}{\theta_{0,1} - \theta_{0,9}} \text{ (paramètre de forme)}$$

où θ_{α} est l'inverse de la température absolue à laquelle le taux de conversion atteint la valeur α .

En faisant varier l'énergie E de 10 à 60 Kcal/mole et A de 10^2 à 10^{33} sec^{-1} , on montre que le paramètre ∇ ne dépend, en première approximation, que de l'ordre apparent de la réaction, autrement dit c'est une fonction linéaire de n. L'étude de ZSAKÓ propose de caractériser l'étalement de la courbe par le paramètre suivant :

$$\Delta = 10^6 (\theta_{0,1} - \theta_{0,5}) \text{ (paramètre d'étalement)}$$

qui n'est pas affecté par la valeur de l'ordre de la réaction.

La position de la courbe peut être caractérisée par l'inverse de la température absolue à 10 % de conversion. Ainsi on définit :

$$\tau = 10^3 \theta_{0,1} \text{ (paramètre de position)}$$

Ces paramètres ont été calculés pour un grand nombre de courbes théoriques. Les limites des paramètres très largement choisies sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 1/96 \text{ K sec}^{-1} &\leq q \leq 8/3 \text{ K sec}^{-1} & 0 &\leq n \leq 2 \\ 7 \text{ Kcal/mole} &\leq E \leq 400 \text{ Kcal/mole} & 10^{-3} \text{ sec}^{-1} &\leq A \leq 10^{300} \text{ sec}^{-1} \\ 0,5 &\leq \tau \leq 5 \end{aligned}$$

cette restriction sur τ entraîne que l'on ne considère que les réactions atteignant 10% de conversion dans l'intervalle de températures compris entre 200 K et 2000 K.

A l'aide d'une méthode nomographique associée à des calculs itératifs, il est possible d'évaluer les valeurs de E et de A à la seule condition que ∇ soit inférieur à 0,4.

Le caractère complexe du processus de décomposition est indiqué par une valeur de ∇ supérieure à 0,4. Dans ce cas, l'indétermination des paramètres cinétiques peut être levée en utilisant la méthode de linéarisation de COATS et REDFERN (25), correspondant à la valeur de n obtenue par l'emploi de la méthode nomographique.

Pour la majorité de nos résultats nous avons été amené à suivre ce processus. La difficulté des calculs longs a été contournée en utilisant un mini-ordinateur PET Commodore sur lequel un programme de calcul à boucle conditionnelle permet de choisir l'une ou l'autre méthode. Dans l'éventualité d'une linéarisation, nous avons affecté nos résultats d'un coefficient de corrélation (r) obtenu par régression linéaire afin d'estimer la confiance que l'on peut avoir dans l'affirmation que les points "se placent" bien sur une droite.

6) résultats obtenus par la méthode mixte

Etant donné les conditions d'emploi de la méthode de ZSAKÓ nous avons été obligé de refaire toutes nos analyses thermogravimétriques en imposant une vitesse de chauffage de 10°C/mn. Les modifications constatées par rapport aux mêmes expériences réalisées à 5°C/mn sont celles envisagées au paragraphe précédent lorsque la valeur de q varie, mais cela ne modifie pas profondément les courbes déjà obtenues. Donc les conclusions émises précédemment sont encore valables ici.

Nous avons comparé, comme dans la partie descriptive du présent chapitre, les mêmes composés dans les mêmes conditions, à savoir dans l'azote et dans l'air. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant. Nous appelons phénomène, toute phase de perte de masse, même partielle, accompagnée du passage de la dérivée dm/dt par un extrémum dans une réaction complète, l'ordre de réaction n, le facteur de corrélation r, sont des nombres sans dimension ; l'énergie d'activation E est exprimée en Kcal/mole. Les parties vides du tableau correspondent au fait qu'il n'y a pas perte de masse.



DANS L'AIR							DANS L'AZOTE	
	: PVC seul	: PVC déshydro- chloré	: PVC+0,1% ferrocène	: PVC+0,4% ferrocène	: PVC+0,8% ferrocène	: PVC+1,5% ferrocène	PVC seul	: PVC+1,5% ferrocène
1er phénomène	n: 4	/	3,68	2,5	2,18	1,52	5,06	1,6
	E: 34,4	/	24,03	22,8	24,6	21,4	33,4	22,6
	r: 0,92	/	0,86	0,92	0,92	0,97	0,90	0,96
2ème phénomène	n: 2,78	/	2,32	2,32	2,56	2,36	2,93	3,13
	E: 33,2	inexploitable	10,7	34,7	47,8	36,9	30,00	31,8
	r: 0,92	/	0,91	0,93	0,96	0,94	0,88	0,89
3ème phénomène	n: 1,41	1,72	1,83	1,6	/	2,31	/	/
	E: 30,2	37,4	46,5	43,6	inexploitable	47,7	/	/
	r: 0,97	0,96	0,96	0,96	/	0,94	/	/

En ce qui concerne le premier phénomène attribuable en grande partie au départ de HCl, les valeurs des énergies d'activation, calculées dans l'air et dans l'azote, sont en bon accord avec celles que l'on trouve dans la littérature (28) (29) (30) et généralement comprises entre 25 et 35 Kcal/mole. Quant à l'ordre global de réaction très élevé dans l'un et l'autre cas il est parfaitement admissible quand on sait que cette réaction est très facile et très rapide.

Par contre l'introduction de ferrocène dans le PVC provoque, quelle que soit l'atmosphère, une baisse sensible de l'énergie d'activation ce qui confirme l'effet de déstabilisation ainsi qu'une diminution de l'ordre de la réaction. Ces résultats sont plus difficilement analysables quand on sait qu'avec l'addition de l'agent anti-fumée, il n'y a pas que le gaz chlorhydrique qui se dégage, mais aussi des quantités non négligeables d'hydrocarbures aromatiques.

L'observation des résultats obtenus pour la deuxième perte de masse (2ème phénomène) nous montre l'influence très faible aussi bien de l'atmosphère que de l'additif. Tout au plus peut-on constater une relation entre la diminution de l'ordre de réaction et la présence de ferrocène, par contre l'énergie d'activation semble peu affectée. Nous avons constaté pour le PVC déshydrochloré qu'il n'était pas possible d'exploiter ce que nous avons appelé "2ème phénomène". La raison provient du fait que nous relevons une brusque accélération de la perte de masse aux environs de 440°C se manifestant par l'existence d'un point de rebroussement (au sens mathématique du terme). Une explication possible serait l'apparition ou la libération de sites beaucoup plus réactifs quand on atteint cette température. Enfin le troisième phénomène qui n'apparaît pas lorsqu'on travaille sous atmosphère d'azote est donc directement imputable à la présence d'oxygène. Nous remarquons que la variation de l'ordre de réaction et de l'énergie globale de réaction va dans le même sens que la variation du pourcentage de ferrocène ajouté. Nous n'avons pas pu exploiter la courbe réalisée avec 0,8% de ferrocène, car nous avons noté l'apparition d'un phénomène exothermique accompagné par une accélération de la perte de masse. Cette manifestation est, comme nous l'avons observée, une incandescence, elle est reproductible et importante. Cette constatation nous a amené à reprendre en détail les autres thermogrammes réalisés avec des échantillons dopés par le ferrocène. Sur l'un d'entre-eux nous avons noté l'existence d'une très faible incandescence se produisant sur un échantillon représentant 1,25 % de la

masse initiale.

Nous pouvons donc conclure que si une incandescence prend naissance c'est que le matériau est "entré" dans sa troisième phase de décomposition et que la vitesse de chauffage intervient aussi puisque nous n'avons rien constaté lors des expériences réalisées à 5°C/mn.

Ces deux remarques sous-entendent qu'il faut que l'échantillon possède une texture particulière et que l'énergie qu'on lui apporte varie assez rapidement avec le temps. Ces deux hypothèses sont exactement les mêmes que celles que nous avons formulées au chapitre précédent.

Quant aux expériences réalisées dans l'azote, nous pouvons signaler que l'ordre global de réaction obtenu pour le premier phénomène concernant le PVC seul, est à notre avis aberrant. Cela pourrait s'expliquer uniquement à la vue de l'enregistrement effectué. Le premier phénomène regroupe en fait plus de deux types de réaction (départ de HCl, départ des aromatiques, etc...) il n'est donc pas raisonnable dans ce cas de lui affecter un ordre global. Comme il est difficile d'apprécier la transition entre les diverses réactions, nous ne pouvons pas traiter par la méthode de ZSAKÓ les différentes phases.

Discussion

Nous venons de voir grâce à l'étude descriptive et à l'étude quantitative que les modifications engendrées par la présence de ferrocène étaient apparemment peu perceptibles. Pourtant l'observation minutieuse des résultats nous permet de dire que, dès les premiers instants de la réaction, des variations importantes du mécanisme se produisent et qu'elles vont avoir des répercussions très sensibles sur la suite de la réaction.

Si l'on s'en tient d'abord aux deux premiers phénomènes, nous constatons que leurs apparitions à des températures identiques dans l'air et dans l'azote prouvent qu'ils sont indépendants de l'atmosphère et surtout qu'il s'agit de réactions ne nécessitant pas la présence d'oxygène. Par contre, la présence de quantités variables de ferrocène semble jouer de façon contradictoire sur les paramètres cinétiques n et E . Pour l'un des phénomènes si E reste constant c'est n qui diminue quand la concentration en additif augmente, pour l'autre nous constatons le contraire. Cela

montre à quel point l'action du ferrocène est de nature complexe.

Nous avons vu que le premier phénomène consistait, pour l'essentiel, en la matérialisation de deux réactions presque simultanées ; départ de HCl et départ d'aromatiques. La présence de ferrocène en quantité croissante n'ayant pour effet que de faire diminuer l'ordre global. Le second phénomène, connu pour correspondre au départ d'hydrocarbures légers, saturés ou non, est de loin le plus complexe lorsque l'on s'attache à mettre en évidence les effets de la présence du ferrocène. Si l'on s'intéresse au troisième et dernier phénomène nous notons que sa vitesse vers 525°C est une fonction pratiquement indépendante de la quantité d'additif, de même que son énergie globale de réaction. Seul l'ordre semble plus particulièrement affecté. Mais l'observation la plus importante porte sur le phénomène que nous avons mis en évidence dans cette partie du thermogramme : l'existence d'incandescences pour peu que l'élévation de température du milieu réactionnel soit suffisamment rapide. C'est à cause de ces manifestations qu'il ne nous a pas été possible d'exploiter certaines courbes en vue d'obtenir des données cinétiques. Il semble donc, comme nous en avons déjà fait l'hypothèse dans le chapitre précédent que l'incandescence soit la résultante de trois causes. D'abord d'une modification de la texture, puis de la présence de certains catalyseurs, enfin de l'apport d'une certaine quantité minimale d'énergie pour initier la réaction. Nous allons dans ce qui suit observer plus particulièrement l'influence de ce dernier facteur en comparant systématiquement le PVC seul et celui chargé en ferrocène. Pour cela, nous allons comparer les différences de comportement de divers échantillons soumis à des expériences isothermes dans l'air.

C - THERMOGRAVIMETRIE ISOTHERME

La thermogravimétrie isotherme est une méthode d'étude de la pyrolyse (oxydante ou non) des polymères, en dynamique, particulièrement recommandée pour notre recherche, tant les similitudes avec notre appareil d'autoinflammation sont grandes. Elle permet d'obtenir une donnée supplémentaire essentielle (l'évolution de la masse) pour compléter les mesures déjà effectuées avec l'appareil statique. Notre premier souci était de vérifier s'il était possible d'obtenir des incandescences dans l'air. A la suite des manipulations réalisées en thermogravimétrie dynamique nous

avons pensé qu'il était judicieux de commencer nos mesures dans la gamme de températures où les phénomènes de seconde et troisième perte de masse apparaissent ; c'est-à-dire au-delà de 400°C. Il paraît évident que le choix d'une température aux environs de 200-300°C n'aurait provoqué que le départ du gaz chlorhydrique, avec tout au plus une légère pyrolyse oxydante de la chaîne hydrocarbonée. D'ailleurs nous avons vérifié, car nous en avons besoin pour préparer certains échantillons, qu'à 200°C sous azote, la déshydrochloration du PVC peut nécessiter un temps extrêmement long, de l'ordre de 90 heures, même si dans les instants initiaux la vitesse de dégazage est rapide.

Dans le premier chapitre nous avons donné la marche à suivre pour réaliser une expérience isotherme, ainsi que tous les problèmes que nous avons dû résoudre afin de choisir, au mieux, nos paramètres expérimentaux selon les buts à atteindre.

Rappel de quelques notions de cinétique hétérogène, équations classiques, forme des courbes, problèmes posés

Le choix du réacteur obéit, en cinétique hétérogène, aux mêmes règles générales qu'en cinétique homogène ou catalytique (31). Le fonctionnement idéal d'un réacteur dépend d'abord des diverses dispositions prises pour qu'il réponde aux définitions suivantes :

- Echange de masse entre le système et le milieu extérieur ; s'il n'y a pas d'échange, c'est un réacteur fermé, sinon le système est ouvert ; c'est un réacteur continu.
- Echange de chaleur entre le système et l'extérieur : si le système est thermiquement isolé, le réacteur est adiabatique. A l'autre extrême, s'il est en bon contact thermique avec un thermostat, c'est un réacteur isotherme.
- Fonctionnement à volume constant ou à pression constante, selon le choix des variables mécaniques.
- Temps de séjour identique dans le réacteur pour chaque élément de volume de la masse en réaction. L'autre solution serait une distribution des temps de séjour, en particulier une distribution exponentielle.
- Toutes les propriétés d'un élément de volume fixe dans le réacteur, sont constantes en fonction du temps : le réacteur fonctionne en régime

permanent. Dans le cas opposé il fonctionne en régime transitoire.

Le réacteur idéal pour la mesure directe des vitesses de réaction est un réacteur ouvert, isotherme et isobare, fonctionnant en régime permanent et dans lequel la composition est partout la même par suite d'un mélange parfait. Le problème est de savoir avec quelle approximation il est possible de réaliser des réacteurs s'approchant de cette définition idéale, pour mesurer des vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes. Bien évidemment, le réacteur doit être adapté aux caractéristiques de l'échantillon et, si l'on prend l'exemple des réactions solide-gaz, le problème ne se pose pas exactement dans les mêmes termes lorsqu'il s'agit de faire des études cinétiques sur un cristal unique de grandes dimensions, ou sur un lit inconsolidé de solide pulvérulent.

Dans un système ouvert, les échanges de masse entre l'extérieur et les différents constituants du système peuvent avoir lieu, en plus des échanges d'énergie. La vitesse de la réaction est le rapport de l'accroissement $d\xi$ du degré d'avancement ξ de la réaction à la durée dt pendant laquelle ce changement s'effectue.

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Quant à la forme des courbes il convient de faire une distinction entre les réactions de décomposition endothermiques et exothermiques. Il arrive très souvent dans les décompositions endothermiques que la vitesse initiale ne soit pas nulle et que l'avancement soit une fonction monotone décélérée du temps. Il serait inexact de penser qu'une forme déterminée des courbes d'avancement soit une caractéristique invariable d'un système chimique solide-gaz, liée à sa nature. Il se peut que l'évolution d'un tel système s'exprime par une courbe de forme différente dans un domaine de température et de pression donné et obéisse, par exemple, à une loi sigmoïde dans un autre domaine.

Les courbes d'avancement, d'allure sigmoïde sont fréquemment observées, dans le cas des décompositions exothermiques, mais avec des variantes dans leur forme, représentées schématiquement sur la figure 12. En a la courbe est sigmoïde précédée d'une période d'induction.

En b elle est de forme typiquement sigmoïde sans période d'induction. En c la forme sigmoïde demeure, mais la période d'accélération est très réduite par rapport à la période de ralentissement ; elle peut même, à la limite, pratiquement disparaître.

