

La décomposition thermique des polymères

par N. H. Margoïssian

(Ingénieur-conseil)

I. Introduction



La décomposition thermique des matériaux polymères est un sujet d'actualité qui ne cesse d'attirer les chercheurs, tant universitaires qu'industriels. En effet, ce domaine d'investigation s'avère être particulièrement intéressant par les renseignements théoriques fournis sur les structures et mécanismes de réaction des macromolécules et par les applications pratiques (incendie, récupération des déchets, identification des polymères, etc.).

Ce document se propose de faire, d'une manière succincte et rapide, le point sur l'ensemble du problème,

sous ses multiples aspects, théoriques et pratiques.

La décomposition thermique, appelée également pyrolyse ou décomposition pyrolytique, est l'un des aspects les plus courants et les plus importants du phénomène de dégradation. En effet, il existe plusieurs types de dégradation des polymères : mécanique, thermique, chimique, par les rayonnements, etc. ; seule, la dégradation thermique et notamment celle qui se fait à température élevée fera l'objet de ce document.

Par dégradation des polymères, il faut entendre la destruction plus ou moins poussée de la chaîne macromoléculaire, avec modification des propriétés et formation de nouvelles molécules issues directement ou indirectement du matériau initial. La dégradation thermique est celle qui se fait par élévation de la température du polymère, par apport de calories. Généralement, la destruction de la macromolécule commence à partir de 100-150 °C, mais la décomposition ne revêt une importance qu'à partir de 180-200 °C, pour être totale au delà de 400-450 °C.

En présence d'oxygène, les phénomènes d'oxydation s'ajoutent à la dégradation proprement dite, en modifiant quelque peu, les processus de décomposition.

II. Aspect bibliographique. Principaux travaux

Les premiers travaux publiés sur les phénomènes de dégradation thermique des polymères datent des années précédant immédiatement la Seconde Guerre Mondiale ; mais, le véritable démarrage des travaux se situe vers les années 1950-1952. Parmi les pionniers et

spécialistes de la question, il faut citer les américains Jellinek, Madorsky, Tobolsky et l'anglais Grassie.

A partir des années 1960, de très nombreux laboratoires, situés dans les différents pays industrialisés, se sont spécialisés dans l'étude des processus de dégradation des macromolécules; ces travaux portent tant sur les polymères industriels et les matériaux polymères que sur les molécules nouvelles non encore commercialisées. De très nombreuses sociétés et groupes privés, producteurs de résines et de matières plastiques, procèdent également à des travaux de recherche, même si les résultats obtenus ne sont pas toujours publiés.

En France, de nombreuses équipes travaillent sur la dégradation des macromolécules nouvelles ou déjà commercialisées. Parmi ces travaux, il y a lieu de citer les publications de Chaigneau et Le Moan sur la décomposition thermique de plusieurs matières plastiques, avec identification d'un grand nombre de substances dans les produits de pyrolyse.

Plusieurs ouvrages (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) ont été publiés sur la dégradation thermique des polymères, avec une très abondante bibliographie et références citées. L'un des ouvrages les plus récents et les plus

complets est celui de R. T. Conley; il fait le point sur l'ensemble de la question et cite de très nombreuses références.

Tous ces travaux ne portent pas forcément sur la décomposition thermique des polymères; la plupart traite des différents processus de dégradation et de l'initiation de ce phénomène. Parmi les travaux consacrés à la décomposition thermique proprement dite, certains se limitent aux basses températures, avec étude des mécanismes de scission des molécules; d'autres s'attachent à l'identification qualitative et quantitative des produits de pyrolyse, à différentes températures, jusqu'à 1 000 °C. Dans leur majorité, ces travaux sont complémentaires et les conclusions auxquelles ils aboutissent permettent d'élucider les mécanismes de décomposition des macromolécules.

Pratiquement, le comportement thermique de tous les polymères, (même ceux qui n'ont pas encore reçu d'applications industrielles, y compris les macromolécules naturelles et certaines molécules biologiques), a fait l'objet de recherches.

L'ensemble des publications connues jusqu'à ce jour permet de cerner, avec suffisamment de certitude, les différents processus pyrolytiques et de proposer quelques hypothèses sur les mécanismes de décomposition thermique des polymères.

III. Méthodes expérimentales. Techniques mises en œuvre

Dans la plupart des cas, la décomposition thermique est effectuée dans un appareillage spécialement conçu dans lequel, l'échantillon de polymère est soumis à une élévation plus ou moins rapide de la température; la décomposition est suivie, soit par la mesure et l'évolution de certaines propriétés (viscosité, poids moléculaire, indice de réfraction, absorption moléculaire UV et IR, propriétés mécaniques et électriques, perte de poids, etc.), soit par l'identification qualitative et quantitative des produits de pyrolyse, au moyen de techniques physico-chimiques variées.

III.1. L'appareillage utilisé

La décomposition est effectuée le plus souvent dans un réacteur tubulaire ou dans une enceinte spéciale, en verre, en silice ou en métal. La température de pyrolyse est obtenue soit par chauffage du réacteur, soit par introduction de l'échantillon dans une capsule chauffée électriquement, placée dans l'enceinte. Les températures les plus couramment étudiées se situent entre 200 et 1 200 °C.

