

THESE DE DOCTORAT

présentée devant

L'Université de Saint Etienne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

(Nouveau Régime)

Spécialité: CHIMIE des MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

par

AINAD-TABET Driss

sur le sujet:

" Synthèses, Caractérisations et Comportements thermiques des polyméthoxyméthylstyrènes et polychlorométhylstyrènes".

Soutenue le 19 Septembre 1989 devant la commission d'examen:

MM J.P.Monthéard,	Président
B.Boinon	Rapporteur
P.Vermande	Rapporteur
Q.T.Pham	Examineur

THESE DE DOCTORAT

présentée devant

L'Université de Saint Etienne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

(Nouveau Régime)

Spécialité: CHIMIE des MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

par

AINAD-TABET Driss

sur le sujet:

" Synthèses, Caractérisations et Comportements thermiques des polyméthoxyméthylstyrènes et polychlorométhylstyrènes".

Soutenu le 19 Septembre 1989 devant la commission d'examen:

MM J.P.Monthéard,	Président
B.Boinon	Rapporteur
P.Vermande	Rapporteur
Q.T.Pham	Examineur

+

AINAD-TABET

A ma regrettée mère

A mon père

A ma femme et à mes enfants

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de la faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.P.Monthéard, directeur du laboratoire, de m'avoir accepté ainsi que de son aide précieuse dans la réalisation du sujet de thèse.

Je voudrais remercier également Monsieur B.Boinon, Professeur à l'Université de Saint-Etienne, pour ses judicieux conseils et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes chaleureux remerciements vont également à Monsieur Q.T.Pham, Directeur de recherche au CNRS de Lyon (Vernaison), pour son aide dans les caractérisations des produits (RMN) ainsi que de sa présence dans le jury.

Je voudrais respectueusement remercier Monsieur P.Vermande, Professeur à l'INSA Lyon, de sa présence dans le jury de thèse.

Je remercie Monsieur C.Heim, Technicien de Laboratoire, pour sa participation dans la détermination de certaines caractéristiques physiques.

Je n'oublierais pas Monsieur N.Chafi, Maître-Assistant à l'Université de Sidi Bel Abbes (Algérie) et Chercheur à Saint-Etienne, pour son aide dans la traduction de la littérature utilisée ainsi que toute l'équipe du laboratoire.

Je remercie également Monsieur Brenoux et son collaborateur pour leur travail de tirage de la thèse.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Partie I : Poly(méthoxyméthylstyrène)s	
A - Synthèse des Monomères et des Polymères	9
I- Introduction	9
II- Partie Expérimentale	
a- Préparation des Monomères	10
b- Préparation des Polymères	11
B - Caractérisations des Monomères et des Polymères	
I- Monomères	12
II- Polymères	12
a- Spectres I.R	13
b- Spectres RMN	13
b-1 : ^1H RMN	15
b-2 : ^{13}C RMN	17
C - Dégradation Thermique des Polymères	
I- Analyse des Fractions Volatiles	21
II- Dégradation en Programmation de Température	26
a- Etude Générale	26
b- Méthode d'OZAWA	27
III- Dégradation en Régime Isotherme	
a- Etude Classique	31
b- Etude de la Décomposition du POMMS	38
(Simulation)	
D - Conclusion	42

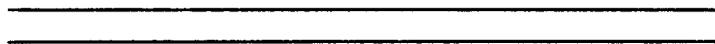
.../...

Partie II : Poly(chlorométhylstyrène)s

A - Synthèse	44
I- Introduction	44
II- Partie Expérimentale	
a- Préparation des Monomères	46
b- Préparation des Polymères	46
B - Caractérisation des Monomères et des Polymères	
I- Monomères	47
II- Polymères	47
III- Analyse de Copolymères et d'une Résine type Merrifield	55
C - Dégradation Thermique des Polymères	
I- Analyse des Fractions Volatiles	58
a- Détermination du HCl dégagé	58
b- Identification des Fractions Volatiles	58
II- Décomposition en Programmation de Température	
a- Etude Générale	64
b- Méthode d'OZAWA	65
III- Décomposition en Régime Isotherme	
a- Etude Classique	68
b- Rôle de la réaction de déhydrochloration	74
D - Conclusion	80

Partie III : Solubilité des Copolymères et des Homopolymères	81
A - Solubilité des Copolymères	82
B - Solubilité des Homopolymères	84
I- Rappel Théorique	84
II- Résultats et Discussion	89
C - Conclusion	100
Annexe : Méthodes Expérimentales	101
Conclusion Générale	118
Bibliographie	121

I N T R O D U C T I O N

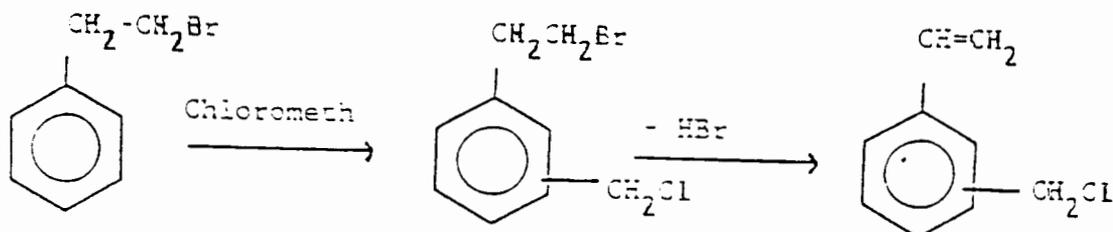


Depuis plusieurs décennies, les polystyrènes fonctionnalisés ont fait l'objet de très nombreux travaux en raison de leurs applications multiples: la synthèse des peptides selon Merrifield est l'une des plus anciennes (1-3) et est aujourd'hui une réaction industrielle (4-6), les résines échangeuses d'ions (7), les polymères supports de réactifs (8-11) ou de catalyseurs (12) sont également des applications très répandues.

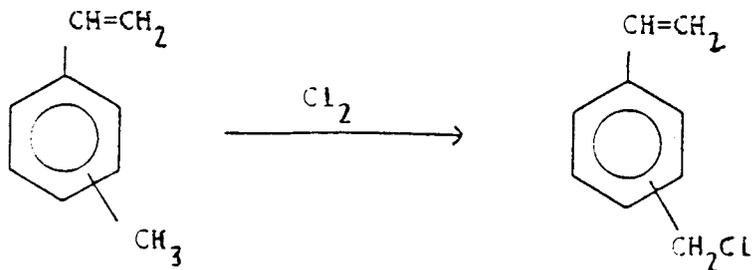
Parmi les produits les plus utilisés figurent les polystyrènes porteurs de groupe chlorométhylé qui peuvent être préparés soit par modification chimique du polystyrène (13-15) soit par polymérisation ou copolymérisation de monomères correspondants.

Le chlorométhylstyrène (ou Vinylbenzylchloride selon l'usage anglo-saxon) peut être polymérisé ou copolymérisé avec un très grand nombre de monomères (16). Ce produit peut être préparé industriellement de deux manières:

1) Chlorométhylation du Bromo-2 éthylbenzène par l'éther chlorométhylé ou par un mélange de formol, d'acide chlorhydrique et de chlorure de Zinc(II), suivie d'une élimination d'acide bromhydrique (17):



2) Chloration du mélange méta/para du méthylstyrène (18)



Aujourd'hui, son coût relativement élevé de préparation n'en fait pas un concurrent direct du polystyrène chlorométhylé pour les principales applications tel que la synthèse de Merrifield et autres domaines précédemment cités (7-12).

Cependant, il existe dans la littérature un grand nombre de travaux qui ont été précédemment répertoriés (16) car les monomères ou le polymère correspondant possèdent un chlore benzylique qui permet un grand nombre de réactions de substitutions nucléophiles.

Nous citerons quelques principales réactions telles que:

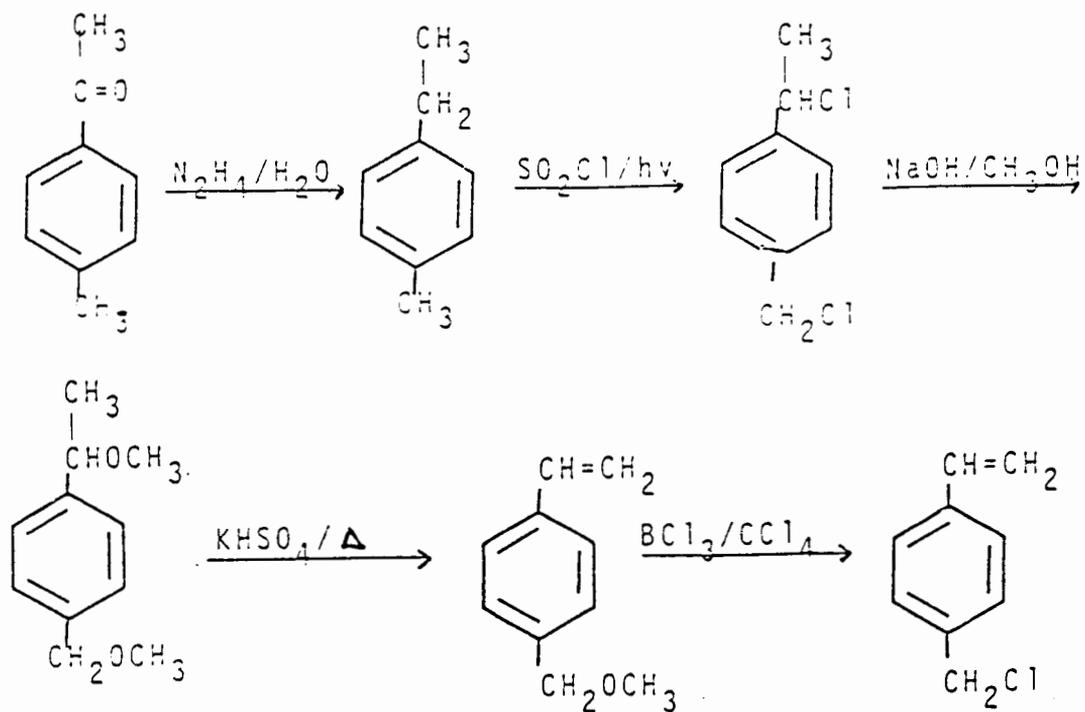
- la formation de sel d'ammonium (19)
- le greffage de cryptant (20)
- la formation de liaison Carbone-Cobalt par réaction de complexes cobaltiques (21)
- la fixation du 4,4' Dipyridyl (Viologène) peut fournir des polymères électrochromes (22)

Enfin, les chlorométhylstyrènes peuvent avoir des applications spécifiques, dans les élastomères où ils servent d'agent de pontage (23) ainsi que dans le domaine biomédical comme ciment dentaire (24).

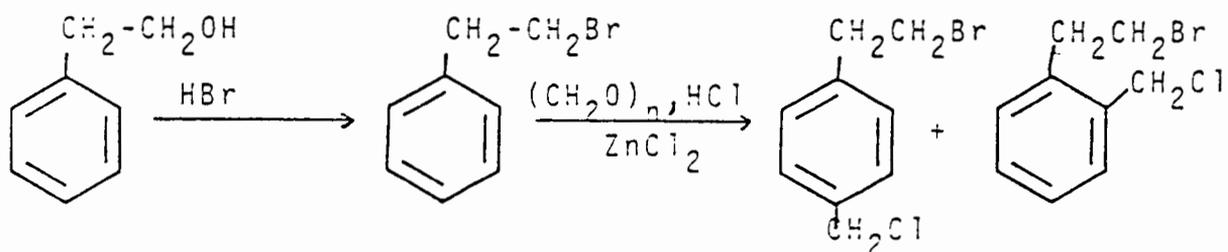
Cependant, la très grande majorité des travaux réalisés avec le chlorométhylstyrène a été effectuée sur des mélanges d'isomères compte tenu des modes de préparation industrielle .

En effet, seule la synthèse au laboratoire de l'isomère para a été valablement décrite (25-27)

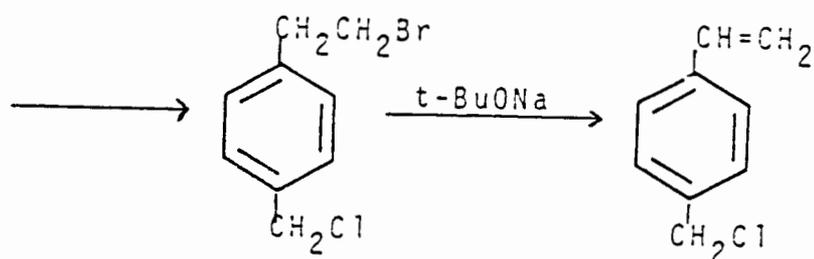
1) Méthode d'Arshady et al (25)



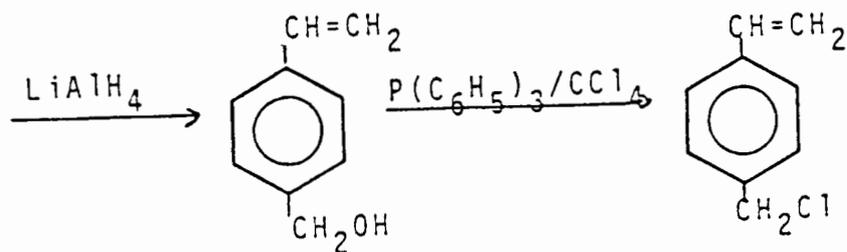
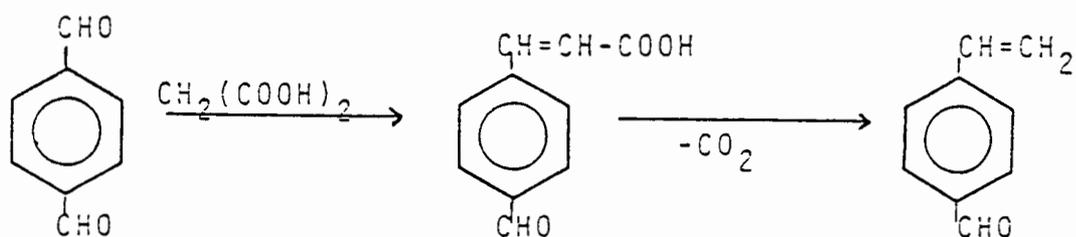
2) Méthode de Kondo et al (26)



les produits ortho et para chlorométhylbromo-2éthylbenzène sont séparés par cristallisation fractionnée

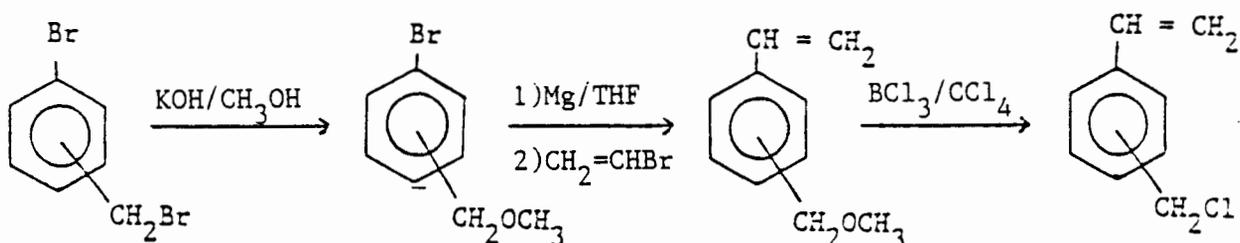


3) Méthode de Monthéard et al (27)



Les isomères ortho et méta ont été par contre obtenus par la séparation respectivement des mélanges ortho/para (28) ou méta/para (29) et de ce fait n'ont été que peu étudiés.

Une méthode simple et récente de synthèse permet l'obtention des trois isomères du chlorométhylstyrène à l'état pur en trois étapes à partir de produits commerciaux (30)



Cette méthode implique l'obtention, comme produits intermédiaires, des méthoxyméthylstyrènes (ortho, méta et para) qui conduisent aux chlorométhylstyrènes (respectivement ortho, méta et para).

Compte tenu de la très grande importance des polystyrènes substitués et en particulier de l'absence de données physico-chimiques (IR, RMN, ...)* sur les produits substitués en ortho et en méta, il nous a semblé utile d'entreprendre une étude sur les poly(méthoxyméthylstyrène)s (pMMS) et les poly(chlorométhylstyrène)s (pCMS).

* Une publication récente de S.L. Manatt et al (Magnetic Res. Chem. 23,207, (1985)) décrit les spectres de RMN des isomères méta et para sans mentionner la publication de M. Camps et al (29).

Ainsi Ford et al (31) s'intéressent aux spectres ^1H et ^{13}C RMN des copolymères à base de chlorométhylstyrène et attribuent des déplacements chimiques aux protons et carbones du motif méta qui comme nous l'avons indiqué n'a jamais été décrit; la pyrolyse de résines chlorométhylées (32) fait apparaître des mécanismes complexes qui seraient sans doute plus aisés à comprendre si le polymère ne comportait qu'un motif constitutif ortho, méta ou para. Les fractions volatiles de ces thermolyses, étudiées par couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (GC-MS) (33) sur des polystyrènes chlorométhylés, seraient également mieux identifiables à partir d'un homopolymère de structure simple.

Enfin, bien que moins susceptibles de développements, les trois poly(méthoxyméthylstyrène)s, produits solubles et filmogènes, pourraient faire l'objet d'une étude des propriétés diélectriques où l'influence et la position du substituant seraient reliées à la valeur de la permittivité.

Notre travail se divisera donc en trois parties:

I- Poly(méthoxyméthylstyrène)s

- A) Synthèse des monomères et des polymères
- B) Caractérisations des monomères et des polymères
- C) Dégradation thermique des polymères

II- Poly(chlorométhylstyrène)s

- A) Synthèse des monomères et des polymères
- B) Caractérisations des monomères et des polymères
- C) Dégradation thermique des polymères

III- Solubilité

- A) Copolymères
- B) Homopolymères

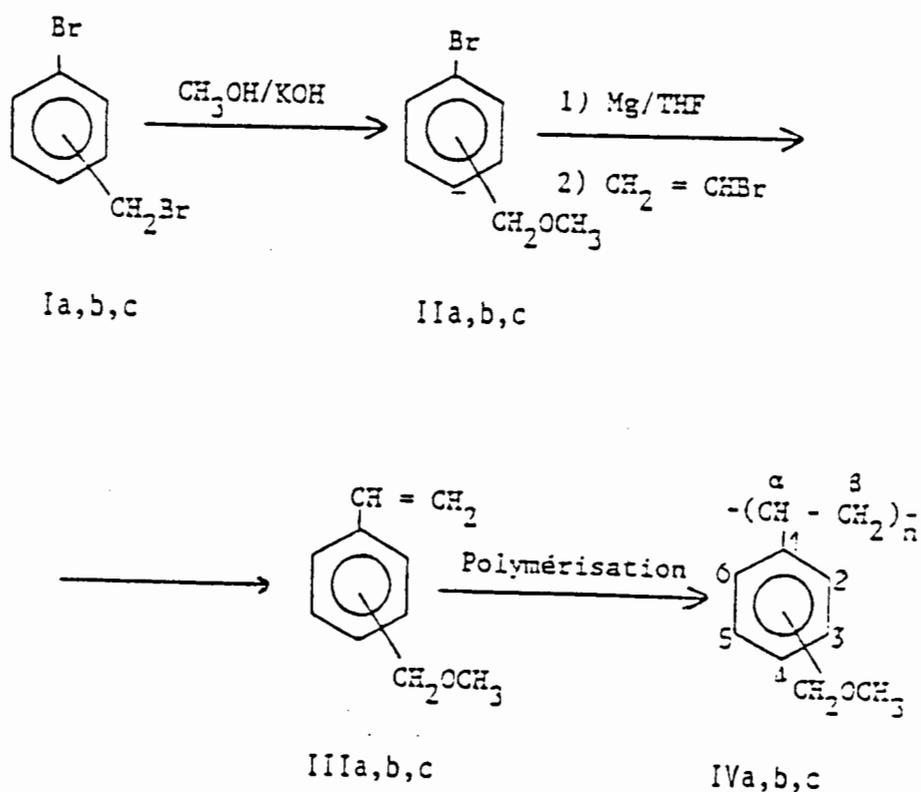
P R E M I E R E P A R T I E

POLYMETHOXYMETHYLSTYRENES

A- Synthèse des monomères et des polymères (34)

I- Introduction

Le schéma de préparation des isomères méthoxyméthylstyrènes est donné ci-dessous et fait apparaître trois étapes: à partir des isomères commerciaux du bromobenzylbromide Ia,b,c, on remplace le brome benzylique par une fonction éther IIa,b,c, ensuite le couplage avec le bromure de vinyle en présence d'un catalyseur à base de Nickel (35) conduit aux isomères méthoxyméthylstyrènes IIIa,b,c, (30).



ou a = ortho; b = méta; c = para

A l'exception du dérivé para (25), ces produits ne semblent pas avoir été décrits ainsi que les polymères correspondants sauf l'isomère para (36).

Nous avons entrepris une étude des poly(MMS) qui comprend la description de

la synthèse, les caractérisations des polymères (DSC, GPC, RMN, ...) ainsi que leur comportement thermique.

II- Partie Expérimentale

a) Préparation des monomères IIIa,b,c

Les monomères méthoxyméthylstyrènes IIIa,b,c sont obtenus par réaction de couplage entre le magnésien des bromoéthers IIa,b,c (ces derniers sont eux mêmes obtenus à partir des bromobenzylbromides commerciaux Ia,b,c) et le bromure de vinyle en présence d'un catalyseur de couplage, le chlorure (diphénylphosphine-1,3 propane) de Nickel (II) (NiDPPD) (35).

Une procédure type, précédemment publiée par J.P.Monthéard et al (30), est donnée ci-dessous:

à 2,1 g de magnésium en poudre et un cristal d'iode dans 15 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre, on ajoute lentement au goutte à goutte la solution de bromoéther II (0,087 moles) dans 30 ml de THF anhydre.

A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est laissé à reflux pendant 30 minutes (jusqu'à disparition du magnésium) puis est refroidi.

On introduit ensuite dans le ballon 70 ml de diéthyléther anhydre, refroidi dans un congélateur, et 120 mg de NiDPPD.

Une solution, de 9,3 g de bromure de vinyle ($d = 1,517$) dans 40 ml de diéthyléther froid et anhydre, est ajoutée très lentement car la réaction est violemment exothermique. Le mélange réactionnel obtenu est laissé sous agitation et à la température ambiante pendant 20 heures, ensuite filtré sur Büchner et le résidu lavé avec 150 ml de diéthyléther anhydre.

Les solvants sont évaporés sous vide (trompe à eau) et la solution restante distillée (traces d'antioxydant, diterbutyl-2,6 méthyl-4 phénol, pour éviter la polymérisation) sous une pression de 1 torr à une température de 75-80 °C.

b) Préparation des polymères IVa,b,c

La polymérisation est réalisée pour les trois monomères dans des tubes scellés sous vide primaire (pompe à vide).

Les trois polymères ont été obtenus de deux manières sensiblement équivalentes, soit par voie thermique (100°C) soit par voie radicalaire en présence d'un amorceur, l'Azobisisobutyronitrile (AIBN), à 0,2 % en poids et à 75°C.

Les meilleurs taux de conversion (environ 50 %) sont obtenus par voie thermique pour les poly(orthométhoxyméthylstyrène) et poly(paraméthoxyméthylstyrène), et par voie radicalaire pour le poly(métaméthoxyméthylstyrène).

Les durées de polymérisation sont respectivement de 72, 48 et 24 heures pour l'ortho,para et méta.

Mode Opératoire

La masse de monomère obtenue (entre 6 et 8 g suivant le monomère) est introduit dans un tube (avec 12 à 16 mg d'AIBN pour une polymérisation par voie radicalaire) puis scellé sous vide primaire.

Le tube est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté, à la température correspondante. On arrête la polymérisation lorsque le contenu du tube (liquide au départ) prend en masse (solide).

Ce solide obtenu est dissous dans 20-25 ml de chloroforme puis le polymère est précipité par l'addition au goutte à goutte sous agitation de méthanol (80- 100 ml), ce qui permet de précipiter en premier les polymères de grosses masses.

Cette opération est répétée deux fois et le polymère obtenu est ensuite séché sous vide (étuve à vide) à la température ambiante (le chauffage sous vide risque de provoquer la réticulation du polymère) jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

B - Caractérisations des monomères et des polymères

I- Monomères.