En d seule la deuxième partie de la courbe présente une allure sigmoïde. Dans le premier stade, limité aux très faibles valeurs du taux d'avancement, il existe une période de décélération à partir d'une vitesse initiale non nulle. Celle-ci est souvent interprétée comme résultant d'un petit dégagement de gaz au commencement de la réaction.

Le microscope électronique permet de constater que la réaction hétérogène est amorcée en différents points de la surface du solide, appelés germes ; selon un processus de formation nommé germination. L'attaque se développe ensuite par augmentation progressive du volume des différents germes.

La forme du solide intervient pour beaucoup sur la cinétique de disparition, même si on considère une réaction dont la vitesse n'est pas limitée par la diffusion et si l'attaque se fait uniformément en tout point du solide. La courbe $\xi = f(t)$ sera une droite dans le cas où le solide a la forme d'un disque de faible épaisseur, elle aura l'allure de la figure 12c dans le cas d'une sphère ou d'un cube. La courbe 12a sera obtenue si l'on considère une croissance homothétique des germes, soit en aiguille, soit sphériquement et si l'on tient compte de leur recouvrement mutuel. Les hypothèses de la théorie de PROUT et TOMKINS donneraient aussi les mêmes formes de courbe(32).

En fait, ces résultats ne sont obtenus qu'avec des systèmes solide-gaz relativement simples dans lesquels la maîtrise des paramètres est aisée. Pour ce qui nous concerne, comme nous le verrons plus tard, nous avons dû faire face à de nombreux problèmes dont les principaux peuvent se résumer comme suit.

Les échantillons, initialement sous la forme de parallélépipèdes rectangles, deviennent sphériques lorsque le départ de HCl a lieu. Ces changements de forme géométrique peuvent avoir des répercussions sur l'allure des courbes. L'apparition de réactions chimiques simultanées, voire concurrentes, perturbe la cinétique de la réaction si les vitesses intrinsèques sont très sensibles à la température. Souvent nous constaterons des modifications de texture. Le solide, au départ homogène et compact, se transformera en

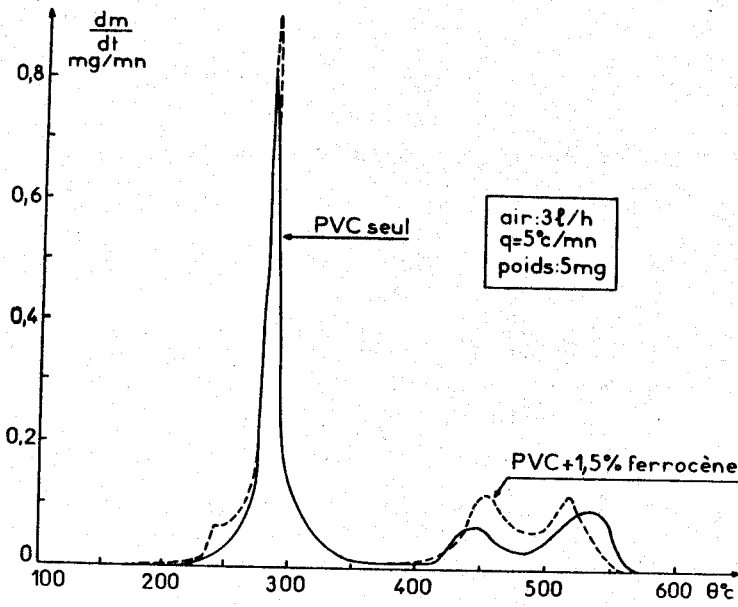


figure 8

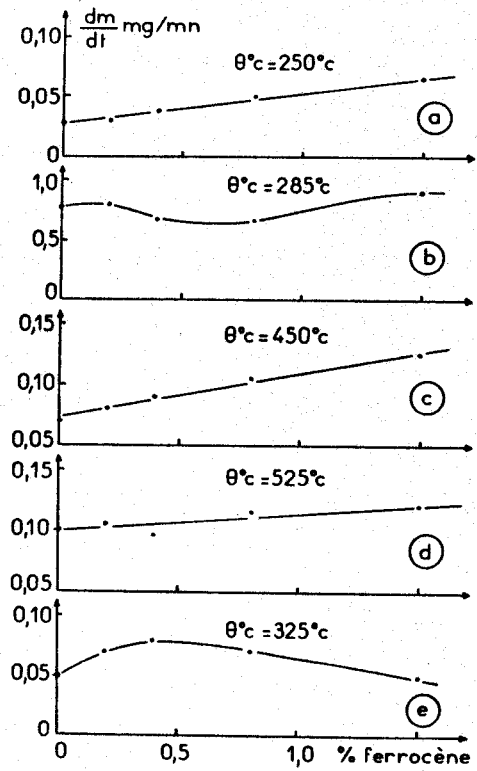


figure 9 variation de vitesse à diverses températures.

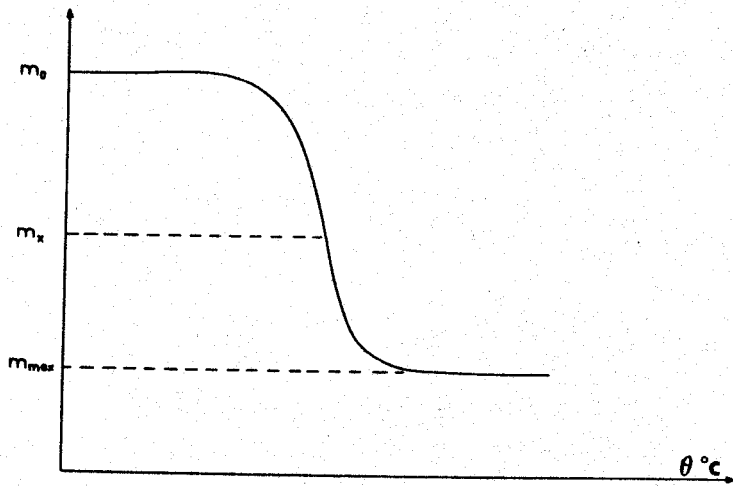


figure 10

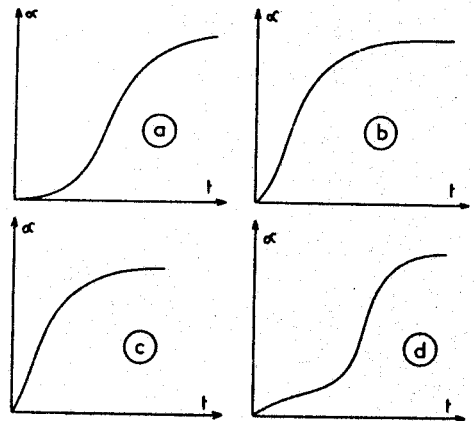


figure 11



particules grossièrement sphériques et poreuses pour lesquelles le coefficient de diffusion des gaz au cours de la pyrolyse oxydante n'aura pas la même valeur qu'initialement. Dans certaines expériences, nous observerons que la réaction, endothermique au départ, évoluera vers une réaction fortement exothermique, provoquant une accélération de la perte de masse bien spécifique.

Dans notre tentative de mise en équation de nos expériences de thermogravimétrie isotherme, il devient impossible de faire intervenir et de tenir compte de toutes ces perturbations. A ceci il faut ajouter que si l'on considère la majeure partie de la réaction comme étant réalisée à température constante, il n'en est pas de même dans les premiers instants de la réaction, où il existe un délai de mise en température de l'échantillon.

Description des courbes

Nos expériences de thermogravimétrie isotherme sont réalisées dans des conditions standardisées ; la masse a été fixée à 5 mg, le débit d'air est de 30 l/h, afin que certaines pertes de masse soient "visibles" même pour des températures peu élevées.

La mise en oeuvre du protocole consistant à introduire la balance dans le réacteur positionné au préalable dans le four, permet de satisfaire l'une des exigences essentielles à la bonne exploitation des résultats à savoir : un temps de mise en température de l'échantillon très court. On cherche d'ailleurs aussi à satisfaire pleinement cette exigence dans le cas des expériences d'autoinflammation.

Thermogrammes du PVC deshydrochloré

Lors des premiers essais de thermogravimétrie isotherme, nous avons constaté que dans le cas du PVC seul, la première étape de perte de masse représentait très exactement 58,4% de la masse initiale, c'est-à-dire en fait le pourcentage théorique de gaz chlorhydrique qu'il était possible de perdre. Nous avons donc systématiquement fait abstraction de ce phénomène dans nos courbes en réalisant des expériences avec du polychlorure de vinyle deshydrochloré. Celui-ci est préparé dans un réacteur,

maintenu à température constante de 200°C pendant 24 heures, puis progressivement chauffé jusqu'à 240°C sous courant d'azote afin d'éviter l'oxydation de la chaîne. On vérifie très simplement à l'aide d'un papier imbibé d'une solution de tournesol que la réaction s'effectue. Au bout de 100 heures de ce traitement, lorsque colorimétriquement on constate que le gaz chlorhydrique ne se dégage plus, le four est refroidi jusqu'à la température de la salle alors que l'azote circule toujours dans le réacteur. Par pesée on s'assure que la dégradation n'est pas allée plus loin que les 58,4% de masse perdue.

Ce genre de manipulation n'est pas réalisable avec le polychlorure de vinyle chargé de ferrocène car nous avons vérifié que, comme prévu, l'additif était éliminé avant le gaz chlorhydrique. On peut croire que, dans ces conditions, des réactions de la chaîne hydrocarbonée sont possibles à ces températures de 200-240°C. Il faut donc travailler avec des échantillons n'ayant subi aucune transformation préalable.

Dans le cas du PVC deshydrochloré trois formes de courbes peuvent être obtenues (figure 12). Pour des températures inférieures à 440°C la courbe du degré d'avancement, en fonction du temps de réaction, est monotone croissante et sa valeur tend vers zéro. En pratique la courbe a bien pour origine l'instant $t = 0$ et la valeur $\xi = 0$, mais au tout début de la réaction, la perte de masse démarre avec une vitesse nulle, celle-ci va croître jusqu'à un maximum pour diminuer ensuite. Ce comportement est bien sûr dû à la non isothermicité de l'échantillon, d'ailleurs on remarque que plus la température de l'expérience est faible, plus la mise en température semble longue. Cette contradiction s'explique par la faible inertie thermique du four de la thermobalance. Il est possible de se rendre compte que l'on ne commet pas beaucoup d'erreurs, en prolongeant la partie linéaire de cette courbe vers les faibles valeurs du degré d'avancement, auquel cas nous pouvons dire que, si la température de l'expérience est atteinte instantanément par l'échantillon, la période d'induction est extrêmement courte.

Pour des températures comprises entre 440°C et 570°C les courbes obtenues ont un aspect caractéristique. La vitesse initialement maximale passe par un premier extrémum pour augmenter de nouveau et enfin atteindre la valeur nulle.

Au-delà de 570°C le premier ralentissement a tendance à s'estomper avec

l'élévation de température et disparaît même complètement vers 740°C. Par contre, toutes les courbes admettent un palier, bien marqué, pour 75% de masse initiale perdue. Par la suite, la disparition de la masse devient une fonction linéaire, croissante, du temps. Ce comportement linéaire est à rapprocher de celui que nous constaterons plus avant dans le cas des incandescences. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une certaine concordance des comportements, mais dans le cas du PVC chargé en ferrocène, cette variation linéaire apparaît à une température beaucoup plus basse. On peut supposer que la structure du résidu de PVC, au-delà de 75% de masse perdue, est assez semblable à celle obtenue, grâce au ferrocène, pour des plus basses valeurs du degré d'avancement (0,40) et de la température (440°C au lieu de 570°C).

Thermogrammes du PVC additionné de 1,5% de ferrocène

Ces thermogrammes sont obtenus à partir des échantillons non traités pour les raisons que nous avons évoquées ; mais les courbes représentées sur la figure 13 ne tiennent pas compte du départ de gaz chlorhydrique, elles représentent en fait la perte de masse comprise entre 58,4% et 100% afin de pouvoir comparer avec les résultats précédents. Cette remarque préliminaire permet d'expliquer le fait que les courbes soient toutes issues de l'origine des axes.

Pour des températures inférieures à 440°C les courbes sont monotones et croissantes, leurs vitesses respectives tendent lentement vers zéro. Si l'on compare avec les résultats obtenus dans le même domaine de température, pour le polychlorure de vinyle, on se rend compte que la réaction progresse beaucoup moins vite.

Au-delà de 440°C, un comportement totalement différent apparaît. Dans les premières parties des courbes, la vitesse diminue sans jamais atteindre une valeur nulle, puis très rapidement la perte de masse reprend avec une vitesse constante jusqu'à ce que le degré d'avancement atteigne 80 à 80%, enfin la vitesse tend très rapidement vers la valeur nulle.

C'est au moment de cette perte linéaire de masse en fonction du temps que l'on constate, d'une part l'apparition d'un rougeoiement au niveau de l'échantillon et d'autre part une élévation de température parfois très importante (figure 14). Lorsque cette manifestation se pro-

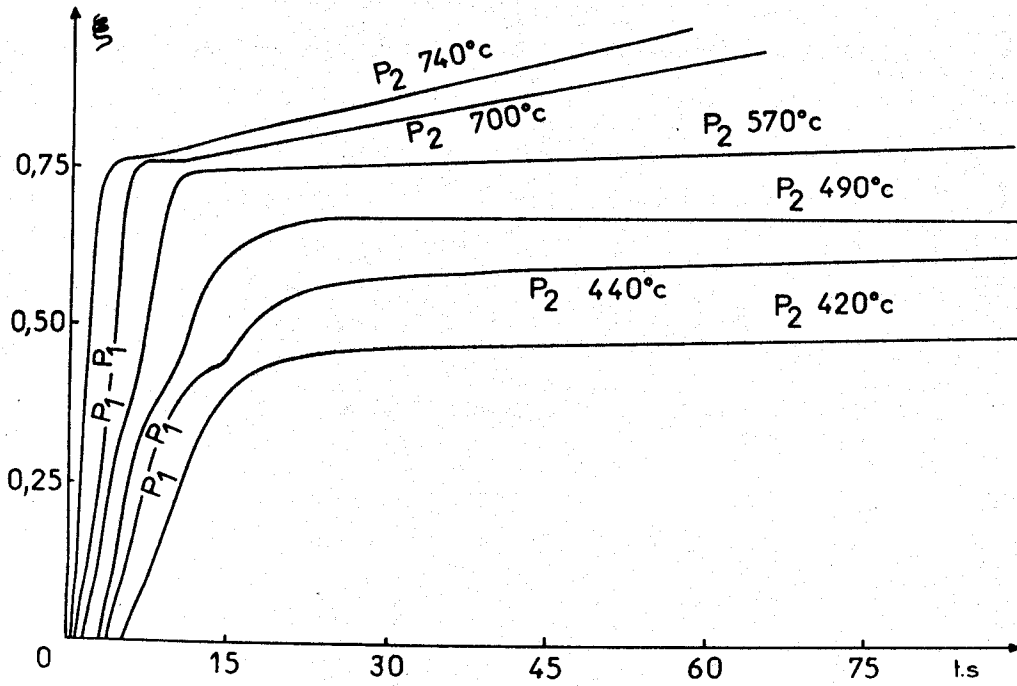


figure 12

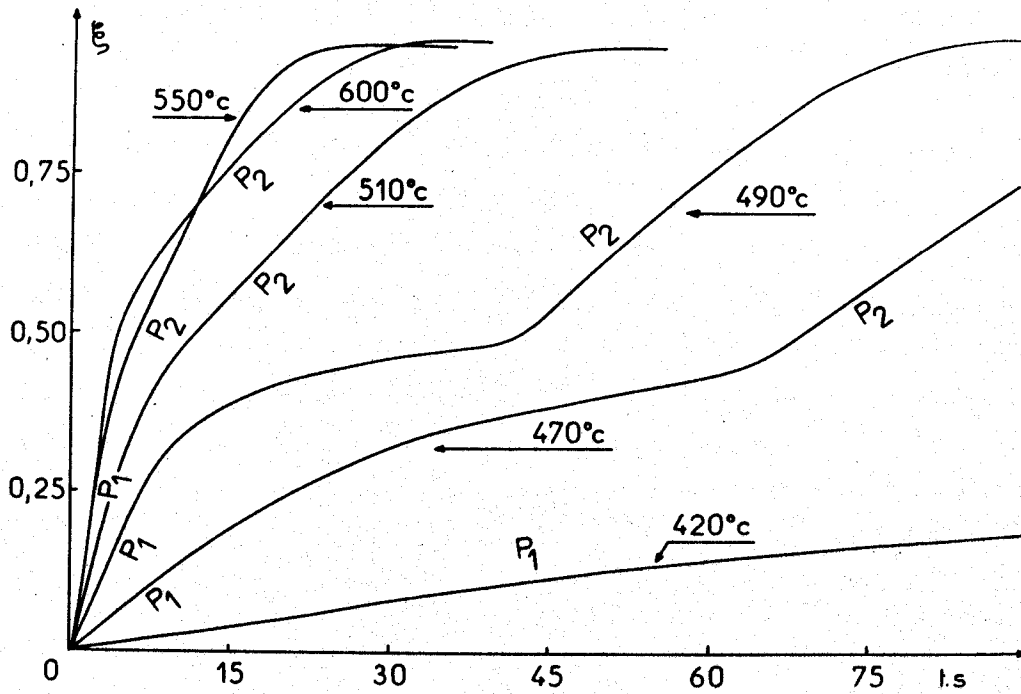


figure 13 évolution de la masse du résidu polyacétylénique quand on fait varier la température du réacteur.

duit, elle conduit à la disparition pratiquement totale de l'échantillon, puisqu'il ne reste plus que 2,1% de résidu. Nous avons vérifié que l'influence du débit d'air portait essentiellement sur le temps de réaction et ce dans des proportions peu élevées. Il faut multiplier par 10 le débit pour faire diminuer de moitié le temps d'incandescence. Par contre, fait très important, la réaction se "déclenche" toujours au même degré d'avancement quelle que soit la vitesse des gaz dans le réacteur et la température de celui-ci.