Deux techniques de pyrolyse sont utilisées: la décomposition sous courant gazeux appelée technique dynamique et la décomposition en atmosphère fermée appelée technique statique. Dans le premier cas, le réacteur est balayé par un gaz vecteur qui entraîne les produits de décomposition (gaz et fumées) vers les appareils analytiques; les gaz utilisés sont généralement l'air plus ou moins oxygéné, l'azote, les gaz rares, le gaz carbonique, etc. Dans la technique statique, la décomposition est effectuée dans un réacteur fermé, pendant une durée déterminée; les produits de pyrolyse restent à chaud, en contact avec l'échantillon décomposé.

La décomposition thermique proprement dite est réalisée en atmosphère neutre, non réactive (azote, gaz rares), tandis que la décomposition thermique oxydante s'effectue en présence d'oxygène ou de gaz oxydants tel le protoxyde d'azote.

Certains travaux, basés sur l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie, utilisent la thermobalance comme réacteur pour la pyrolyse; l'échantillon de polymère, placé dans la nacelle au centre du four, est décomposé, avec enregistrement et mesure des différents

paramètres thermodynamiques et cinétiques; des appareils analytiques peuvent être couplés avec la thermobalance.

III.2. Les techniques analytiques

Elles sont nombreuses et évoluent en fonction des progrès de l'instrumentation scientifique; la plupart de ces techniques présentent une bonne fiabilité et une sensibilité satisfaisante, mais aucun d'entre elles ne se suffit à elle-même, puisqu'elles sont toutes complémentaires.

Parmi ces techniques, celles qui sont les plus fréquemment mises en œuvre sont:

- la chromatographie en phase gazeuse pour l'identification qualitative et quantitative des produits de pyrolyse gazeux et liquides à point d'ébullition inférieur à 250 °C: gaz minéraux, hydrocarbures, alcools, aldéhydes, cétones, etc.
- la chromatographie liquide haute pression pour la mise en évidence des substances lourdes et peu volatiles: acides, amines, etc.,
- la chromatographie sur couche mince pour les amines aromatiques, les hydrocarbures polycycliques, les oligomères, etc.,
- la spectrophotométrie d'absorption moléculaire IR et dans une certaine mesure UV-Visible, employée tant sur les pyrolysats que sur le polymère en voie de décomposition,
- la spectrométrie de masse, le plus souvent couplée avec la chromatographie est une technique analytique assez récente et pleine de promesses,
- d'autres méthodes peuvent être utilisées pour l'identification de certaines molécules (spectrofluorométrie, polarographie, conductimétrie, etc.). La chimie analytique classique, qualitative et quantitative, rend également de nombreux services dans le cas des molécules simples (CO₂, CO, HCl, NH₃, HCN, etc.).

Rappelons que les techniques énumérées ci-avant intéressent essentiellement la décomposition à hautes températures; les dégradations sans décomposition marquée font appel à des méthodes d'investigation mécaniques (viscosité, traction, élasticité), électrique (conductivité, capacité), colorimétriques (absorption).

IV. La décomposition thermique

A priori, les phénomènes pyrolytiques apparaissent comme étant très complexes et difficilement contrôlables, compte-tenu du nombre élevé de produits formés dont certains ne présentent aucune

similitude ou parenté avec la molécule initiale. Cependant, une étude approfondie des cinétiques de réaction et celle des produits formés permettent, dans la plupart des cas, de proposer des processus

réactionnels simples, susceptibles d'expliquer, dans leur grande majorité, les phénomènes et la formation des substances en cours de pyrolyse.

IV.1. La pyrolyse des polymères : quelques observations

La plupart des polymères commencent à se décomposer à partir de 100-150 °C, une initiation de la dégradation ayant eu lieu à plus basse température ; certaines molécules dites thermostables ne se dégradent pas avant 200-250 °C. A ces températures, le phénomène de décomposition est à peine perceptible ; on assiste plutôt à une dégradation de la macromolécule, avec rupture des liaisons les plus faibles et un début de dépolymérisation, accompagnée éventuellement de réactions d'oxydation.

La décomposition proprement dite a lieu entre 150 et 250 °C et même au delà pour les molécules thermostables. Cependant, il serait illusoire de vouloir définir avec précision, une température de début de décomposition, tant cette dernière dépend de nombreux paramètres (nature de l'atmosphère, vitesse de chauffe, pression gazeuse, présence de corps étrangers, etc.) et de la sensibilité des techniques analytiques mises en œuvre.

Entre 200 et 400 °C, la décomposition est très nette ; la masse polymère jaunit tout d'abord puis brunit et se boursoufle rapidement ; la perte de poids est importante et s'accompagne d'un dégagement considérable de gaz et de fumées ; les fumées, constituées de fines particules de polymère décomposé et de gouttelettes liquides, se condensent en donnant des goudrons fortement colorés. Le dégagement de gaz et de fumées est d'autant plus important que la vitesse d'élévation de la température est grande.

