

Résultats et discussions

www.evooof.com

I-Analyse Thermogravimétrique des polystyrènes contenant des groupements NH₂, NCS et autres

I-1.Introduction :

Dans ce chapitre on se propose d'étudier l'influence de la nature de la position du substituant dans les squelettes styréniques sur le processus de la destruction thermo-oxydative, le mécanisme d'obtention de structures réticulées et aussi la possibilité de stabilisation structurale de ces macromolécules réticulées après élaboration thermique de copolymères.

I-2. Etude de la destruction thermo-oxydative des polystyrènes :

Avec le développement contemporain de certaines techniques, on remarque une demande accrue aux exigences de matériaux polymères utilisés à haute température et aux fortes sollicitations mécaniques.

Dans ce contexte une importance s'impose quant à l'utilisation de polymères à haute thermostabilité et à une rigidité mécanique. En dépit de l'élévation de la thermostabilité de certains matériaux [64] et de la dureté mécanique [68], on incorpore dans la composition du polymère à base d'aminostyrène des groupements chimiquement actifs. A noter que cette technique est peu étudiée.

Pour l'étude des polyaminostyrènes PAS et les oligomères 4-aminostyrène (O-4-AS), se différenciant par la quantité et la position des groupements amino, on fait recours à la méthode d'analyse différentielle (ATD) couplée à la thermogravimétrie (TG).

L'étude complexe thermogravimétrique (ATD, TG) a montré (Tableau1) que l'insertion du groupement amino (-NH₂) au sein de la macromolécule du polystyrène (PS) fait accroître la température de la destruction totale du polystyrène de 180-260°C, ceci est en étroite relation avec la position du groupement amino dans le cycle benzénique et aussi en fonction de la masse macromoléculaire (M) du polymère à titre d'exemple le P-4-AS (M=12000) se dégrade à plus haute température que O-4-AS (M=3000) (voir tableau 1).

N°	Composés	Effets thermiques	T _{initiale} °C	T _{max.} °C	T _{finale} °C	Perte de masse	T _{dd} °C	T _{td} °C
1	P-2-AS	1-Endo	110	175	190	2.2	535	650
		2-Exo	230	250	265	0.0		
		3-Exo	265	365	430	31.0		
2	P-3-AS	1-Endo	135	155	190	2.5	555	660
		2-Exo	260	300	330	0.0		
		3-Exo	330	395	430	24.0		

Chapitre IV : Résultats et discussions

3	P-4-AS	1-Endo	110	155	195	3.5	570	670
		2-Exo	240	280	300	0.0		
		3-Exo	300	400	430	14.0		
4	P-2, 4-DAS	1-Endo	115	160	170	3.0	455	670
		2-Exo	180	250	260	0.0		
		3-Exo	260	310	375	17.5		
5	PS	1-Endo	260	370	410	93.0	365	420
6	C-4-AS(10)	1-Endo	280	410	470	83.0	400	575
		2-Exo	470	510	570	11.5		
7	C-4-AS(20)	1-Endo	295	410	460	80.0	410	580
		2-Exo	460	535	570	15.0		
8	C-4-AS(30)	1-Endo	290	400	455	79.0	420	590
		Exo	455	520	580	17.0		
9	C-4-AS(50)	1-Endo	110	175	200	2.0	480	660
		2-Endo	280	400	440	39.0		
		3-Exo	440	550	650	58.0		
10	C-4-AS(70)	1-Endo	120	175	200	3.0	510	670
		2-Endo	280	390	400	25.0		
		3-Exo	400	520	600	72.0		

Tableau I.1 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique du Polyaminostyrène (PAS) et des Copolymères (4-aminostyrène) (C-4-AS).

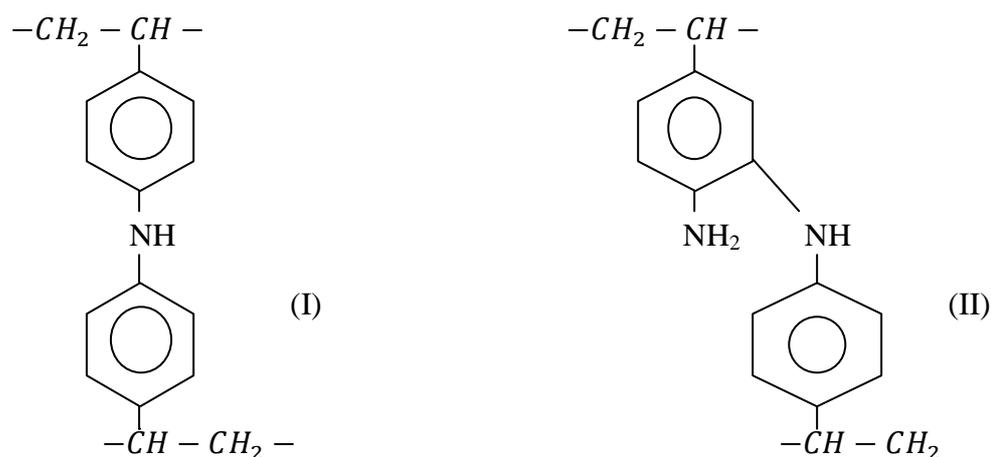
La destruction thermique des PAS à l'encontre du PS se réalise à travers plusieurs stades.

Au stade on remarque sur les courbes ATD pour tous les PAS dans l'intervalle 110-190°C des effets endothermiques avec perte de masse respectives allant de 2.0 à 2.5%, cette perte de masse s'accroît en allant du P-2-AS au P-4-AS.

L'analyse qualitative de cette perte en masse a montré un dégagement gazeux : le gaz ammoniac [64].

L'analyse spectroscopique par technique infrarouge des films de PAS soumis à une température de 270°C, pendant un temps de 15min a montré que la bande d'absorption du groupement $-NH_2$ dans le domaine de fréquence 3370-3440 cm^{-1} (fig.I-5) voit son intensité diminuer par comparaison au spectre de ce même polymère sans traitement thermique, on remarque aussi une importante diminution de l'intensité dans le domaine de fréquence 1000-1600 cm^{-1} . A titre d'exemple pour le P-4-AS cette diminution est de l'ordre de 22% et en accord avec les données de la thermogravimétrie lors de l'élimination du gaz ammoniac surface devra diminuer de 24%, ce qui confirme notre supposition, ce processus conduit à la réticulation de chaînes macromoléculaires par obtention de structures (I)

Chapitre IV : Résultats et discussions



Etant donné que la perte de masse varie dans l'ordre de 2.0-3.5%, on admet que dans le processus de réticulation des macromolécules participe une fraction minime des groupements amino (-NH₂) (dans le cas où toute les fractions participent la perte de masse serait de 7.66%).

La réticulation est confirmée pour les chaînes du fait que les échantillons de PAS après traitement thermique sont pratiquement insolubles dans la DMF, alors que les échantillons sans traitement thermique se dissolvent dans cette dernière. L'ammoniac s'élimine aussi à de basses températures pour le P-4-AS mieux que pour le P-3-AS et le P-2-AS.

Au deuxième stade du processus de thermolyse (fig. I-2) des PAS dans le domaine de température 230-330°C sur les courbes ATD apparait un effet exothermique sans perte de masse. Cet effet est remarqué en atmosphère d'air libre comme en atmosphère inerte que l'on relie à une structuration des PAS ainsi que les chaînes réticulées des polymères.

Etant donné que dans ce cas il n'y a pas apparition de changement de masse on peut supposer que le phénomène de réticulation conduit à l'obtention de la structure (II) en accord avec les travaux décrits dans la littérature.

A très hautes températures on remarque un autre effet exothermique cette fois-ci avec une perte de masse très accentuée dans le cas du P-2-AS et moins pour le P-4-AS, ceci laisse supposer qu'avec le processus de dépolymérisation des PAS se poursuit une structuration du reste du polymère qui à très hautes températures subit une destruction totale. Ce processus se réalise avec vitesse modérée dans le cas du P-4-AS mais avec grande vitesse dans le cas du P-2-AS, ceci est confirmé par les courbes de variation de la vitesse de perte de masse des PAS en fonction du changement de la température (fig. I-4) à partir desquelles on constate que la vitesse

Chapitre IV : Résultats et discussions

de thermo-oxydation des structures dépend de la position et de la quantité des groupements amino dans les PAS.

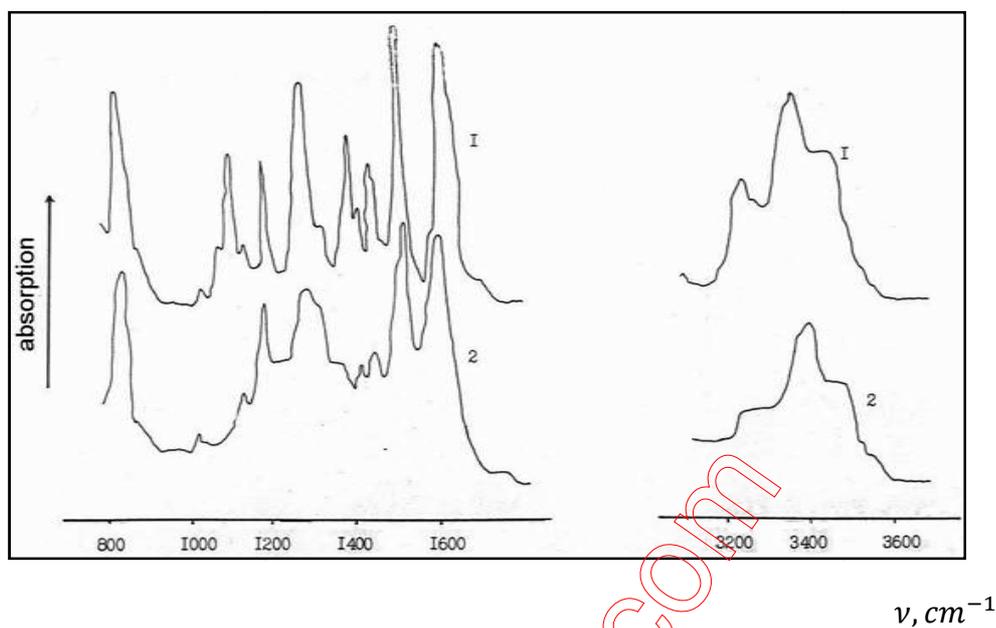


Fig. I.1 : Spectres IR : 1) Poly-4-aminostyrène

2) Poly-4-aminostyrène chauffé à 270°C pendant 15mn.

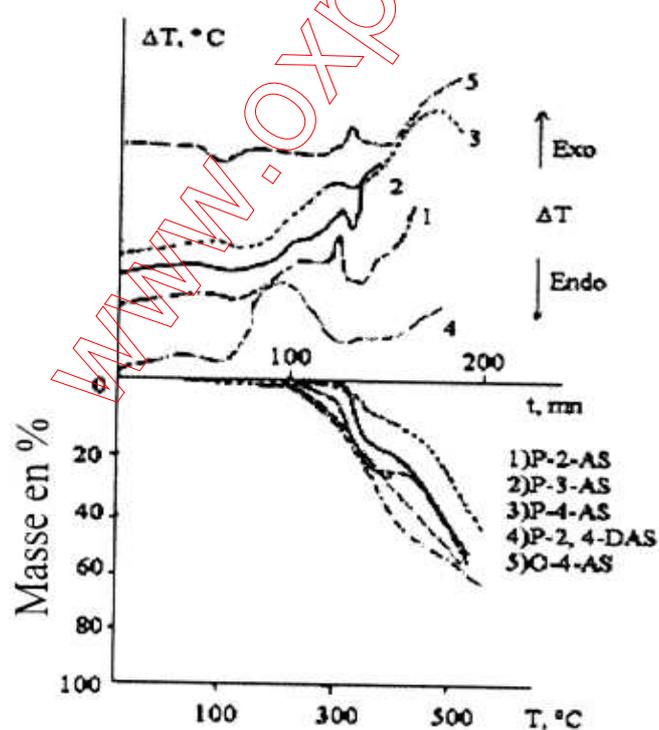


Fig. I.2 : Dérivatogramme des Polyaminostyrènes.

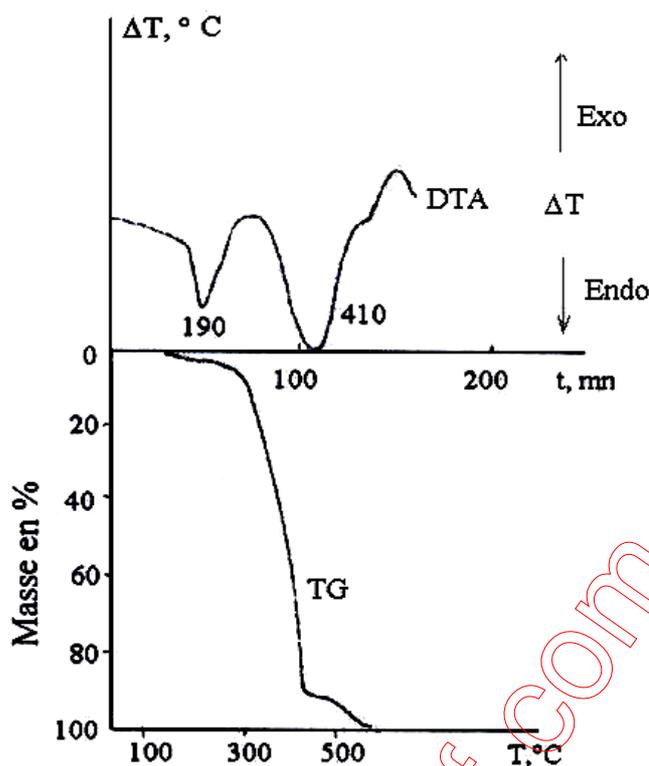


Fig. I.3 : Dérivatogramme du Copolymère ST : 4-AS (10%)

Les faibles vitesses à n'importe quelle température apparaissent pour les P-4-AS, ce qui est relié au maximum des conditions favorables pour le phénomène de réticulation des groupements amino dans la position Para.

Les fortes vitesses de dégradation sont remarquées pour les P-2-AS et les P-3-AS pour lesquels le degré de réticulation est minimum.

Il est à noter le déplacement du maximum de la vitesse de dégradation pour l'oligomère O-4-AS suite à sa faible masse macromoléculaire vers les faibles valeurs de la température par comparaison à la vitesse de dégradation du P-4-AS.

Dans le domaine de température 650-680°C, tous les PAS admettent un maximum de la vitesse de perte de masse relié à la dégradation totale de la fraction organique.

Au Tableau (I-1) et à la figure (I-4) sont regroupés les résultats de l'analyse thermogravimétrique des Poly-2, 4-diaminostyrène (P-2,4-DAS) à partir desquels on constate que le processus de thermolyse s'effectue à travers les mêmes stades caractéristiques pour tous les PAS.

Au premier stade de la destruction, la perte de masse est pratiquement inexistante puis on remarque une élévation de cette dernière par comparaison avec le P-4-AS.

Chapitre IV : Résultats et discussions

La température de demi-dégradation augmente en allant du P-2-AS vers le P-4-AS ce qui est relié à la diminution du processus de réticulation des chaînes macromoléculaires

L'analyse des dérivatogrammes des copolymères (1-7) (fig. I-3) nous informe que dans l'intervalle de température 110-190°C, la perte de masse suite à l'élimination de l'ammoniac atteint les 3%.

Avec l'augmentation de la température et dans le domaine 280-450°C, sur les courbes ATD, apparaissent des pics endothermiques attribués au processus de dépolymérisation de ces copolymères conduisant aux monomères correspondants (Tableau I-2); néanmoins avec l'augmentation du taux des unités PAS dans la structure des copolymères (1-7), le pic endothermique se transforme en un pic exothermique, de même on remarque une accentuation de la réticulation et des processus oxydatives.

Le dérivatogramme du copolymère ST : 4-AS (30 :70) se différencie très peu de celui du P-4-AS ce qui nous informe sur l'obtention du maximum de réticulation dans le copolymère.

Il est à noter qu'avec l'augmentation d'unités 4-AS dans la structure des copolymères (1-7), on remarque une élévation progressive de la température de demi-dégradation (à titre d'exemple de 365°C pour le PS à 530°C pour le P-4-AS); la température de la dégradation totale augmente quant à elle de 260°C (Tableau I-2).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Fig. I-4 : Courbes de la variation de la perte de masse des Polyaminostyrènes (PAS) en fonction de la température.

