

Université Mohamed Khider – Biskra**Faculté des Sciences Exactes et des****Sciences de la Nature et de la Vie****Département : Sciences de la Matière**

Ref :



Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences : Chimie

Option : Chimie des matériaux macromoléculaires

Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène.

Présentée par :

Youcef Lakhdar

Soutenue publiquement le : **27/01/2015**

Devant le jury composé de :

Boutarfaia	Ahmed	Professeur	Président	Université de Ouargla
MEGHEZZI	Ahmed	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
Soltani	M ^{ed} Taoufik	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Saidi	Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Ouargla
Lanez	Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El-oued

REMERCIEMENTS

Je ne saurais assez remercier Monsieur le Professeur A. Meghezzi, mon directeur de thèse, de m'avoir initié à la recherche et de m'avoir fait profiter de sa grande expérience en la matière ; tout au long de ce travail, j'ai pu apprécier sa compétence, son accessibilité, sa grande disponibilité et sa rigueur dans les discussions.

Je voudrais remercier mon collègue Monsieur M.T. Soltani, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je lui adresse mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le professeur A. Boutarfaya, Recteur de l'université d'Ouargla, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être l'un des membres du jury de cette thèse, je lui adresse mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur le Professeur T. Lanez (Professeur à l'université d'El-oued) Pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail, je lui exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à adresser mes plus vifs et sincères remerciements à Monsieur M. Saidi (Professeur à l'université de Ouargla) pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant volontiers de juger ce travail.

Une partie de ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie à l'université King Saoud en Arabie Saoudite, en ces circonstances je remercie beaucoup toute l'équipe de chimie et en particulier Monsieur le Professeur H.M.Al-Hazimi rédacteur en chef du « Journal of Saudi Chemical Society » et Le Docteur A.Tighezza pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et de m'avoir facilité la tâche, je leurs exprime ma profonde gratitude.

Je remercie tous ceux qui m'ont été d'une façon ou d'une autre d'une quelconque aide.

À la mémoire de mes très
chers et regrettés Parents

À MA FEMME...

À MES CHERS FILS,
ISLAM ANIS
NOR ELHOUDA
RIHAB
ABDELMOUDJIB

ملخص

بغرض تقييم استقرار الجزيئات الضخمة لبعض البوليميرات البلاستيكية الحرارية ، وجهنا البحث نحو الدراسة الحرارية لبوليميرين مستبدلين بطريقة كيميائية مع التشديد على البحث عن سبل تشابك الجزيء الضخم بطريقة فيزيائية .

وقد حصل بحثنا على نتائج واعدة و جد مقبولة متعلقة بالتشابك و استقرار الجزيء الضخم.

أثبتت النتائج أن إدراج وظائف كيميائية فعالة في بنية الجزيء الضخم لبوليميرين على سبيل المثال : **NCS isothiocyanato** - أو أمينو **NH₂** - يؤدي إلى زيادة في درجة تحطيم البوليميرين بحوالي **200-250°C** . يحدث في هذه البوليميرات تشابك جزئي للسلاسل عند درجات حرارة تقارب **150°C** .

سمح لنا التحليل الترموغرافيميتري المركب **ATG-ATD** و **TG** بالتكهن على ميكانيزم أو آلية التشابك الكيميائي للجزيء الضخم.

بغرض استعمال هذه البوليميرات المحضرة في التطبيق الميداني، قمنا بتحضير كوبوليميرات السترين مع البوتادين و مركباتها المستبدلة في الموقع بارا (4-) و درسناها حراريا ، فوجدنا أن استقرار الجزيء الضخم يتم عند أخذ وحدات ستيرينية بقيمة **10-30** مول % من الكتلة الكلية للبوليمير : هذه النسبة ملائمة لاستقرار أعظمي و يعطي ذلك تلوين للوحدات البوليميرية باستعمال ملونات عضوية.

الكلمات الدالة: استقرار ، تشابك، بوليمير، كوبوليمير، ترموغرافيميتري، نقص في الكتلة .

RESUME

Dans un but d'évaluer la stabilisation macromoléculaire de certains polymères thermoplastiques, on s'est orienté vers l'étude thermique de polystyrènes chimiquement modifiés tout en intensifiant notre recherche sur les possibilités d'une réticulation partielle de la macromolécule.

Notre recherche a abouti à des résultats très promettant relatifs à la réticulation et la stabilisation des macromolécules.

Il a été montré que l'insertion de groupes chimiquement actifs au sein de la macromolécule du polystyrène, tels que l'isothiocyanato NCS et amino NH₂ fait augmenter la température de dégradation du polystyrène de 200-250°C. Ces polymères subissent une réticulation partielle des chaînes à des températures aux environs de 150°C.

L'analyse thermogravimétrique complexe ATG, ATD et TG nous a permis d'élucider les mécanismes de la dégradation et de proposer un mécanisme de la réticulation macromoléculaire.

Dans le souci d'une utilisation pratique de ces matériaux, des copolymères du styrène, butadiène et leurs dérivés substitués en position -4 (para) ont été étudiés thermiquement ce qui nous a conduit à conclure que le taux des dérivés styréniques substitués ne dépasse les 10-30 moles % de la masse totale pour conférer au polymère une stabilisation maximale et une coloration structurale par emploi de colorants organiques simples.

Mots clés : Stabilisation, Réticulation, Styrène, Copolymère, Thermogravimétrie, Perte de masse.

Abstract

In order to assess the macromolecular stabilization of certain thermoplastic polymers , we focused our work to thermal study of chemically modified polystyrene while intensifying our research on the possibilities of partial crosslinking of the macromolecule .

Our research has produced very promising results for the cross-linking and stabilization of macromolecules.

It has been shown that the insertion of chemically active groups in the macromolecule polystyrene, such as isothiocyanato NCS and amino NH₂ increased the degradation temperature of the polystyrene 200-250 ° C . These polymers undergo partial crosslinking chains at temperatures around 150 ° C .

Thermogravimetric analysis complex TGA, DTA and TG enabled us to elucidate the mechanisms of degradation and propose a mechanism for the macromolecular crosslinking.

In order to use these materials , copolymers of styrene, butadiene and substituted derivatives in position 4(para) were thermally studied which led us to conclude that the rate of substituted styrene derivatives does not exceed 10 -30 mol % of the total weight of the polymer and thus give maximum stability and a structural color by use of simple organic dyes .

Key words: Stabilization, Cross-linking, Polystyren , copolymer, Thermogravimetry, mass loss.

Introduction Générale

Tables des Matières

Introduction Générale

Chapitre I : Partie Théorique :

I-1 Introduction

1) Historique.....	pages : 2
2) Définitions et exemples de Polymères.....	3
a) Définition du Polymère.....	3
b) Exemples de Polymères usuels.....	3
3) Différents types de polymères.....	5
a) Les homopolymères.....	5
b) Les copolymères.....	6
I-2 Caractérisation d'un Polymère :.....	7
1) Comment définir un la masse d'un polymère.....	7-8
2) Structure du polymère : Plusieurs niveaux de polymère.....	9
a) structure primaire.....	9
b) Structure secondaire.....	10-11
c) Structure tertiaire.....	12
3) Analyses thermiques.....	12-13
4) Diagrammes contraintes/déformations.....	14
I-3.Voies de Polymérisation :.....	16-17
I-3-1 La polycondensation.....	17-19
I-3-2 La polymérisation en chaine.....	19-25
I-3-2-1 Caractéristiques générales de la polymérisation en chaine.....	25-27
Généralités.....	27
I-3-2-2 Différence entre polycondensation et polymérisation en chaine.....	27
I-3-3 Nature des centres actifs.....	27
a) le centre actif est un carbocation.....	28

b) le centre actif est un carbanion.....	28
c) Le centre actif est un radical.....	28
I-3-4 Polymérisation Radicalaire.....	29
1) Formation du centre actif.....	29
a) Amorceur thermique.....	29-30
b) Amorceur redox.....	30
c) Amorceur de type radiations ionisantes.....	30-31
d) conditions d'utilisation de l'amorceur.....	31-32
2) Cinétique d'une polymérisation radicalaire.....	32
a) Amorçage.....	32
b) Propagation.....	31-33
c) Terminaison.....	33
4) Exemples de polymères « Radicalaires industriels ».....	34
a) Le Polyéthylène (PE).....	34-36
b) Le Polystyrène (PS).....	36-39
Propriétés du Polystyrène.....	39
1) Propriétés chimiques.....	39
2) Propriétés physiques.....	39
I-3-5) La Polymérisation cationique.....	40
a) Amorçage.....	40-42
b) Propagation.....	43-44
c) Terminaison.....	44
d) Polymérisation vivante.....	45
e) Réaction de transfert à l'amorceur.....	46

Chapitre II : Méthodes d'analyses des Polymères :

II-1 Introduction.....	48
II-2 Principales méthodes physico-chimiques employées expertise	48
II-2-1 Méthodes spectroscopiques.....	48-49

II-2-2 Méthodes thermiques.....	49
II-2-3 Méthodes chromatographiques.....	49
II-3 La spectroscopie Infrarouge.....	49
II-3-1 Introduction.....	49-50
II-3-2 Principe.....	50-51
II-4 Les analyses Thermiques.....	52
II-4-1 Caractéristiques thermiques	52
II-4-2 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse.....	52-53
Thermogravimétrie (ATG).	
II-4-3 La thermogravimétrie TG.....	54
II-4-4 La Analyse thermique différentielle (ATD).....	54
II-4-4-a) Considérations générales.....	54
II-4-4-b) L'aire du pic en analyse thermique différentielle.....	55-56
II-4-4-c) ATD et cinétique chimique.....	56-57
II-4-4-d) Théorie de Kissinger.....	57-58
Applications de l'ATD.....	59
II-4-5 Analyse Thermogravimétrie (ATG).....	59
II-4-5-a) Définition.....	59
II-4-5-b) Principe.....	59-60
Applications de l'ATG.....	60-63
II-4-6 La Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	63
II-4-6-a) Définition.....	63
II-4-6-b) Principe de l'appareil.....	63-71
II-4-6-c) Applications de la DSC.....	71-72
II-4-6-d) Histoire thermiques des matériaux thermoplastiques.....	72-75

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale :

III-1 Généralités.....	77
III-1-1 Produits chimique utilisés.....	77
III-1-1-a) Le polystyrène.....	77

III-1-1-b) La diméthylformamide.....	77
III-1-1-c) Le cyclohexanone.....	78
III-1-1-d) la triéthylamine.....	78
III-1-1-e) Le disulfure de carbone.....	79
III-1-1-f) L'alumine.....	79
III-1-2 Matériels utilisés.....	80
III-1-2-a) Chromatographie en phase gazeuse.....	80
III-1-2-b) Analyse thermogravimétrique différentielle (ATD).....	81
III-1-2-c) L'analyse thermogravimétrique.....	82
III-1-2-d) Viscosimètre Ostwald.....	83
III-1-2-e) Spectromètre infrarouge.....	84
III-2 Les modes opératoires.....	85
III-2-1) Le Polyvinylphényldithiocarbamate triéthylammonium	85
*Solvants et réactifs.....	85
*Appareils utilisés.....	85
*Synthèse du polyaminostyrène.....	85
III-2-2) Le Polyvinylphényldithiocarbamate dithiocarbamate.....	86
Triéthylammonium.	
III-2-3) Le poly isothiocyanatostyrène.....	86
III-2-4) Le poly-4-vinylphényl thiourée.....	87
III-2-5) Les poly-N-(4-vinylphényl) Alkyldithiocarbamates.....	88
<u>Chapitre IV : Résultats et discussions :</u>	90-144
IV-1- Analyse Thermogravimétrique des polystyrènes Contenant des groupements-NH ₂ , -NCS.	
IV-2- L'analyse thermogravimétrique des Polyvinylphényl dithiocarbamates triéthylammonium.	
IV-3- Influence des groupements isothiocyanatostyrène (unités) sur le processus de la destruction thermo-oxydative.	
IV-4- Décomposition thermique des polystyrènes contenant des groupements thiourée.	

IV-5- La décomposition thermique des polystyrènes contenant des unités du N-(4-vinylphényl) alkyl thiono- et dithiocarbamates.

IV-6- Analyse thermogravimétrique des Poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-dialkyl urée.

IV-7- Les polymères analogues de transformation de polymères réticulés et les copolymères styrène-butadiène Co (St-But).

Conclusion Générale.....144-146.

Références.....

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères occupent depuis longtemps une place importante dans l'industrie avec ces différentes formes et autres domaines de notre vie courante, leur production mondiale ne cesse qu'augmenter de nos jours, cette production peut atteindre jusqu'à 200 millions de tonnes par an. Cette accroissance dans la production des matières plastiques est liée aux nouvelles propriétés qu'elles acquièrent.

Spécifiquement, par une étude comparative avec les métaux, on décèle les propriétés mécaniques, la faible densité et la grande stabilité chimique dans plusieurs cas qui rendent les matériaux polymères utilisables dans la construction, dans l'électrotechnique, l'industrie chimique et alimentaire et dans plusieurs domaines de l'agroalimentaire.

Dans le processus de l'exploitation des matériaux à base de polymères, le problème d'action du milieu extérieur influe sur les propriétés de ces derniers. C'est la raison pour laquelle la connaissance des mécanismes de comportement de ces matériaux est importante afin d'évaluer les processus physico-chimiques et de ce fait ouvre un large éventail pour la prédiction et l'évaluation des propriétés de ces matériaux polymères soumis à des conditions d'exploitation difficiles.

Les processus d'interaction de matériaux avec le milieu extérieur conduisent à un changement considérable de leurs propriétés complexes et diverses. L'intensité de ces processus dépend de la nature et de l'activité du milieu extérieur : facteurs atmosphériques, milieux liquides, les divers milieux gazeux, la nature du matériau en lui-même, la température d'action et autres facteurs influençant.

Les polymères s'utilisent très faiblement et rarement seuls. Presque tous contiennent une certaine quantité de stabilisant, de colorants, de plastifiants et d'autres additifs.

Dans ce contexte sont exploités les divers polymères synthétiques tels que les thermoplastes (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS) et différents copolymères) dans le but d'une amélioration de leurs propriétés.

Afin d'atteindre certains avantages pour ces matériaux, il est impératif et nécessaire d'introduire chimiquement des fragments organiques comme additifs à la structure de la macromolécule. Dans ces conditions le polymère doit avoir une activité chimique bien définie et doit subir une transformation chimique.

Certains polymères et copolymères du styrène contenant des groupements chimiquement actifs tels que : $-NH_2$, $-NCO$, $-NCS$ et d'autres sont connus dans la littérature néanmoins leur comportement aux hautes températures et à de fortes sollicitations n'est pratiquement pas étudié.

Le but de cette recherche entreprise s'articule autour de l'élaboration de méthodes effectives de transformation de macromolécules linéaires en macromolécules tridimensionnelles (structure réticulée) par traitement thermique de polymères et copolymères contenant dans leurs compositions des unités comme : iso(thio) cyanato styrène d'une part, d'autre part à la recherche des moyens de stabilisation structurale et aussi la possibilité d'une coloration structurale des polymères partiellement réticulés (traitement des films polymériques avec les réactifs organiques correspondants).

A partir des résultats thermogravimétriques, spectroscopiques et autres techniques, on a pu évalué les conditions optimales pour la réticulation des polymères et des copolymères contenant dans des unités styréniques, des groupements amino- et iso (thio) cyanate.

On a pu trouver certaines particularités pour ces réactions qui sont en étroite relation avec la nature et la position de ces groupements chimiquement actifs au niveau du noyau aromatique du benzène.

Il a été montré que les groupements : NHCOOR, NHCOSR, NHCSOR, NHCSSR, NHCONR₂ et NHCSNR₂ ou R : radical alkyl, conduisent par procédé de chauffage à l'obtention de groupements –NCO ou –NCS, ces derniers contribuent à la réticulation des macromolécules.

Il a été mis en évidence l'influence de la nature du composé éliminé durant le processus de thermolyse de ces polymères.

Un mécanisme d'obtention de sites réticulés suite à une cyclisation des groupements iso (thio) cyanates a été proposé. Les matériaux polymères partiellement réticulés ainsi obtenus renfermant une proportion bien déterminée de groupements –NCO et –NCS réagissent dans de douces conditions et subissent une modification qui leur confère la propriété de stabilisation macromoléculaire et celle d'une coloration.

La thèse est composée d'une introduction générale, d'un premier chapitre consacré à la partie théorique où on a évoqué les définitions et propriétés des différents types de polymères, leurs structures et leurs caractérisations mécanique et thermique ; ensuite on a exposé les modes de polymérisations en particulier ceux radicalaire et cationique et enfin des caractéristiques générales.

Dans le deuxième chapitre on a exposé d'une manière détaillée les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des polymères où certaines techniques telles que l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à la thermogravimétrie (TG) ont été utilisées dans notre recherche et certaines feront partie de nos perspectives comme l'analyse thermomécanique (TMA Thermomechanical Analysis) et l'analyse (DMA) mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis).

Le troisième chapitre étudie la méthodologie expérimentale où on a cité les différents produits chimiques et matériels scientifiques utilisés dans cette recherche.

Enfin, le quatrième chapitre est une interprétation des différents résultats obtenus lors de cette étude en essayant d'expliquer ce qui se passe au niveau de la structure macromoléculaire où les résultats ont été rassemblés sous formes de tableaux et graphes qu'on a discuté et interpréter.

La thèse se termine par une conclusion générale et une liste de références bibliographiques.

Chapitre I
Partie Théorique

Chapitre I : Partie Théorique.

I-1. Introduction.

1) Historique. [1,2]

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors.

Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900.

A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories:

- **Les cristalloïdes**

- **Les colloïdes**

Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies [3].

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies [4]. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieur à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats. Les chimistes allemands appelaient cette chimie la chimie des saletés (« Schmutzen Chemie »).

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire)

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent.

C'est le fondement de la théorie des polymères.

Dès cette époque, on a établi la notion de polymères.

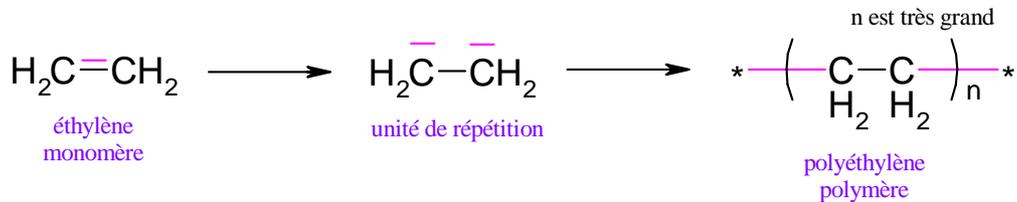
2) Définition et exemples de polymères.

a) Définition du polymère.

Chapitre I : Partie Théorique.

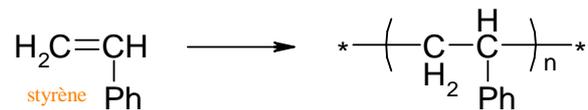
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'**unités** de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. [5]

Exemple :

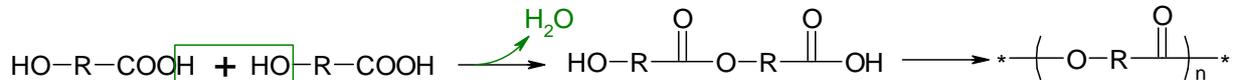


-CH₂-CH₂- est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.

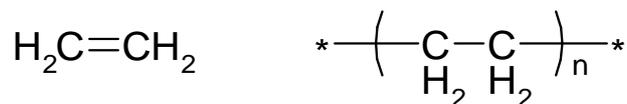


Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



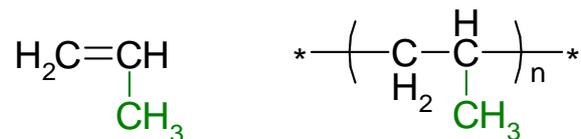
b) Exemple de polymères usuels.

- Le polymère le plus utilisé est le polyéthylène **(PE)**



C'est le matériau d'emballage par excellence.

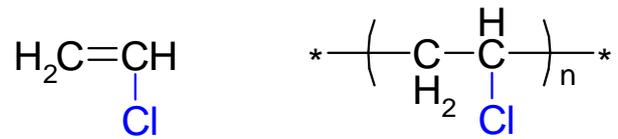
- Le deuxième polymère fort utilisé est le polypropylène **(PP)**



C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.

Chapitre I : Partie Théorique.

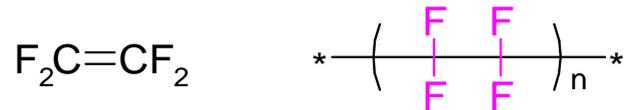
- Le polychlorure de vinyle
(PVC).
-



On l'utilise pour la fabrication des chaussures synthétiques et des disques.

- Le polytétrafluoroéthylène

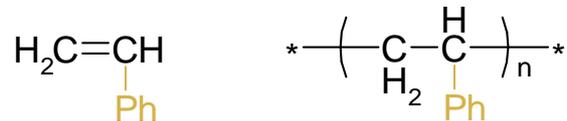
(PTFE).



Ce polymère est plus connu sous le nom de Téflon[®] (anti-adhésif).

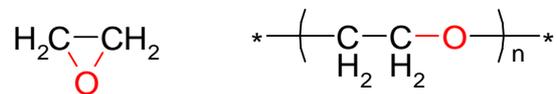
- Le polystyrène

(PS).



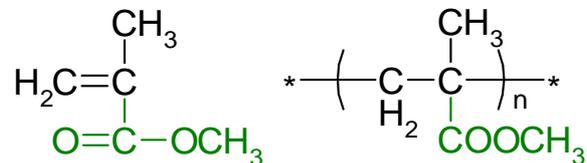
On s'en sert pour les emballages.

- Le polyoxyde d'éthylène
(POE).
-



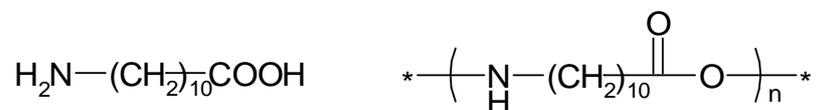
On l'utilise en cosmétique.

- Le polyméthacrylate de méthyle
(PMMA).
-



On l'utilise pour la fabrication de Plexiglas.

- Les polyamides avec l'exemple du nylon.
-



On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

Chapitre I : Partie Théorique.

Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

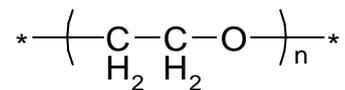
La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

I-2. Caractérisation d'un polymère et diagramme masse - température. [7, 8, 9]

1) Comment définir la masse d'un polymère :

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent très fortement de sa masse. [10, 11,12]

Exemple :



Pour une masse d'environ 400, ce polymère est un liquide de frein. Par contre, avec une masse d'environ 2000, ce polymère apparaît sous forme de poudre blanche et est utilisé dans la fabrication de médicaments.

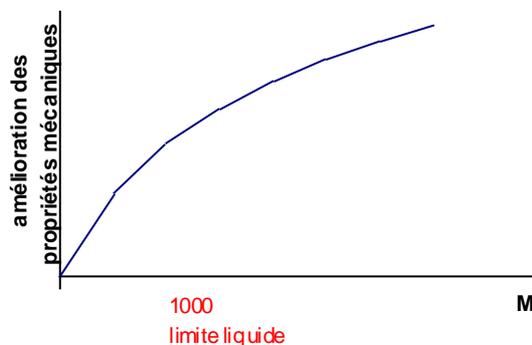


Fig.I.1

Comment définir la masse d'un polymère ?

Soit un échantillon de polymère qui est un mélange de N_i chaînes de masse M_i .

On ne traitera ce problème que de manière statistique. On parlera alors de masse statistique car leur distribution respecte à peu près une gaussienne.

La masse en nombre M_n d'un échantillon est :

Chapitre I : Partie Théorique.

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masse totale des chaînes}}{\text{nombre total des chaînes}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{I-1}$$

masse moyenne d'un polymère \overline{M}_w en poids est :

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i \quad \text{I-2}$$

Où w_i est la fraction massique et $w_i = C_i/C$. Ainsi

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{I-3}$$

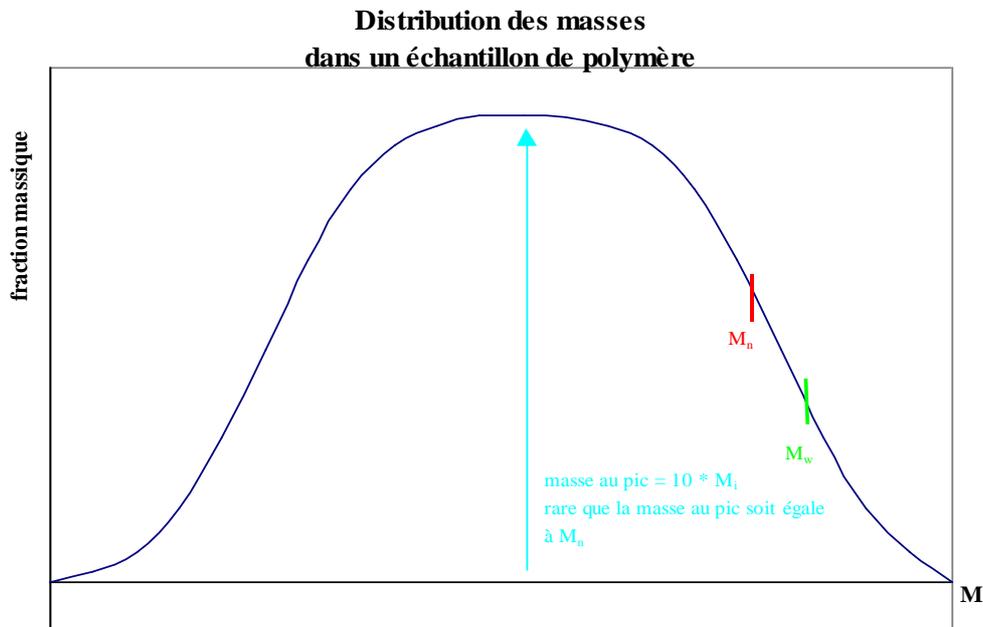


Fig.I.2

On appelle \overline{DP}_n le degré de polymérisation. Il est égal à :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse de polymère}}{\text{masse d'unité ou de motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m} \quad \text{I-4}$$

Le degré de polymérisation correspond au nombre de motifs moyens par chaîne [13].

I_p est l'indice de poly molécularité qui mesure la largeur de la dispersion des masses.

Chapitre I : Partie Théorique.

Il correspond au rapport. Généralement on trouve un I_p compris entre 2 et 20 car $M_w > M_n$.

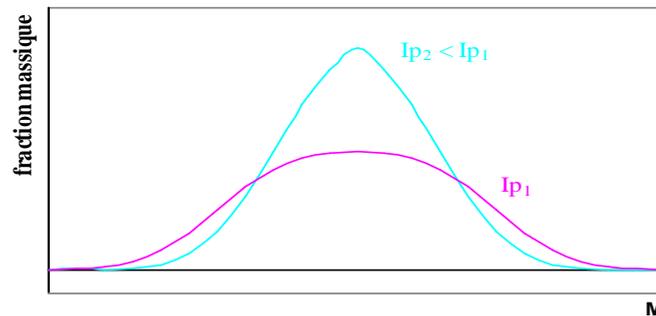


Fig. I.2

Quand $M_w = M_n$ on a $I_p = 1$; toutes les chaînes ont la même longueur et l'on parle alors d'échantillon iso moléculaire. Suivant les propriétés que l'on veut donner le polymère, on va fabriquer un polymère de masse voulue. On considère que l'on a de bonnes propriétés pour un échantillon ayant un I_{pmax} de 1,1.

2) Structure du polymère : plusieurs niveaux de polymères.

Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux : [14]

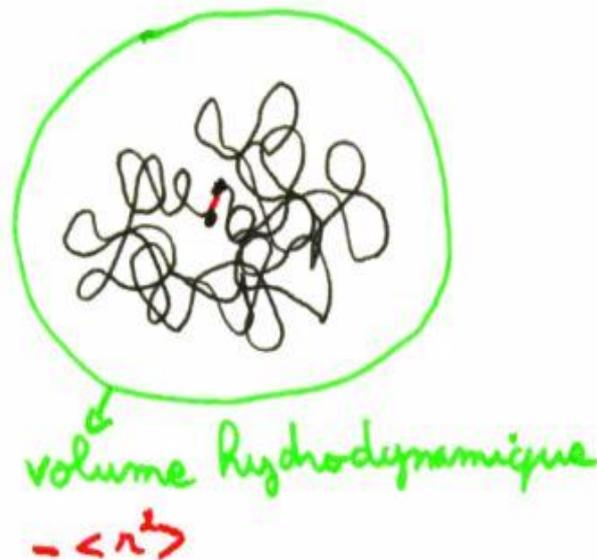
- Structure primaire.
- Structure secondaire.
- Structure tertiaire.

a) Structure primaire.

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères.

Ainsi du point de vue stéréoisomérisque, le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ va avoir plusieurs formes :

Chapitre I : Partie Théorique.



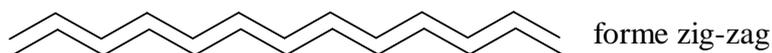
La pelote statistique est sans arrêt en train de bouger mais elle occupe un volume hydrodynamique à peu près constant, la distance entre les deux extrémités étant $\langle r^2 \rangle$.

Sous forme solide, on retrouve la chaîne sous deux formes.

- La chaîne garde son organisation en pelote et le solide obtenu est amorphe.

- La chaîne s'organise du fait d'interactions particulières (liaisons H, interactions polaires).

Ainsi, quand on a une chaîne d'hydrocarbures saturés du type polyéthylène, il y a peu d'interactions. Pour d'autres chaînes du type $\text{HC}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$ (acrylonitrile), le groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ a un grand moment dipolaire, ce qui va organiser la molécule de polymère en forme d'hélice.



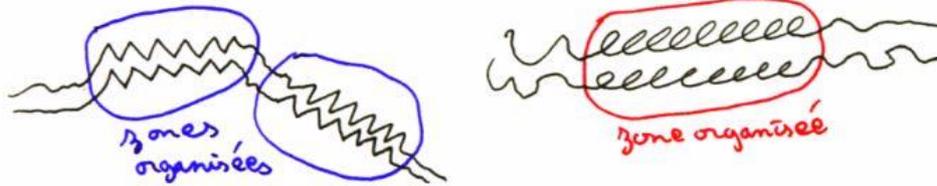
Chapitre I : Partie Théorique.

c) Structure tertiaire.

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau.

Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau **amorphe** est un verre et l'on dit alors que le polymère est à **l'état vitreux**.

Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur.