Les monomères méthoxyméthylstyrènes ont été caractérisés précédemment(30). Pour notre travail, les caractérisations de ces derniers ont été faites par chromatographie en phase gazeuse, qui nous a permis de déterminer la pureté des monomères (entre 94 et 98% selon le monomère), l'impureté étant le méthoxy-méthylbenzène, produit identifié par son temps de rétention. Les spectres IR et RMN ^1H faits sur l'appareillage du laboratoire confirment ces structures.

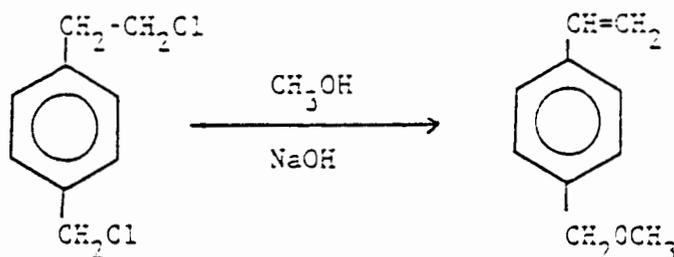
II- Polymères.

Les caractérisations suivantes ont été effectuées sur les polyméthoxyméthylstyrènes: masses molaires moyennes (GPC), températures de transition vitreuse (DSC), spectroscopie IR et spectrométrie RMN (protonique et carbone 13). Dans le tableau 1 sont indiquées les valeurs des masses molaires moyennes en poids (M_p), en nombre (M_n), la polymolécularité (I) et les températures de transition vitreuse (T_g).

Tableau 1: Valeurs des M_p, M_n, I et T_g .

Polymère	M_p	M_n	$I=M_p/M_n$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Ortho	160.000	63.000	2,54	69
Méta	238.000	60.000	3,96	29
Para	470.000	116.000	4,05	56*

* Le dérivé para a été décrit en 1962 (36) et a été préparé par déhydrochloration du parachloro-2éthylbenzylchloride selon le schéma :



La polymérisation du monomère avait été effectuée par chauffage à 120°C avec le peroxyde de diterbutyle, la conversion atteignant 65 %.

Les auteurs observent la formation de gel lors de la polymérisation attribuable notamment à une réticulation partielle due à l'hydrogène benzylique. La température de transition vitreuse observée pour l'isomère para décrit en 1962 est de 77°C, alors que pour notre produit qui a été obtenu dans des conditions plus douces et qui probablement n'est pas réticulé, elle n'est que de 56°C.

Les structures des trois polymères (ortho,méta et para MMS) ont été déterminées par spectrométrie IR (Fig 1) et RMN ^1H (Fig 2) et RMN ^{13}C (Fig 3).

a) Spectres IR

Ces derniers donnent des pics spécifiques tels que:

- C-H (vib. de valence) à 2850-3050 cm^{-1}
- C-H (vib. de déformation) à 700-850 cm^{-1}
- CH_2 (" ") à 1440-1480 cm^{-1}
- CH_3 (" ") à 1430-1470 cm^{-1}
- C=C (aromatique) à 1580-1600 cm^{-1}
- C-O-C (éther) à 1050- 1100 cm^{-1}

b) Spectres RMN

Les spectres RMN protoniques et carbone 13 confirment les structures des polymères obtenus. Dans les deux types de spectres, le dérivé ortho est celui qui présente les plus mauvaises résolutions.

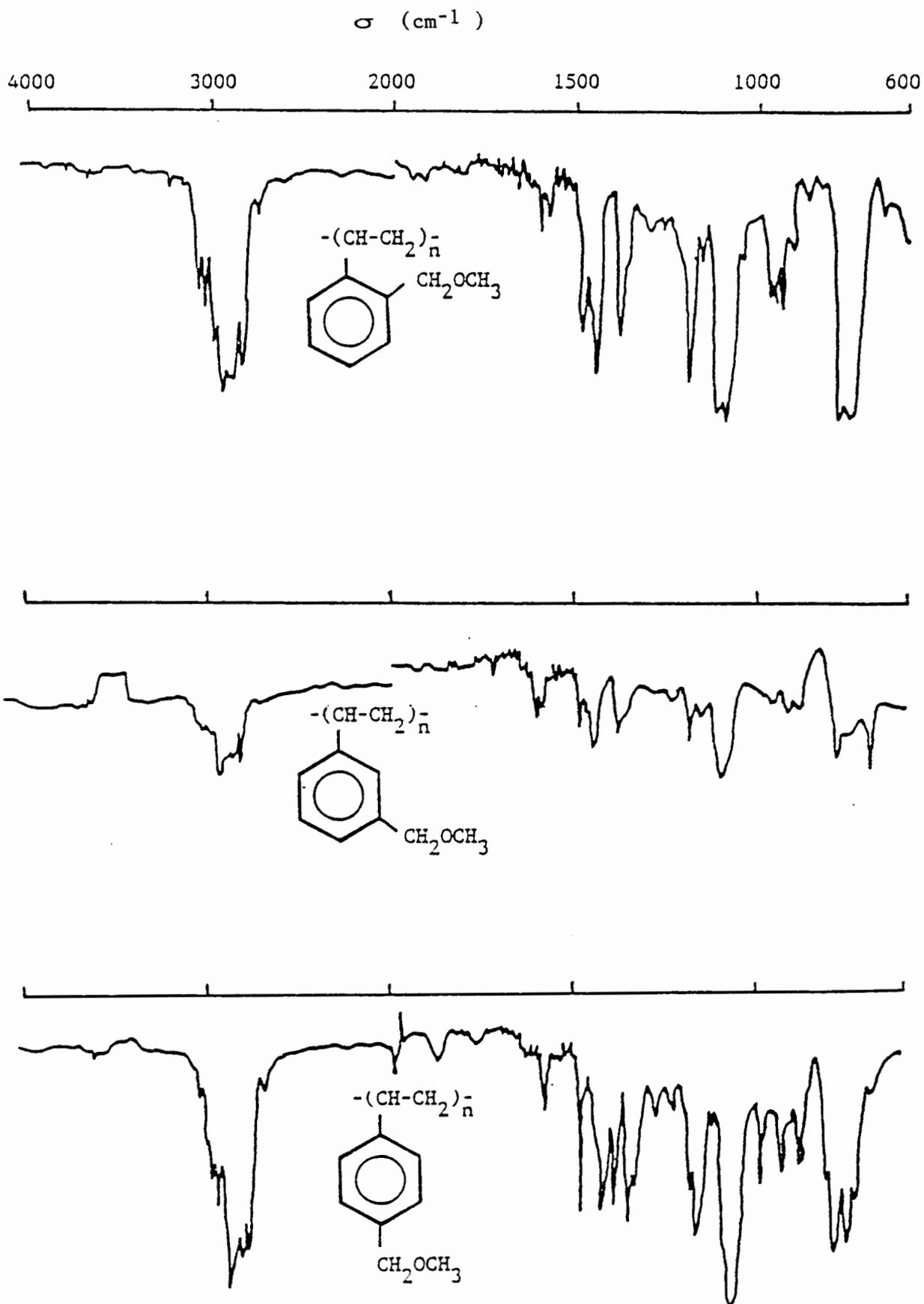


Fig 1 : Spectres I R des polyméthoxyméthylstyrènes

Le calcul des déplacements chimiques (37) a été fait en utilisant les valeurs correspondantes du polystyrène atactique pour le noyau aromatique et celles du substituant CH_2OH pour le groupe méthoxyméthyl.

b-1) RMN ^1H

Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs calculées des déplacements chimiques des poly(méthoxyméthylstyrène)s et celles du polystyrène (PS). Les résonances des polymères méta et para sont assez bien résolues (H_2+H_3) et (H_4+H_5) alors que pour le polymère ortho, il n'y a qu'un seul pic large pour les protons aromatiques.

Les résonances $-\text{CH}_2\text{O}-$ et $-\text{OCH}_3$ sont visibles mais insuffisamment dédoublées par les effets de configuration, ce qui ne permet pas de calculer les différentes concentrations stéréoséquencées.

La largeur des pics de toutes les résonances du polymère ortho pourrait être due au manque de mobilité des chaînes.

Tableau 2: Valeurs calculées des déplacements chimiques en ppm

Polymère	H_α	H_β	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6
P S	1,95	1,50	6,6	7	7	7	6,6
Ortho	2-2,6	1,50	-	6,93	6,93	6,93	6,53
Méta	1,7	1,40	6,53	-	6,93	6,93	6,53
Para	1,73	1,34	6,53	6,93	-	6,93	6,53

Ces calculs ne sont qu'approximatifs, en considérant le polymère comme un alcane substitué. Dans la littérature (37), les déplacements chimiques sont calculés empiriquement.

Cette méthode de calcul est assez fiable pour les produits organiques simples (monomères) mais est très imprécise pour les polymères, en raison des effets de tacticité il y'a un étalement des raies sur plusieurs ppm.

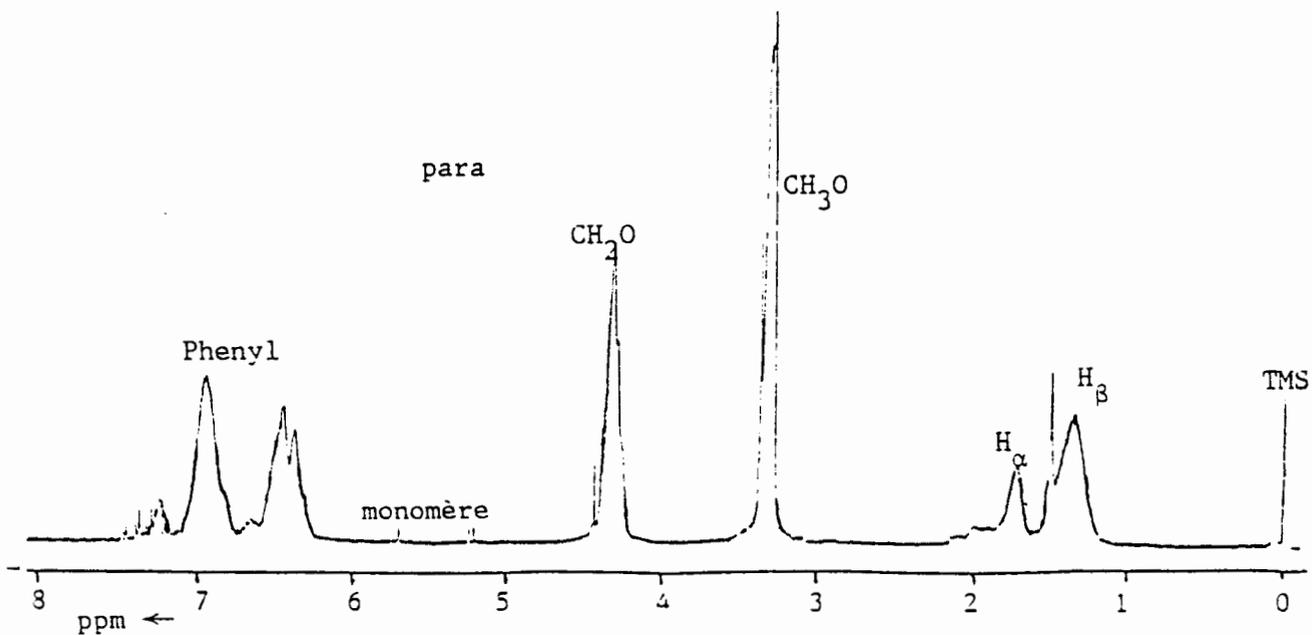
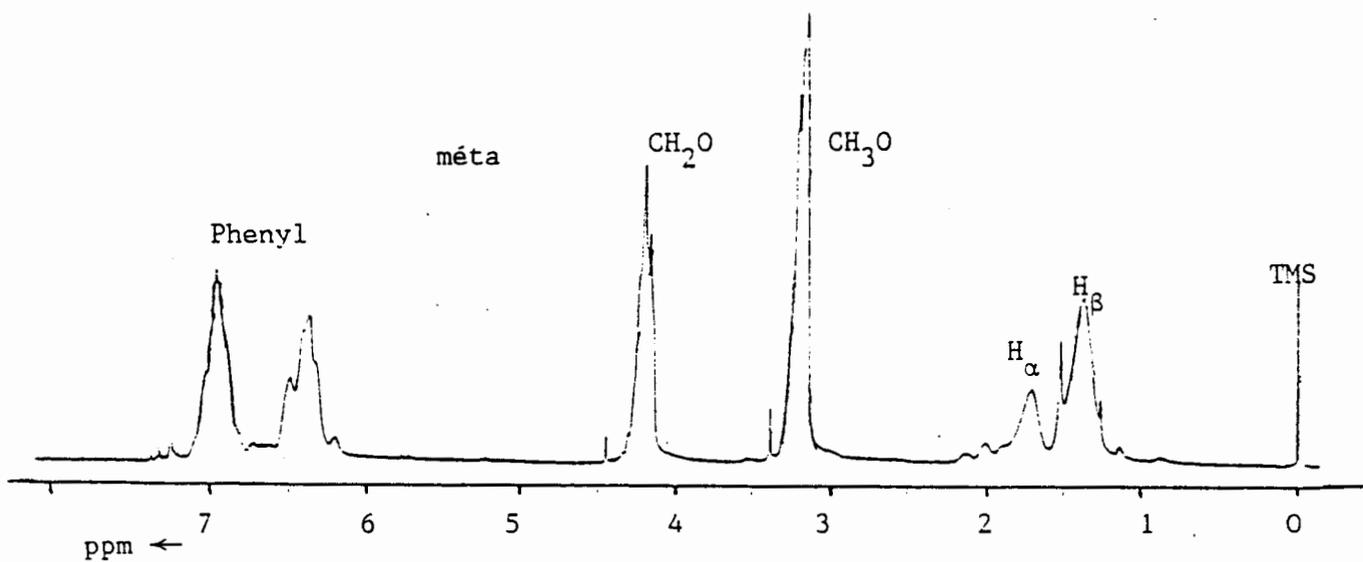
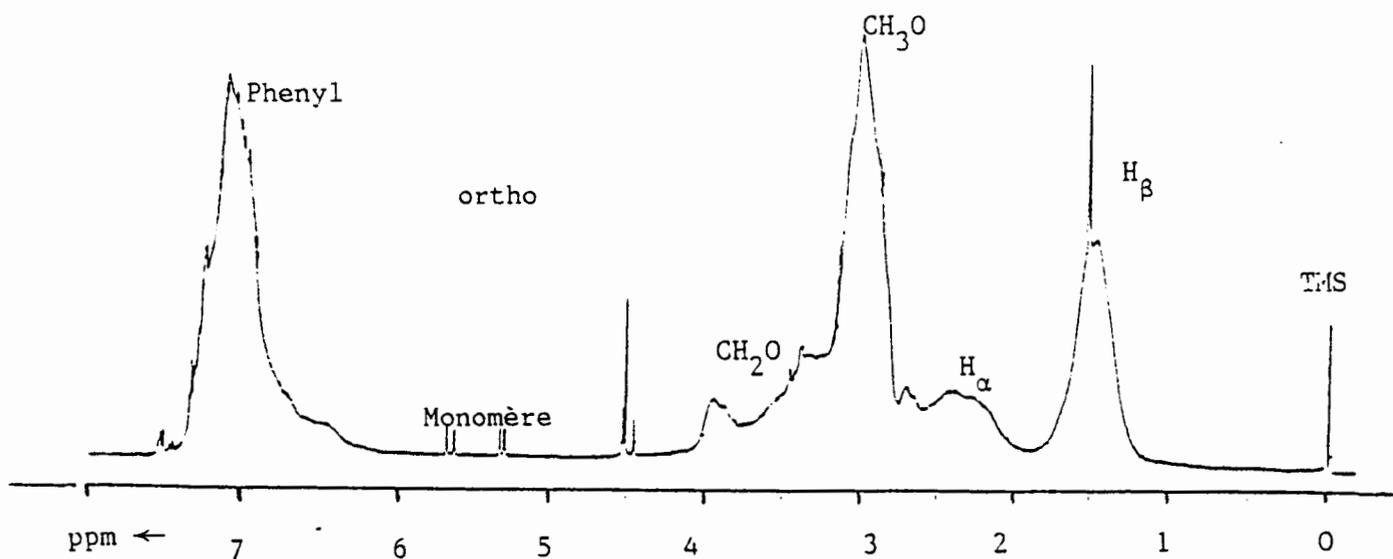


Fig 3 : Spectres ¹H RMN des polyméthoxyméthylstyrènes

Solvant: chloroforme; Référence: TMS ; Temp. 25°C

En considérant le styrène comme un phényl substitué, Pretsch et al. (37) utilisent la formule suivante pour calculer les déplacements des protons et du cycle aromatique: δ de $C_i = 128,5 + Z_i$ (en RMN ^{13}C)

Z_i est un incrément dont la valeur est particulière à sa position et dépend du substituant. Pour le styrène, le substituant est $-CH=CH_2$ et la valeur de Z_i est égale à $+ 7,6$ pour C_1 ; $- 1,8$ pour C_2 et C_3 et $- 3,5$ pour C_4 .

Une formule similaire est appliquée pour le calcul des déplacements chimiques en RMN protonique.

En prenant les valeurs obtenues pour le styrène et en ajoutant la valeur de l'incrément du substituant CH_2OH à la place de CH_2OCH_3 , on obtient des valeurs approximatives, comparables à celles observées sur les spectres.

L'observation des spectres protoniques des pMMS indique pour les trois isomères la présence de trace de monomère décelable par l'apparition de résonance (doublets dans la zone des 5-6 ppm). Nous n'avons pas chauffé sous vide pendant le séchage car un essai a été effectué et provoque la formation d'un produit insoluble dont les caractérisations sont dans ces conditions plus difficiles. Il est très vraisemblable que la présence du groupe méthylène benzylique favorise les réactions de pontage inter-moléculaires.

b-2) ^{13}C RMN

En utilisant les mêmes méthodes de calcul, on obtient les valeurs des déplacements chimiques des carbones qui sont portés dans le tableau 3. Les valeurs correspondantes des carbones C_α et C_β sont calculés en considérant le motif $CH_3CH_2PhCH_2OCH_3$.

Tableau 3: Valeurs calculées des déplacements chimiques en ppm

Polymères	C _α	C _β	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Polystyrène	40,8	40,5	146	128	128	125,9	128	128
Ortho			144,6	141	126,6	125,9	126,8	128
Méta			146	126,6	141	124,5	128	126,8
Para			145	128	126,6	138,9	126,6	128

En utilisant la formule empirique donnée par Pretsch et al (37)

$$\delta = -2,3 + \sum z_i + S + K$$

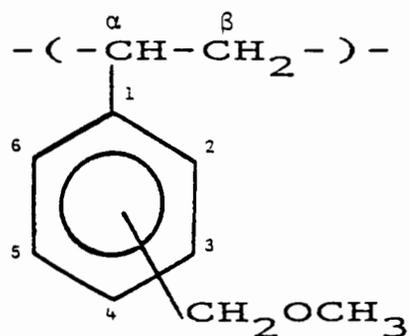
où z_i un incrément correspondant à chaque carbone, S et K des constantes dont les valeurs sont données par Pretsch et sont fonction de leur situation dans la chaîne carbonée (carbone primaire, secondaire ainsi que de l'angle de rotation autour de la liaison C-C).

Les valeurs calculées pour C_α et C_β varient entre 35 et 55 ppm.

Contrairement aux spectres protoniques, les carbones quaternaires des trois polymères sont sensibles aux séquences de configuration impaires mais seules les configurations "tétrade" sont observées sur les spectres des dérivés méta et para.

Les valeurs des déplacements chimiques calculées et observées (Tableau 4), sensiblement assez proches les unes des autres, montrent que les polymères synthétisés possèdent bien les structures proposées.

Tableau 4 : Déplacements chimiques en ppm des poly(méthoxyméthylstyrène)s observés



	IIIa		IIIb		IIIc	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
α	2,00-2,60	34,00	1,70	40,80	1,73	40,40
β	1,50	36,00- 48,00	1,40	42,00- 47,00	1,34	41,50- 47,00
1	-	142,00-147,00	-	144,00-147,00	-	144,00-146,00
2	-	136,00	6,53	126,80	6,40	127,60
3	6,50-7,50	125,00-130,00	-	137,9	7,00	127,60
4	6,50-7,50	125,00-130,00	7,00	125,00	-	135,00
5	6,50-7,50	125,00-130,00	7,00	128,00	7,00	127,60
6	6,50-7,50	125,00-130,00	6,53	126,80	6,40	127,60
$\text{CH}_2\text{O}-$	3,00-4,00	72,30	4,21	74,70	4,34	74,70
$\text{CH}_3\text{O}-$	3,00	58,00	3,20	57,00	3,32	57,90

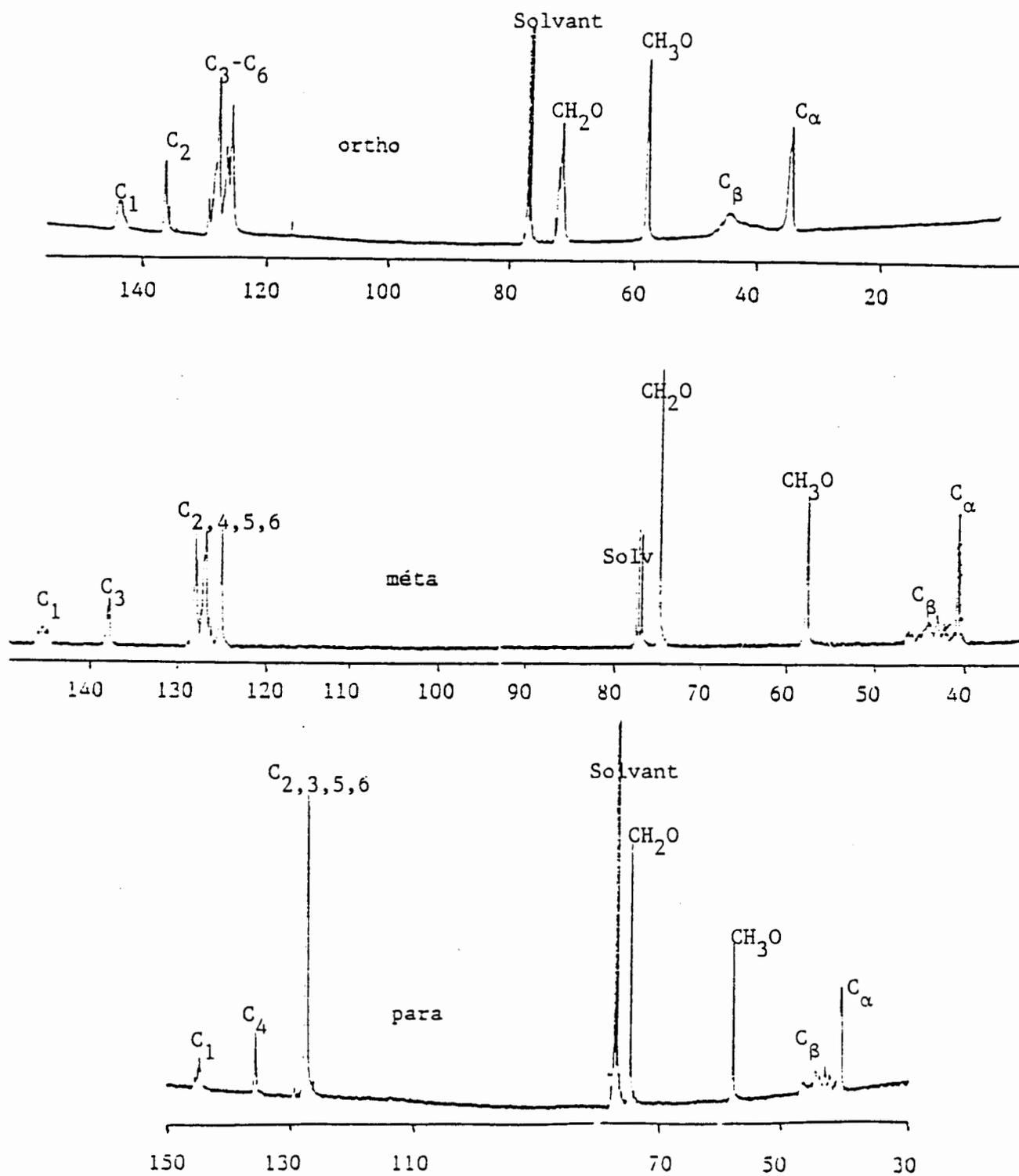


Fig 4 : Spectres ^{13}C RMN des polyméthoxyméthylstyrènes

Solvant: chloroforme; Référence: TMS; Temp. 25°C

C - Dégradation thermique des polymères (38)

I- Analyse des fractions volatiles

Pour éventuellement préciser le mécanisme de décomposition, les fractions volatiles obtenues par pyrolyse des trois homopolymères ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Service Central d'Analyse de Vernaison).