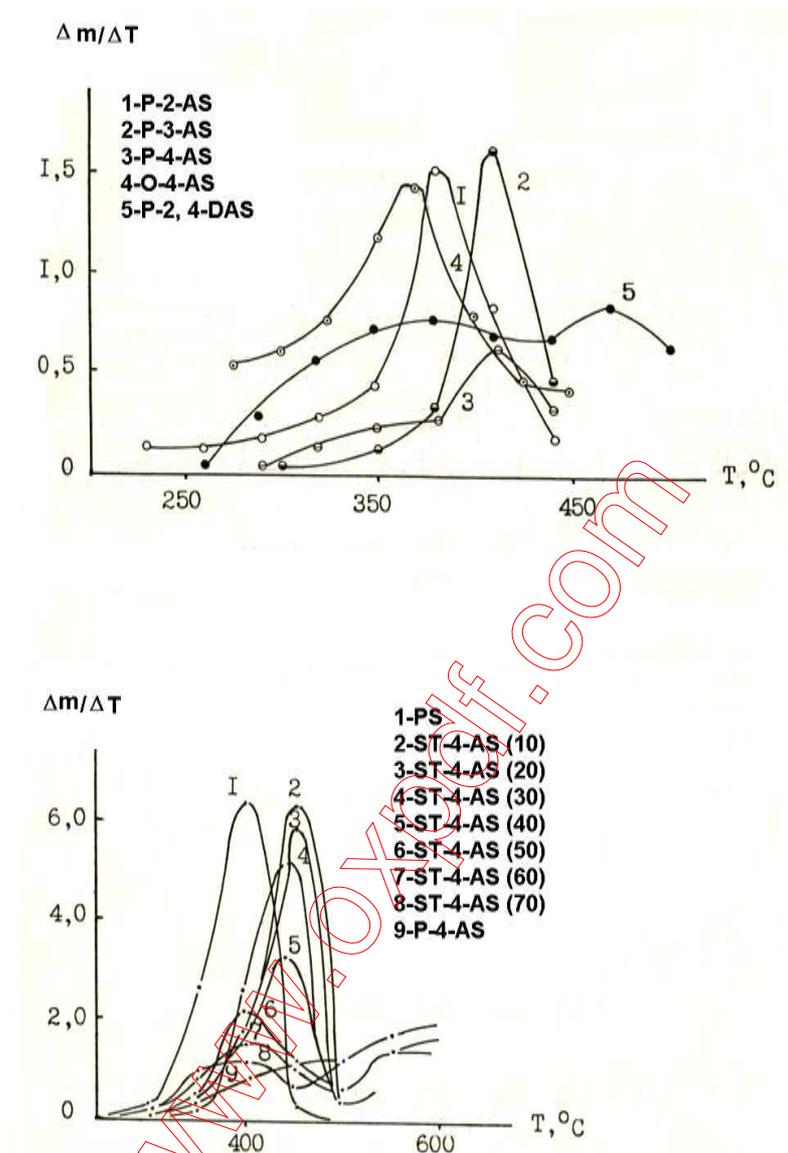


Fig. I-5 : Courbes de la variation de la perte de masse des copolymères du styrène (ST) avec le 4-aminostyrène (4-AS) en fonction de la température.

Chapitre IV : Résultats et discussions

N°	Composition des unités en moles %	Caractéristiques des pics DTA	Température °C			Perte de masse en %	Température de demi-dégradation °C	Température de la dégradation totale °C
			Début	Max	Fin			
1	ST : 4-AS (90 : 10)	1-Endo 2-Exo	280 470	410 510	470 575	88,0 11,0	400	575
2	ST : 4-AS (80 : 20)	1-Endo 2-Exo	295 460	410 535	460 580	80,0 15,0	410	580
3	ST : 4-AS (70 : 30)	1-Endo 2-Exo	290 455	400 520	455 590	79,0 17,0	420	590
4	ST : 4-AS (60 : 40)	1-Endo 2-Exo 3-Exo	110 295 465	175 410 540	195 465 615	1,0 73,5 24,0	420	615
5	ST : 4-AS (50 : 50)	1-Endo 2-Endo 3-Exo	110 280 440	175 400 550	200 440 660	2,0 39,0 58,0	480	660
6	ST : 4-AS (40 : 60)	1-Endo 2-Endo 3-Exo	110 280 430	175 395 545	200 430 680	3,0 34,0 62,5	500	670
7	ST : 4-AS (30 : 70)	1-Endo 2-Endo 3-Exo	120 280 400	175 390 520	200 400 670	3,0 25,0 72,0	510	670
8	ST : 4-AS : But (70 : 10 : 20)	1-Endo 2-Exo	280 475	415 520	475 595	68,0 29,5	410	595
9	P-4-AS	1-Endo 2-Endo 3-Exo	120 280 420	175 375 520	200 420 680	3,5 16,5 80,0	530	680
10	PS	1-Endo	260	370	420	93,0	365	420

Tableau I-2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des copolymères 4-aminostyrène (4-AS) avec le styrène (ST) et le butadiène (But).

* Entre parenthèses (on montre la composition des unités comonomères en moles %).

Les mêmes conclusions sont tirées quant à l'analyse des courbes de variation de la vitesse de perte de masse $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ (fig. I-5). En passant du PS aux copolymères ST : 4-AS (1-7), on constate le déplacement du maximum de la vitesse de perte de masse vers les valeurs supérieures de la température.

Pour l'augmentation de la stabilité de certains copolymères avec faible taux d'unités 4-AS peut être expliquée par la réticulation des chaînes avec obtention de certains groupements stables (structure I : page 93) [66].

Chapitre IV : Résultats et discussions

On note une poursuite de la diminution de la vitesse de perte de masse avec déplacement de son maximum vers les faibles valeurs de la température. Ce déplacement qui est de l'ordre de 50°C, est relié à l'activité chimique élevée du P-4-AS et des copolymères ST : 4-AS (5-7) à l'oxygène de l'air.

Le taux des groupements amino fait accroître la réticulation oxydative. Pour ces types de polymères on ne remarque pas une thermolyse qui s'accompagne du processus de dépolymérisation comme dans le cas du polystyrène PS et des copolymères ST : 4-AS (1-2) avec faible taux du groupement $-NH_2$.

Les études suivantes ont montré que l'aptitude des copolymères au processus de réticulation dépend fortement de la nature des unités comonomères. En additionnant dans la composition des copolymères styrène et 4-AS jusqu'à 20 moles% d'unités butadiène (copolymère 8 du tableau I-2), on remarque clairement leur aptitude à la réticulation, la température de la destruction totale du copolymère s'élève de 15-20°C par comparaison avec les copolymères (1-2) qui ne contiennent pas d'unités butadiène.

L'analyse chromatographique des produits du processus de thermolyse des P-4-AS et des copolymères ST : 4-AS (1-7) dans l'intervalle de température 280-430°C a confirmé l'existence des produits suivants : styrène, éthylbenzène, 4-AS, en faible quantité 4-amino éthylbenzène et certains dimères du styrène (comme évoqués dans les travaux [73] pour le PS).

Les P-2-AS et P-4-AS se dépolymérisent avec un taux de 4.5% à l'air libre alors que le P-3-AS donne jusqu'à 20% du monomère.

Sous vide (60mm Hg), lorsque les produits de la destruction s'éliminent facilement du milieu, le taux du 4-AS dans le pyrolysate atteint les 75%. Sur la possibilité de la dépolymérisation du P-4-AS, on se réfère aux travaux [74].

Pour certains produits non identifiés par analyse chromatographique on a procédé au calcul des indices de rétention par comparaison au n-hydrocarbures correspondants.

En conclusion l'étude entamée sur les PAS a montré que le degré d'obtention de structures réticulées de PAS et la vitesse de thermolyse dépendent de la quantité des groupements amino, de leur position dans le cycle benzénique et de la masse macromoléculaire des polymères.

Le processus se réalise aisément pour le cas des unités 4-AS, donc afin d'obtenir des polystyrènes thermoactifs faiblement réticulés avec faible aptitude à l'oxydation par l'oxygène on recommande d'introduire dans leur composition polymérique 10 à 30 moles d'unités 4-AS ainsi que d'unités butadiène.

Chapitre IV : Résultats et discussions

II. L'analyse thermogravimétrique des Polyvinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium

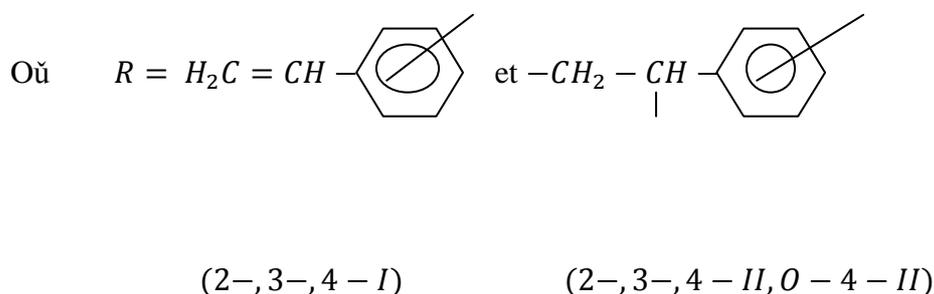
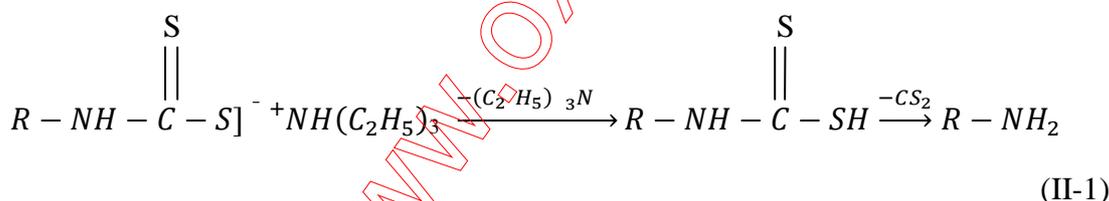
II.1 Introduction :

Les Polyvinylphényl dithiocarbamates d'ammonium et du triéthylammonium [75,76] trouvent une utilisation dans la synthèse des monomères vinylphényl isothiocyanates. Les analogues peuvent servir comme oligomères des vinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium obtenues à partir d'oligomères du 4-AS [70].

Ces composés ouvrent une possibilité d'élaboration de moyens d'obtention d'oligomères 4-isothiocyanatostyrène comme un produit servant à la synthèse de stabilisants oligomériques, colorants et des préparations actives physiologiques etc...., dans ce contexte une importance est donnée à l'étude thermogravimétrique de ces composés car les dithiocarbamates d'ammonium et de triéthylammonium ne diffèrent pas des autres du point de vue stabilité.

II-2 Discussion des Résultats :

L'étude a montré (tableau II-1) que le processus de la destruction des N-(2-, 3-, 4-) vinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium (I), leurs polymères (II) et l'oligomère N-(4-vinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium (II) se réalisent en selon deux stades :



Chapitre IV : Résultats et discussions

Au premier stade dans le domaine de température 60-95°C, pour tous les composés, apparaît un effet endothermique (figure II-1) qui selon la perte de masse est associé à l'élimination de la triéthylamine ($(C_2H_5)_3N$) et du sulfure de carbone CS_2 , la perte de masse trouvée nous a permis d'évaluer le degré de pureté des composés (I) qui est de l'ordre de 95 à 96% ; ceci nous amène à conclure que les dithiocarbamates (I) soumis à l'air libre se dégradent partiellement selon la réaction (II-1).

La méthode théorique de Horowitz-Metzger-Topor [71, 72] nous a permis d'évaluer les paramètres cinétiques de la réaction d'élimination de la triéthylamine et du sulfure de carbone (tableau II-2) à partir des vinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium.

Du tableau II-2, il est clair que, l'énergie d'activation et la constante de vitesse augmentent en passant du composé 2-I, au 4-I. Les valeurs supérieures de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel apparaissent pour le composé 4-I, ce qui est relié à la stabilité élevée du sel suite à l'augmentation de ses propriétés acides de l'acide N-(4-vinylphényl) dithiocarbamique comparativement au 2-, 3-, isomères.

Tableau II-1: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du VPDT (I), PVPDT (II) Triéthylammonium.

N°	Composés	Intervalle de température °C	Perte de masse, %	Teneur de la transformation, %	Masse du résidu (%) à 200°C	Température de la dégradation totale, °C
1	2-I	60-80	57	96	1	170*
2	3-I	70-95	55	95	4	195*
3	4-I	75-95	55	95	45	520
4	2-II	90-200	27	47	73	550
5	3-II	95-200	42	75	58	550
6	4-II	100-170	51	86	49	530
7	O-4-II**	80-200	37	62	63	530

*Température d'évaporation du résidu

** Oligomère

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau II-2 : Les paramètres cinétiques de la réaction d'élimination du triéthylamine et sulfure de carbone des composés vinylphényl dithiocarbamate triéthylammonium (VPDT).

Composés	Elimination de la Réaction	T, °K	Ordre n	E _a , kJ/mole	Z	K, s ⁻¹
2-I	(C ₂ H ₅) ₃ N	333	0.41	56	9.10 ⁵	2.4.10 ⁻³
	CS ₂	353	0.59	41	2.10 ⁴	4.8.10 ⁻³
3-I	(C ₂ H ₅) ₃ N	343	0.56	69	3.10 ⁷	2.5.10 ⁻³
	CS ₂	358	0.61	48	1.10 ⁵	6.1.10 ⁻³
4-I	(C ₂ H ₅) ₃ N	355	0.59	84	6.10 ⁸	2.3.10 ⁻³
	CS ₂	360	0.80	54	4.10 ⁵	5.6.10 ⁻³

Les paramètres cinétiques pour le premier processus d'élimination sont décrits par la méthode de Horowitz-Metzger comme suit :



La vitesse de la réaction est :

$$\frac{dC}{dt} = -KC^n \quad \text{II-1}$$

Où

$$K = Ze^{-E_a/RT} \quad \text{II-2}$$

C : est la proportion de la fraction du composé A(s) décomposée pendant le temps t.

K : la constante de vitesse de la réaction.

n : l'ordre de réaction.

R : la constante universelle des gaz 8.31J/K.mole.

T : la température absolue en °K.

Z : facteur pré exponentiel.

E_a : énergie d'activation, kJ/mole.

Chapitre IV : Résultats et discussions

A la thermogravimétrie, la dépendance entre le temps et la température de la substance solide est définie par la vitesse linéaire :

$$q = \frac{dT}{dt} \quad \left(\frac{\text{grad}}{\text{min}} \right)$$

Donc on déduit de II-1 :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{Z}{q} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad \text{II-3}$$

Par intégration de l'équation IV-3 :

$$\int \frac{dC}{dt} = - \int_0^T \frac{Z}{q} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad \text{II-4}$$

L'intégration du membre de droite de l'équation II-4 est impossible. Pour le rendre possible on fait un calcul approximatif. Horowitz et Metzger propose de changer l'expression $1/T$ par :

$$\frac{1}{T_s+Q} = \frac{(1-\frac{Q}{T_s})}{T_s} \text{ avec } \frac{Q}{T_s} \ll 1 \quad \text{II-5}$$

Où :

T_s : est la température fixée pour chaque cas.

Q : est la variation des deux côtés de la température T_s .

Le membre de droite de l'équation II-4 devient :

$$\int \frac{Z}{q} \exp \left[-\frac{E_a(1-\frac{Q}{T_s})}{RT_s} \right] dQ = \frac{Z}{q} \exp \left(-\frac{E_a}{RT_s} \right) \cdot \frac{RT_s^2}{E_a} \exp \left(\frac{E_a Q}{RT_s^2} \right)$$

L'intégration du premier membre de l'équation II-4 dans l'intervalle de température 0-T donne :

Chapitre IV : Résultats et discussions

$$\frac{C^{1-n}}{1-n} = \frac{Z}{q \cdot E_a} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT_s} \left(1 - q \frac{Q}{T_s}\right)\right] \quad \text{II-6}$$

T_s : Température pour $\frac{dC}{dT}$ maximum, donc $\frac{d^2C}{dT^2} = 0$. Ce point est le maximum de la courbe DTG.