Les zones organisées baignent dans des zones amorphes.

Ces structures sont parfaitement analysables par analyse thermique. Cette analyse va nous dire si le polymère a une structure amorphe ou s'il existe une certaine organisation de celle-ci.

3) Analyses thermiques. [15, 16]

La fusion d'un petit polymère se fait sur un ΔT d'environ 1 °C.

Le diagramme d'analyse d'un polymère amorphe est le suivant :

ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE AMORPHE

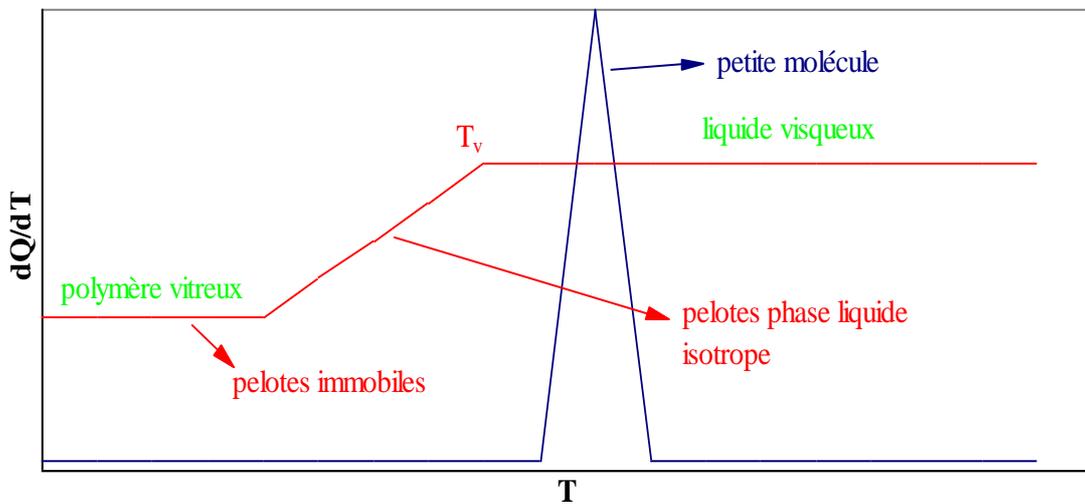


Fig. I.3

Le diagramme d'analyse d'un polymère organisé est le suivant :

ANALYSE THERMIQUE D'UN POLYMERE ORGANISE

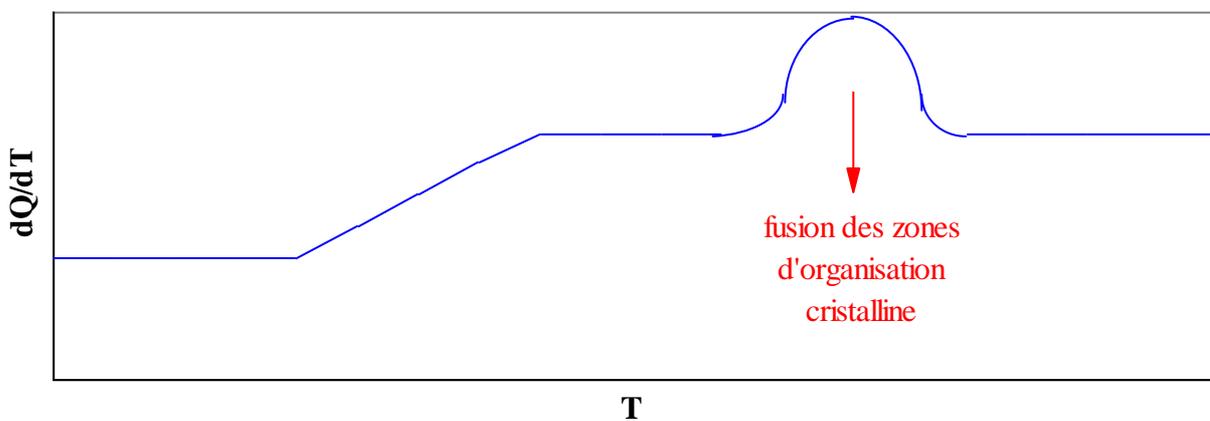


Fig.I.4

Ce pic de fusion est très large et n'a pas une amplitude importante. Ce pic de fusion représente la fusion des zones organisées en zigzag et qui sont appelées **zones cristallines**.

Les polymères dont la structure est basée sur un mélange de comportement vitreux et cristallin sont appelés des polymères semi-cristallins.

Suivant l'aire du pic de fusion, on peut donner un pourcentage de cristallinité.

Chapitre I : Partie Théorique.

Il existe dans tous les polymères que l'on a synthétisés ou que l'on a trouvé dans la nature des zones vitreuses et des zones cristallines. [10 ,17]

Seuls douze polymères sont strictement cristallins dont le Téflon et la cellulose.

Il existe cependant, un autre type de diagramme important : le diagramme masse – température.

4) Diagrammes Contraintes / Déformations.

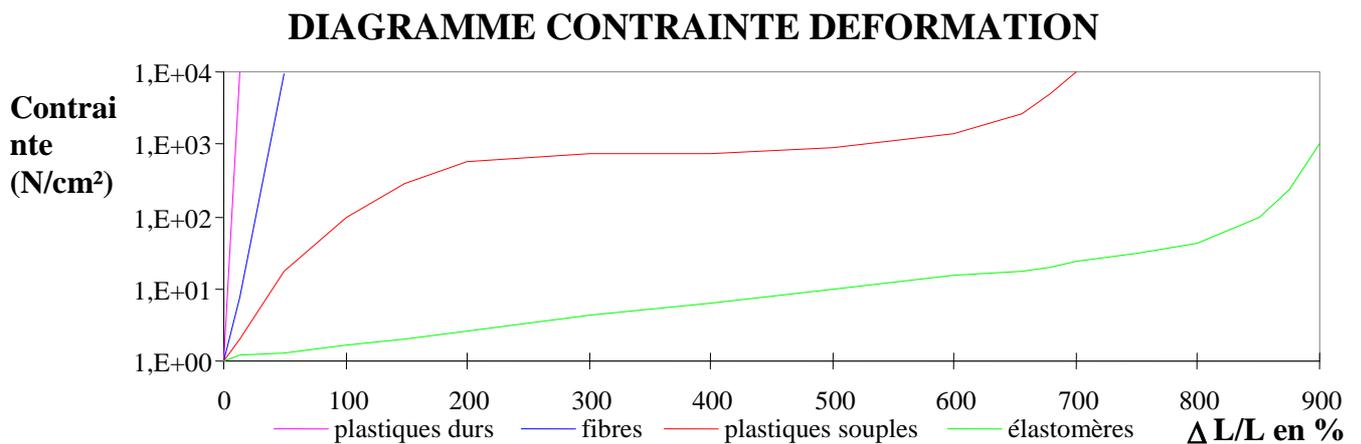


Fig. I.5

Ainsi, un élastomère va s'allonger de 800 à 900% de sa longueur initiale pour une contrainte faible puis va se rompre. L'élongation est réversible, c'est à dire qu'il reprend sa forme initiale.

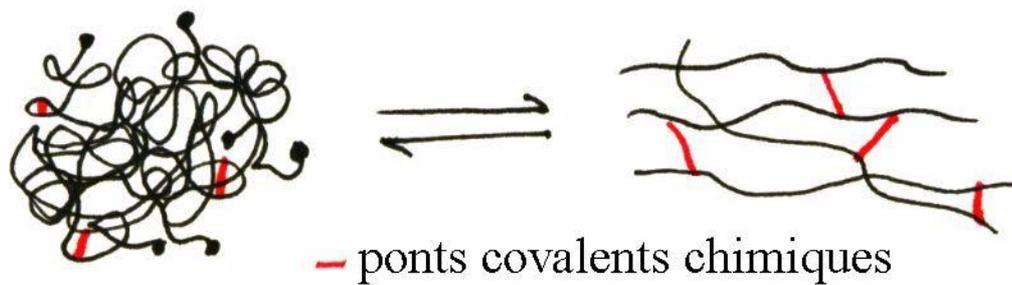
Pour un plastique souple, il y a un allongement important pour une contrainte importante. Cependant, ce n'est pas un phénomène réversible.

Les fibres ne supportent qu'un allongement à la rupture d'environ 10%. La contrainte de rupture est très élevée.

Les plastiques durs supportent un allongement de 0,5%.

Pour que le phénomène soit réversible, il faut qu'il y est des pontages.

Chapitre I : Partie Théorique.



Le polymère va retourner à sa forme amorphe.

Elastomères	Plastiques	Fibres
Silicones	PE Téflon	
← Polystyrène →		
← PVC →		
	← Nylon →	
	← Polypropylène →	

Différence entre un thermoplastique et un thermodurcissable : [18, 19]

Un thermoplastique est un plastique qui a été moulé à chaud (au dessus du point de fusion) et il est utilisé à froid.

Un thermodurcissable est un plastique qui a été moulé à chaud et a été réticulé à cette température. Il ne pourra plus jamais changer d'état. Il devient résistant à la température.

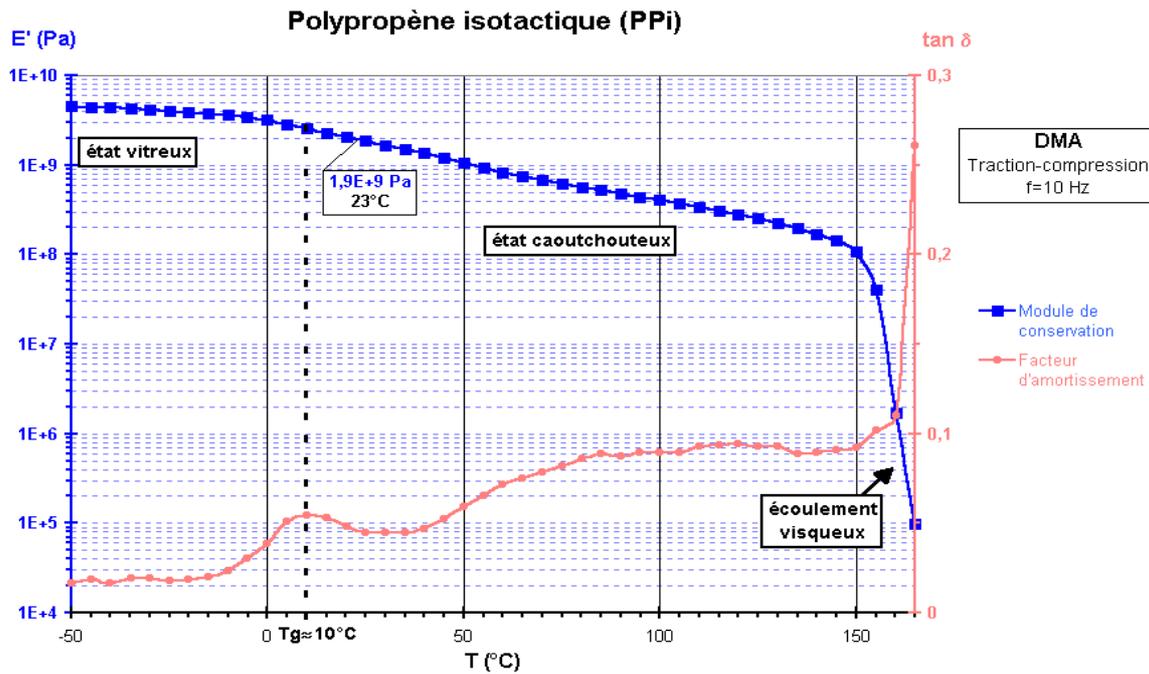
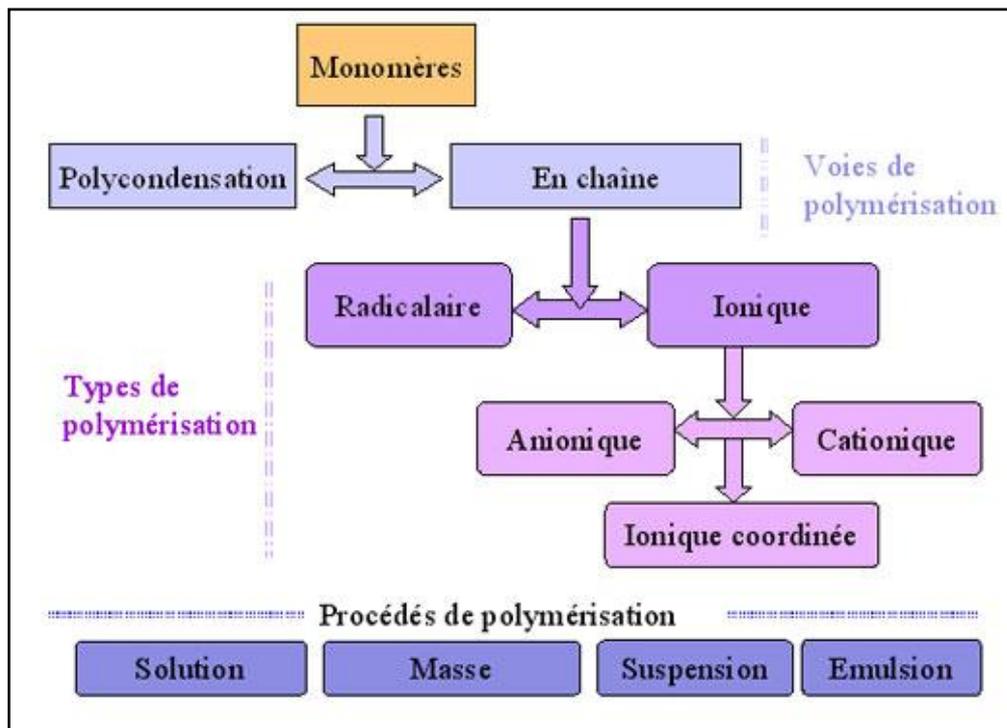


Fig. I-6 : Variation du module d'un polypropylène avec la température, obtenue par **analyse mécanique dynamique**

I-3. VOIES DE POLYMERISATION :

Il existe deux grandes voies de **polymérisation** : la polymérisation en chaîne et la polycondensation.



Voies, types et procédés de polymérisation.

I-3-1. La polycondensation [20]

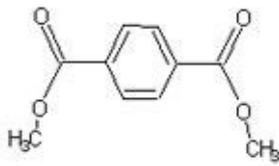
La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation **successives entre les** fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H_2O , fonction des monomères en présence. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

L'un des polycondensats les plus connus est le PET : PolyÉthylèneTéréphtalate qui fait partie de la famille des polyesters. Il est obtenu à partir de diméthyl téréphtalate (DMTP) et d'éthane1, 2-diol (ou éthylène glycol).

Chapitre I : Partie Théorique.



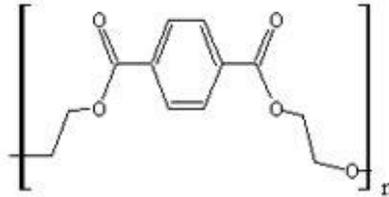
Bouteille d'eau en PET



DMTP



Ethylène Glycol

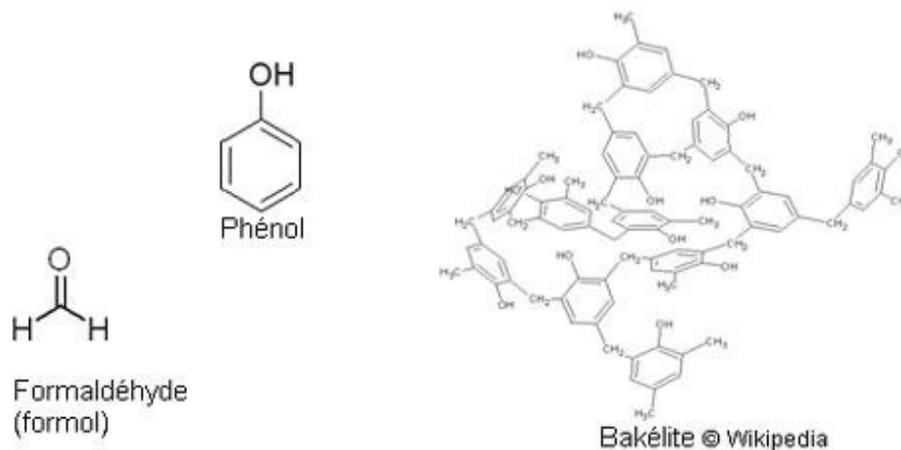


PET

En raison de sa faible perméabilité aux gaz, le PET est très utilisé comme contenant de liquides alimentaires. Il peut être recyclé sous forme de fibres (fibres textiles à base de PET dans les polaires) ou sous forme de contenants.

Les polyamides (Nylon), les polyesters, les silicones, et les Polyuréthanes sont également obtenus par polycondensation [20].

L'utilisation de monomères polyfonctionnels conduit à des systèmes tridimensionnels. La bakélite, obtenue à partir de phénol et de formaldéhyde est un polymère tridimensionnel. Ce polymère est un bon isolant thermique utilisé comme supports de circuits imprimés, queues de casseroles ...



La réticulation des résines époxy par des durcisseurs (diamines aromatiques par exemple) conduit à un polymère thermodurcissable dont les composites élaborés avec des fibres de verre sont utilisés comme matériau constitutif des coques de bateaux ultra légères. Certaines coques de bateaux sont en polyesters. La condensation de l'urée avec du formol donne une résine formant un réseau tridimensionnel serré, utilisée comme colle à bois et dans les panneaux de particules.

I.3.2 . La polymérisation en chaîne [21]

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1 seconde)

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- **L'amorçage** qui conduit à la formation du premier centre actif.
- **La propagation** pendant laquelle les macromolécules croissent.
- **La terminaison** qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. **En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires** [21]. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dis mutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée.

Chapitre I : Partie Théorique.

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée. La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition [22, 23]. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires.

Type de Polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Benzoïne Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivées d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Brønsted)	Chimique

L'amorçage radicalaire se fait par rupture homolytique d'une liaison (-O-O- dans les peroxydes par exemple).

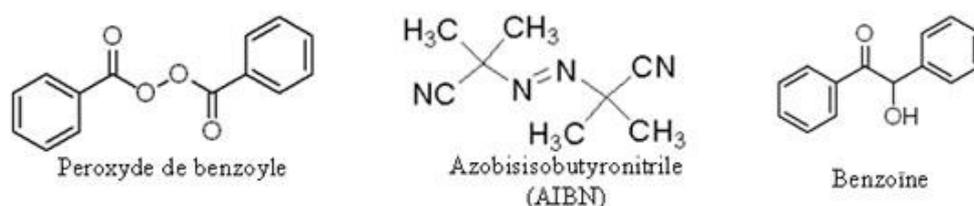


Fig.I.7

Les matériaux obtenus par polymérisation ionique ont une structure et des caractéristiques mieux contrôlées que celles des matériaux obtenus lors des polymérisations radicalaires. Les réactions de polymérisation ioniques sont plus rapides du fait du nombre important de centres actifs.

Chapitre I : Partie Théorique.

L'orientation vers une polymérisation anionique, cationique ou radicalaire est fonction du caractère électro-donneur ou électro-attracteur des substituants du groupement fonctionnel, de l'encombrement stérique et des possibilités de stabilisation par mésomérie du centre actif créé. Un polymère donné peut être obtenu suivant différents types de polymérisations mais les caractéristiques du matériau final seront fonction du type de polymérisation choisi. Ainsi, le Polyéthylène (PE) produit par voie radicalaire est fortement ramifié (basse densité) alors que le PE produit par polymérisation ionique coordonnée est linéaire et possède une masse M_n très élevée (haute densité).

Parmi les polymères d'usage courant obtenus par polymérisation radicalaire, on peut citer le polychlorure de vinyle (PVC) obtenu à partir du chlorure de vinyle, le Polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon), le polystyrène (PS) obtenu à partir du styrène et certains copolymères de styrène et de diènes.

L'un des polymères d'importance également obtenu par voie radicalaire est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) obtenu par homopolymérisation du Méthacrylate de Méthyle.

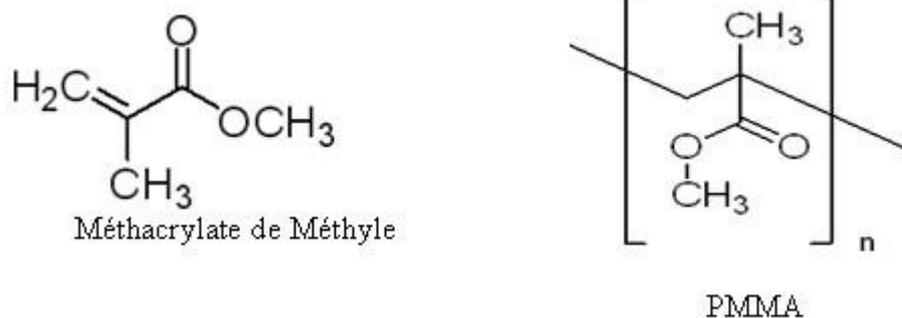


Fig.I.8

Le PMMA est un matériau rigide possédant d'excellentes qualités optiques. Il est entre autres utilisé pour les prothèses dentaires, les cristallins artificiels, les enseignes, les meubles design, les accessoires de sécurité, les biberons...etc. Il est également connu sous les appellations Plexiglas, Altuglas, Lucite ou simplement verre acrylique.

Chapitre I : Partie Théorique.



Biberon « incassable » : corps en PMMA, bague en PP et tétine en Silicone (moins résistante aux micro-ondes)

Les premières lentilles de contact étaient élaborées en PMMA. Toutefois, la rigidité du matériau les rendait impropres à leur usage (irritation, faible perméabilité aux gaz). Le PMMA a donc été remplacé dans un premier temps par des copolymères PMMA-Silicone pour des lentilles semi-rigides perméables aux gaz. Les lentilles souples sont faites à partir d'hydrogels de poly(méthacrylate de 2-hydrox éthyle) réticulé (PHEMA). Ce dernier, grâce au groupement hydroxyle et à la réticulation avec du di méthacrylate d'éthylène glycol **est** hydrophile sans être soluble. Ce matériau aurait une faible tenue mécanique en l'absence de réticulation.



Lentilles de contact

Le PMMA peut être refondu et remoulé. Il peut également être dépolymérisé à chaud pour la synthèse d'un nouveau polymère.

Parmi les polymères obtenus par voie ionique, on peut citer entre autres le PS, les poly diènes et les polymères obtenus à partir de di alkyl oléfines ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2)-\text{n}$, R_1 et R_2 sont des groupements alkyls).

Chapitre I : Partie Théorique.

Les élastomères synthétiques sont obtenus par polymérisation ionique coordonnée (EPR, EPDM..). L'élastomère le plus connu est le caoutchouc naturel. Les élastomères sont appréciés pour leur grande incompressibilité, leur grande déformabilité et leur caractéristique rebond. Ainsi, les élastomères synthétiques sont utilisés comme joints d'étanchéité (silicone, acrylique), comme colle (polychloroprène plus connu sous le nom commercial néoprène ®) ou comme absorbeurs de chocs. L'un de ces absorbeurs de choc est le SBR, un copolymère styrène-butadiène.



Intérieur d'un casque en polystyrène élastifié

Les propriétés mécaniques des élastomères sont améliorées par la vulcanisation qui consiste à introduire un nombre raisonnable de ponts covalents entre les chaînes du polymère. Les pneumatiques sont composés d'un mélange de caoutchouc naturel, de caoutchouc synthétique, d'agents de vulcanisation (contenant du soufre), d'accélérateurs de vulcanisation, et d'additifs.



Pneumatique : tenue à l'abrasion

L'un des caoutchoucs synthétiques les plus utilisés est un copolymère Styrène-Butadiène comportant 15% molaires de styrène (SBR = Styrène-Butadiène Rubber).

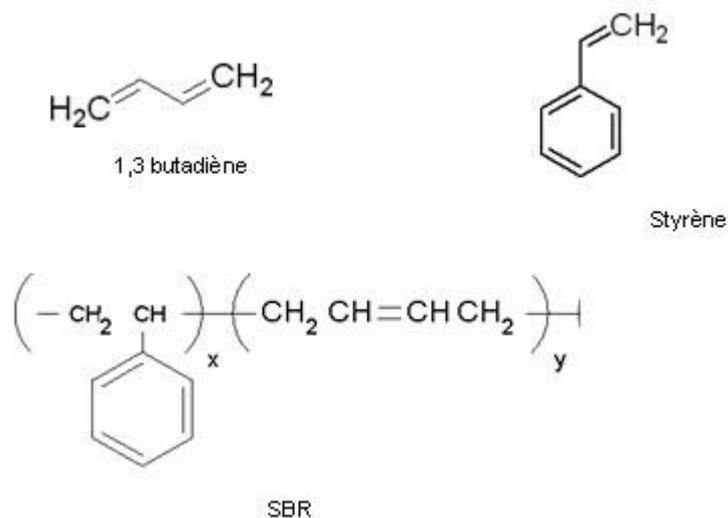


Fig.I.9

Les chambres à **air** et le revêtement intérieur des pneumatiques tubeless initialement en caoutchouc butyle sont actuellement en caoutchouc butyle halogéné. Le caoutchouc butyle est obtenu par vulcanisation de polyisobutylène. Ce polyisobutylène est en réalité un copolymère statistique obtenu par polymérisation cationique d'iso butylène (98% molaires) et d'isoprène (2% molaires).

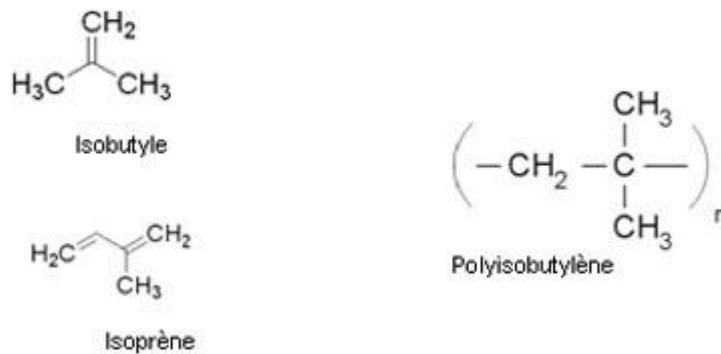
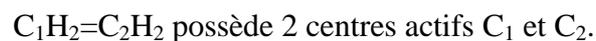


Fig.I.9

La présence d'isoprène dont il reste une double liaison après polymérisation permet la vulcanisation. Le caoutchouc butyle est environ 30 fois moins perméable que le caoutchouc naturel.

Ce type de polymérisation concerne les doubles liaisons. On a alors deux sites réactifs possibles par monomère.



I.3.2-1. Caractéristiques générales des polymérisations en chaîne. [21]

Généralités :

Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation [20].

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

La première phase est la phase d'amorçage.

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



M* est le monomère activé ou centre actif.

La deuxième phase est la phase de propagation.

Chapitre I : Partie Théorique.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

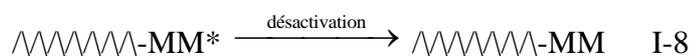


Pour symboliser M_nM^* , on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* (M_nM^*).

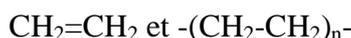
On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



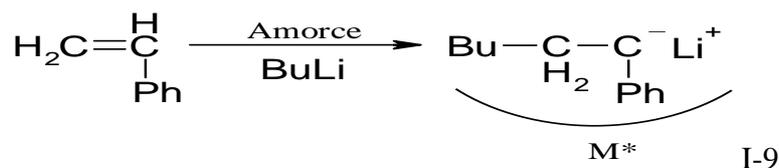
Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.



Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

En vérité, la proportion de M^* dans le milieu de la réaction est très faible.

Si on met autant de A que de M, tous les monomères sont actifs dès le départ il ne se passe plus rien car deux centres actifs ne réagissent pas entre eux. En polymérisation en chaîne, tout monomère activé doit réagir avec un monomère désactivé.



Chapitre I : Partie Théorique.

Il est nécessaire d'avoir une toute petite quantité d'amorceur. Ainsi, la concentration en amorceur A est de l'ordre de 10^{-5} M alors que la concentration en monomère est de l'ordre de 0,5M.

I.3.2.2. Différence entre polycondensation et polymérisation en chaîne.

La polymérisation en chaîne se déroule donc de manière différente que la polycondensation.

Dans notre cas, la disparition du monomère est progressive et assez régulière car la proportion de molécules activées est très faible. De plus, le polymère dans ce cas a la même structure que le monomère car il n'y a pas de pertes de petites molécules.

En polycondensation, à l'inverse, pratiquement tous les monomères ont disparu dès le départ. De plus, le polymère a une structure différente de monomère du fait de pertes de petites molécules (H_2O , CO_2 ...).

Ainsi on va voir, suivant le type de polymérisation, une évolution différente du \overline{DP}_n et de $[M]$:

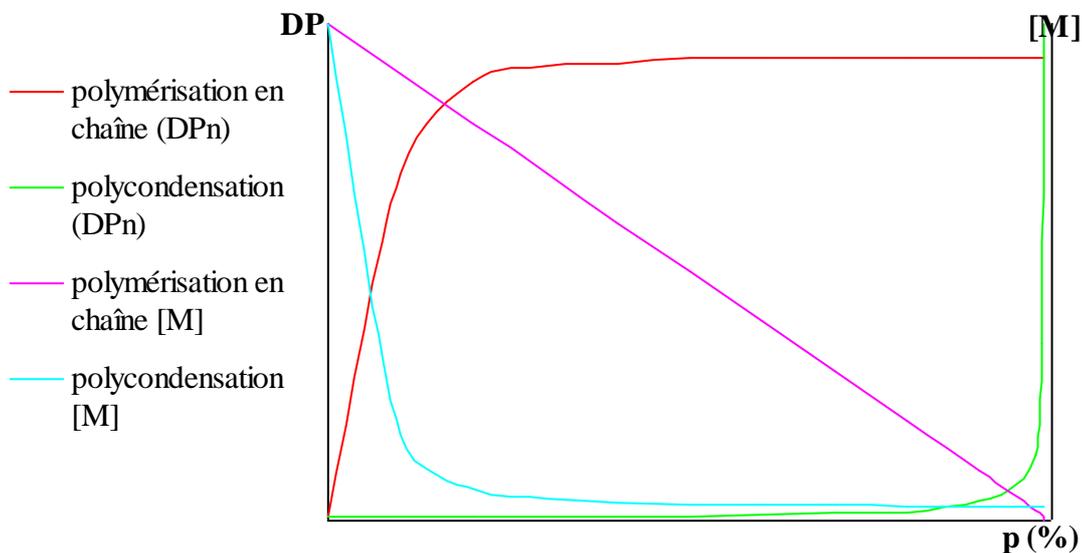
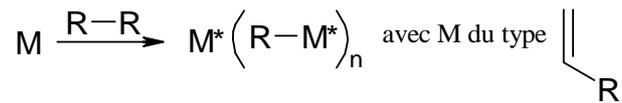


Fig. I.10

I.3.3 Nature des centres actifs.

