Interprétation des résultats

I Solubilité du polystyrène :

I-1- Constatations visuelles :

On dissout une quantité suffisante du polystyrène dans différents solvants, on obtient les résultats suivants : (tableau-2-)

Tableau-2-:Solubilité du PS dans différents solvants

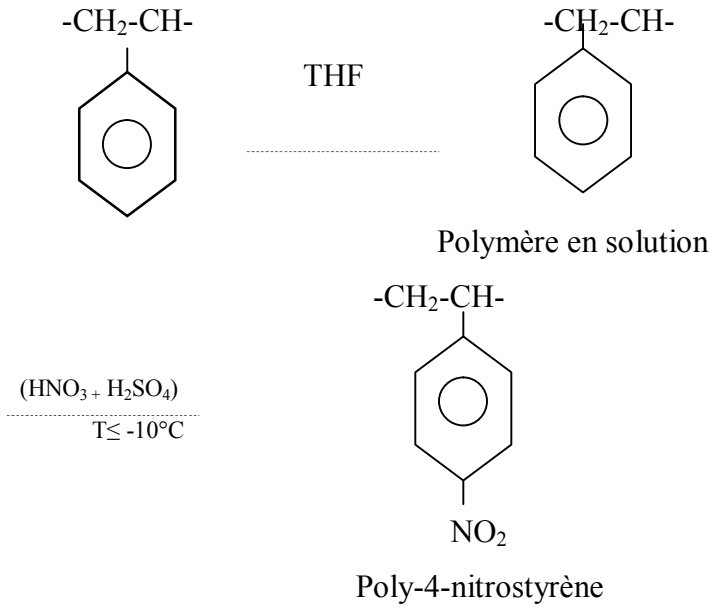
Solvants	*Etat de la solution*	*Solubilité*
Tétra hydro furanne	Une seule phase blanche trouble	Très bonne
Diméthylformamide	Une seule phase jaune trouble	bonne
Cyclohexanone	Une seule phase blanche trouble	moyenne

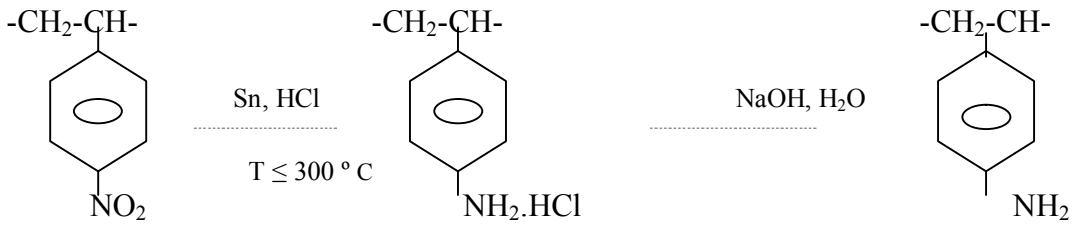
D'après ces résultats on remarque une aptitude du polystyrène à se dissoudre dans les solvants choisis, et que la THF est le meilleur solvant.

II Analyse thermique des polyaminostyrènes :

II-1 Synthèse des polystyrènes contenant de l'azote.

Des réactions de transformation du polymère polystyrène ont été réalisés comme indiqué dans la partie expérimentale (mode opératoire), selon le schéma de synthèse suivant :





Poly-4-aminostyréne

II-2 Analyse élémentaire:

Les polymères synthétisés par voie de réaction chimique ont été analysés par les éléments contenus dans la structure (technique micro analytique).

Tableau-3-résultats des analyses élémentaires :

Composé	*Trouvé (exp.), %*			*Calculé (théo.),%*		
	C	*H*	*N*	*C*	*H*	*N*
Poly-4-nitrostyrène	63 ,01	4,32	6,95	64,42	4,69	9,39
Poly-4-aminostyrène (PAS), méthode 1	79,67	5,01	8,03	80,67	7,56	11,67
Poly-4-aminostyrène (PAS), méthode 2	78,05	4,95	8,27			

Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré que les valeurs expérimentales des différents éléments de la structure des polymères s'approchent des valeurs calculées théoriquement hormis le taux de l'azote dans les polymères Poly-4-nitrostyréne et le Poly-4-aminostyréne, il est inférieur à celui calculé théoriquement, cette différence s'explique par le déroulement des réactions sur les polymères cités, les réactions sont incomplètes et le taux de la transformation du polystyrène est évalué à 65-70% . (Tableau-3,-4)

Tableau-4-résultats des analyses élémentaires :

Composé	*Trouvé (exp.)*	*Calculé (théo.)*
	%N	
Poly-4-nitrostyrène	6,95	9,39
Poly-4-aminostyrène (PAS), I.	8,03	11,67
Poly-4-aminostyrène (PAS), II.	8,27	11,67

II-3- Analyse thermogravimétrique des polystyrènes (PS) et polyaminostyrènes (PAS) :

L'analyse a montré (Tableau-5), que l'introduction du groupement fonctionnel amino $-NH_2$ au sein de la structure du polystyrène et à la position 4, c'est à dire para,

amène à un changement d'allure de la courbe TG (figure-31-) et que la température totale de la destruction oxydative croit jusqu'à 120-200 ºC.

Tableau-5 : Résultats de l'analyse complète thermogravimétrique du P-4-AS.

Polymère	*Effet thermique*	*Température (° C)*			*Perte de masse, %*	*$T_{50\%}$ dégradation, (° C)*
		Début	*Max*	*Fin*		
Polystyrène (PS)	Endo	260	420	470	93,00	365
Poly-4-aminostyrène (PAS)	Endo Exo Exo	120 280 420	175 375 520	200 420 650	3 ,5 16,5 80,00	530

Cette augmentation de température est fonction de la position du groupement NH_2 sur le cycle benzénique d'une part, de la masse macromoléculaire du polymère de départ d'autre part.

Le P-4-AS se dégrade à des températures supérieures à celle du polystyrène. La destruction thermique se réalise selon des étapes successives suivantes.