La concentration C à $T=T_s$ est notée $C=C_s$.

$$\frac{E_a}{RT_s^2} = \left(\frac{Z}{q}\right) \cdot n \cdot C_s^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right) \quad \text{II-7}$$

E_a et n valeurs connues, nous obtenons de l'équation II-7, le facteur pré exponentiel Z .

$$Z = \left[\frac{E_a \cdot q \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_s}\right)}{RT_s^2 \cdot n \cdot C_s^{n-1}} \right]$$

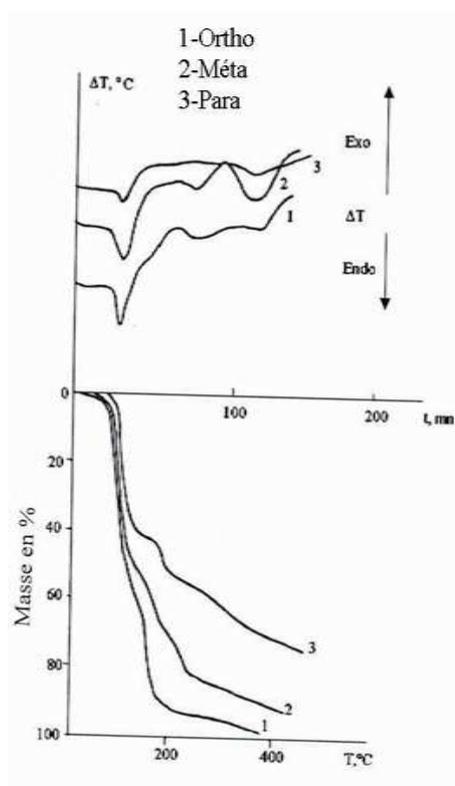


Fig. II-1 : Les dérivatogrammes des N-(vinylphényl) dithiocarbamates triéthyl Ammonium (I)

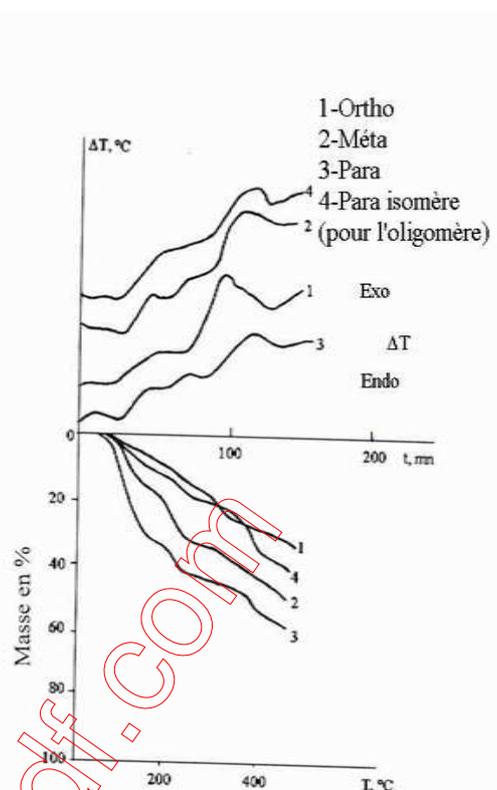


Fig. II-2 : Les dérivatogrammes des Poly-N-(vinylphényl) dithiocarbamates (II)

En passant du 3-I au 2-I l'énergie d'activation et Z diminuent suite à l'absence de N-(4-vinylphényl) dithiocarbamates triéthylammonium conjugaison dans ces derniers. Sachant que les acides vinylphényl dithiocarbamiques sont considérés comme de composés intermédiaires instables, leurs paramètres cinétiques (tableau II-2) diminuent par comparaison aux dithiocarbamates (I).

Au stade suivant du processus de thermolyse pour les 2-I et 3-I apparaît une évaporation pour les composés issus du premier stade 2- et 3-aminostyrène (AS).

Il est à noter que les températures du premier et du second stades du processus de thermolyse augmentent en allant du 2-I à 3-I et 4-I, probablement relié au processus de volatilisation en passant du 2-AS vers 3-AS et au 4-AS. Dans ce cas on devrait avoir la polymérisation pour obtenir les polyaminostyrènes. De la littérature [54], il est connu que l'aptitude des aminostyrènes à une polymérisation radicalaire suit l'ordre : 3-AS, 2-AS, 4-AS.

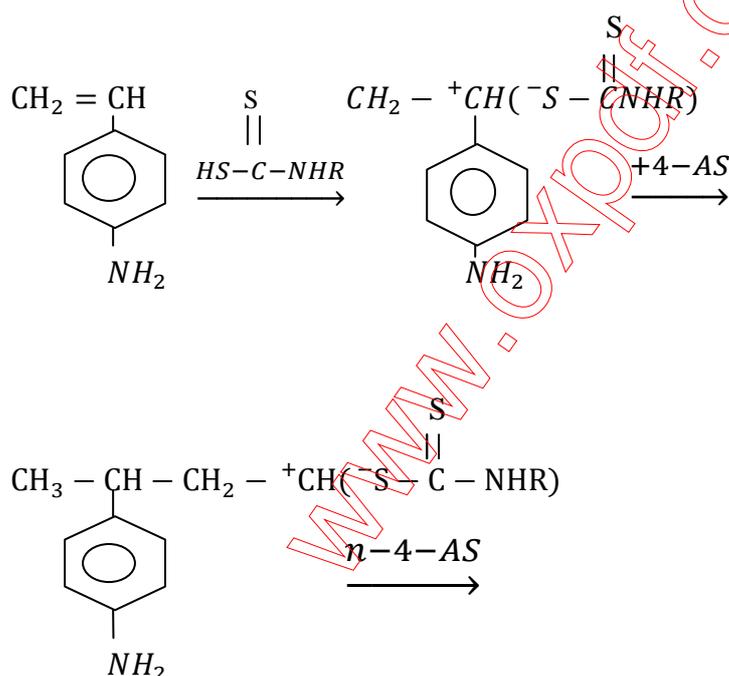
Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce qu'on remarque dans les conditions de thermolyse que la vitesse de polymérisation du 4-AS est supérieure à celle de 2- et 3-AS, l'isomère Para est obtenu 2 à 4 fois plus que l'isomère Ortho et Méta.

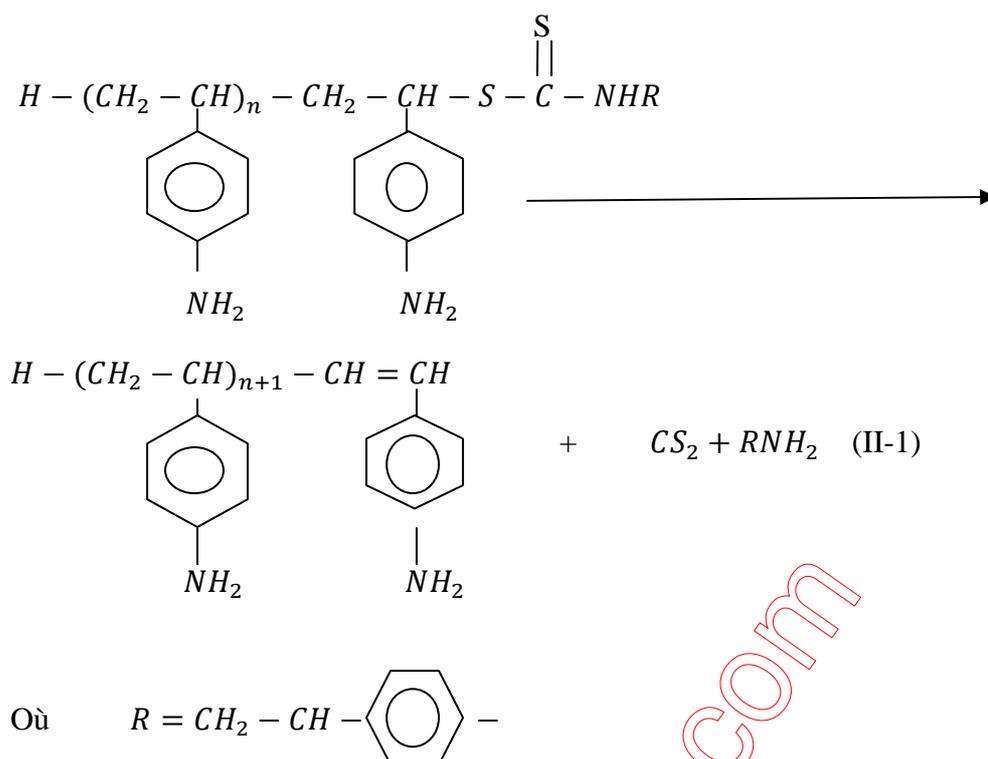
Cette constatation expérimentale peut être expliquée par la polymérisation du 4-AS selon un autre mécanisme ; on peut supposer qu'au court du processus de thermolyse 60-70°C, le 4-AS obtenu polymérise selon un mécanisme cationique. Ce mécanisme est obtenu seulement pour le 4-AS lors d'une polymérisation dans un milieu faiblement acide [70].

Dans un but d'une vérification de cette supposition on se propose de réaliser la polymérisation du dithiocarbamate 4-I à la température (75-90°C), température à laquelle s'élimine la triéthylamine. Après une heure de réaction le rendement de l'oligomère O-4-AS atteint les 92%.

Les résultats obtenus permettent de conclure que le monomère 4-AS obtenu après décomposition du dithiocarbamate 4-I se polymérise par voie cationique, l'initiateur de cette réaction n'est autre que l'acide N-(4-vinylphényl) dithiocarbamique :

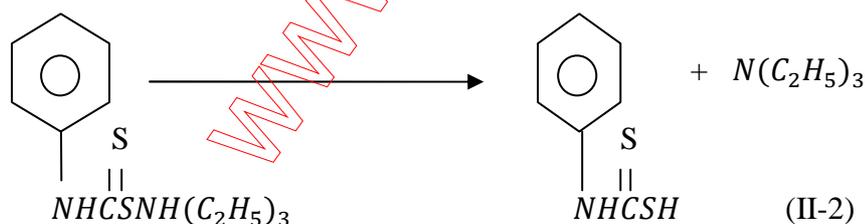


Chapitre IV : Résultats et discussions



Ce qui confirme ce mécanisme cationique de la polymérisation est le fait suivant :

Le monomère 4-AS se polymérise par chauffage dans le solvant DMF en présence du N-phényl dithiocarbamate triéthylammonium, ce dernier se dégrade et conduit à l'obtention de l'initiateur, l'acide N-phényl dithiocarbamique.

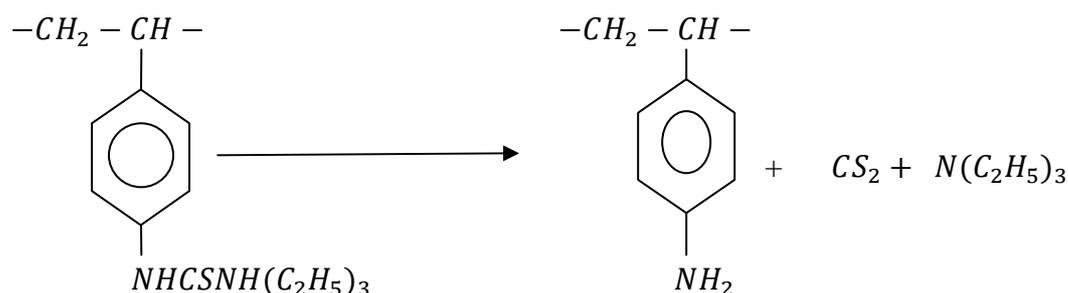


L'initiation de la polymérisation se déroule comme montré ci-dessus (II-1).

Il est à noter que les isomères ortho (2-I) et le méta (3-I) ne polymérisent pas selon les conditions évoquées ci-dessus.

Les courbes (TG) et (ATD) des dithiocarbamates 4-I sont identiques à ceux des oligomères du dithiocarbamate II (fig. II-2).

En premier stade on remarque la thermolyse de l'oligomère 4-AS et au second l'oligomère 4-AS obtenu suite à la réaction de décomposition du dithiocarbamate II :



A partir des figures II-1, II-2 les courbes de l'analyse thermogravimétrique des composés dithiocarbamates 2-, 3-, et 4-II après élimination $N(C_2H_5)_3$ et CS_2 identiques à ceux pour les poly-2,3- et 4-AS (Fig. I-2, page 94). Certaines différences dans le processus de thermolyse des dithiocarbamates 4-I et 4-II sont décelées seulement avec la variation de la perte de masse macromoléculaire pour les polymères soumis à la destruction.

En conclusion on peut affirmer que lors de la synthèse du N-(2, 3-, 4-vinylphényl) dithiocarbamates triéthylammonium et leurs polymères (à base de des poly-2, -3 et 4-AS) en utilisant le CS_2 et la $(C_2H_5)_3N$ la température de la réaction ne doit pas dépasser les 45-50°C, car la décomposition des dithiocarbamates I et II commencent à partir de 60-70°C.

Il a été signalé qu'au court du processus de thermolyse des N-(4-vinylphényl) dithiocarbamates triéthylammonium on a obtenu du monomère 4-AS qui polymérise selon un mécanisme cationique.

III. Influence des groupements isothiocyanatostyrène (unités) sur le processus de la Destruction Thermo-oxydative des Polymères.

III. Introduction :

Les polymères et les copolymères contenant dans leur structures des groupements isothiocyanates (-NCS), acquièrent une activité chimique élevée et, dans des conditions faciles et souples, entrent en réaction avec obtention de structures conduisant à des colorations, ils sont aussi utilisés comme polymères réactifs avec les aldéhydes et les cétones..... [61].

La seule tâche qui reste à développer s'articule autour de leur comportement aux hautes températures. Cette étude est peu étudiée.

Chapitre IV : Résultats et discussions

L'information recueillie quant à la dépendance de leurs propriétés en fonction de la variation de la température a été menée par la méthode d'analyse thermogravimétrique. Les données du Tableau (III-1) et de la figure (III-1) 3-8 montrent que l'introduction des groupements isothiocyanates dans la macromolécule du polystyrène fait augmenter la température totale de la dégradation de 350-400°C.

La diminution de la vitesse de thermo-oxydation de ces polymères comparativement à celle du polystyrène peut être expliquée par la réactivité des groupes –NCS dans le processus de structuration de la macromolécule.

En accord avec ce qui a été évoqué précédemment, on peut scinder le processus en deux étapes. La première étape qui couvre l'élévation de température jusqu'à 230°C se réalise sans effets thermiques que ce soit dans l'atmosphère d'air libre ou atmosphère de gaz inerte et sans perte de masse pour tous les polymères, à l'exception de l'oligomère 4-isothiocyanatostyrène. A cette étape se réalise la réticulation de la macromolécule selon le schéma suivant :

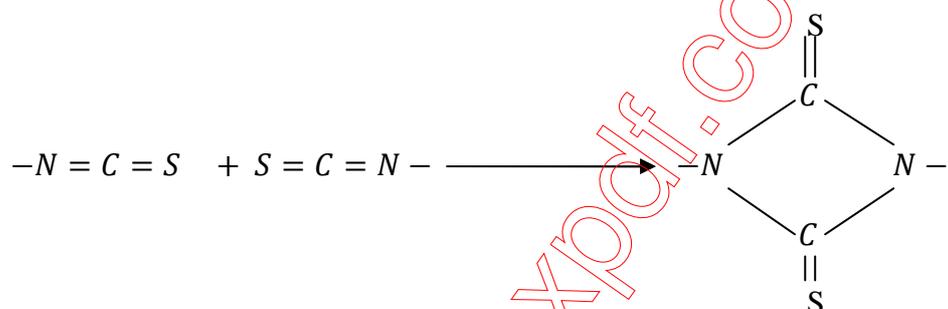
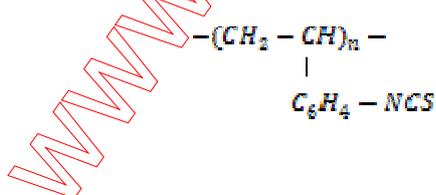


Tableau III-1: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du Poly-isothiocyanatostyrène (1-5)



N°	Composés	Effets Thermiques	Température en °C			Perte de masse en %	Température de demi-dégradation en °C	Température de dégradation totale en °C
			Début	Max	Fin			
1	P-2-ITCS	Exo	240	350	410	35,0	550	830
2	P-3-ITCS	Exo	240	285	350	11,0	560	845
		Exo	350	370	430	24,0		
3	P-4-ITCS	Exo	230	290	350	10,0	595	880
		Exo	350	385	420	21,0		
4	O-4-ITCS	+	158	205	245	15,5	470	755
		Exo	287	315	360	13,0		
		Exo	360	385	410	8,0		

Chapitre IV : Résultats et discussions

5	P-2, 4-DITCS	Exo	200	300	430	28,0	600	875
---	--------------	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

*Le processus est accompagné d'un effet exothermique (non clair).

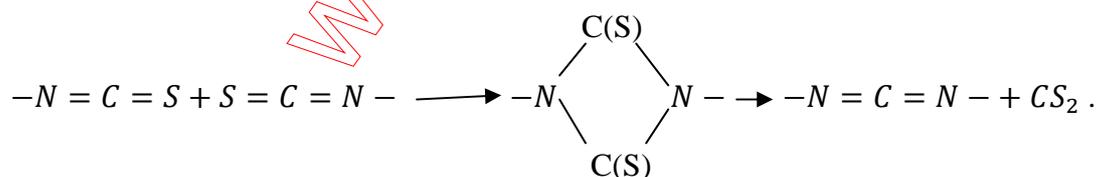
Le processus commence à peu près à la température de 150°C. Les films du poly-4-isothiocyanatostyrène chauffés à cette température durant un temps de 3heures perdent la solubilité mais gonflent dans les solvants organiques (cyclohexanone et chloroforme), ces échantillons chauffés au alentour de 200°C gonflent mais difficilement tout en sachant qu'à cette température on ne remarque pas de perte de masse sur les courbes (TG).