Entre 400 et 600 °C, la décomposition du polymère est quasi totale ; il reste un résidu charbonneux boursoufflé, contenant peu de substances volatiles. En atmosphère oxydante, le résidu se consume lentement par combustion.

Au delà de 600 °C, il ne reste pratiquement plus de polymère, ce dernier étant remplacé par un résidu à forte teneur en carbone.

IV.2. Le mécanisme de décomposition

Schématiquement, la dégradation thermique des polymères peut être décrite en deux étapes successives. La première phase qui se fait généralement à des températures inférieures à 400 °C, correspond à la rupture des liaisons interatomiques les plus faibles et aux réarrangements intramoléculeux. La deuxième phase est définie par les réactions secondaires qui ont lieu au delà de 400-500 °C, à partir des produits formés dans la première étape.

IV.2.1. La première étape

C'est la rupture de la chaîne macromoléculaire au niveau des liaisons les plus faibles, avec formation de molécules et radicaux réactifs. Plusieurs mécanismes réactionnels sont envisageables, avec une probabilité plus ou moins grande en fonction de la nature du polymère et des conditions opératoires ; ainsi, le polyacrylonitrile se décompose suivant deux mécanismes différents : une dépolymérisation radicalaire et une cyclisation moléculaire.

Les principaux mécanismes sont :

a) la dépolymérisation, du type radicalaire : elle est observée essentiellement avec les polymères obtenus par ouverture des liaisons insaturés et notamment avec les polyoléfines substitués par des radicaux volumineux : polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle), poly(alcool vinylique), poly(acétate de vinyle) et les polyoléfines perhalogénés : polytétrafluoréthylène.

b) la scission radicalaire : rupture des liaisons les plus faibles avec formation de radicaux libres qui réagissent à leur tour jusqu'à obtention de molécules stables. Trois cas sont à distinguer :

• scission radicalaire avec élimination de petites molécules stables



Chaque année, une masse considérable de matières plastiques est détruite dans les usines d'incinération (ici, celle d'Argenteuil, dans le Val-d'Oise).

(Photo H. Roger-Viollet).

(H₂O, HCl). C'est le cas du poly(chlorure de vinyle), du poly(chlorure de vinylidène), des polymères hydrofluorés, etc.,

• scission radicalaire suivie de réarrangements intramoléculeux (cyclisation, réticulation). Parmi les polymères se décomposant selon ce mécanisme, citons les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), le poly(acrylonitrile),

• scission radicalaire oxydante en présence d'oxygène. La formation intermédiaire de radicaux hydroperoxydes explique la présence de dérivés oxygénés dans les produits de décomposition : alcools, aldéhydes, cétones, amides, groupes carboxyles, etc.

c) le réarrangement moléculaire avec élimination de petites molécules stables (H₂O, CO₂, CO, NH₃). Ce mécanisme, du type radicalaire, ionique ou moléculaire, est fréquent avec les macromolécules obtenues par condensation (polyesters, polyamides, résines formophénoliques, résines aminoplastes) et celles obtenues par polyaddition (polyuréthanes, polyépoxydes, polyoxyméthylène).

Les figures 1 à 10 montrent les principaux mécanismes primaires de décomposition des polymères courants, proposés par différents auteurs.

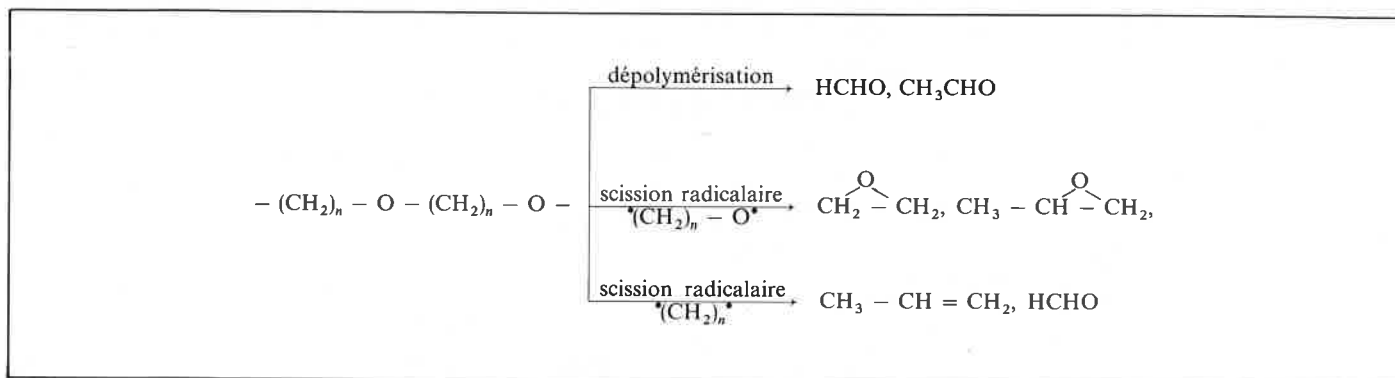


Figure 4. Polyéthers, (Polyoxyoléfines).