Nous pouvons donc dire que l'incandescence est sensible à la diffusion mais qu'elle ne se produit que lorsque l'échantillon présente une certaine texture, laquelle ne peut être obtenue que pour un taux de dégradation bien déterminé. C'est ce que nous remarquons sur la figure 13 où les changements de pente se produisent à des degrés d'avancement compris entre 0,45 et 0,50. Cette pyrolyse oxydante, isotherme, en deux phases est à rapprocher de celle réalisée en programmation de température. On constate en thermogravimétrie dynamique que la décomposition du polymère se produit, vers les hautes températures, en deux phases caractérisées par des vitesses différentes. La décomposition isotherme du même matériau se fait elle aussi en deux étapes séparées par un retour à une valeur minimale de la vitesse. Afin de confirmer cette analogie, il aurait fallu réaliser nos expériences isothermes, sous atmosphère d'azote, pour vérifier qu'à températures élevées, dans le domaine 400 - 700°C, il ne se produisait qu'une seule perte de masse. Cela aurait aussi prouvé que, pour avoir une réaction au delà d'un degré d'avancement de 0,5, l'intervention de l'oxygène est essentielle. Mais rappelons que le protocole expérimental est très contraignant, il faudrait placer toute la thermobalance sous azote et ne pas oublier de dégazer nos échantillons de l'air qui pourrait y être emprisonné. Pour ces raisons nous n'avons pas agi dans cette direction.

Thermogrammes réalisés pour diverses concentrations en ferrocène

Pour ces expériences, nous avons conservé la même masse d'échantillon et le même débit d'air. Nous avons adopté une température telle que, la réaction ne soit pas trop rapide pour certains échantillons et telle que pour d'autres, le phénomène d'incandescence puisse apparaître. La valeur de 530°C a été choisie en conséquence.

Les courbes représentées sur la figure 15 sont des expansions d'échelle, la valeur $\xi = 0$ correspond dans la réalité à la fin du départ du gaz chlorhydrique ; la valeur $\xi = 1$ est assimilable à la disparition totale de l'échantillon. Pour cette raison, les courbes sont toutes issues de l'origine des axes.

Dans les premiers instants de la réaction ($t < 12$ secondes) l'influence du ferrocène, introduit dans le PVC, est de faire diminuer le degré d'avancement lorsque la quantité d'additif augmente. L'effet inhibiteur de pyrolyse est évident et assez important ; ξ est réduit des 2/3 quand on compare le PVC seul et celui additionné de 1,5% de ferrocène au temps $t = 6$ secondes.

Au-delà de 12 secondes, les formes des courbes peuvent se ranger dans trois catégories.

La première regroupe celles qui évoluent linéairement avec le temps. C'est le cas du PVC seul et des échantillons chargés de 0,1% en masse de ferrocène. Remarquons aussi que les pentes sont absolument identiques pour l'une ou l'autre des concentrations, mais qu'il y a eu inversion des effets par rapport aux constatations initiales. Si au départ de la réaction, le résidu du PVC seul est le plus rapidement dégradé, c'est lui qui semble, par la suite, le plus stable. Ces deux premières concentrations ne donnent pas lieu à des incandescences à 530°C.

La seconde regroupe les courbes pour lesquelles le phénomène d'incandescence ne consomme pas complètement l'échantillon. C'est le cas pour des quantités d'additif de 0,2 et 0,4% en masse, pour lesquelles la vitesse de perte de masse s'accélère brutalement mais pendant un temps très court.

Par la suite la masse évolue lentement et linéairement avec le temps.

L'inversion d'effet, précédemment exposée, se manifeste encore une fois ici.

La troisième catégorie rassemble les courbes pour lesquelles le phénomène d'incandescence "consomme" pratiquement tout l'échantillon. Il s'agit des pourcentages en ferrocène de 0,8 et 1,5. Pour ceux-ci, le phénomène dure beaucoup plus et les vitesses observées sont plus grandes. Le résidu en fin de réaction représente alors 2% de la masse initiale.

On se souviendra, qu'en ce qui concerne toutes les expériences réalisées précédemment sur le PVC (auto-inflammation, thermogravimétrie dynamique), les résultats ont fait apparaître une nette déstabilisation du matériau chaque fois que le ferrocène y était introduit. Par contre, en

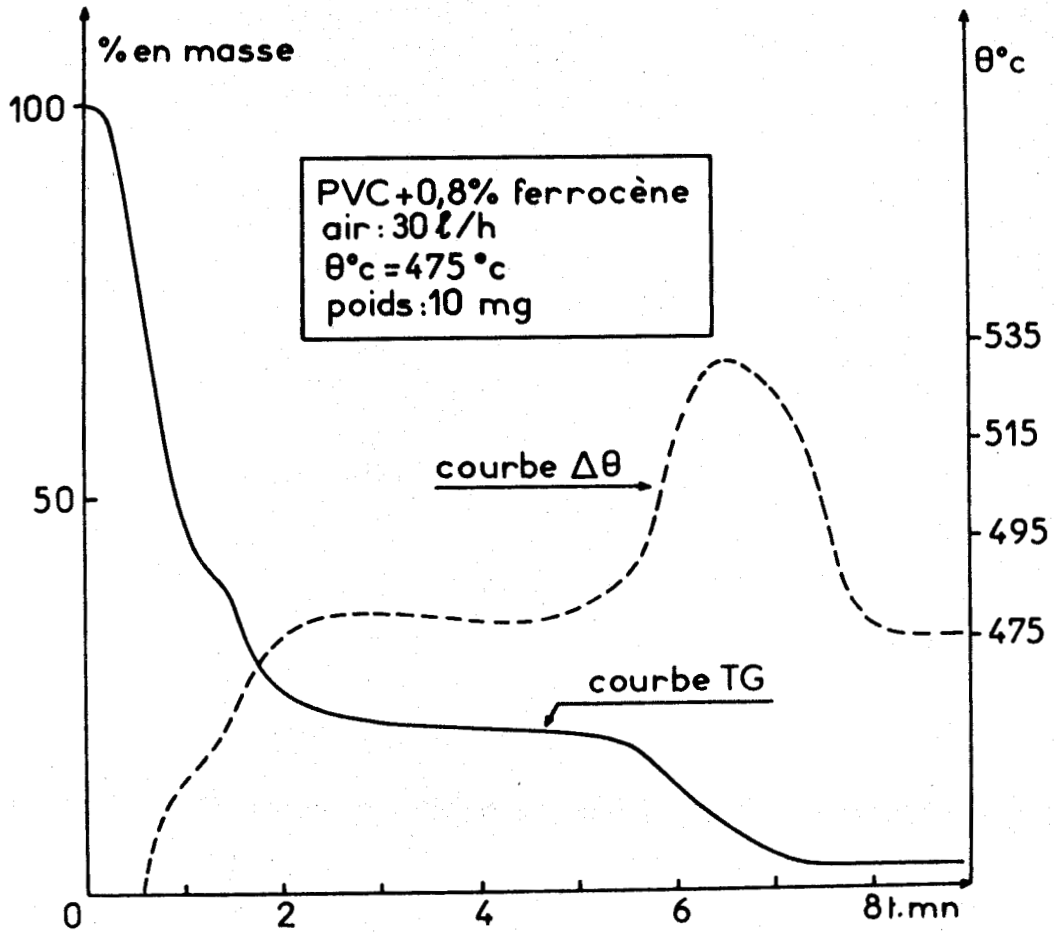


figure 14

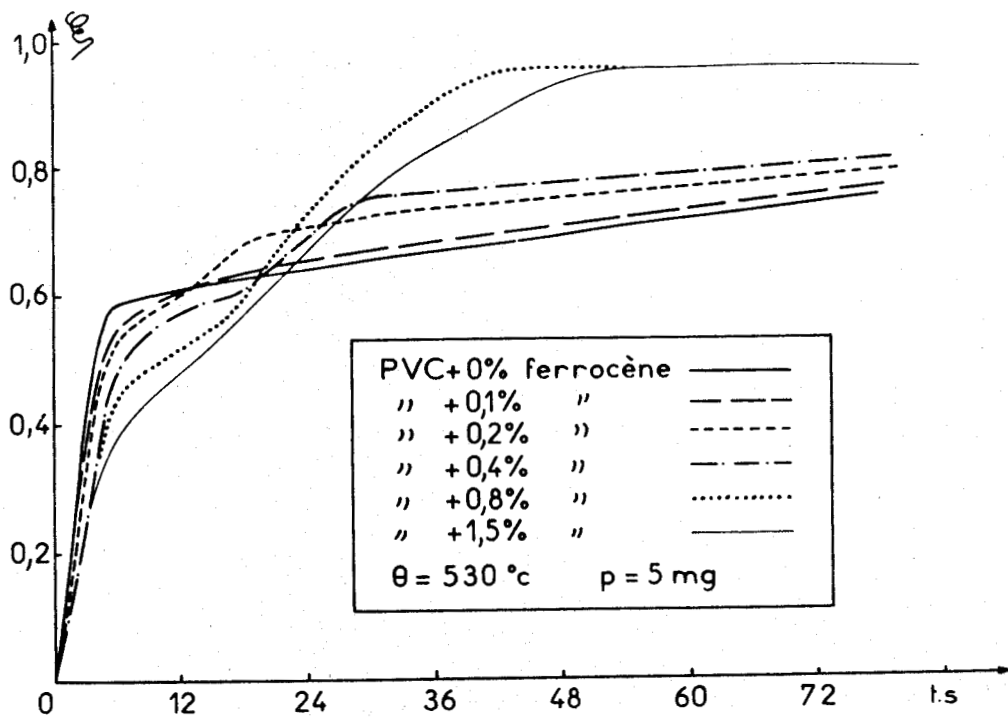


figure 15 thermogramme isotherme d'échantillons de PVC additionés de ferrocène (le départ de HCl n'est pas figuré).

ce qui concerne le résidu intermédiaire, on assiste, au moins dans les premiers stades de sa décomposition, au phénomène diamétralement opposé : il est d'autant plus important que sa teneur en ferrocène est grande.

Exploitation des courbes

Le but initial de l'étude thermogravimétrique isotherme était d'obtenir les équations mathématiques des courbes d'évolution de la masse, afin d'attribuer à chaque phase, le mode de germination qui lui revenait. Toutes les tentatives effectuées avec l'aide d'un calculateur, en s'appuyant sur les théories classiques de la cinétique hétérogène (processus de germination divers, interaction entre germes, hypothèses de PROUT et TOMKINS, croissance d'une sphère, variations diverses de l'épaisseur d'attaque, etc...) en faisant les plus larges approximations, se sont révélées infructueuses. Nous avons attribué ces échecs aux modifications de la structure que l'on peut observer lorsque la réaction se déroule, bien qu'il semble y avoir une continuité entre toutes les courbes obtenues. Il existe vraisemblablement un mécanisme de basse température, conduisant à l'obtention d'un certain type de courbes, auquel s'ajoute, lorsque la température s'élève, un second mécanisme (nous en verrons les raisons plus loin). Enfin, si l'on se rapproche des températures d'auto-inflammation déjà mesurées dans l'air, un troisième comportement apparaît : l'évolution quasi-linéaire de la masse en fonction du temps. Il s'agit certainement d'une réaction hétérogène d'ordre 0 pouvant donner lieu à l'incandescence. Nous avons donc pensé qu'il serait instructif de connaître d'abord les énergies d'activation globales des différents comportements afin, par la suite, en tenant compte des valeurs de la littérature et de nos dosages, d'attribuer à chaque phase les réactions chimiques simplifiées qui leur donnaient naissance.

Cas du PVC deshydrochloré

Rappelons que l'évolution de la masse, lors d'une expérience isotherme, se résume schématiquement en deux phénomènes. Le premier est caractérisé par une vitesse initiale maximale et s'effectue en des temps d'autant plus courts que la température s'élève. Le second prend naissance alors que, manifestement, le premier n'est pas encore terminé, avec une vitesse initiale maximale. D'après les résultats obtenus, il nous paraît

évident que les phases les plus sensibles à la température sont les débuts et les fins de réaction.

En supposant que les vitesses évoluent en fonction de la température selon une équation du type Arrhénius de la forme :

$$v = A e^{-E/RT}$$

nous pouvons tracer les fonctions $\text{Log } P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ en affectant à la pente initiale la lettre P_1 et à la pente finale la lettre P_2 .

On peut aussi envisager de tenir compte des vitesses initiales des secondes phases. Il faudrait alors, pour être rigoureux, prendre en compte les vitesses finales des premiers stades. Si cela est parfaitement faisable alors que les températures sont encore faibles, il n'en va pas de même quand ces derniers évoluent. L'erreur commise dans l'évaluation géométrique de la vitesse est de plus en plus importante; nous n'avons donc pas opéré de cette façon.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures 16 et 17. Le calcul des pentes ainsi que les ordonnées à l'origine est effectué à l'aide d'une méthode par régression linéaire permettant d'obtenir le coefficient de corrélation. Dans le tableau suivant nous indiquons les valeurs ainsi calculées

	∴ pente initiale P_1	∴	∴ pente finale P_2
pente 10^3 K^{-1}	∴ - 3,763	∴	∴ - 0,623 : - 12,21
ordonnée a l'origine	∴ 2,33	∴	∴ - 7,94 : 7,62
coefficient de corrélation	∴ 0,97	∴	∴ 0,68 : 0,88

Les pentes ainsi obtenues permettent de calculer les valeurs des énergies globales de réaction ainsi que le facteur pré-exponentiel.