A l'aide de la spectroscopie IR, on a remarqué la diminution de l'intensité d'absorption de la bande du groupement $-NCS$ ($2000-2200\text{ cm}^{-1}$), après traitement thermique durant 3heures à la température de 200°C. La diminution est de l'ordre de 10% comparativement au polymère qui na pas subi de traitement thermique.

A la température de 240°C et durant un temps de 3heures le polymère subit de forts changements chimiques : s'assombri, devient ductile et gonfle pratiquement pas dans les solvants organiques.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré une diminution considérable de l'élément soufre de 19.87-3.37% et une petite diminution de l'élément azote de 8.69-7.26%.

Ces données nous permettent de conclure que le processus est lié à l'élimination du sulfure de carbone (CS_2) et la structuration du polymère avec obtention de groupements carbodiimide selon le schéma suivant :



Les échantillons du poly-4-isothiocyanate chauffé avec une vitesse de 5°C /mn de 250 à 320°C, montrent une diminution du pourcentage du soufre de 19.87 à 15.27% et l'azote de 8.69 à 7.87%.

L'échauffement qui s'ensuit la même vitesse jusqu'à 420°C conduit à la diminution du taux du soufre deux fois moins.

Contrairement aux PITCS (N-3), la thermolyse de l'oligomère O-4-ITCS dans l'intervalle de température 158-240°C se réalise de manière endothermique avec une perte de masse de l'ordre de 15% et sans un minimum apparent sur la courbe (ATD)

Chapitre IV : Résultats et discussions

(fig. III-1, courbe 5). La perte de masse se réalise suite à l'élimination de groupements carbamates contenus dans la composition de l'oligomère (voir structure) :

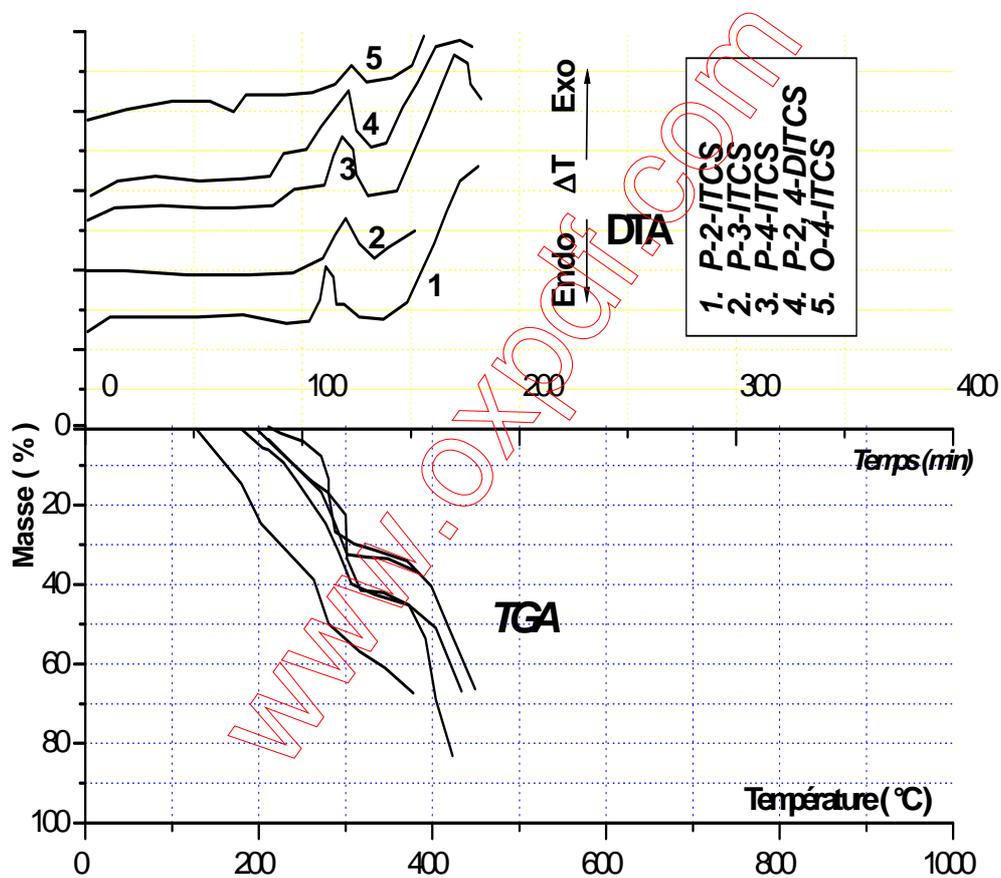
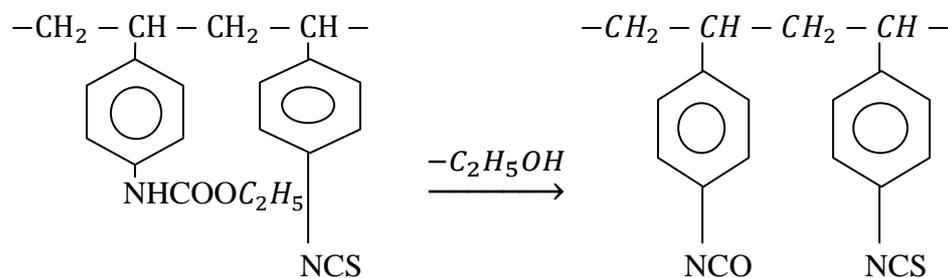


Fig. III-1 : Dérivatogrammes des Poly- isothiocyanatostyrène

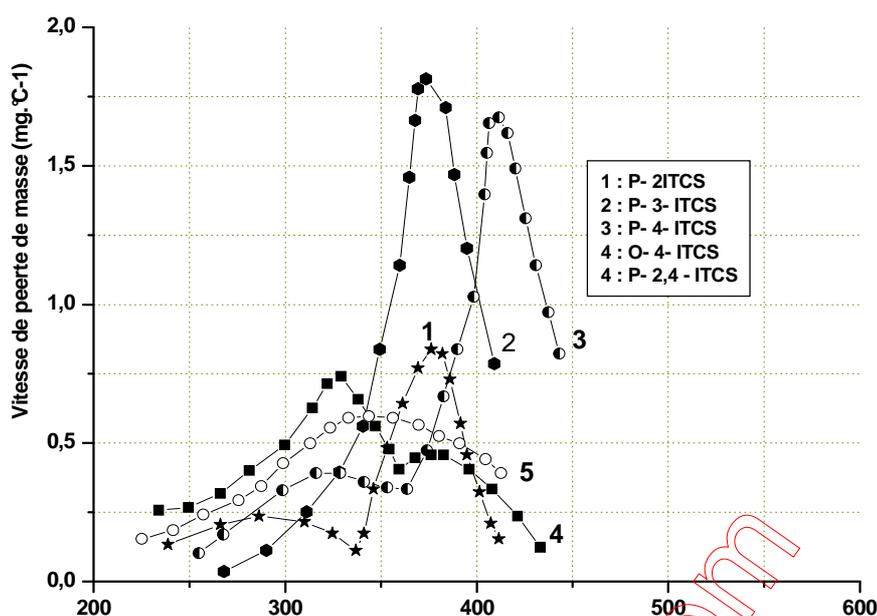


Figure III-2 : Courbes de la variation de la perte de masse des poly-isothiocyanatostyrène (ITCS) en fonction de la température.

L'analyse élémentaire et celle thermogravimétrique (page 110) permettent de conclure que cet oligomère synthétisé O-4-ITC contient dans sa structure de 55-65% de groupements isothiocyanate.

A la seconde étape dans l'intervalle de température 240-430°C, les polymères partiellement réticulés subissent une destruction exothermique (tableau III-1).

Il est à signaler que sur les courbes (ATD), les PITC (2-3) contenant des groupements -NCS en positions méta et para, apparaissent deux effets exothermiques pour 1 et 5 (numéros des courbes) : un exothermique, en même temps lors de la thermolyse du polystyrène apparaît seulement un effet endothermique.

Le polystyrène subit en général une dépolymérisation et c'est la raison pour laquelle la perte de masse est considérable et atteint dans ces conditions les 93%.

La perte de masse globale pour les PITC dépend peu de la position du groupement -NCS dans l'unité monomère, mais dépend fortement de la masse macromoléculaire du polymère et diminue dans l'ordre :

$$P - 2 - ITCS (35) = P - 3 - ITCS(35) > P - 4 - ITCS (31,5) \\ > P - 2,4 - ITCS(28\%).$$

Chapitre IV : Résultats et discussions

Cette conclusion peut être tirée à partir des courbes de variation de la vitesse de perte de masse en fonction de la température pour le processus de thermolyse des PITC (fig. III-2).

Les courbes (I-5) sont semblables mais, avec l'augmentation de la température et du degré de réticulation pour l'oligomère O-4-ITC, la vitesse de la perte de masse est plus faible que pour le P-4-ITC.

Les courbes pour le P-3-ITC (2) et P-4-ITC (3) admettent deux maximums, celui à basse température apparaît aux alentours de 300 à 330°C alors que celui à haute température apparaît vers les 380 à 420°C respectivement. Ce déplacement de température est sans doute relié à la différence du degré de réticulation, qui s'avère prononcé dans le cas des polymères (3-5), car les groupements -NCS permettent l'obtention de ces associations (à cause des facteurs stériques).

Les courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ pour le P-2-ITC (1) et P-2, 4-DITC (4) varient différemment, c'est-à-dire avec un maximum (fig. III-2).

A l'encontre le P-2-ITC à 380°C la vitesse de perte de masse est supérieure à celle du P-3-ITC, dans le cas du P-2, 4-DITC la vitesse maximale de la perte de masse apparaît vers les 350°C, elle augmente et diminue lentement. On peut relier ce phénomène à l'influence du deuxième groupement isothiocyanate qui contribue à une réticulation profonde de la macromolécule.

Cette étude thermogravimétrique entamée nous a permis de conclure que les poly-2, 3, 4-isothiocyanatostyrène linéaires et par augmentation de la température jusqu'à 230°C se transforment dans un état tridimensionnel sans perte de masse, puis se dégradent faiblement. Aussi leur température de destruction totale est supérieure à celle du polystyrène de presque 350°C. La vitesse de perte de masse dépend de la position du groupement -NCS et diminue en passant de l'isomère ortho à celui para, puis à l'oligomère O-4-ITC.

Dans un but d'utiliser en pratique ce processus de réticulation thermique de la macromolécule, à l'aide de groupement -NCS, on a étudié des copolymères du styrène contenant différentes proportions d'unités du 4-isothiocyanatostyrène de 10 à 70 moles %.

Il fallait expliquer qu'elle est la quantité maximale de groupement -NCS qu'il faut introduire dans la composition du copolymère pour pouvoir le transformer en structures tridimensionnelles avec un degré suffisant de réticulation pour qu'après un traitement thermique de ce dernier, d'un côté ne se dissout pas dans les solvants organiques de l'autre nous permet de concrétiser des modifications à l'aide des groupements -NCS qui n'ont pas pris part au phénomène de réticulation et ce pour une éventuelle stabilisation de la structure des matériaux polymères.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les expériences entamées nous ont montré que les copolymères contenant 10 et plus moles % d'unités 4-isothiocyanatostyrène, par traitement thermique dans l'intervalle de température 160-200°C, perdent leur solubilité dans les solvants organiques au bout d'une heure.

Les spectres IR de ces copolymères, après traitement thermique, montrent une absorption intense des groupements –NCS.

Dans l'étude ultérieure (page 140) on a montré, qu'après la réticulation thermique de ces copolymères, ces derniers peuvent être utilisés et dans des conditions très douces dans la transformation des polymères analogues.

L'analyse thermogravimétrique a montré que pour les copolymères contenant une quantité faible d'unités 4-isothiocyanatostyrène dans l'intervalle de température 280-475°C, sur leurs courbes ATD, apparaissent des effets endothermiques reliés, comme dans le cas du polystyrène, au processus de dépolymérisation du copolymère avec obtention du monomère correspondant.

Avec l'augmentation de quantité des groupements ITC dans la composition des copolymères (Tableau III-2) s'accroît le processus de réticulation ; c'est la raison pour laquelle le copolymère contenant 70 moles% d'unités isothiocyanatostyrène son comportement thermique diffère peu de celui du P-4-ITCS.

On remarque l'élévation de la température de demi-dégradation de 365°C pour le polystyrène vers 595°C pour le P-4-ITCS, alors que la température de la dégradation totale s'élève à 400°C (Tableau III-2).

A partir des courbes de la variation de la perte de masse $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$, il est clair (Fig. III-3) qu'avec l'augmentation de la quantité d'unités isothiocyanatostyrène dans la composition du copolymère, la vitesse de perte de masse diminue car le processus de réticulation l'emporte sur le processus de dépolymérisation. Ce qui est confirmé par le déplacement des courbes TG aux faibles températures pour les copolymères 5,6 et 7 et l'homopolymère 8 contenant une quantité de groupements isothiocyanate.

Chapitre IV : Résultats et discussions

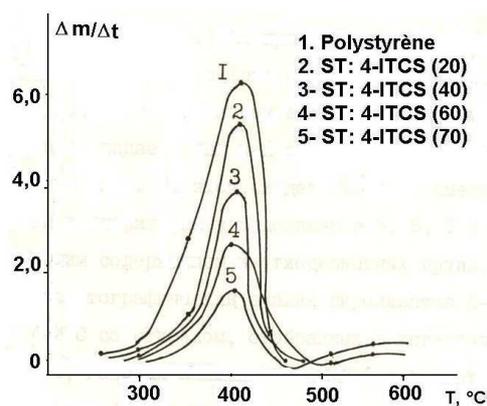


Figure III.3 : Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

L'analyse chromatographique du pyrolysats du P-4-ITC et les copolymères 4-ITC avec le styrène ST, recueillis dans l'intervalle de température 280-420°C, montre l'existence du benzène (à l'état de traces), styrène, phénylisothiocyanate, le 4-isothiocyanatostyrène, les dimères du styrène comme dans le cas du polystyrène et d'autres composés non identifiés ; pour ces derniers on a procédé au calcul du temps de rétention par comparaison à certains hydrocarbures normaux.

Par comparaison avec le polystyrène, la quantité éliminée du monomère par dépolymérisation à partir du P-4-ITC réticulé est très faible et ne dépasse pas les 10% en atmosphère d'air libre et 13% sous vide (65mmHg).

Donc en conclusion générale et afin d'obtenir des matériaux polymères thermo réactifs peu réticulés on se propose d'introduire dans la composition des copolymères de 10 à 30 moles % d'unités 4-ITC.

Tableau III-1 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des Copolymères du styrène avec le 4-ITCS.

N°	Polymères et Copolymères	Les effets thermiques	Température en °C			Perte de masse en %	Température de demi-dégradation	Température de la dégradation totale
			Début	Fin	Max			
1	ST : 4-ITCS (90 :10)	Endo Exo	290 455	455 585	395 560	85.0 15.0	390	585
2	ST : 4-ITCS (80 :20)	Endo Exo	280 450	450 640	390 570	74.0 25.0	390	640
3	ST : 4-	Endo	290	470	390	60.0	390	695

Chapitre IV : Résultats et discussions

	ITCS (70 :30)	Exo	470	695	580	30.0		
4	ST : 4- ITCS (60 :40)	Endo Exo	295 460	460 750	395 630	55.0 38.0	390	750
5	ST : 4- ITCS (50 :50)	Endo Exo	280 440	440 790	380 620	52.0 43.0	390	790
6	ST : 4- ITCS (40 :60)	Endo Exo	295 470	470 780	395 635	47.0 45.0	410	780
7	ST : 4- ITCS (30 :70)	Endo Exo	290 475	475 780	410 620	45.0 48.5	430	780
8	Poly-4- ITCS	Exo Exo Exo	260 365 480	365 480 880	305 380 625	13.5 22.0 64.5	595	880
9	Polystyrène	Endo	260	420	370	93.0	365	420

IV Décomposition thermique des polystyrènes contenant des groupements thiourée

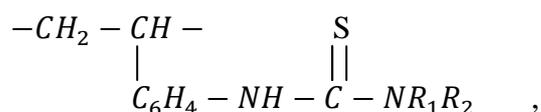
Introduction :

Il est connu d'après la littérature [61, 62, 63] que l'insertion de fragments thiourée dans la composition des polymères et copolymères permet l'obtention de matériaux polymères stabilisés au niveau de la structure.

Les fragments thiourée en quantité de 2 à 3 moles % font accroître la rigidité des caoutchoucs à base de butadiène phénomène de la thermo-oxydation [67].