On va étudier les centres actifs dans le cas des doubles liaisons.

Chapitre I : Partie Théorique.



La nature du centre actif va dépendre de la nature de R.

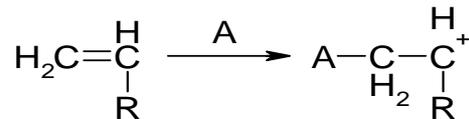
Il existe trois espèces de centres actifs.

a) Le centre actif est un carbocation :

Dans ce cas, on parle de polymérisation cationique.

Le groupement R a tendance à être donneur d'électrons (exemple : CH₂-CH₂-O-...).

Exemple :

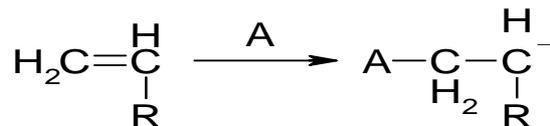


b) Le centre actif est un carbanion :

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique.

Le groupement R a tendance à être accepteur d'électrons (exemple : CN, COOR,...).

Exemple :

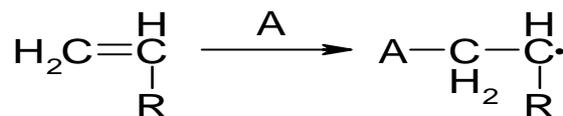


c) Le centre actif est un radical :

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire.

Le groupement R doit être compatible avec la formation de radicaux (exemple : Ph, Cl, COOCH₃...).

Exemple :



Chapitre I : Partie Théorique.

Voici différents exemples de monomères qui influencent sur le type de polymérisation en chaîne.

Monomère	Radicalaire	Cationique	Anionique
$CH_2=CH_2$	⊕	⊕	—
$CH_2=CH-Cl$	⊕	—	—
$CH_2=CH-OOCR$	⊕	—	—
$CH_2=CH-O-R$	—	⊕	—
$CH_2=CH-C\equiv N$	⊕	—	⊕
$CH_2=CH-Ph$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-CH=CH_2$	⊕	⊕	⊕
$CH_2=CH-COOCH_3$	⊕	—	⊕

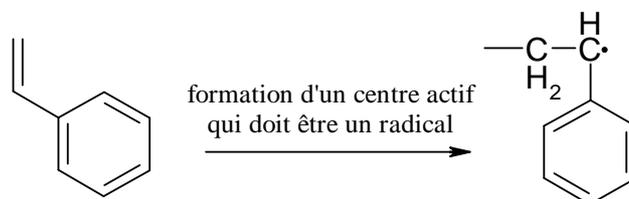
Avec un groupement phényle, la mésomérisation de la charge \oplus et \ominus dans le cycle explique pourquoi, avec ce R, on peut effectuer les trois types de polymérisations en chaîne.

De manière générale, un groupement accepteur entraîne une anionique et un donneur une cationique.

I.3.4. Polymérisation radicalaire. [21]

1) Formation du centre actif.

Pour former les centres actifs, nous avons besoin d'un amorceur qui va faire apparaître le radical.



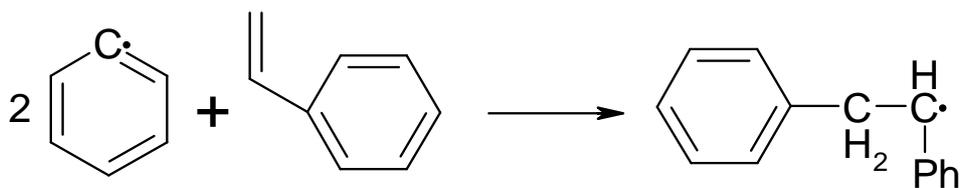
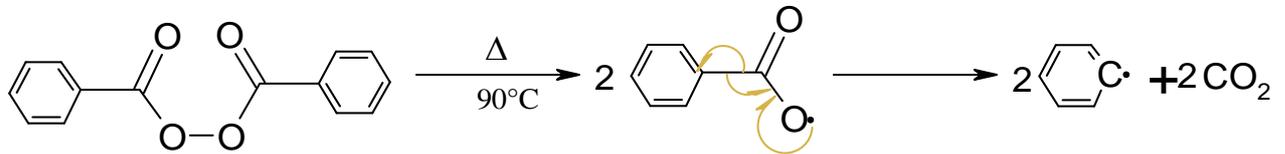
Il existe plusieurs types d'amorceur.

a) Amorceur thermique.

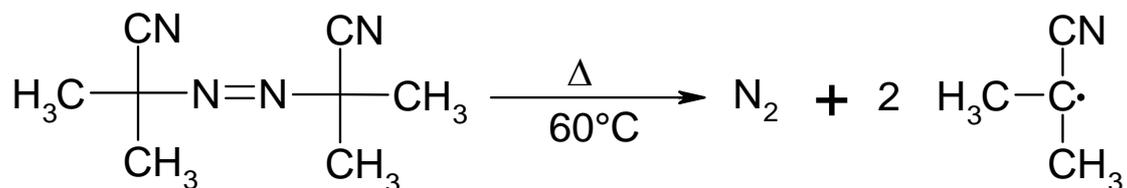
Chapitre I : Partie Théorique.

C'est une molécule qui, quand on la chauffe, se décompose en radicaux. Les radicaux sont alors capables de transférer leurs électrons au monomère.

Exemple avec la peroxyde de benzoyle :



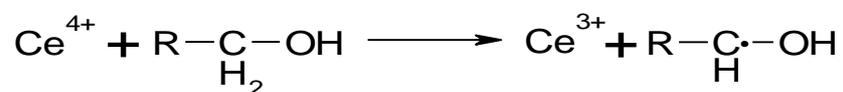
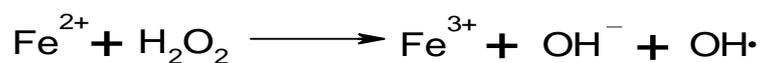
Un autre amorceur couramment utilisé est l'azobisisobutyronitrile AIBN :



b) Amorceur redox.

Ces catalyseurs sont utilisés dans le 1^{er} cas de polymérisation radicalaire en milieu aqueux. Le polymère forme alors avec l'eau une émulsion.

Les amorceurs couramment utilisés sont OH[•] Et RC[•]HOH.



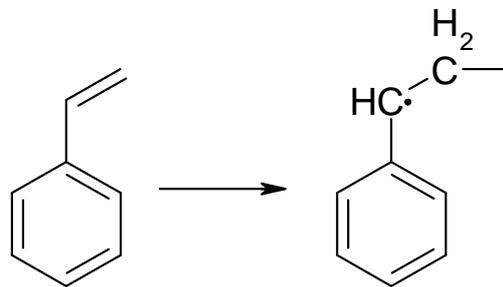
Cette catégorie d'amorceur est très importante.

c) Amorceurs de type radiations ionisantes.

Les radiations ionisantes utilisées sont les rayons X, γ etc.

Chapitre I : Partie Théorique.

Dans ce cas, on observe des amorçages directs. Les mécanismes réactionnels ne sont pas complètement connus dans ce type d'amorçage.



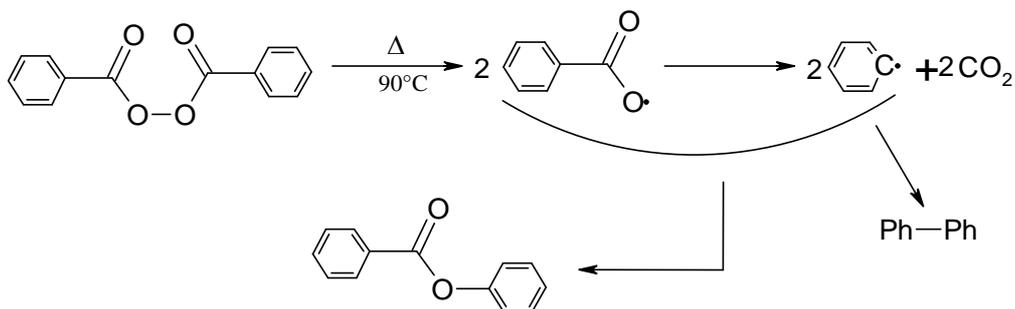
L'avantage de ce type d'amorceur est que l'on ne rajoute pas une espèce chimique en bout de chaîne.

d) Conditions d'utilisation de l'amorceur.

Dans une réaction, la concentration en amorceur est de 10^{-6} à 10^{-8} mol L^{-1} de radical pour 0,5 à 10 mol L^{-1} de monomère.

Quand on polymérise en masse, on utilise une convention propre au calcul de polymérisation. On parle alors de concentration d'un monomère même si celui-ci est en masse. Ainsi, si on part de 0,5 L de styrène, on va pouvoir calculer sa masse grâce à sa densité ($m = d \times V$). De cette masse, on va pouvoir en tirer le nombre de moles grâce à la masse molaire ($n = m/M$). On obtient alors la concentration du styrène ($C = n/V$).

Un amorceur n'est jamais efficace à 100%. En effet, la recombinaison des radicaux diminue l'efficacité réelle de l'amorceur.



Ainsi, seule une fraction de l'amorceur est efficace. Appelons cette fraction f .

Si la réaction est efficace à 100%, $f=1$. Dans la réalité, 30 à 80% de l'amorceur est efficace donc f appartient à $[0,3 ; 0,8]$. Ce facteur tient compte des pertes par désactivation.

Chapitre I : Partie Théorique.

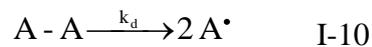
Dans le cas, d'un rayonnement γ , il n'y a pas de perte d'efficacité car chaque rayon de lumière entraîne la formation d'un radical.

Pour compenser les pertes, on rajoute donc en cours de manipulation de l'amorceur.

2) Cinétique d'une polymérisation radicalaire. [23, 24]

a) Amorçage.

Le peroxyde de benzoyle et l'AIBN se décomposent en deux radicaux R^\bullet .



k_d est la constante de dissociation de $[A]$.

$$v_d = 2k_d[A] \times f \quad \text{I-11}$$



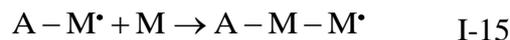
k_a est la constante d'amorçage du polymère.

$$v_a = k_a[M][A^\bullet] \quad \text{I-13}$$

v_d est la vitesse limitante car c'est la plus lente. Globalement, on a donc :

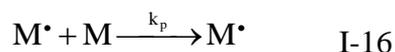
$$v_a = 2 f k_d[A] \quad \text{I-14}$$

b) Propagation.



Il y a équiréactivité des centres actifs quelle que soit la longueur de la chaîne portée par le

monomère ($AM^\bullet \equiv AMMM \equiv A(M)_n M^\bullet$).



Chapitre I : Partie Théorique.

k_p est la constante de propagation du polymère.

$$v_p = k_p [M][M^\bullet] \quad \text{I-17}$$

La détermination de $[M^\bullet]$ est difficile car toute chaîne porteuse de M^\bullet s'écrit M^\bullet .

c) Terminaison.



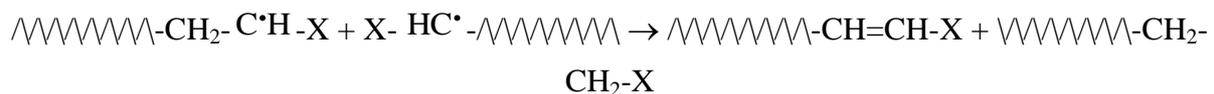
Il va y avoir désactivation du monomère radical. Dans ce cas, on observe deux cas :

La première est une réaction de recombinaison.



Dans ce cas, on a statistiquement un doublement de la masse.

La deuxième est une réaction de dismutation.



Dans ce cas, on a deux espèces inactives. Cette réaction n'a pas beaucoup d'influence sur les masses.



On a alors la vitesse de terminaison v_t .

$$v_t = 2 k_t [M^\bullet]^2 \quad \text{I-20}$$

Le 2 n'a pas de réelle signification mais est plutôt là par convention.

Remarque :

Chapitre I : Partie Théorique.

L'hypothèse de l'état quasi - stationnaire (EQS) est l'état où, à tout instant, il y a autant de centres actifs détruits que formés. On a donc $dM'/dt = 0$ et par conséquent $v_a = v_t$ et donc

$$f k_d [A] = k_t [M\cdot]^2 \quad \text{I-21}$$

De cela, on peut en déduire $[M\cdot]$ car k_d est stable, f est connu, $[A]$ choisi et k_t est mesuré.

On a donc $[M\cdot]$:

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}} \quad \text{I-22}$$

On remplace alors ceci dans $v_p = k_p [M][M\cdot]$ et on obtient :

$$v_p = k_p [M] \times \sqrt{\frac{f k_d [A]}{k_t}} \quad \text{I-23}$$

Ainsi, de manière générale, on assimile v_p la vitesse de propagation à la vitesse de polymérisation.

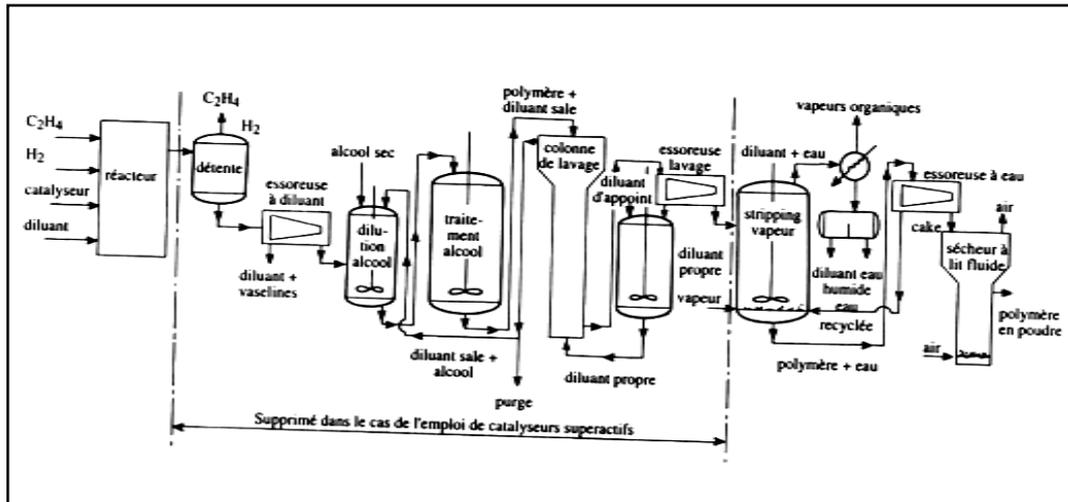
4) Exemples de polymères « radicalaires » industriels.

a) Le polyéthylène (PE).

La production mondiale est de 15 à 20 millions de tonnes par an.

Les procédés utilisés sont différents de ceux utilisés en laboratoire. Le polyéthylène est synthétisé à partir du gaz éthylène. Le problème est qu'à température ambiante, le réactif est un gaz. On augmente donc la pression pour que l'éthylène soit sous forme liquide. On l'utilise à une température de 300°C et à une pression de 150 à 300 Mpa.

Chapitre I : Partie Théorique.



Le polymère obtenu n'a pas un taux de conversion très élevé car s'il l'était, il prendrait en masse dans le réacteur et l'encrasserait.

Dans ce cas, on obtient un polymère de faible qualité car il est très branché du fait d'un très grand nombre de réactions de transfert.

Comme le polymère est très branché, il va être peu cristallin.

Si ce polymère est très linéaire, il va former des couches qui vont pouvoir s'organiser et former un réseau cristallin.

Dans notre polymère, on a un taux de cristallinité de 40 % c'est à dire que seulement 40 % de la masse va former des zones cristallines et 60% des zones amorphes.

En plus, ce polymère aura tendance à avoir une basse densité car si l'échantillon était très cristallin, l'espace occupé serait moindre que celui possédant des chaînes non réticulés et donc sa densité serait grande.

Dans notre cas, la densité du polystyrène est de 0.92.

Le polystyrène est un thermoplastique semi-rigide c'est à dire un plastique que l'on peut mouler à chaud et qui garde sa forme.

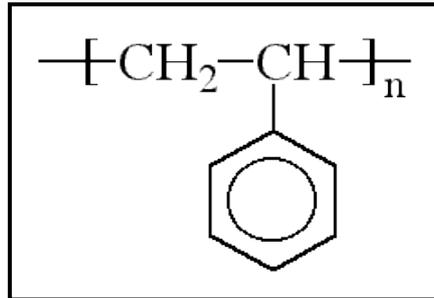
Sa transition vitreuse T_V est de $120^\circ C$ et sa température de fusion de $110^\circ C$. Le polyéthylène à une température de changement d'état supérieur à $100^\circ C$, ce qui va permettre d'adapter les récipients dès qu'on les chauffe.

Le polyéthylène est un isolant exceptionnel ; 8 % de la production est consacrée aux applications d'isolations des câbles électriques.

Chapitre I : Partie Théorique.

60 % de la production sert comme emballage car il est souple, malléable et résistant à la déchirure. On utilise plutôt le polyéthylène comme matériau d'emballage technique qu'alimentaire.

b) Le polystyrène (PS). [25]



Monomères constitutifs

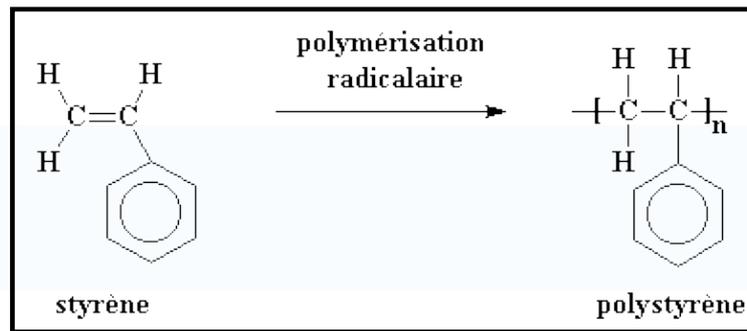
La synthèse du polystyrène en masse provoque un effet Trommsdorff [26, 27]. Par conséquent, la réaction se fait en émulsion ou en solution car c'est plus économique.

Le styrène :

Le styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ est le monomère principal des polymères styréniques, il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène.

La compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères a permis le développement d'une famille variée de polymères avec des propriétés différentes allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant aux chocs, du rigide à l'élastomérique. Le plus important est le polystyrène (le styrène est le seul monomère).

Les polystyrènes (PS) sont des matériaux thermoplastiques amorphes ils résultent de la polymérisation radicalaire du monomère styrène, lui-même issu du pétrole (alkylation du benzène). [25]



Copolymères :

II-1 Polystyrène choc (SB) :

Si on prenait du monomère styrène, et qu'on le fasse polymériser (par polymérisation radicalaire), mais en mélangeant, disons un peu de polybutadiène, et de fait le polybutadiène copolymère avec le monomère styrène, pour obtenir un type de copolymère appelé copolymère greffé. C'est un polymère avec des chaînes de polymères qui poussent sur lui, et ces chaînes sont d'un type différent de la chaîne principale. Dans notre cas, c'est une chaîne de polystyrène avec des chaînes de polybutadiène qui poussent sur lui.

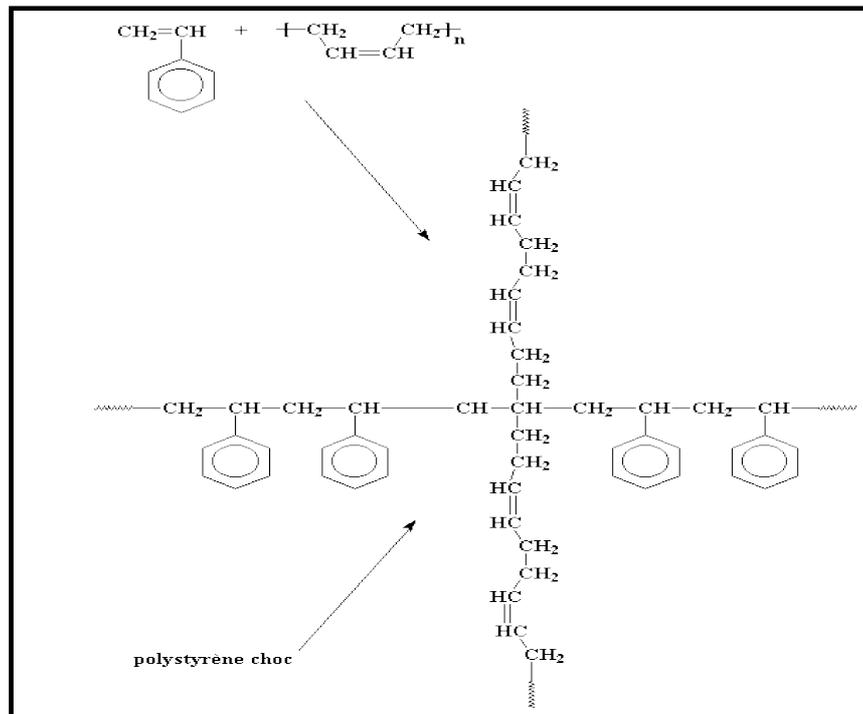


Fig. I.11 : Polystyrènes choc

Chapitre I : Partie Théorique.

Cela le rend plus résistant, moins fragile, et capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal. Ce matériau est appelé **polystyrène choc**, ou HIPS (High-impact polystyrène) [28].

* L'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) :

Est obtenu par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN) avec adjonction d'un élastomère acrylique greffé [25].

* L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) : [29]

Est schématiquement obtenu en dispersant une phase élastomérique greffée (butadiène) dans une phase styrénique (ABS) La résistance au choc est très nettement améliorée (entre 40 C° et 80 C°)

- ❖ L'ABS est opaque du fait de sa structure à deux phases
- ❖ La résistance chimique est semblable à celle du SAN.

* Le polystyrène anhydride maléique modifié élastomère (mSMA):

Ce polymère, qui présente une température de transition vitreuse de 30C° supérieure à celle du PS, offre une bonne résistance thermique [18].

II. Les mélanges ou alliages à base de polystyrène :

Le polystyrène ne se mélange pas avec beaucoup de polymères, mais si l'on utilise un copolymère fait de styrène et de p-(hexafluoro-2-hydroxyisopropyle) styrène, le mélange devient possible [28].

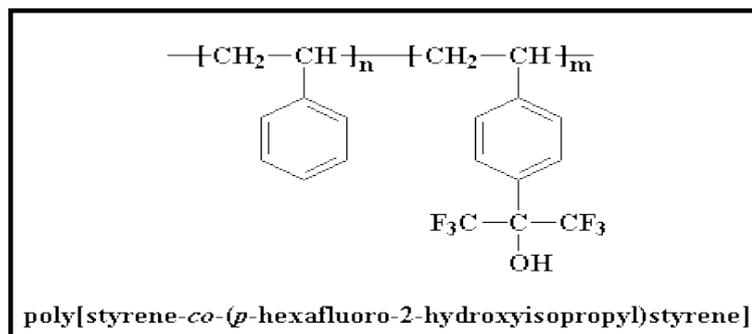


Fig. I.12 : poly [styrène-co-(p-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl) styrène.

Il devient donc facile de mélanger un copolymère à des polycarbonates, poly méthacrylate de méthyle, et poly acétate de vinyle.

Si on prend un copolymère statistique de styrène et d'acrylonitrile. Ce copolymère peut se mélanger au poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [29].

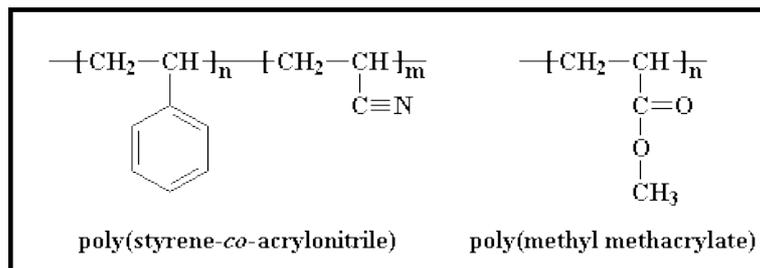


Fig. I.13 : Poly (styrène-Co-acrylonitrile) et le poly (méthyle méthacrylate)

Propriétés du polystyrène [25]

1/. Propriétés chimiques :

Les polystyrènes résistent bien aux acides dilués, aux solutions salines aqueuses et aux bases. Les acides très oxydants l'attaquent (nitrique). Le PS se dissout et gonfle dans de nombreux milieux organiques.

Le SAN (copolymère styrène -acrylonitrile) et l'ABS (copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène) résistent bien aux hydrocarbures, huiles, graisses (intéressants pour les usages mécaniques).

- Fissuration : le PS-CHOC en faibles épaisseurs, thermoformé, est sensible à la fissuration.
- les colorants et charges inertes accentuent cet effet.
- l'addition de PS « cristal » dans un PS-CHOC diminue cet effet de fissuration.
- Action physiologique : les PS standard peuvent convenir pour la fabrication d'objets satisfaisant aux règlements sur les denrées alimentaires (pots de yaourt ou de matière grasse). "L'alimentarité" étant conditionnée par le système d'adjuvant ou de coloration utilisé, il convient à chaque utilisateur de le vérifier pour son application propre. Les ABS sont reconnus de qualité alimentaire pour la fabrication d'objets utilitaires pour autant qu'il ne s'agisse pas d'emballage.

2/. Propriétés thermiques :

Les PS ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, sont combustibles.

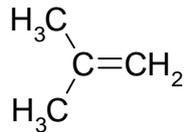
La température de décomposition du PS est de 280 à 320C°. Lors de sa combustion, le PS produit des fumées noires et denses du CO, CO₂ et H₂O et coule sous forme de gouttelettes.

Chapitre I : Partie Théorique.

I.3.5 La polymérisation cationique.

Le centre actif est un cation. Seul l'étude du monomère est intéressante en polymérisation cationique car la polymérisation cationique est identique à l'anionique sauf que le centre actif a changé de signe.

Le monomère de référence pour la polymérisation cationique est l'iso butylène.



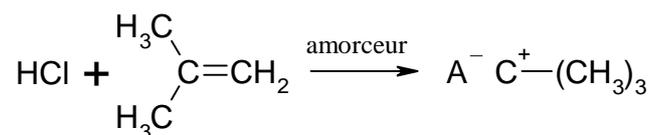
Il est utilisé pour la fabrication de matériau élastomère tel chambre à air, joint de cocotte minute, intérieur de pneus. L'imperméabilité au gaz est 100 fois supérieure à celle des caoutchoucs naturels. En plus, ces polymères à base d'isobutylène sont résistants thermiquement et peuvent être utilisés comme joints d'étanchéité dans les circuits vapeurs.

a) Amorçage.

On utilise généralement des acides ou des sels de cations stables pour amorcer une polymérisation cationique.

Acide de Brönsted :

Les acides de Brönsted conduisent très souvent à des oligomères.



Ce type d'amorçage de polymère est peu utilisé.

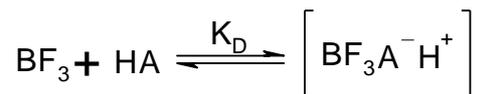
Acide de Lewis :

On utilise généralement TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 , ..., en clair tous les halogénures des métaux de transition.

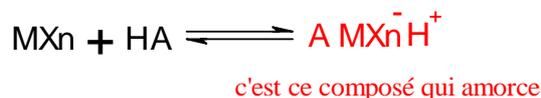
Mais l'acide de Lewis seul ne suffit pas pour la réaction. On rajoute donc un acide fort HA.

On a donc pour l'étape prépondérante :

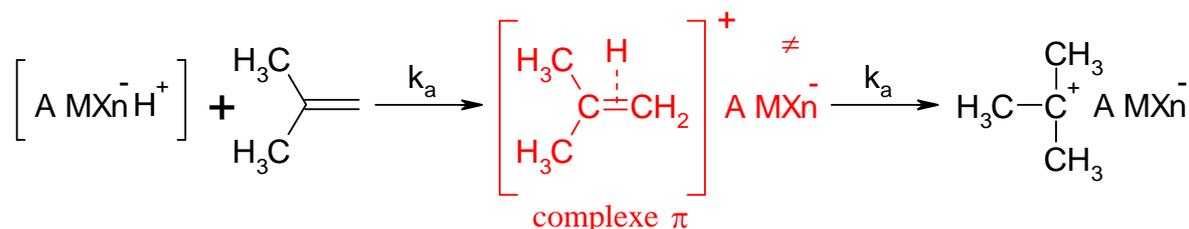
Chapitre I : Partie Théorique.



L'écriture générale de cette réaction est :



On a donc



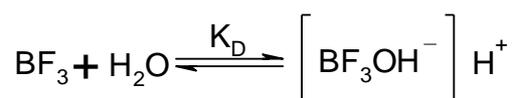
Le complexe π est un état de transition qui n'intervient pas en cinétique.

$$v_a = k_a [\text{M}] [\text{A}] = k_a [\text{M}] [\text{HA}] [\text{MX}_n] K_D$$

Cas particulier :

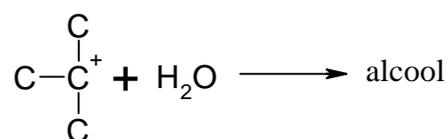
On se retrouve dans un cas particulier quand le composé protonique HA ajouté à BH_3 est H_2O .

On a alors l'équation :



H_2O est le cocatalyseur le plus utilisé.

Il faut cependant faire attention car le danger de ce catalyseur est qu'il peut réagir avec le carbocation pour former un alcool.



On s'est aperçu de ce rôle de cocatalyseur car quand on séchait les réactifs, on constatait que la réaction s'arrêtait et qu'au contraire, la réaction s'accélérait quand les réactifs contenaient des traces d'eau.

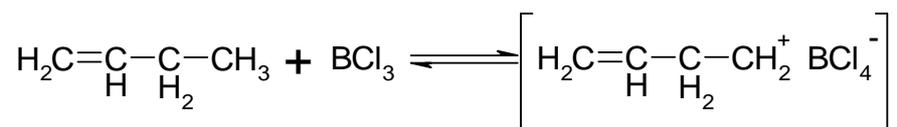
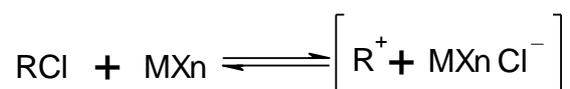
Chapitre I : Partie Théorique.

Cependant, il faut faire attention car la concentration en H₂O doit rester de l'ordre de 10⁻⁶ M.

H₂O qui est le tueur de polymérisation cationique est aussi le meilleur cocatalyseur.