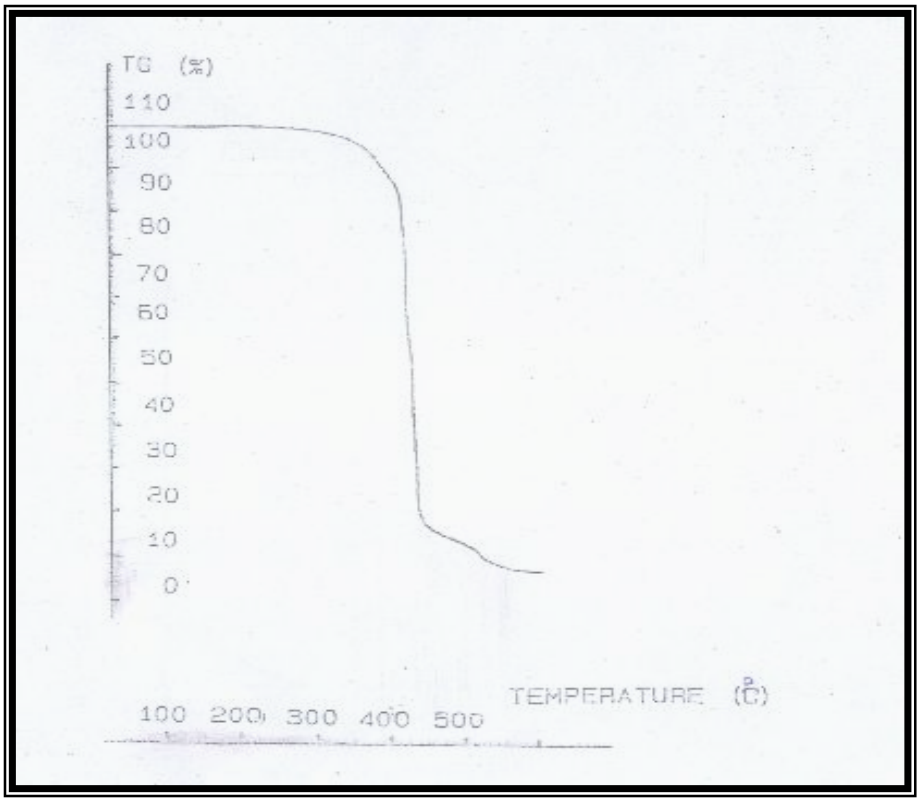


Figure -30 - : Courbe TG du polystyrène (PS).

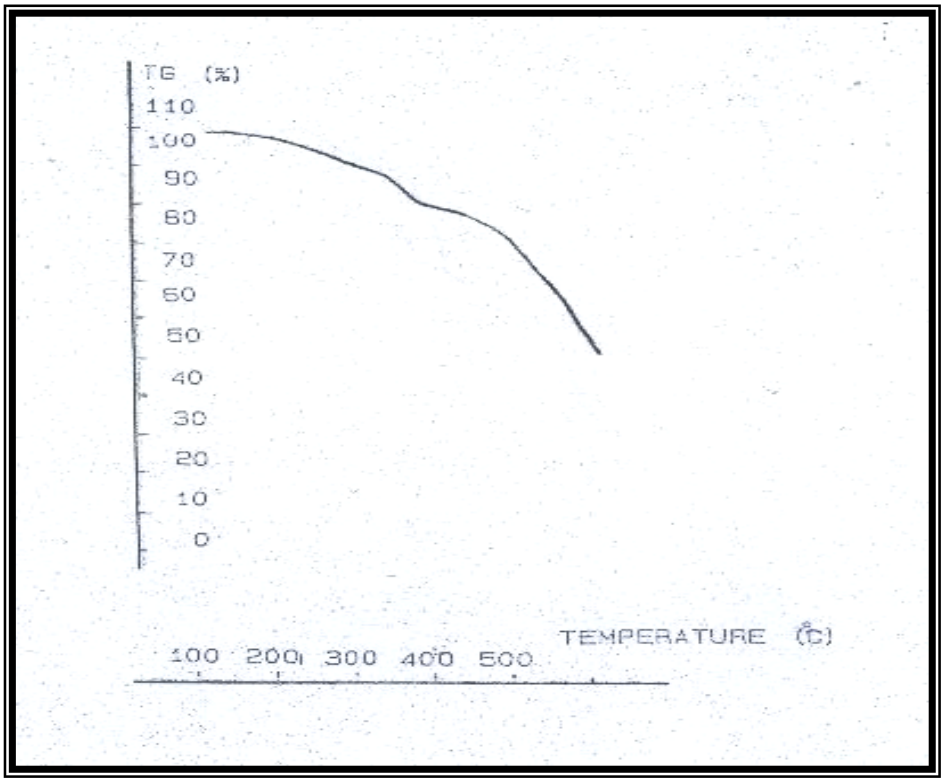


Figure -31 - : Courbe TG du poly-4-aminostyréne (PAS).

Au premier stade de dégradation dans le domaine de température '120,200 ºC', sur la courbe ATD, apparaît un effet endothermique avec une perte de masse sur la courbe TG variant de 2,0 à 3, 5 **%.**

L'étude qualitative a montré la volatilisation du gaz ammoniac NH_3, comme confirmé par les travaux [42,43].