Les trois chromatogrammes sont représentés sur la Fig. 4

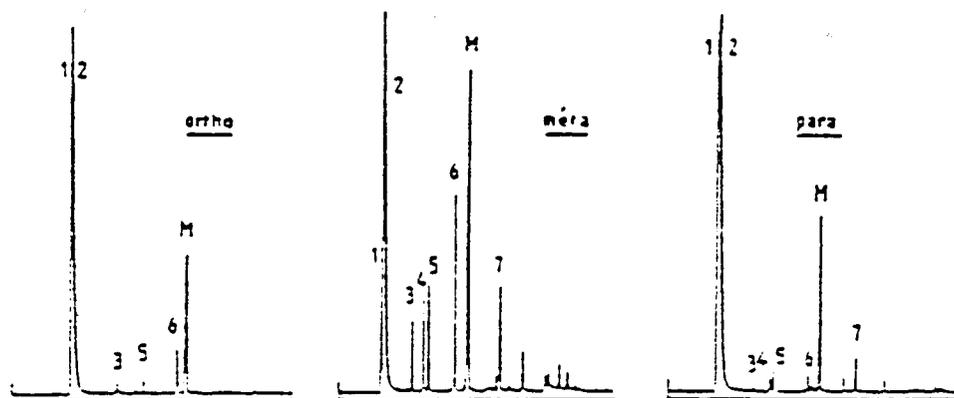


Fig. 4: Chromatogrammes des fractions volatiles des trois isomères du poly(méthoxyméthylstyrène) à 325°C.

On constate que le chromatogramme de l'isomère ortho est le plus simple. Les produits de la décomposition ont été identifiés à l'aide de la spectrométrie de masse et sont donnés dans le tableau 5.

On constate, d'après l'importance des pics dans les trois chromatogrammes (le calcul de l'abondance relative n'ayant pas été fait), que le produit majoritaire de la décomposition est le monomère.

L'absence d'oligomères tel que dimères et trimères nous conduit à supposer que la décomposition de ces polymères est donc essentiellement une réaction de dépolymérisation.

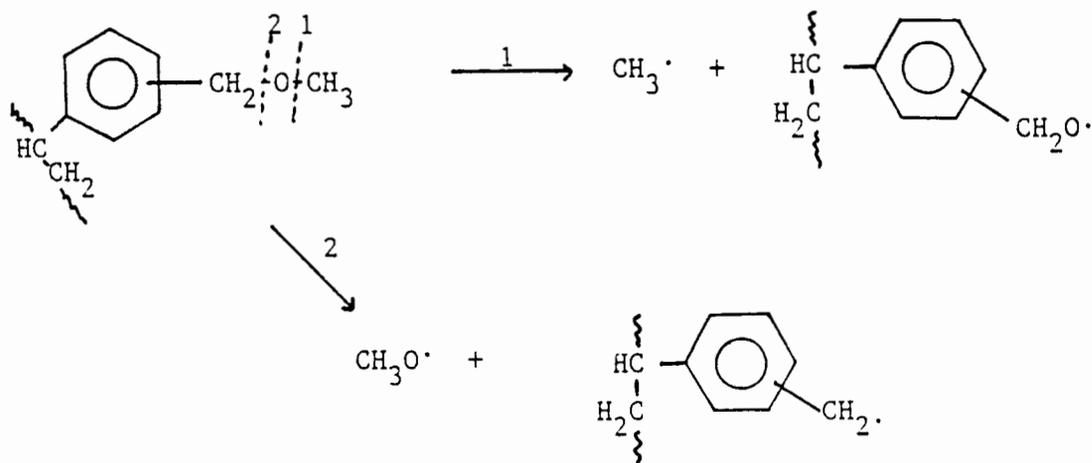
En plus du monomère, on observe la présence de produits secondaires provenant essentiellement de la décomposition partielle du substituant méthoxyméthyl.

Tableau 5: Fractions volatiles issues de la décomposition des Poly(méthoxyméthylstyrène)s

Formule développée probable	N° de pic	Références
CH_3OCH_3	1	40
CH_2Cl_2 (solvant)	2	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	3	39
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	4	39
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$	5	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	6	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (monomère)	M	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	7	

On peut donc envisager une coupure radicalaire du substituant $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ donnant naissance à des radicaux méthylène ($-\text{CH}_2\cdot$) ou méthylénoxy ($-\text{CH}_2\text{O}\cdot$) et favorisant la réaction de pontage sur les chaînes principales.

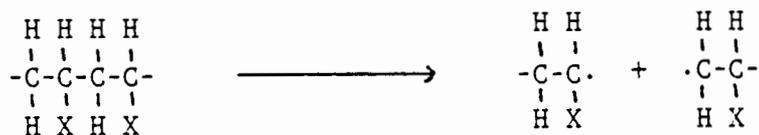
- Formation des radicaux



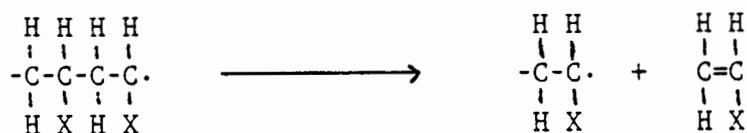
Néanmoins, on observe pour les polymères méta et para, la présence d'un résidu (10 à 15 % de la masse initiale).

On peut donc proposer le mécanisme classique de dépolymérisation suivant :

- réaction d'amorçage

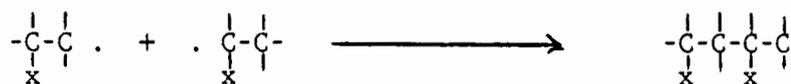


- réaction de dépolymérisation

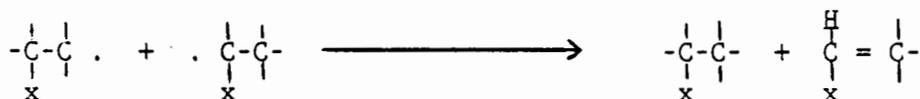


- réaction de terminaison

a) par combinaison



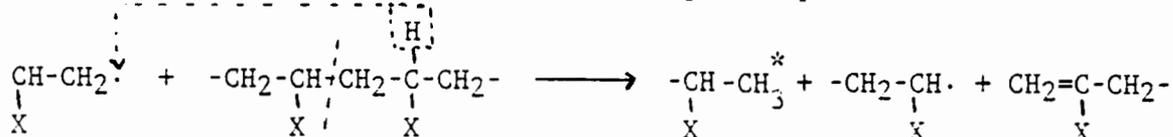
b) par dismutation



où X= C₆H₄CH₂OCH₃

La formation de chaînes saturées peut être expliquée par un transfert de protons interchaîne ou intrachaine.

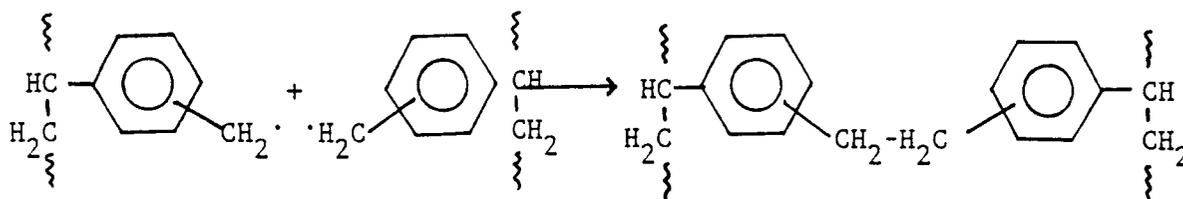
Par exemple, un transfert interchaîne donne après rupture:



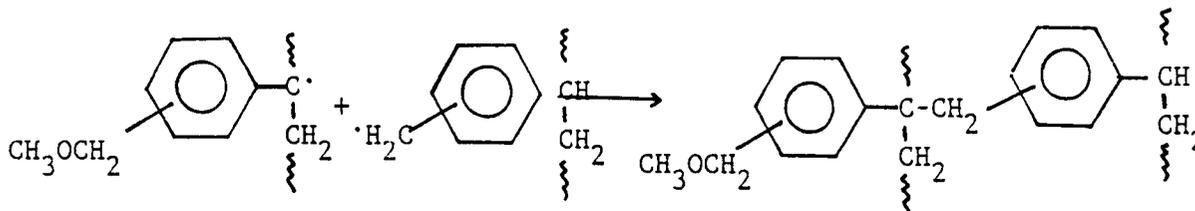
* Par coupure radicalaire de la chaîne et fixation d'un radical proton, on obtient les produits à chaînes saturées (pics 4,5 et 7).

L'analyse des résidus a montrée qu'il n y'a pas d'oxygène, ce qui nous amène à déduire que le(s) mécanisme(s) de réticulation est (sont) le(s) suivant(s):

a) par recombinaison de radicaux (de la réaction 2)



b) par la formation de liaison entre le radical $\text{CH}_2\cdot$ (réaction 2) et le radical de la chaine principale

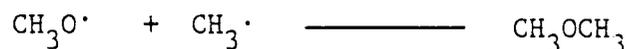


Les produits légers donnés dans le tableau 5 (pics 1,3,4,5,6 et 7) dont la formation peut être expliquée par des réactions de combinaison ou de transfert de protons, sont en quantité nettement plus faible que le monomère.

Réactions possibles donnant lieu à la formation des produits légers:

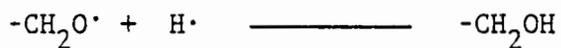
- Formation de l'éther méthylique (pic 1)

Celui-ci se forme par recombinaison des radicaux méthyl et méthoxy:



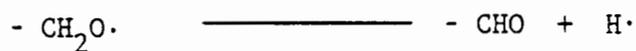
- Formation de l'alcool (pic 5)

Le radical méthylèneoxy donne par arrachement d'un radical proton, un produit avec la fonction alcool



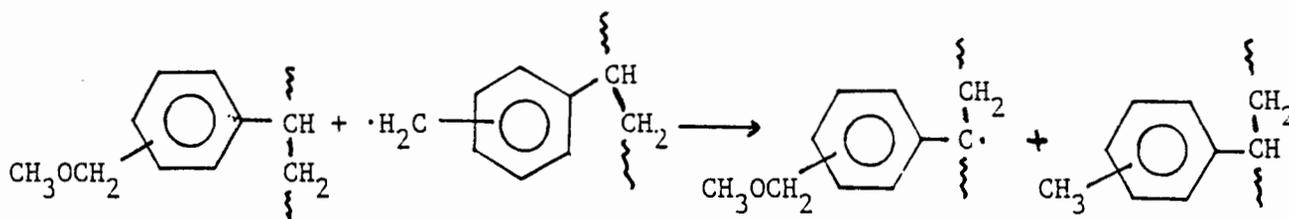
- Formation de l'aldéhyde (pic 6)

Ce même radical méthylèneoxy donne naissance à un produit avec la fonction aldéhyde, par libération d'un radical proton



- Formation des produits avec un groupe méthyl (pics 3 et 4)

La réaction entre un radical méthylène $\text{CH}_2\cdot$ et un hydrogène de la chaîne principale conduit à ces produits



II- Dégradation en programmation de température

Cette étude a été réalisée à l'aide d'une thermobalance SETARAM G 70. Le but de cette étude est de déterminer certaines grandeurs cinétiques telles que l'énergie d'activation de la réaction de dégradation ou les constantes de vitesse.

1) Etude générale

Pour pouvoir comparer le comportement des trois polymères, la dégradation a été réalisée dans les mêmes conditions c'est à dire une masse de l'échantillon de 20 mg environ et une vitesse de chauffage de 2,3°C par minute sous un courant d'azote de 3 litres par heure.

Les courbes de dégradation (perte de masse en fonction de la température) des trois polymères sont réunis dans la Fig.6

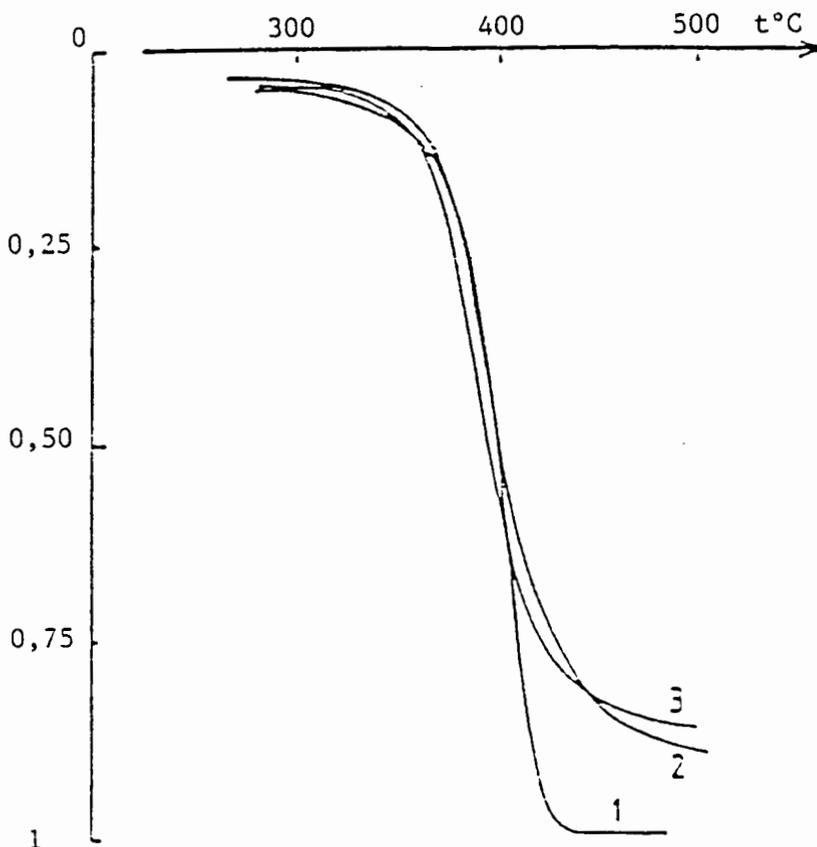


Fig 6: Thermogrammes de décomposition des pMMS

1-ortho; 2-méta; 3-para

Ces courbes de dégradation montrent une certaine analogie entre les trois polymères, c'est à dire un début de décomposition vers 290°C et en une étape. Le polymère ortho a un comportement différent des deux autres en ce qui concerne la quantité de masse dégradée et la température de fin de réaction. Tandis que le polymère ortho se dégrade à 100% vers 440°C, les polymères méta et para donnent un résidu de 10 à 15% de la masse initiale et la fin de décomposition n'intervient que vers 500°C.

Il existe plusieurs méthodes approchées en programmation de température de détermination des grandeurs cinétiques (41-47).

2) Méthode d'Ozawa (47)

Parmi ces méthodes, celle-ci est la plus utilisée.

On considère que la réaction de décomposition est régie par la loi générale

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad 1$$

où α est le taux de conversion, défini par le rapport de la masse perdue à l'instant t sur la masse perdue à l'instant infini.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = k f(\alpha) \quad 2$$

β est la vitesse de chauffage.

Sachant que $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$ (équation d'Arrhénius)

où k = constante de vitesse; A = facteur préexponentiel;

E = énergie d'activation; R = constante des gaz parfaits (8,31 J/°K)

et T = température en degrés Kelvin

En remplaçant dans l'équation 2 k par $A e^{-\frac{E}{RT}}$, on obtient l'équation

$$\frac{d\alpha}{dT} = A e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad 3$$

En séparant les variables α et T (indépendants l'un de l'autre),

l'intégration des deux membres de l'équation 3 s'écrit

$$\beta \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad 4$$

en effectuant un changement de variables dans le membre de droite de l'équation 4 et en posant $x = E/RT$ d'où $dx = -Rx^2/E dT$,

$$\beta \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int \left(-\frac{E}{R} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad 5$$

l'intégration par partie du membre de droite de l'équation 5 en posant $u = e^{-x}$ et $dv = \frac{1}{x^2} dx$, conduit à l'équation 6

$$\beta \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = -\frac{A E}{R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int \frac{e^{-x}}{x} dx \right] \quad 6$$

en considérant que $\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = F(\alpha)$ et en remplaçant par $p(x)$ le terme

$$\frac{e^{-x}}{x} + \int \frac{e^{-x}}{x} dx, \text{ l'équation 6 devient}$$

$$\beta F(\alpha) = \frac{A \cdot E}{R} p(x) \quad 7$$

$$\text{d'où } \log \beta + \log F(\alpha) = \log \frac{A \cdot E}{R} + \log p(x) \quad 8$$

La résolution de $p(x)$ conduit à un développement limité.

En utilisant l'approximation donnée par Doyle (46) pour la fonction $p(x)$ pour x compris entre 20 et 60, l'expression 8 devient:

$$\log \beta + \log F(\alpha) = \log \frac{A \cdot E}{R} - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad 9$$

En considérant $\log F(\alpha)$ comme une constante, pour des valeurs de α données, la représentation de $\log \beta$ en fonction de $1/T$ doit donner une droite de pente égale à $0,457 E/R$, si E ne varie pas avec la température. Nous avons appliqué la méthode d'Ozawa au poly(orthométhoxy méthylstyrène), celui-ci étant le polymère dont la dégradation ne libère que du monomère.

Les courbes de dégradation de l'Ortho p.MMS pour différentes valeurs de vitesse de chauffage (1,3°C/min ; 2,3°C/min ; 5,4°C/min ; 9,8°C/min) sont portées sur la figure 6.

Dans le tableau 6 sont données les températures correspondantes aux valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,9.

Tableau 6: Température de dégradation en fonction de α .

β \ α	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1,38	343,5	360	368	373,5	378,5	382	385,5	389,5	395,5
2,15	347,5	366,5	375	380,5	385	388,5	392,5	397	402
4,33	355	375	384	390,5	396	400	404	408,5	415
9,85	368	388,5	398	404,5	409,5	414	419	423,5	429

Nous avons représenté sur la figure 7 les courbes $\log \beta - 1/T$ et avons obtenu un faisceau de droites sensiblement parallèles pour les valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,7.

Les valeurs calculées de l'énergie d'activation sont données dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 7 : Energie d'activation en fonction de α .

α	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E °kj.	52,1	52,0	51,5	51,5	52,5	53,0	53,3	55,0	57,5

La valeur moyenne de l'énergie d'activation est de 53 Kcal/mol.

On constate, cependant une augmentation de l'énergie d'activation vers la fin de la réaction ($\alpha = 0,8$ et $0,9$) et on déduit que le mécanisme de dégradation est légèrement différent.

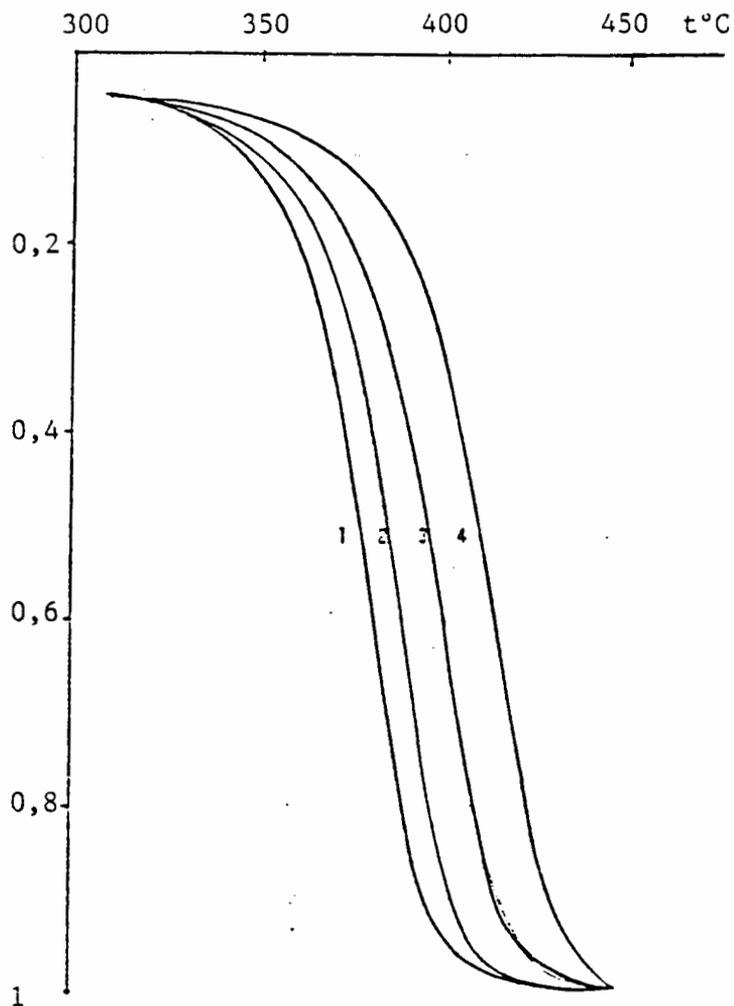


Fig.6: Courbes de dégradation du polyorthoMMS à:
 1-1,38°/min; 2-2,15°/min; 3-4,33°/min; 4-9,85°/min

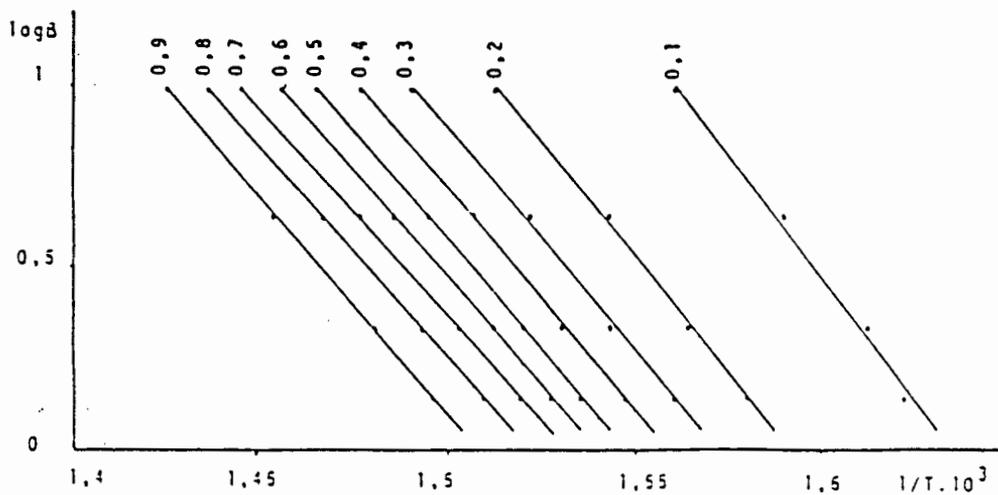


Fig.7: Représentation de $\log \beta$ en fonction de $1/T$ pour des valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,9

III- Dégradation en régime isotherme.

a- Etude classique.

Les températures de dégradation en régime isotherme se trouvent dans un intervalle de température dans lequel la vitesse de décomposition n'est ni trop lente, ce qui introduirait de grandes erreurs sur le calcul des constantes de vitesses, ni trop rapide, la réaction risquant d'être terminée avant l'équilibre thermique. Cet intervalle est compris entre 340 et 430°C. Sur les figures 8,9,10 sont portées les courbes de dégradation où l'on a reporté la perte de masse en fonction du temps pour les trois isomères. La représentation de ces courbes permet de déterminer pour chaque polymère le taux de conversion α . A temps infini ($\alpha = 1$), le méta et le para perdent 77 % de la masse initiale tandis que l'ortho perd 100 %. En général, la vitesse de perte de masse à l'instant t , $(\frac{dm\%}{dt})$ est proportionnelle à la quantité de réactif restant à ce même instant, soit

$$\frac{dm\%}{dt} = k (m_{\infty}\% - m\%)^n \quad 10$$

où $m\%$ représente la masse perdue à l'instant t et $m_{\infty}\%$ la masse perdue à un temps infini.

Si la réaction est totale, $m_{\infty}\%$ est égale à la masse initiale $m_0\%$. k peut être assimilé à une constante de vitesse et n à un ordre de réaction. Si on connaît $m_{\infty}\%$ avec précision, la relation 10 peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{d \frac{m\%}{m_{\infty}\%}}{dt} = k \left(1 - \frac{m\%}{m_{\infty}\%}\right)^n \quad 11$$

et en remplaçant $\frac{m\%}{m_{\infty}\%}$ par α , on obtient l'équation 12

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad 12$$

Si la réaction suit une loi de premier ordre, l'équation 12 devient:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha) \quad 13$$

La constante de vitesse k est alors facilement accessible par une représentation $\frac{d\alpha}{dt}$ en fonction de α .