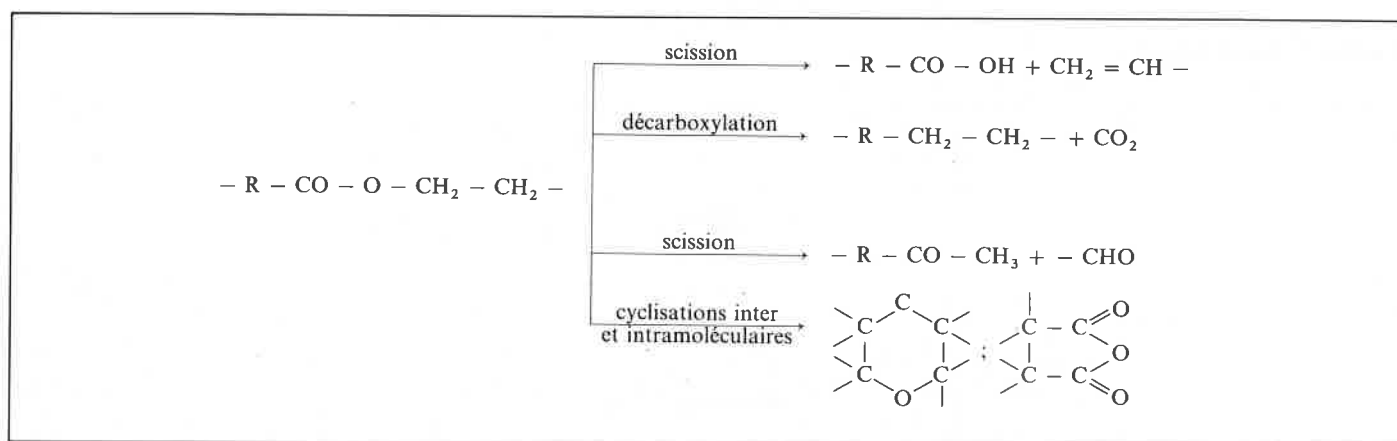


Figure 5. Polyester.

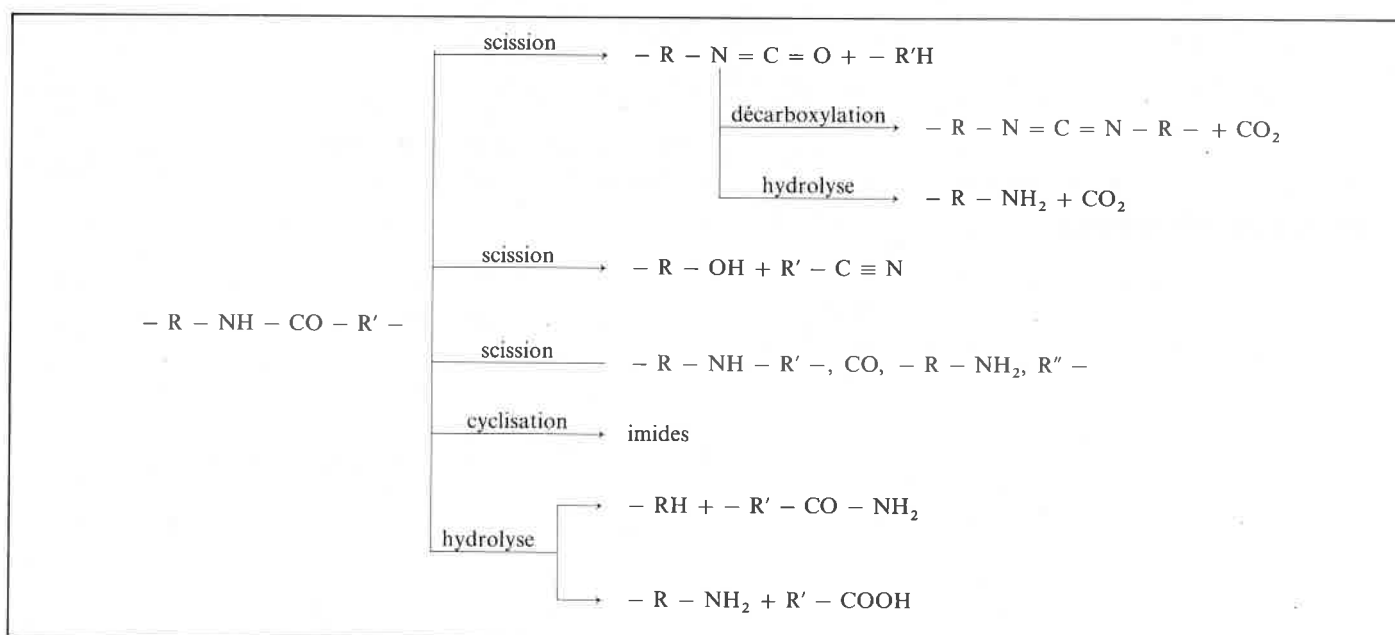


Figure 6. Polyamide.