	∴ 1er mécanisme	∴	∴ 2ème mécanisme
énergie d'activation Kcal mole^{-1}	∴ 7,49	∴	∴ 1,24 : 24,3
facteur pré-exponentiel	∴ 10,3	∴	∴ 2038 : $3 \cdot 10^{-4}$

Sur la figure 16 représentant la variation du logarithme népérien de la première pente en fonction de l'inverse de la température absolue,

nous constatons que les points se placent sur une droite avec une bonne corrélation c'est donc qu'il s'agit d'une seule réaction associable à un mécanisme unique.

Par contre sur la figure 17 nous observons une discontinuité dans les valeurs obtenues. D'un côté, pour les basses températures inférieures à 490°C environ, la fonction Log P varie très faiblement avec l'inverse de la température. De l'autre côté, pour les hautes températures, nous obtenons un segment de droite ne possédant pas de point commun avec le premier.

C'est à cause de ce résultat que nous pouvons dire qu'il existe une discontinuité dans les mécanismes, donnant naissance au second phénomène de perte de masse. Ceci explique aussi pourquoi, vers les faibles températures, l'énergie d'activation soit très faible. Cette valeur est en fait le résultat d'une différence entre deux énergies de valeurs voisines, de deux réactions concurrentes.

Lorsque l'on pénètre dans le domaine des hautes températures, l'un des mécanismes prend le pas sur l'autre, ce qui explique l'accélération de la perte de masse au-delà de 530°C. Il faut ajouter aussi que, vers 740°C, le matériau est soumis à une température très proche de son inflammation spontanée. Nous n'avons pas pu faire de mesures au-delà, car cela aurait pu occasionner des dégâts aux composants électroniques et mécaniques de la thermobalance.

D'ailleurs, nous remarquons bien le changement de mécanisme qui prend naissance à plus haute température sur les courbes de la figure 12. Le palier, qui apparaît aux environs d'un degré d'avancement de 0,75 semble être une limite supérieure pour les réactions effectuées à des températures n'atteignant pas 510°C. Il est le point de départ d'une ré-accélération de la perte de masse pour des températures supérieures.

Cas du PVC chargé avec 1,5% de ferrocène

L'addition de ferrocène au PVC conduit à faire apparaître des parties linéaires dans les courbes d'évolution isotherme du résidu à des températures bien inférieures à celles que nous avons observées dans le

cas du PVC non chargé (470°C contre 600°C).

Dans ce cas aussi l'évolution de la masse peut se résumer en deux phénomènes. Dans un premier temps, la première perte de masse s'effectue avec une vitesse initiale maximale, qui va en décroissant par la suite, jusqu'à ce que le degré d'avancement soit voisin de 0,5. Dans un second temps, la réaction ré-accélère jusqu'à disparition presque totale de l'échantillon. Cette phase est caractérisée par une vitesse constante pendant sa majeure partie et surtout par une émission lumineuse. La diminution de la vitesse en fin de réaction s'explique, bien évidemment, par des empêchements résultant des interactions entre centres actifs comme dans beaucoup de réactions hétérogènes. Nous avons pensé choisir, comme précédemment, les phases caractéristiques parmi les vitesses initiales et les vitesses au moment de l'incandescence.

Le symbole P_1 est affecté à la pente initiale et P_2 à la pente de la courbe pendant l'incandescence. La pente finale de la première perte de masse est prise en compte, vers les basses températures, quand on veut calculer la vitesse intrinsèque du deuxième phénomène. Au-delà de 510°C il est très difficile d'évaluer cette vitesse intermédiaire sans commettre une grande erreur, nous n'en avons donc pas tenu compte. Rappelons : qu'au-dessus de 600°C nous observons que la vitesse, qui jusque là croissait avec la température, se met à diminuer, c'est ce que nous avons représenté sur la figure 18 en adoptant un changement d'échelle de l'axe des temps. Comme précédemment, en supposant que la vitesse obéissait à une loi du type Arrhénius, nous avons porté les valeurs des logarithmes népériens des pentes P_1 (figure 19) et P_2 (figure 20) en fonction de l'inverse de la température absolue. De même en utilisant une méthode par régression linéaire, nous avons calculé les valeurs paramétriques de ces droites.

	∴ pente initiale P_1 ∴	∴	Pente finale P_2
pente 10^3 K^{-1}	∴ - 10,36 ∴	∴ - 7,88 ∴	∴ + 5,64 ∴
ordonnée à l'origine	∴ 10,37 ∴	∴ 6,12 ∴	∴ - 10 ∴
coefficient de corrélation	∴ 0,97 ∴	∴ 0,996 ∴	∴ 0,997 ∴

Les énergies globales d'activation ainsi que les facteurs pré-exponentiels peuvent alors être calculés à partir de ces résultats.

	1er mécanisme	2ème mécanisme
énergie d'activation K cal mole ⁻¹	20,6	15,7
facteur pré-exponentiel	32.000	455
		- 11,3
		4 10 ⁻⁵

Le résultat le plus remarquable, mais il était à prévoir à partir de l'aspect de la figure 18, est l'inversion de la pente de la courbe $\text{Log } P_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour une température supérieure à 570°C. Ce comportement est celui d'un coefficient négatif de température. Plus on apporte d'énergie au matériau, moins la réaction se fait rapidement, ce qui est contraire à ce qui est couramment admis. Il faut dire que les faibles valeurs des énergies obtenues et même la valeur négative sont dues au fait qu'il s'agit d'une combinaison linéaire d'énergies d'activation de mécanismes concurrents.

De façon générale, nous pouvons dire que, le fait d'ajouter du ferrocène au polychlorure de vinyle, a fortement fait varier l'énergie d'activation globale du premier phénomène. Cela signifie qu'il devient très sensible à la température. De même le second phénomène est complètement perturbé puisqu'une réaction très singulière apparaît : l'incandescence. Cette réaction peut être considérée comme ayant un ordre global nul par rapport au temps, puisque sa vitesse est constante pour peu que l'on ne prenne pas en considération les parties initiales et finales de cette manifestation. Bien sûr, la température au niveau de l'échantillon, à ce moment là, n'est pas celle du début de l'expérience, mais nous remarquons, lorsque le processus réactionnel est engagé, que la température est localement stable (figure 14), même si elle est beaucoup plus élevée que la température initiale. On peut donc considérer que la réaction d'incandescence se fait à température constante pendant la majeure partie de son existence.

Cas des diverses concentrations en ferrocène

Dans cette série d'expériences, la température est maintenue constante et nous pouvons observer, dans la majorité des cas, que l'incandescence produit bien une variation linéaire de la masse, en fonction du temps. Les vitesses initiales sont égales au sein de deux groupes d'échantillons comportant pour le premier ceux qui sont chargés de 0 à 0,2% de ferrocène et pour le second de 0,4 à 1,5%. De même, si l'on trace la vitesse de la réaction (en fonction de la quan-

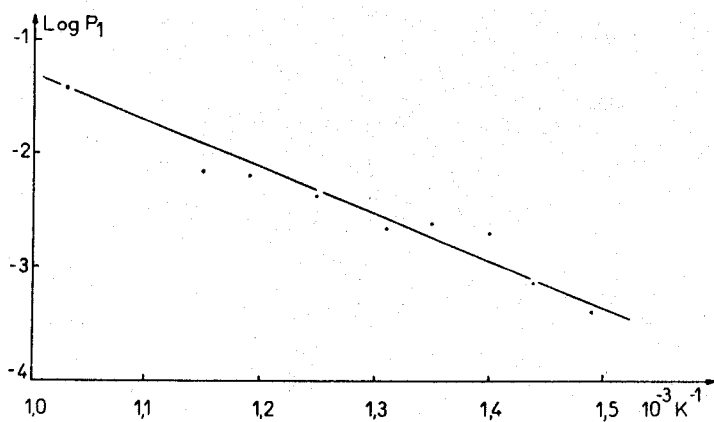


figure 16

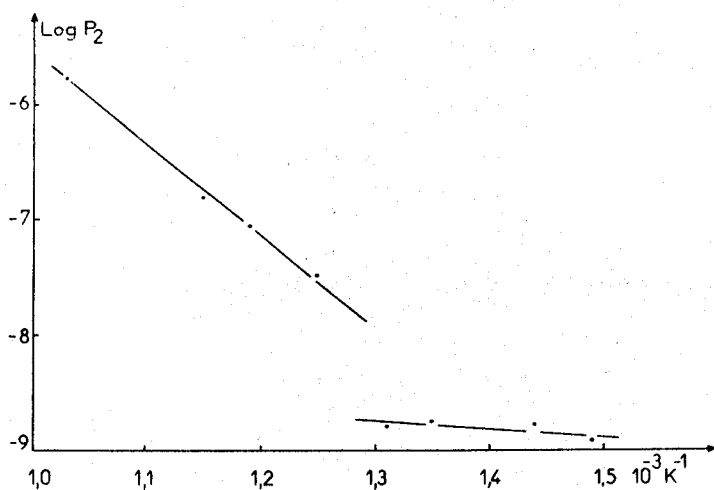


figure 17

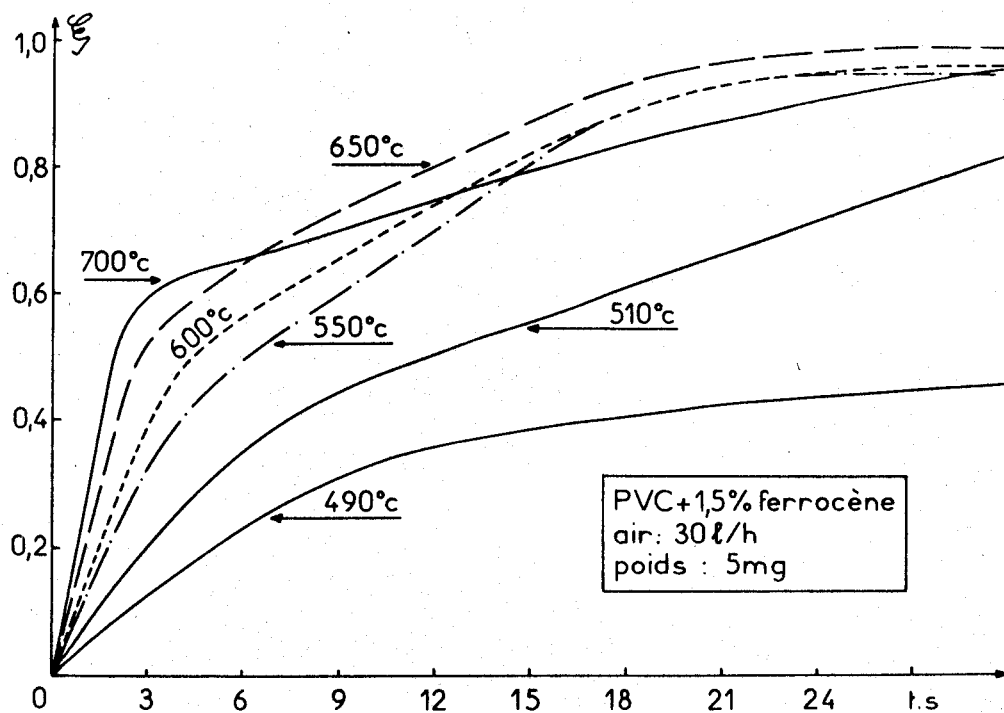


figure 18



tité d'additif) celle-ci étant obtenue directement à partir des pentes des courbes de perte de masse (figure 21a) on se rend compte qu'elle passe par un maximum pour une concentration en additif égale à 0,8%. Mais cette courbe demande à être corrigée de l'influence de la vitesse du phénomène immédiatement antérieur. La courbe passe alors par un maximum (figure 21b) vers 0,4% d'additif qui présente donc à cette concentration l'activité maximale relativement à la réaction d'incandescence. De plus, cette deuxième courbe semble mettre en évidence un seuil critique en ferrocène aux alentours de 0,1%, en-dessous duquel la vitesse corrigée du processus d'incandescence est nulle pour une température de 530°C.

Ces résultats sont à rapprocher aussi de ceux concernant l'efficacité, de cette même concentration en additif, sur la masse disparue à 375°C, sur la vitesse de la réaction à 325°C, lors des expériences de thermogravimétrie dynamique.

Cette étude cinétique ne peut être faite sans aucune attache avec la réalité de la réaction. Il n'est pas sans intérêt d'évaluer les paramètres, mêmes globaux, des réactions ce que nous avons fait. Mais il nous faut maintenant tenter, au travers de l'analyse, d'élucider une partie, aussi faible soit elle, du mécanisme de cet ensemble de réactions.

Dosage des gaz issus de la réaction de thermogravimétrie isotherme

Cette série d'expériences a pour but d'associer, à chaque phénomène de perte de masse observé sur les courbes 12 et 13, les productions de différents corps organiques et des oxydes de carbone. Par manque de matériel nous n'avons pu réaliser nos ambitions en ce qui concerne les oxydes de carbone. Nous n'avons pu disposer d'analyseur en continu de ces oxydes. Mais nous avons, malgré tout, réussi à mettre au point une méthode de piégeage des hydrocarbures qui a été décrite au chapitre I.

Il faut d'abord faire une mise au point en ce qui concerne l'axe des abscisses sur lequel les temps de réactions sont reportés. Les courbes des figures 12 et 13 ne prennent pas en compte la première perte de masse attribuable au départ du chlorure d'hydrogène, celle-ci s'effectue, à la température de 490°C, en 15 secondes. Les courbes, que nous allons détaill-

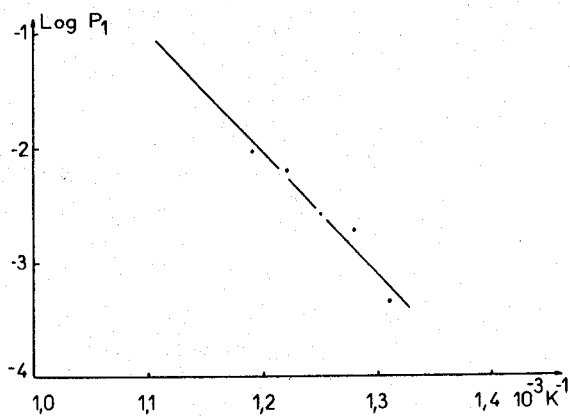


figure 19

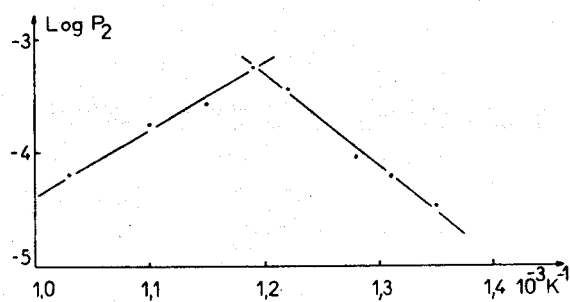


figure 20

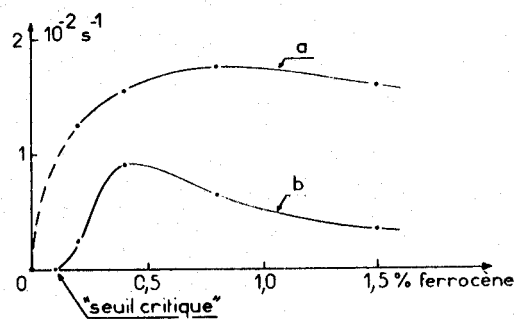


figure 21 a) pentes obtenues directement à partir des thermogrammes
 b) pentes obtenues après correction de la pente précédente.

ler par la suite, ont pour instant initial ($t = 0$) le début de l'expérience. Si l'on tient à comparer avec les résultats précédents, il faut décaler l'axe des temps de 15 secondes dans le sens positif.