Sels de cations stables :

On peut utiliser des sels de cations stables ou des dérivés halogénés RX (RCl) que l'on fait réagir sur un acide de Lewis (MX_n (généralement BCl₃)). Cela donne alors un carbocation.

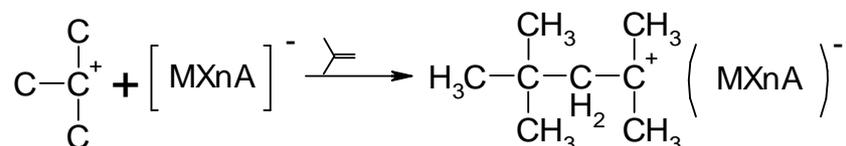


Les réactifs les plus utilisés pour la polymérisation cationique sont RCl + MX_n.

Chapitre I : Partie Théorique.

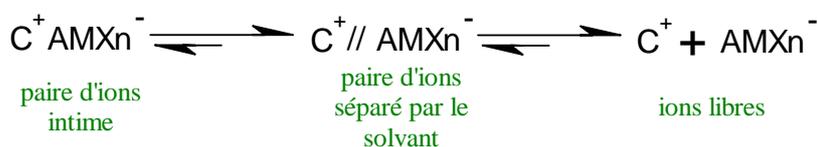
b) Propagation.

La propagation en polymérisation cationique, comme en polymérisation anionique, peut donner des phénomènes complexes et difficiles à définir. Pour étudier cette propagation, on va reprendre le monomère d'iso butylène.



avec $v_p = k_p [\text{M}] [\text{M}^*]$.

Comme en anionique, $[\text{M}^*]$ va dépendre de plusieurs choses.



k_p augmente d'autant plus que les ions sont séparés

Cette séparation des ions dépend de la constante diélectrique ϵ du solvant, de la température et de la taille du contre ion.

Elle dépend de la température car les constantes k en dépendent et que la solvation des extrémités ioniques est fonction de la température. Ainsi, plus une extrémité est solvate et plus elle va réagir différemment avec la température. Cependant, la solvation diminue quand la température augmente à cause de l'agitation thermique.

La séparation dépend également de la taille du contre ion. Si le contre ion est petit (par exemple BF_3), il va pouvoir rester très proche du petit carbocation. Par contre, si le contre ion est gros, on aura tendance à avoir des ions libres.

Exemple 1 :

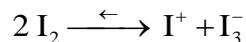
On va observer la variation de k_p en fonction de plusieurs amorceurs avec le monomère de styrène et CH_2Cl_2 comme solvant.

Type amorçage	Brönsted	Lewis	sels de cations
Amorceur	HClO_4	$\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	I_2

Chapitre I : Partie Théorique.

k_p	17	6	0,003
-------	----	---	-------

Quand I_2 est utilisé comme amorceur cationique, on le considère comme I_3^- .



I_2 est le plus gros contre ion de la série et donc k_p est la plus petite.

Exemple 2 :

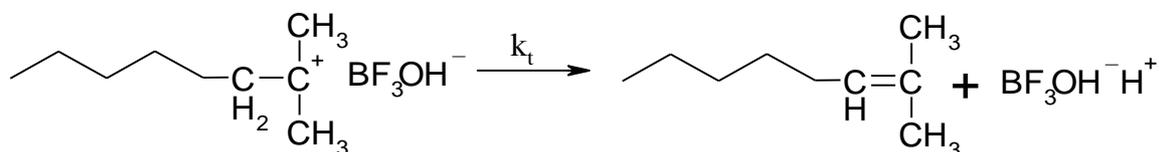
On va observer la variation de k_p en fonction de la constante diélectrique de plusieurs solvants avec le monomère de styrène et $HClO_4$ comme amorceur.

Solvant	CCl ₄	CCl ₄ CH ₂ Cl ₂	CCl ₄ CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂
Pourcentage	100	40 60	20 80	100
ϵ	2,3	5,16	7	9,72
Amorceur	HClO ₄	HClO ₄	HClO ₄	HClO ₄
k_p	0,001	0,4	3,2	17

Quand ϵ augmente, k_p augmente car la concentration en ions libres augmentent du fait de l'augmentation de la polarité du solvant.

c) Terminaison.

Le seul mode de terminaison possible est unimoléculaire comme en polymérisation anionique car deux cations ne peuvent pas se recombiner.



On observe que très rarement ce type de recombinaison covalente du cation et du contre ion.

On a donc $v_t = k_t [M^*]$.

Chapitre I : Partie Théorique.

Les chercheurs se sont demandés pourquoi on n'aurait pas, comme en anionique, des polymères vivants. La raison principale est qu'en polymérisation cationique, il existe une écriture de terminaison.

d) Polymérisation vivante.

On s'est posé la question : comment supprimer la terminaison ou comment contrôler ce qui se passe au niveau du centre actif car la réaction va toujours se faire (pour arrêter cette terminaison, il faudrait atteindre la température de -100°C en 30s) ?

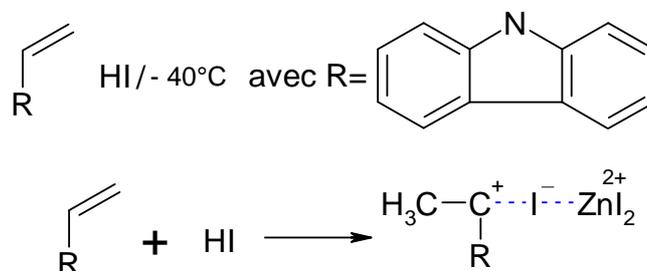
On va donc essayer de vérifier ce qui se passe au niveau du centre actif et contrôler la structure de l'extrémité active.

Ce contrôle va s'effectuer sur la distance entre le site carbocation C^+ et l'anion contre-ion.

Pour cela, on fait rentrer un monomère à la fois car il n'y a pas dans ce cas de capture du proton par le contre-ion.

Le maintien d'une distance contrôlée entre C^+ et le contre-ion empêche la réaction de terminaison moléculaire.

Exemple de polymérisation vivante :



La liaison C^+-I^- auquel on a rajouté l'additif ZnI_2 est assez lâche pour permettre une polymérisation vivante.

ZnI_2 va effectuer une faible attraction et va augmenter la séparation $\text{C}^+ \text{I}^-$. Cela va permettre l'insertion d'un nouveau monomère.

On a également une polymérisation vivante avec $\text{R}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

La polymérisation vivante radicalaire existe maintenant.

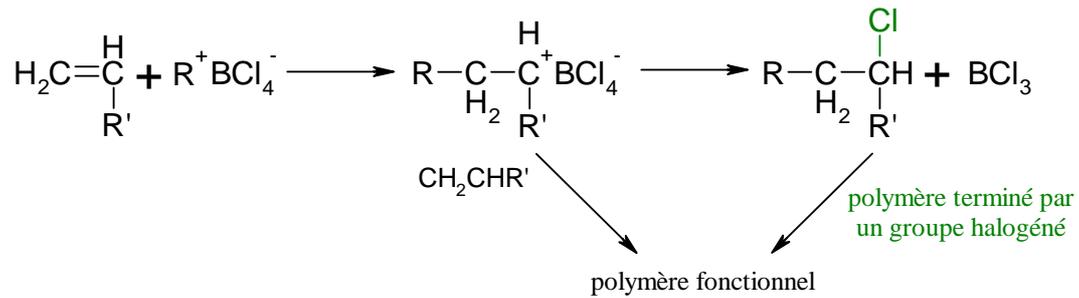
Chapitre I : Partie Théorique.

e) Réaction de transfert à l'amorceur.

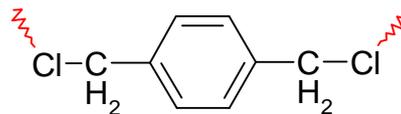
Au départ, c'est une réaction parasite entre un acide de Lewis et un chlorure d'alcane.



Exemple :



On retrouve ces réactions de transfert dans les polymères téléchéliques.



Chapitre II

Méthodes d'analyse des Polymères

II-1-INTRODUCTION [31] :

Les polymères sont de nature organique et autre sans pour autant être des composés simples. Ils sont intrinsèquement hétérogènes du fait de l'association des diverses molécules qui les composent. Chaque variante de ces molécules de base et de leur combinaison (micro structure) conduit à des caractéristiques et des propriétés différentes, liées plus ou moins directement à leur nature. Par ailleurs, l'adjonction de charges et d'additifs au polymère de base modifie significativement les propriétés globales du matériau.

Les méthodes classiques de caractérisation (chimie, physique, mécanique) ne sont plus suffisantes pour analyser et interpréter correctement le comportement de ces matériaux. Une approche multidisciplinaire, grâce à une panoplie d'essais spécifiques et indispensable. Ces techniques destructives sont regroupées au sein de la physico-chimie. En général, elles permettent

- * l'identification des composés.
- * La détermination de la composition et de la structure des polymères et des adjuvants.
- * Elles permettent de suivre l'évolution de tous les paramètres au cours d'un vieillissement ou d'une utilisation en service.

II-2-Principales méthodes physico-chimiques employées en expertise :

Globalement, mis à part les techniques classiques (densité, indice de réfraction, comportement à la flamme, aux solvants, indice de fluidité, viscosité,...) les principales sont les suivantes :

II-2-1 Méthodes spectroscopiques :

(IRTF ou infrarouge à transformée de Fourier, UV visible ultraviolets, RMN résonance magnétique nucléaire, RPE résonance paramagnétique électronique, Raman, diélectrique,.....) et spectrométries(masse, rayonnement X, analyses de surface ESCA...) Ces méthodes consistent à exciter ou irradier un échantillon à l'aide d'un rayonnement électromagnétique ou électronique, puis à enregistrer les spectres en énergie, les spectres d'absorption, d'émission ou de réflexion de l'échantillon ; parmi ces méthodes, la spectroscopie infrarouge est la technique la plus utilisée en expertise. Elle est relativement simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et permet d'identifier la plus part des composés

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

organiques. Ce n'est pas le cas par exemple de la RMN, qui nécessite un appareillage coûteux et une préparation minutieuse des échantillons

II-2-2 Méthodes thermiques :

AED : analyse enthalpie différentielle ou calorimétrie différentielle (DSC en langue anglaise)

TMA : analyse thermomécanique

ATG : analyse thermogravimétrique

DMA : analyse mécanique dynamique

Ces méthodes d'analyse thermique permettent d'étudier le comportement des matériaux soumis à des variations de température sous divers environnements (gazeux, contrainte mécanique).

Généralement ces techniques restent les outils de base de toute investigation en physico-chimie. Leur mise en œuvre est relativement simple. Ce qui les rend très accessibles dans l'industrie pour des contrôles de routine.

II-2-3 Méthodes chromatographique:

CPG : chromatographie en phase gazeuse

GPC : chromatographie par perméation de gel

HPLC : chromatographie liquide haute pression

Elles constituent des méthodes physico-chimiques de séparation de phases, de composés suivant leur masse, taille, polarité.

Ces méthodes, quoique moins employées que les précédentes en expertise, peuvent apporter de précieuses informations pour des problèmes bien spécifiques (recherche de polluants....)

II-3 La spectroscopie Infrarouge :

II-3-1 Introduction :

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour l'analyse de pollutions ou le contrôle en ligne de processus (également pour trier des matériaux en vue de leur recyclage).

Elle permet en effet l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz.....)

On peut en respectant certaines conditions, déterminer également la teneur d'une substance dans un mélange [31].

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

Mais de nos jours, les applications de la spectroscopie infrarouge connaissent un essor fabuleux depuis l'introduction des méthodes interférométries, où les appareils modernes sont basés sur un interféromètre de type Michelson, et grâce notamment à l'opération de traitement mathématique de l'interférogramme par des algorithmes rapides de transformée de Fourier permettant la reconstruction d'un spectre en fréquence. Cette révolution a donné naissance à une nouvelle génération d'instrument à la fois performant en vitesse d'acquisition et en sensibilité [32].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II-3-2 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

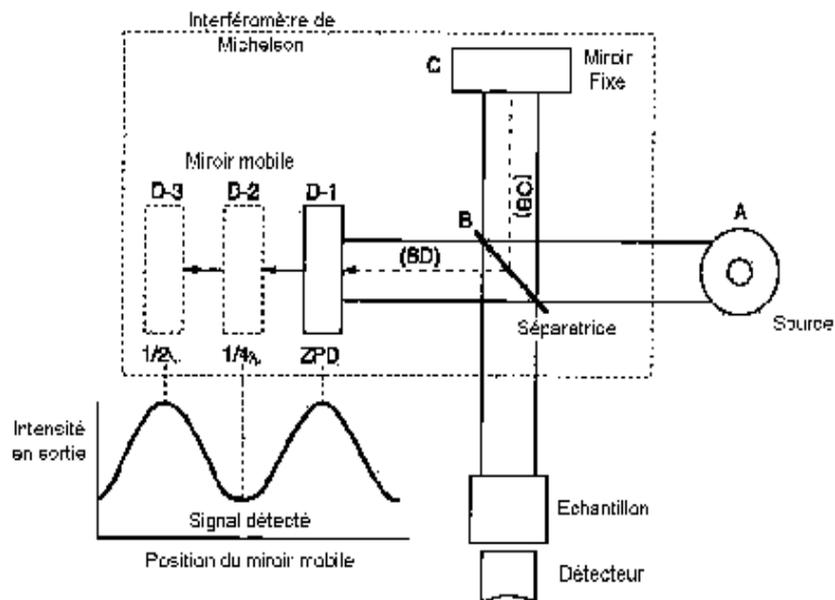


Figure II-1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

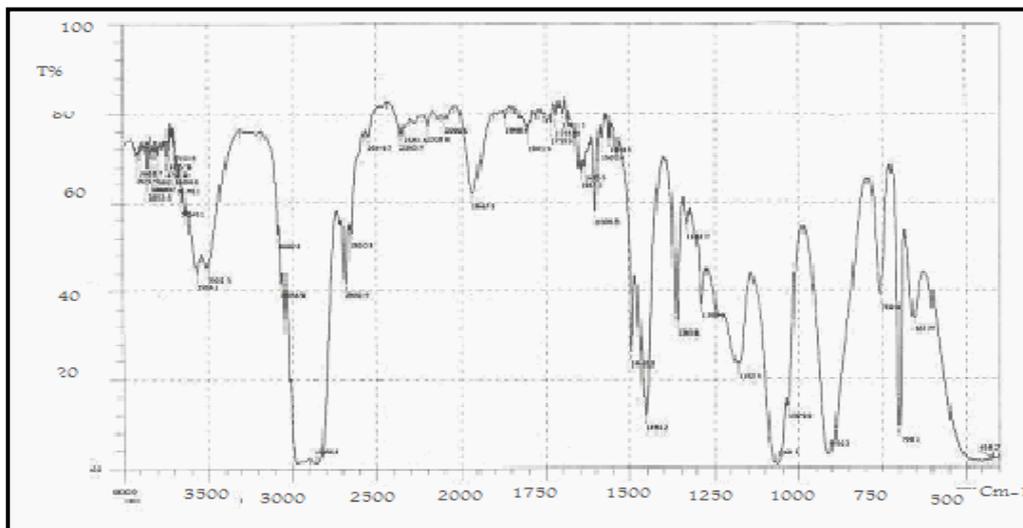


Figure II-2 : spectre IR du polystyrène

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4 Les analyses thermiques :

II-4-1 Caractéristiques thermiques :

Des caractéristiques thermiques des polymères sont couramment déterminées lors d'études du comportement de ces polymères vis-à-vis de l'augmentation de la température. La première est la température de transition vitreuse T_g , c'est-à-dire la température à laquelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. C'est au-delà de cette température que le matériau est mouillable. La deuxième est la température de décomposition T_d à partir de laquelle on observe la dégradation de ce polymère. Deux méthodes, entre autres, permettant l'analyse thermique des polymères sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG permet de déterminer la température de dégradation T_d d'un composé et l'ATD est utilisé pour déterminer sa température de transition vitreuse T_g .

Ces deux caractéristiques thermiques sont dépendantes non seulement du type de chaîne greffée, mais aussi du degré de la substitution (DS).

II-4-2 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (t_c) et une référence (t_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure II-3). D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions se caractérisent par des pics exothermiques.

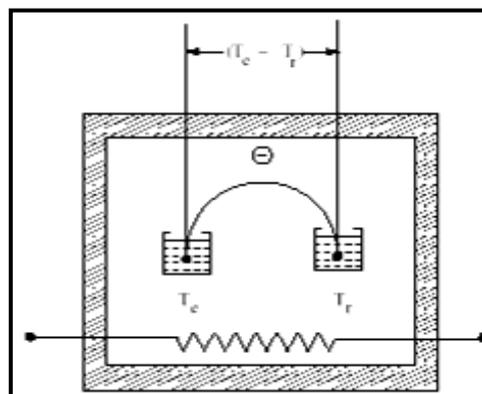


Figure II-3 principe fonctionnement du système ATD.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrie (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que l'émission de vapeurs) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple les analyses physico-chimiques telles que l'ATD, l'ATG, l'analyse IR sont mises en œuvre pour établir les paramètres de synthèse des oxydes de gadolinium [30].

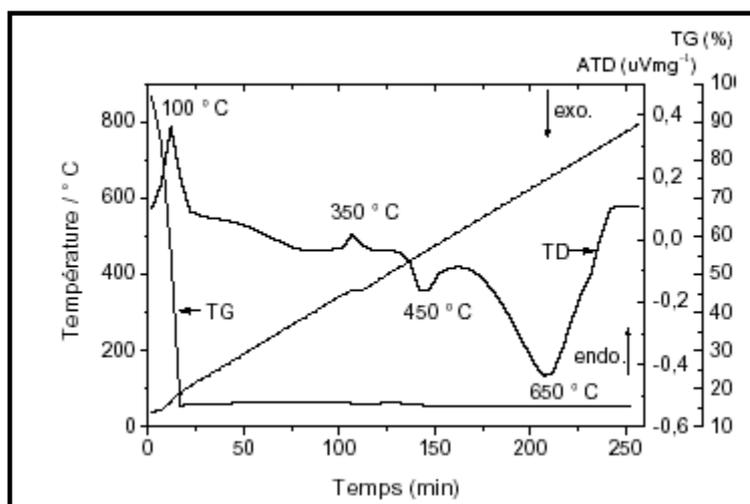


Figure II-4 Courbes ATD et ATG de l'oxyde de gadolinium non dopé.

Dans les années passées l'utilisation de l'analyse thermogravimétrie associée à la transformée de Fourier (TGA/FTIR), est la technique la plus utilisée par les scientifiques afin d'approfondir et comprendre le chemin thermique de la déchéance.

Cette technique utilisée pour approfondir la déchéance du méthacrylate du poly (méthyle) en présence de plusieurs additifs, greffé [33].

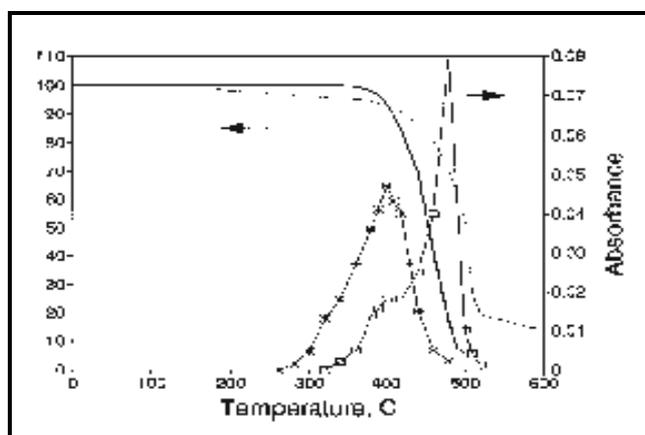


Figure II-5 : Composée des courbes de (TGA/FTIR) d'aromatiser à 909 cm^{-1} pour le copolymère de bloc de styrène-butadiène et son mélange avec de l'acide poly (vinylphosphonic).

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4-3 La thermogravimétrie TG [34] :

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative.

Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids [34].

Cette technique a été réalisée dans l'étude du comportement thermomécanique des mélanges réalisés à l'état fondu, à base de polystyrène modifié par différents taux de poly (chlorure de vinyle) plastifié PVC-PS, les courbes **TG** montre que Le plastifiant retarde la dégradation thermique des formulations, la perte de masse est importante pour les formulations les moins plastifiées [25].

II-4-4 Analyse thermique différentielle (ATD) :

II-4-4- a) Considérations générales :

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques [35]. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint.

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4-4- b) L'aire du pic en analyse thermique différentielle :

Jusqu'aux années quarante, il était admis que l'aire du pic d'ATD était à peu de chose près, proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. Ce n'est que dans les années 50 que fut établie l'équation de Kerr et Kulp [35]:

$$m\Delta H = gl \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad (\text{II-1})$$

Dans cette formule, l'intégrale représente l'aire du pic (figure II-6) et gl une constante de proportionnalité, avec:

m la masse de matière réagissante;

ΔH la variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante;

ΔT la différence de température entre échantillon et témoin;

t le temps; t_a et t_b correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

Le terme gl est un coefficient de transfert de chaleur ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) que l'on peut décomposer en deux paramètres: l conductivité thermique ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}$) et g coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

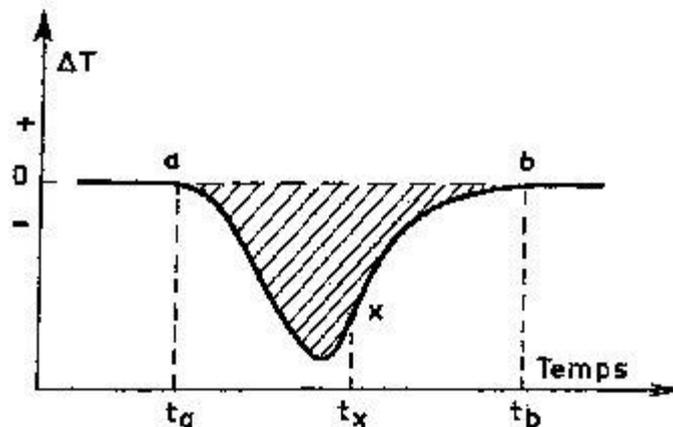


Figure II-6 : Pic ATD d'une réaction endothermique.

La partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de l'équation II-1. Au point a l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Ensuite la

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

réaction endothermique qui a pour siège l'échantillon, se déclenche. Quand elle est terminée, la différence de température diminue progressivement pour devenir nulle en b. Lorsque l'échantillon et le corps de référence sont de même masse on peut alors admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues (surtout si on utilise le corps de référence pour diluer l'échantillon). De même, en utilisant des creusets identiques, l'échantillon et le corps témoins ont des géométries semblables, et on peut là aussi, admettre que leurs conductibilités thermiques sont voisines ainsi que leurs coefficients de transfert de chaleur g. Dans ces conditions, l'équation II-1 peut se mettre sous la forme:

$$m\Delta H = K \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad \text{II-2}$$

DH (endothermique) doit être compté ici négativement, car DT qui représente $(T_1 - T_2)$ prend une valeur négative. T_1 et T_2 sont les températures respectives de l'échantillon et du témoin au temps $t=t_x$; K est le coefficient de transfert de chaleur pour l'échantillon, et il peut être décomposé en les termes g et l ci-dessus mentionnés.

L'équation II-2 indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante, pour un phénomène thermique déterminé (ΔH) et un appareillage donné (g). Par contre cette proportionnalité changera, si d'un échantillon à l'autre, la conductibilité thermique (l) varie.

Toutefois, il faut admettre que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission K concernant l'échantillon et les témoins ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules, leur remplissage et leurs propriétés thermique sont rigoureusement identiques. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoin sont toujours plus ou moins différentes.

Le choix du corps de référence doit être judicieux afin que les valeurs de diffusibilité soient pratiquement les mêmes pour l'échantillon et les témoins. Du reste, cette différence, même petite, évolue avec la température, et il en résulte une dérive de la ligne de base. Un bon palliatif souvent utilisé est la dilution de l'échantillon par 25 à 75% du corps témoins.

II-4-4 -c). ATD et cinétique chimique :

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères



X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide et Z est un gaz. Dans ce cas, la réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle (ATD). Cette technique offre l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation.

L'équation généralement adoptée est celle d'Arrhenius [36] qui peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{da}{dt} = Ae^{-E/RT} (1 - a)^n \quad (\text{II-4})$$

Dans cette équation, a représente le degré de transformation, t le temps, T la température absolue, R la constante des gaz, E l'énergie d'activation. La constante A est appelée facteur de fréquence et n est l'ordre de la réaction. (1-a) représente la fraction non transformée du corps solide X qui peut être exprimée pondéralement par:

$$1 - a = m/m_0 \quad (\text{II-5})$$

m_0 est la masse initiale de X et m celle à l'instant t.

L'équation d'Arrhenius correspond à une cinétique homogène et le degré de transformation y est exprimé en termes de concentration. Cette équation a été étendue à certaines réactions hétérogènes. En ATD, le régime de chauffe est linéaire et la vitesse de chauffe b est constante. L'intégration de l'équation II-4 et le développement en série (les termes situés au delà du second ordre étant négligés) donnent:

$$(n - 1)^{-1} [(1 - a)^{1-n} - 1] = \left(\frac{ART^2}{E_b} \right) e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{2} \right) \quad (\text{II-6})$$

Les paramètres cinétiques A, E, n, qui figurent dans les relations précédentes caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la réaction chimique proprement dite. Ils sont de fait sous la dépendance des conditions opératoires notamment la géométrie de l'échantillon et la vitesse de chauffe.

II-4-4-d). Théorie de Kissinger [37] :

La théorie de Kissinger repose sur la similitude des courbes d'ATD et de thermogravimétrie différentielle (DTG). Cette théorie admet que le maximum de la vitesse de

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

réaction da/dt indiquée sur les courbes de DTG, correspond au maximum $(\Delta T)_m$ du pic d'ATD; on a alors:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{da}{dt} \right) = 0 \quad (\text{II-7})$$

La différentiation de l'équation II-7 conduit à:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{da}{dt} \right) = \frac{da}{dt} \left[\frac{Eb}{RT^2} - An(1-a)^{n-1} e^{-E/RT} \right] \quad (\text{II-8})$$

A la température T_m qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, le premier terme est nul ce qui implique:

$$\frac{Eb}{RT^2} = An(1-a)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (\text{II-9})$$

Où T_m et b sont respectivement la température au maximum de la vitesse de réaction et la vitesse d'échauffement utilisée. Ensuite, les équations (II-6) et (II-9) sont combinées et donnent la relation :

$$a(1-a)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (\text{II-10})$$

Si le terme $2RT_m/E$ est petit devant 1, on peut écrire:

$$a(1-a)_m^{n-1} \approx 1 \quad (\text{II-11})$$

On arrive donc à:

$$\frac{Eb}{RT_m^2} = Ae^{-E/RT_m} \quad (\text{II-12})$$

Soit
$$\ln \left(\frac{Eb}{RT_m^2} \right) = \ln A - E/RT_m \quad (\text{II-13})$$

Cette équation qui ne dépend pas de l'ordre de la réaction, se ramène à:

$$\ln \left(\frac{b}{T_m^2} \right) = C - E/RT_m \quad \text{II-14}$$

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'énergie d'activation E est obtenue à partir de la pente de la droite de Kissinger: $\ln(b/T_m^2)$ en fonction de $(1/T_m)$; C est une constante.

Applications de l'ATD : [38,39]

L'ATD a de très nombreuses applications :

- Analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, explosifs, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.
- contrôle de la pureté, de la composition, de la stabilité, du polymorphisme, du taux d'humidité, des constantes thermochimiques.....etc. d'un composé.
- Détermination de la température de cristallisation, de fusion et de polymérisation d'un polymère.
- Mécanisme de sublimation, de formation d'un oxyde, d'une solution solide, d'un alliage (diagramme de phase).
- Cinétique et thermodynamique de la transformation des solides en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée (réductrice, oxydante, neutre).

II-4-5. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

II-4-4-a) Définition :

L'ATG est une technique d'analyse dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. [39]

II-4-4-b) Principe :

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) étudie les matériaux entre l'ambient et +1500. La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Quelques applications de la TGA dans le domaine des plastiques sont listées ci-dessous :

- * Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage massique.
- * Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage massique.
- * Caractériser la perte de masse d'un matériau sur une certaine gamme de température.
- * Caractériser la perte de masse d'un matériau . Temps à une température donnée.
- * Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant ou d'additif sur une certaine gamme de température.
- * Examiner les propriétés de retardateurs de flamme (ignifugeants) d'un matériau.
- * Examiner les propriétés de combustion d'un matériau.

Applications de l'analyse Thermogravimétrique (ATG) :
Les capacités étendues de la thermogravimétrie pour la caractérisation des Matériaux sont illustrées par les exemples représentatifs suivants :

*Calibrage en Température Multipoints

L'ATG utilise un seul thermocouple pour contrôler la température du four et mesurer la température de l'échantillon. Ce concept facilite la procédure de calibrage en température et contribue de manière significative à la précision de répétabilité des températures mesurées. Le thermocouple étant positionné à proximité immédiate de la nacelle échantillon, toute réaction fortement exothermique ou endothermique influence légèrement la vitesse de chauffe. Si ces perturbations ne sont pas assez intenses pour affecter le résultat d'un essai elles créent cependant un pic facilement détectable sur la dérivée de la vitesse de chauffe. En conséquence, la fusion d'étalons métalliques standards peut être utilisée comme moyen rapide et pratique pour calibrer l'instrument. Un étalon de plomb, utilisé comme étalon de vérification, présente une température de fusion située à moins de 0,5°C de la valeur

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

théorique. La TGA peut également être calibrée en température à l'aide d'étalons de Point de Curie.

*Stabilité Thermique des Matériaux

L'analyse thermogravimétrique est très largement utilisée pour évaluer la stabilité thermique des matériaux. Ce type d'essai est utilisé en contrôle qualité pour vérifier l'uniformité des produits entrants ou sortants, et peut également être très utile pour sélectionner le matériau le mieux adapté à une application particulière. Ces courbes TGA peuvent être également utilisées pour identifier des polymères inconnus à condition que des calibrages préalables aient été effectués sur des matériaux voisins standards.