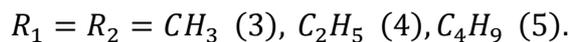
Aussi il est à noter qu'au cours du processus thermomécanique, apparaît le phénomène de réticulation des copolymères du styrène contenant 8 moles % d'unités N-(4-vinylphényl)-N'-méthylthiourée [69]. Mais le comportement de tels polymères aux hautes températures est pratiquement peu étudié.

Un intérêt est donné à la recherche thermogravimétrique des poly-N-(4-vinylphényl)-thiourée de formule générale :



Où $R_1 = R_2 = H$ (1), $R_1 = H, R_2 = CH_3$ (2),

Chapitre IV : Résultats et discussions



Pour réaliser une comparaison on a étudié les monomères correspondants.

L'analyse des courbes TG, DTG, DTA sur les dérivatogrammes des polymères (1-5) (fig. IV-1) nous informe que dans l'intervalle de température 140-250°C apparaissent des effets endothermiques caractéristiques à l'élimination d'amines. (Fig. IV-1).

La température à laquelle commence l'élimination dépend de la nature de l'amine et vari en décroissance dans l'ordre :

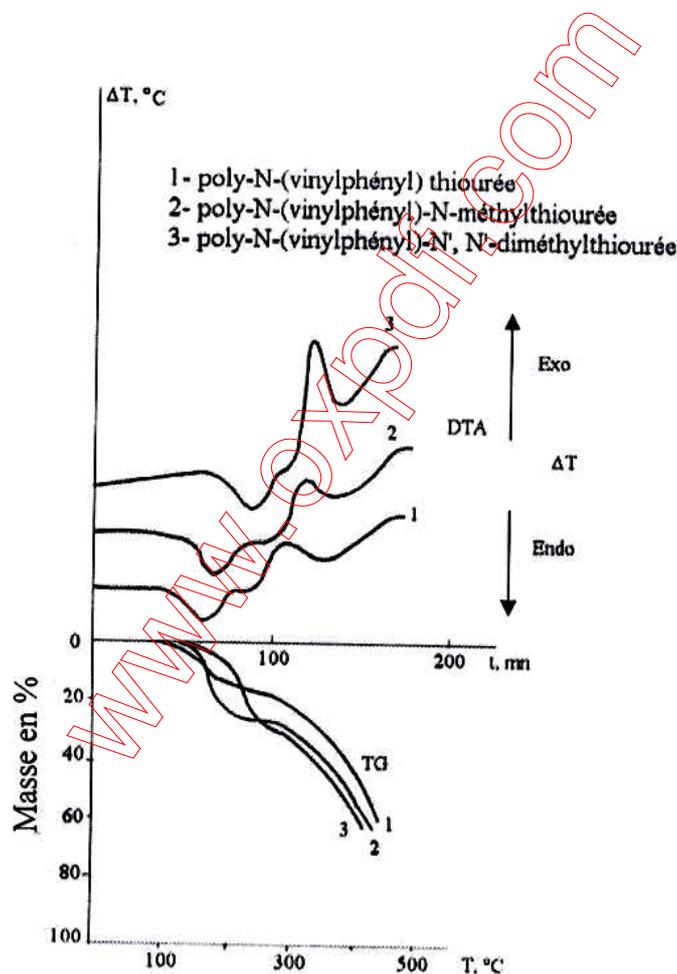
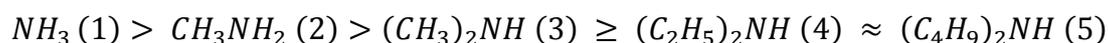
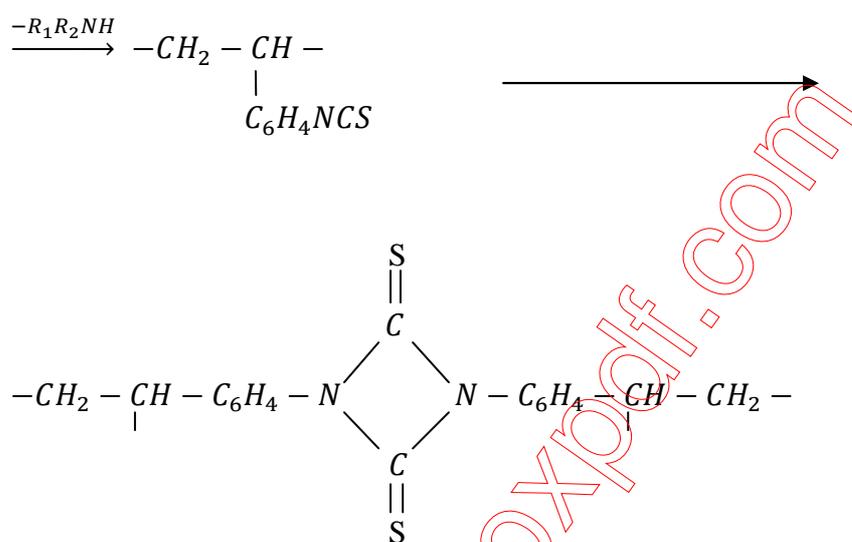


Fig. IV-1 : Dérivatogramme des poly-N-(4-vinylphényl) thiourée

Cette tendance à la décroissance trouve son explication si l'on considère que le processus d'élimination se réalise selon l'étape d'autoprotolyse suivante :



Se réalise aisément dans le cas d'amine secondaire.

Ceci est en accord avec la grande vitesse d'obtention des groupements $-NCS$ (fig. IV-2) dans le cas du polymère (3) comparativement au polymère (1).

Les films de ces polymères chauffés aux alentours de 140°C , pendant 1 heure perdent leur solubilité, gonflent seulement dans le solvant diméthylformamide.

Lors de l'augmentation de la température jusqu'à 200°C on constate une diminution de la bande d'absorption des groupements $-NCS$ ($\nu = 2100\text{cm}^{-1}$) et les films ne gonflent pratiquement pas dans les solvants organiques. Le polymère (1), au court du processus endothermique (tableau IV-1), perd presque 73% d'ammoniac (NH_3), tandis que les polymères restants (2-5) perdent théoriquement toute la quantité d'amine.

Dans les processus des premiers effets exothermiques les polymères (1-5) perdent environ 21% en masse, presque 10% de plus que le poly-4-ITS.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Ceci est en accord avec la supposition que les polymères (1-5), lors du processus de thermolyse, se réticule avec un faible degré que pour le P-4-ITS.

Ceci est confirmé par les températures de destruction totale des polymères (1-5) qui sont inférieures à celles des poly-4-ITS.

Le polystyrène, lors du processus de thermolyse, se dépolymérise presque totalement et se transforme en produit volatil aux alentours de 420°C.

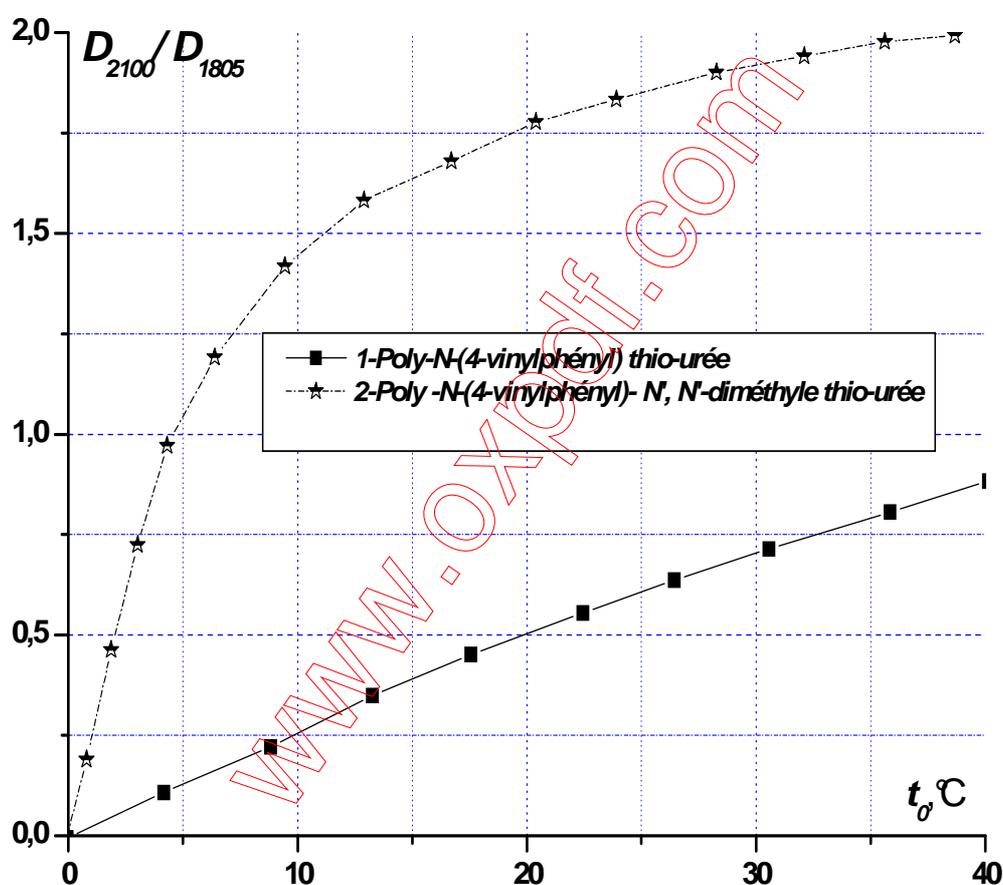


Figure IV-2 : Vitesse d'obtention des groupements -NCS dans le polymère à la température $T=1400C$.

Chapitre IV : Résultats et discussions

			Exo Exo Exo	280 365 365	317 470 470	365 750 750	13,0 71,5 71,5	oxydation		
2	H	CH ₃	Endo Exo Exo	150 235 410	210 370 520	235 410 790	20,5(16,1)* 17,0 62,5	Elimination CH ₃ NH ₂ Décomposition. Oxydation	495	790
3	CH ₃	CH ₃	Endo Exo Exo	140 245 420	195 350 510	245 420 780	22,5(21,8)* 19,0 58,5	Elimina.(CH ₃) ₂ NH. Décomposition. Oxydation.	490	780
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Endo Exo Exo	130 245 340	167 320 510	245 340 765	32,0(31,2)* 19,5 48,5	Elimina.(C ₄ H ₉) ₂ NH Décomposition. Oxydation.	480	765
5	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Endo Exo Exo	130 250 420	180 375 520	250 420 760	44,0(44,5)* 21,0 35,0	Elimina.(C ₂ H ₅) ₂ NH Décomposition. Oxydation.	460	760

La variation de la vitesse de perte de masse pour les polymères (1-5), aux températures 140-420°C, se réalise par apparition sur les courbes de deux types de maximum (fig. IV-3). Le premier apparaît dans le domaine des basses températures dans l'intervalle 140-250°C. La variation $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ décroît avec la diminution de la masse moléculaire de l'amine éliminée.

A plus haute température du processus de thermolyse le phénomène se réalise autrement et dépend de la réticulation de la macromolécule. Dans le cas des polymères (4-5), lors de l'élimination de l'amine à masse élevée (diméthyle et dibutyle amine), le degré de réticulation constaté est faible, la décomposition se réalise avec accroissement de vitesse et avec des maximums bien clairs sur les courbes.

Pour les autres polymères (1-3), la vitesse de perte de masse s'accroît. Les courbes TG de ces polymères, étudiées dans l'intervalle de température, des effets exothermiques sont similaires ce qui permet de conclure sur le même mécanisme de destruction.

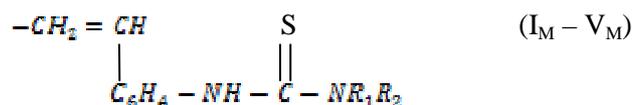
La thermolyse des thiourées (1-5), dans l'intervalle de température de 300-420°C, conduits au pyrolysats dans lequel, à l'aide de la chromatographie à phase gazeuse, sont identifiés : styrène, phénylthiocyanate, 4-isothiocyantostyrène (4-ITS) et d'autres composés non identifiés. La composition du monomère 4-ITS dans le pyrolysats ne dépasse pas les 10%.

Dans un but d'une comparaison on a étudié aussi le comportement thermogravimétrique des monomères correspondants N-(4-vinylphényl) thiourées et leurs dérivés alkyls (tableau IV-2).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Sur tous les dérivatogrammes dans le domaine de température 66-154°C apparaissent des effets endothermiques sans perte de masse que l'on attribue aux températures de fusion des monomères I_M-V_M. Après un certain temps, après fusion avec l'augmentation de la température (120-210°C), on assiste à la polymérisation des monomères.

Tableau-IV-2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des N-(4-vinylphényl) -N', N'-dialkyl thiourée de formule :

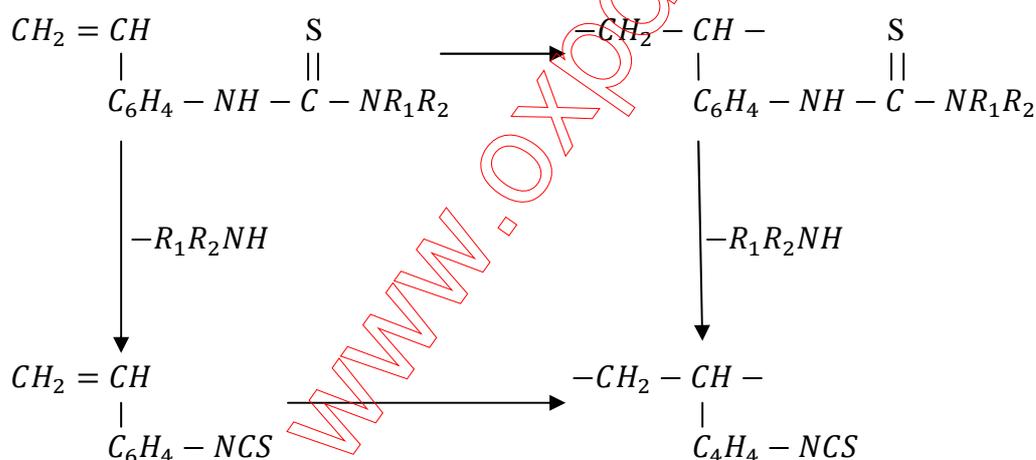


Composés	R ₁	R ₂	Caractéristiques du pic de la courbe ATD		Intervalle de Température °C	Perte de masse, %
			Effets	Attributions de l'effet		
I _M	H	H	Endo	Fusion.	134-136	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	145-170	3,0
			Endo	Evaporation et élimination de NH ₃ .	170-235	9,5
			Exo	Décomposition partielle et oxydation.	235-400	24,0
			Exo	Oxydation totale	400-590	63,5
II _M	H	CH ₃	Endo	Fusion.	125-128	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	165-210	8,5
			Endo	Evaporation et élimination de CH ₃ NH ₂ .	210-235	9,0
			Exo	Décomposition totale et oxydation.	235-390	17,0
			Exo	Oxydation totale.	390-610	65,5
III _M	CH ₃	CH ₃	Endo	Fusion.	153-155	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	165-210	14,0
			Endo	Evaporation et élimination de (CH ₃) ₂ NH.	210-235	8,5
			Exo	Décomposition totale et oxydation.	235-400	19,0
			Exo	Oxydation totale.	400-600	58,5
IV _M	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Endo	Fusion.	73-76	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	150-187	30,0

Chapitre IV : Résultats et discussions

			Endo	Evaporation et elimination de (C ₂ H ₅) NH.	187-230	20,0
			Exo	Décomposition totale et oxydation.	230-405	19,0
			Exo	Oxydation totale.	405-625	31,0
V _M	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Endo	Fusion.	65-67	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	120-195	34,0
			Endo	Evaporation et elimination de (C ₄ H ₉) NH.	195-235	25,0
			Exo	Décomposition totale et oxydation.	235-430	18,5
			Exo	Oxydation totale.	430-630	22,5

Ceci est confirmé par la translation des effets endothermiques sur les courbes ATD en effets exothermiques, les effets exothermiques prédominent ; ce processus complexe peut être expliqué par le schéma suivant :



Il ya possibilité de la copolymérisation des monomères (I_M-V_M) avec obtention des 4-isothiocyanatostyrène et successivement élimination d'amine qui entraîne la réticulation des polymères.

Dans certains cas et suite à la volatilisation des monomères la perte de masse est supérieure à celle calculée théoriquement de 15 à 19%.

Après la polymérisation et l'élimination de l'ammoniac les polymères obtenus partiellement réticulés subissent une destruction lente avec l'augmentation de la température de 230-à 430°C, ce phénomène est analogue à celui du poly-4-isothiocyanatostyrène obtenu a partir des polymères (1-5) (tableau IV-1), la perte de

Chapitre IV : Résultats et discussions

masse ne dépasse pas les 21% et température de la décomposition totale atteint les 600 à 640°C.