Dosage des gaz issus de la réaction isotherme du PVC seul

Nous avons d'une part dosé le benzène et le toluène car nous étions sûrs de leur présence, et d'autre part les hydrocarbures légers (éthylène, éthane, acétylène, propène) ainsi que des plus "lourds" (hexane, isobutène, cyclohexène) et même du chlorure d'éthyle. Les facteurs de réponse de ces derniers ont été arbitrairement choisis égaux à 1 car nous n'avons pu évaluer leur coefficient de piégeage et leur réponse au niveau du détecteur chromatographique par manque de produits de synthèse. Un autre problème est apparu : évaluer le temps de transfert des produits depuis la nacelle de la thermobalance jusque dans l'éprouvette plongée dans l'azote liquide. Pour cela nous avons effectué des expériences en utilisant le protocole décrit dans le premier chapitre et en déposant sur de la laine de verre des quantités connues de benzène et de toluène. Nous avons constaté qu'il fallait au minimum 4 secondes et au maximum 6 secondes pour obtenir, à la sortie du réacteur, 95% des produits introduits. Le temps de réaction est donc indiqué sur les courbes de vitesse ou d'accumulation, avec une erreur systématique par défaut de 6 secondes.

Dosage du benzène et du toluène

La figure 22a représente les vitesses d'accumulation respectives du benzène et du toluène. Compte tenu du décalage dont nous avons parlé on voit nettement que le benzène s'accumule principalement pendant la phase de départ du chlorure d'hydrogène alors que le toluène voit sa vitesse maximale se produire beaucoup plus tard. Le mécanisme à l'origine du toluène pourrait donc être cherché dans une certaine restructuration du résidu laissé par le départ de l'hydracide.

Les courbes d'accumulation sont reproduites sur la figure 23a.

Estimation de la concentration des autres produits

Les figures 22c et 22d rassemblent les vitesses estimées (facteur de réponse égal à 1) d'autres produits mineurs tels que cyclohexène, propène, hexane ou isobutène, éthylène, éthane, acétylène et chlorure d'éthyle.

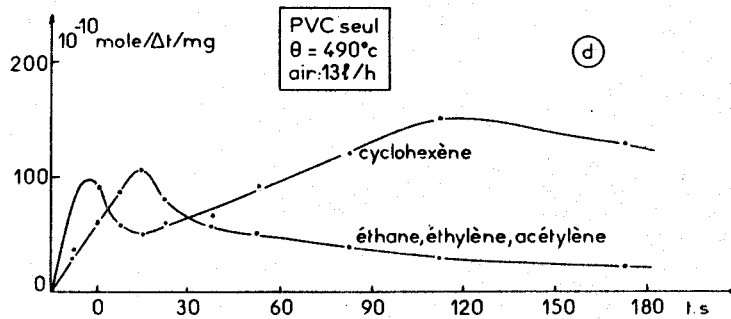
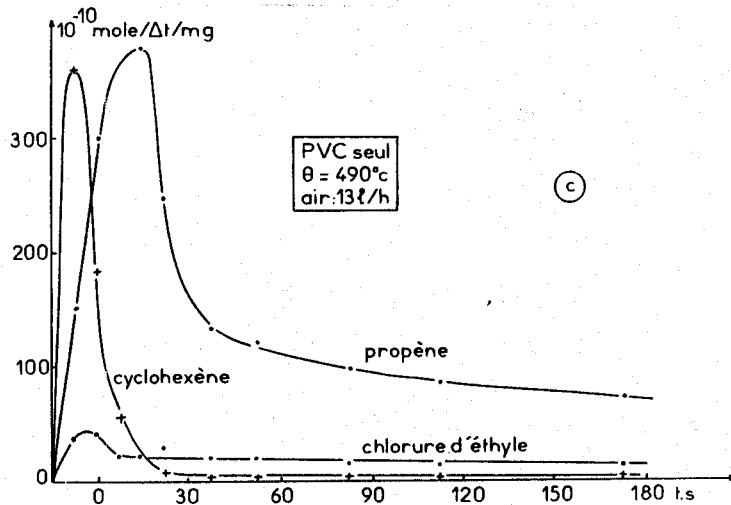
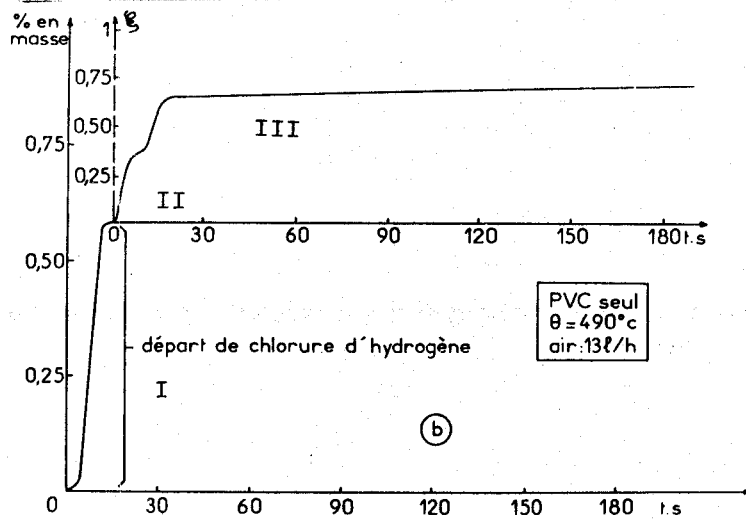
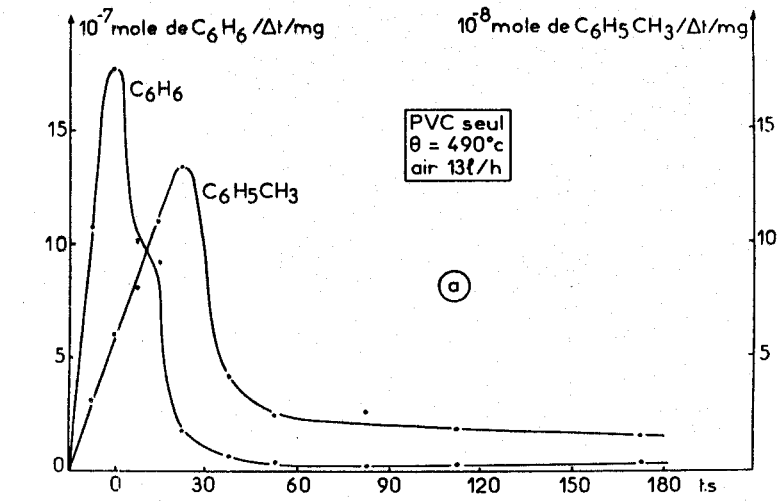


figure 22 a);c);d) vitesses d'accumulation
b) perte de masse.

BUS LILLE

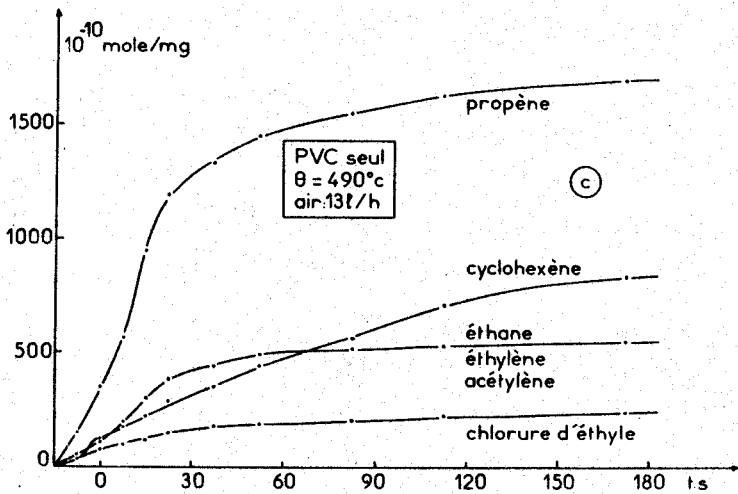
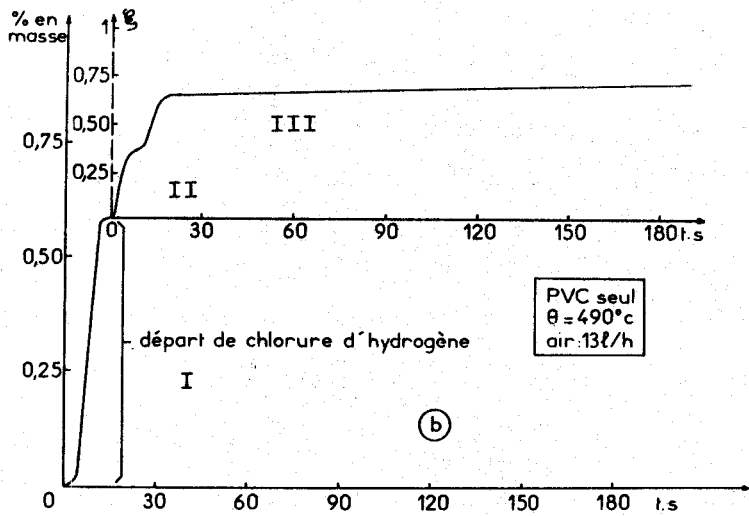
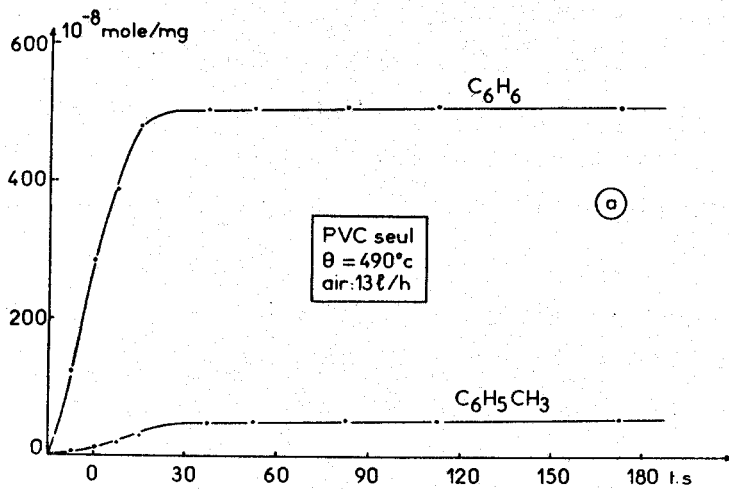


figure 23 a); c) courbes d'accumulation
b) perte de masse.



Il s'agit de toutes façons de contribution très faible, surtout pour les derniers cités, puisqu'on les retrouve au maximum à une concentration cent fois inférieures à celle du benzène et du toluène. Qualitativement nous remarquons une tendance assez grande à l'insaturation, preuve que ces produits sont issus vraisemblablement du résidu polyacét ylénique lui-même fortement insaturé. Cette production d'hydrocarbures accompagne elle aussi le départ de HCl, comme on peut le constater facilement sur les figures 22 et 23. Le mécanisme de départ du chlorure d'hydrogène (à haute température), n'est donc pas une réaction simple. Elle s'accompagne d'un certain nombre de réarrangements et de coupures de chaînes, confirmation de résultats déjà signalés par ailleurs (11 - 12). Signalons au passage qu'en fin de réaction la production de cyclohexène et de propène reste relativement importante.

Par contre, le spectromètre de masse n'a pas mis en évidence de quantités significatives de produits oxygénés. Il semble donc que l'on devrait retrouver l'oxygène uniquement sous la forme d'oxydes de carbone ou d'eau, espèces que nous n'avons malheureusement pas eu la possibilité de doser.

Dosage des gaz de réaction en présence de 1,5% de ferrocène

Cas du benzène et du toluène

La présence de ferrocène, ou de ce qu'il devient au cours de la transformation de l'échantillon, se manifeste par un double effet : la réduction des quantités de benzène et de toluène produites, ainsi que de leur vitesse et la réduction des décalages observés précédemment dans les courbes d'accumulation. L'ensemble des productions se faisant sur un intervalle de temps beaucoup plus restreint.

L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 24 pour les courbes dérivées et sur la figure 25 pour les courbes intégrées. Le fait le plus remarquable réside dans la présence d'une réaction d'incandescence (figure 24b). Celle-ci n'affecte en aucune manière les vitesses d'accumulation des différents composés comme nous pouvons le constater aisément. Il s'agit donc là de la démonstration du fait que l'incandescence n'est pas, du moins pour l'essentiel, une réaction de consommation des réactifs à la surface du résidu mais bien la réaction d'attaque du résidu par l'oxygène pour donner des oxydes de carbone et de l'eau. En effet, cette réaction

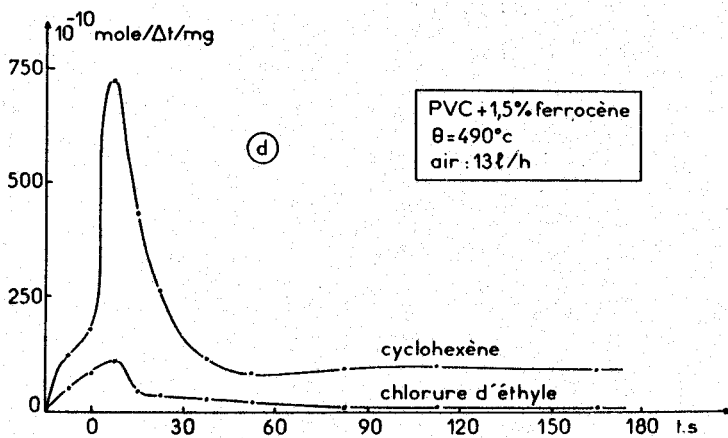
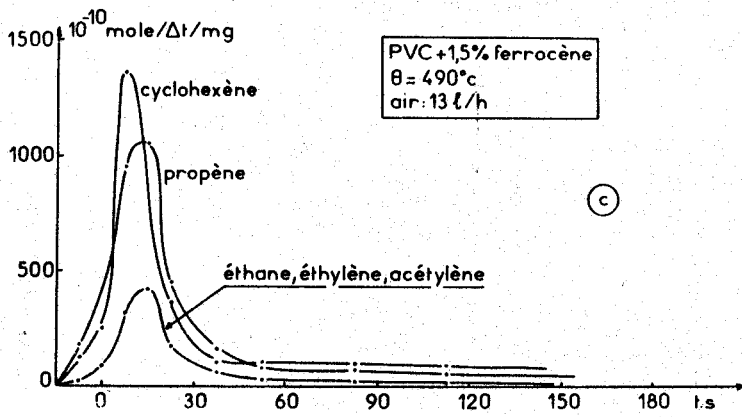
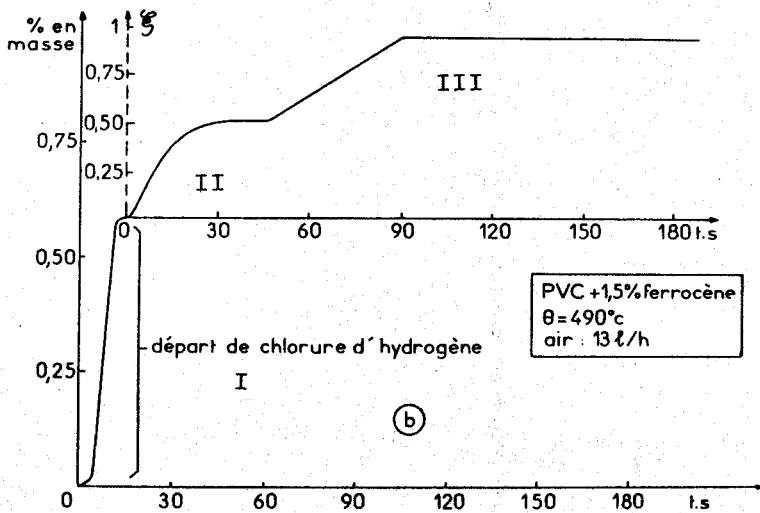
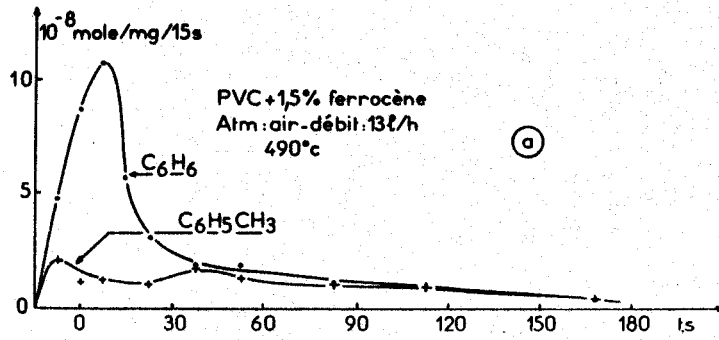


figure 24 a);c);d) vitesse d'accumulation
b) perte de masse.