*Evaluation de l'Inflammabilité des Polymères

La décomposition rapide et l'inflammabilité des matériaux peuvent devenir de paramètres critiques lorsque ces matériaux sont utilisés dans l'industrie du bâtiment, automobile ou aéronautique. La TGA offre une méthode rapide pour déterminer l'efficacité des matériaux avec ou sans ignifugeant. Les profils TGA d'une fibre polyester pure, du même matériau comporte 6% en poids d'un ignifugeant bromé dans un cas et d'un ignifugeant expérimental dans l'autre. Les deux matériaux ignifugés présentent un profil de décomposition différent du matériau pur. L'échantillon bromé se dégrade initialement plus rapidement que l'échantillon pur. Cependant, les deux échantillons ignifugés présentent un résidu plus important que l'échantillon pur à la fin de la première perte en poids. Enfin, après décomposition totale, seul un produit comportant l'ignifugeant expérimental présente un résidu significatif. Par ailleurs, l'ensemble du processus de décomposition de ce dernier se produit à plus haute température que pour les deux autres produits. Ces résultats suggèrent que les deux ignifugeants tirent leur efficacité de mécanismes réactionnels différents. Pour l'ignifugeant bromé, sa résistance à l'inflammabilité provient de la libération de bromure d'hydrogène au cours de sa décomposition thermique. Le gaz libéré étouffe la combustion et empêche la propagation des flammes. Pour sa part, l'ignifugeant expérimental réagit probablement pour former moins de produits de décomposition inflammables, ou pour créer une barrière de surface qui interfère avec le processus de combustion.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

*Analyse de la Composition des Matériaux

La possibilité de modifier l'atmosphère au contact de l'échantillon en cours d'essai rend la TGA particulièrement adaptée pour évaluer rapidement la composition des matériaux. Cette possibilité est illustrée par un exemple de détermination sur un élastomère plastifié. L'échantillon est initialement chauffé sous azote jusqu'à 500°C, ce qui provoque deux pertes de poids associées à l'ébullition de l'huile et la décomposition thermique du polymère. L'azote est alors remplacé par l'air et la programmation est poursuivie jusqu'à 650°C. La perte de poids supplémentaire qui apparaît correspond à l'oxydation du noir de carbone avec formation de dioxyde de carbone. Le résidu final, stable à l'air, correspond aux charges inertes et aux cendres. Dans un exemple similaire réalisé sur un échantillon de charbon et pour lequel les pourcentages d'humidité, de volatils, de carbone et de cendres ont pu être déterminés en un seul essai. Dans cet exemple, l'analyse est automatisée grâce à un commutateur de gaz et accélérée en utilisant des segments d'équilibrage automatiques à des températures isothermes prédéfinies au lieu d'une programmation en rampe continue, ce qui rend la méthode particulièrement adaptée au contrôle de routine.

*Prédiction de la Durée de Vie d'un Produit

Pour estimer la durée de vie d'un produit, il est nécessaire de pouvoir accélérer le processus de dégradation afin que les essais puissent être réalisés dans des temps raisonnablement courts. La TGA permet d'obtenir les informations nécessaires à ce type de prédiction en quelques heures comparé à des mois pour les essais de vieillissement accéléré conventionnels. Prenons l'exemple d'un échantillon de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [40] décomposé à différentes vitesses de chauffe (2,5 ; 5 et 10°C/min). Un logiciel de cinétique calcule alors l'énergie d'activation à différents niveaux de décomposition (typiquement entre 1 % et 20%). La valeur de l'énergie d'activation est alors utilisée pour calculer les paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse (k) ou les temps de demi-vie ainsi que la durée de vie estimée du matériau à différentes températures.

*Stabilité à l'Oxydation des Huiles Insaturées

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

La résistance à l'oxydation est un paramètre de qualité critique pour les huiles insaturées (rancissement). Une des techniques couramment utilisée consiste à chauffer l'huile dans un four et à mesurer périodiquement son augmentation de poids due à l'oxygène. La TGA permet de réaliser cette même expérience tout en suivant l'augmentation de poids en continu. L'huile est initialement chauffée sous atmosphère inerte à la température de consigne désirée, puis le gaz de balayage inerte est remplacé par l'oxygène. Le temps entre le déclenchement de l'oxygène et le seuil du gain de poids correspond à la stabilité oxydative de l'huile.

*Analyse des Gaz émanants

Si la TGA permet de déterminer la composition globale des matériaux, elle ne permet cependant pas d'identifier la nature des produits de décomposition gazeux dégagés. Par ailleurs, les pertes de poids observées incluent souvent plusieurs composants. La TGA est par conséquent souvent couplée à une autre technique analytique permettant d'obtenir des informations complémentaires.

II-4-6. La DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) :

II-4-6-a) Définition :

La DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée. [41, 42, 43].

II-4-6-b) Principe de l'appareil :

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples. La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel. Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

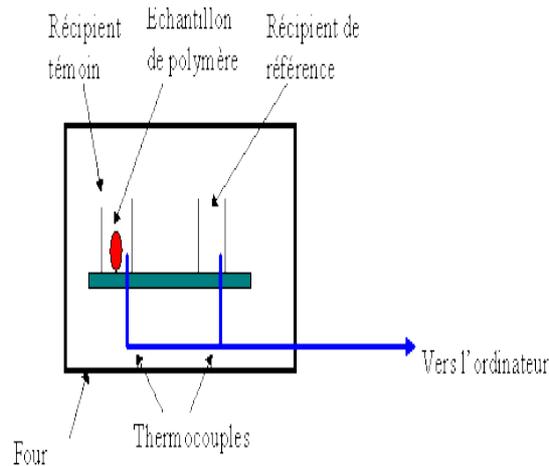


Figure II-1 : Principe de la DSC

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met notre échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. On mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin lors d'une manipulation DSC. Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

Explication de la courbe de DSC obtenue :

La capacité de chaleur :

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

La courbe ressemblera à ceci :

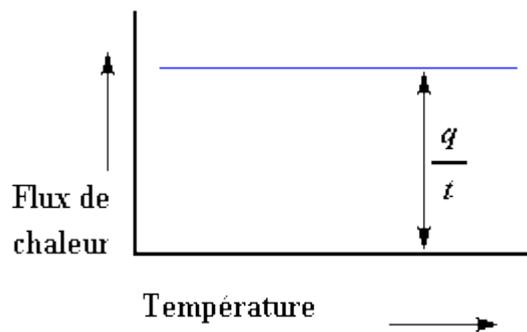


Figure II-2 : Chaleur absorbée par un Polymère en fonction de la température.

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{vitesse de chauffage}$$

Divisons maintenant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = \text{Capacité de chaleur}$$

Température de la transition vitreuse [44]:

La DSC peut nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. En effet lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:

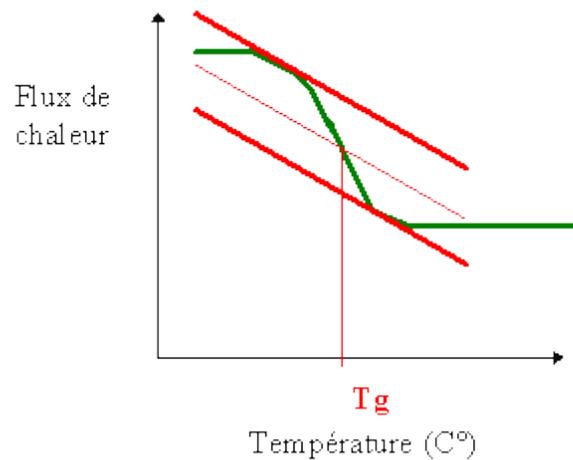


Figure II-3 : Flux de chaleur en fonction de la Température.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente.

Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme nous savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g , (Fig. II -3).

La cristallisation :

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer.

Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

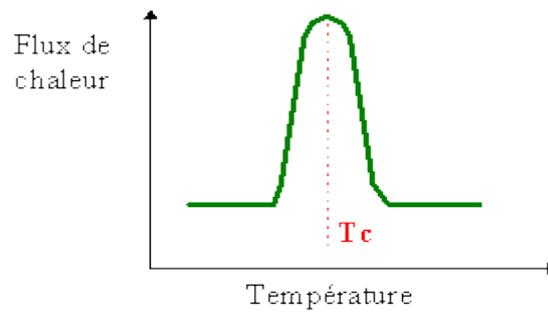


Figure II-4 : Température de cristallisation d'un polymère.

La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère : T_c

Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, nous n'obtiendra pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

La fusion :

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

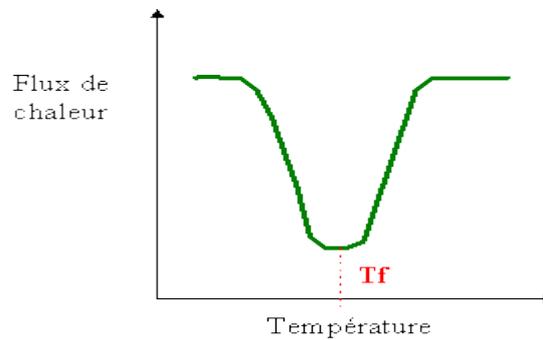


Figure II-5 : Absorption de chaleur par un polymère : température de fonte

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, T_f . Puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

Synthèse :

On rassemble sur la même courbe la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion d'un polymère.

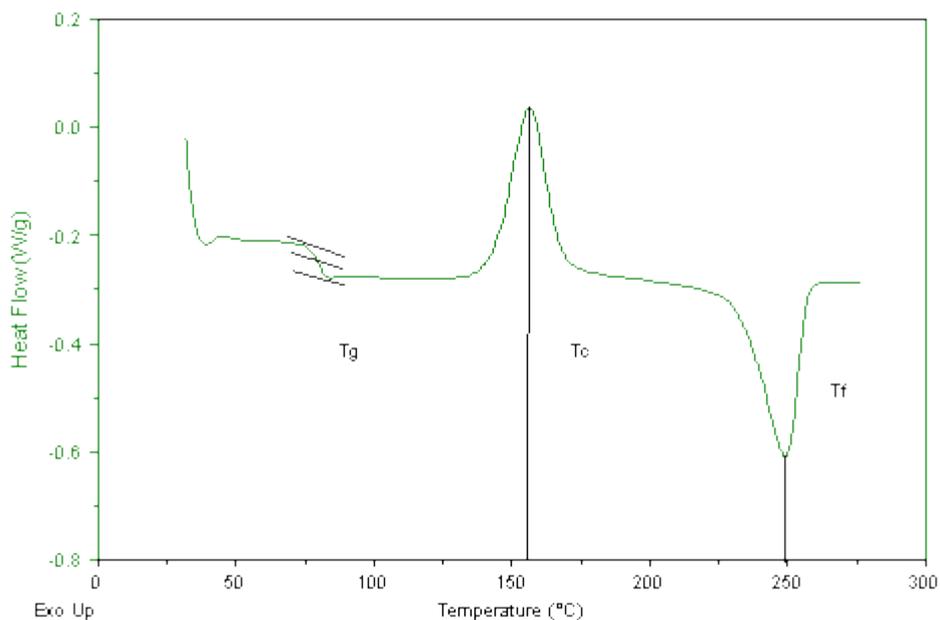


Figure II-6 : Courbe DSC du P.E.T

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

Si on regarde la courbe de DSC, on constate une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

Pourcentage de cristallinité [45,46]:

Beaucoup de polymères sont à la fois amorphes et cristallins. La DSC nous permet de le calculer le degré de cristallinité d'un polymère

Si nous connaissons la chaleur latente de fusion, ΔH_m , il est possible de trouver la réponse.

La première chose que nous devons faire est de mesurer l'aire du grand creux de fusion du polymère.

Notre courbe est un tracé d'écoulement de chaleur par gramme de matière, en fonction de la température.

Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée en :

$$Aire = \frac{Chaleur \times Température}{Temps \times Masse} = \frac{Joule \times Kelvin}{Seconde \times Gramme} = \frac{Jk}{Sg}$$

En règle générale, on divise l'aire par la vitesse de chauffage de la machine DSC. L'unité de la vitesse de chauffage est le K/s. Ainsi, l'expression devient :

$$\frac{Aire}{Vitesse\ de\ chauffage} = \frac{\frac{Jk}{Sg}}{\frac{K}{S}} = \frac{J}{g}$$

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'expression est maintenant en Joules par gramme. Mais comme nous connaissons la masse de l'échantillon, nous pouvons la rendre plus simple encore.... Il suffit de la multiplier par la masse de l'échantillon.

$$\left(\frac{J}{g}\right) \times g = J$$

Nous avons donc calculé la chaleur dégagée lors de la fusion du polymère.

Nous pouvons calculer la chaleur totale absorbée lors de la cristallisation du polymère. La chaleur de total dégagée pendant la fusion sera appelée $H_{f \text{ total}}$, et nous appellerons la chaleur de la cristallisation $H_{c \text{ totale}}$.

Maintenant nous allons soustraire les deux:

$$H_{f \text{ totale}} - H_{c \text{ totale}} = H'$$

H' est la chaleur dégagée par la partie de l'échantillon qui était déjà à l'état cristallin avant que nous chauffions le polymère au-dessus de la température de cristallisation.

Nous voulons savoir quelle proportion du polymère était cristalline avant que nous le chauffions pour qu'il devienne cristallin. C'est pourquoi nous soustrayons la chaleur dégagée lors de la cristallisation.

Avec H' , nous pouvons connaître le pourcentage de cristallinité. Nous allons diviser H' par la chaleur spécifique de fonte H_{f*} .

Où la chaleur spécifique de la fonte est la quantité de chaleur dégagée par une certaine quantité, habituellement un gramme, d'un polymère.

H' est en Joules, et la chaleur spécifique de fonte est habituellement donnée en Joules par gramme, ainsi nous obtiendrons une réponse en grammes que nous appellerons m_c .

$$\frac{H'}{H_{m*}} = m_c \frac{J}{\frac{J}{g}} = g$$

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

C'est la masse totale de polymère qui était cristallin au-dessous de T_c .

Divisons ce nombre par la masse de notre échantillon, m_{total} , nous obtenons le pourcentage de l'échantillon qui était cristallin.

$$\frac{m_c}{m_{totale}} = \text{Fraction cristalline}$$

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{ cristallinité}$$

C'est aussi pour obtenir le pourcentage de cristallinité que l'on utilise la machine DSC.

II-4-6-c. Applications DSC :

Quelques applications de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage dans le domaine des plastiques ou des polymères sont listées ci-dessous :

- * Identifier le point de ramollissement d'un matériau.
- * Comparer les effets des additifs sur un matériau.
- * Déterminer la température de transition vitreuse (T_g).
- * Déterminer le taux de cristallinité et la température de fusion (T_f).
- * Déterminer la température minimum du procédé de fabrication d'un matériau.
- * Déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour fondre le matériau.
- * Quantifier la chaleur spécifique du matériau (C_p).
- * Exécuter un test de stabilité sous oxygène, Durée d'Induction de l'Oxydation (OIT : Oxidation Induction Time)
- * Comprendre et quantifier les cinétiques de réaction d'un matériau thermodurcissable pendant sa cuisson.
- * Comparer le degré de cuisson d'un matériau par rapport à un autre.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

- * Caractériser un matériau lorsqu'il réagit sous lumière Ultraviolette.
- * Caractériser un matériau lors de sa cuisson thermique.
- * Déterminer la température de cristallisation (T_c) pendant un refroidissement.

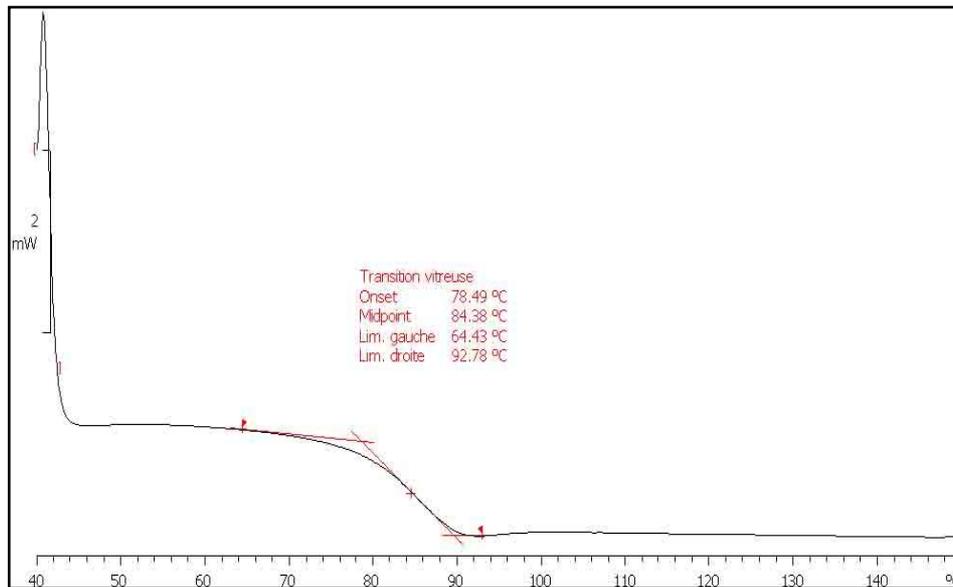
Les possibilités étendues de la DSC pour la caractérisation des matériaux sont illustrées par les exemples représentatifs suivants :

II-4-5-d. Histoire Thermique des Matériaux Thermoplastiques [47]:

La structure interne des thermoplastiques est fortement affectée par l'histoire thermique subie par le matériau au cours de sa transformation. En particulier, une vitesse de refroidissement plus ou moins rapide depuis l'état liquide peut engendrer une structure plus cristalline ou plus amorphe. La présence d'une transition vitreuse en DSC indique une structure amorphe, alors que la présence d'un pic endothermique de fusion indique une structure cristalline. Un matériau trempé présente une structure totalement amorphe comme le prouve l'intensité de sa transition vitreuse. Cette structure se réarrange au chauffage en une structure cristalline plus stable (pic exothermique de recristallisation) avec fusion à plus haute température. En revanche, le matériau refroidi lentement présente une structure fortement cristalline comme en témoignent l'absence de pic de recristallisation et une très faible amplitude de la transition vitreuse. Cet exemple montre que la DSC est méthode de choix pour étudier l'effet des conditions de transformation sur la structure des matériaux. Elle permet également de simuler les différentes conditions de transformation afin d'obtenir un produit de structure bien définie. D'autre part, le pourcentage de cristallinité peut être déterminé directement en comparant la chaleur de fusion du produit analysé à celle d'un étalon de cristallinité connue. De la même manière, il est souvent possible de déterminer la composition d'un mélange de polymères en comparant les pics de fusion relatifs à chaque composant dans le mélange avec le pic de fusion de chaque composant pris séparément. C'est le cas par exemple des mélanges polyéthylène/polypropylène. Ce type de détermination n'est valide, cependant, que si les échantillons utilisés ont subi la même histoire thermique.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

Thermogramme d'un polymère thermodurcis ("thermodurcissable") et mesure de sa température de transition vitreuse (Tg)



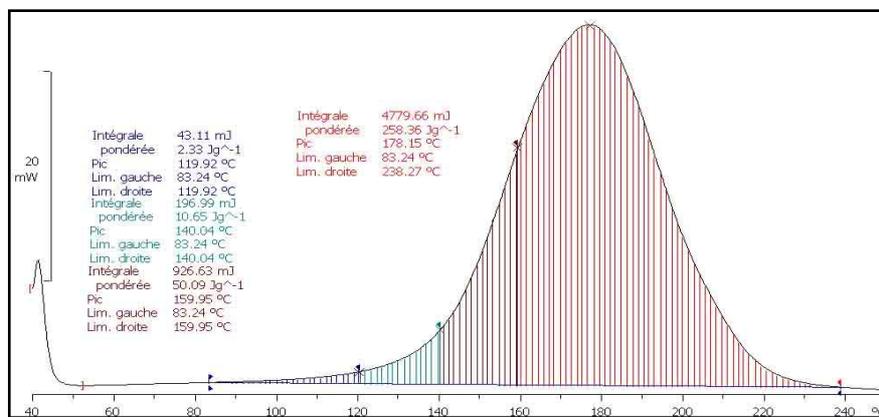
Evaluation de la Polymérisation des Résines Thermodurcissables [48] :

Les résines thermodurcissables représentent une autre classe de polymères qui, initialement sous forme de poudre ou de liquide, réagissent avec la température et le temps pour former un matériau solide. Ce processus réactionnel, appelé communément cuisson, implique une réticulation, c'est à dire la formation de liaisons entre les chaînes de la résine. Une fois réticulé, les thermodurcissables ne peuvent plus être fondus et remoulés. La polymérisation des thermodurcissables est accompagnée d'un dégagement de chaleur, et par conséquent, la DSC peut être utilisée pour évaluer les résines partiellement ou totalement polymérisées. Ce type d'étude est particulièrement important car les résines thermodurcissables sont souvent initialement polymérisé partiellement pour faciliter leur stockage et leur manipulation, puis réticulé complètement dans la forme désirée pour donner le produit final. Dans le cas des thermodurcissables, la température de transition vitreuse augmente avec le degré de polymérisation et cette valeur pourra être également utilisée pour déterminer le degré de polymérisation à condition qu'un calibrage adapté ait été préalablement effectué. Outre la détermination des températures et chaleurs de réactions, la DSC fournit des informations sur la vitesse de ces réactions (cinétique). Des logiciels de cinétique sont disponibles pour évaluer et modéliser la plupart des mécanismes réactionnels. Les trois

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

approches cinétiques (Borchardt & Daniels, ASTM E-698, et Isotherme) calculent un certain nombre de paramètres tels que l'énergie d'activation (E_a), le facteur préexponentiel (Z), la constante de vitesse (k) et l'ordre de la réaction (n) et tracent les courbes de prédiction. Dans ce cas particulier, ni la température de transition vitreuse, ni la chaleur résiduelle de polymérisation n'avait permis de différencier ces deux pré imprégnés. Les courbes d'iso conversion à 95% de polymérisation montrent en revanche que ces deux résines nécessitent des conditions de transformation différentes.

Thermogramme de la réaction d'un mélange de monomères (thermodurcissable) et intégrations partielles et totale de l'exotherme de la réaction de polymérisation (réticulation).



Détermination de la Pureté Calorimétrique des Produits Pharmaceutiques :

La DSC peut déterminer avec précision la pureté des produits chimiques de grande pureté (purs à 97% ou plus par mole) à l'aide du logiciel de pureté calorimétrique. La technique est fondée sur le fait que, dans un produit, la concentration en impureté est inversement proportionnelle à son point de fusion; en conséquence, l'augmentation de la concentration en impureté diminue la température de fusion et élargit la zone de fusion. Quelques milligrammes seulement de produit suffisent pour une détermination précise du degré de pureté sans calibrage par rapport à un étalon pur de référence. L'opérateur sélectionne simplement les limites d'intégration du pic de fusion, et le logiciel calcule le pourcentage de pureté par mole.

Stabilité des Matériaux à l'Oxydation

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

La stabilité à l'oxydation est une propriété finale importante pour un grand nombre de matériaux dont les plastiques, les huiles et lubrifiants ainsi que les produits alimentaires. Bien que d'autres facteurs tels que la température ou l'exposition aux ultraviolets interviennent dans la durée de vie à long terme d'un matériau, l'attaque par l'oxygène atmosphérique est généralement le facteur déterminant. Des additifs spéciaux, appelés antioxydants, sont souvent ajoutés au matériau de base pour améliorer sa résistance à l'oxygène, c'est à dire sa stabilité à l'oxydation. Les transformateurs sont donc amenés à comparer les effets de la nature et de la quantité d'antioxydant ajouté au matériau de base afin d'atteindre le meilleur compromis durée de vie/prix. L'oxydation étant un processus exothermique, la DSC permet de déterminer avec précision le seuil d'oxydation risquant de réduire prématurément la durée de vie d'un matériau donné.

Stabilité des Emulsions [49] :

Dans les émulsions, la structure de l'émulsifiant, la formulation de l'émulsion et le procédé de mise en œuvre influencent la qualité du produit final. La DSC permet d'évaluer rapidement les émulsions d'eau dans une huile en suivant l'abaissement du point de congélation de l'eau présente. La température de seuil du pic de cristallisation peut être utilisée pour déterminer la quantité de surfactant utilisée, alors que sa forme rend compte de la stabilité de l'émulsion. Un seul pic clairement défini indique que l'émulsion est bien dispersée et que les gouttelettes d'eau sont pratiquement toutes de même diamètre. Plusieurs pics (comme dans cet exemple) indiquent des gouttelettes de tailles différentes. Par ailleurs, la présence des deux pics additionnels indique respectivement une distribution bimodale de la taille des gouttelettes et une démixtion. Ces derniers phénomènes indiquent une émulsion de mauvaise qualité.

chapitre III

Méthodologie Expérimentale

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

III-1.Généralités :

III-1-1.Produits chimiques utilisés :

III-1-1-a. Le polystyrène :

Le polystyrène choc 6511 est un grade du polystyrène choc ayant un bon compromis de propriétés mécaniques et thermiques.

- Quelques propriétés :

* Rhéologiques :

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Indice de fluidité (200°C-5kg)	Iso 1133H	g/10min	11.5

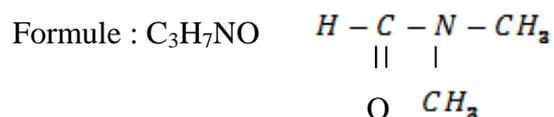
* Thermiques :

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Température Viscat 10N (montée en T= 50°C/h)	Iso 306 A50	°C	2
Température Viscat 50N (montée en T= 50°C/h)	Iso306 B50	°C	4
Température de fléchissement sous 1,8MP _a non recuit	Iso 75-2A	°C	8

* Diverses :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	Iso 1183	g/cm ³	1,04
Retrait au moulage		%	0,4-0,7
Absorption d'eau	Iso 62	%	< 0,1

III-1-1-b. La diméthylformamide (DMF) :



* Caractéristiques :

Le diméthylformamide est utilisé comme :

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

-Solvant de résines (acryliques, vinyliques, polyuréthanes, polyamides...) dans de nombreuses applications (peintures, adhésifs, films, revêtements...).

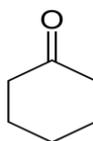
* Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	73,09
Point de fusion	-61°C
Point d'ébullition	153°C
Densité	0,9445
Viscosité dynamique	0,802mPa.s à 25°C
Densité de vapeur (air=1)	2,51
Température d'auto-inflammation	410 à 445 °C

III-1-1-c. La cyclohexanone :

La **cyclohexanone** est un composé organique de **formule** brute $C_6H_{10}O$. La molécule est formée d'un cycle à six carbones ainsi que d'une fonction cétone.



- Utilisations :

* Solvant de diverses matières plastiques (particulièrement les cellulosiques et le vinyliques).

- Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	98,14
Point de fusion	-31°C à -26°C
Point d'ébullition	153-156°C
Densité	0,946
Densité de vapeur (air=1)	3,4
Tensions de vapeur	0,47KPa à 20°C ; 1,2KPa à 40°C ; 3,5KPa à 60°C
Température d'auto-inflammation	42°C
Indice d'évaporation	40 (oxyde d'éthyle=1)

La cyclohexanone n'exerce pas d'effet corrosif sur les métaux usuels mais elle dissout de nombreux matières plastiques.

III-1-1-d. La triéthylamine :

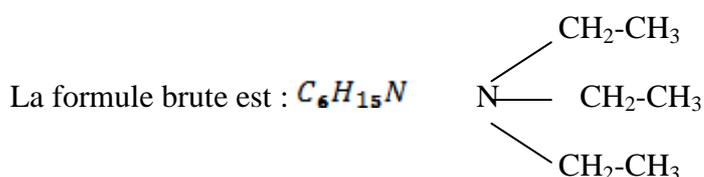
Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

-Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	101,19
Point de fusion	-115°C
Point d'ébullition	89,5°C à la pression atmosphérique
Densité	0,7280
Densité de vapeur (air=1)	3,5
Température d'auto-inflammation	230°C

-Propriétés chimiques :



III-1-1-e) le Disulfure de carbone :

Formule brute: CS_2 $S=C=S$.

- Utilisations :

Fabrication de cellulose régénérée.

-Propriétés physiques :

Le disulfure de carbone est un liquide très volatil, incolore et d'odeur faiblement éthérée quand il est pur. A cause des impuretés soufrées qu'il contient, le produit technique possède une couleur jaunâtre et une odeur désagréable.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	73,13°C
Point de fusion	-110 à -112°C
Point d'ébullition	46°C
Densité	1,263
Densité de vapeur (air=1)	2,63
Indice d'évaporation (acétate de butyle=1)	22,6
Température d'auto-inflammation	100°C

III-1-1-f. L'alumine :

Formule brute : Al_2O_3 $O=Al-O-Al=O$

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

L'alumine ou oxyde d'aluminium, est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

-Propriétés physiques :

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	101,9613g/mole
Point de fusion	2054°C
Point d'ébullition	3000°C
Solubilité	Lentement soluble dans les solutions aqueuses alcalines, pratiquement insoluble dans les solvants organiques non polaires, l'éther di-éthylique, l'éthanol 95%, l'eau.
Masse volumique	3,97g/cm ³
Coefficient de dilatation à 25°C	7,1.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique à 25°C	0,46 J.cm ⁻¹ .s ⁻¹ k ⁻¹
Constante diélectrique	10,6
Résistivité à 14°C	10 ¹⁹ Ω.cm

III-1-2.Matériels utilisés :

III-1-2-a. Chromatographie en phase gazeuse :

* Principe de la chromatographie

C'est un procédé de séparation des constituants d'un mélange.

Cette technique est qualitative et quantitative pour les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

Le principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscible dont l'une dite stationnaire est emprisonnée dans une colonne, ou fixée sur un support, et l'autre dite mobile qui se déplace au contact de la première.

L'entraînement, à des vitesses différentes, des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation.

*Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grandes surfaces

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

spécifiques, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Un chromatographe est constitué de trois organes essentiels, l'injecteur, le four contenant, la colonne et le détecteur.



Schéma 1 : Chromatographe GC-9A. Shimadzu

Caractéristiques :

Attributs	
Programmable	oui
Type de système	Modulaire
Profondeur	550mm
Hauteur	540mm
Largeur	552mm
Alimentation	100/115/220- 240VAC±10%
Poids	50kg

III-1-2-b. Analyse Thermogravimétrique différentielle (ATD) :

L'analyse thermo différentielle (ATD), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différentielle de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudiée.

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale



Schéma 2 : ATD-50 Shimadzu

Plage de température	La température ambiante à 1500°C	Format programme de température	99 étapes au maximum
	(type précis d'utiliser jusqu'à 1100°C)	Fichier programme de température	Jusqu'à 100 fichiers
Plage de mesure (DTA/DSC)	0,2 à 1000v/0,2mW	2chantillon	Solide ou liquide
Signal de sortie	Analogique et numérique	dimensions	173mmx540mm x400mm
Vitesse de chauffage	0,1 à 50,0°C/min et de 0,1 50,0°C/heure	Alimentation	AC100, 120V, 220V
Temps de maintien	0 à 999min à 999heures		240V, 1,2kVA 50/60Hz
Contrôle de l'atmosphère	Débitmètre intégré à gaz 250ml/min maximum		

III-1-2-c. L'analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.