La détermination de α_m % n'est pas toujours aisée. Aussi, nous considérerons que la réaction de décomposition est terminée lorsque la vitesse de dégradation est égale au centième de la vitesse maximale.

Sur les Fig. 11, 12 et 13 sont données les courbes de vitesse de décomposition des trois polymères en fonction de α .

On constate d'une manière générale que la vitesse augmente jusqu'à une valeur maximale pour des valeurs α_m de α puis diminue jusqu'à pratiquement devenir nulle. Cette augmentation est due pour une part à la mise en équilibre thermique et pour une autre part à la réaction d'amorçage.

On constate que pour les isomères para et méta, la décroissance de la vitesse présente une partie sensiblement linéaire. On en déduit que dans ce domaine, que la réaction suit une loi de décomposition analogue à une loi d'ordre 1 (équation 13).

En prenant le logarithme de l'équation d'Arrhénius $k = A.e^{-\frac{E}{RT}}$, on obtient l'équation $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

La représentation graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de chaque produit (Fig.14).

Les valeurs des constantes de vitesse, des énergies d'activation ainsi que celles du facteur préexponentiel des polymères para et méta sont données dans les tableaux 6 et 7 respectivement.

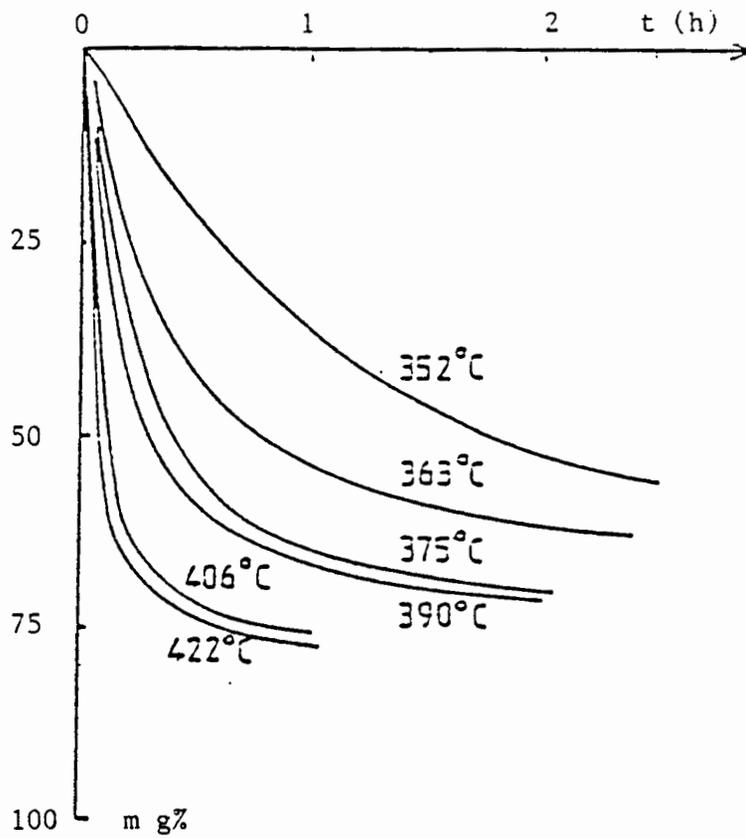


Fig.8: Isotherme de décomposition du polypara MMS

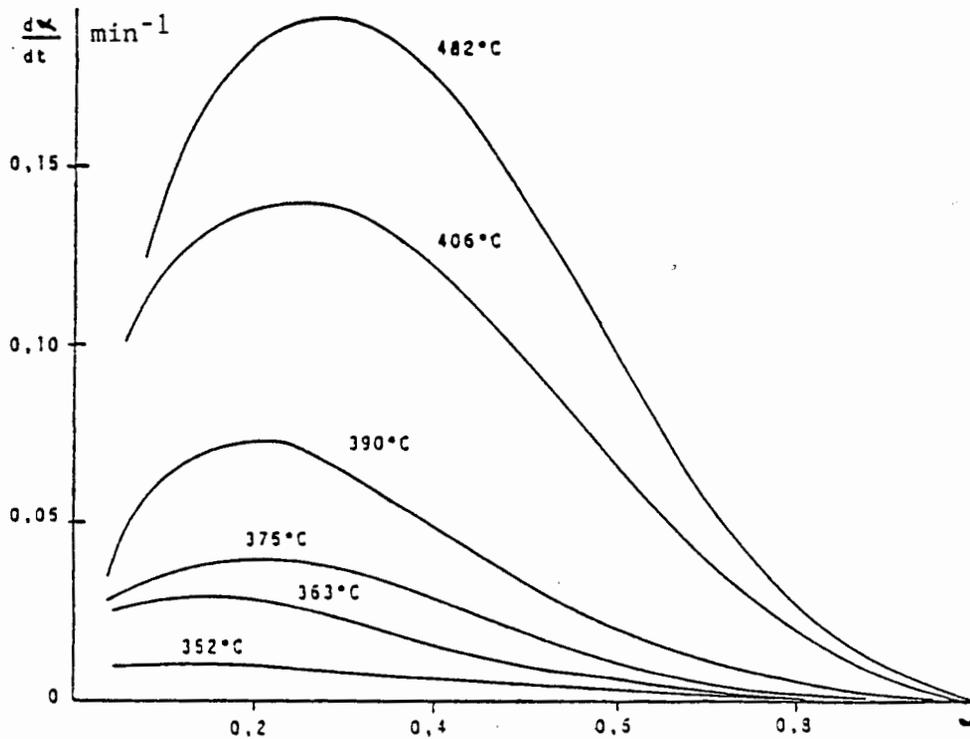


Fig.11: Courbes de vitesse de décomposition du polypara MMS

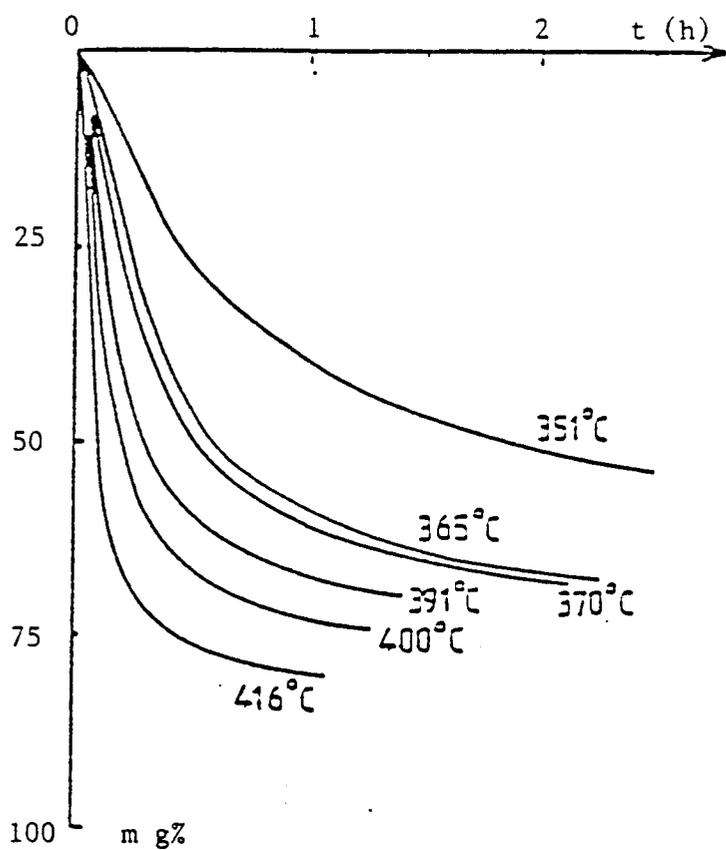


Fig.9: Isotherme de décomposition du polyméta MMS

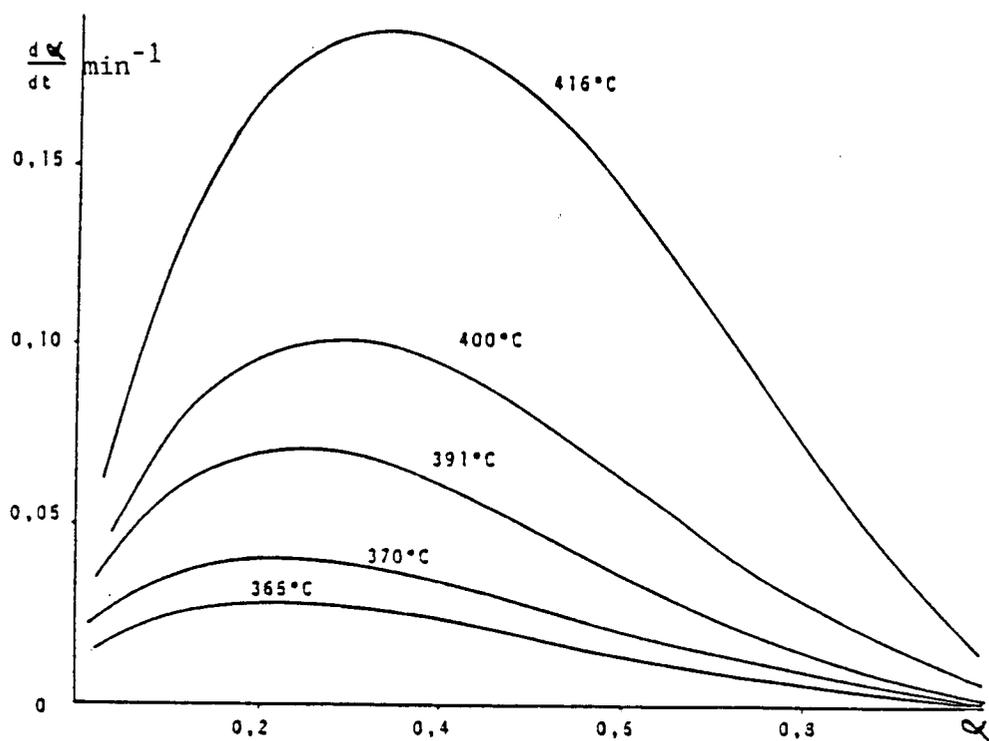


Fig.12: Courbes de vitesse de décomposition du polyméta MMS

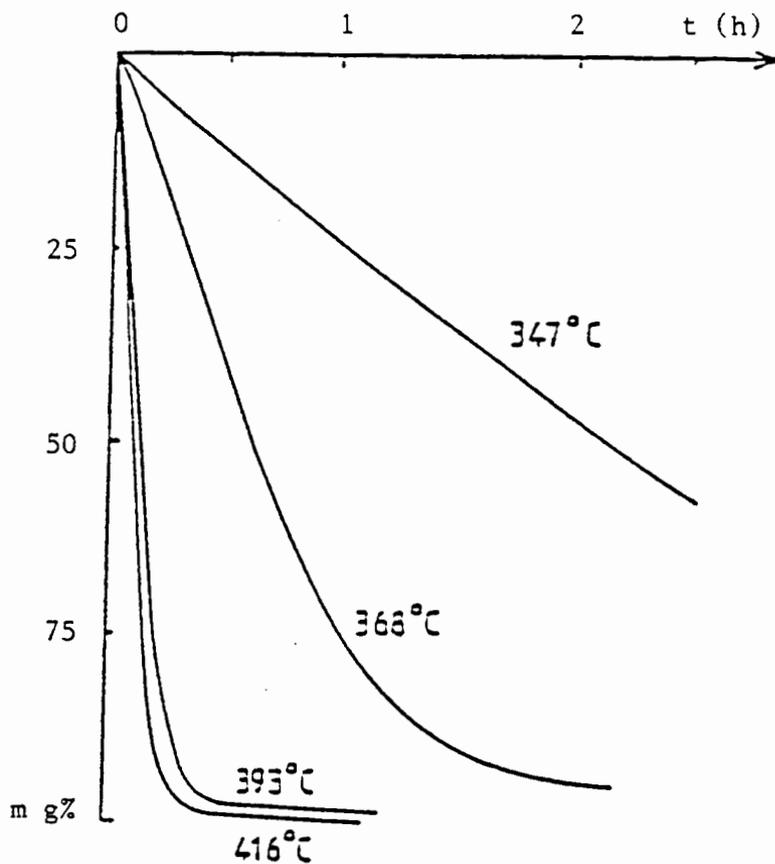


Fig.10: Isotherme de décomposition du polyortho MMS

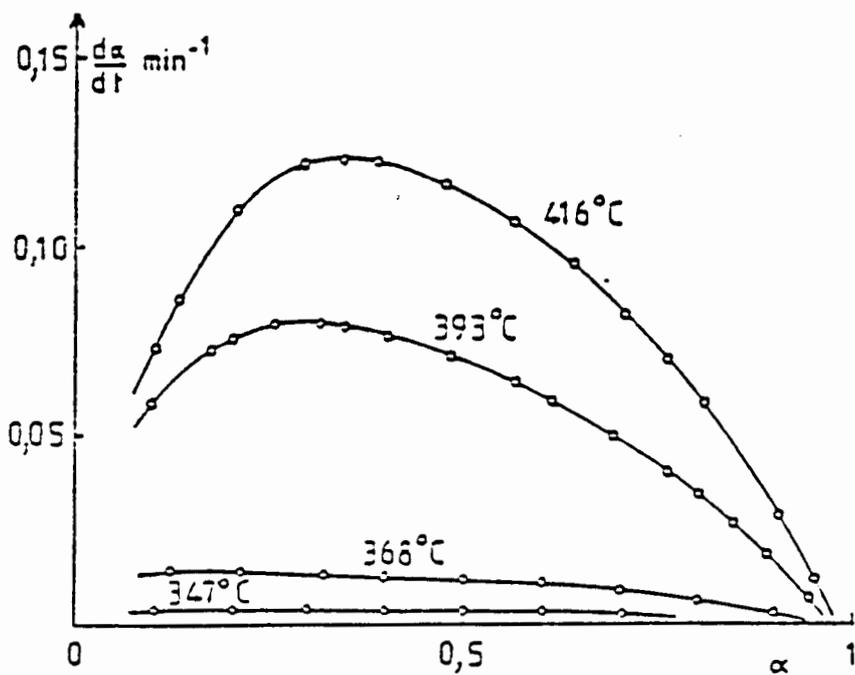


Fig.13: Courbes de vitesse de décomposition du polyortho MMS

Tableau 8 : Valeurs calculées des constantes de vitesse, énergie d'activation et du facteur préexponentiel du polymère paraméthoxyméthylstyrène

Température °C	352	363	375	390	406	422
k min ⁻¹	0,0314	0,0540	0,0710	0,1530	0,2720	0,3880
E	130 KJoules/mole					
A	1,7 .10 ⁹ min ⁻¹					

Tableau 9: Valeurs calculées des constantes de vitesse, de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel du polymère métaméthoxyméthylstyrène

Température °C	351	365	370	391	400	416
k min ⁻¹	0,0230	0,0480	0,0620	0,1110	0,1620	0,3130
E	136 KJoules/mole					
A	5.10 ⁹ min ⁻¹					

On remarque que les valeurs obtenues des énergies d'activation des isomères para et méta sont inférieures à l'énergie d'activation de dépolymérisation du polystyrène (170 KJoules/mole) (49-50).

En ce qui concerne l'isomère ortho, il semble que la loi cinétique est plus complexe qu'une loi d'ordre 1 bien que la réaction de décomposition soit une réaction de dépolymérisation.

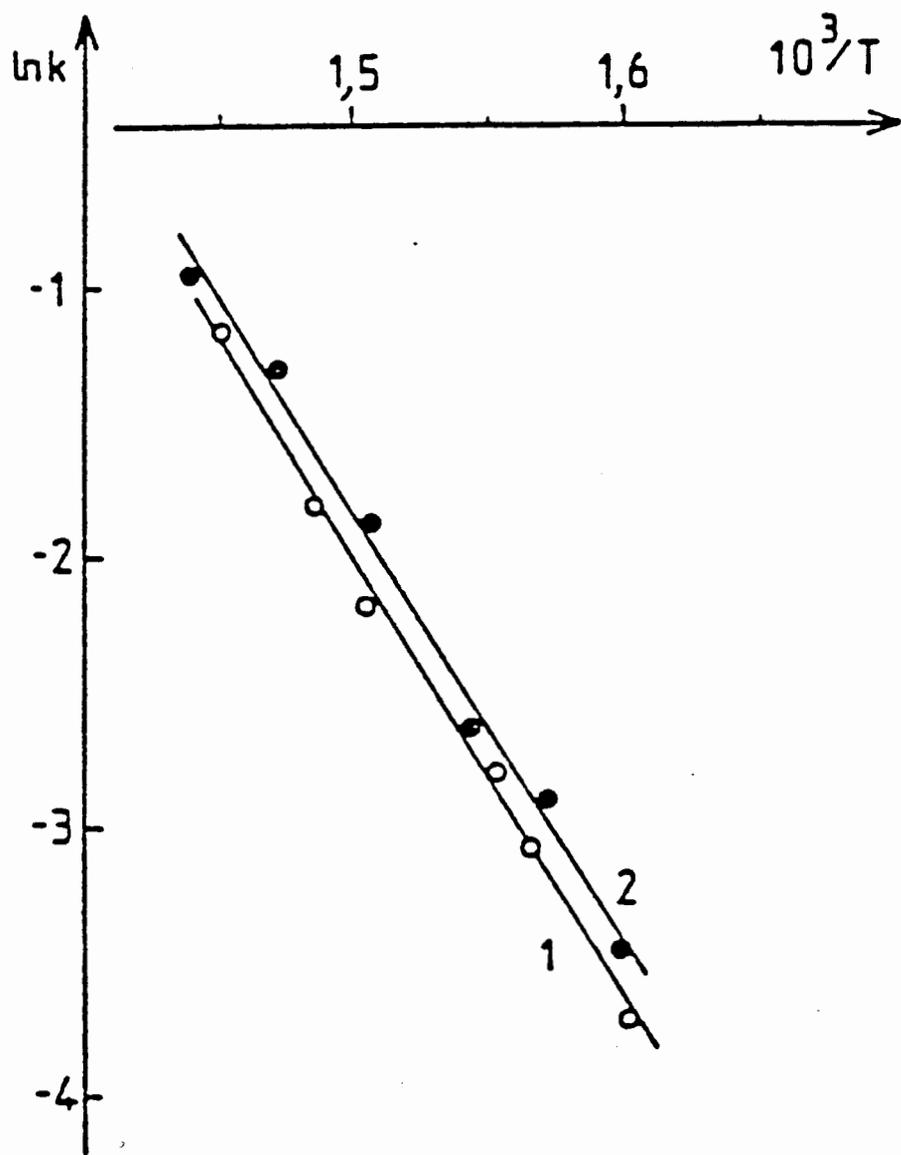


Fig. 14 : Détermination de l'énergie d'activation.

1- Méta pMMS

2- Para pMMS

b- Etude de la décomposition de l'isomère ortho par simulation.

En comparant les courbes de vitesse de décomposition de l'isomère ortho et celles du polystyrène, nous avons envisagé d'utiliser parmi les nombreux modèles cinétiques de dépolymérisation du polystyrène par voie thermique, ceux de Simha (51-56), de Boyd (57-60) et celui plus récent de Bouster (61).

Les modèles de Simha ainsi que ceux de Boyd sont d'une part très complexes et d'autre part peu utilisables car ils impliquent la même valeur du taux de conversion au maximum de la vitesse (α_m constant).

Modèle de Bouster et al (61)

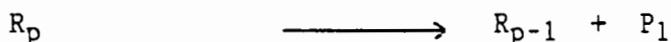
Ce modèle est plus simple et prend en compte le fait que le maximum de vitesse correspond à un taux de conversion α_m qui augmente avec la température, ce qui est le cas de l'isomère ortho pMMS.

Dans leur étude, Bouster et al considèrent que le mécanisme de dépolymérisation ne comporte pas de réaction de transfert, ce que nous observons également pour l'ortho pMMS (absence de résidu et d'oligomères dans les fractions volatiles) et proposent le mécanisme général suivant:

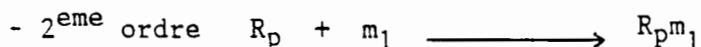
1) réaction d'initiation par scission de chaîne au hasard

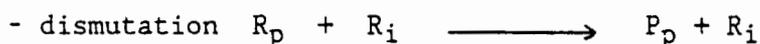
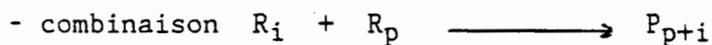


2) réaction de dépropagation



3) réactions de terminaison





où P = polymères; R = radicaux et $P_1 = m_1 =$ monomères.

Les auteurs proposent aussi une loi cinétique régissant ce mécanisme de la forme suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha) \left[1 - (1 - \alpha)^{2b} \right]^{1/2} \quad 14$$

où k = la constante de vitesse, α le taux de conversion et b une constante qui ne dépend que de la température puisqu'il s'agit d'un rapport de constantes de vitesses de réactions élémentaires.

L'équation (14) se transforme en une équation du premier ordre (équation 13)

$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)$, le terme $\left[1 - (1 - \alpha)^{2b} \right]^{1/2}$ tendant alors rapidement vers 1 quel que soit la valeur de b, dans le domaine de α compris entre 0,6 et 1.

La résolution de l'équation 14 montre que la courbe de vitesse passe par un maximum qui correspond à un " α_m " variant avec la température.

En effet, le calcul de la dérivée seconde conduit à :

$$\alpha_m = 1 - \left(\frac{1}{b+1} \right)^{1/2b} \quad 15$$

$$\text{et } \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max} \cdot \frac{1}{k} = \left(\frac{1}{b+1} \right)^{1/2b} \cdot \left(\frac{b}{b+1} \right)^{1/2} \quad 16$$

La représentation graphique de l'équation 16 permet de déterminer les valeurs de b (Fig.15) pour des valeurs connues de k et de $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max}$. L'application de ce modèle à l'isomère ortho pMMS a donné les résultats portés dans le tableau 10.

Tableau 10: Températures de dégradation en régime isotherme, valeurs des vitesses maximales, constantes de vitesse, valeurs de b et valeurs de lnk

Temp. °C	1/T °K	$(\frac{d\alpha}{dt})_{\max}$	k min ⁻¹	b	lnk
371	1,55.10 ⁻³	0,030	0,055	1,30	-2,90
381	1,53.10 ⁻³	0,048	0,100	0,90	-2,30
394	1,50.10 ⁻³	0,098	0,237	0,60	-1,44
407	1,47.10 ⁻³	0,170	0,474	0,43	-0,75

Sur la Fig.16 sont reportées les courbes de vitesse de dégradation de l'isomère ortho pMMS (observées et calculées).

La concordance entre les courbes observées et calculées est bonne, ce qui nous permet de déduire que la réaction de décomposition de l'isomère ortho suit une loi analogue à celle du polystyrène.

La représentation graphique de lnk en fonction de 1/T, permet de calculer l'énergie d'activation E et le facteur préexponentiel A.