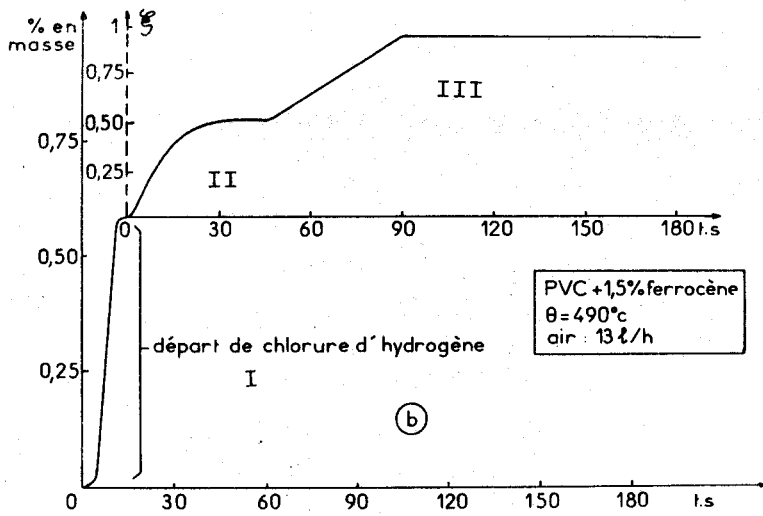
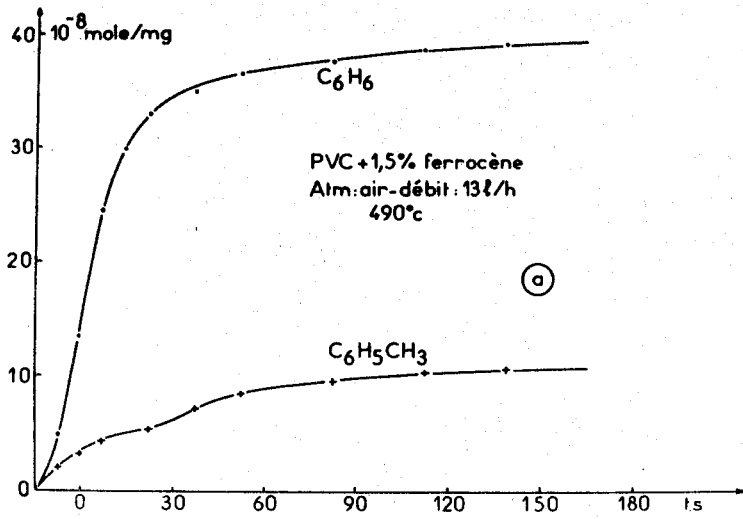
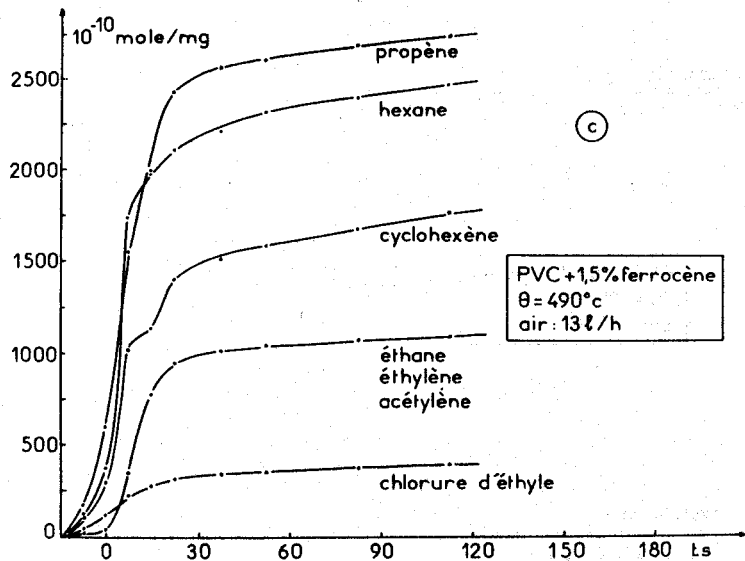


figure 25 a); c) courbes d'accumulation
b) perte de masse.



se produit alors même que les aromatiques et les autres composés sont constamment enlevés de la zone réactionnelle par le courant gazeux. Enfin, fait que nous avons déjà signalé, la quantité globale d'aromatiques formés en présence de l'additif est ici fortement diminuée dans un rapport 12 pour le benzène et 5 pour le toluène. Nous verrons plus loin au cours de la discussion les conclusions que l'on peut en tirer par comparaison avec les résultats obtenus en statique.

Evaluation de la concentration des autres composés

Nous ferons à leur égard les mêmes remarques générales concernant les décalages des maxima de vitesse d'accumulation. Disons que si l'on considère l'ensemble des phénomènes de production des dérivés tant aromatique qu'éthylénique, on assiste en présence de l'additif à un "recentrage" et à un regroupement très net des maxima de vitesse d'accumulation autour de la phase de perte de masse notée II. Quant aux quantités, elles sont globalement plus importantes, sans que nous puissions chiffrer correctement la différence, faute d'un étalonnage complet. Cette prépondérance des petites molécules renforce l'observation faite auparavant, à savoir que l'additif a une action déstabilisante et catalytique sur la décomposition du PVC.

Discussion

La thermogravimétrie isotherme permet donc de préciser certaines caractéristiques de la décomposition du résidu polyacét ylénique issu du PVC. Du point de vue purement cinétique, il apparaît que le processus est un phénomène complexe à caractère hétérogène marqué. L'application des théories classiques de la cinétique a été inopérante en raison même de cette complexité. De même qu'en thermogravimétrie vraie, on distingue deux phases dans la décomposition isotherme du résidu, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 12 et comme l'indique le calcul des énergies globales d'activation. La deuxième est elle-même d'ailleurs le résultat d'un mécanisme compétitif. On pourrait, au sujet de ce comportement, faire l'hypothèse suivante : le départ du chlorure d'hydrogène laisse un résidu polyacét ylénique relativement riche en hydrogène, peu réticulé, structure favorable au craquage, d'où la première phase. Au fur et à mesure que le solide s'organise, des condensations se produisent, elles ralentissent la réaction

de pyrolyse qui, pour redémarrer, doit faire appel à l'intervention de l'oxygène, ce serait la deuxième phase. Enfin, notons qu'à température élevée, une troisième étape peut être distinguée. Il s'agit de l'évolution linéaire de la perte de masse en fonction du temps, évolution qui préfigure certainement l'incandescence qui apparaîtra naturellement aux alentours de 700°C.

En présence de ferrocène, la situation change radicalement. On note d'abord une "fusion" des phases préliminaires dont nous venons de parler. Mais ce que l'on constate ensuite c'est l'apparition d'une phase d'incandescence, dès la température de 440°C. Cette réaction est caractérisée par un ordre 0, indiquant une saturation des sites d'attaque du solide par l'oxygène. Ce phénomène complexe est le résultat d'un mécanisme comprenant vraisemblablement des systèmes de réactions concurrentes puisque nous mettons en évidence un coefficient négatif de température. D'autre part, le rôle indéniable du ferrocène, ou des produits qui en sont issus, est bien révélé par une concentration optimale (0,4% en masse) et peut être même par une concentration critique (0,1% en masse).

L'analyse des produits formés en continu lors de ces expériences en isotherme est tout aussi instructive. Les résultats ne font pas double emploi avec ceux précédemment obtenus en statique, car nous sommes ici en mesure d'observer ce qui se passe quand on enlève continuellement les produits de la zone de réaction par le jeu du balayage d'air. En l'absence de ferrocène, on retrouve le benzène et le toluène en tant que produits majoritaires. La superposition des courbes thermogravimétriques et d'accumulation indique clairement, au passage, que l'on ne peut séparer, dans cette zone de température, le départ de HCl et celui du benzène. La déshydrochloration entraînant alors des coupures de chaînes. On voit donc que ce qui caractérise la décomposition du PVC sous l'effet d'un choc thermique très dur, c'est une imbrication de divers mécanismes que l'on ne peut séparer en phases strictement successives. L'effet du ferrocène est encore ici de faire chuter considérablement les quantités d'aromatiques produites. D'autre part, la réaction d'incandescence n'a que peu d'effet sur les vitesses d'accumulation. Il est intéressant à cet égard de comparer les résultats obtenus en statique avec l'appareil d'autoinflammation et en dynamique dans la thermobalance. Le tableau ci-après met en évidence cette

comparaison par la valeur de différents rapports de concentrations.

	statique	thermogravimétrie
PVC seul, $\frac{(C_6H_6)}{(CH_3C_6H_5)}$	5	10
PVC + ferrocène, $\frac{(C_6H_6)}{(CH_3C_6H_5)}$	< 1	4
$\frac{(C_6H_6)}{(C_6H_6)}$ (ferrocène)	35	12
$\frac{(CH_3C_6H_5)}{(CH_3C_6H_5)}$ (ferrocène)	3	5

Ce que l'on constate à la lecture de ce tableau c'est, d'une part que le dispositif dynamique a tendance à favoriser la production de benzène par rapport à celle de toluène, mais à cela il est difficile de trouver une explication, et d'autre part que la diminution des aromatiques en présence du ferrocène a lieu quel que soit le système expérimental utilisé.

Cette constatation est très importante car elle permet de préciser le rôle de l'additif. On pouvait en effet se demander quelle était la réaction responsable de la diminution des aromatiques. Ou bien, ce pouvait être leur oxydation catalytique à la surface du résidu pendant l'incandescence, ou bien c'était leur formation qui était empêchée par la présence du fer. Il semble bien qu'il faille retenir les deux hypothèses à la fois. En effet, dans la thermobalance la diminution des aromatiques reste notable bien que le courant gazeux les enlève du milieu réactionnel dès leur formation, ceci est en faveur de la seconde hypothèse. Mais le fait qu'en statique la diminution des aromatiques soit 3 fois plus importante montre aussi qu'il faut, dans ce cas, envisager leur oxydation partielle à la surface du résidu.

Il n'en ressort pas moins que la réaction d'incandescence est principalement due à l'oxydation hétérogène du résidu en oxydes de carbone avec une action catalytique des dérivés du fer.

D - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'emploi du microscope électronique ainsi que la diffraction (surtout des rayons X) n'est pas récente (31 - 32) pour élucider les modifications de texture des polymères. D'ailleurs dans le cas du PVC ces deux méthodes d'étude ont été employées pour suivre la graphitisation. Notre étude ne constitue que les prémices d'une autre, nécessairement plus poussée.

Elle consiste en une exploitation comparative des micrographies portant d'une part sur la texture et d'autre part sur la structure des échantillons de PVC seul et ceux de PVC chargé de 1,5% en ferrocène.

Nous avons vu que la pyrolyse du polychlorure de vinyle se fait, selon un processus bien connu, en deux étapes. La première consiste en une élimination de chlore sous la forme de chlorure d'hydrogène, laissant un résidu polyacétylénique mal défini. Ce résidu est considéré comme ayant un degré d'avancement nul avec nos conventions. La seconde étape est formée par la dégradation du résidu. C'est une réaction plus complexe conduisant d'une part à des produits volatils (aromatiques et polyaromatiques) et d'autre part à du noir de carbone constituant une partie des fumées observées lors de la combustion du polychlorure de vinyle.

Les prises d'essai sont prélevées, pour divers degrés d'avancement de la réaction, d'après les relevés thermogravimétriques. Les échantillons correspondants sont examinés d'une part en coupe mince après inclusion, d'autre part après broyage en dispersion sur film de carbone. Nous avons également préparé des films à partir de dissolution dans le THF, qui ont été observés dans un microréacteur en phase gazeuse. Il est possible de suivre l'évolution de ces échantillons au cours d'un traitement thermique.

Notre étude a porté, dans un premier temps, sur l'aspect textural et dans un second temps sur l'aspect structural.

Aspect textural

Dans ce premier paragraphe nous allons décrire les micrographies obtenues dans l'un et l'autre cas.

PVC seul

Les micrographies des coupes (photos 1a, 1b, 1c) laissent apercevoir deux types de structures lacunaires. L'une de très grande dimension formée de parties vides de forme ronde ou ovale, parfois très allongée. Les dimensions sont de l'ordre de 1μ en largeur ou en diamètre et de plusieurs microns en longueur. Cet aspect pourrait être attribuable à l'incidence plus ou moins élevée des coupes, par rapport à un assemblage soit de feuillets parallèles reliés entre eux par des jonctions de matière, soit de tubes cylindriques très longs.

L'autre, disposée régulièrement, est constituée d'un enchaînement de "nervures" alternativement sombres et claires. L'observation à plus fort grossissement permet d'évaluer la largeur des parties claires et foncées. 0,5 micron pour les parties foncées ; 0,1 micron pour les parties plus claires. Les zones claires peuvent correspondre à une absorption plus faible du matériau ou encore à une diminution de l'épaisseur.

L'observation des broyats permet de retrouver ces formes de structures lacunaires (photos 2a, 2b, 2c). La plus révélatrice des photos (2b) obtenue pour $\xi = 0,38$ permet d'observer une particule ayant des dimensions et surtout un aspect identique aux coupes précédentes. La plus grande partie de l'échantillon est très opaque car elle est, dans ce cas, plus épaisse que dans le cas des coupes. De façon plus générale nous remarquons que seuls les bords des particules (un peu plus fins) permettent de faire des comparaisons avec les coupes. On peut se rendre compte que le matériau ne présente pas de détails très contrastés mais il possède des zones à l'aspect filamenteux à rapprocher des nervures. Nous constatons, lorsque le degré d'avancement augmente, que les régions transparentes deviennent de plus en plus importantes par rapport à la zone très compacte de la particule. Cela pourrait signifier que, dans le cas du PVC seul, le résidu assimilable à du polyacétylène, évolue lentement au cours de la dégradation vers une texture plus poreuse. La texture en nervures laissant la place à des trous de plus en plus nombreux.

PVC additionné de ferrocène

Nous avons situé sur un thermogramme (photos 3a, 3b, 3c) trois états d'avancement de la réaction de dégradation du polychlorure de vinyle

en présence de ferrocène. Il s'agit de micrographies obtenues à partir de broyats d'échantillon. L'évolution peut être décrite comme étant une augmentation très rapide de la compacité ce qui constitue une nette différence avec le cas précédent.

Au départ la texture est assez semblable à celle du PVC seul, elle présente des parties lacunaires, sur les bords des particules, qui sont pratiquement identiques aux photos 2a, 2b, 2c. Mais très rapidement celles-ci disparaissent pour ne laisser que des particules très opaques aux électrons et présentant des bords très nets. Comme nous ne possédons pas de coupe de ces mêmes échantillons, il faut être prudent en suggérant que la texture compacte de ces broyats pourrait se retrouver dans les coupes.

Cette nette évolution dans l'aspect textural semble être le signe d'une dégradation très rapide du résidu dans les premiers instants de la réaction. Par la suite la décomposition du polymère résiduel consisterait en une attaque de chaque particule de matière autour des grains d'additifs. On peut émettre l'hypothèse que ces particules très opaques, que l'on retrouve en fin de réaction, sont à base d'oxyde de fer, et que certainement la réaction de pyrolyse oxydante est catalysée au niveau de l'interface oxyde de fer - résidu polyacétylénique.