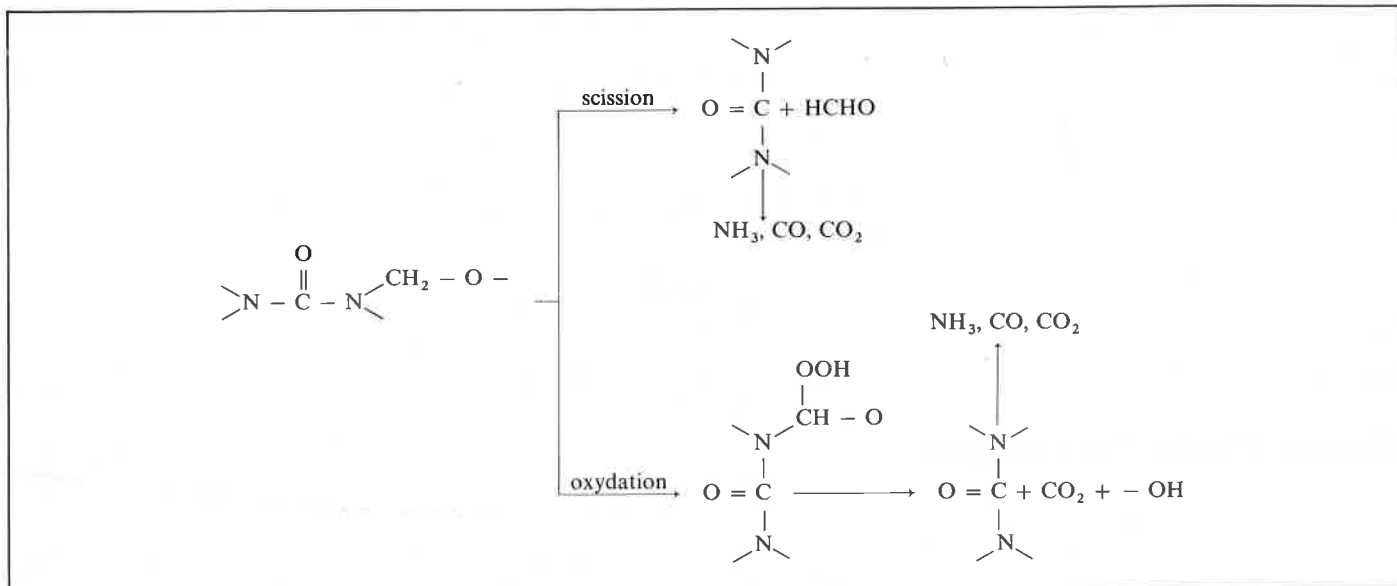


Figure 7. Aminoplastes.

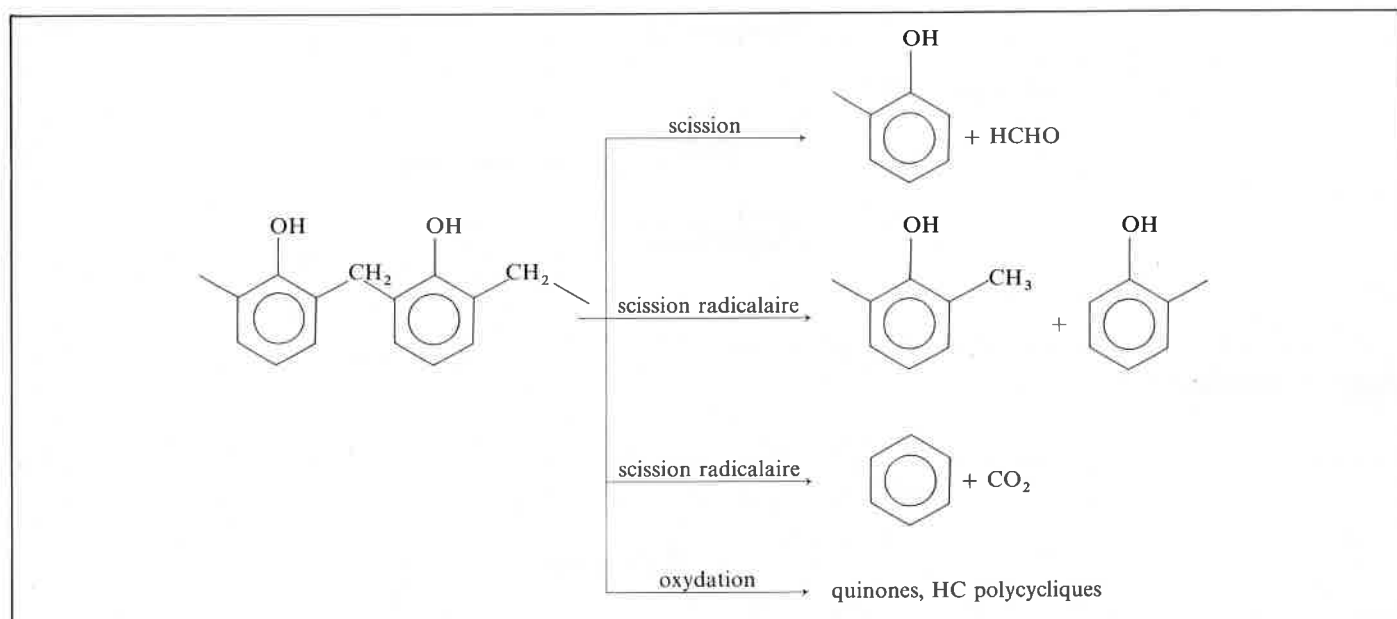


Figure 8. Formophénoliques.