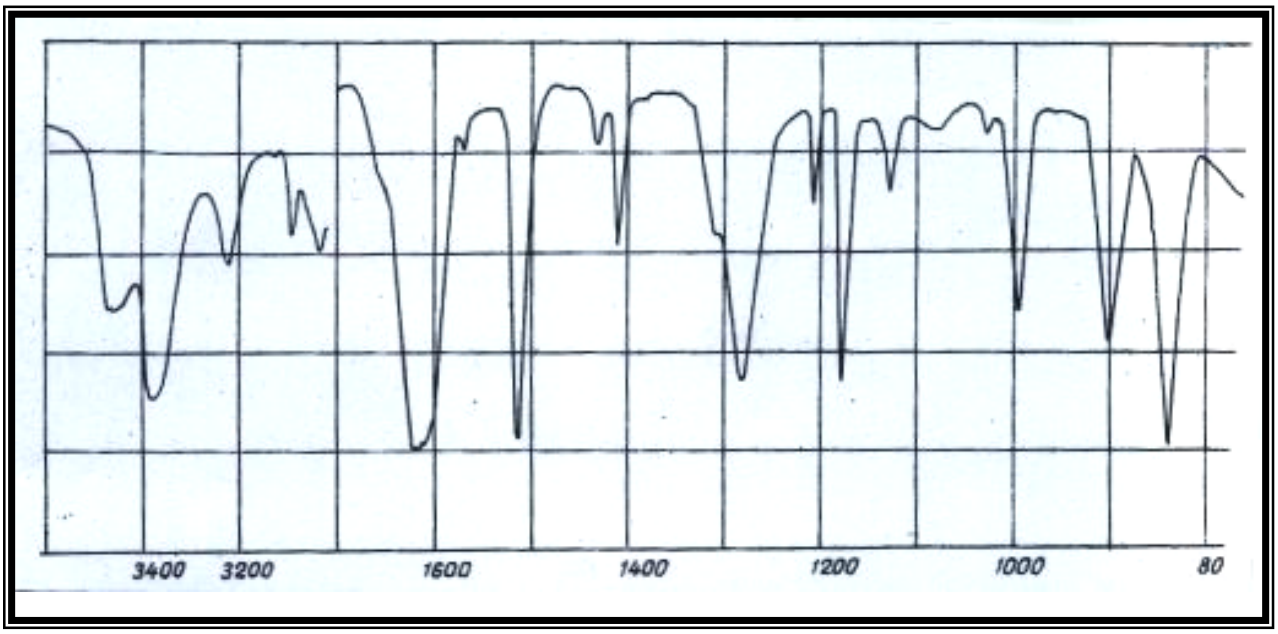
L'analyse spectroscopique de films du P-4-AS, ainsi que de la solution dans le solvant THF, a montré l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

$$\upsilon_{NH2,\,NH} = 3500cm^{-1},\ \upsilon_{C\text{-}H} = 3082cm^{-1},\ \upsilon_{C\text{-}N} = 2250\ cm^{-1}$$

Les films du P-4-AS chauffés pendant un temps de 15 min. et à la température T= 270 ° C, ont montré que l'intensité de la bande d'absorption de valence de la fonction $-NH_2$, diminue comparativement à celle n'ayant pas subi le traitement thermique.

Dans le domaine de fréquences 3370-3440 cm^{-1}, on remarque de forts changements ainsi que dans l'intervalle 1000-1600 cm^{-1} (Figure-33-). Cette

diminution est de l'ordre de 22% pour le groupement NH_2, et selon les données de la courbe TG elle serait de 24% ce qui est en parfait accord avec les résultats trouvés.



A% cm^{-1}

Figure - 32- : Spectre infrarouge du poly-4-aminostyrène (PAS) avant traitement.

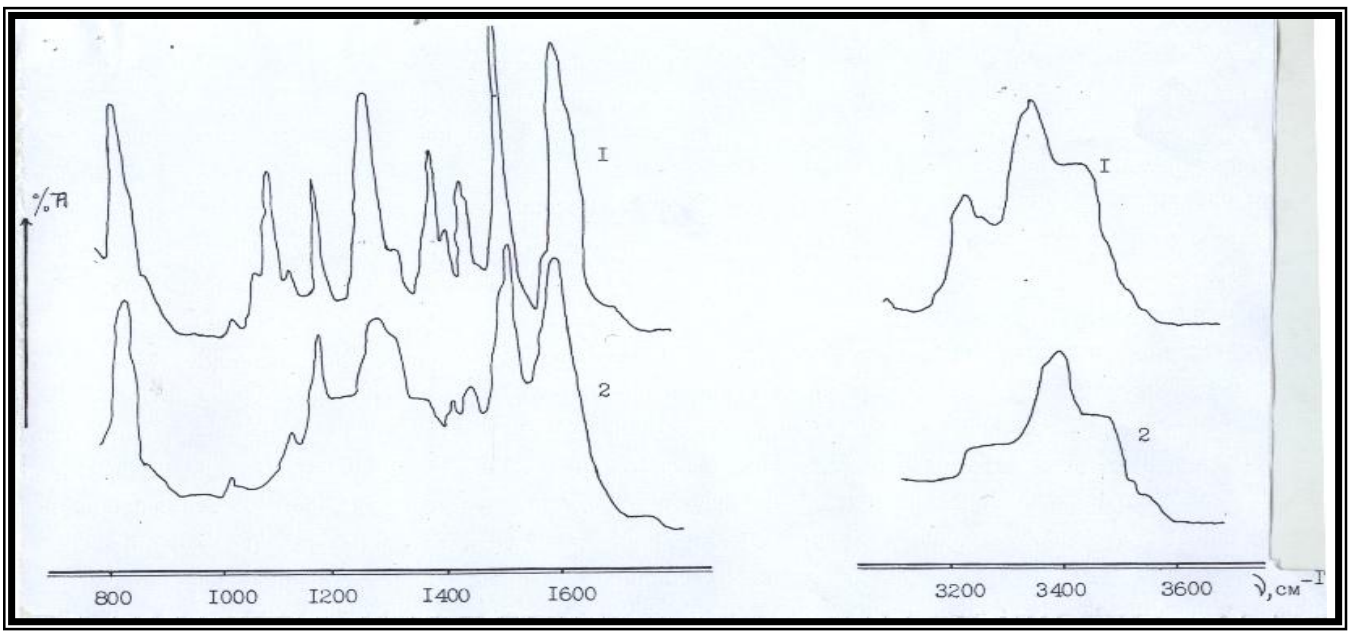
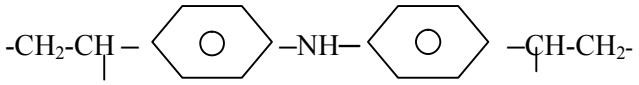


Figure -33 - : Spectre infrarouge du poly-4-aminostyrène (PAS) :
I- avant traitement.
2- après le traitement thermique.