Aspect structural

PVC seul

Dans les premiers instants ($\xi = 0$) il ne nous a jamais été possible d'observer, par l'intermédiaire de la diffraction électronique, une quelconque structure cristallographique organisée. Par contre lorsque la dégradation progresse, l'apparition de diagrammes attribuables à des zones graphitées, plus ou moins bien structurées, est observable (photo 5). L'étude plus systématique, portant sur un plus grand nombre de diagrammes, devrait nous permettre de suivre la formation du graphite au cours de la réaction.

PVC additionné de ferrocène

Le résultat le plus remarquable est l'apparition dès le départ ($\xi = 0$)

de diagrammes de diffraction du graphite, très peu organisé, superposés à ceux de $\text{Fe}_2\text{O}_3^\alpha$ (Hématite) dont un diagramme est donné sur la photo 4. Cette constatation permet d'affirmer que la tendance à la graphitisation est renforcée en présence d'oxyde de fer. La présence de celui-ci a été confirmée chimiquement (fusion alcaline et sulfocyanure de potassium) et par le calcul à partir des courbes thermogravimétriques réalisées en dynamique.

Observation de films de PVC

Comme nous avons constaté, dans le cas de la présence de ferrocène, que la réaction conduisant à la formation de graphite et d'oxyde de fer était très rapide, nous avons eu l'idée de suivre depuis le départ (c'est-à-dire à partir du PVC sous forme de feuilles) leurs évolutions. Pour cela nous avons confectionné des films de polychlorure de vinyle avec et sans ferrocène et nous les avons chauffés sous vide.

a) PVC seul (photos 6a et 6b)

Au départ (photo 6a) le film est constitué d'un assemblage de zones plus ou moins sombres sans organisation, après chauffage, il ne semble pas y avoir de grande perturbation, sinon que le dégagement de chlorure d'hydrogène provoque des trous disposés de façon aléatoire dans le film, ainsi qu'une augmentation de la transparence due certainement à un amincissement du film (photo 6b).

b) PVC chargé de ferrocène (photos 7a et 7b)

Le film présente un aspect granuleux plus marqué (7a) au départ. Après chauffage nous constatons d'une part l'apparition de trous dans le film, provoqués par le départ du gaz chlorhydrique et d'autre part la formation de "noyaux" très opaques de diamètre moyen voisin de 0,5 micron, répartis au hasard. Des domaines de forme sphérique apparaissent aussi, ils correspondent à des cavités dans l'épaisseur du film et certainement à l'annonce de trous. Etant donné les difficultés opératoires provenant de l'évolution très rapide du phénomène et la destruction au cours de la réaction de l'échantillon, il ne nous a pas été encore possible de vérifier par diffraction électronique que les parties sombres correspondent à de l'oxyde de fer. Ceci pourra être réalisé en utilisant un support adéquat pour stabiliser le film.

Nous avons aussi réalisé une pyrolyse en atmosphère d'air ($P = 100$ torr). On constate alors de légères différences par rapport aux expériences réalisées sous vide (photos 8a, 8b, 8c).

Au départ pré-existent deux types de cavités, l'une de faible diamètre (1/20 micron), l'autre nettement plus grande (0,3 micron). Lors de l'élévation de température on observe une coalescence des petites cavités donnant naissance à de plus volumineuses qui provoquent ensuite le déchirement de la préparation, d'où le flou observé sur la photo 8c.

Conclusion

En résumé, dans le cas du PVC seul, nous remarquons tant au niveau des films que des coupes ou des broyats, que l'évolution du polymère à l'échelle microscopique rend assez bien compte des modifications observées à l'échelle macroscopique (gonflements, porosité, etc...). Le départ de chlorure d'hydrogène provoque l'apparition de microbulles qui coalescent, soit pour donner des bulles plus importantes, soit pour s'organiser en enchaînement plus ou moins parallèle. L'étape suivante de la dégradation consiste en un élargissement de ces fissures qui conduit à la formation de plus larges cassures du matériau pendant que celui-ci se graphitise de plus en plus.

Quant au PVC additionné de ferrocène, l'évolution nous montre, simultanément au départ de HCl que les particules de ferrocène, réparties de façon assez uniforme, s'oxydent très rapidement en hématite. A partir de cet instant la dégradation du résidu polyacétylénique se produit à la périphérie de ces particules puisque c'est à cet endroit que la réaction catalysée peut prendre naissance. Cela explique la superposition des diagrammes de diffraction électronique du carbone et de $Fe_2O_3\alpha$ ainsi que la disparition de la texture lacunaire entourant les domaines de très forte compacité.

L'une des études ultérieures consisterait à mesurer la vitesse de graphitisation dans l'un et l'autre cas en systématisant les observations.



photo 1a



photo 2a



photo 1b

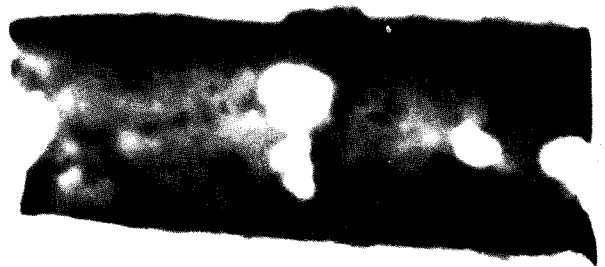


photo 2b

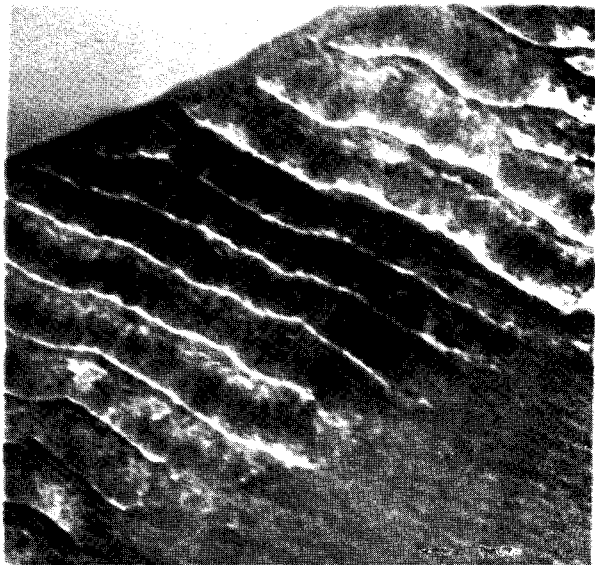


photo 1c

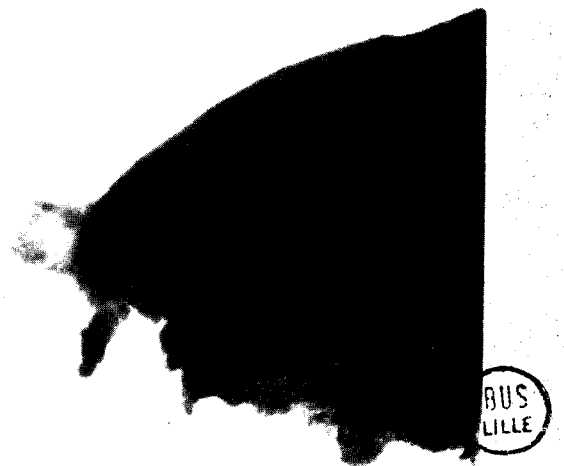


photo 2c

BUS
LILLE



photo 3 a



photo 4



photo 3 b

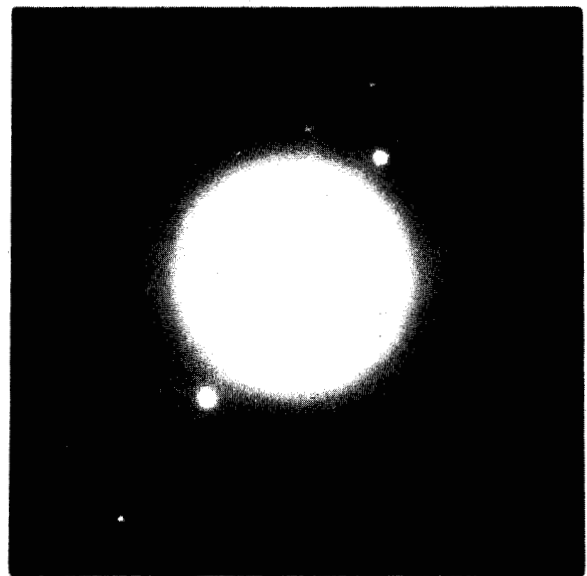


photo 5



photo 3 c



photo 6 a

THIS
IS
LILLE

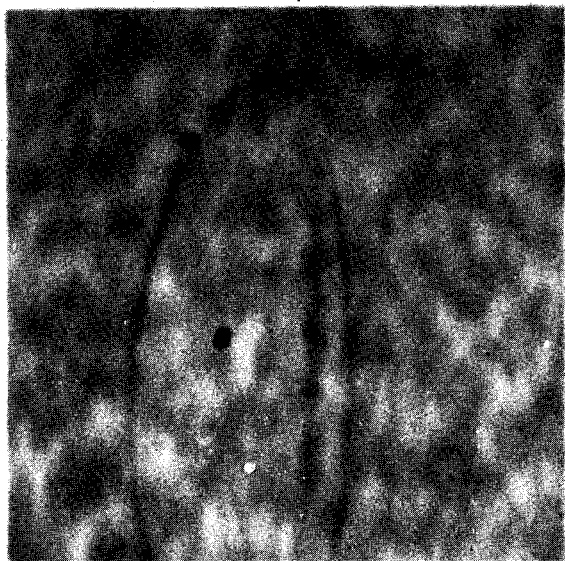


photo 6 b

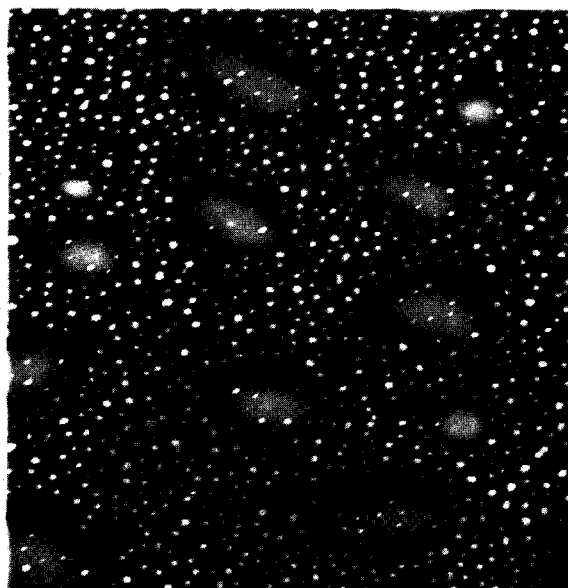


photo 8 a

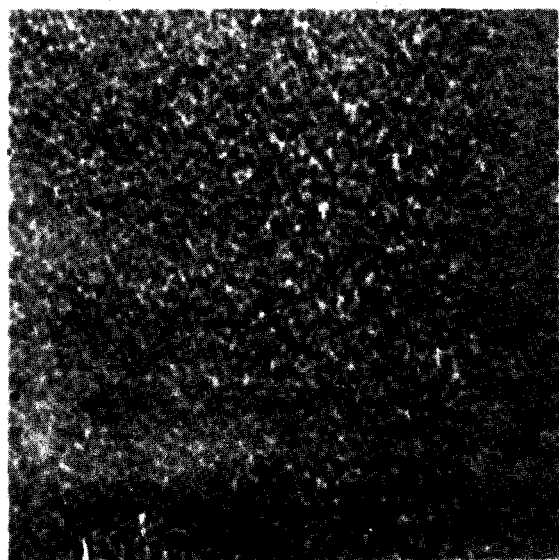


photo 7 a

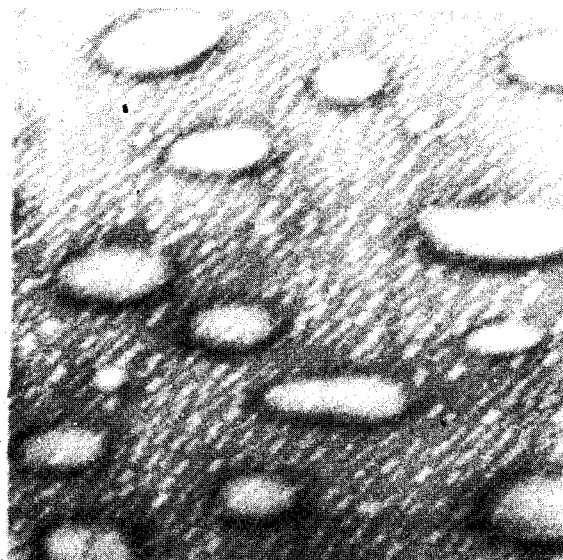


photo 8 b

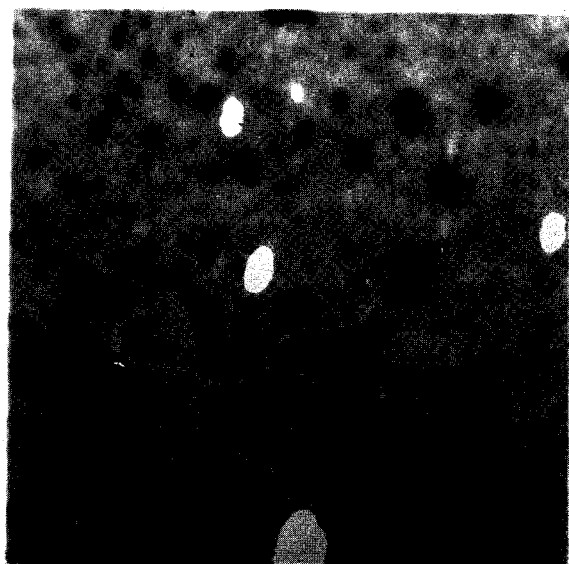


photo 7 b

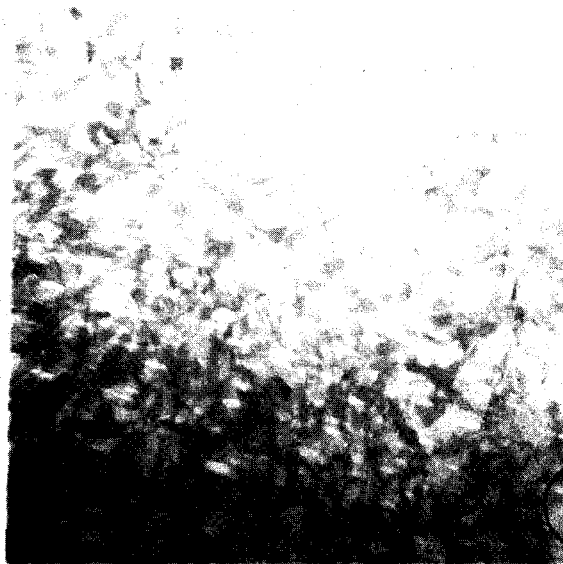


photo 8 c

BUS
LILLE

BIBLIOGRAPHIE

- 1) D. DRUESEDOW, C.F. GIBBS
Nat. Bur. Std Circular 525, (1953), p 69
- 2) C.B. HAVENS
Nat. Bur. Std Circular 525, (1953), p 107
- 3) F.H. WINSLOW, W. MATREYEK, W.A. YAGER
Ind. Carbon and Graphite Soc. Chem. Ind. (Londres 1957), p 190
- 4) J.J. KIPPLING, R.B. WILSON
Proc. Resid. Conf. Science in the use of coal (Sheffield 1958)
The Institute of fuel C6-C9
- 5) F.H. WINSLOW, W.O. BAKER, W.A. YAGER
Proc. 1 st - 2 nd Conf. on Carbon (Buffalo 1953 - 1955), p 65
- 6) J.R. DACEY, D.A. CADENHEARD
Proc. 4th Conf. on Carbon
(Buffalo 1959), p 315
- 7) J.B. GILBERT, J.J. KIPPLING
Polymer (1962), 3, p 1
- 8) J.J. KIPPLING, B. Mc ENANEY
Fuel (1964), 43, p 367
- 9) J.J. KIPPLING, J.B. GILBERT
Fuel (1962), 41, p 249
- 10) D. EDELSON, V.J. KUCK, R.M. LUM, E. SCALCO, W.H. STARNES Jr,
S. KAUFMAN
Combustion and flame (1980), 38, p 271
- 11) L. LECOMTE, M. BERT, A. MICHEL, A. GUYOT
J. Macromol. Sci. Chem. (1977), 11, p 1467
- 11b) D.F. LAWSON
J. Appl. Polym. Sci. (1976), 20, p 2183
- 12) H. ZIMMERMANN, J. BAUDISCH
J. Thermal Anal. (1969), 1, p 107
- 13) P. VALLET
Thermogravimétrie. Monographies de Chimie minérale Gauthier Villars
(1972), p 183
- 14) J. ZSAKÓ
J. Thermal. Anal. (1973), 5, p 239
- 15) J. BEHNISCH, E. SCHAAF, H. ZIMMERMANN
J. Thermal. Anal. (1978), 13, p 117