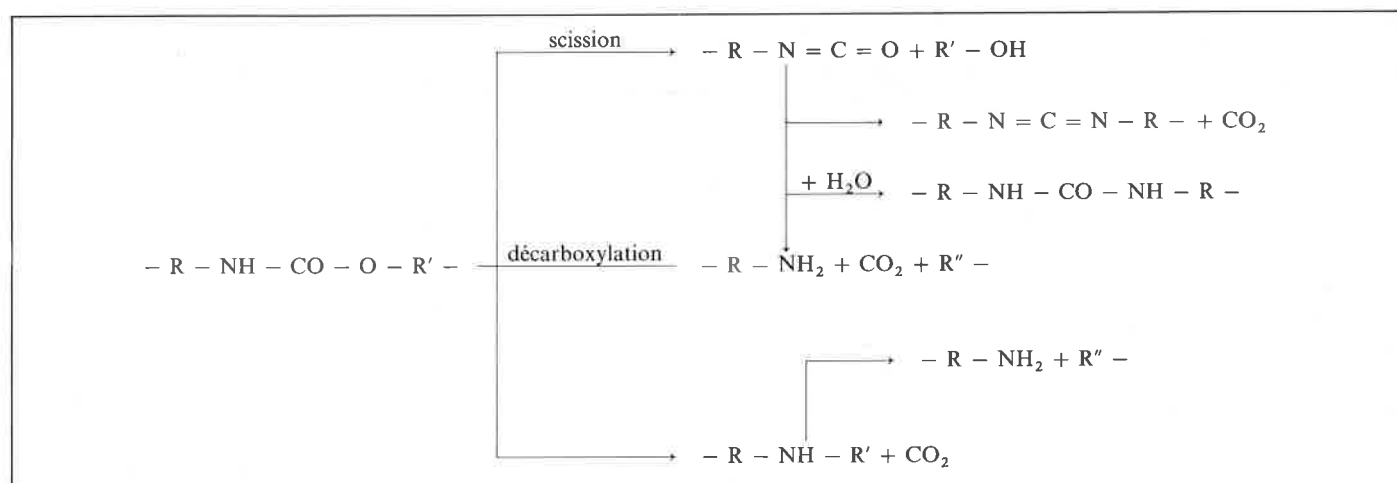


Figure 9. Polyuréthannes.

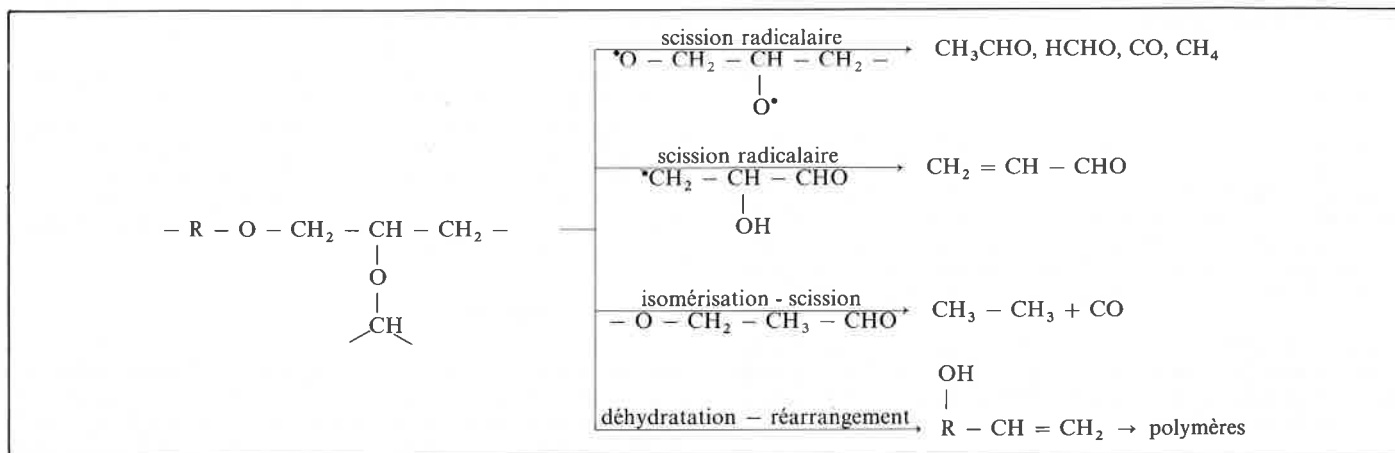


Figure 10. Polyépoxydes.