En conclusion l'investigation thermogravimétrique des poly-N-(4-vinylphényl) thiourée et leurs dérivés alkyles a montré que les groupements thiourées se créent suite à l'élimination de l'ammoniac ou amine avec obtention de groupes isothiocyanates conduisant ainsi à la réticulation des polymères et par suite à l'élévation de leur stabilité thermique.

V- La décomposition thermique des polystyrènes contenant des unités du N-(4-vinylphényl) alkyl thiono- et dithiocarbamates

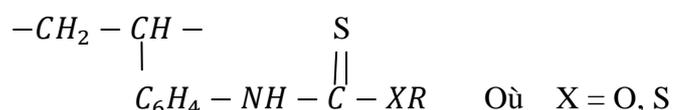
Il est connu d'après la littérature [66] que les éthers de faible masse d'acide thiocarbamique sont d'un intérêt dans la photo et le thermo vieillissement des polymères.

Les groupements alkyles thionocarbamates incorporés dans les unités styréniques améliorent les propriétés thermomécaniques et celles de l'adhésion du polystyrène [69].

Dans le but d'une plastification et d'une élévation du pouvoir adhésif, il est recommandé d'introduire au sein de la structure du polystyrène certains groupements à titre d'exemple NHCXYR (X, Y = O, S) ; (R=alkyles), ces derniers montrent une action stabilisatrice accentuée [56].

Aussi il est a noté que les groupements Alkyldithiocarbamates, par chauffage, éliminent le mercaptan mais le comportement thermique de ces polymères contenant les groupes NHCSSR et NHCSOR est pratiquement non étudié.

Dans ce contexte un intérêt est donné à l'étude des poly-N-(4-vinylphényl) alkylthiono et dithionocarbamates de formules générales :



X = O R = CH₃ (1), C₂H₅ (2), C₃H₇ (3), C₄H₉ (4).

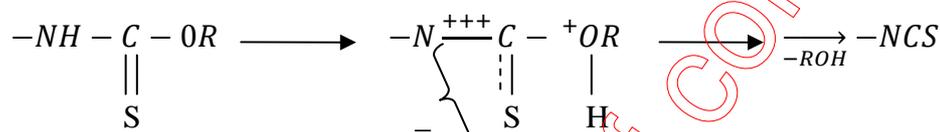
X = S R = CH₃ (5), C₂H₅ (6), C₄H₉ (7).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les résultats de l'analyse thermique de ces polymères montrent que dans l'intervalle de température 130-245 °C les composés 1-4 (tableau V-1) éliminent les alcools respectifs.

Ceci est confirmé par les pics endothermiques clairs sur les courbes ATD et leurs pertes de masse correspondantes sur les courbes TG (fig. V-1). La perte de masse est en accord avec la quantité théorique de l'élimination de l'alcool. De plus sur les dérivatogrammes et dans le domaine de température 217-730 °C apparaissent deux effets exothermiques. Le premier dans l'intervalle 217-420°C est attribué à la décomposition partielle des polymères et le second très clair attribué à leur thermo-oxydation totale (thermo destruction).

Les processus qui se réalisent lors de ce chauffage peuvent être donnés comme suit :



La facilité avec laquelle s'éliminent les alcools est reliée certainement au phénomène d'auto protolyse comme dans le cas des dérivés de thio-urée.

Dans l'analyse spectroscopique infrarouge les fils de ces polymères chauffés à 170°C pendant 30mn montrent une bande intense et large d'absorption du groupement -NCS. En atteignant la température 245°C les polymères 1-4 donnent le même poly-4-isothiocyanatostyrène, la suite du phénomène de thermolyse montre une similitude dans le comportement des polymères 1-4 et le poly-4-ITS (fig. III-1 page 111) obtenues à partir des monomères correspondants.

La perte de masse dans le cas des polymères 1-4 à la température 410-420°C ne dépasse pas les 20 à 30 %, comme pour le polystyrène (II) elle est de l'ordre 93%.

Ces différentes constatations entre les polymères 1-4 et (II) permettent de supposer une possibilité de réticulation de la macromolécule par intervention des groupements -NCS.

Les échantillons chauffés à 180°C pendant 20mn leur solubilité dans les solvants organiques tels que la cyclohexanone et le diméthylformamide.

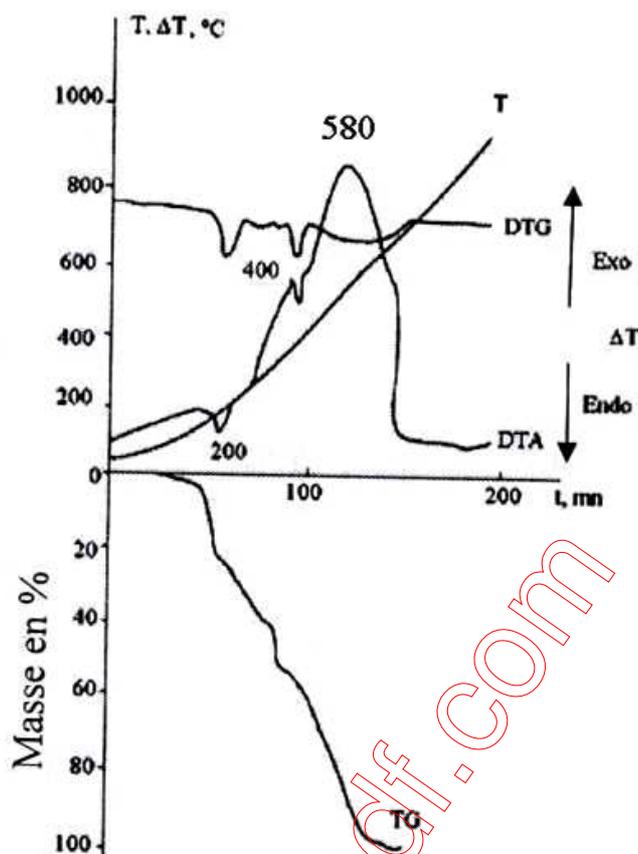
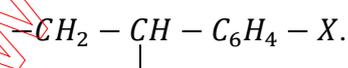


Figure V-1 : Dérivatogramme de Poly-N-(4-vinylphényl) éthylthionocarbamate

Tableau V-1 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des paras substitués dérivés du PS de formule générale :



N°	X	Effets thermiques	Température en °C			Perte de masse en %	Température de demi-dégradation en °C	Température de dégradation totale en °C	Z	K, S ⁻¹	E _a KJ/mole
			début	Max	fin						
1	$\begin{array}{c} \text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	130 245 330 410	195 280 375 585	245 330 410 725	16.5 (16.0) ^a 8.0 13.0 62.5	530	725	2.41x10 ⁷	7.59x10 ⁻³	85

Chapitre IV : Résultats et discussions

2	$\begin{array}{c} \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	130 217 310 420	200 270 400 560	217 310 420 720	22.5 (22.2) ^a 9.5 18.5 49.5	525	720	1.20×10^1 ₀	8.18×10^{-3}	110
3	$\begin{array}{c} \text{NHCOC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	130 220 310 410	197 285 365 550	220 310 410 730	26.5 (27.1) ^a 11.0 5.0 57.5	520	730	2.50×10^1 ₂	8.46×10^{-3}	
4	$\begin{array}{c} \text{NHCOC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	130 240 365 440	195 300 390 590	240 365 440 730	31.0 (31.5) ^a 13.0 15.5 40.5	515	730	4.20×10^1 ₅	9.14×10^{-3}	158
5	$\begin{array}{c} \text{NHCSC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	110 220 390 450	160 300 420 590	220 390 450 710	23.0 (22.9) ^a 13.0 4.0 57.0	545	720	1.78×10^0	3.08×10^{-3}	73
6	$\begin{array}{c} \text{NHCSC}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	110 220 370 460	170 290 400 605	220 370 460 750	27.0 (27.8) ^a 14.0 10.5 48.5	540	750	5.36×10^0	4.76×10^{-3}	102
7	$\begin{array}{c} \text{NHCSC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Exo 3. Exo 4. Exo	110 230 370 450	180 300 410 580	230 370 450 660	35.0 (35.8) ^a 13.0 8.0 44.0	530	640	3.46×10^1 ₅	7.40×10^{-3}	153
8	(b) $\begin{array}{c} \text{NHCSC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Endo 3. Exo	115 210 450	165 395 550	210 450 640	8.0 50.0 42.0	395	640	-	-	-
9	(b) $\begin{array}{c} \text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array}$	1. Endo 2. Endo 3. Exo	150 230 450	200 400 555	230 450 620	6.0 54.0 39.0	400	630	-	-	-
10	H : NCS 70 :30	1. Endo 2. Exo	230 470	390 580	470 695	64.0 35.0	390	695	-	-	-
11	H	1. Endo	260	370	420	93.0	365	420			

a : Quantité théorique d'élimination de l'alcool et du mercaptan.

b : Les copolymères du styrène avec le N-(4-vinylphényl) méthylthiono- et N-(4-vinylphényl) méthylthiocarbamate de composition 70 :30 moles %.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les processus qui se réalisent lors du phénomène de thermolyse des polymères 1-4 dans l'intervalle de température 130-730°C peuvent être illustrés par la variation de la vitesse de perte de masse (fig. IV-3).

Sur les courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ apparaissent trois types de maximum, le premier est relié à l'élimination d'alcool, le suivant lié à la dépolymérisation partielle et enfin à la destruction totale des polymères.

L'allure des courbes TG dans l'intervalle de température des effets exothermiques nous renseigne sur le même mécanisme de la destruction. Dans le pyrolysat des polymères (1-4) et le poly-4-ITS et à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse est identifiée seulement une faible quantité (10%) du monomère 4-ITS.

Sur les dérivatogrammes des monomères 1_M-4_M (tableau V-2) (fig. V-2) dans le domaine de température 55-105°C apparaissent des effets exothermiques sans perte de masse. Ces effets sont attribués aux températures de fusion des monomères et qui sont proches aux données de la littérature. Avec l'élévation de la température (110-190°C) on constate l'apparition d'autres effets exothermiques aussi sans perte de masse qui sont reliés au phénomène de polymérisation des monomères (1-4).

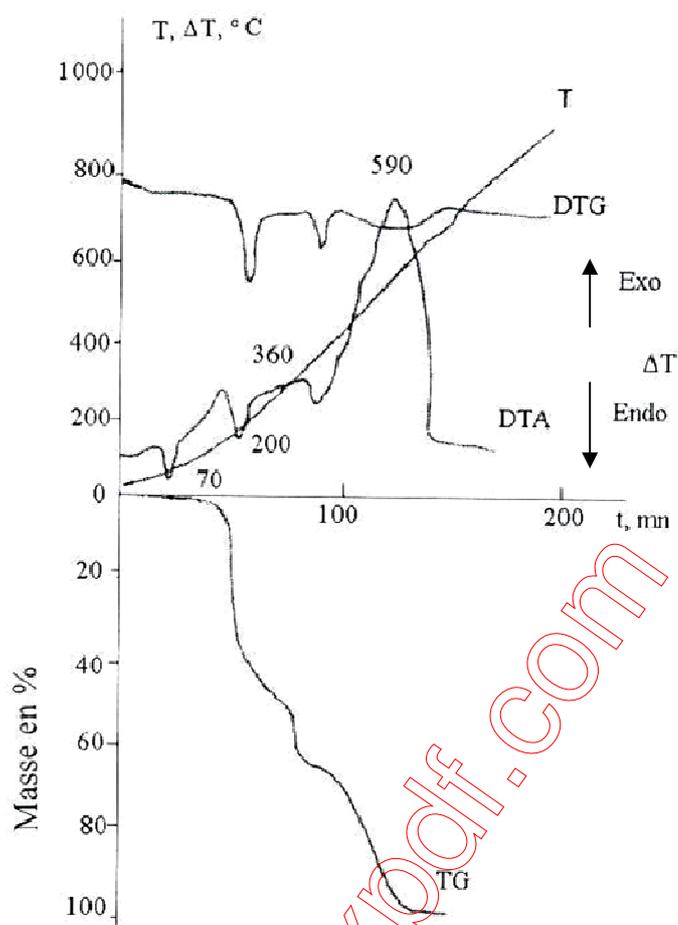


Figure V-2 : Dérivatogramme du N-(4-vinylphényl) butylthiocarbamate.

La thermolyse suivante conduit à un effet endothermique (160-270°C) attribué à l'élimination d'alcool à partir des polymères obtenus (1-4) et qui n'ont pas pris part dans la réaction de polymérisation des monomères, ces processus se réalisent selon le schéma :

Chapitre IV : Résultats et discussions

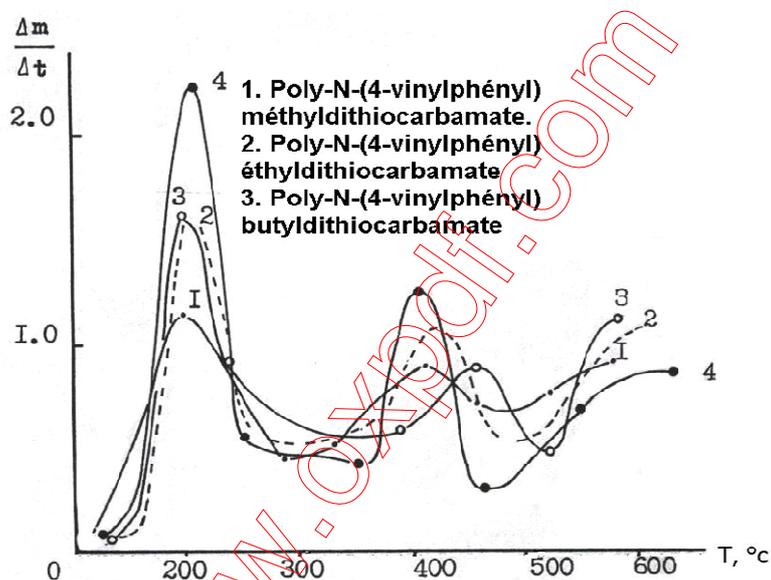
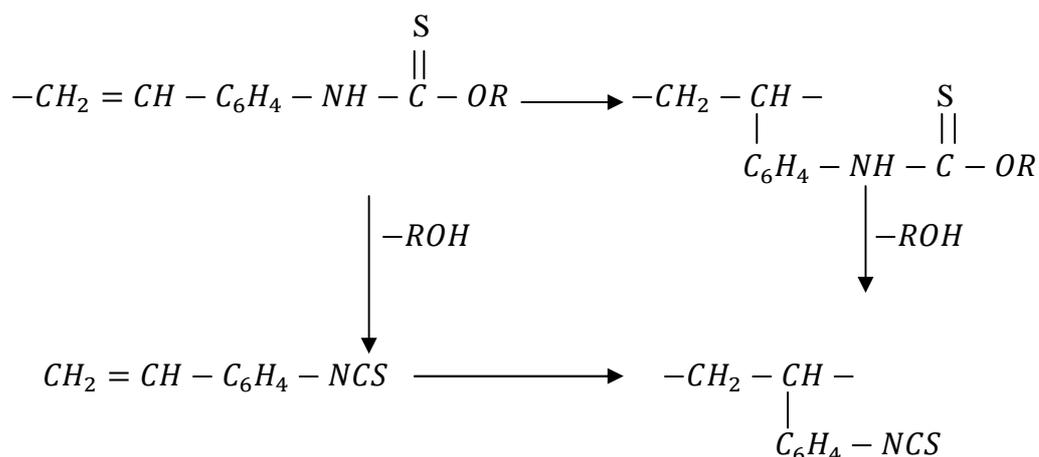


Figure V-3: Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

Tableau V-2: Résultats de l'analyse thermogravimétrique des monomères N-(4-vinylphényl) alkylthionocarbamates de structure $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHCOR}$.

N°	R	Caractéristiques du pic sur la courbe DTA	Intervalle de température	Perte de masse en %	Attributions des effets thermiques
1 _M	CH ₃	Endo	103-105	-	Fusion
		Exo	110-160	-	Polymerization
		Exo	160-240	42	Elimination CH ₃ OH et évaporation du monomère
		Exo	240-450	19.0	Décomposition du Polymère réticulé
		Exo	450-710	39	

Chapitre IV : Résultats et discussions

2 _M	C ₂ H ₅	Endo	69-72	-	Fusion Polymérisation Elimination du C ₂ H ₅ OH et évaporation du monomère Décomposition du Polymère réticulé
		Exo	100-165	-	
		Exo	165-240	37.0	
		Exo	240-400	26.0	
		Exo	400-710	37.0	
3 _M	C ₃ H ₇	Endo	59-61	-	Fusion Polymérisation Elimination du C ₃ H ₇ OH et évaporation du monomère Décomposition du Polymère réticulé
		Exo	100-160	-	
		Endo	160-250	43.0	
		Exo	250-440	23.0	
		Exo	440-710	34.0	
4 _M	C ₄ H ₉	Endo	54-56	-	Fusion Polymérisation Elimination du C ₄ H ₉ OH et évaporation du monomère Décomposition du Polymère réticulé
		Exo	120-160	-	
		Exo	160-270	57.0	
		Exo	270-425	16	
		Exo	425-700	27	

Il y'a possibilité d'une copolymérisation des monomères (1_M -4_M) conduisant à l'obtention du 4-ITS suivit d'une élimination d'alcool ce qui conduit aux polymères réticulés.