Ce processus trouve son explication, dans le phénomène de réticulation des chaînes macromoléculaires avec obtention de la structure suivante : *structure I.*

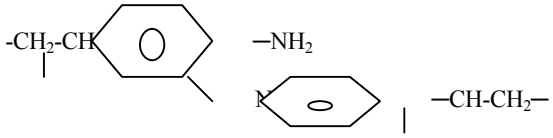


Structure -I-

Une faible partie de la structure macromoléculaire du polymère, c'est-à-dire une proportion seulement des groupements amino participe au phénomène de réticulation, étant donné la perte de masse sur la courbe TG qui varie de 2,0 à 3,5 % **(**dans le cas ou tous les groupements NH_2 participeraient à la réticulation, la perte de masse aurait été de: 7,66%**).**

Ce phénomène est appuyé par le fait qu'après traitement thermique à T=270ºC pendant 15 min, les films de polymère P-4-AS deviennent pratiquement insolubles dans le DMF, ou ces derniers, sans le traitement, sont facilement solubles.

Au second stade du processus de thermolyse du P-4-AS (Figure -31-), dans l'intervalle 230-330ºC, sur la courbe ATD, apparaît un effet exothermique sans perte de masse. Cet effet s'avère le même, en atmosphère d'air libre et en atmosphère de gaz inerte, ce qui est lié à une structuration plus accentuée du P-4-AS et un taux de réticulation élevé. On propose un second chemin pour la réticulation des chaînes, étant donné qu'on ne remarque pas un changement de masse (perte de masse), comme suit : [44]

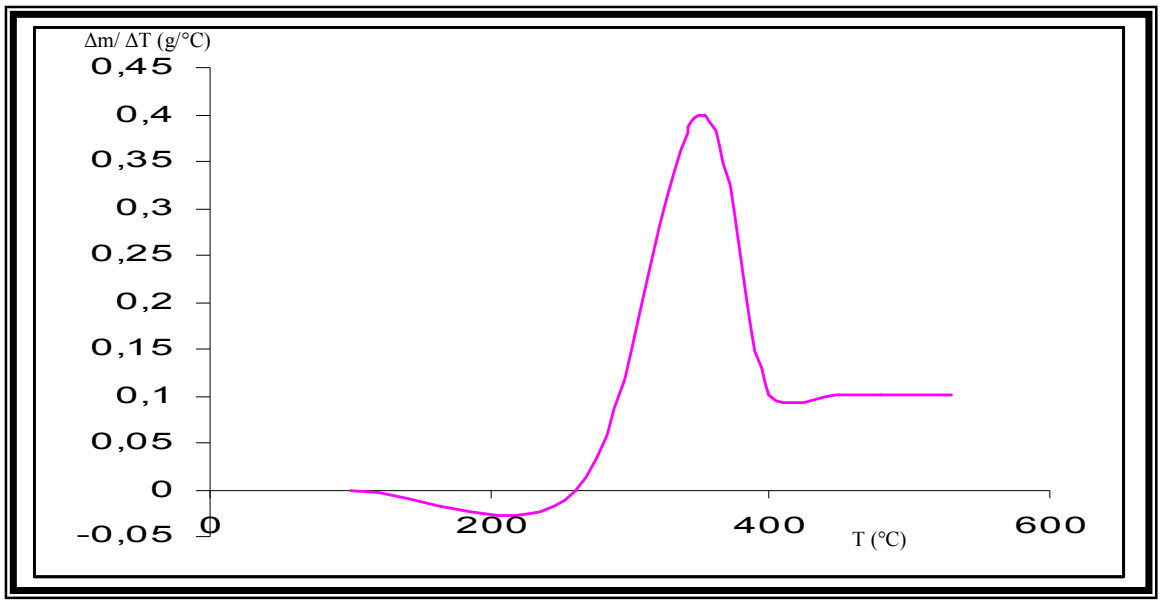


Structure -II-

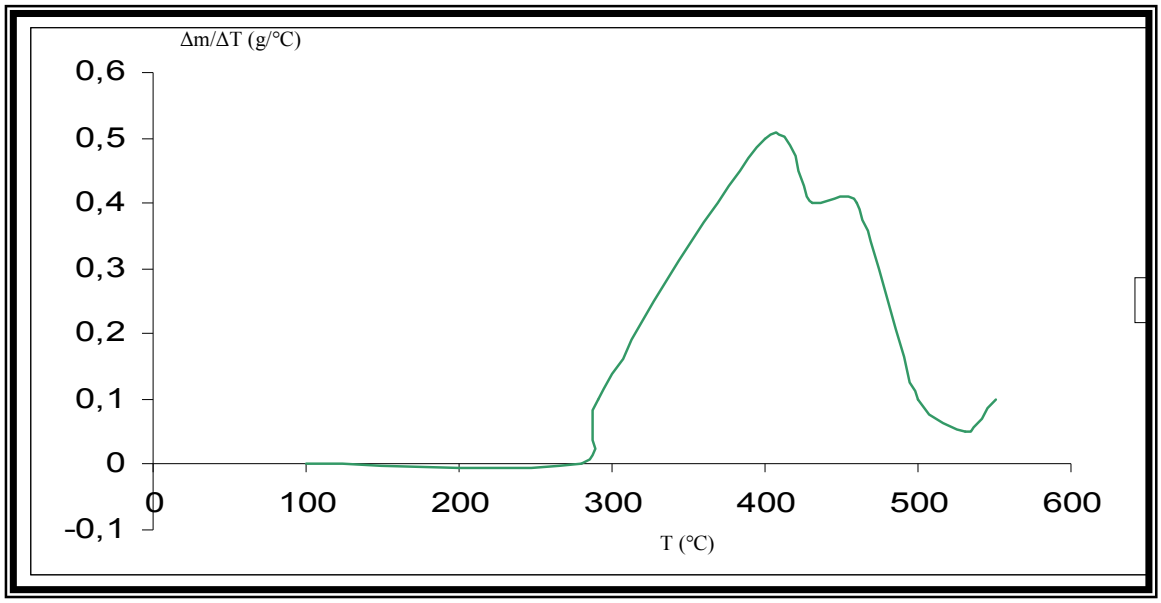
Avec l'élévation de la température, on note un effet exothermique, suivi d'une perte de masse sur la courbe TG ; parallèlement au processus de dépolymérisation du P-4-AS, on assiste à une structuration rapide du résidu, qui à de très hautes températures, subit la destruction oxydative totale. Le processus de destruction est lent par comparaison à celui du polystyrène, comme on le remarque sur la courbe de variation de perte de masse en fonction de l'accroissement de la température

[Figure-34-], $\Delta m/\Delta T = f(T)$, la vitesse de l'oxydation thermique destructive dépend du groupements fonctionnel substitué sur la macromolécule du PS.