IV.2.2. La deuxième étape

Elle se compose de l'ensemble des réactions secondaires obtenues à partir des produits libérés dans la première phase de la décomposition. En effet, les produits assez réactifs (H_2 , CO , Hydrocarbures insaturés, NH_3 , $HCHO$, etc.) formée lors des processus élémentaires réagissent entre eux ou avec la macromolécule, aux températures élevées, pour donner des molécules stables. De même, les produits de décomposition lourds ainsi que les résidus riches en molécules cyclisées ou réticulées, continuent à se détruire.

Les principales réactions secondaires sont groupées dans la figure 11 ; il s'agit essentiellement de réactions de craquage des molécules lourdes, de réactions d'oxydo-réduction et d'addition, ainsi que de réactions plus spécifiques : désamination, cyclisation, polymérisation, formation d'acide cyanhydrique à partir de l'ammoniac ou de l'azote, etc.

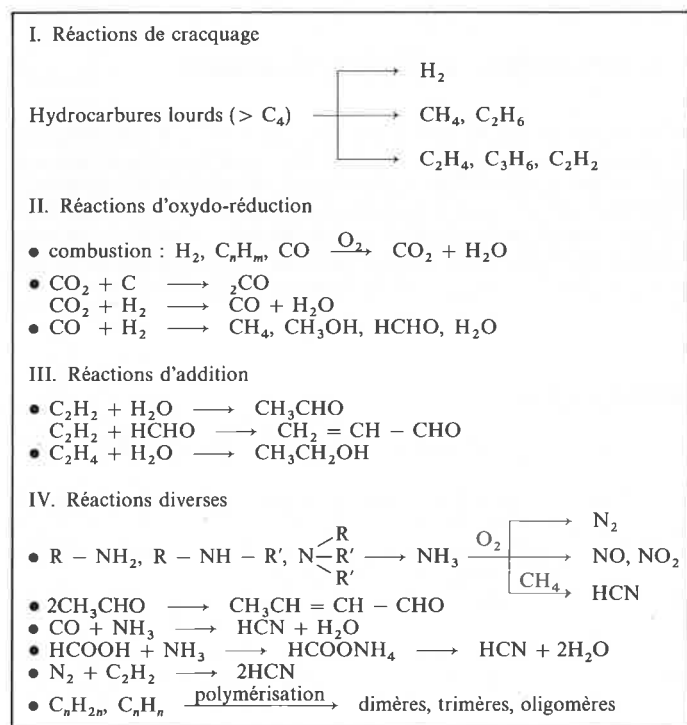


Figure 11. Principales réactions secondaires.

L'oxygène joue un rôle important à ce niveau ; sa présence favorise la formation de molécules oxygénées simples (H_2O , CO_2 , NO_2) au

détriment de molécules hydrogénées, ainsi que celle des groupes fonctionnels oxygénés : $-CO-$, $-COOH$, $-CONH_2$, etc.

IV.3. Les produits de décomposition

La pyrolyse des polymères libère un nombre élevé de produits ; leur nature et les quantités respectives dépendent, dans une large mesure, des conditions opératoires et notamment de la température et de la présence d'oxygène.

Suivant leur état physique, les produits de décomposition peuvent être groupés en trois familles.

Éléments et leurs oxydes	H_2, H_2O C, CO, CO_2 N_2, NO, NO_2
Hydrocarbures	CH_4, C_2H_6 C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 C_4H_6 C_2H_2 $C_6H_6, C_6H_5 - CH_3$ hydrocarbures polycycliques
Dérivés oxygénés	CH_3OH, C_2H_5OH $HCHO, CH_3CHO$ $CH_2 = CH - CHO, CH_3CH = CH - CHO$ $CH_3COCH_3,$ $HCOOH$
Dérivés azotés	NH_3 HCN $R - NH_2, R - NH - R', N \begin{matrix} R \\ / \\ R' \\ \backslash \\ R'' \end{matrix}$ $R - C \equiv N$
Dérivés halogénés	Cl_2, F_2 HCl, HF $COCl_2, COF_2, COFCl$ hydrocarbures halogénés
Fonctions détectées dans les goudrons et résidus	$-CO-, -COOH$ $>C = C<, >C = C = C<$ $>C = N-, -C \equiv N$ $-CO-NH_2$

Figure 12. Principaux produits détectés.

IV.3.1. Les gaz et vapeurs

Ils sont très nombreux et en quantités variables, quelquefois à l'état de traces.

L'hydrogène, la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'oxyde de carbone sont pratiquement toujours présents, à côté des hydrocarbures saturés (méthane, éthane, butanes), et insaturés (éthylène, propylène, butènes, butadiène, acétylène), des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et homologues), des alcools (méthanol, éthanol), des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde), des cétones (acétone), des acides (acide formique).

A basse température, on décèle également la présence de monomères et des oligomères provenant de la dépolymérisation (styrène, tétrafluoréthylène, méthacrylate de méthyle, isoprène, butènes, hexènes, hexadiènes, etc.).

Les polymères azotés dégagent, en plus de l'ammoniac, de l'acide cyanhydrique et éventuellement quelques amines; les polymères halogénés libèrent les hydracides correspondants. Les principaux produits identifiés, lors de la pyrolyse des macromolécules, sont énumérés dans la figure 12.