Ces valeurs obtenues sont égales à:

$$E = 220 \text{ KJoules/mole}$$

$$A = 8,7.10^{16} \text{ min}^{-1}$$

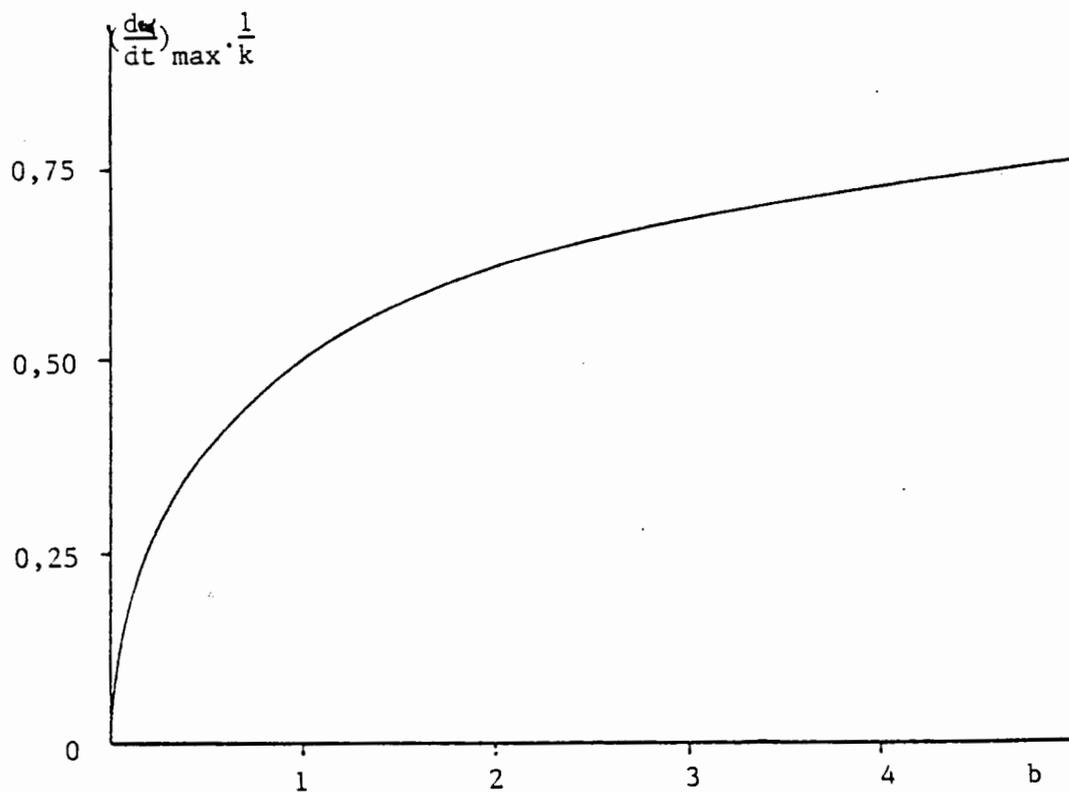


Fig.15: Représentation de $(\frac{da}{dt})_{\max} \cdot \frac{1}{k}$ en fonction de b

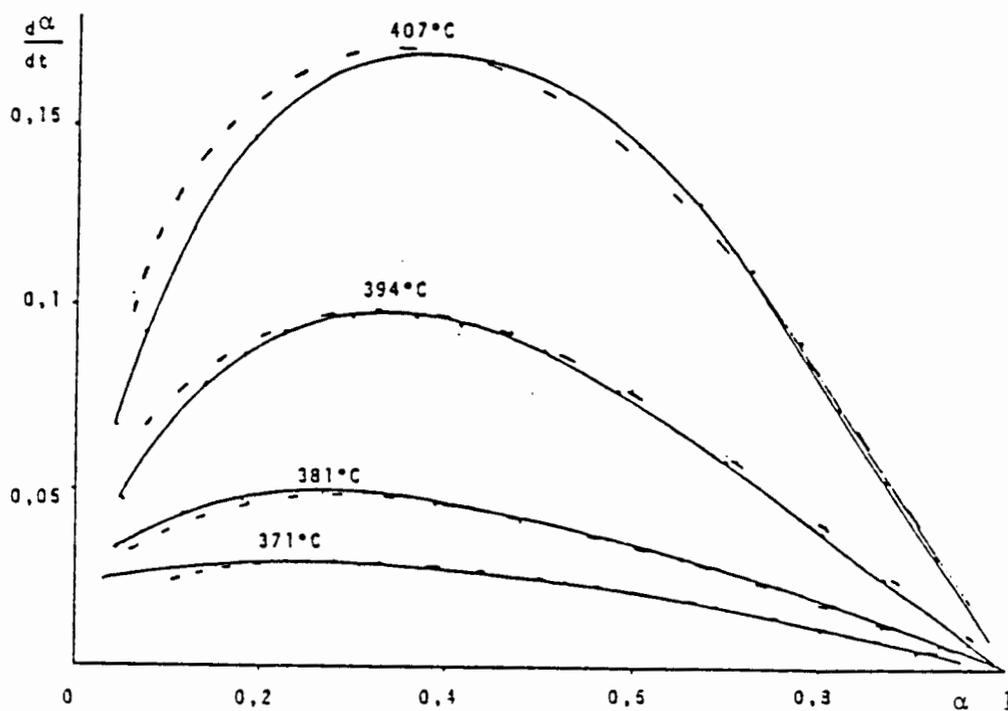


Fig.16: Variations de la vitesse de décomposition du polyortho MMS en fonction de α

----- Courbes théoriques
 ———— Courbes Expérimentales

D - Conclusion

Les monomères méthoxyméthylstyrènes et les polymères correspondants synthétisés au laboratoire, ont été caractérisés au moyen des méthodes classiques d'analyse.

La microanalyse ainsi que la résolution des spectres ^1H et ^{13}C RMN ont confirmé les structures des monomères (30) et des polymères (34).

Cependant, on remarque certaines différences entre les trois isomères :

- la durée de polymérisation est variable d'un polymère à un autre, la durée la plus longue correspondant au polymère donnant lieu au plus important empêchement stérique (polymère ortho MMS),
- le comportement thermique de ce même polymère légèrement différent des deux autres polymères.

On constate, cependant, que la dégradation thermique des trois polymères est essentiellement une réaction de dépolymérisation comme le montre l'identification des fractions volatiles.

L'application d'un modèle de dépolymérisation du polystyrène au polymère ortho, dont le comportement thermique est celui qui se rapproche le plus de celui du PS, permet d'obtenir une bonne corrélation entre les courbes observées et calculées.

D E U X I E M E P A R T I E

POLYCHLOROMETHYLSTYRENES

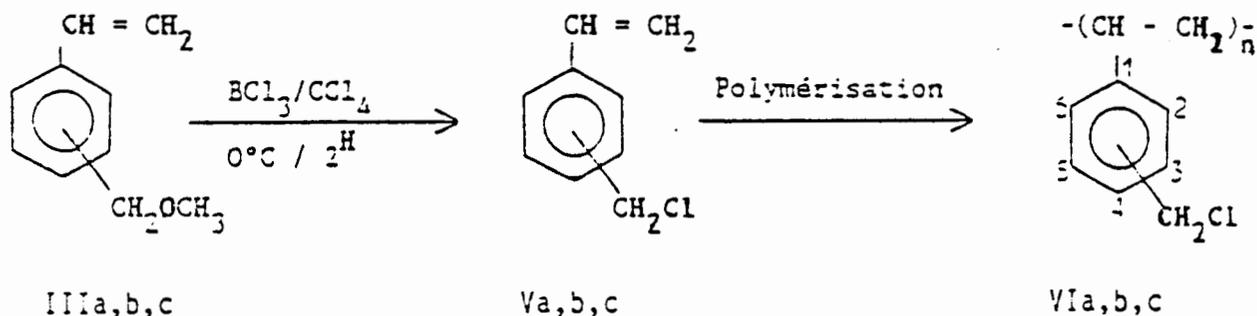
A - Synthèse des monomères et des polymères (60)

I- Introduction

Nous avons précédemment signalé que la presque totalité des réactions effectuées avec les chlorométhylstyrènes l'avait été sur des mélanges méta/para (3/2) de monomères.

Le dérivé para a été un peu plus étudié mais les isomères ortho et méta étaient presque inconnus (28,29). L'isomère ortho a été isolé d'un mélange ortho/para par Lloyd et Durocher en 1961 (28), et les propriétés du polymère ne sont pas décrites à l'exception d'une réaction de quaternisation par les amines. L'isomère méta a pu être séparé du mélange commercial méta/para avec un rendement assez faible (29), et c'est pourquoi la méthode de synthèse des trois isomères, mise au point au laboratoire (30), relativement aisée, permettra l'étude comparative des polymères correspondants. Nous avons dans le chapitre précédent décrit la préparation des méthoxyméthylstyrènes, produits de départ pour la synthèse des chlorométhylstyrènes (CMS) et des polymères correspondants (pCMS).

La préparation des pCMS s'effectue en deux étapes suivant le schéma réactionnel:



où a: ortho; b: méta; c: para

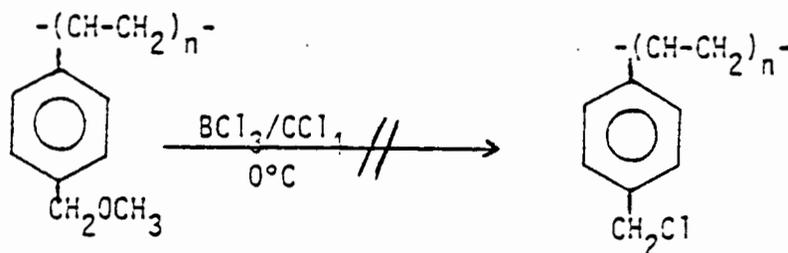
La méthode proposée par Arshady et al (61), c'est à dire l'emploi du trichlorure de bore dans le tétrachlorure de carbone a été retenue.

En effet, la coupure d'une fonction éther peut être réalisée en milieu acide bien qu'un milieu trop acide risque de provoquer une polymérisation prématurée du monomère.

Une deuxième méthode consisterait à modifier le poly(p-méthoxyméthylstyryène) par le même réactif $\text{BCl}_3/\text{CCl}_4$.

Nous avons constaté qu'en travaillant dans les conditions proposées par Arshady, c'est à dire à 0°C environ, dès l'introduction du BCl_3 se produit un précipité, qui après extraction s'avère insoluble dans tous les solvants organiques usuels.

Un phénomène de réticulation se produit, vraisemblablement par l'intermédiaire de carbocations benzyliques et donne un produit insoluble.



II- Partie Expérimentale

a) Préparation des monomères

La réaction de substitution du groupe $-OCH_3$ par le chlore décrite par Arshady pour le paraméthoxyméthylstyrène, a été utilisée pour les deux autres isomères (30) .

On remarque cependant que le rendement de cette réaction (50%) diffère nettement de celui publié (61).

b) Préparation des polymères

Les réactions de polymérisation ont été toutes réalisées de la même manière, un exemple type est donné: 4,12 g de monomère (0,027 moles) sont placés avec 8,2 mg d'AIBN dans un tube à essai, purgé pendant 30 minutes par un courant d'azote puis scellé sous vide (pompe à vide). Le tube est ensuite chauffé durant 24 heures dans un thermostat à 75°C. Après refroidissement, le contenu du tube est solubilisé dans 15-20 ml de chloroforme puis reprecipité par 80-100 ml de méthanol.

Le polymère méta pCMS n'étant pas soluble dans le chloroforme (ainsi que dans les autres solvants organiques) mais donnant un gel dans ce dernier , a été séparé du solvant par filtration.

Les polymères obtenus sont séchés sous vide (étuve à vide) à la température ambiante jusqu'à l'obtention d'une masse constante (le séchage à froid a été utilisé pour éviter les risques de réticulation).

Le rendement en polymère est de 40% environ.

Des essais de polymérisation en présence de solvants à fort coefficient de transfert tel que la méthyléthylcétone ou le benzène, favorisant la formation de polymères de basse masse , donnent également un produit insoluble.

B - Caractérisations des monomères et des polymères

I- Monomères

Les monomères ont été caractérisés au laboratoire par RMN protonique et par chromatographie en phase gazeuse pour leur pureté.

Les spectres RMN obtenus montrent des déplacements chimiques des protons comparables à ceux publiés précédemment (30).

La chromatographie en phase gazeuse a donnée pour les trois isomères des chromatogrammes, dans lesquels on observe la présence de deux pics de surfaces très différentes. Le plus petit des deux pics correspond à une impureté, identifiée par son temps de rétention comme étant le chloro-méthylbenzène. Cette impureté est de l'ordre de 4 à 9 % selon le monomère.

II- Polymères

La durée de la réaction de polymérisation a été limitée pour obtenir une conversion relativement faible (25-35%) et éviter, par un chauffage prolongé, des réactions de réticulation.

La microanalyse a donné les résultats reportés dans le tableau 1.

Tableau 1: Pourcentage des C,H et Cl dans les polymères

Eléments	C	H	Cl
% théorique	70,82	5,90	23,27
Ortho	70,26	5,93	22,46
Méta	70,52	5,93	22,75
Para	70,87	5,89	22,57

En plus de la microanalyse, nous avons déterminé les masses molaires moyennes en poids et en nombre ainsi que les températures de transition

vitreuse. Tous ces résultats sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2: Valeurs obtenues des conversion, \bar{M}_p , \bar{M}_n , I et T_g

Polymères	Conversion %	\bar{M}_p	\bar{M}_n	$I = \bar{M}_p / \bar{M}_n$	T_g °C
Ortho	30	215.000	90.000	2,40	134
Méta	26,5	-	-	-	48
Para	33	64.000	15.000	4,27	100

D'autres caractérisations ont été faites à l'aide de la spectroscopie Infra-rouge et RMN.

Etude des spectres Infrarouges

Les spectres I.R (Fig 1) montrent la disparition du pic spécifique à la double liaison vinylique (1650 cm^{-1}), ce qui indique que les polymères ne contiennent pas de traces de monomères.

On observe les vibrations dues au groupe chlorométhyl (CH_2Cl) vers 1260 cm^{-1} .

Résonance Magnétique Nucléaire

Seul le spectre du polymère para a été décrit (25). Il nous est apparu utile de donner la description des spectres RMN des polymères ortho, méta et para méthoxyméthylstyrènes.

Pour ces analyses spectrales ont été employés les spectromètres CAMECA 350 FT (350 MHz et 88 MHz) et BRUKER AC 200 (200 MHz et 50,3 MHz).

Les spectres RMN des polymères solubles s'obtiennent avec des solutions dans le CDCl_3 à 25°C (50g/litre pour ^1H et 100g/litre pour ^{13}C).

Pour les polymères insolubles, ils s'obtiennent avec des gels gonflés par le CDCl_3 ou le Diméthylsulfoxyde deutérié (DMSO), comme pour l'isomère méta p(CMS).

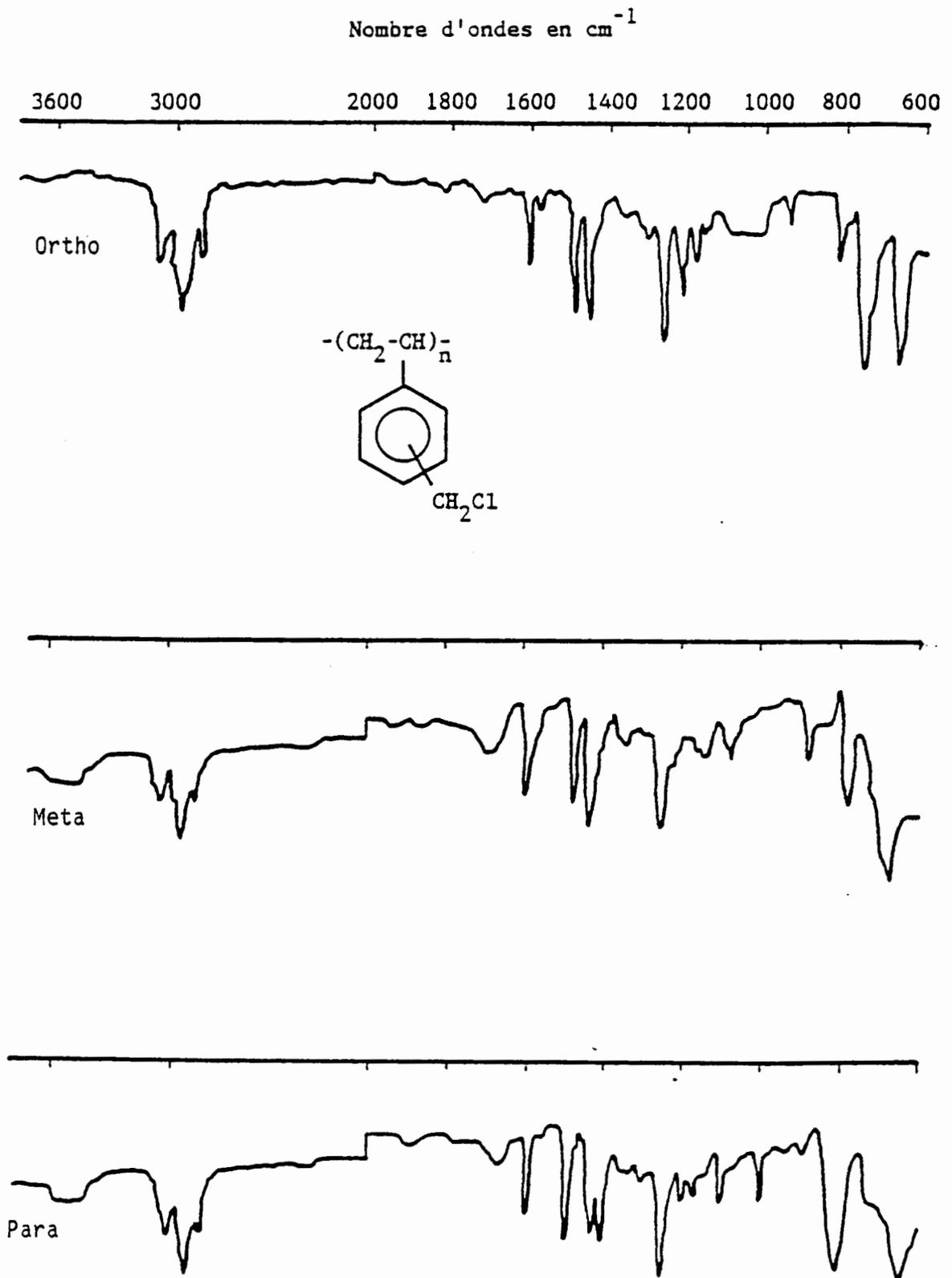


Fig. 1 : Spectres IR des ortho, méta et para polychloromethylstyrènes

^1H RMN : Fig 2

Les déplacements chimiques en ppm sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 3: Déplacements chimiques des protons des p(CMS)

Polymères	α	β	2	3	4	5	6	CH_2Cl
Ortho	2-3	1,60	-	7,2	7,2	7,2	7,2	3,5-4,05
Méta*	1,5-2,4	1,50	6,50	—————			8,0	4,35
Para	1,6-2,2	1,38	6,45	7,05	-	7,05	6,45	4,50

* Gel gonflé dans le DMSO deutérié + CDCl_3

L'étude de ces spectres montre que seul le groupe chlorométhyl de l'isomère ortho subit l'effet de configuration au niveau C_α : bien que situé sur le noyau, le CH_2Cl reflèterait l'effet des diades comme les protons β ou carbones β en RMN ^{13}C .

A mesure que le groupe chlorométhyl s'éloigne de la chaîne carbonée, l'effet de tacticité s'amenuise: la raie large et symétrique dans le spectre du méta, s'affine dans celui du para.

La présence de 4 épaulements sur cette dernière suggère également des effets de configuration.

 ^{13}C RMN : Fig 3,4,5

De précédents travaux ont été consacrés au spectre ^{13}C du poly para (chlorométhylstyrène) (31) ou du polystyrène chlorométhylé (64,65).

Les valeurs observées pour les déplacements chimiques du polypara(CMS) obtenu au laboratoire, sont en bon accord avec les données de la littérature (31,64,65).

Les déplacements chimiques des carbones sont donnés dans le tableau 4 comparativement à ceux du polystyrène.

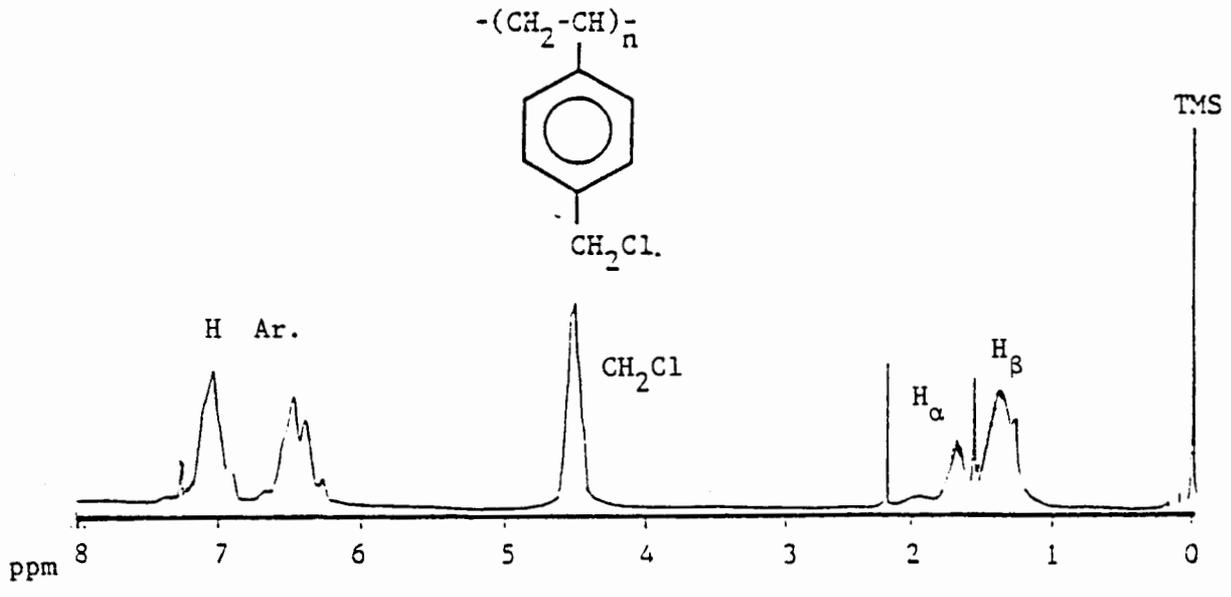
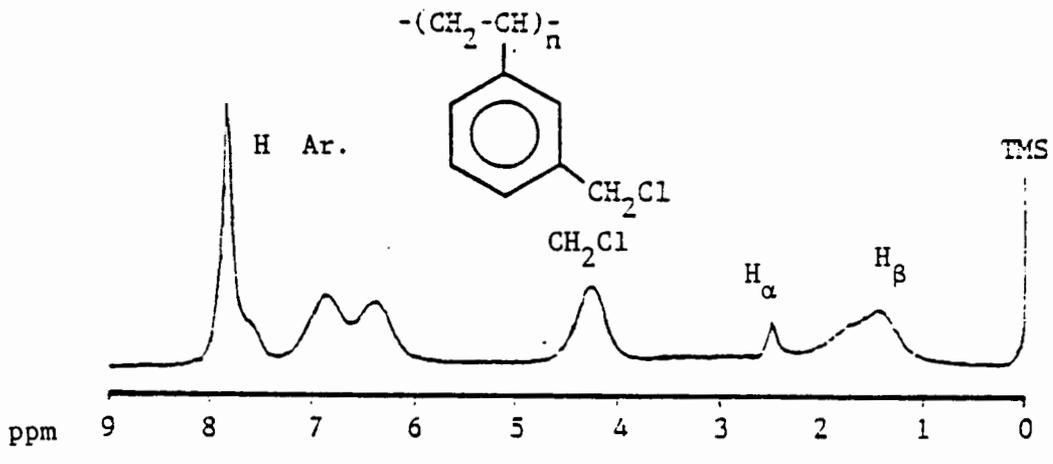
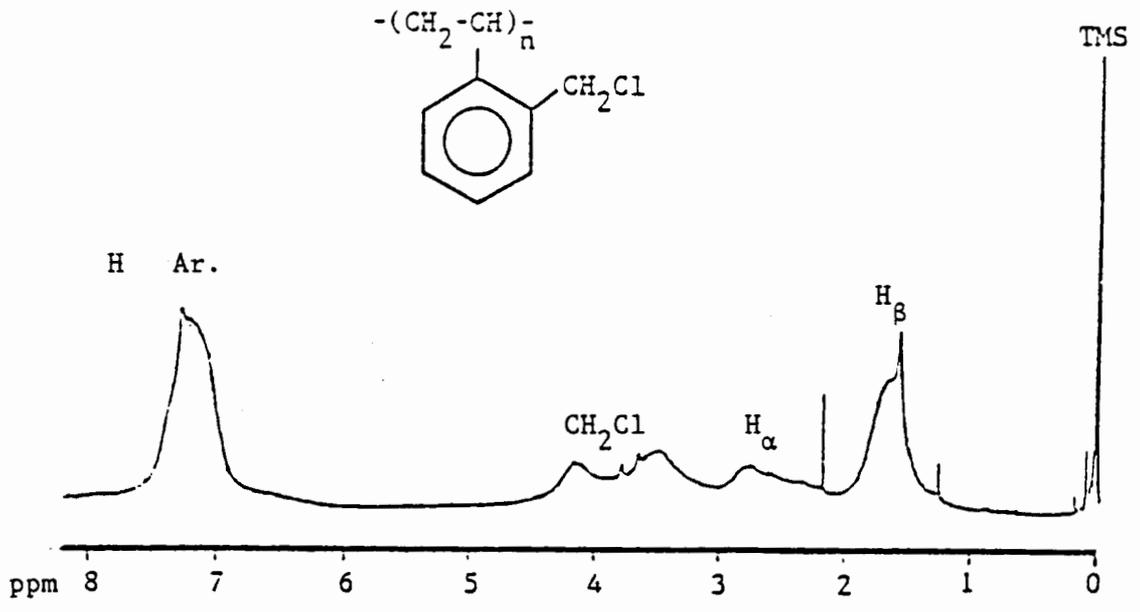


Fig. 2 Spectres ^1H RMN des polychlorométhylstyrènes.