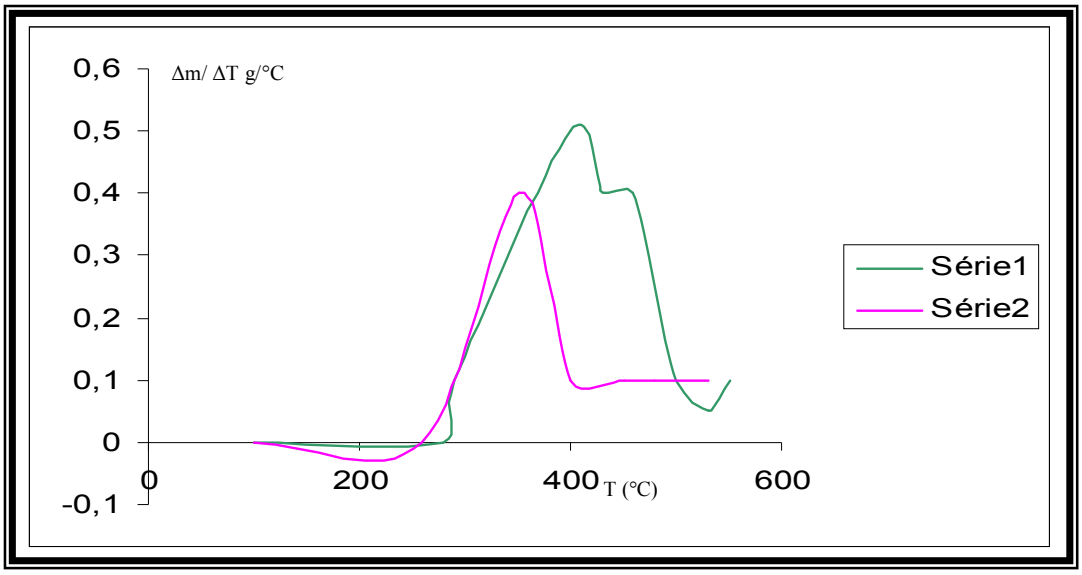
On remarque que les faibles vitesses de perte de masse à n'importe quelle température, apparaissent pour le P-4-AS, ce qui est lié aux favorables conditions pour des réticulations de structures macromoléculaires, par l'intermédiaire des groupements amino-NH_2.



a- Perte de masse du poly-4-aminostyrène.



b- Perte de masse du poly-4-aminostyrène.



c- Comparaison entre perte de masse des polystyrène (PS) et poly-4-amino styrène (PAS)

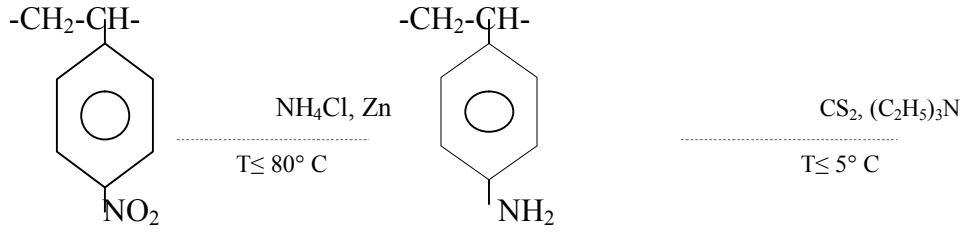
Série 1 : courbe de polystyrène.

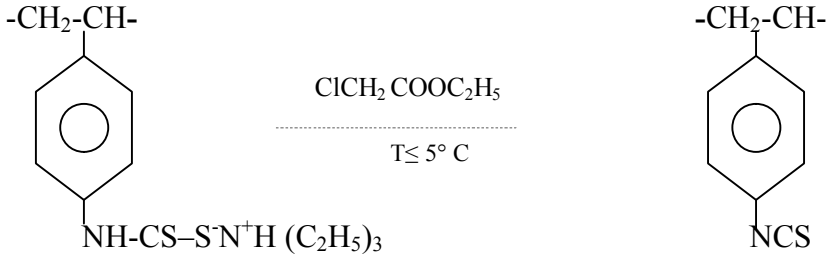
Série 2 : courbe de poly-4-aminostyrène.

Figures -34 : Vitesses de perte de masse des polystyrène (PS) et poly-4-amino styrène (PAS)

III- Analyse thermique des polyvinylphénylisothiocynates :

III-1 Synthèse des polystyrènes contenant de l'azote et du soufre.





III-2 Analyse élémentaire:

Les polymères, synthétisés par voie chimique, ont fait l'objet d'une analyse élémentaire d'éléments chimiques afin d'en apprécier le taux de transformation des unités styréniques.

Tableau-6-Résultats des analyses élémentaires :

Composé	*Trouvé, %*				*Calculé, %*			
	C	*H*	*N*	*S*	*C*	*H*	*N*	*S*
Poly-4-isothiocynatostyrène, méthode 1	66 ,97	4,17	5,15	13,52	67,08	4,34	8,69	19,87
Poly-4-isothiocynatostyrène, méthode 2	67,12	4,23	4,85	11,47				

Tableau -7- Résultats des analyses élémentaires :

Composé	N%		S%	
	Trouvé	*Calculé*	*Trouvé*	*Calculé*
Poly-4-isothiocynatostyrène, méthode 1	5,15	8,69	13,52	19 ,87
Poly-4-isothiocynatostyrène, méthode 2	4,85		11,47	

III-3- Influence du groupement isothiocynate -NCS sur le processus de destruction du polystyrène.