- 16) J. BEHNISCH, E. SCHAFF, H. ZIMMERMANN
J. Thermal. Anal. (1978), 13, p 129
- 17) E.S. FREEMAN, B. CAROLL
J. Phys. Chem. (1958), 62, p 394
- 18) P.K. DAVID, E. ZELENYANSZKI
J. Thermal Anal. (1973), 5, p 337
- 19) H.H. HOROWITZ, G. METZGER
Anal. Chem. (1963), 35, p 1464
- 20) D.W. VAN KREVELEN, C. VAN HEERDEN, F.J. HUNTJENS
Fuel (1951), 30, p 253
- 21) P.M. MADHUSUDENAN, C.G. RAMACHANDRAN NAIR
Thermochim. Acta (1975), 12, p 97
- 22) C.D. DOYLE
J. Appl. Polym. Sci. 1961, 5, p 285
- 23) J. ZSAKÓ
J. Phys. Chem. (1968), 72, p 2406
- 24) V.M. GORBACHEV
J. Thermal. Anal. (1975), 8, p 349
- 25) A.W. COATS, J.P. REDFERN
Nature (1964), 201, p 68
- 26) J. ZSAKÓ
J. Thermal Anal. (1979), 15, p 369
- 27) T. OZAWA
Bull. Chem. Soc. Japan (1965), 38, p 1881
- 28) E.J. ERLMAN
J. Polymer. Sci. (1954), 12, p 547
- 29) R.R. STOMBERG, S. STRAUSS, B.G. ACHHAMER
J. Polymer Sci. (1959), 35, p 355
- 30) N. GRASSIE
Chem. Ind. (1954), 2, p 161
- 31) M. BOUDARD
Kinetics of chemical Processes (1968), p 19
- 32) E.G. PROUT, F.C. TOMPKINS
Trans. Faraday Soc. (1944), 40, p 488

CONCLUSION GENERALE

L'étude dont nous venons d'exposer les résultats permet de préciser un certain nombre d'idées que nous avons soulevées en présentant ce travail, concernant le rôle et le mode d'action du ferrocène en tant qu'agent antifumigène du PVC. Essayons de résumer brièvement les points principaux qui nous semblent être caractéristiques tant du point de vue phénoménologique que de celui de l'analyse chimique. Nous proposerons ensuite un schéma global plausible qui rend compte des effets observés.

Voyons d'abord l'aspect phénoménologique. La température d'auto-inflammation (θ_{ai}) du PVC chargé de ferrocène varie de façon différente en fonction de la concentration en additif suivant que l'on s'intéresse à un PVC pur ou déjà stabilisé. Dans le premier cas, on observe un abaissement de θ_{ai} qui se retrouve sous la forme d'un effet déstabilisateur en thermogravimétrie. Par contre, tout en restant inférieure à la température d'autoinflammation du PVC pur, celle des formules stabilisées par un organo étain remonte avec un effet de saturation à partir de 0,8% en masse de ferrocène. Nous pensons avoir donné une explication plausible à ce phénomène. Il s'agirait du résultat d'une synergie entre les deux additifs. Des modifications de la limite d'autoinflammation ont été mises en évidence, avec quelques variantes, dans le cas d'additifs constitués par des dérivés des métaux de transition.

Dans l'oxygène pur, le diagramme d'autoinflammation du PVC chargé en ferrocène a été établi. Il laisse apparaître sous la limite un certain nombre de domaines paramétriques à l'intérieur desquels se manifestent des phénomènes particuliers non observables à ces températures dans le cas du PVC pur. Il s'agit essentiellement d'incandescences dont la description a été faite et dont l'aspect et le déroulement en fonction du temps varient selon les conditions paramétriques. Notamment, aux pressions

d'oxygène relativement élevées on assiste à deux types d'inflammations provoquées par ces incandescences. Celles-ci ont été bien caractérisées par photographie. Elles se différencient parfaitement des autoinflammations. Notons, bien que les diagrammes correspondants n'aient pas été déterminés, que ces incandescences se retrouvent avec d'autres dérivés, généralement connus comme étant de bons catalyseurs d'oxydation (V_2O_5 , CuO , ...).

Nous avons aussi observé le comportement physicochimique des échantillons chargés en ferrocène au moyen de la thermogravimétrie. Quels sont les faits qui caractérisent au mieux la présence de l'additif au sein du polymère ? C'est tout d'abord une légère déstabilisation, en bon accord avec certains comportements observés en autoinflammation. C'est ensuite, bien que les diverses phases observées soient les mêmes, une accélération par rapport au PVC seul de la décomposition des résidus en deux étapes, caractérisées par le fait qu'elles correspondent à une réticulation et une condensation de plus en plus poussée. La dernière phase est d'ailleurs certainement le résultat d'un mécanisme compétitif pour lequel nous avons mis en évidence un coefficient négatif de température. C'est aussi cette dernière phase qui se déroule, quand les conditions paramétriques sont adéquates, suivant une cinétique d'ordre 0. A l'observation directe, on se rend compte qu'à cet instant l'échantillon est incandescent. La réaction a donc un caractère hétérogène très marqué, confirmé à la fois par la méthode d'autoinflammation et par la thermogravimétrie. Notons enfin que la présence du ferrocène se traduit généralement par une augmentation de la masse du résidu laissé par le départ de HCl.

Voyons maintenant le côté analytique. Les analyses relativement ardues eu égard à la complexité du milieu réactionnel ont été menées par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse tant en système statique qu'en thermogravimétrie isotherme. Nous avons tenté d'examiner le problème du chlorure d'hydrogène et du chlore. En ce qui concerne le premier, il se dégage de façon quasi-explosive sous l'effet du choc thermique et ce départ catastrophique s'accompagne d'ailleurs d'un certain nombre de coupures de chaînes comme le montrent les produits recueillis à $490^\circ C$ en thermogravimétrie isotherme (benzène et toluène notamment). Ce comportement ne dépend d'ailleurs pas de la présence du ferrocène et semble

être une constante de la décomposition du PVC à températures élevées. Par contre des différences notables interviennent quand on s'intéresse à d'autres produits. C'est ainsi qu'en présence de ferrocène on assiste à une diminution très importante des aromatiques, à une augmentation des hydrocarbures légers, et à une perturbation très importante du rapport CO sur CO₂. A cet égard, les observations faites d'abord en système statique en fin de réaction ont permis de localiser deux zones paramétriques au sein desquelles les phénomènes sont bien caractérisés, situées à 440°C et 540°C. A cette dernière température se produisent généralement des inflammations parasites. Ces dernières conduisent en fin de réaction à une accumulation de CO₂ qui masque les effets de l'incandescence. A 440°C aucun phénomène de ce genre n'intervient et la prépondérance du CO sur le CO₂ est nette. D'ailleurs, ce problème est définitivement résolu par les dosages en fonction du temps en système statique. Les accumulations de CO sont toujours concomitantes des incandescences. Nous avons aussi analysé les produits lourds en thermogravimétrie isotherme. Les mêmes conclusions peuvent être déduites des résultats. Cependant, cette dernière série de mesures permet de préciser le rôle de l'additif. Nous ne reviendrons pas ici sur la discussion détaillée et nous rappellerons simplement qu'il faut admettre ; pour lui, un double rôle, à savoir un rôle de catalyser d'oxydation et un autre de catalyseur de graphitisation. Essayons de voir quel pourrait être le mécanisme de cet ensemble assez complexe. Nous fonderons notre raisonnement sur les idées et remarques suivantes. La présence de ferrocène dans le PVC initial conduit :

- 1) à la formation d'un résidu plus important,
- 2) à une diminution considérable des aromatiques,
- 3) à l'apparition en plus grand nombre de molécules légères,
- 4) à une réaction hétérogène conduisant à l'incandescence du matériau produisant surtout de l'oxyde de carbone.

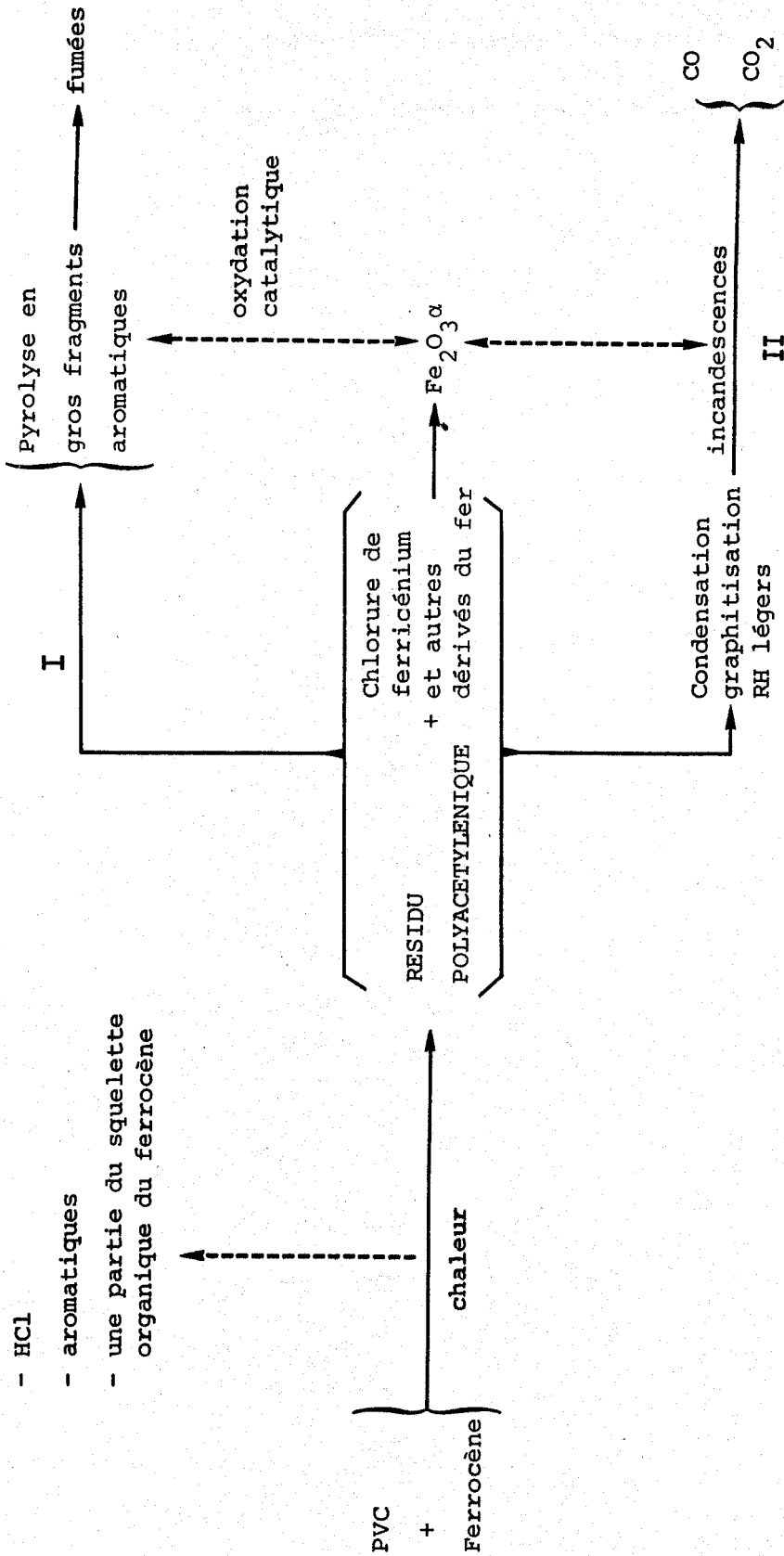
Rappelons enfin que nous avons caractérisé dans le résidu ultime de la dégradation, un oxyde de fer, que nous avons identifié par la suite comme de l'hématite (Fe₂O₃). Cet oxyde est un catalyseur d'oxydation. Nous proposons donc le mécanisme suivant : le ferrocène initial n'est pas stable. Dès le chauffage, il se décompose ou se transforme en divers dérivés dont peut être le chlorure de ferricénium (cf ref 11b chap. III). Il n'est pas exclu que le fer soit alors complexé par les doubles liaisons conjuguées

des séquences polyacétyléniques en position cis. Il contribue ainsi à les stabiliser et, en les maintenant en place, à favoriser la formation des cycles graphitiques. D'autre part, D.F. LAWSON, déjà cité, signale le rôle du ferricénium dans les réactions de réticulation. Il est évident que ces condensations se font aux dépens à la fois des composés aromatiques et aussi des fragments plus lourds précurseurs des nucléi et noir de carbone.

D'un autre côté, la formation de Fe_2O_3 favorise l'oxydation hétérogène des aromatiques de la phase gazeuse et les coupures, particulièrement des sections de chaîne polyacétylénique en position trans. D'où une accumulation plus importante des hydrocarbures légers. Le résidu graphitisé disparaît finalement par la réaction d'incandescence pour donner du CO qui, on le sait, est le produit primaire de la combustion du carbone. Le schéma général ci-après résume l'ensemble du mécanisme. (cf page suivante).

Cette étude n'aurait pas été complète si nous n'avions pas tenté de nous intéresser à la texture et à la structure du résidu. Cette démarche s'inscrit normalement dans toute étude de réaction hétérogène. Nous n'avons eu malheureusement que le temps de faire des observations préliminaires à un travail plus en profondeur. Dès à présent, les observations de microscopie électronique confirment ce que nous venons d'exposer plus haut. Elles apportent aussi des renseignements précieux sur la texture du résidu, qui très poreuse au départ, évolue plus ou moins vite, suivant la présence ou l'absence de ferrocène, vers un matériau plus compact dont la structure montre des signes très nets de graphitisation, avec superposition du spectre de diffraction électronique de l'hématite. Ce travail devra maintenant être poursuivi dans une optique évolutive, soit qu'il s'agira de suivre en continu (cinématographie) les transformations de l'aspect du résidu, soit qu'il s'agira d'établir sa cinétique de graphitisation.

Nous ne pouvons terminer sans évoquer le problème des thermostables et du carbone. L'étude expérimentale que nous venons d'exposer peut ouvrir la voie à des expériences similaires sur d'autres matériaux dont la pyrolyse conduit à un résidu carboné (polyamides imides, bakélite, etc...). De ce résidu aux carbones il n'y a qu'un pas, vite franchi, qui



voie I en absence du ferrocène
voies I & II en présence du ferrocène



004944224

permettrait avec l'éclairage particulier qu'apportent les méthodes conjuguées de l'autoinflammation et de la thermogravimétrie d'obtenir un grand nombre de résultats nouveaux.