Tableau 4 : Déplacements chimiques en ppm des carbones des poly(CMS) et du Polystyrène

Carbones	P S	Ortho	Méta	Para
C_{α}	40,8	34,6	40,5	40,5
C_{β} (a)	40-48	37-46	41-47	40,5-47
CH_2Cl	-	44	46,4	46,2
C_1	146	142-145	144-147	145,5-147
C_2	128,3	135,2	128 (b)	127,8
C_3	128,3	130,5	137,2	128,4
C_4	125,9	126,6	126	135
C_5	128,3	126,6	128,6	127,8
C_6	128,3	129,2	127,5	128,4

(a) une partie des résonances de C_{β} dans les trois polymères est recouverte par celles de CH_2Cl .

(b) les résonances C_2 sont probablement démultipliées à cause de l'effet de configuration.

Lorsqu'on mesure les largeurs à mi-hauteurs des raies des carbones quaternaires, du CH_2Cl ou du C_{α} , on obtient les valeurs portées dans le tableau 5.

Tableau 5: Largeur à mi hauteur (Hz) des carbones quat, CH_2Cl et C_{α}

Carbone	Ortho p(CMS)	Méta p(CMS)	Para p(CMS)
C quat	52 (C_2)	53 (C_3)	22 (C_4)
CH_2Cl	88	17	13
C_{α}	52	32	26

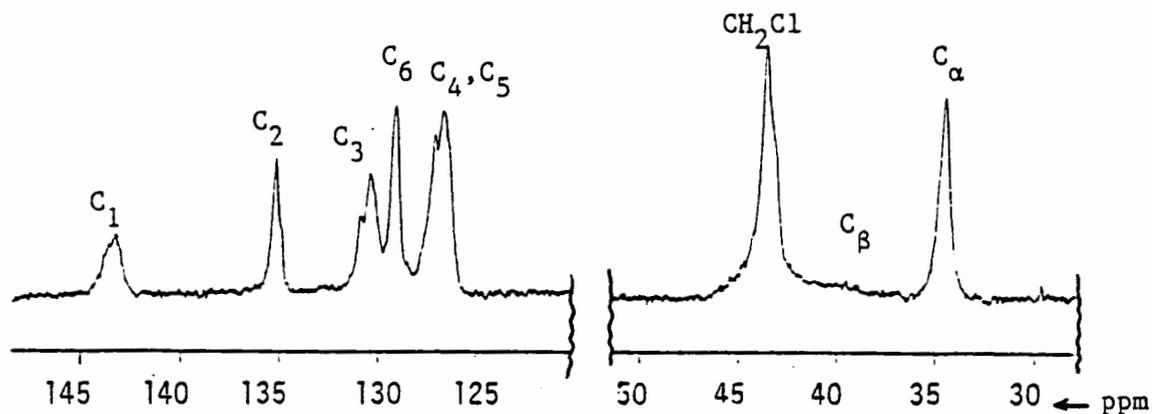


Fig.3 : Spectre RMN ^{13}C du P.O.C.H.S

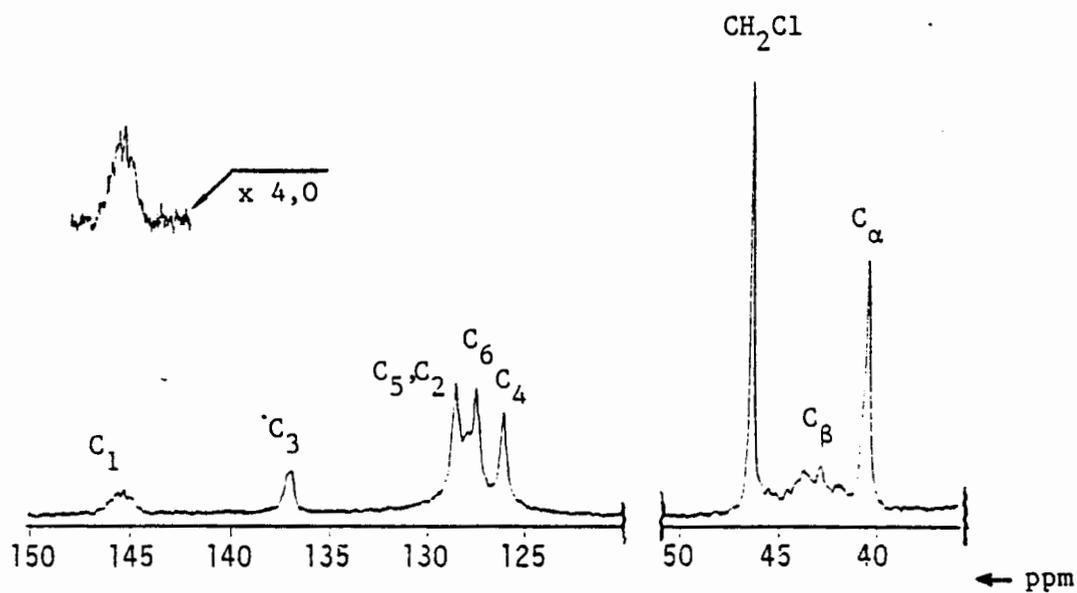


Fig.4 : Spectre RMN ^{13}C du P.M.C.M.S

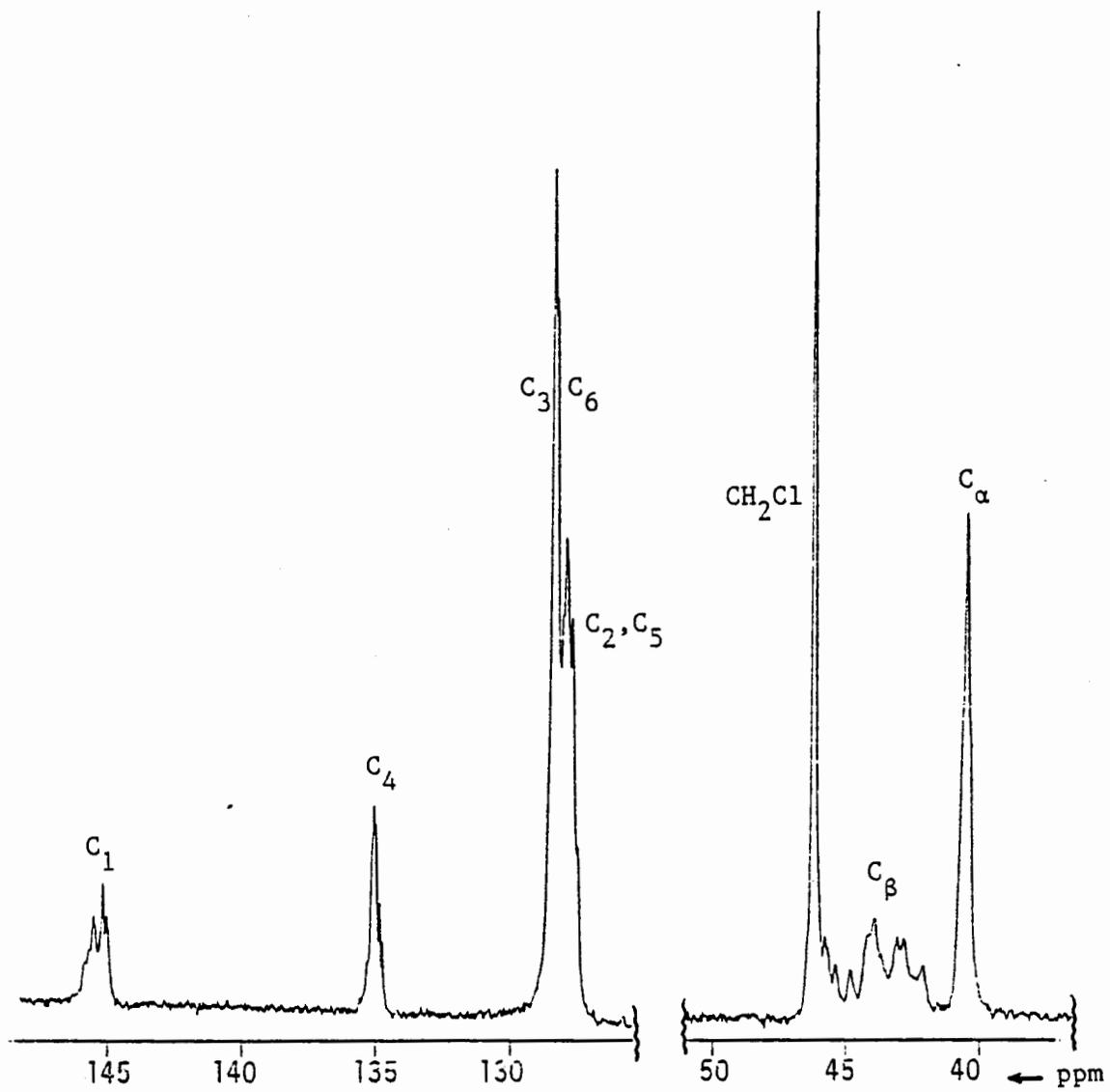


Fig.5 : Spectre RMN ^{13}C du P.P.C.M.S

On observe plus nettement pour la raie C_α du para, deux épaulements à 40,7 et 40,4 ppm, la crête principale étant à 40,5 ppm.

Le polymère para serait de tacticité mm(25%), mr + rm(50%) et rr(25%) sans que l'on puisse donner un ordre pour ces triades tactiques (m - diade méso et r - diade racémique).

Pour ces mêmes raisons (empêchement stérique), les résonances C_1 sont de moins en moins résolues lorsque l'on passe du polymère ortho au polymère méta puis au polymère para; on observe un dôme pour l'ortho, quatre crêtes visibles pour le méta, et enfin sept pics visibles pour le para.

III- Analyse de copolymères et d'une résine de type Merrifield

La connaissance des spectres RMN ^{13}C permet différents types d'analyse, on peut remarquer, en effet, que le C_4 du motif méta résonne séparément à 126 ppm par rapport aux raies mal résolues des C_2 , C_3 , C_5 , C_6 , du polymère para vers 128-129 ppm.

Cette attribution a été vérifiée à l'aide des résonances aromatiques du spectre RMN ^{13}C obtenu par découplage en créneaux supprimant tout effet nucléaire Overhauser. Il est donc possible, par intégration, de calculer le pourcentage de motifs méta et para dans un copolymère méta-para (Fig.6).

Il est également possible d'analyser certaines résines de type Merrifield à base de polystyrène chlorométhylé ou de poly(styrène-co-chlorométhylstyrène) insolubles mais formant des gels avec des solvants employés pour l'enregistrement du spectre.

Ainsi l'examen du spectre d'une résine commerciale (Fig.7), dont les caractéristiques indiquées sont : polystyrène + 1 % en poids de divinylbenzène + 4,1 mmol de chlore révèle des signaux à 126 ppm (C_4 méta) ainsi qu'à 135 ppm

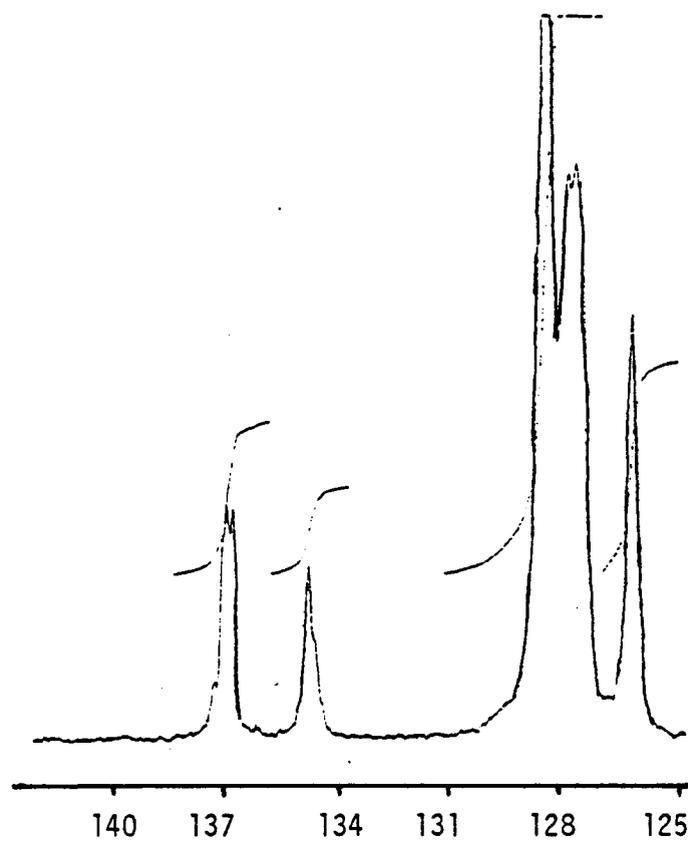


Fig. 6: Spectre ^{13}C RMN du poly(m-chlorométhylstyrène-co-p-chlorométhylstyrène) élargi dans la région de 122 à 140 ppm

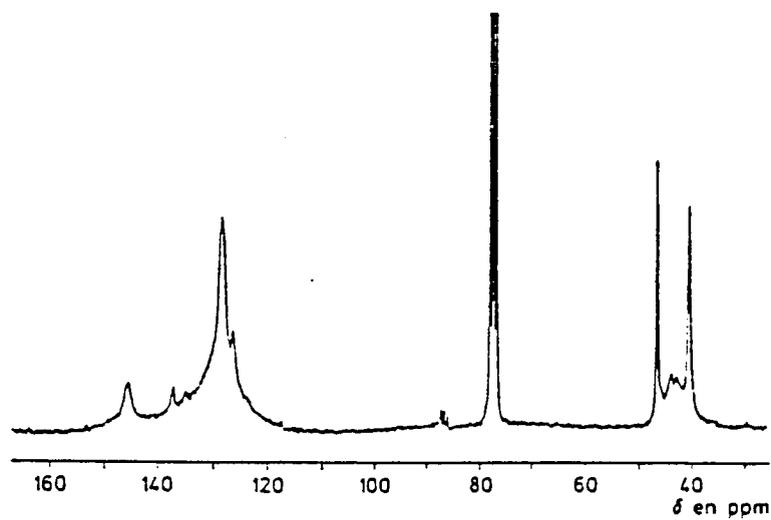


Fig. 7: Spectre ^{13}C RMN d'une résine de type Merrifield
Solvant: CDCl_3 , Temp. 25°C

(C, para) et 137,2 ppm (C₃ méta).

L'élargissement des raies suivie d'intégration permet de trouver une proportion de 60/40 de motifs méta et para.

Les résines de type Merrifield peuvent être obtenues de deux manières, soit par chlorométhylation de polystyrène réticulé, soit par terpolymérisation de styrène, de chlorométhylstyrène para et de divinylbenzène.

On en déduit avec l'exemple étudié que la résine choisie appartient à cette dernière catégorie. La connaissance précise des déplacements chimiques en RMN ¹³C des carbones des polymères ortho, méta, et para permet une précision plus grande comparativement aux méthodes précédemment décrites (65).

C - Dégradation thermique des polymères (66)

I- Analyse des fractions volatiles.

La pyrolyse des poly(chlorométhystyrène)s fait apparaître un gaz, caractérisé comme étant du chlorure d'hydrogène, et des produits organiques, identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La pyrolyse des trois polymères donne un résidu qui ne contient pratiquement plus de chlore (résultat de la microanalyse 0,3 % de Cl_2) et insoluble dans tous les solvants organiques usuels, ce qui laisse envisager une réticulation de ces même résidus.

a- Détermination de la quantité de HCl dégagé

Le chlorure d'hydrogène contenu dans le tube 1 (voir techniques expérimentales, pyrolyse sous vide) est dissous dans 100 ml d'eau distillée. Cette solution est ensuite titrée par une solution de soude de normalité connue.

Les résultats obtenus montrent que la quantité de chlorure d'hydrogène dégagé représente, par rapport à la masse initiale des polymères, 16,12 et 15 % respectivement pour l'ortho pCMS, le méta pCMS et para pCMS.

En tenant compte de la masse des résidus qui sont de l'ordre de 40, 75 et 55 % respectivement pour les polymères ortho, méta et para, on constate que dans le cas du méta pCMS, la quantité d'HCl dégagé représente pratiquement la moitié de la masse des fractions volatiles.

b- Identification des fractions volatiles

Les chromatogrammes des espèces organiques volatiles sont donnés dans les Fig 8, 9 et 10 respectivement pour les isomères ortho, méta et para. Les injections, en chromatographie, ont été faites sans solvant additionnel pour ne pas perturber l'identification des produits légers.

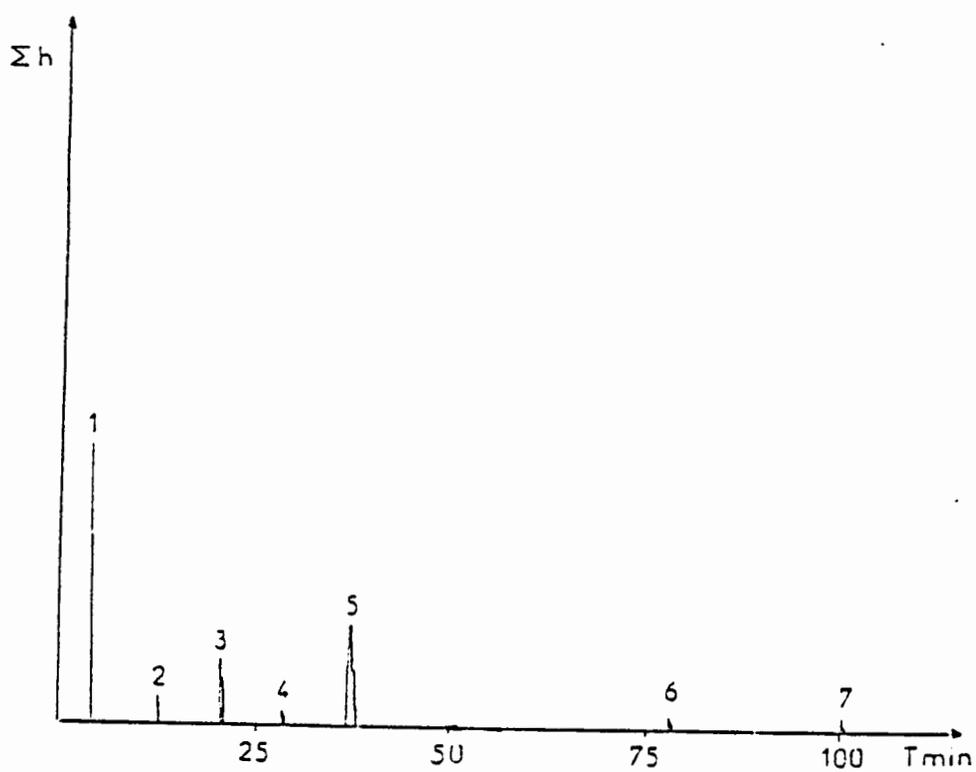


Fig. 8: Chromatogramme des fractions volatiles du POCMS

Tableau 6: Identification des fractions volatiles du POCMS

PICS N°	%	Composés	M/Z
1	4,3	CH_2Cl_2	84/86/88
2	1,7	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	106
3	12,0	$\text{CH}_2\text{=CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	118
4	1,2	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$	140/142
5	70,5	$\text{CH}_2\text{=CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$	152/154
6	0,8	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	224
7	1,0	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{(CH}_2\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	292/294/296

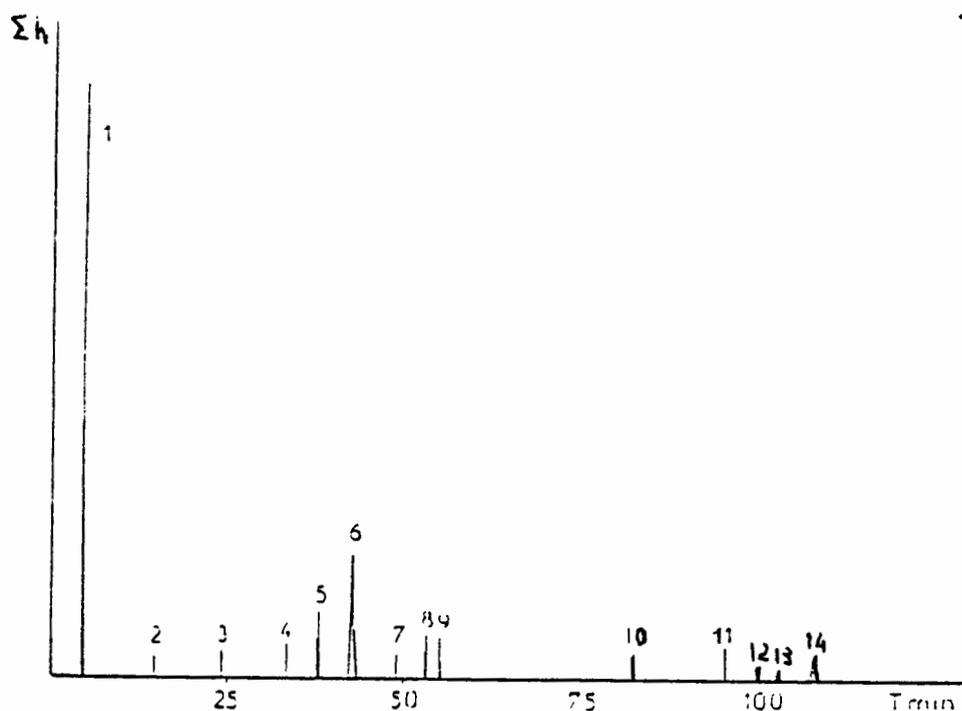


Fig. 9: Chromatogramme des fractions volatiles du PMCMS

Tableau 7: Identification des fractions volatiles du PMCMS

PICS N°	%	Composés	M/Z
1	11,2	CH_2Cl_2	84/86/88
2	1,7	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	106
3	2,2	$\text{CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	118
4	3,2	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$	140/142
5	8,3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	154/156
6	23,5	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	152/154
7	2,0	INCONNU	
8	5,3	INCONNU	
9	5,6	INCONNU	
10	1,6	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	224
11	3,2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	258/260
12	1,0	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	256/258
13	1,2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	252
14	3,5	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	292/294/296

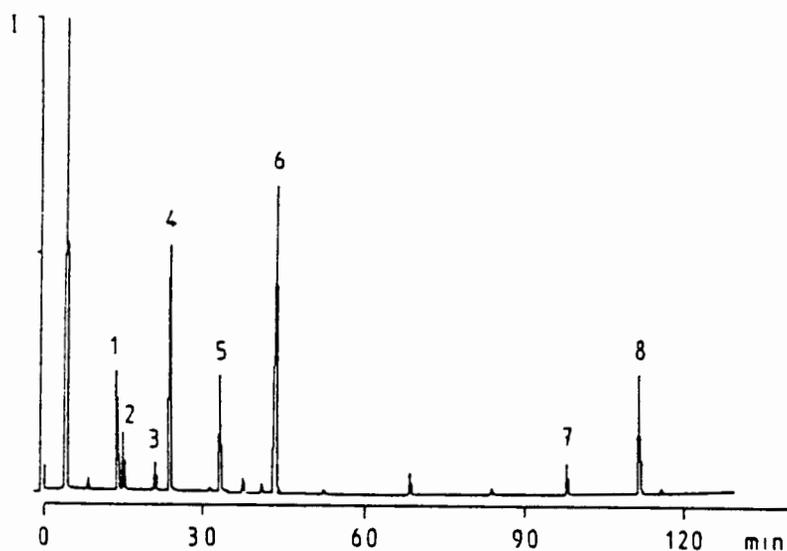


Fig. 10: Chromatogramme des fractions volatiles du PPCMS

Tableau 8: Identification des fractions volatiles du PPCMS

PICS N°	%	Composés	M/Z
1	2,4	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	106
2	1,3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	104
3	0,7	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	120
4	14,3	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$	118
5	3,9	$p\text{-ClCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	142/140
6	54,5	$p\text{-ClCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$	154/152
7	1,1	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	260/258
8	4,0	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	296/294/292

Dans les trois chromatogrammes, ne sont pas représentés les pics dont la surface est inférieure à 1 % de la surface totale.