III-3-1 Analyse thermogravimétrique du poly-4-isothiocynatostyrène.

Les polymères et copolymères contenant des groupements –NCS, jouissent d'une grande réactivité chimique et dans de très douces conditions, sont capables d'entrer en réaction avec obtention de polymères à structures stabilisantes, réagir avec les aldéhydes et cétones [45], néanmoins le comportement thermique de ces polymères obtenus par voie de synthèse à partir du polystyrène, n'est que très peu étudié.

L'information relative à la variation de leurs propriétés en fonction de la température est donnée par l'analyse thermogravimétrique. Les données du tableau-8- et la figure-35-,

montrent que l'introduction du groupement isothiocyanate –NCS dans la macromolécule du PS, fait accroître la température de la destruction totale du polymère de 350 à 450 ºC.

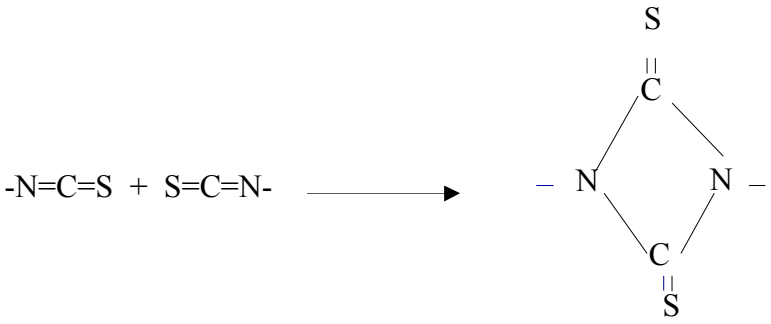
Tableau-8- : Résultats de l'analyse complète thermogravimétrique du P-4-NCS.

Polymère	*Effet thermique*	*Température (º C)*			*Perte de masse, ٪*	*$T_{50\%}$ dégradation, (º C)*
		début (º C)	*max (º C)*	*fin (º C)*		
Polystyrène (PS)	Endo	260	420	470	93,00	365
Poly-4-isothionnatostyrène (P-4-NCS)	Exo Exo	230 350	290 385	350 450	10,5 21,00	595

La diminution de la vitesse de la dégradation thermique de ce polymère par comparaison à celle du PS s'explique par la participation des groupements isothiocyanates –NCS dans le phénomène de structuration des chaînes macromoléculaires.

D'après le tableau -8-, le processus de thermolyse du P-4-NCS est divisé en deux étapes distinctes :

La première étape allant jusqu'a T= 230ºC, se réalise sans effet thermique en atmosphère d'air libre, comme en atmosphère de gaz inerte et sans perte de masse sur la courbe TG, on propose donc une réticulation des unités styréniques par intéraction des groupements –NCS, selon le schéma (une dimérisation) :



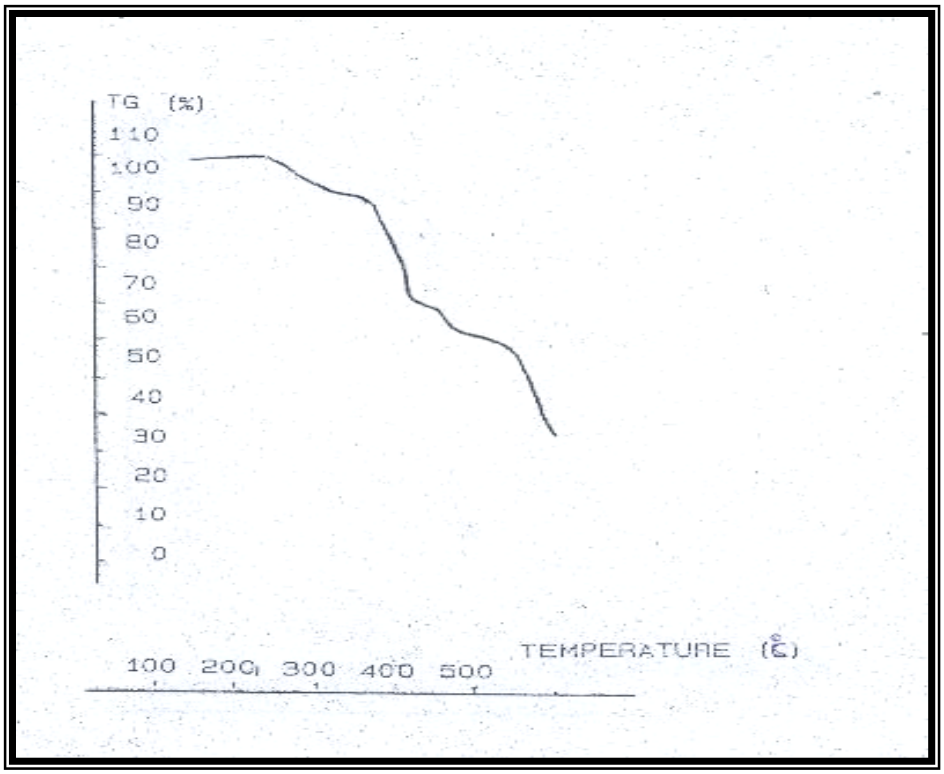


Figure -35 - : Courbe TG du poly-4-isothiocynatostyrène (P-4-NCS).

Ce processus débute à la température 150 °C ; des films du polymère P-4-NCS, chauffés à cette température pendant 3 heures de temps, perdent leur solubilité, mais gonflent dans les solvants organiques comme le chloroforme et la cyclohexanone.

Ces films chauffés à T = 200°C, gonflent difficilement (à noter qu'à cette température, la perte de masse n'est pas observée sur la courbe TG).

A l'aide de la spectroscopie infrarouge, on a pu mettre en évidence, la diminution de la bande large d'absorption de valence du groupement –NCS vers les fréquences υ = 2000-2200cm^{-1}, après traitement thermique de films du polymère soumis à une température de 200°C pendant un temps de 3 heures, la diminution d'intensité de la bande a été évaluée à 10 % comparativement au polymère n'ayant pas subi de traitement.