Schéma 3 : ATG-50 Shimadzu

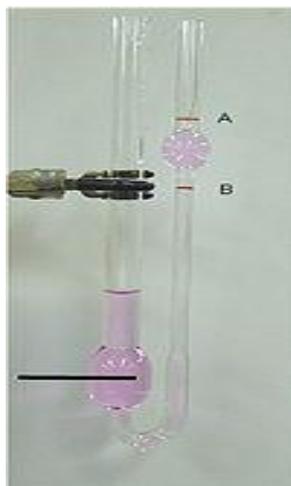
Model	TGA-50
Température	Ambiante à 1000°C
Plage de mesure	20mg, 200mg
Lisibilité	0,001mg
Masse de l'échantillon	1g incluant la tare
Vitesse de chauffage	0,1°C/heure à 99,9°C/heure
Temps de maintien	0 à 999min, 0 à 999heures

III-1-2-d. Viscosimètre Ostwald :

Le viscosimètre d'Ostwald est un viscosimètre à capillaire composé d'un tube en « U » à rayon variable. Dans une des branches verticales du « U », se trouve en hauteur une partie plus large en forme de bulbe qui est directement suivi d'un capillaire. Le tube reprend sa largeur standard puis effectue la partie courbée du tube. Dans l'autre branche verticale, on trouve un second bulbe, plus large encore, mais, cette fois, situé dans la partie inférieure. Deux points situés l'un au dessus du bulbe supérieur (A), l'autre en dessous de ce même bulbe (B) déterminent un volume connu. Le but est de mesurer le temps nécessaire au liquide pour passer du point supérieur A au point inférieur B. Le Δt ainsi obtenu permet de déterminer la viscosité dynamique (η) du liquide connaissant sa masse volumique (ρ) via la loi de Poiseuille :

On obtient alors : $\Delta t = \frac{k\eta}{\rho}$ où k est une constante propre du viscosimètre fournie par le fabricant.

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale



Viscosimètre d'Ostwald

III-1-2-e. Spectromètre Infrarouge :



Spectrophotomètre IR 740

Noms alternatifs: spectrophotomètre IR

Dimensions (approximatives): 31 "W x 22" D x 10 "H (à l'extérieur)

Electrique: 100-240 Volts, 10A, 500W

Description du produit : Shimadzu IR470U spectrophotomètre infrarouge avec optique à double faisceau a une plage de longueur d'onde de 4000 ~ 400 cm⁻¹. Optique à double faisceau. Comprend unité d'analyse DR-11 plotter. 2 x Specac support de cuvette pour cuvettes à max 10x50 mm.

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

III.2. Modes Opérateurs :

III.2.1. Le Polyvinylphényldithiocarbamate Triéthylammonium

Solvants et réactifs:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la firme Aldrich et utilisés après purification.

Appareils utilisés :

Viscosités propres ($\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_r}{c}$ à la concentration de 0.5g/L du polymère) ont été déterminés pour une solution de 0.5g/L dans du cyclohexanone comme solvant à une température de 30°C en utilisant un viscosimètre Ostwald.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu 435 IR. Le spectre du solide a été obtenu en utilisant des pastilles KBr. Le spectre (FTIR) des échantillons dissouts dans des pastilles sèches de KBr ont été enregistrés entre 4000-400cm⁻¹.

Les mesures de l'analyse thermique différentielle (DTA) et l'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été accompli dans l'intervalle de température 20-800°C avec les analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50 respectivement. La mesure sur DTA a été faite avec un taux de chauffage de 5°C/min dans l'air, alors que la mesure TGA avec un taux de chauffage de 5°C/min sous azote.

On a utilisé un chromatographe à gaz GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID : Flame ionization detector).

Synthèse du polyaminostyrène

Le mélange de 5.10^{-2} (5.95g) moles de monomère 4- aminostyrène (4-AS), 2ml de cyclohexanone distillé au préalable et azobisisobutyronitrile (AIBN, [I] = 2moles %) est utilisé comme initiateur. Après élimination de l'air de la zone de la réaction les ampoules en verre pyrex sont isolées sous un vide poussé. Les ampoules isolés étaient immergées dans un bain d'eau maintenue la température requise de polymérisation de 80°C. Après un temps choisi (6h), les ampoules sont retirées du bain et le mélange est versé dans une grande quantité d'un solvant approprié de n-hexane. Le précipité du polymère est collecté et séché sous vide à une température de 50°C pendant une heure jusqu'à stabilisation de sa masse [50, 51,52].

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

Par la même on a obtenu les polymères : poly ortho aminostyrène (P-2-AS) et le poly méta aminostyrène (P-3-AS) [53, 54, 55]. Le rendement des polymères atteint 95%.

III.2.2 Polyvinylphényl dithiocarbamateTriéthylammonium (PVPDT)

Les échantillons de polymères obtenus à la température ambiante pendant 5h par addition de 119g (0.402 moles) de polyaminostyrène, 4ml de diméthylformamide DMF, 2.5ml de triéthylamine et 0.7g de disulfure de carbone CS₂. Le polymère obtenu est précipité dans une solution d'éther, après filtration on le maintient dans l'éther contenant 5% de triéthylamine pendant une heure à la température de 5 à 10°C. On recommence cette procédure deux fois, après le polymère est séché sous vide à la température précédente jusqu'à stabilisation de sa masse [50, 52,53].

Synthèse de l'oligomère [56,57]:

L'oligomère préparé O-4-II, est le 4-aminostyrène (O-4-III) (indice de polydispersité n=30) par action du disulfure de carbone et le triéthylamine de la même façon que la méthode précédente.

Analyse élémentaire : Théoriquement pour O-4-II, S- 14,3%, pour O-4-III, N- 8,97%.

III.2.3. Le Poly-isothiocyanatostyrène:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la firme Aldrich et utilisés après purification. Les viscosités propres ($\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_T}{c}$ à une concentration du polymère de 0.5g/dL) ont été déterminées pour une solution de 0.5g/dL dans un solvant de cyclohexanone à une température de 30°C en utilisant un viscosimètre Ostwald.

Les spectres IR étaient liés à un spectrophotomètre type Shimadzu 435 IR utilisant des pastilles KBr. Les spectres infrarouges des échantillons étalés sur des pastilles KBr sèches étaient enregistrés entre 4000-400cm⁻¹. Les processus chimiques qui ont lieu dans la chaîne des polymères chauffés entre 200-230°C durant 3h, sont suivis par un FT-IR. Les mesures par analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ont été exécutés dans l'intervalle de température, 20-800°C sur des analyseurs thermiques types Shimadzu TDA-50 et TGA-50 respectivement. La vitesse de chauffe

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

est de 5°C/min à l'air pour la DTA-50 et 5°C/min sous atmosphère d'azote pour la TGA.

Un chromatographe à gaz Shimadzu GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) raccorder à un processeur Shimadzu C-R6A pour traitement des données capable de tracer un chromatogramme et imprimer les résultats sur la même carte thermique ont été utilisés pour l'analyse chromatographique des produits pyrolytiques obtenus dans l'intervalle de température 340-410°C.

Synthèse du polymère :

Le mélange de 5.10^{-2} mole (7.45 g) du monomère 2-, 3- et du 4-isothiocyanatostyrène [45], cyclohexanone (2ml) et azo iso bisbutyronitrile (AIBN), utilisé comme initiateur ([I]=2mole %) après élimination de l'air du milieu de la réaction, les ampoules en verre pyrex sont scellées sous un vide poussé. Les ampoules scellées sont immergées dans un bain d'eau maintenu à la température de polymérisation de 80°C. Après un temps choisi (6h), les ampoules sont retirées du bain et le mélange est versé dans une grande et appropriée quantité non-solvant (n-hexane). Le précipité du polymère est collecté et séché sous vide à la température de 50°C pendant 1h jusqu'à stabilisation de sa masse.

Synthèse de l'oligomère :

L'oligomère préparé de l'oligomère 4-aminostyrène (degré de polydispersité $n=30$) par action du CS₂ et le triéthylamine par réduction du sel dithiocarbamate par l'éthylchloroformate comme composants habituels.

III.2.4. Le Poly-4-Vinylphényl thiourée:

Synthèse du poly-N-(vinylphényl) thiourée(I) : [48, 49,50]

A travers une solution contenant 0.48g (3.10^{-3} moles)) de poly-N-(vinylphényl) isothiocyanate (P-4-ITC) dans 2ml de DMF (diméthylformamide), on fait barboter de l'ammoniac gazeux. La fin de la réaction est définie par la disparition dans le spectre IR, de la bande d'absorption ν_{NCS} à 2100cm^{-1} . Le produit est déposé dans l'eau, traité plusieurs fois par l'eau distillée sur le filtre puis immergé dans de l'alcool et enfin

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

lavé avec de l'éther puis séché dans l'étuve à 50°C jusqu'à stabilité de la masse. Le rendement du polymère atteint les 0.52g (98%). Lorsqu'on utilise à la place de l'ammoniac, la méthylamine et la diméthylamine et en empruntant les mêmes étapes que précédemment, on obtient les dérivés N'-méthyl (II) et N', N'-diméthyl (III). Les poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourées (IV, V) ont été obtenus par chauffage des poly-(4)-vinylphénylisithiocyanates en présence des amines respectives en proportion (1 :1,4) pendant 1heure à 60°C.

L'analyse thermique complète (TG, ATG, ATD) a été réalisée respectivement avec des analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50 en atmosphère d'air libre dans l'intervalle de température 20-800°C. La masse des échantillons est de 100mg, la sensibilité de L'ATD et ATG est de 1/5. L'étalon utilisé est l'oxyde d'aluminium Al₂O₃. La cinétique de l'élimination d'amines des polymères I-III, déposés comme films sur des pastilles en KBr, a été suivie par spectroscopie IR sur un spectromètre type UR-10 à une température de 140°C par variation relative d'intensités des bandes d'absorption ν_{NCS} à 2100cm⁻¹ et $\nu_{\text{CYCLE ARAUMATIQUE}}$ à 1605cm⁻¹ au cours du temps.

III.3.5. Les Poly-N-(4-vinylphényl) Alkyldithiocarbamates [61]:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la société Aldrich et utilisés après avoir été purifiés. Les viscosités propres ($\eta_{\text{inh}} = \ln \eta_T / c$ à la concentration 0.5g/dl du polymère) des solutions ont été déterminées dans une solution de cyclohexanone comme solvant à la température de 30° C utilisant un viscosimètre Ostwald. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 435 IR. Les spectres infrarouges (FT-IR) des échantillons éparpillés sur des pastilles sèches de KBr ont été enregistrés dans la région 4000-400cm⁻¹. Les mesures des analyses thermique différentielle (DTA) et thermogravimétrique (TGA) ont été faites respectivement avec des analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50. La mesure DTA a été effectuée au taux de chauffage de 10°C/min dans l'air, alors que la mesure TGA s'est déroulée au taux de chauffage de 10°C/min sous azote. Un chromatographe à gaz Shimadzu GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) lié à une chaîne informatique (Shimadzu C-R6A) capable de tracer un chromatogramme et imprimer des résultats sur la même carte thermique ont été utilisés pour l'analyse chromatographique du pyrolysats obtenus dans l'intervalle de température 280-420°C.

Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

Synthèse du polymère et copolymère :

Un mélange de 5×10^2 (10.45g pour R=CH₃; 11.15g pour R=C₂H₅; 11.85g pour R=C₄H₉) moles de monomère N-4-vinylphényl Alkyldithiocarbamates; 2 ml de cyclohexane distillé avant utilisation et l'azobisisobutyronitrile (AIBN, [I]=2mole%) a été utilisé comme initiateur. Après élimination de l'air du périmètre de la réaction, les ampoules de pyrex ont été isolées sous haut vide. Les ampoules isolées ont été plongées dans un bain d'eau à la température de polymérisation (80°C). Après un temps souhaité (6h), les ampoules ont été retirées du bain et le mélange est versé dans une grande quantité d'un solvant n-hexane approprié. Le polymère précipité est collecté et séché sous vide à la température de 50°C pendant 1h jusqu'à stabilisation de sa masse. Le rendement des polymères (**I-III**) atteint 95%. Par la même procédure on a obtenu les copolymères du styrène (**VI, VII**) contenant 30moles % des groupements -NHCSSCH₃, homopolymères de 4-isothiocyanatostyrène (**IV**) et (**V**).

Résultats et discussions

I-Analyse Thermogravimétrique des polystyrènes contenant des groupements NH₂.

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 accroitre 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	O-4-AS	1-Endo	120	145	155	2.5	385	600
		2-Exo	240	360	410	52.0		
6	PS	1-Endo	260	370	410	93.0	365	420
7	C-4-AS(10)	1-Endo	280	410	470	83.0	400	575
		2-Exo	470	510	570	11.5		
8	C-4-AS(20)	1-Endo	295	410	460	80.0	410	580
		2-Exo	460	535	570	15.0		
9	C-4-AS(30)	1-Endo	290	400	455	79.0	420	590
		Exo	455	520	580	17.0		
10	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		
11	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).

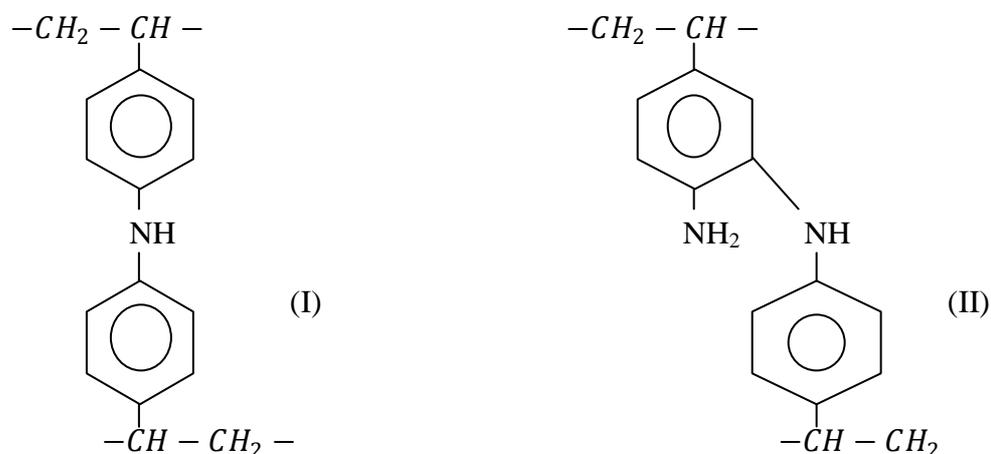
La destruction thermique des PAS à l'encontre du PS se réalise à travers plusieurs stades.

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 14.1%).

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 apparaît 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.

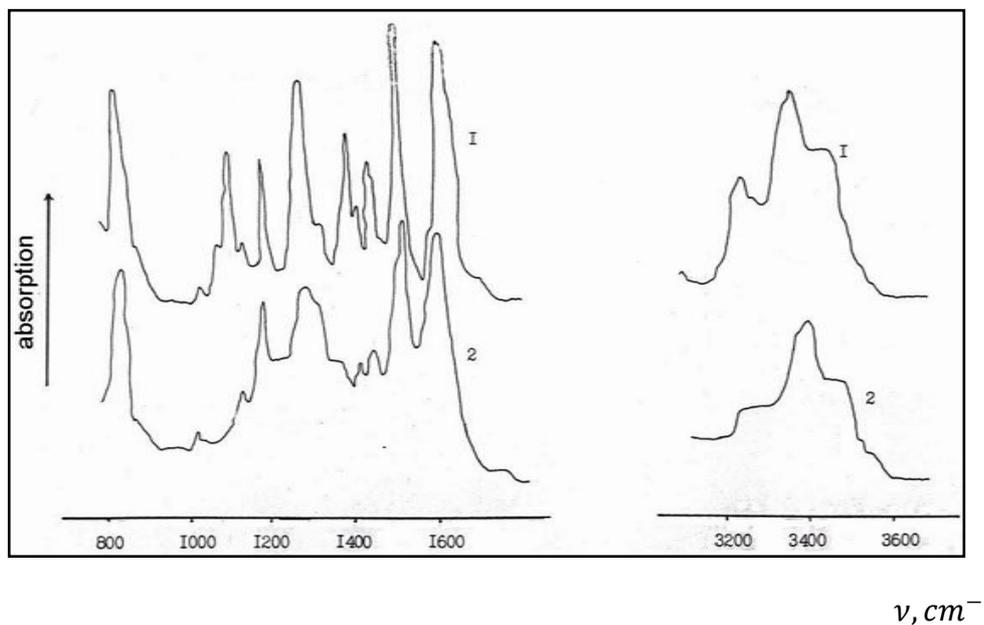


Fig. I.1 : Spectres IR : 1) Poly-4-aminostyrène

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

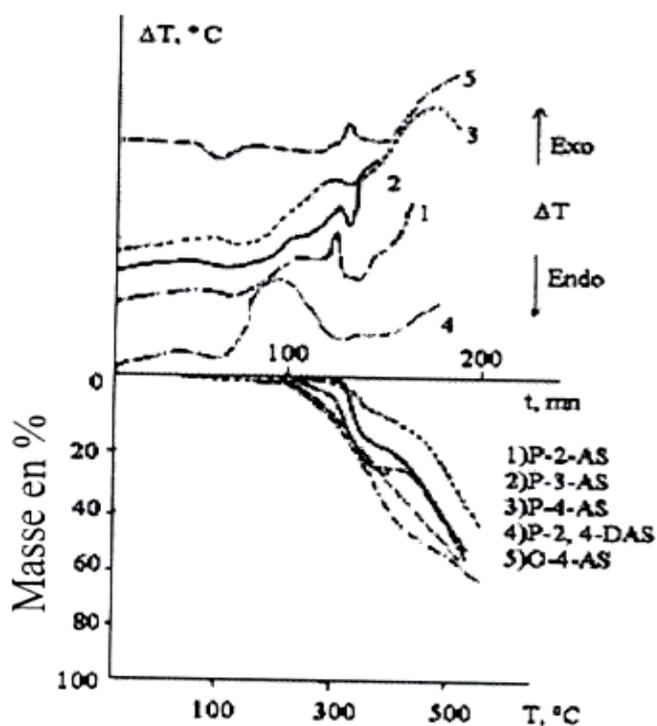


Fig. I.2 : Dérivatogramme des Polyaminostyrènes.

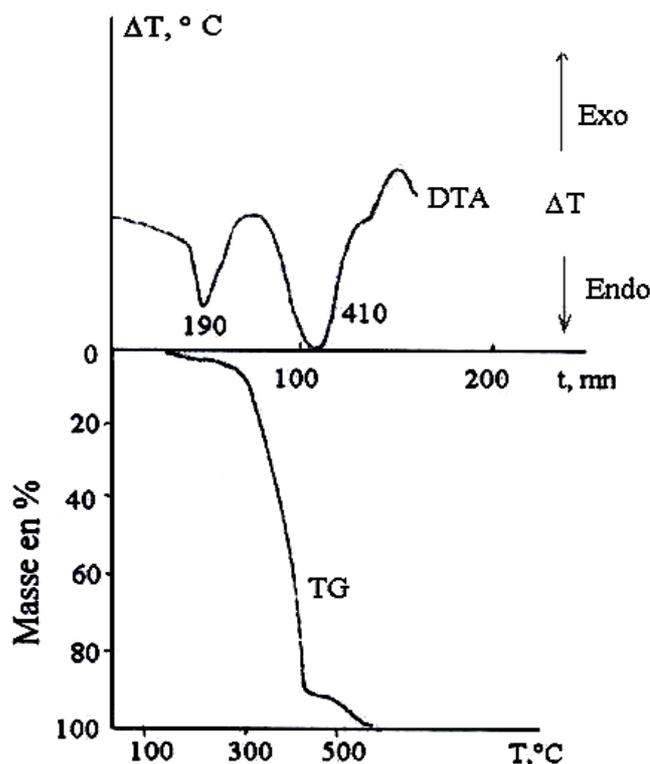


Fig. I.3 : Dérivatogramme du Copolymère ST : 4-AS (10%)

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.

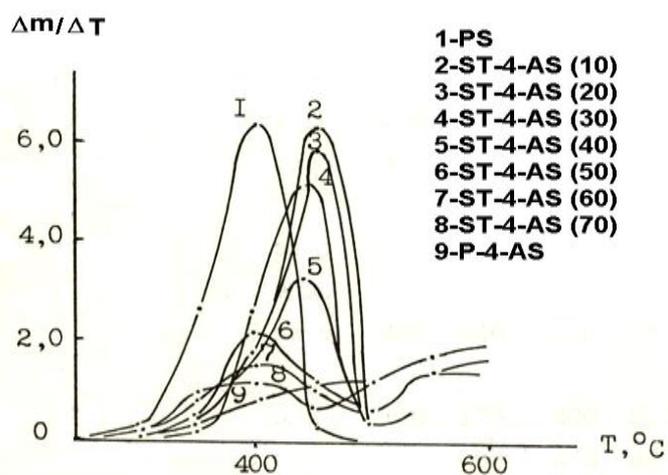
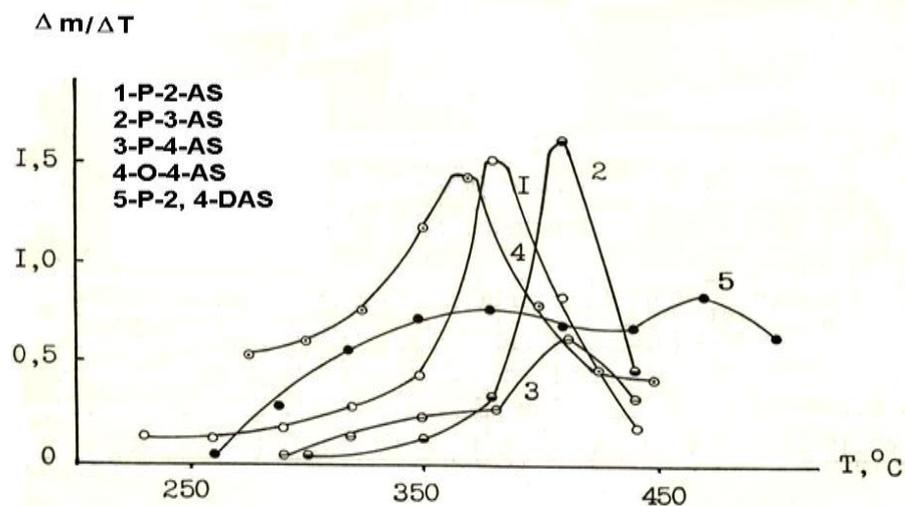


Fig. I-5 : Courbes de la variation de la perte de masse des copolymères du styrène (ST) avec le 4-aminostyrène (4-AS) en fonction de la température.

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 20moles% 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

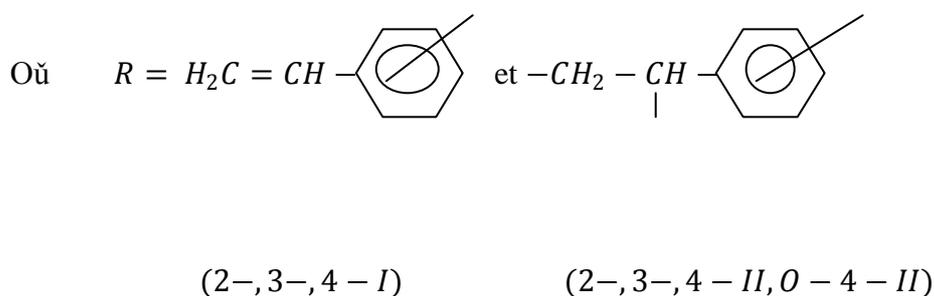
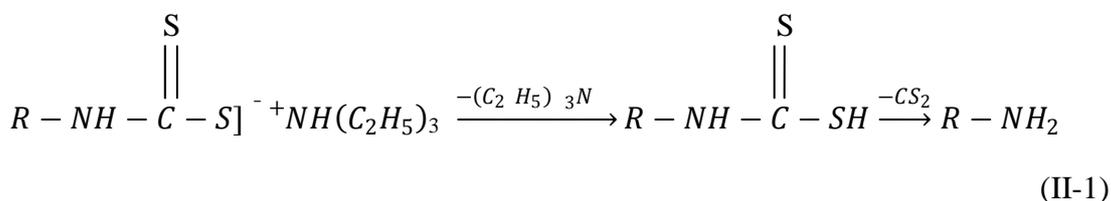
II.1 Introduction :

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

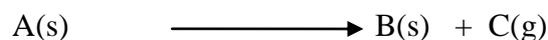
** Oligomère

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 :

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

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 :

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

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 .

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

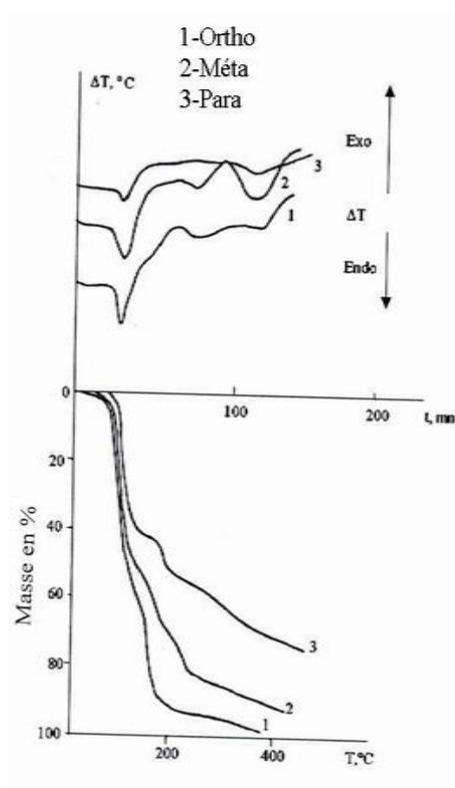


Fig. II-1 : Les dérivatogrammes des N-(vinylphényl) dithiocarbamates triéthyl Ammonium (I)

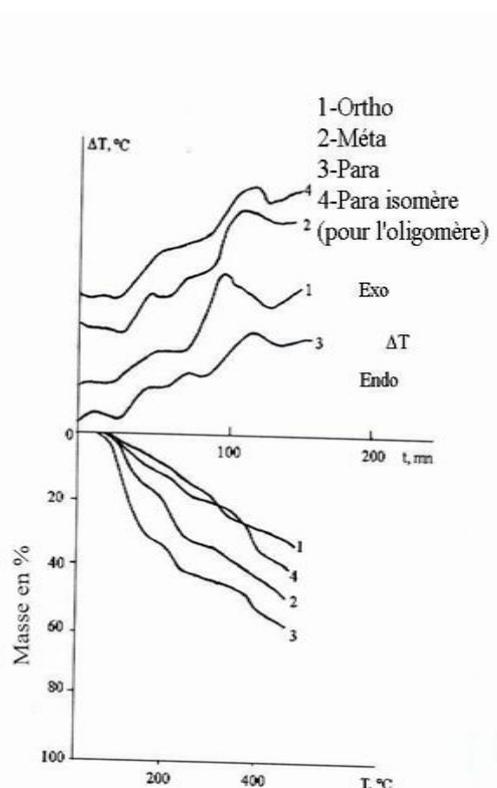


Fig. II-2 : Les dérivatogrammes des Poly-N-(vinylphényl) dithiocarbamates (II)

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.

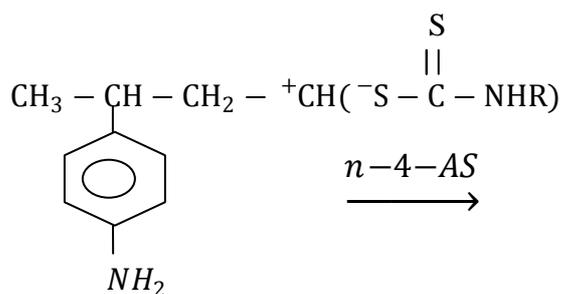
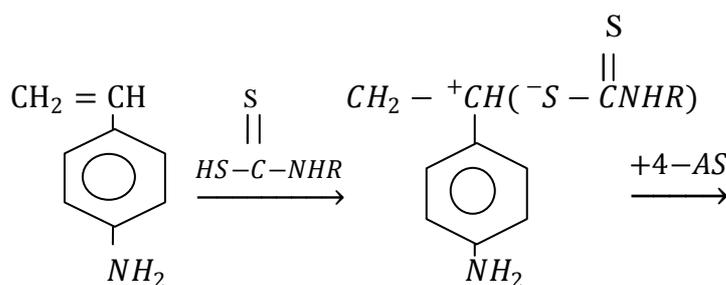
Chapitre IV : Résultats et discussions

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.

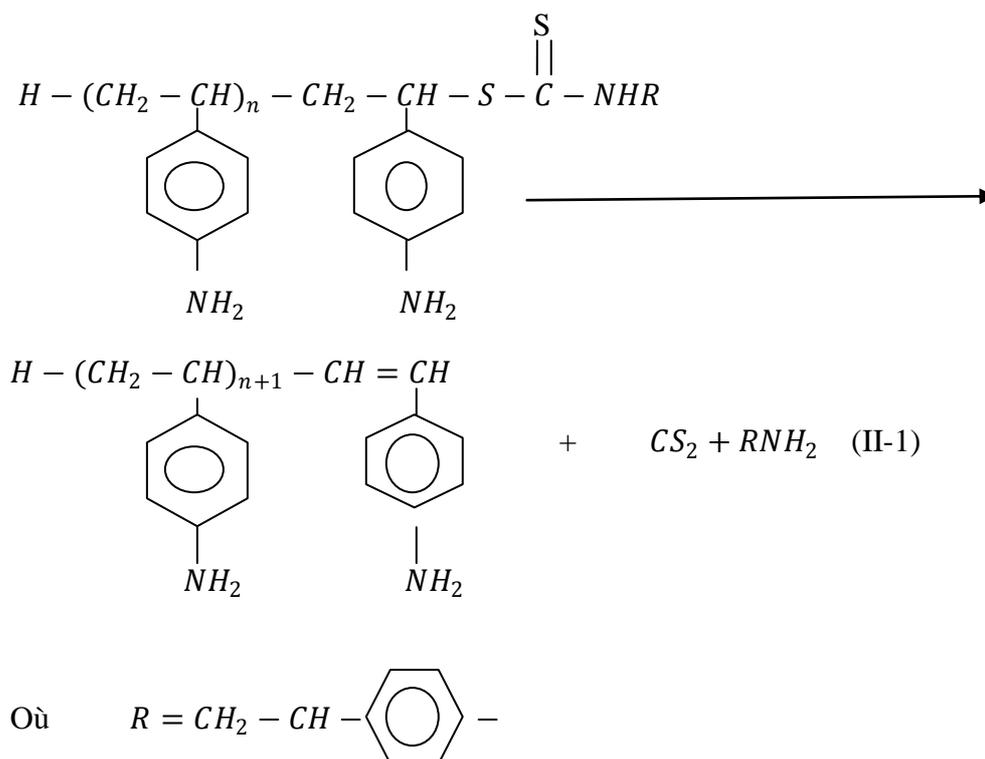
Cette constatation expérimentale peut être expliquée par la polymérisation du 4-AS selon un autre mécanisme ; on peut supposer qu'au court du processus de thermolyse 60-70°C, le 4-AS obtenu polymérise selon un mécanisme cationique. Ce mécanisme est obtenu seulement pour le 4-AS lors d'une polymérisation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

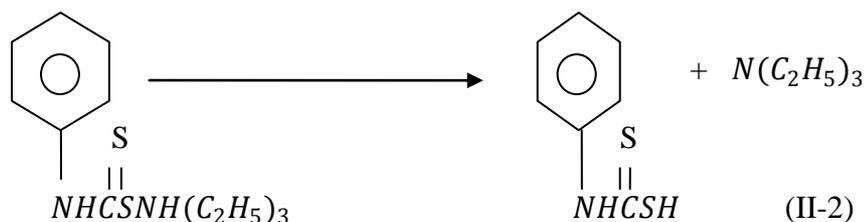


Chapitre IV : Résultats et discussions



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.