L'ensemble des pics donnés représentent, par rapport à la surface totale, 92 % pour l'isomère ortho; 75 % pour l'isomère méta et 82 % pour l'isomère para.

On remarque dans le chromatogramme de l'isomère méta un nombre plus important de pics que dans les deux autres.

Les résultats de l'identification sont donnés dans les tableaux 6, 7 et 8. Certains produits volatiles se retrouvent dans la pyrolyse des trois polymères ce qui implique un même mécanisme de décomposition, mécanisme lié à la rupture des liaisons C-C de la chaîne principale.

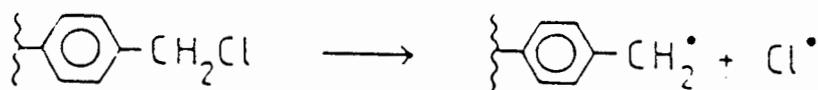
Dans tous les cas, le produit majoritaire reste le monomère.

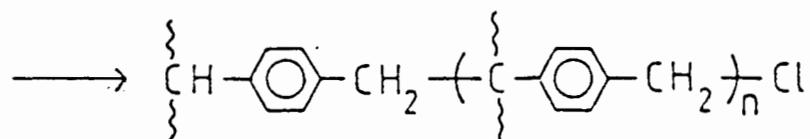
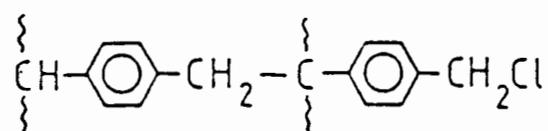
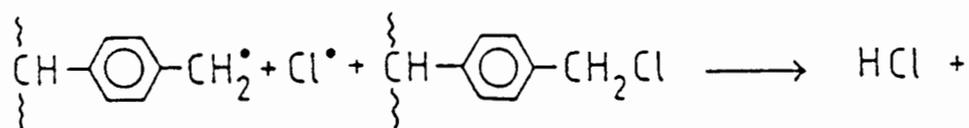
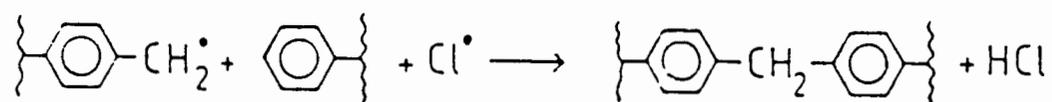
La présence des produits volatils lourds, comportant deux cycles aromatiques et en quantité très faible pour les isomères ortho et para, s'explique par des transferts inter et intramoléculaires (67).

Ces deux types de transfert s'observent pour les trois polymères à différents degrés et permettent la formation des oligomères tel que dimères et trimères, identifiés en quantité non négligeable dans les fractions volatiles du méta pCMS (pics 10 à 14).

Le transfert intermoléculaire qui se traduit, dans notre cas, par la libération de HCl favorise les réactions de réticulation et la formation de résidus insolubles.

Les mécanismes probables de réticulation sont donnés dans les schémas suivants :





II- Décomposition en programmation de température

a- Etude générale

Les thermogrammes de décomposition en programmation de température des trois polymères (Fig 11), à la même vitesse de chauffage, nous permettent de comparer leurs comportements thermiques.

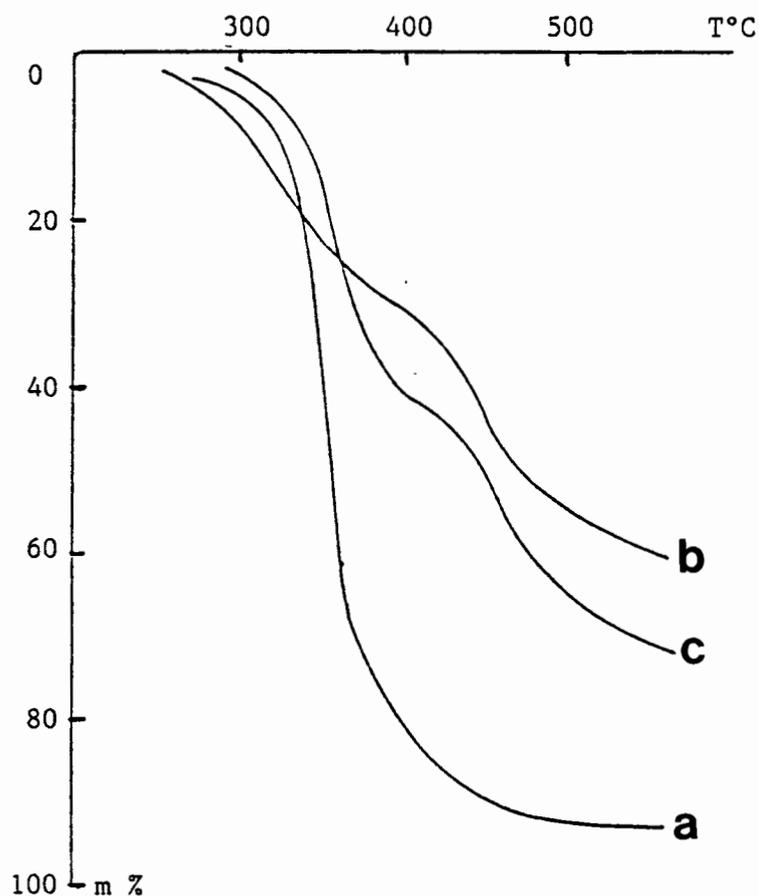


Fig. 11: Courbes de dégradation des poly CMS à 2,3°C/min

a- ortho; b- méta; c- para

On observe une certaine analogie avec les polymères méthoxyméthylstyrènes: l'isomère ortho se dégrade presque complètement à une température (450°C) nettement inférieure à celles des deux autres (550°C environ).

A la vitesse de chauffage utilisée ($2,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), les courbes de dégradation des polymères méta et para montrent une décomposition en deux étapes, tandis que celle du polymère ortho semble ne présenter qu'une seule étape malgré la variation brusque de la courbe vers 60 % de masse dégradée.

Cette variation peut être assimilée à une fusion, car le résidu (2 à 3 %) se présente sous forme d'une masse collée aux parois de la nacelle, alors que les résidus des deux autres sont sous forme d'une masse granulée facilement détachable des parois.

b- Méthode d'Ozawa

La dégradation des trois polymères à différentes vitesses de chauffage (β) a été réalisée et les courbes de dégradation sont données dans les Fig.12, 13 et 14 respectivement pour les polymères ortho, méta et para.

On peut remarquer que l'isomère ortho subit une dégradation en deux étapes, lorsque la vitesse de chauffage est très faible ($1,38^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ces deux étapes sont bien séparées, mais qu'elles sont confondues au fur et à mesure que la vitesse de chauffage devient importante (β supérieur à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

L'utilisation de la méthode d'Ozawa n'a donné des résultats probants (points suffisamment alignés) que pour le polymère para CMS.

La représentation graphique de $\log \beta$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}) pour des valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,9 est donnée dans la Fig. 15, et les résultats numériques des énergies d'activation correspondantes à chaque valeur de α dans le tableau 9.

Tableau 9: Energies d'activation en fonction de α

α	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
E KJ/mol	203	173	160	156	156	158	167	184	230

Thermogrammes de décomposition en programmation de température à différentes vitesses de chauffage des polychlorométhylstyrènes : a - 1,38°C/min, b - 2,3°C/min, c - 5,4°C/min.

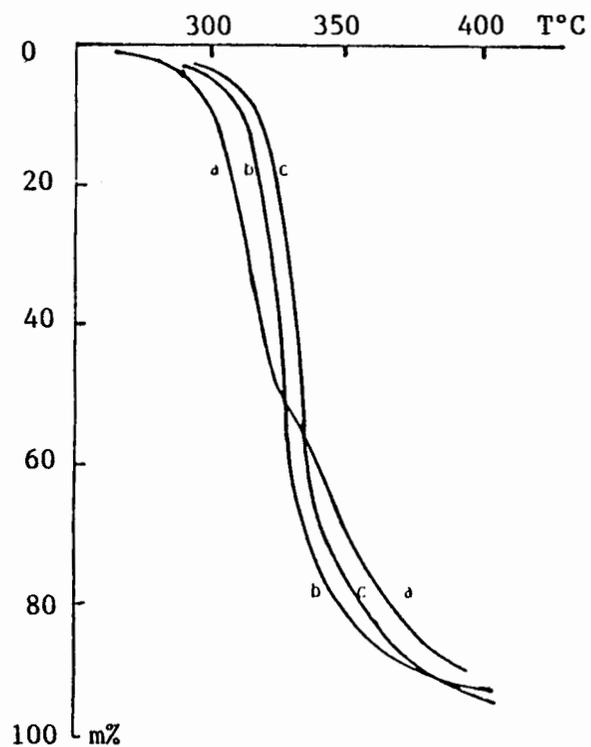


Fig.12 : poly(orthoCMS)

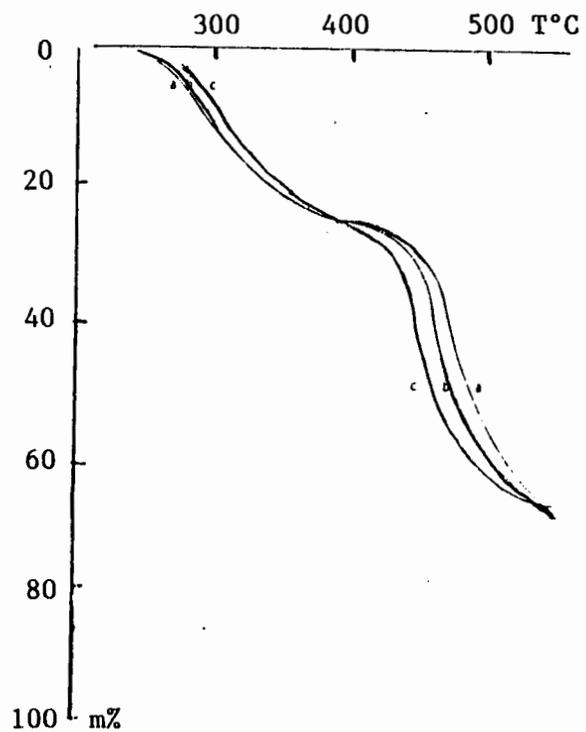


Fig.13 : poly(métaCMS)

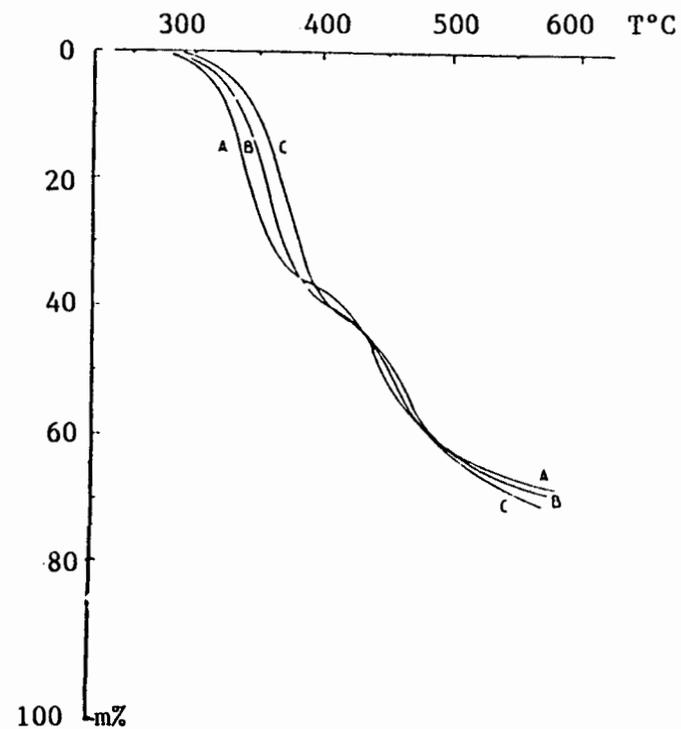


Fig.14 : poly(paraCMS)

La valeur moyenne de l'énergie d'activation, pour α compris entre 0,3 et 0,7, est égale à 159 KJ/mole.

On estime que dans ce domaine (0,3- 0,7) le mécanisme de dégradation est sensiblement le même. Au delà de 0,7, la cinétique est probablement perturbée par la deuxième étape de décomposition.

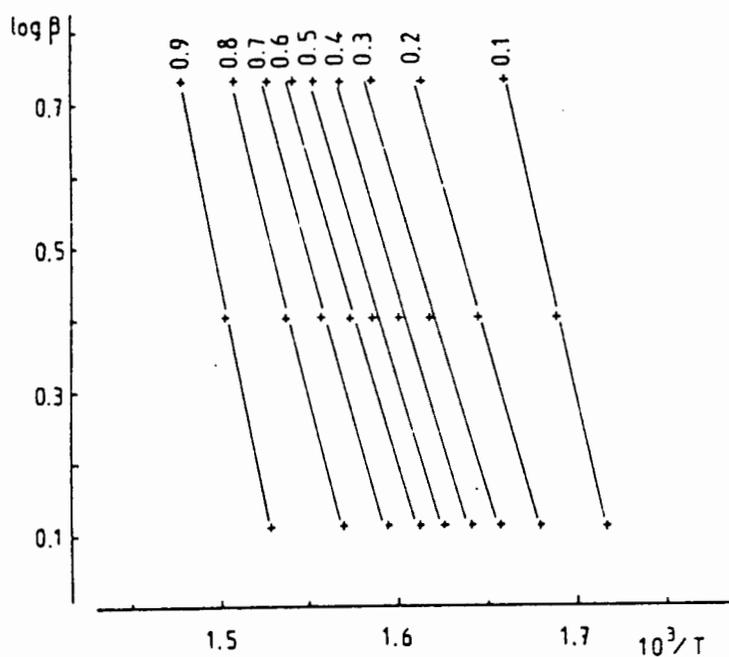


Fig. 15: Représentation de $\log \beta$ en fonction de $1/T$ pour des valeurs de α comprises entre 0,1 et 0,9

III- Décomposition en régime isotherme

a- Etude classique

Les intervalles de température dans lesquels se fait l'étude de décomposition en régime isotherme, sont déterminés à partir des courbes de dégradation en programmation de température. Ces intervalles ainsi déterminés sont : 280 - 330°C pour l'ortho pCMS; 270 - 350°C pour le méta pCMS et 300 - 380°C pour le para pCMS.

Les Fig. 16, 18 et 20, donnant le pourcentage de masse perdue par rapport à la masse initiale en fonction du temps, montrent que cette quantité tend vers une valeur maximale à partir d'un certain temps de réaction, temps qui est fonction de la température d'isotherme utilisée; cette valeur maximale est égale à 60, 25 et 40 % respectivement pour les polymères ortho, méta et para. Ces chiffres de 60, 25 et 40 représentent le taux de conversion maximum c'est à dire $\alpha = 1$.

Les courbes de vitesse des réactions de décomposition en fonction de α sont données dans les Fig. 17, 19 et 21 respectivement pour l'ortho pCMS, le méta pCMS et le para pCMS.

On constate pour toutes les isothermes que la vitesse augmente, passe par un maximum, diminue d'une manière sensiblement linéaire puis tend vers zéro en perdant cette linéarité (partie traînante).

Compte tenu des temps correspondants, l'augmentation de la vitesse ainsi que le maximum de vitesse sont essentiellement dus à la mise en équilibre chimique. Comme pour les poly(méthoxyméthylstyrène)s, les déterminations des pentes et par conséquent des valeurs de k , permettent par la représentation graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ de calculer les énergies d'activation des réactions de décomposition des trois polymères.

Les paramètres ainsi calculés (constantes de vitesse, énergies d'activation, facteurs préexponentiel) sont donnés dans les tableaux 10, 11 et 12.