Les données du tableau (V-2) montrent que la valeur de la perte de masse est supérieure à celle calculée théoriquement pour l'élimination des alcools, ce qui laisse supposer une évaporation des monomères ; cette perte à cause de la volatilisation atteint les 26%.

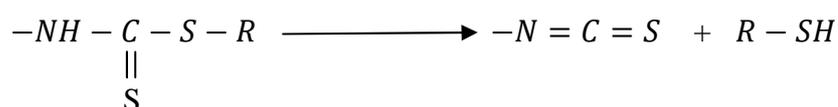
Ce processus est caractéristique des monomères à faible masse molaire 1_M.

L'étape suivante de la thermolyse (240-450°C) conduit à la décomposition progressive des polymères partiellement réticulés comme le poly-4-ITS. La destruction thermo-oxydative totale est atteinte aux alentours de 710°C.

Les résultats ainsi trouvés nous permettent de conclure que les poly-N-(4-vinylphényl) alkylthionocarbamates (1-4) conduisent par thermolyse au poly-4-ITS réticulé et ne diffère pratiquement pas du poly-4-ITS obtenu à partir de son monomère. Les poly-N-(4-vinylphényl) dithiocarbamates (5-7) comparativement aux thionocarbamates (1-4) élimine les mercaptans correspondants à plus basse température. Ceci est en accord à faible valeur de l'énergie de liaison C-S 270 kJ/mole, par comparaison à l'énergie de liaison C=O (337 kJ/mole) et avec

Chapitre IV : Résultats et discussions

l'accroissement de l'énergie d'activation (tableau IV-1), les données de l'analyse thermogravimétrique nous informe que dans l'intervalle de température 110-230°C, les polymères (5-7) (tableau V-1) éliminent presque la quantité théorique des alkyl mercaptans (cette quantité est donnée tableau V-1) :



Ceci est confirmé par les pics endothermiques sur les courbes DTA et par les pertes de masse respectives sur les courbes TG et DTG. Sur les dérivatogrammes dans l'intervalle de température 230-750°C apparaissent trois effets exothermiques. Le premier dans le domaine 230-390°C couvre la réticulation exothermique (apparemment le poly-4-ITS se réticule), un effet endothermique relié au processus de dépolymérisation, la perte de masse atteint les 13-16% et les produits de la destruction oxydative pour lesquels l'emportent. Le deuxième dans le domaine 390-450°C peu intense que le premier mais ne s'accompagne pas d'une élévation de la vitesse de perte de masse. Le troisième effet exothermique (450-750°C) est relié à la destruction oxydative du polymère réticulé. Il est a noté qu'une partie de la masse du polymère se transforme pratiquement en produits gazeux.

Les processus qui interviennent lors de la thermolyse des polymères (5-7) peuvent êtres illustrés par la variation de la vitesse de perte de masse (fig. V-4). Sur les courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ apparaissent quatre types de maximums relatifs aux effets endothermiques et exothermiques sur les courbes DTA. Les premiers maximums très clairs illustrent l'élimination rapide des alkyl mercaptans suivis d'autres pour lesquels la vitesse de perte de masse augmente dans l'ordre :



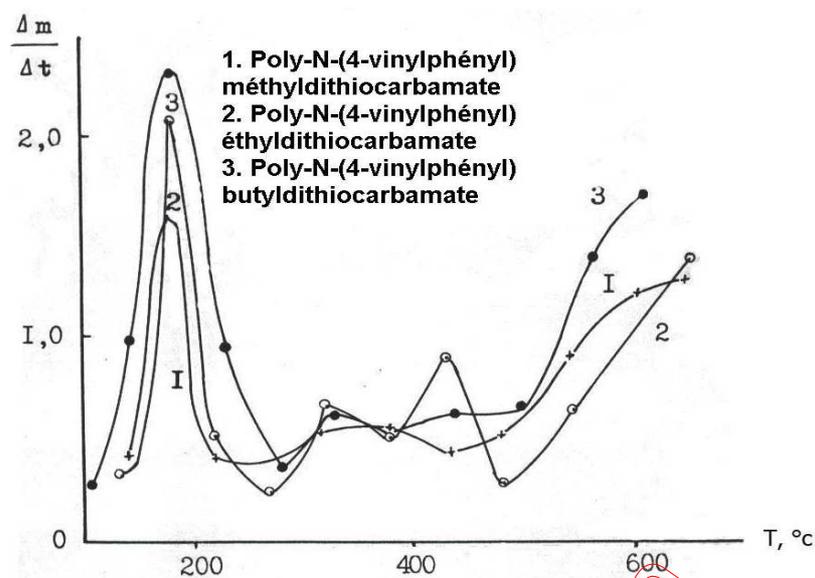


Figure V-4 : Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

Ce qui est relié à l'accroissement de la masse moléculaire du mercaptan éliminé. Le spectre infrarouge du polymère (7) chauffé aux alentours de 112°C pendant 1 heure montre une bande d'absorption intense du groupement $-NCS$.

La similitude des courbes $\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(t)$ du poly-4-ITS et des polymères (5-7) après élimination des alkyl mercaptans dans le domaine de température 230-750°C permet de conclure que le processus de thermolyse de ces composés diffère peu dans la composition et la structure.

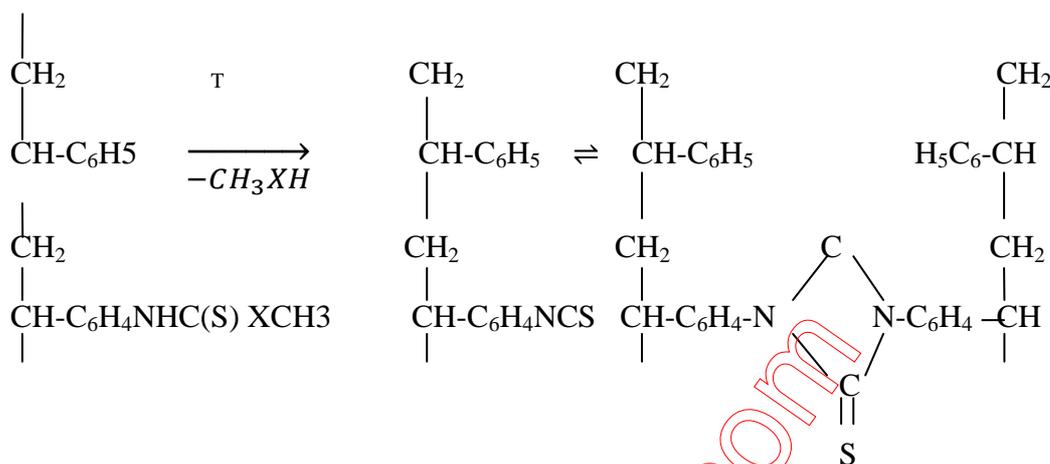
Des études similaires de copolymères du styrène (8, 9) contenant 3moles% du N-(4-vinylphényl) méthylthiono- et dithiocarbamates a montré une ressemblance dans le comportement thermique avec les homopolymères (tableau V-1).

Les copolymères 8 et 9 par chauffage jusqu'à 230°C perdent la quantité théorique du méthylmercaptan et de l'alcool. Sur les spectres infrarouges des films apparait une bande d'absorption intense du groupement $-NCS$ (2100 cm^{-1}) et en même temps la disparition des bandes d'absorption $NHCS(SCH_3)$ et $NHCO(SCH_3)$ aux alentours de 3400 cm^{-1} . Et donc les copolymères 8 et 9 se transforment pratiquement en copolymères (10) avec la même composition d'unités 4-ITS. Dans l'intervalle de température 230-470°C la thermolyse de ces copolymères diffère peu l'une de l'autre à cause de la faible différence entre les masses macromoléculaires mais se diffère de ceux : homopolymères PS (II) et le P-4-ITS.

Ceci apparait clairement en comparant les courbes TG. Il est a noté que les copolymères (8, 9 et 10) par chauffage jusqu'à 420-450°C perdent en masse presque

Chapitre IV : Résultats et discussions

deux fois plus que le PS(II) mais deux fois plus que poly-4-ITS (Tableau page 109) ce qui nous informe sur une réticulation profonde des macromolécules d'unités du 4-ITS [77] dans le processus de thermolyse :



Alors que la dimérisation et la réticulation se réalisent selon le chemin d'obtention de groupements carbodiimide :



Ceci est confirmé par voie chromatographique (CPG) que les produits de la thermolyse à une température de 250°C contiennent du sulfure de carbone CS₂.

La réticulation profonde est confirmée par l'élévation de la température de la dégradation totale des copolymères (8, 9 et 10) à peu près de 250°C de plus que pour le PS.

L'analyse chromatographique des pyrolysats des copolymères 8, 9 et 10 obtenus dans l'intervalle de température de la polymérisation du polystyrène (280-420°C) montre leur identité. Les produits de la pyrolyse sont : le styrène, l'éthylbenzène, le toluène et les dimères du styrène comme dans le cas du PS [73]. Les pyrolysats contiennent aussi environ 2% du monomère 4-ITS.

Il est à noter que la quantité de l'homopolymère 4-ITS (page 115) est faible et ne dépasse pas les 11% lors de la pyrolyse à l'air libre et 13% sous vide (60 mm Hg). Et donc il a été montré que le traitement thermique des polystyrènes contenant les groupements Alkyldithiocarbamates avec l'élévation de la température conduisent en premier à l'élimination des alkyl mercaptans (110-230°C) puis à la réticulation de la

Chapitre IV : Résultats et discussions

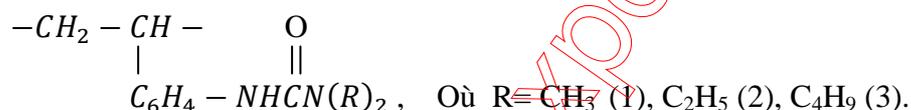
macromolécule (230-450°C) par obtention de groupements carbodiimide avec une faible perte de masse et enfin à la décomposition thermo-oxydative totale (450-750°C).

VI. Analyse Thermogravimétrique des Poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-dialkyl urée

Lors de l'analyse thermogravimétrique des N-(4-vinylphényl) thiourée et leurs dérivés, il a été démontré que l'élimination d'amines en obtenant les groupements -NCS conduit comme dans le cas des Poly-ITCS (page 110) à la réticulation de la macromolécule.

L'étude suivante a montré que les polymères contiennent un nombre important de groupements -NCS libres et peuvent ainsi servir à la stabilisation structurale comme il a été signalé pour les polymères solubles [3].

Dans ce contexte un intérêt pratique est donné aux analogues N-(4-vinylphényl) urée de formule générale :



Après traitement thermique, ces polymères et copolymères peuvent être utilisés, afin d'obtenir des matériaux réticulés servant à la coloration.

Sur les dérivatogrammes des polymères (1-3) (figure IV-1) et dans l'intervalle de température 150-370°C apparaissent des effets endothermiques correspondants à l'élimination d'amines.

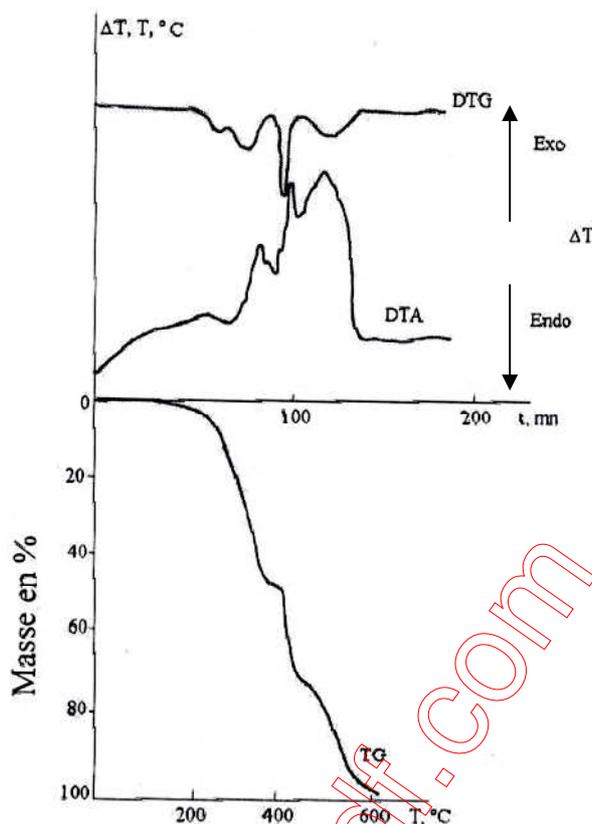


Figure VI-1 : Le dérivatogramme du Poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-dibutylurée.

La température à laquelle commence l'élimination ne dépend pratiquement pas de la taille du radical R dans l'amine correspondant (tableau V-1).

En comparant les résultats de l'analyse thermogravimétrique des composés urée (1-3) et thiourée correspondants (tableau IV-2) on voit que ces derniers éliminent les amines facilement, c'est-à-dire à une température de 10-20°C de moins que ceux des thiourées (1-3).

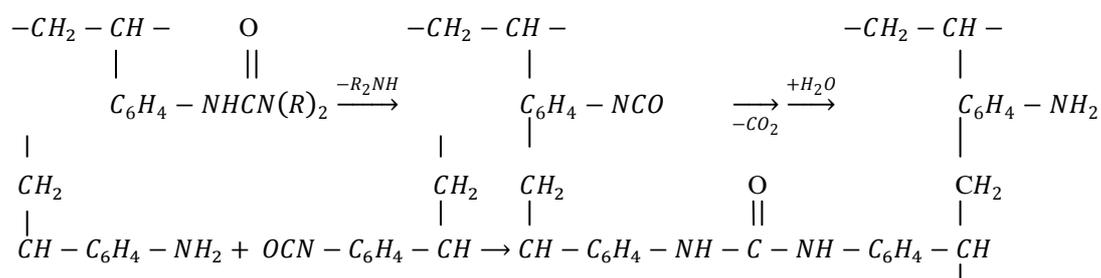
Les films de ces polymères après chauffage pendant 10mn à 200°C perdent leur solubilité dans les solvants organiques.

Dans le spectre infrarouge de ces films on remarque en premier une augmentation rapide de l'intensité de la fréquence d'absorption du groupement $-NCO$ aux alentours de 2275cm^{-1} puis une diminution de cette intensité qui est reliée à la contribution de ces groupements aux le processus supplémentaires.

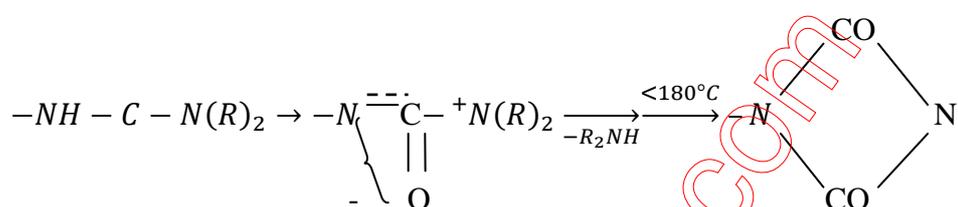
Avec la diminution de l'intensité de la fréquence d'absorption du groupement $-NCO$ se déroulent en général trois processus successifs :

1) hydrolyse du groupement $-NCO$ et réticulation de la macromolécule avec obtention des ponts de composés urée selon le schéma :

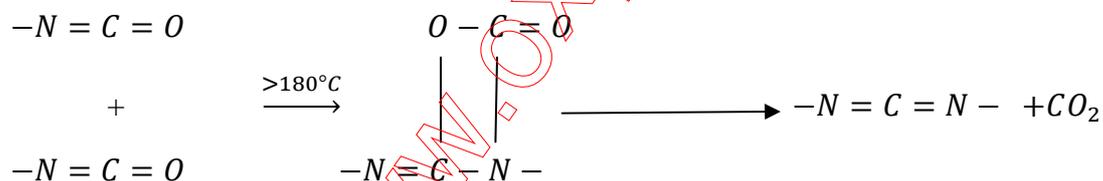
Chapitre IV : Résultats et discussions



2) réticulation de la macromolécule par dimérisation selon le schéma suivant :



3) réticulation de la macromolécule à travers les fragments carbodiimide selon le schéma suivant :



A l'air libre et en présence d'humidité ces trois processus sont possibles. Néanmoins la diminution de l'intensité de la fréquence d'absorption des groupements $-NCO$ lors du chauffage des films ($\sim 200^\circ\text{C}$) (Fig. VI-2).