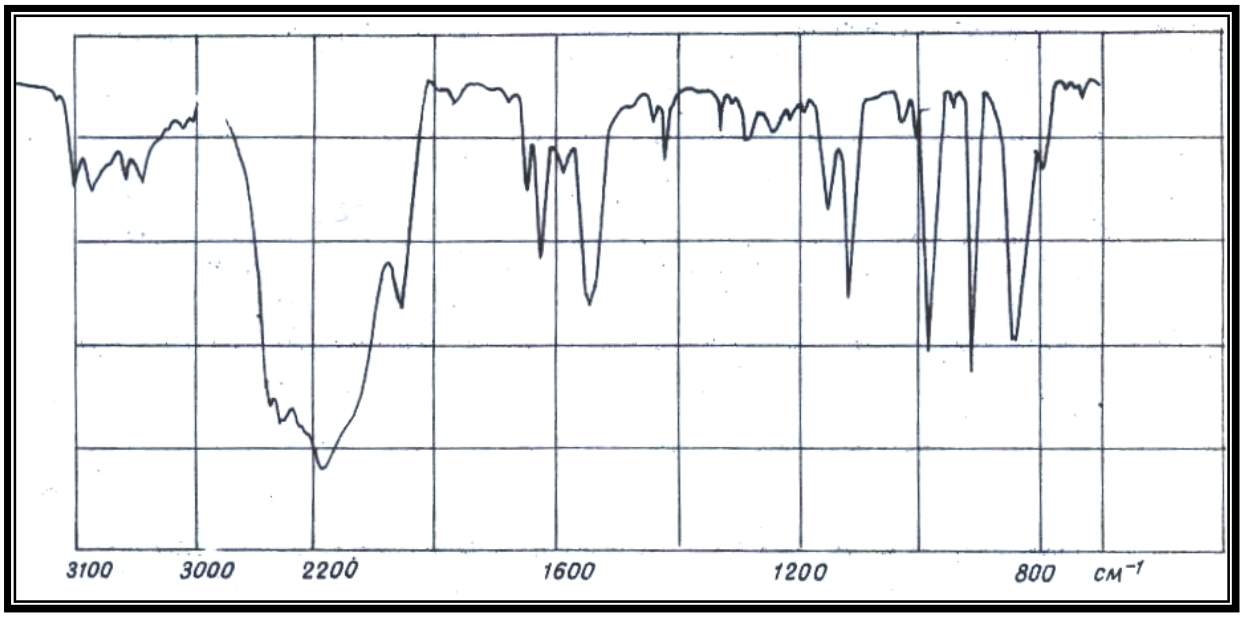
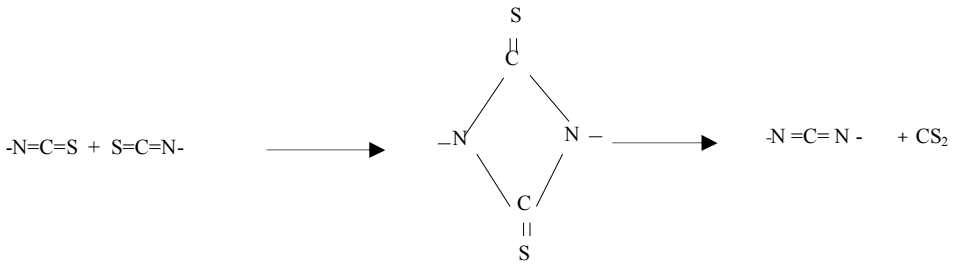


Figure -36 - : Spectre infrarouge du poly-4-isothiocyanatostyrène (P-4-NCS).

A une température de 240°C pendant 3 heures, le polymère P-4-NCS montre de nets changements : devient très sombre et fragile, et est pratiquement insoluble dans les solvants organiques.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont montrés une diminution très prononcée du soufre et de l'azote :

Soufre :(%S_{th} = 19,87 → % S_{exp} = 12,49 %) Azote : (%N_{th} = 8,69 → % N_{exp} = 7,26). Ces données nous permettent de conclure que le processus est lié à l'élimination du sulfure de carbone CS_2 suivie de restructuration des chaînes macromoléculaires avec obtention de fragments carbodimides selon le schéma :



Des échantillons de P-4-NCS, chauffés à la vitesse de 5 dg/min entre les températures 250 et 320°C, montrent une diminution du taux de soufre de 19, 87 à 15, 27% et du taux de l'azote de 8, 69 à 7, 87%, un chauffage progressif à la même vitesse jusqu'à une température de 420°C conduit à la diminution du taux de soufre (deux fois moins que la proportion initiale).

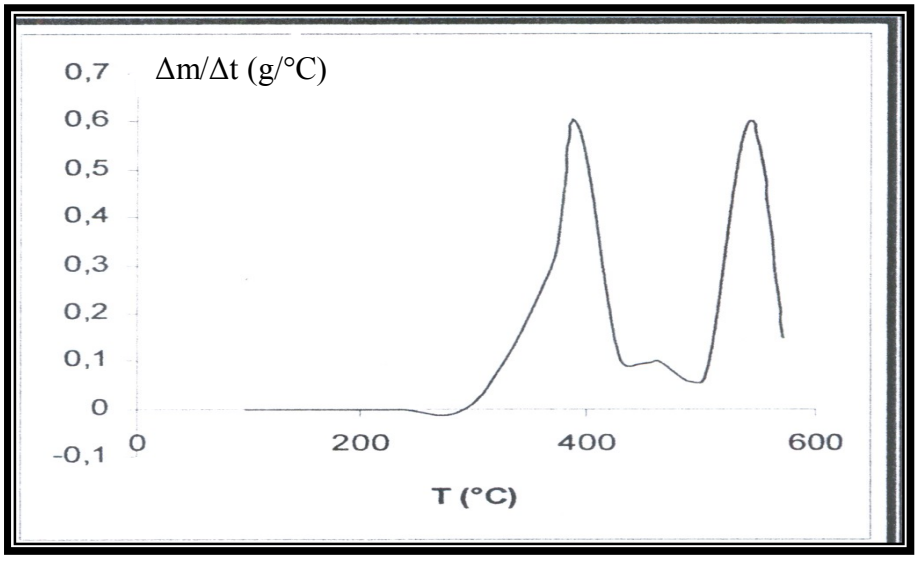
La seconde étape du processus de thermolyse du P-4-NCS, dans l'intervalle de température 240-430°C, est liée à une destruction exothermique (tableau -8-) du polymère partiellement réticulé. Le polystyrène PS subit une dépolymérisation dans ce domaine de température, ce qui est apparent par la perte de masse sur la courbe TG, qui atteint les 93%.