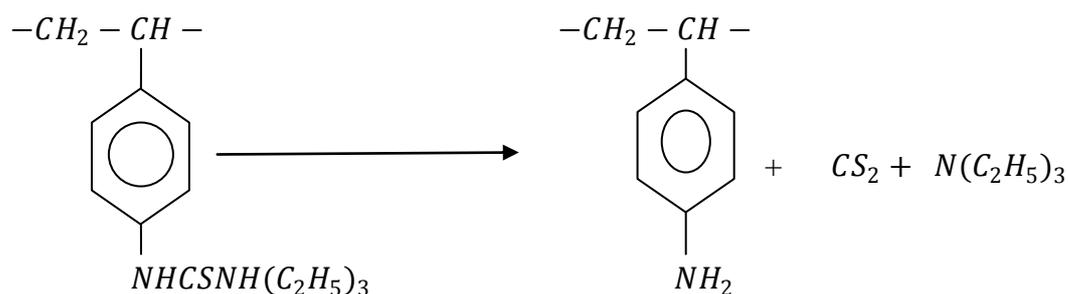


L'initiation de la polymérisation se déroule comme montré ci-dessus (II-1).

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 :

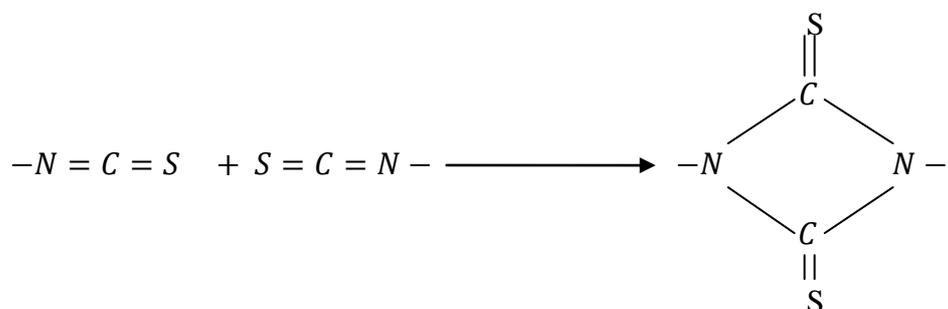
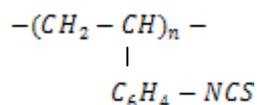


Tableau III-1: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du Poly-isothiocyanatostyrène (1-5)



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	Exo	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).

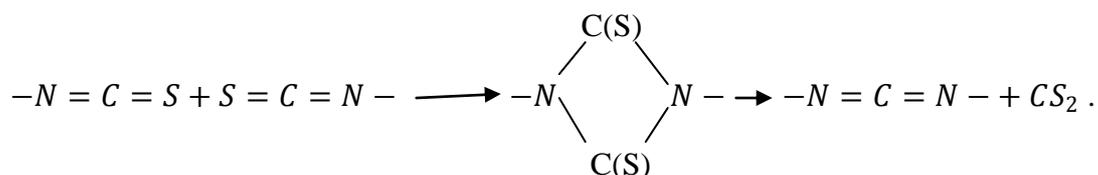
Le processus commence à peu près à la température de 150°C. Les films du poly-4-isothiocyanatostyrène chauffés à cette température durant un temps de 3heures perdent la solubilité mais gonflent dans les solvants organiques (cyclohexanone et chloroforme), ces échantillons chauffés au alentour de 200°C 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) :

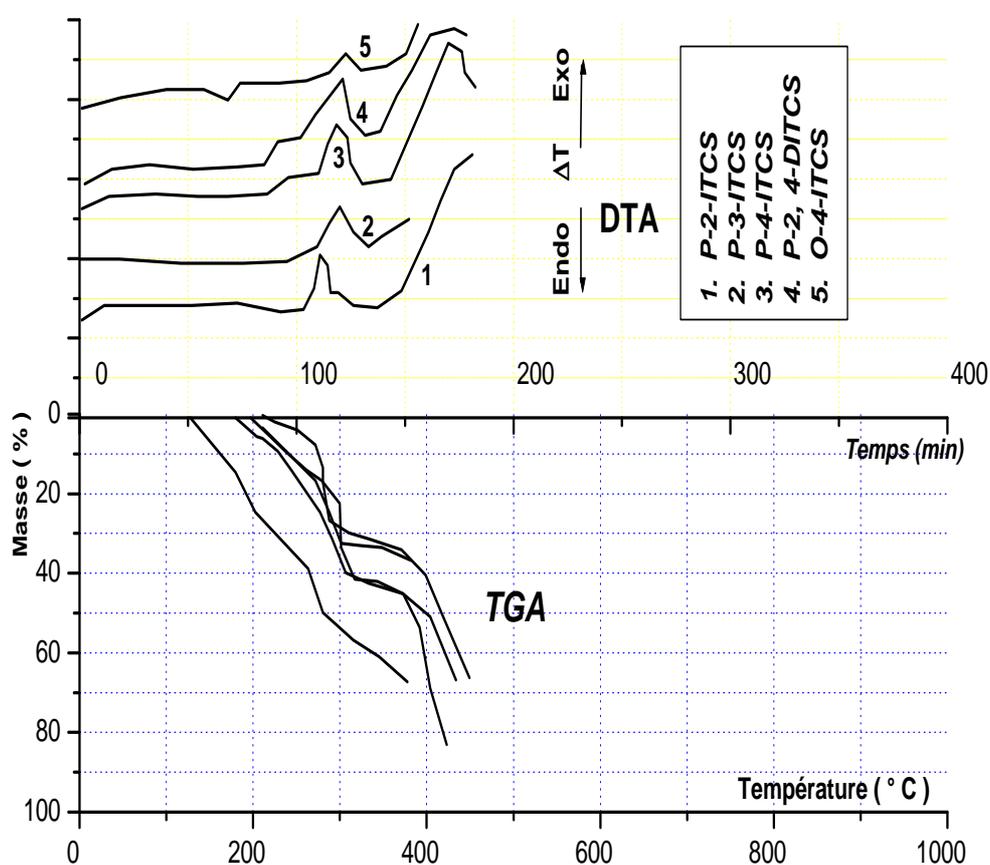
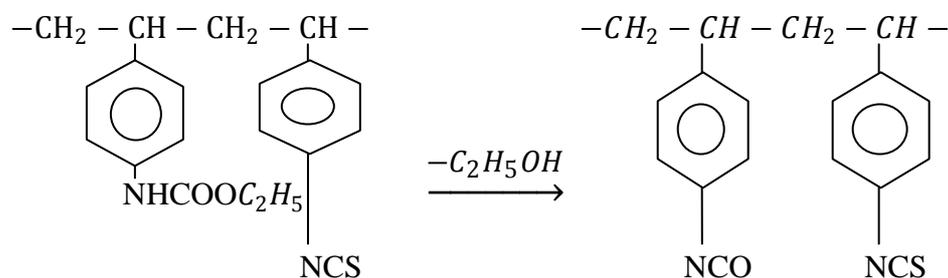


Fig. III-1 : Dérivatogrammes des Poly- isothiocyanatostyrène

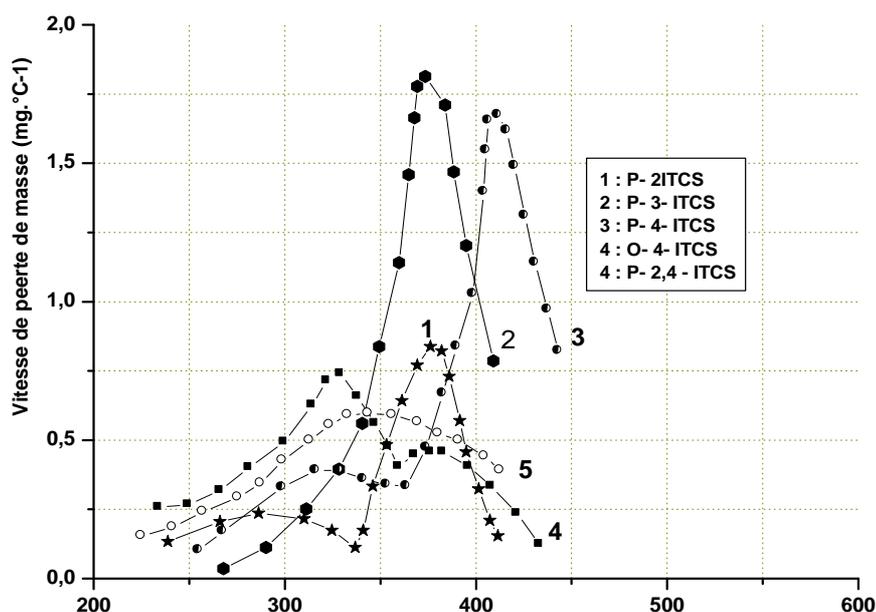


Figure III-2 : Courbes de la variation de la perte de masse des poly-isothiocyanatostyrène (ITCS) en fonction de la température.

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 O-4-ITCS (2) et 2, 4 DITC (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 70moles% 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

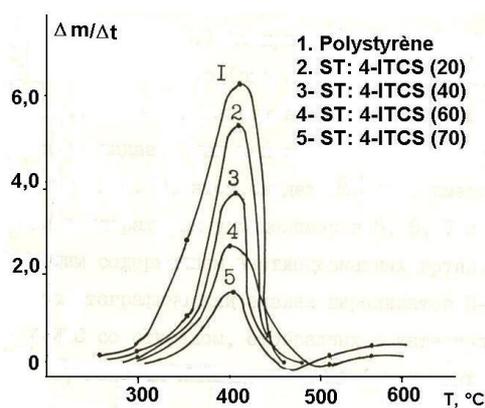


Figure III.3 : Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

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	290	455	395	85.0 15.0	390	585
		Exo	455	585	560			
2	ST : 4-ITCS (80 :20)	Endo	280	450	390	74.0 25.0	390	640
		Exo	450	640	570			
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

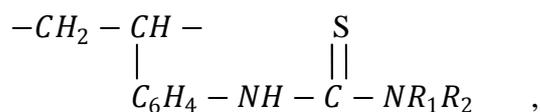
Introduction :

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].

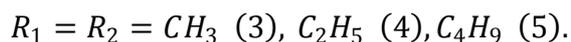
Aussi il est à noter qu'au cours du processus thermomécanique, apparaît le phénomène de réticulation des copolymères du styrène contenant 8 moles % d'unités N-(4-vinylphényl)-N'-méthylthiourée [69]. Mais le comportement de tels polymères aux hautes températures est pratiquement peu étudié.

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 :

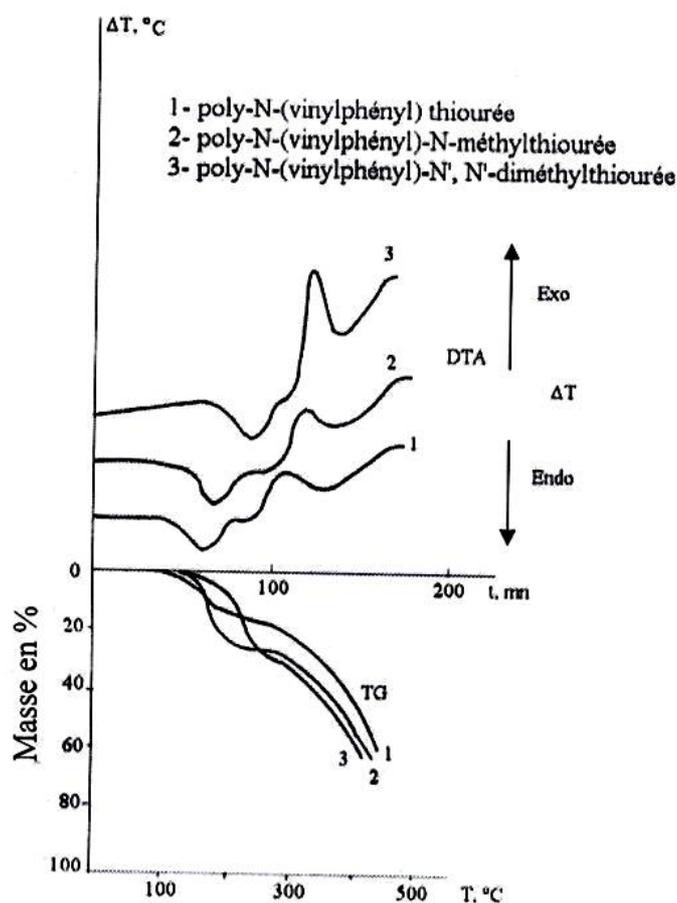
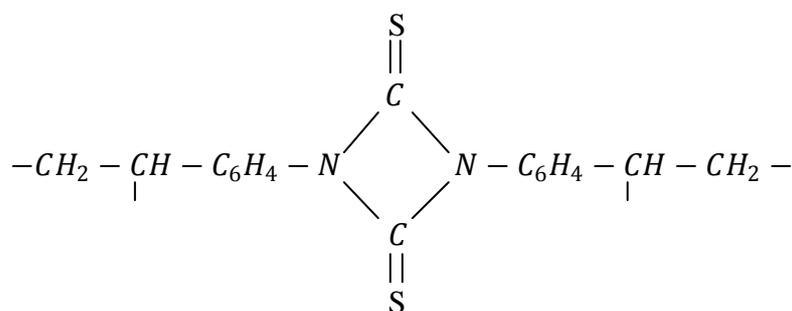


Fig. IV-1 : Dérivatogramme des poly-N-(4-vinylphényl) thiourée

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 :

Chapitre IV : Résultats et discussions



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 $140^{\circ}C$, pendant 1heure perdent leur solubilité, gonflent seulement dans le solvant diméthylformamide.

Lors de l'augmentation de la température jusqu'à $200^{\circ}C$ on constate une diminution de la bande d'absorption des groupements $-NCS$ ($\nu = 2100cm^{-1}$) 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.

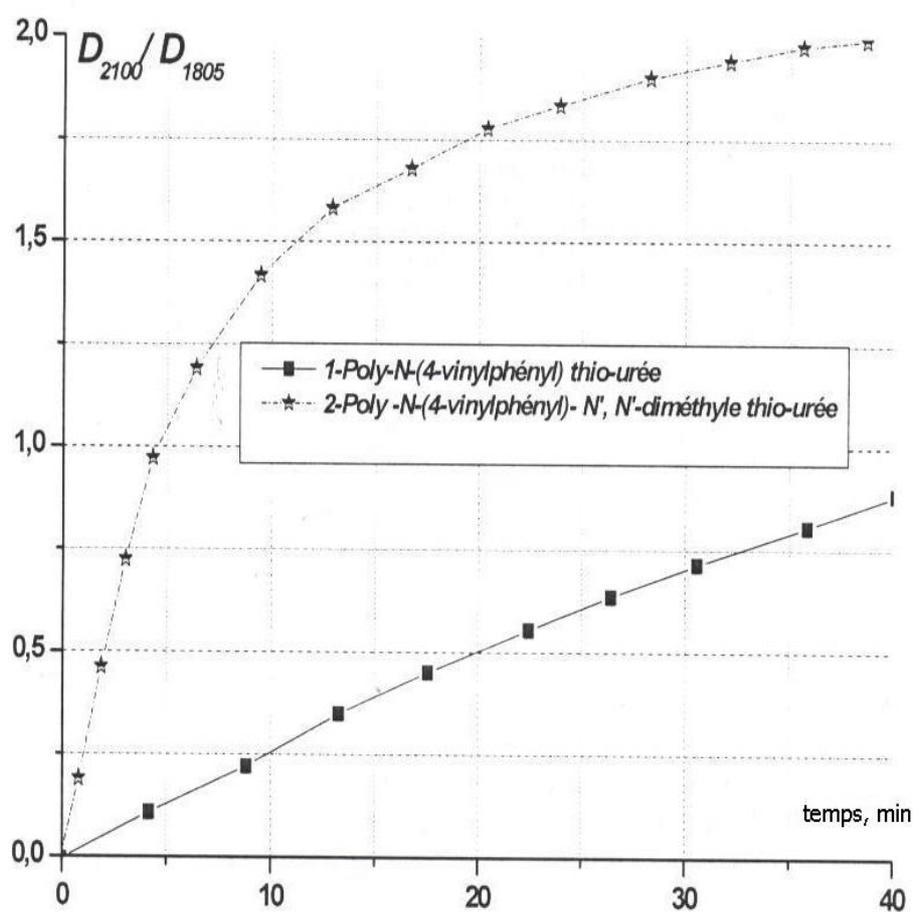


Figure IV-2 : Vitesse d'obtention des groupements -NCS dans le polymère à la température $T=140^{\circ}\text{C}$.

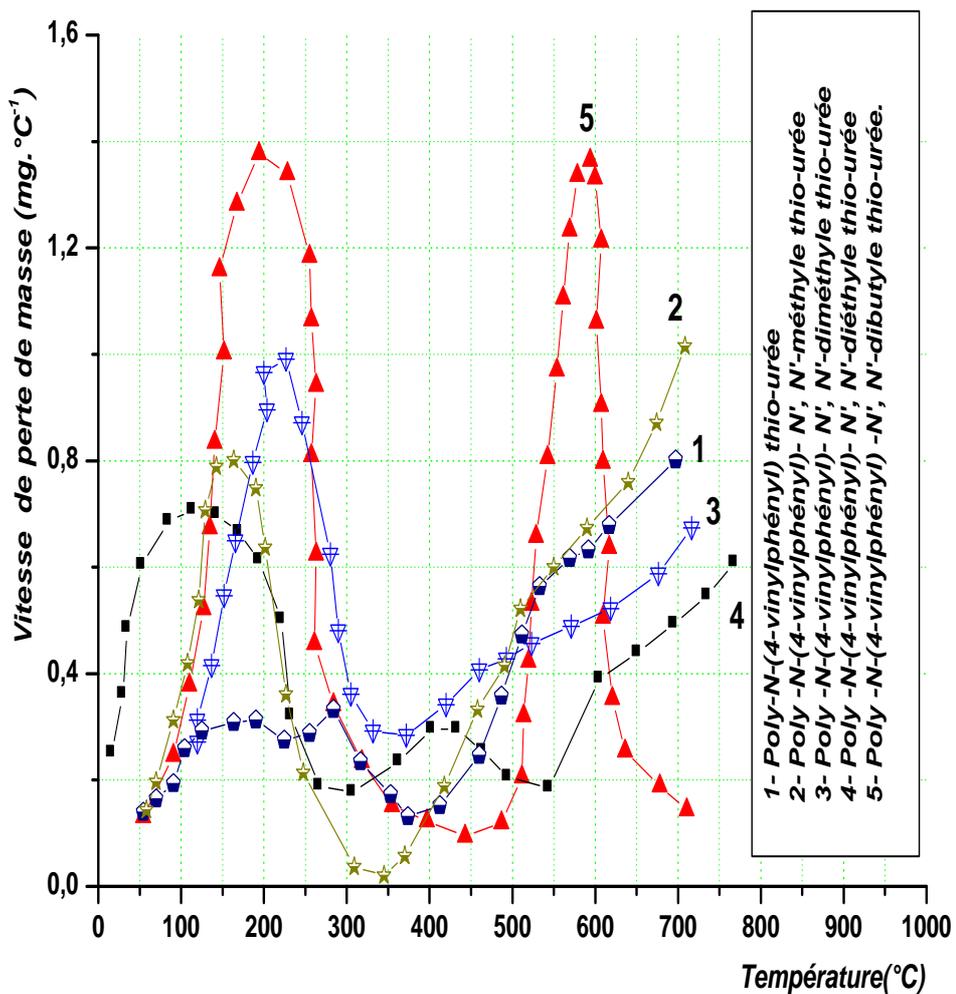
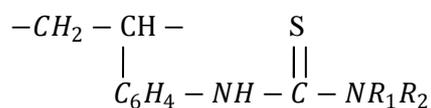


Fig. IV-3 : Courbes de la variation de la perte de masse des Poly-N-(4vinylphényl) thiourée en fonction de la température.

Tableau IV-1 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des Poly-N-(4-vinylphényl) thiourées de formule générale :



N°	Radicaux		Effets thermiques	Température en °C			Perte de masse en %	Attribution de la perte de masse	Température de demi-dégradation en °C	Température de la dégradation totale
	R ₁	R ₂		Début	Max	Fin				
1	H	H	Endo	150	170	195	7(9,5)*	Elimination NH ₃ Décomposition.	495	750
				195	220	280	8,5			

Chapitre IV : Résultats et discussions

			Exo Exo Exo	280 365	317 470	365 750	13,0 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.

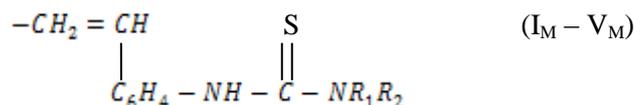
La thermolyse des thiourées (1-5), dans l'intervalle de température de 300-420°C, conduits au pyrolysat dans lequel, à l'aide de la chromatographie à phase gazeuse, sont identifiés : styrène, phénylthiocyanate, 4-isothiocyantostyrène (4-ITS) et d'autres composés non identifiés. La composition du monomère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

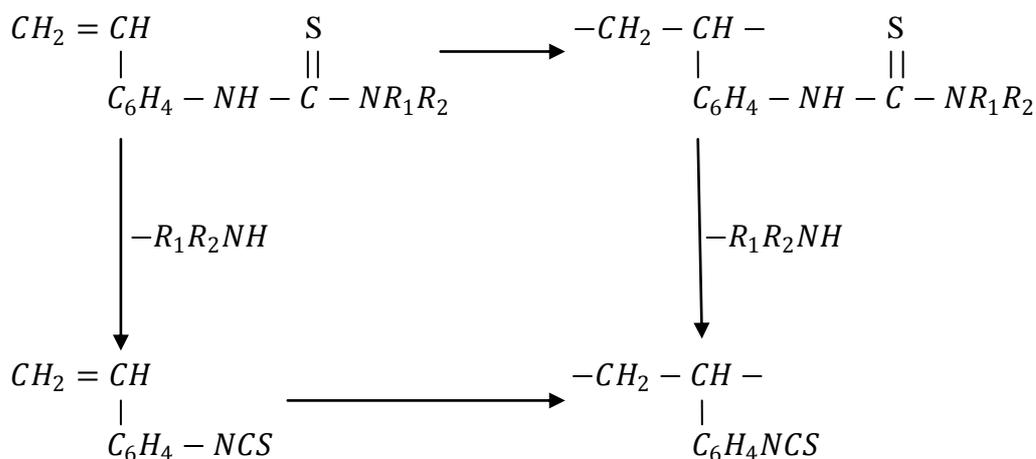


Composés	R ₁	R ₂	Caractéristiques du pic de la courbe ATD		Intervalle de Température °C	Perte de masse, %
			Effets	Attributions de l'effet		
I _M	H	H	Endo	Fusion.	134-136	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	145-170	3,0
			Endo	Evaporation et élimination de NH ₃ .	170-235	9,5
			Exo	Décomposition 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 élimination de $(C_2H_5)_2NH$.	187-230	20,0
			Exo	Décomposition totale et oxydation.	230-405	19,0
			Exo	Oxydation totale.	405-625	31,0
V_M	C_4H_9	C_4H_9	Endo	Fusion.	65-67	-
			Exo	Polymérisation, évaporation du monomère.	120-195	34,0
			Endo	Evaporation et élimination de $(C_4H_9)_2NH$.	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'ammine 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

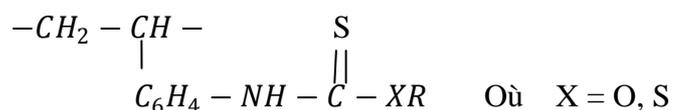
Il est connu d'après la littérature [66] que les éthers de faible masse d'acide thiocarbamique sont d'un intérêt dans la photo et le thermo vieillissement des polymères.

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 NHCX_YR (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).

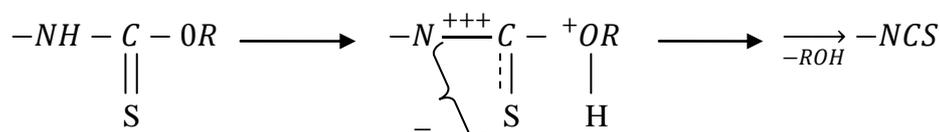
X = S R = CH₃ (5), C₂H₅ (6), C₄H₉ (7).

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 films 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.

Chapitre IV : Résultats et discussions

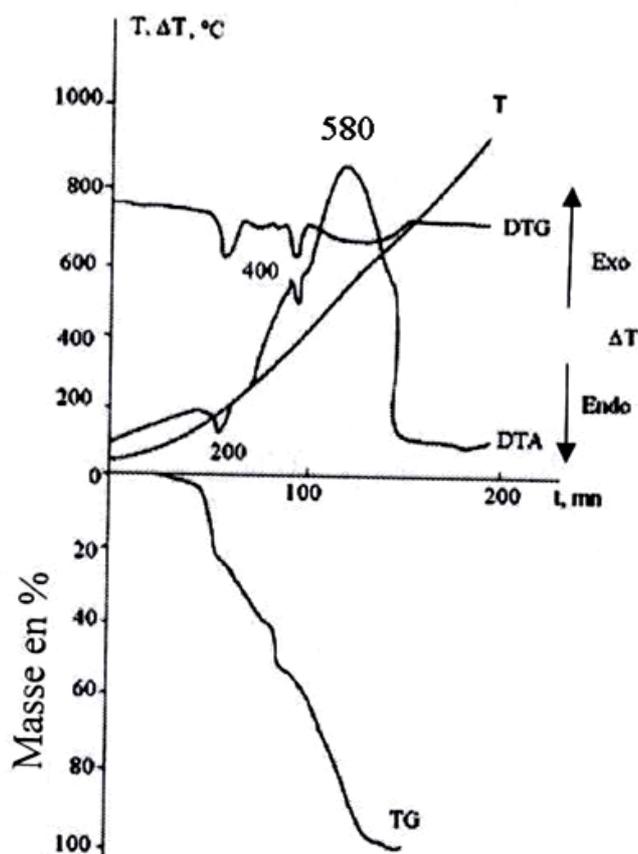
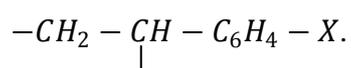


Figure V-1 : Dérivatogramme de Poly-N-(4-vinylphényl) éthylthionocarbamate

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	$\begin{array}{c} \text{NHCSC}_3\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \end{array}$	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	$\begin{array}{c} \text{NHCSC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \end{array}$	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	5.36×10^9	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) $\begin{array}{c} \text{NHCSC}_3\text{H}_3 \\ \\ \text{S} \end{array}$	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) méthyldithiocarbamate 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 pyrolysate 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 endothermiques 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).

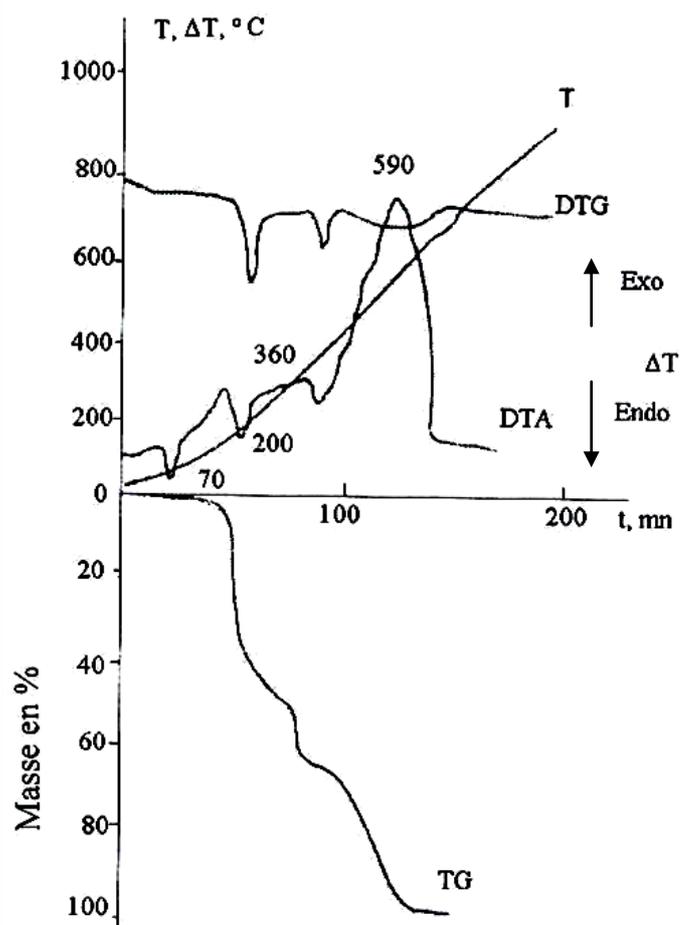


Figure V-2 : Dérivatogramme du N-(4-vinylphényl) butylthiocarbamate.