Chapitre IV : Résultats et discussions

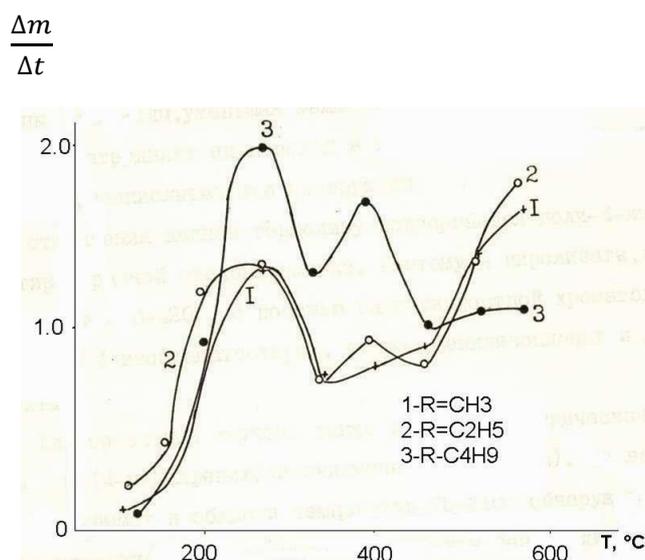


Figure VI-2 : Variation de la vitesse de perte de masse des poly-N-(4-vinylphényl) urée en fonction de la température.

Le premier se réalise dans un faible domaine de température vers 300°C qui constitue essentiellement l'élimination d'amine. Le deuxième maximum vers 420°C est relié à la perte de masse à la décomposition oxydative partielle de la partie réticulée des polymères (1-3) et enfin le troisième maximum est relié à la destruction thermo-oxydative des polymères réticulés profondément.

Il est à noter que le deuxième maximum très intense pour le polymère 3 reflète le faible degré de polymérisation du polymère. Cette même constatation a été évoquée précédemment pour le cas des thiourées (page 121).

Donc dans le polymère 3 où l'on remarque des radicaux butyles volumineux les interactions diminuent au sein de la structure des macromolécules et de ce fait rendent difficile le transfert en structure tridimensionnelle des macromolécules et donc facilite la destruction thermo-oxydative.

Après élimination des amines la thermolyse du Poly-4-ITS avec différent degré de réticulation. C'est la raison pour laquelle dans les pyrolysats obtenus, dans l'intervalle de température 360-420°C et à l'aide chromatographie en phase gazeuse, sont identifiés : 4-ITS, styrène, phényl isocyanate et d'autres produits.

Afin de permettre une comparaison des résultats, on se propose d'étudier le comportement thermogravimétrique des monomères N-(vinylphényl) di alkyl urée (1_M-3_M).

Sur tous les dérivatogrammes dans le domaine de température (75-210°C) sont décelés des effets endothermiques et exothermiques sans perte de masse que l'on

Chapitre IV : Résultats et discussions

attribut aux températures de fusion et à la polymérisation thermique des monomères (1_M-3_M) (tableau VI).

Avec l'élévation de la température les pics exothermiques se transforment en pics endothermiques suite à l'élimination des amines ($150-370^\circ\text{C}$), qui s'éliminent à partir des différents polymères obtenus grâce à la polymérisation des monomères (1_M-3_M). Ceci est confirmé par le fait qu'on trouve la même perte de masse que les polymères (1-3) et ceux issus de la polymérisation des monomères (1_M-3_M) par chauffage.

La perte de masse suite à l'effet exothermique qui suit l'effet signalé ($380-480^\circ\text{C}$) nous renseigne sur le faible degré de réticulation des polymères obtenus à partir des monomères (1_M-3_M).

En conclusion, l'investigation thermogravimétrique des Poly-N-(4-vinylphényl) dialkyl urée a montré que les groupements dialkyl urée s'obtiennent lors de l'élimination d'amine, les groupements isocyanates ainsi obtenus conduisent à la réticulation des polymères et à l'élévation de leur thermostabilité avec un degré plus faible que le cas des thiourées correspondants.

Tableau VI-1 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des N-(4-vinylphényl)-N', N'-dialkylurée de formule générale :



N°	R	Caractéristiques à travers la DTA	Intervalle de Température en °C	Perte de masse en %	Attribution des effets Thermiques
1_M	CH_3	Endo	119-121	-	Fusion
		Exo	140-200	-	Polymérisation
		Exo	200-380	33,0	Élimination de $(CH_3)_2NH$ décomposition partielle.
		Exo	380-480	23,5	Destruction de Polymère partiellement réticulé
		Exo	480-750	43,5	Destruction du Polymère Réticulé
2_M	C_2H_5	Endo	79-82	-	Fusion
		Exo	150-210	-	Polymérisation
		Endo	210-380	39,5	Élimination de $(C_2H_5)_2NH$. décomposition partielle.

Chapitre IV : Résultats et discussions

		Exo	395-480	23,5	Destruction de Polymère partiellement réticulé
		Exo	480-730	37,5	Destruction du Polymère Réticulé
3 _M	C ₄ H ₉	Endo	75-77	-	Fusion
		Exo	135-210	-	Polymérisation
		Endo	210-380	50,0	Elimination de (C ₄ H ₉) ₂ NH décomposition partielle.
		Exo	380-450	19,0	Destruction de Polymère partiellement réticulé.
		Exo	450-700	31,0	Destruction du Polymère Réticulé.

VI- Les polymères analogues de transformation de polymères réticulés et les copolymères styrène-butadiène Co (St-But).

Il est connu [61] que l'insertion dans la composition des macromolécules : urées, thio-urées, carbamates, thiocarbamate, et autres groupements augmentent non seulement la résistance des polymères au vieillissement oxydatif mais aussi la possibilité d'adhésion des films polymériques aux différentes surfaces (métalliques, non métalliques etc...). Tout en sachant que lors du traitement thermique ces groupements peuvent conduire à la réticulation de la macromolécule, on s'est proposé de réaliser des essais à l'aide de polymères analogues de transformation dans le but d'attendre une modification des polymères réticulé afin d'aboutir à une stabilisation structurale et à une coloration de ces macromolécules.

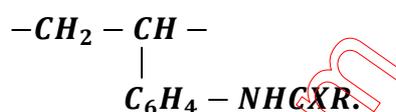
Dans ce contexte on a étudié des polystyrènes contenant environ 3moles% de groupements cités plus haut. Le traitement thermique a été réalisé dans l'intervalle de

Chapitre IV : Résultats et discussions

température 160-200°C ; intervalle dans lequel, sur les dérivatogrammes, s'élimine une bonne partie amine, alcool et mercaptan (la quantité éliminée varie entre 70-100%).

Les résultats obtenus (tableau VI-1) montrent qu'au court de 10 à 30mn les échantillons perdent leur solubilité dans les solvants organiques où les polymères au début se dissolvent aisément (Toluène, DMF). Sur le spectre infrarouge des films on remarque des bandes d'absorption intenses des groupements $-NCO$ et $-NCS$.

Tableau VI-1 : Les conditions de réticulation des Polystyrènes renfermant 30 mole % d'unités :



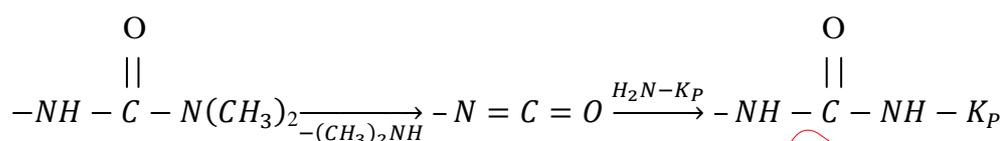
N°	NHCXR	T, °C	Temps du traitement thermique, mn	Solubilité (dans le Toluène)
1	$\begin{array}{c} NHCN(CH_3)_2 \\ \\ S \end{array}$	170	10	S. (soluble)
		170	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	20	N.S. (gonfle difficilement)
2	$\begin{array}{c} NHCOCH_3 \\ \\ S \end{array}$	160	10	S. (soluble)
		170	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	30	N.S. (gonfle difficilement)
3	$\begin{array}{c} NHCSCH_3 \\ \\ S \end{array}$	170	10	S. (soluble)
		180	30	N.S. (gonfle facilement)
		200	10	N.S. (gonfle difficilement)
4	$\begin{array}{c} NHCN(CH_3)_2 \\ \\ O \end{array}$	180	10	S. (soluble)
		180	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	30	N.S. (gonfle difficilement)
5	$\begin{array}{c} NHCOCH_3 \\ \\ O \end{array}$	180	20	S. (soluble)
		190	20	N.S. (gonfle facilement)
		200	30	N.S. (gonfle difficilement)
6	$\begin{array}{c} NHCSCH_3 \\ \\ O \end{array}$	180	10	S. (soluble)
		180	30	N.S. (gonfle facilement)
		200	10	N.S. (gonfle difficilement)

Avec la diminution de l'intensité d'absorption du groupement $-NH$ ($3400cm^{-1}$), on conclut que le degré de transformation des groupements fonctionnels et ceci dans le

Chapitre IV : Résultats et discussions

cas des groupements dithiocarbamates atteint les 100%, ce qui nous laisse affirmé que traitement thermique peut être régulé par la structure tridimensionnelle avec la conservation des propriétés d'adhésion et ce qui confère ainsi une activation chimique accrue, il permet facilement d'ajouter des colorants de faible masse moléculaire et ainsi des stabilisants renfermant dans leurs structures des groupements $-NH_2$ amine ou OH - alcool.

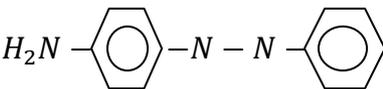
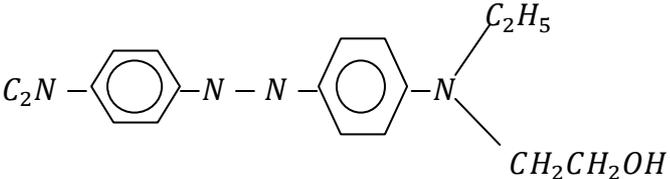
Pour la coloration structurale, on se propose d'utiliser des polymères qui après traitement thermique (180°C , 30mn) conduisent aux groupements $-NCO$ à titre d'exemple :



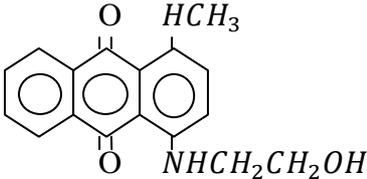
La coloration a été réalisée avec une solution de colorant dans le toluène durant quelques minutes à la température ($40-50^\circ\text{C}$) (tableau VI-2). Les films de polymères ont été lavés par l'alcool afin d'éliminer le colorant qui n'a pas réagi puis séché.

L'établissement de la liaison covalente entre les macromolécules et la molécule du colorant est confirmé par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption ν_{-NCO} (2275cm^{-1}) dans le spectre infrarouge et l'augmentation de l'intensité de la bande ν_{N-H} des groupements amides (3400cm^{-1}) et aussi l'intensité de la coloration qui ne change pas après traitement chimique répété par l'éthanol du polymère coloré. Cette méthode de coloration des polymères peut trouver une utilisation pratique lorsque sur la surface des matériaux on veut insérer un film non soluble dans les solvants organiques. En pratique souvent il est conseillé de réaliser la stabilisation de certains films partiellement réticulés de polymères.

Tableau VI-1 : Coloration structurale de Polystyrènes réticulés contenant des groupements isothiocyanates $-NCS$.

N°	Formule du Colorant	Temps de maintien en Minutes	Couleur du Polymère
1		3	Jaune
2		5	Crème

Chapitre IV : Résultats et discussions

3		3	Bleu
---	---	---	------

Le stabilisant est insérer dans la solution du polymère jusqu'à ce que ce dernier passe dans un état tridimensionnel, cependant le seul inconvénient qui peut surgir est la volatilisation de ces composés. Pour remédier à ce problème on choisi l'association chimique du stabilisant à la macromolécule. Pour la stabilisation structurale on a utilisé le copolymère butadiène, styrène et N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée dans la composition d'unités monomères suivant 70 :20 :10 moles%.

Les films obtenus à partir de ce copolymère à 180°C se transforment dans un état non soluble montré à travers le spectre infrarouge. Après traitement de ces films par 10% de solution de stabilisant (4-aminodiphénylamine) dans l'éthanol à 60°C pendant 30mn, la bande d'absorption du groupement $-NCS$ s'élimine pratiquement, on peut illustrer ces processus par le schéma :



Les films ont été lavés par le même solvant dans le but d'éliminer l'excès du stabilisant. Afin d'évaluer l'activité de l'inhibiteur par voie infrarouge on a étudié le vieillissement thermo-oxydatif des copolymères butadiène-styrène (I) en composition 70 :30 et butadiène-styrène- N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylphényl (II) en composition 70 :20 :10 moles %, butadiène-styrène- N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée après traitement thermique (III) et butadiène : styrène : N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée après traitement thermique et stabilisation (IV) 4-aminodiphénylamine. L'étude a été réalisée sur les plaques en silicium où l'on a été étalé des films de copolymères I, II avec une épaisseur de 30 à 40 μm , ces plaques ont été chauffés à l'air à 115°C en fonction du temps de chauffage, les films ont été soumis à l'étude spectroscopique infrarouge tout en contrôlant la cinétique du vieillissement qui se traduit ainsi par l'accroissement de sa densité optique $D_{C=O}$ (1720cm^{-1}) comparativement à la densité optique d'une bande d'absorption aux alentours de 1875cm^{-1} qui ne subit aucun changement durant le processus de vieillissement.

De manière analogue ont été étudié les films des copolymères III et IV après le même traitement. Le vieillissement thermo-oxydatif des copolymères I-III à 115°C s'ensuit par création de groupement carbonyle suite à l'oxydation des unités butadiéniques en position allénique. On remarque une oxydation une oxydation rapide du copolymère (I) (fig. VI-2) ; pour ce dernier la période d'induction ne dépasse pas les 2heures.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Pour le copolymère (II) qui contient dans sa structure les groupements thio-urée du type $\text{NHCSN}(\text{CH}_3)_2$ la période d'induction ne dépasse pas les 5 heures. Le copolymère (III) contenant les groupements $-\text{NCS}$ s'oxyde faiblement et de manière peu rapide comparativement aux copolymères (II). En passant du copolymère (III) à celui (IV) par le chemin de la fonction au groupement $-\text{NCS}$, les groupements 4-aminodiphénylamine, les macromolécules acquièrent de nouvelles fonctions inhibitrices : les restes des thio-urées types $-\text{NHCSNH}$ et diphénylamine $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$

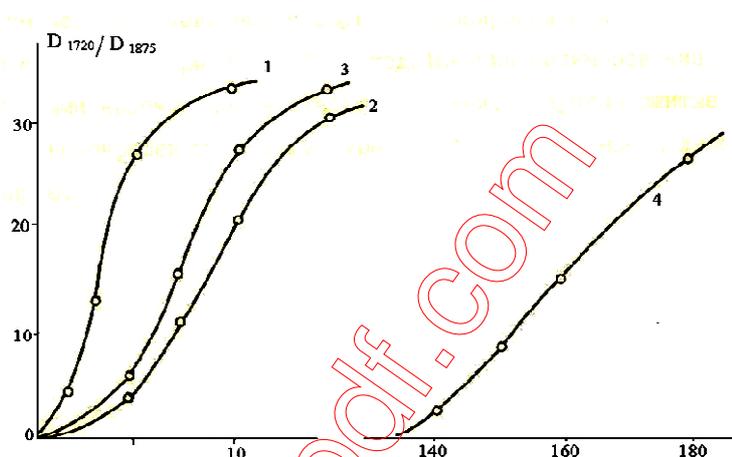


Figure VI-2 : La cinétique de renforcement des groupes Carbonyles $\text{C} = \text{O}$ dans les Copolymères à 115°C :

1- Butadiène-Styrène

2- Butadiène-Styrène-N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée

3- Butadiène-Styrène-N-(4vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée après traitement thermique.

4- Butadiène-Styrène-N-(4vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourée après traitement thermique et stabilisation avec amino 4-diphénylamine.

Ceci conduit à l'augmentation de la période d'induction qui passe à 140heures.

En conclusion il a été démontré que les copolymères du styrène contenant dans leurs structures les groupements : urée, thio-urée et d'autres, par chauffage, se réticulent faiblement et par transformation chimique avec utilisation de colorants et stabilisants conduisent à l'obtention de matériaux colorés et de matériaux polymériques stabilisés faiblement réticulés.

www.oxpdf.com