La perte de masse du P-4-NCS est étroitement liée à la masse macromoléculaire du polymère, ainsi qu'au pourcentage de transformation des fragments styréniques en ceux isothiocyanatostyrénes.

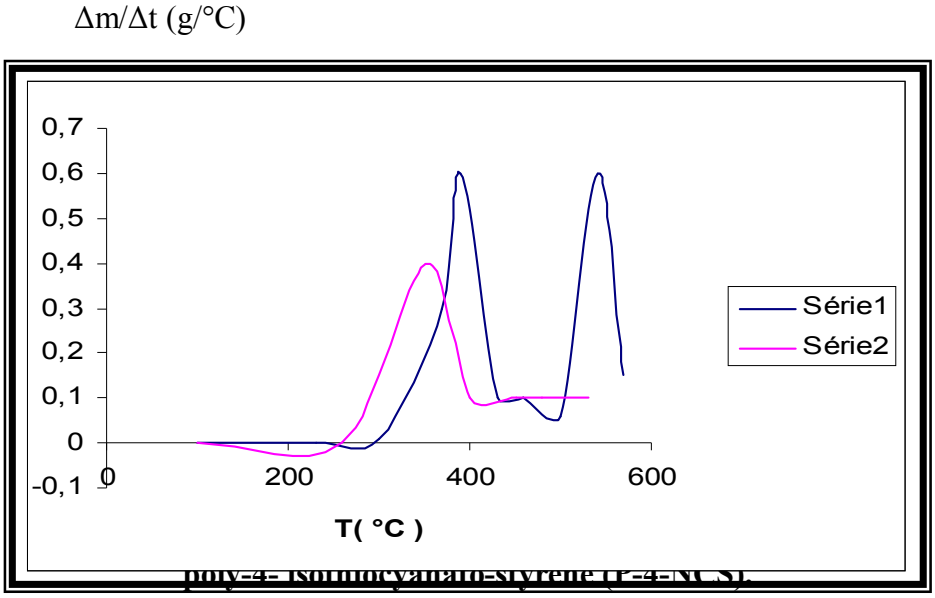
Ce résultat est appuyé par l'étude de la vitesse de variation de perte de masse en fonction de l'élévation de la température (Figure-37-), $\Delta m/\Delta T = f(T)$, ou l'on remarque que la vitesse de perte de masse pour le P-4-NCS est nettement inférieure à celle du polystyrène PS, on note deux maximums pour le P-4-NCS, le premier , à faible température, environ 300 à 330 °C, le second, à haute température 380à 420°C; Cette diminution de vitesse confirme le processus de réticulation des chaînes macromoléculaires du P-4-NCS.

L'étude entreprise sur le polymère poly-4-isothiocyanatostyrène a permis de conclure que :

Le polymère linéaire à taux de transformation de 68,04%, par accroissement de la température jusqu'à 230°C, passe à l'état de polymère tridimensionnel, sans changement de masse, puis lentement se dégrade, et que la température de la destruction totale de ce polymère, dépasse celle du polystyrène de 280 à 300°C.

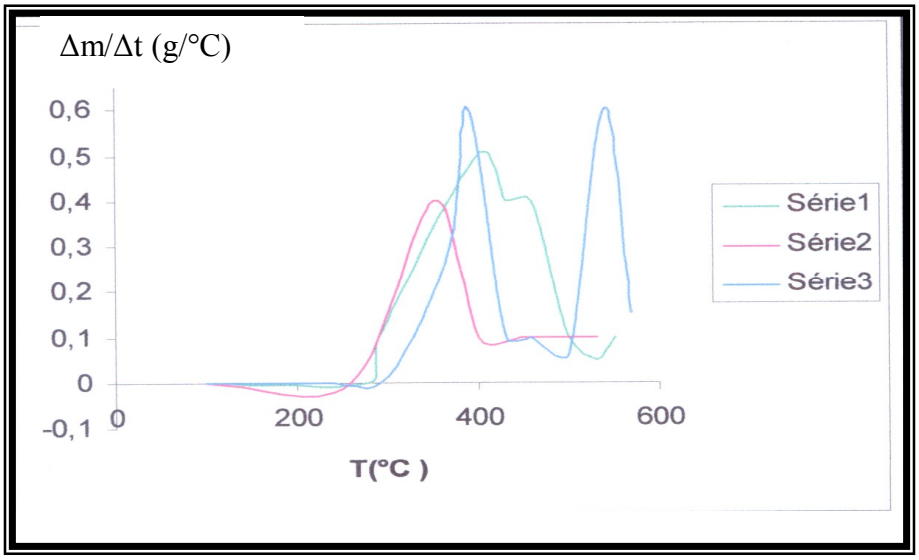


a- Perte de masse du poly-4-isothiocyanatostyrène (P-4-NCS).



Série 1 : courbe poly-4- isothiocyanato-styrène.

Série 2 : courbe polystyrène.



c- Comparaison entre perte de masse du polystyrène (PS), poly-4-isothiocyanatostyrène (P-4-NCS) et polyaminostyrène (PAS).

Série 1 : courbe poly-4- aminostyréne

Série 2 : courbe polystyrène

Série 3 : courbe poly-4- isothiocyanato-styrène

Figures -37 - : Vitesse de perte de masse des polystyrène (PS), poly-4-isothiocyanatostyrène (P-4-NCS) et polyaminostyrène (PAS).