V. Applications. Perspectives d'avenir

L'étude des phénomènes de dégradation des polymères est en plein essor et riche de promesses pour l'avenir, car la connaissance de ces processus est à la base d'un certain nombre de techniques et d'applications des plus intéressantes.

Les principaux domaines d'applications sont :

V.1. L'étude des configurations et structures macromoléculaires

Le comportement à la chaleur des polymères, les mécanismes de scission et de réarrangement, la thermodynamique et la cinétique de la dégradation sont autant d'éléments susceptibles d'apporter de précieux renseignements sur la structure des molécules, les branchements, les réticulations, les sites réactifs, et autres données. Dans certaines conditions, il est possible de reconstituer ou d'identifier le polymère à partir des produits de pyrolyse.

V.2. Les macromolécules thermostables

Ces molécules se caractérisent principalement par l'absence de liaisons faibles ou de structures susceptibles de se détruire à des températures inférieures à 300 °C. La connaissance des mécanismes de dégradation thermique permet la conception et la synthèse des macromolécules thermostables qui ont trouvé des débouchés intéressants dans les industries électriques et aéronautiques.

VI. Conclusion

La dégradation des polymères est un domaine d'investigation particulièrement intéressant et attire de nombreux chercheurs, tant universitaires qu'industriels. Parmi les phénomènes de dégradation, la décomposition thermique ou pyrolyse est certainement celui qui est le plus étudié et aussi le mieux connu. En l'espace de trois décennies, nos connaissances dans cette discipline ont fait d'énormes progrès; il est possible d'affirmer, qu'à l'heure actuelle, les processus pyrolytiques ainsi que les principaux paramètres et données thermodynamiques, cinétiques et chimiques des polymères sont relativement bien connus.

Compte-tenu du nombre et de la nature des produits formés, la décomposition thermique apparaît comme étant assez complexe; cependant, il est possible de proposer quelques schémas simples, susceptibles d'expliquer l'ensemble des réactions mises en œuvre.

Par ses multiples applications théoriques et pratiques, les processus de décomposition thermique des polymères s'avèrent comme étant un domaine d'investigation particulièrement riche et promu à un bel avenir.

IV.3.2. Les fumées et goudrons

La décomposition thermique des polymères libère de fines particules solides et des vésicules liquides, constitués essentiellement d'hydrocarbures lourds (linéaires de C_8 à C_{20}), d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires, de macromolécules partiellement dégradées et fortement insaturées, riches en fonctions carbonyles, amides, imides, etc.). Ces particules peuvent adsorber des molécules gazeuses; en se condensant, elles donnent des goudrons, liquides visqueux fortement colorés, partiellement carbonisés.

IV.3.3. Les résidus solides

C'est ce qui reste du polymère après départ des produits gazeux et fumées. Masses boursoufflées, fortement carbonisées et insolubles, ces résidus sont difficilement identifiables; leur composition reste assez proche de celle des goudrons, mais plus riche en carbone et plus pauvre en hydrogène.

En présence d'oxygène, ces résidus brûlent et se consomment lentement, en y laissant des cendres minérales, provenant des catalyseurs et autres adjuvants présents.

V.3. Les incendies et feux de matières plastiques

La relative facilité de combustion de la plupart de ces matériaux, le dégagement important de gaz et de fumées nocifs qui accompagne ces feux font que les incendies des matières plastiques sont fréquents et redoutés pour les difficultés créées. Ces feux ont pour origine la décomposition des matières plastiques chauffées et l'inflammation des gaz et vapeurs libérés; la connaissance de ce phénomène s'avère d'une grande utilité dans la prévention et la lutte contre les incendies des matières plastiques.

Remarquons que les techniques d'ignifugation des matériaux synthétiques font largement appel aux mécanismes de décomposition thermique.

V.4. Les déchets industriels et urbains

Le problème de la destruction économique et de la récupération des déchets industriels et urbains se pose avec acuité. L'incinération est l'une des solutions utilisées, mais elle ne semble pas être la meilleure et la mieux adaptée aux problèmes économiques actuels; la décomposition thermique contrôlée de ces déchets, souvent riches en matières plastiques, avec récupération des principaux produits tels les hydrocarbures, présente un intérêt non négligeable pour l'avenir.

Bibliographie

- R. T. Conley, Thermal stability of polymers, Marcel Dekker, New-York, 1970.
N. Grassie, Chemistry of high polymer degradation processes, Butterworth, London, 1956.
G. F. Heron, High temperature resistance and thermal degradation of polymers, Mac Millan, New York, 1961.
H. H. G. Jellinek, Degradation of vinyl polymers, Academic Press, New York, 1955.
V. V. Korshak, The chemical structure and thermal characteristics of polymers, traduction du russe par Israël Programm, for Scientific Translation, 1971.
S. L. Madorsky, Thermal degradation of organic polymers, Wiley-Interscience, New York, 1964.
C. L. Segal, High temperature polymers, Marcel Dekker, New York, 1967.
Polymer degradation and stability : (an international journal) revue trimestrielle récente, dirigée par N. Grassie.