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

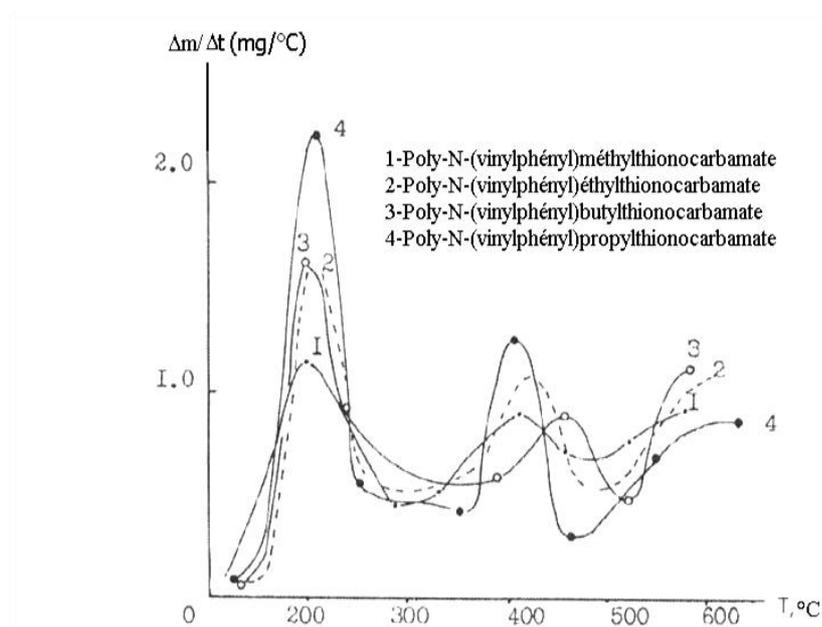
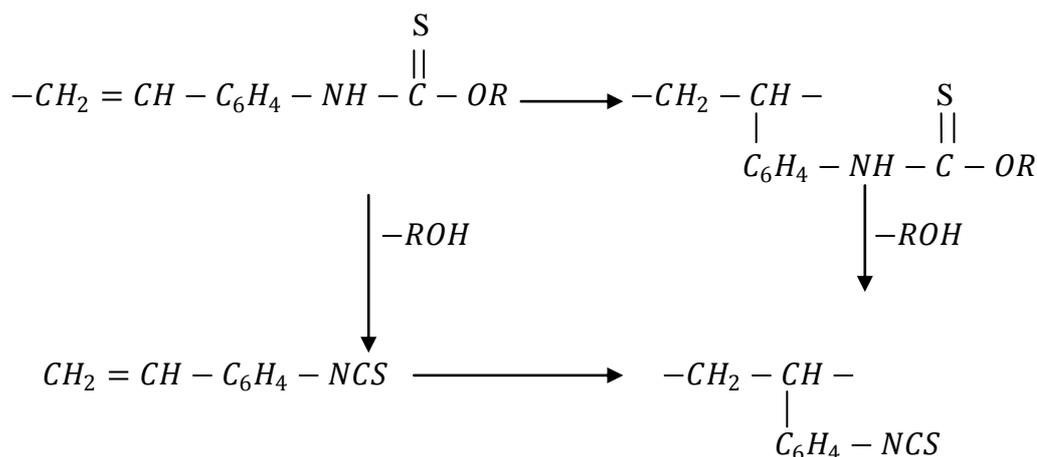


Figure V-3: Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

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
		Endo	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
		Exo	100-165	-	
		Endo	165-240	37.0	
		Exo	240-400	26.0	Décomposition du Polymère réticulé
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
		Exo	100-160	-	
		Endo	160-250	43.0	
		Exo	250-440	23.0	Décomposition du Polymère réticulé
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
		Exo	120-160	-	
		Endo	160-270	57.0	
		Exo	270-425	16	Décomposition du Polymère réticulé
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%.

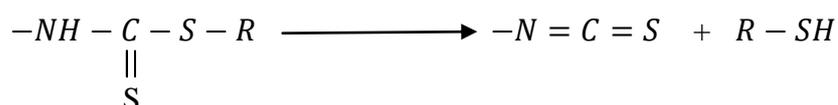
Ce processus est caractéristique des monomères à faible masse molaire 1_M.

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 :



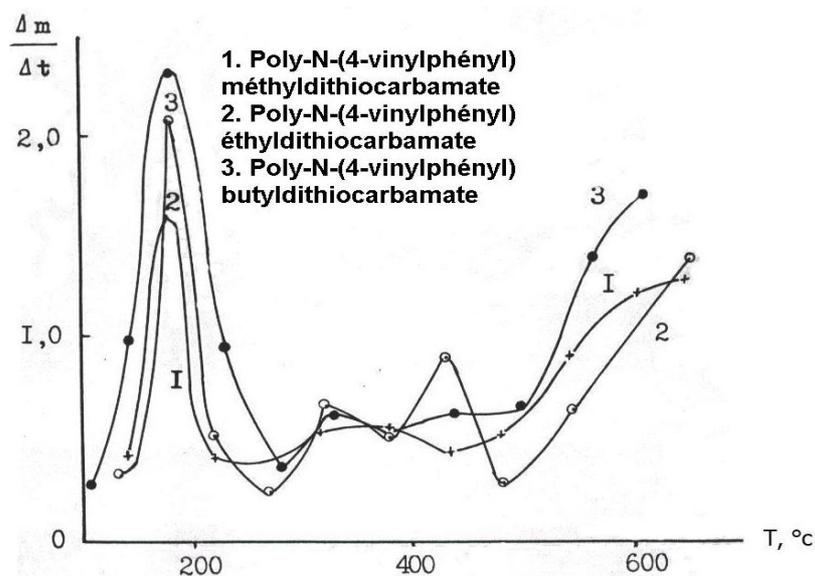


Figure V-4 : Courbes de la variation de la perte de masse en fonction de la température.

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.

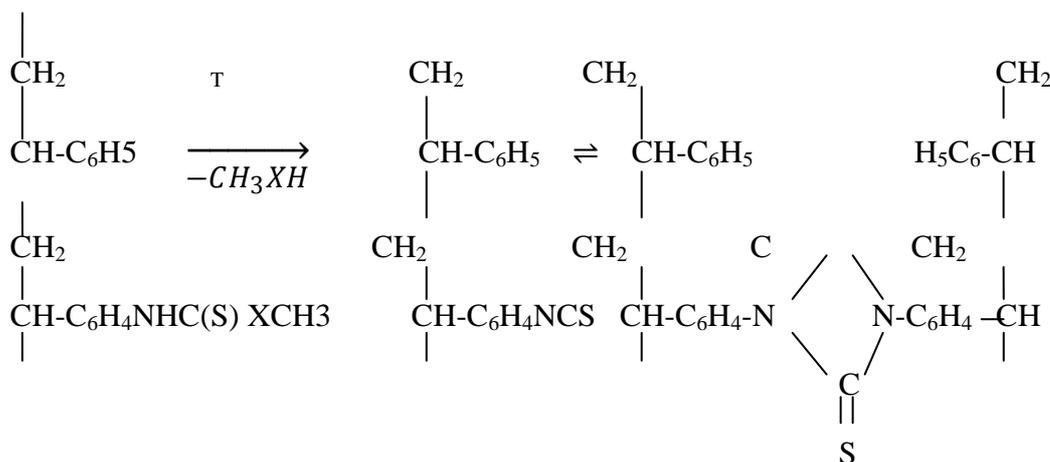
Des études similaires de copolymères du styrène (8, 9) contenant 3moles% du N-(4-vinylphényl) méthylthiono- et dithiocarbamates a montré une ressemblance dans le comportement thermique avec les homopolymères (tableau V-1).

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.

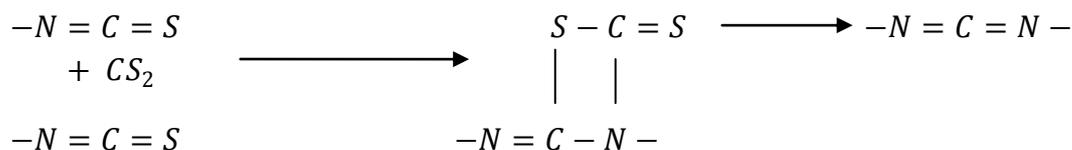
Ceci apparait clairement en comparant les courbes TG. Il est a noté que les copolymères (8, 9 et 10) par chauffage jusqu'à 420-450°C perdent en masse presque

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

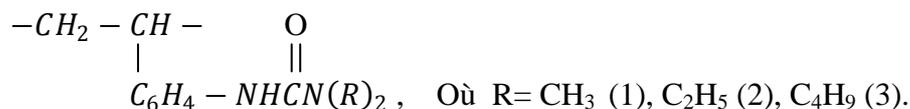
macromolécule (230-450°C) par obtention de groupements carbodiimide avec une faible perte de masse et enfin à la décomposition thermo-oxydative totale (450-750°C).

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.

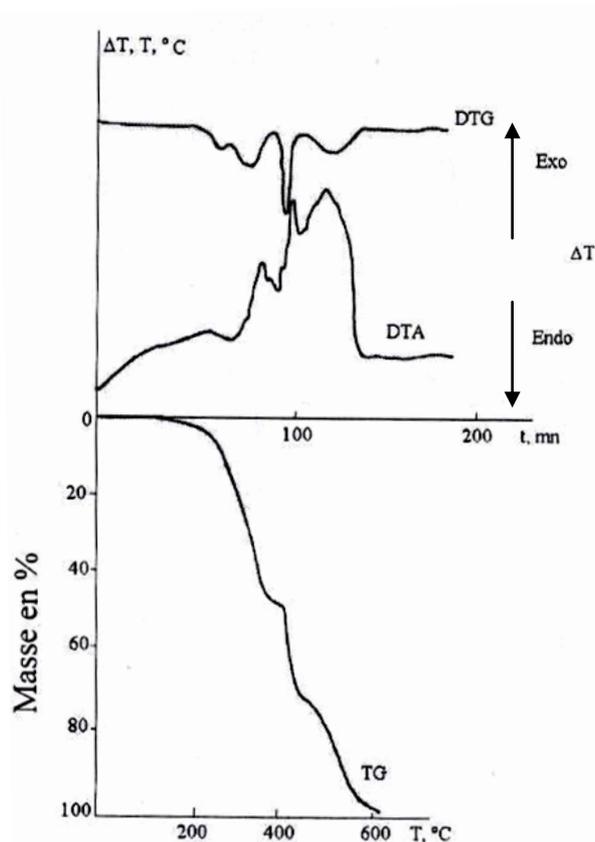


Figure VI-1 : Le dérivatogramme du Poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-dibutylurée.

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

$$\frac{\Delta m}{\Delta t}$$

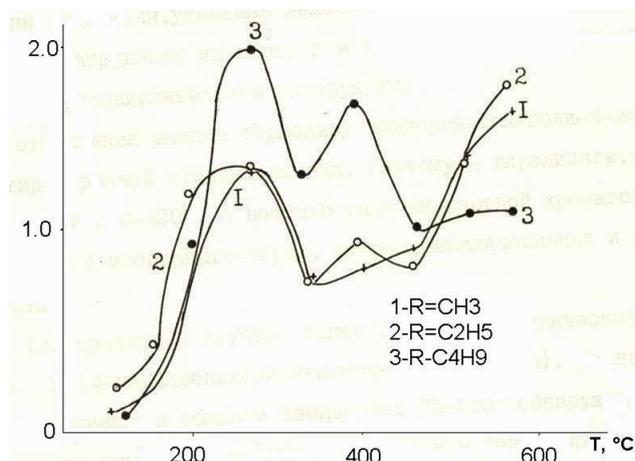


Figure VI-2 : Variation de la vitesse de perte de masse des poly-N-(4-vinylphényl) urée en fonction de la température.

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°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°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 Polymérisation Elimination de $(CH_3)_2NH$ décomposition partielle.
		Exo	140-200	-	
		Exo	200-380	33,0	
1_M	CH_3	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 Polymérisation Elimination de $(C_2H_5)_2NH$. décomposition partielle.
		Exo	150-210	-	
		Endo	210-380	39,5	

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.

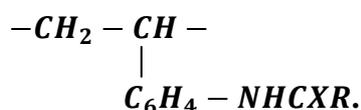
Dans ce contexte on a étudié des polystyrènes contenant environ 3moles% de groupements cités plus haut. Le traitement thermique a été réalisé dans l'intervalle de

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.

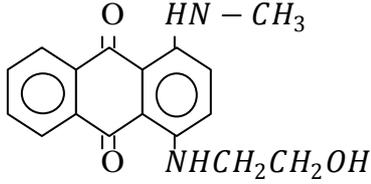
Tableau VI-1 : Les conditions de réticulation des Polystyrènes renfermant 30 mole % d'unités :



N°	NHCXR	T, °C	Temps du traitement thermique, mn	Solubilité (dans le Toluène)
1	$ \begin{array}{c} \text{NHCN}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{S} \end{array} $	170	10	S. (soluble)
		170	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	20	N.S. (gonfle difficilement)
2	$ \begin{array}{c} \text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} $	160	10	S. (soluble)
		170	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	30	N.S. (gonfle difficilement)
3	$ \begin{array}{c} \text{NHCSCH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} $	170	10	S. (soluble)
		180	30	N.S. (gonfle facilement)
		200	10	N.S. (gonfle difficilement)
4	$ \begin{array}{c} \text{NHCN}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array} $	180	10	S. (soluble)
		180	20	N.S. (gonfle facilement)
		180	30	N.S. (gonfle difficilement)
5	$ \begin{array}{c} \text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	180	20	S. (soluble)
		190	20	N.S. (gonfle facilement)
		200	30	N.S. (gonfle difficilement)
6	$ \begin{array}{c} \text{NHCSCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	180	10	S. (soluble)
		180	30	N.S. (gonfle facilement)
		200	10	N.S. (gonfle difficilement)

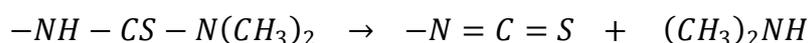
Avec la diminution de l'intensité d'absorption du groupement -NH (3400cm⁻¹), on conclut que le degré de transformation des groupements fonctionnels et ceci dans le

Chapitre IV : Résultats et discussions

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

Le stabilisant est inséré 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 choisit 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)-isothiocyanate 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 étudiés 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 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 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$

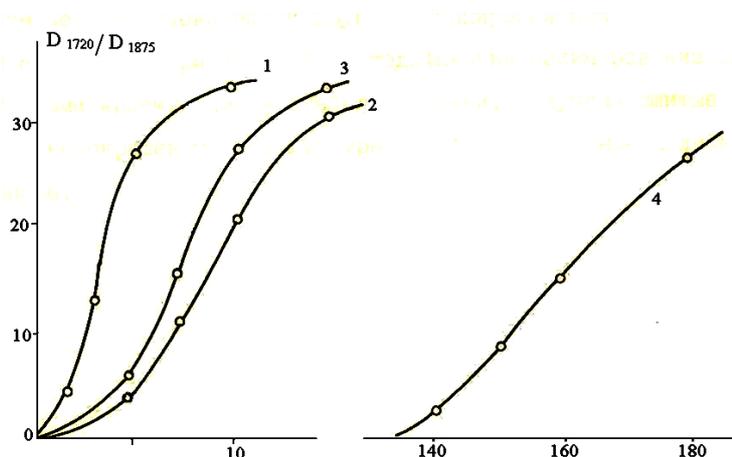


Figure VI-2 : La cinétique de renforcement des groupes Carbonyles $\text{C} = \text{O}$ dans les Copolymères à 115°C :

1- Butadiène-Styrène

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

3- Butadiène-Styrène-N-(4vinylphényl)-isothiocyanate 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.

Conclusion générale

I. Ont été étudiés les particularités du comportement du polystyrène et certains copolymères du styrène contenant des groupements isothiocyanates, thio-urées, carbamates, thiocarbamates et d'autres groupements aux hautes températures.

Les résultats obtenus lors de cette étude nous ont permis d'élargir certains chemins pratiques d'obtenir de matériaux polymères à structure tridimensionnelle.

II. Au cours de ce travail on a étudié l'influence de la position du groupement amino dans le polyaminostyrène sur la stabilité de la macromolécule ; il a été trouvé que cette dernière augmente dans l'ordre :



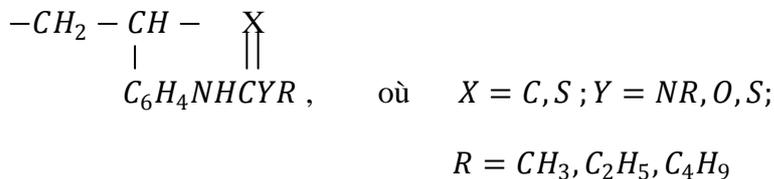
Il a été démontré que l'insertion du groupement amino dans la structure du polystyrène conduit à l'accroissement de la température de destruction totale du polymère de 260-280°C.

III. On a étudié l'influence de la position des groupements isothiocyanates dans la structure du P-ITCS sur leur stabilité. On a trouvé que cette dernière pour les polymères s'accroît dans l'ordre suivant :



Il a été démontré que l'insertion de groupements isothiocyanates dans la molécule du polystyrène conduit à l'accroissement de la température totale de destruction du polymère de 350-400°C.

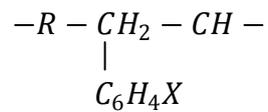
IV. Les caractéristiques thermochimiques des polystyrènes contenant des groupements d'acide carbamique et thiocarbamique ont fait l'objet d'une étude (voir structure suivante) :



Il a été montré que l'élimination d'amine, alcool, mercaptan s'accompagne d'une transformation de la macromolécule linéaire à celle tridimensionnelle avec accroissement de la thermostabilité dans le cas des dérivés urées.

Avec l'accroissement de taille du radical R le degré de réticulation de la macromolécule s'affaiblit.

V. Dans le but de montrer l'utilité de ces polymères en pratique ont été étudiés les copolymères et les dérivés du styrène en position 4 (voir schéma ci-dessous) :



R = unité du styrène et butadiène, X = NH₂, NCS, NHCON(CH₃)₂, NHCSN(CH₃)₂,
NHCOOCH₃, NHCOSCH₃, NHCSOCH₃, NHCSSCH₃.

Il a été montré que pour attendre la réticulation thermique des macromolécules dans la structure des copolymères il faut prendre de 10 à 30 moles % d'unités styréniques actives, il a été élaboré des méthodes de coloration des macromolécules et de stabilisation de molécules réticulées à travers un traitement en un seul stade et en utilisant des réactifs organiques simples.

Références

- [1] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », 2002, p : 4.
- [2] M. Reyne, « Les matériaux nouveaux », Hermès, Paris 1990, p : 31.
- [3] V. Caravelli « le traité des hosoèdres Revue d'histoire des sciences. 1960. vol.13, p : 271.
- [4] P. Bodneier, J. Wang. « Microencapsulation of drugs with aqueous polymer dispersions ». Journal of pharmaceutical sciences. 2006.
- [5] J. Verdu. « Polymérisation sous rayonnement ». Revue techniques de l'ingénieur, plastiques et composites. 2000, vol.1, p : 1-8.
- [6] J.Y. Moisan. « Diffusion des additifs du polyéthylène, influence de la structure du polyéthylène ». Sciences directes. 1980, vol.16, p : 989-996.
- [7] Groupe Français des polymères, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie des polymères », vol.8, structures des polymères et méthodes d'étude, GEP éd., Strasbourg, 1990.
- [8] H.G. Larth, J.W. Mays, « Modern methods of polymers characterization, Wiley, New York, 1991.
- [9] B. Kever, « Newer methods of polymer characterization », Wiley inter science, 1964.
- [10] C. Oudet, « Polymères, structures et propriétés, introduction », Masson, Paris-Milan-Barcelone, 1994, p : 66-67-68-69.
- [11] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères, Structure, Propriétés et applications », Hermès, Paris, 2000.
- [12] J. Rault, « Les polymères solides : Amorphes, élastomères, semi-cristallins », Cépadues-Edition, Toulouse, 2002.
- [13] J. Dorlot, J. Bailon, J. Massounave, « Des matériaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1980, 1986, p : 358, 359, 361, 366.
- [14] J. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux ».
- [15] G. Teyssedre. « Caractérisation des polymères par analyse thermique ». Techniques de l'ingénieur, plastiques et composites. 1997, vol.2, p : 3274.
- [16] W. Salomons, G. Tenbrink, F.E. Karasz. « Copolymer blends of styrene and ortho-fluorostyrene ». polymer communications. 1991, vol.32, p : 185-188.
- [17] C. Fond, C. G'sell « Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements des polymères multiphasés ». Mécanique et industries. 2002, vol.3, p : 421-438.
- [18] J.W. Tong, M. Shen « Numerical simulation of elastic-plastic behavior of thermoplastic composites ». Journal of reinforced plastic and composites. 2010, p : 565-581.
- [19] J. Aucher. « Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable ». Thèse, Engineering sciences, INSA de Rouen, 2009.
- [20] J.P. Qentin « Polycondensation des polyesters saturés ». Techniques de l'ingénieur, génie des procédés. 2004, vol. J5, n° J5850, P : J5850, 1-J5850.12.
- [21] C. Chachaty, L. Minassian. « Polymérisation du formaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes ». Polymer chemistry. 2003, vol.48, p : 139-149.
- [22] G. Tersac, S. Boileau, P. Sigwalt « Etude cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène amorcée par des sels ammonium quaternaire ». Macromolecular chemistry and physics. 2003, p : 153-167.

- [23] B.A. Krenstel, Y.V. Kissin, V.I. Kleiner, S.S. Stotskaya, « Polymers and copolymers of high α -olefines, Hansers Publishers, 1997.
- [24] L. Petit, S. Sadki, « Suivi de la cinétique de polymérisation Radicalaire du système par dilatométrie », 2006, n° 888 p : 1475-1485.
- [25] S. Fuzessery, « Polystyrène et copolymères du styrène », Technique de l'ingénieur A3340, 1988, p : 2-3.
- [26] R. Oboigbaotor Ebewe, « Polymer science and technology », CRC Press, 2000, p : 483.
- [27] A. Neil Dotson, R. Galvau, R.L. Laurence et M. Tinell, « Polymerization process Modeling, John Wiley and sons, 1995, p : 392.
- [28] K. Handbuch. Band. « Polystyrol », C. Hanser Verlag, 1969, p ; 22-26.
- [29] R.H. Boundy, R.F. Boyer, « Styrène, its polymers, copolymers and derivatives », Technique de l'ingénieur, 1988.
- [30] F. Boullert, A. Le masçon, « Analyse de défaillance pièces plastiques, élastomères ou composites guide pratique », Centre technique des industries mécaniques (CETIM), 1999, p : 137-138, 140.
- [31] A. Garcia Murillo, « Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de film sol gel scintillants de Gd_2O_3 et Lu_2O_3 dopés Eu^{+2}_3 », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2002.
- [32] Department of chemistry, Marquette University, PO Box 1881, Milwaukee, WI 53201 d10 September 1998 ; accepted 10 October 1998.
- [33] J. Mitchell, J. Chiu, « Analysis of polymers », Ana. Chemistry, volume 47, n°5 USA, 1975 p : 289-327.
- [34] R.Audebert, C.Aubineau. « Etude par thermogravimétrie dynamique de la dégradation thermique des polymères ». European polymer journal. 1970, vol.6, p : 965-979.
- [35] I.Coumes, R.Hamar, S.Hamar-Thibault. « Simulation thermique d'expériences d'analyse thermique différentielle ». Journal of thermal analysis. 1987, vol.32, p : 425-433.
- [36] D.Kostopoulos, F.Beniere, K.V.Reddy. »Examen de loi d'Arrhenius de la diffusion dans les solides ». Journal of physics and chemistry of solids. 1979, vol.40, p : 357-367.
- [37] C.Serbanescu. « Etude de la dégradation pyrolytique de mélanges complexes de composés organiques ». thèse de doctorat, INP de Toulouse, 2010.
- [38] E. Slade, L.T. Jenkins, « Methods of polymer evaluation », vol.1, Ed. Marcel Dekker, 1996.
- [39] J.S. Grighton, D.A. Holmes, « Thermal analysis » volume 3, Birke hauser, 1972, p : 411.
- [40] K.W. Friedly, « Chimie générale pour ingénieur », presses polytechniques et universitaires romandes, 2005, p.471.
- [41] J.A. Dean, « The analytical chemistry handbook », Mc Graw-Hill, New York, 1995, p : 1-15.
- [42] E. Pungor, « A Pratical guide to instrumental analysis », 1995, p : 181-191.
- [43] D.A. Skoog, F.James Holle et Timothy, « Principles of instrumental analysis », New York, 1998, p : 905.

- [44] M.I. Ojovau, « glass formation in amorphous SiO_2 as a percolation phase transition in a system of a network defects », Journal of Experimental and theoretical physics letters, vol. 79, n°12, 2004, p.632.
- [45] C. Chassanieux, H. Lefèbvre et S. Pascal, L'indispensable en polymères, Rosny sous-bois, bréal, coll. « l'indispensable », 2008, p.102.
- [46] J.O. Perez, « Matériaux non cristallins et sciences du désordre », Lausanne, coll. Sciences appliquées, INSA Lyon », 2001, p.201.
- [47] M.S. Sanchez et al. , European polymer journal, « Analyse mécanique dynamique d'élastomères thermoplastiques polyuréthane », vol.34, issue11, novembre 1998, p.1599-1604.
- [48] M.F. Pays, « Mise au point d'une méthode d'évaluation non destructive de la polymérisation de résines thermodurcissables », collection de notes internes de la direction des études et recherches, 1996, n°78, p.24.
- [49] G. Ceglia, Thèse de doctorat, « Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux à base d'émulsions contrôlées », Université de Bordeaux1, 20 décembre 2011.
- [50] O.A Shustova, G.P. Gladyshev, Russian chemical Reviews, Vol. 4, Numb. 9, 1976.
- [51] A. Lendlein, M. Shape, Memory Polymers Materials today. Vol. 10, Numb. 4, April 2007.
- [52] G. Rbilloud, B.Silliou, G. De Gandmans, Polymères Thermodurcissabl (Macromolecular Chemistry and Physics) Vol. 146, 12 Mars 2003.
- [53] S. Changnei, Z. Shuanhong, Q. Rog Jun, S. Tad, Z. Ying, Z. Xiang, S. Jingyang, Synthèse du Polystyrène. Dans revue : Materials chemistry and physics. Vol.124, N° 1, p.298-304. 2010.
- [54] Synthesis of Poly (Para-aminostyrène) from 4-chloromethyl styrène homopolymer and its Copolymers. B. Massoumi, M. Saraci, M. Hatamzadeh and A.A. Entezanni. Iranian Journal of Polymer Science and Thechnology. Vol. 23, N°6, p.455-465, February-March 2011.
- [55] A.Hiraro, S. Nikahama, Protection and polymerization of functional monomers. Synthesis of well-defineted poly(4-aminostyren) by means of amoniac, Macromolécules, 22(6) p. 2607-2611, 1989.
- [56] Degree of polymerisation, compendium of chemical thechnology 2^{ieme} edition 1997 version corrigée 2006.
- [57] Macromolécules : compendium of chemical thechnology 2^{ieme} edition 1997 version corrigée 2006.
- [58] A.C 883082 URSS. MKI. C0517/06. Barba N.A., Keptanaru K.F. Méthodes de stabilisation des polymères vinyliques, publié 21.12.81 Bev.inv.N°3.
- [59] N.A.Barba, A.M.Shur.,Xho Kong Sin. Cimie des composés organiques et de coordination. Kchninev, 1977, P.6570.
- [60] N.A.Barba., I.D. Korja., Y.E.Gutsu., C.V.Roby., R.K.Shykla., A.M.Shur.Chimie des composés de coordination et les processus d'absorption. Kichinev, 1977, P.127.
- [61] - A.M. Shur , A.P.Dora , N.A.Barba. Les polyvinylarènes renfermant des dérivés azotés, Kishinev, Edition science, 1987, p.125
- [62] E.M. Fettee, la réaction chimique des polymères, Moscou, 1967, Tome 1, Ed. MIR.

- [63] A.B Pashkor. M. I, Itkina, S. M. Symaritchuk, la chromatographie : Théorie et Applications, Edition MIR Moscou, 1980, p.50 – 58.
- [64] – Brevet A. C. 152736 (URSS). Les moyens d'obtention de copolymères thermostables à base de styrène –SYNIAVSKY V.G , TURBINA A.I , Publié en Russie 1972 , N° 16 .
- [65] N. A Barba, A.M.Shur, A.P.Doria. Les vinylarènes renfermant les dérivés azotés, Kishinev, Edition Science 1985, p. 168.
- [66] I. Foigi, La stabilisation des polymères synthétiques contre l'action de la lumière Et la chaleur, littérature, 1972, p. 5 – 544.
- [67] N.A.Barba, A.M.Shur, Sir Kong Xo. Etude de la stabilisation du butadiène - α -méthylstyrène caoutchouc dérivés de la thiorrée – Dans la revue : chimie des composés organiques et inorganiques de coordination, Kiskinev , Science , 1979 , p – 65-70 .
- [68] Brevet d'invention 7110017 (URSS) – Accumulateur thermoplastique pour l'information. N.A.Barba, L.M. Panasuk, I.D. Korja, A.A.Forsh, C.V. Robu, Publié en 1980, N° 2.
- [69] N.A. Barba, I.D. Korja, Y.E. Gutsu , C.V.Robu , R.K.Shukla , A.M. Shur, Etude des propriétés thermoplastiques de certaines copolymères du styrène - Dans : revue Chimie des composés de coordination, processus de sorption, Kishinev, Science , 1977 ,p. 127 .
- [70] Yacine Jabr, Thèse de doctorat, Institut de technologie fine , Moscou , 1988 .
- [71] H.H.Horowitz, G.A. Metzger, a new analysis of thermogravimetric traces.//Anal. Chem., 1963, Vol.35, N° 10, p. 1464-1468.
- [72] N. D Topor, Etude de la cinétique de la réaction de décomposition thermique des Minéraux avec la méthode d'obtention des courbe de pertes de masse, université d'état de Moscou, Géologie, 1967, p – 84 – 95.
- [73] T. Crompton, Analyse des plastiques Moscou, Edition MIR, 1988, p .234 .
- [74] V.G. Syriavsky, A.I. Turbina, La dépolymérisation des polyaminostyrènes et des Copolymères di vinylbenzène - Journal de chimie de l'Ukraine, 1964, T. 30, N° 8, p. 868-869.
- [75] N. A. Barba,Y.E. Gutsu , Synthèse des dérivés du styrène renfermant du soufre Journal de la société Russe de chimie , Mendeleïev, 1974 , T .19, N° 1, p. 109 - 111.
- [76] N.A. Barba Y.E. .Gutsu, Synthèse du p-vinylphényl dithiocyanate. Dans la revue les Méthodes chimiques et physico-chimiques d'analyse de substances Kishinev. Edition Science, 1980, p - 125 – 128.

[76] N.A. Barba, A. Meghezzi, I.D. Corja et I.V. Dranka « Analyse thermogravimétrique des Poly isothiocyanatostyrène », Revue académie des sciences de la Moldavie, série biologique et chimique, Kichinev, édition sciences, 1989, n°2, p. 52-55.