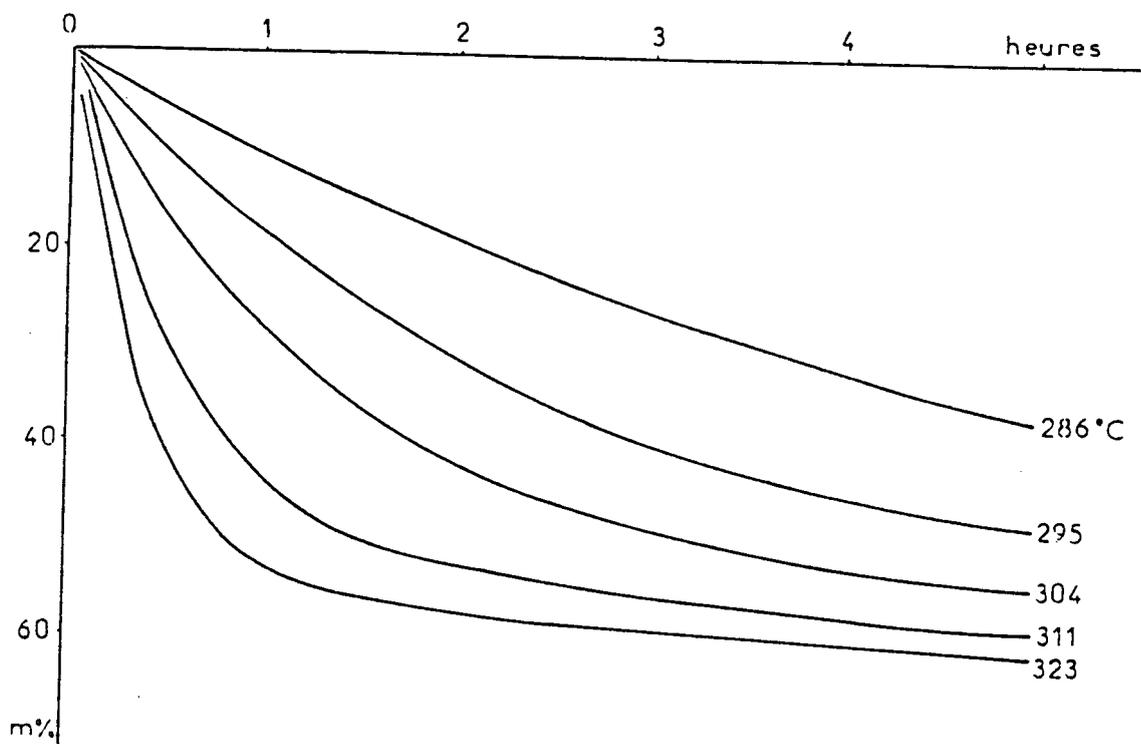


Fig. 16: Isothermes de dégradation en fonction du temps du POCMS

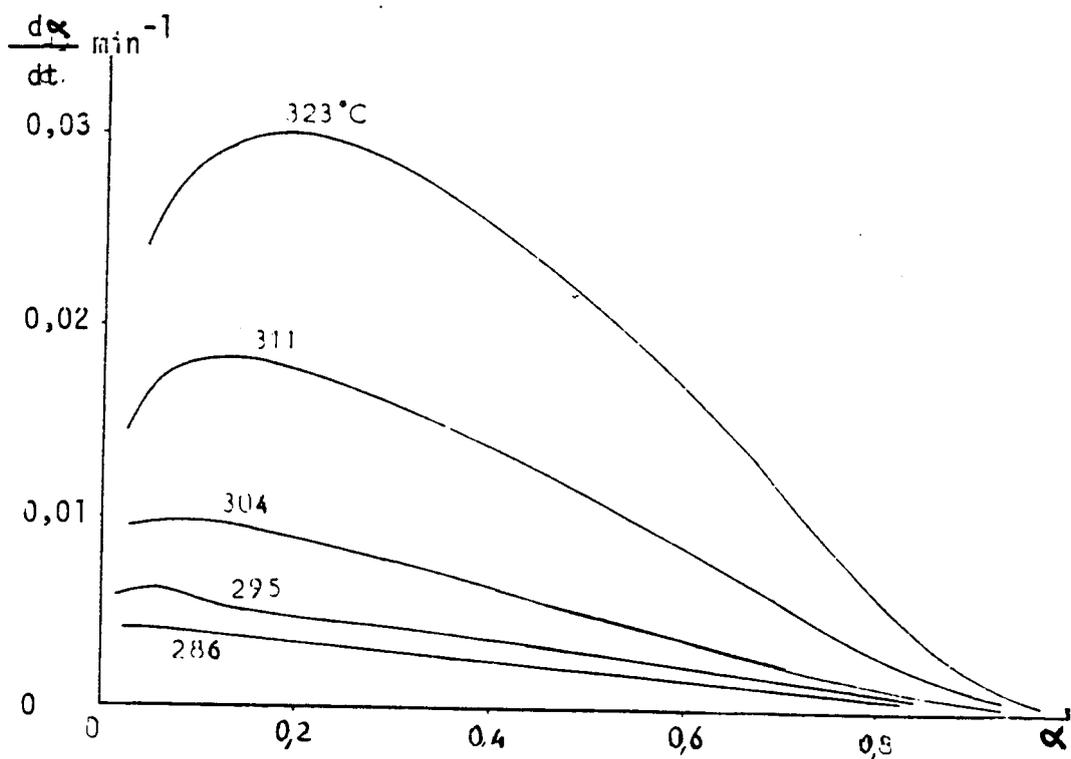


Fig. 17: Courbes de vitesse de dégradation en fonction de α du POCMS

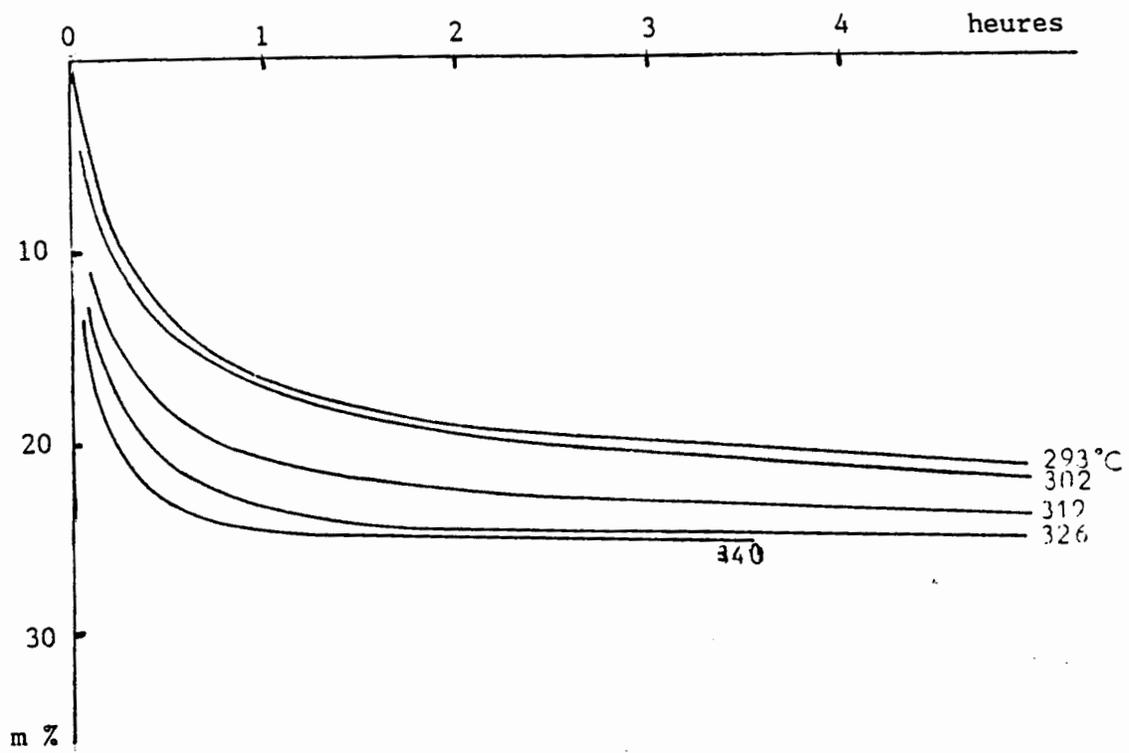


Fig. 18: Isothermes de dégradation en fonction du temps du PMCMS

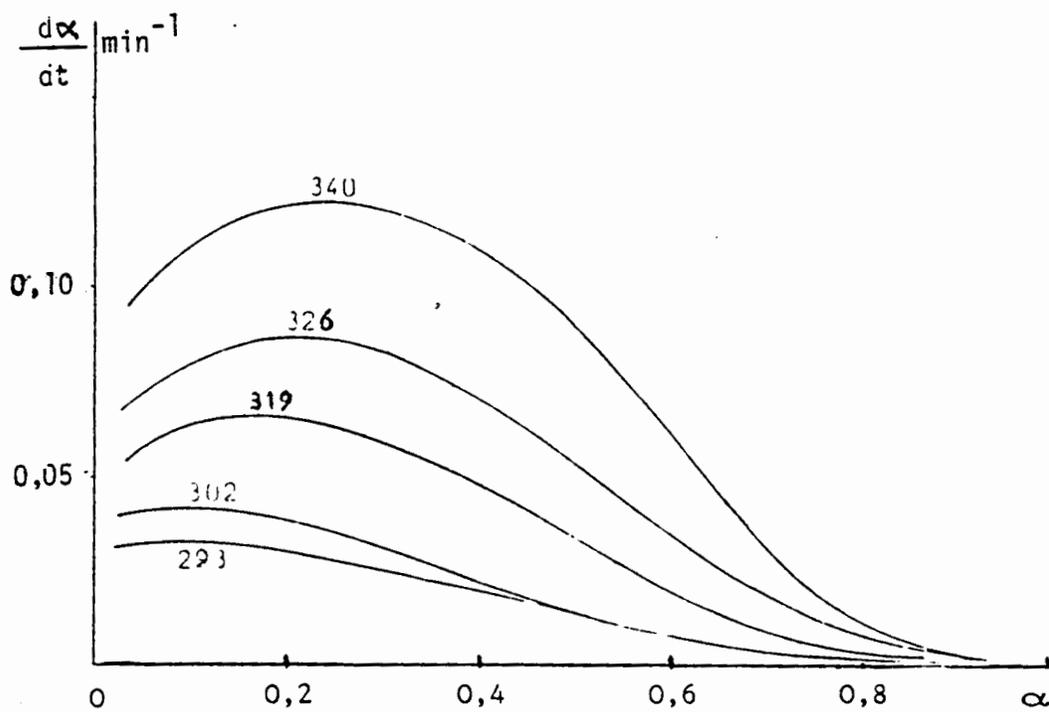


Fig. 19: Courbes de vitesse de dégradation en fonction de α du PMCMS

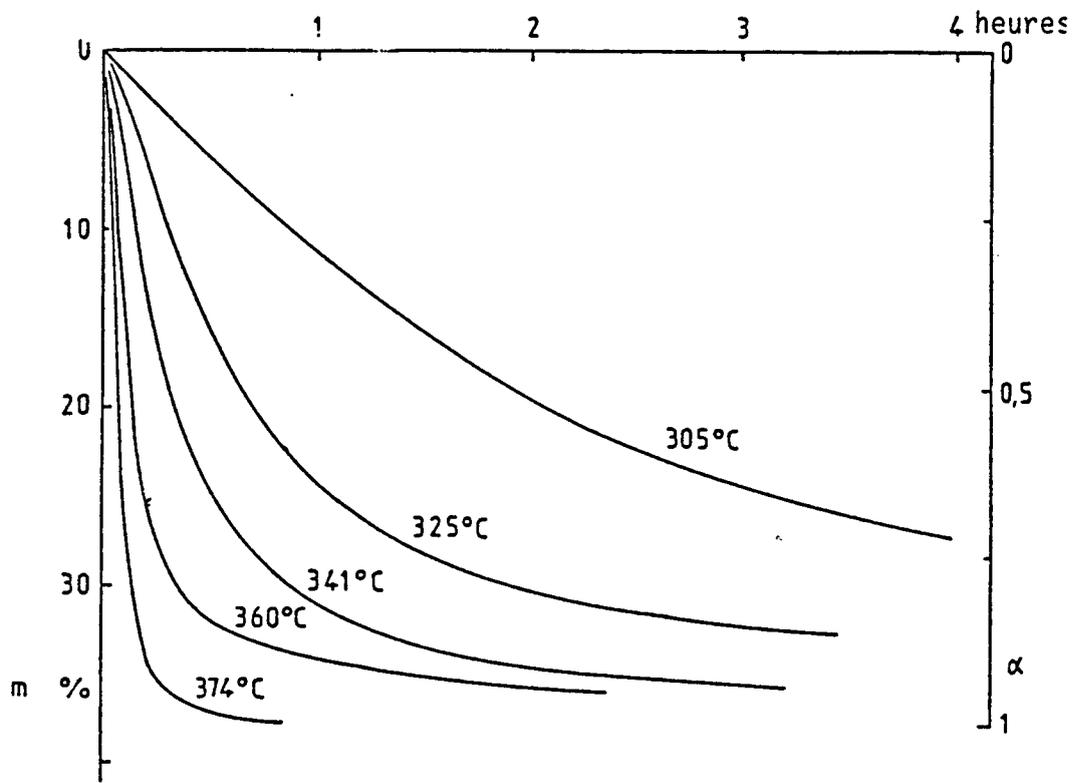


Fig. 20: Isothermes de dégradation en fonction du temps du PPCMS

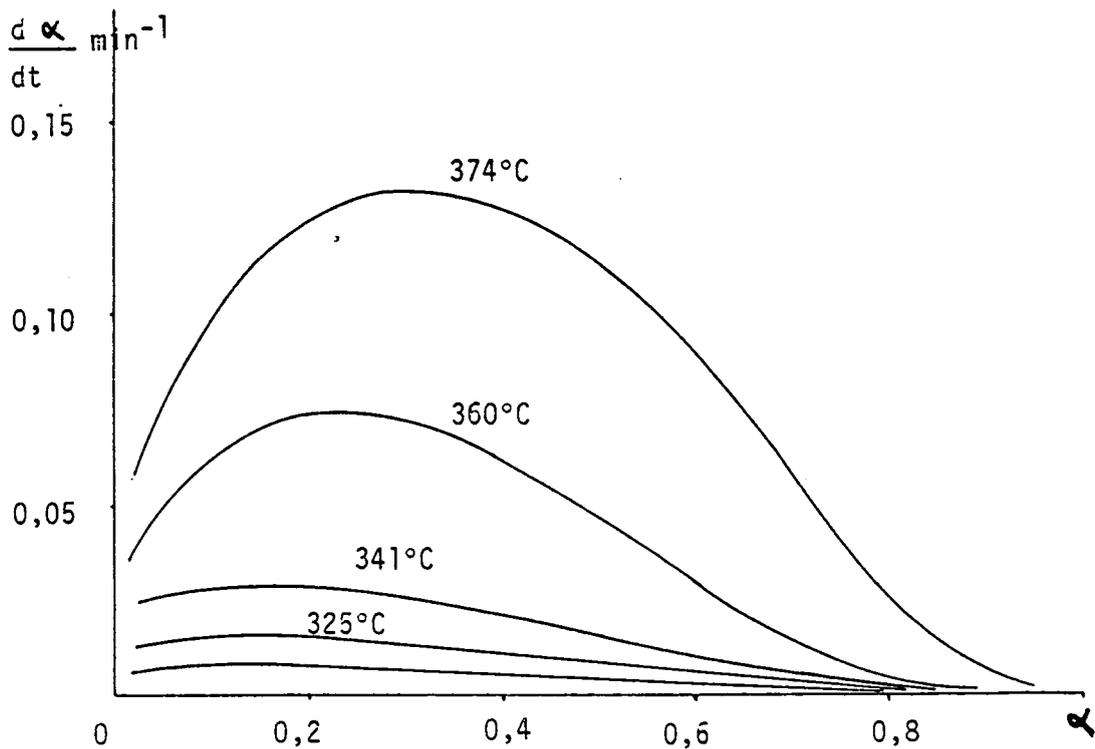


Fig. 21: Courbes de vitesse de dégradation en fonction de α du PPCMS

Tableaux des paramètres cinétiques des trois poly(chlorométhylstyrène)s;

Tableau 10: Paramètres cinétiques du poly(orthochlorométhylstyrène)

T °C	286	295	304	311	323
k min ⁻¹	0,0043	0,0069	0,0121	0,0262	0,0477
E	188 KJ/mole				
A	1,31.10 ¹⁵ min ⁻¹				

Tableau 11: Paramètres cinétiques du poly(métachlorométhylstyrène)

T °C	293	302	319	326	340
k min ⁻¹	0,0630	0,0910	0,1494	0,1725	0,2520
E	83,6 KJ/mole				
A	3,00.10 ⁶ min ⁻¹				

Tableau 12: Paramètres cinétiques du poly(parachlorométhylstyrène)

T °C	305	325	341	360	374
k min ⁻¹	0,0070	0,0220	0,0440	0,1270	0,2900
E	159 KJ/mole				
A	1,22.10 ¹² min ⁻¹				

La représentation graphique de lnk en fonction de 1/T (K⁻¹) est donnée dans la Fig. 22.

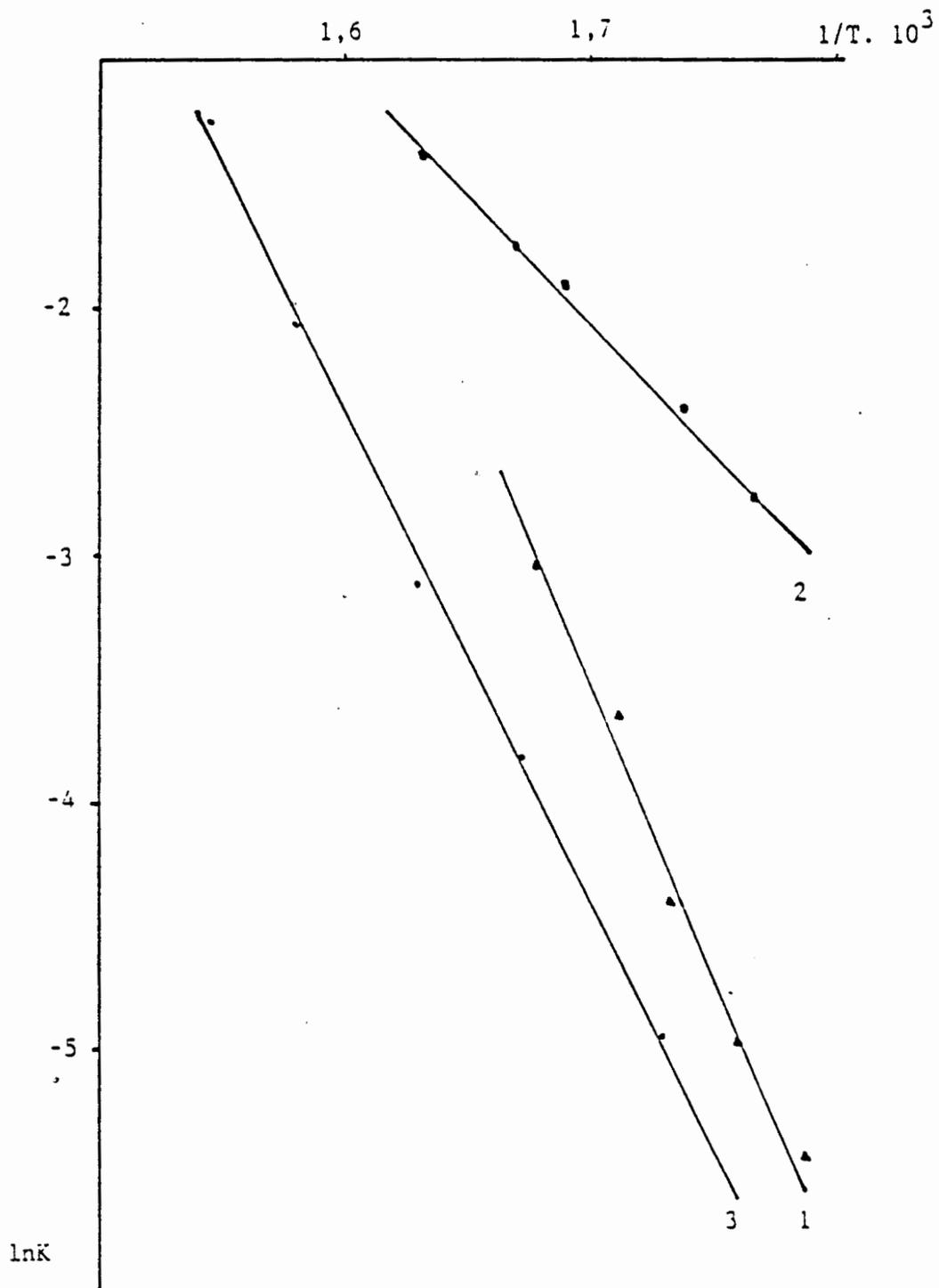


Fig. 22: Détermination graphique des énergies d'activation E

des: 1- POCMS ; 2- PMCMS ; 3- PPCMS

Les valeurs de l'énergie d'activation des polymères ortho et para CMS sont comparables à celles connues du polystyrène et polystyrènes substitués (49,50), tandis que celle du polymère méta CMS est très différente et très faible comparativement aux deux autres.

La quantité importante de chlorure d'hydrogène dégagé par rapport à la masse des produits volatils ainsi que la très basse valeur de l'énergie d'activation du polymère méta CMS, nous ont amené à entreprendre une étude plus poussée du rôle de HCl dans la décomposition des poly(chlorométhylstyrene)s.

b- Rôle de la réaction de Déhydrochloration

L'étude de cette réaction a été entreprise sur des dégradations en régime isotherme. nous avons essayé de chiffrer la vitesse de perte de masse de HCl, en suivant l'évolution du pH, en fonction du temps, d'une solution dans laquelle barbote le gaz vecteur de la thermobalance. Cette méthode nous permet, pour une même dégradation isotherme, de connaître la perte de masse globale ainsi que la perte de masse de HCl. La différence de ces deux pertes de masse nous permet de déterminer la perte de masse due au départ des produits résultants de la rupture de la chaîne principale.

A titre d'exemple, nous donnons les courbes expérimentales obtenues à 314°C pour l'ortho pCMS (Fig.23), 334°C pour le méta pCMS (Fig. 24) et 356°C pour le para pCMS (Fig. 25).

Comme on peut le constater sur ces figures, la quantité de HCl dégagé est pratiquement la même pour les trois isomères, ce qui confirme les résultats de la pyrolyse de ces mêmes polymères.

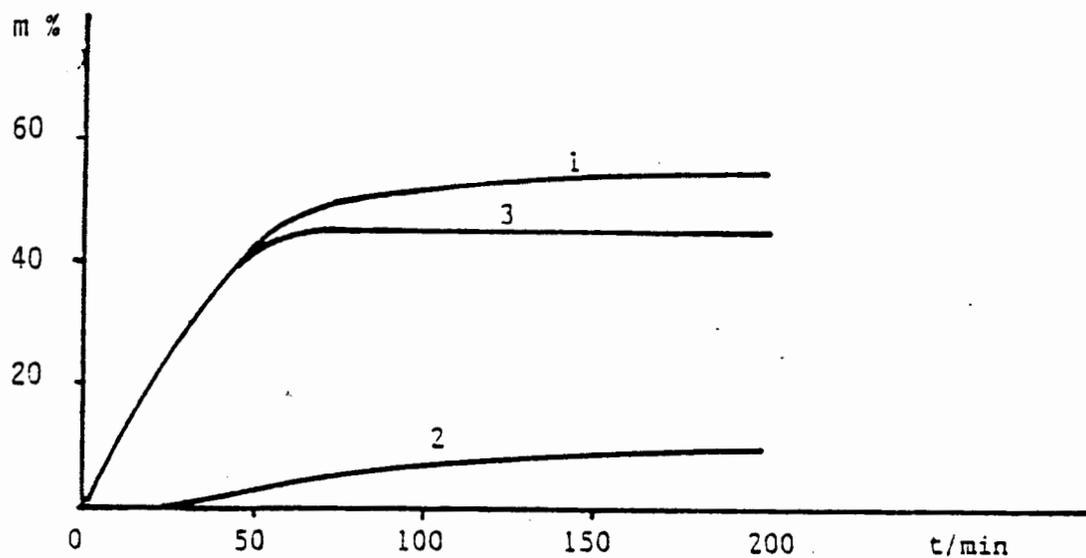


Fig. 23: Isotherme de dégradation en fonction du temps du POCMS (314°C)

1- Masse globale dégradée; 2- Masse de HCl dégagé

3- Masse des produits organiques (1 - 2)

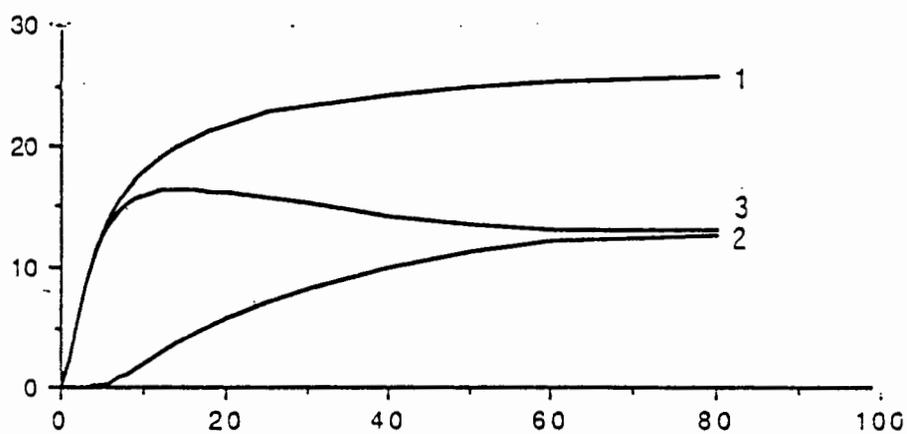


Fig. 24: Isotherme de dégradation en fonction du temps du PMCMS (334°C)

1- Masse globale dégradée; 2- Masse de HCl dégagé

3- Masse des produits organiques

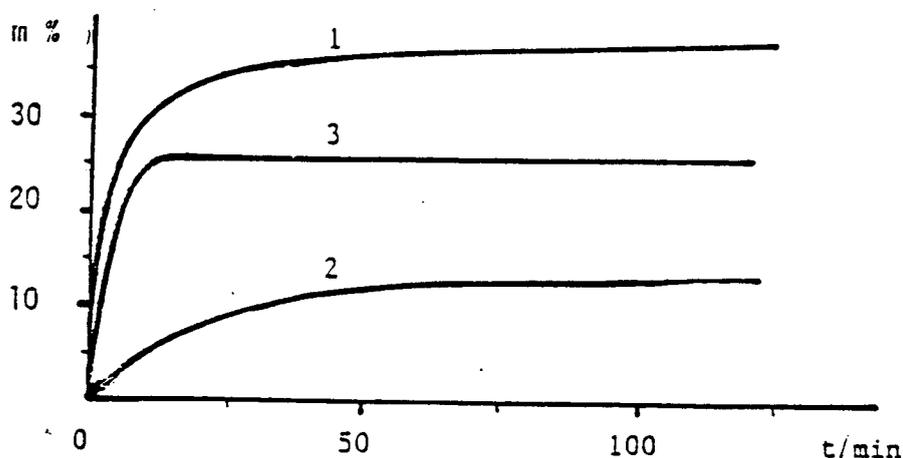


Fig. 25: Isotherme de dégradation en fonction du temps du PPCMS (356°C)

1- Masse globale dégradée; 2- Masse de HCl dégagé

3- Masse des produits organiques

Mais cette quantité de HCl dégagé par rapport à la masse globale dégradée, devient de plus en plus importante en allant de l'ortho au méta en passant par le para, soit respectivement 16, 25 et 50 %.

Pour l'isomère ortho pCMS, la perte de masse de HCl, faible devant la perte de masse totale, est reportée en fin de réaction de dégradation avec une vitesse égale à la vitesse de perte globale. Ceci nous amène à considérer la réaction de déhydrochloration comme une réaction secondaire qui débute à la fin de la réaction de dépolymérisation, et la courbe de l'isotherme correspondant à cette dernière est pratiquement confondue avec celle de l'isotherme globale. Et l'énergie d'activation calculée précédemment est donc bien une énergie d'activation correspondant à une dépolymérisation.

On arrive à la même constatation pour le polymère paraCMS, même si le départ de HCl se fait dès le début de la réaction de décomposition, mais avec une vitesse tellement faible qu'elle n'influe pas sur la réaction de

dépolymérisation.

A l'inverse des deux autres polymères, la réaction de déhydrochloration de l'isomère méta pCMS, est une réaction concurrente à la réaction de dépolymérisation. Le départ de HCl commence en même temps que la réaction de dépolymérisation et en quantité importante puisqu'elle est pratiquement égale à la masse des produits organiques.

On observe également une apparente anomalie, à savoir un gain de masse des fractions volatiles, et cela se traduit par une vitesse de perte de masse négative. Autrement dit, la vitesse de perte de masse de HCl devient rapidement supérieure à la vitesse de masse totale, ensuite tend à lui être égale en fin de réaction.

On peut expliquer cette anomalie par un effet de rétention et de concentration de HCl dans la colonne de la thermobalance identique à un " effet chromatographique". Cette rétention est pratiquement négligeable et en tous les cas non chiffrable pour les polymères ortho et para CMS car la masse de HCl dégagé, est nettement plus faible que la masse des produits volatils.

Nous avons donc été amenés à corriger, pour l'isomère méta pCMS, les courbes obtenues en supposant que, puisque la vitesse de perte de HCl ne pouvait à aucun moment être supérieure à la vitesse de perte de masse globale, elle était au moins égale à celle-ci.

Par régression polynomiale, nous avons pu recalculer les courbes donnant la perte de masse de HCl en fonction du temps, et par conséquent celles donnant la perte de masse des fractions volatiles organiques légères. Un exemple des courbes recalculées est donné dans la Fig. 26 pour l'isotherme 334°C.

L'ensemble de ces dernières isothermes recalculées est présenté dans la Fig. 27, ainsi que les courbes de vitesse correspondantes en fonction

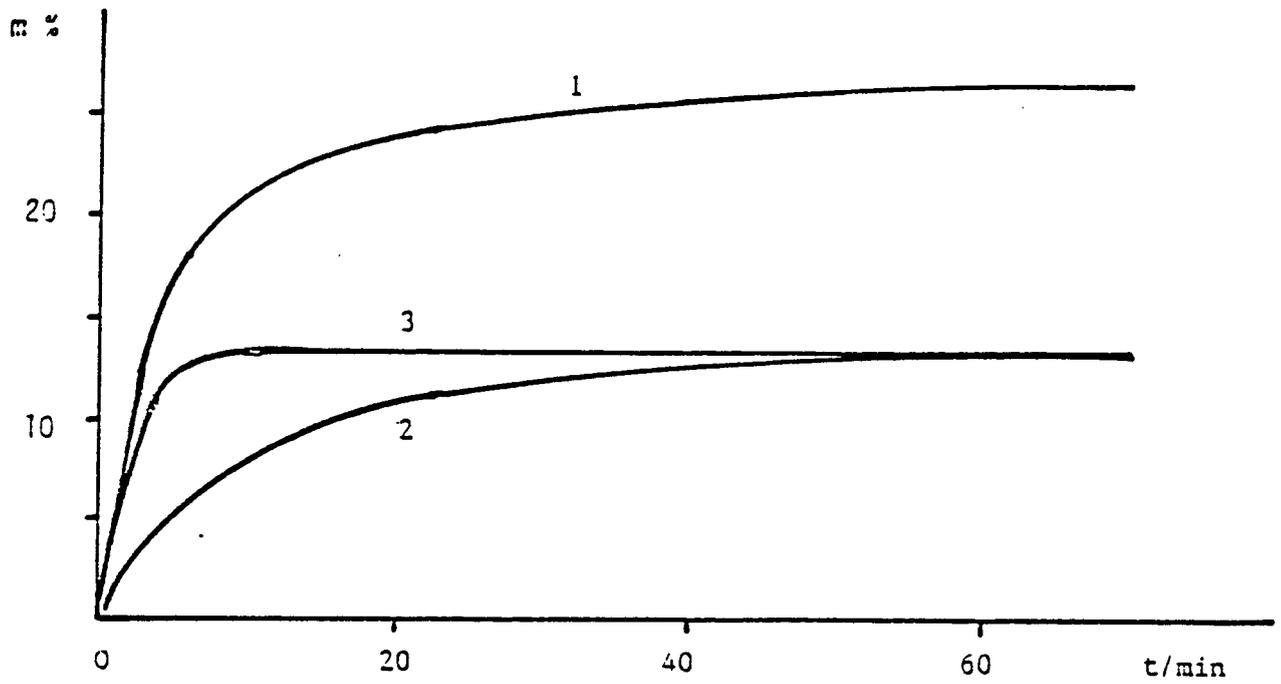


Fig. 26: Courbes recalculées de l'isotherme de dégradation du PMCMS

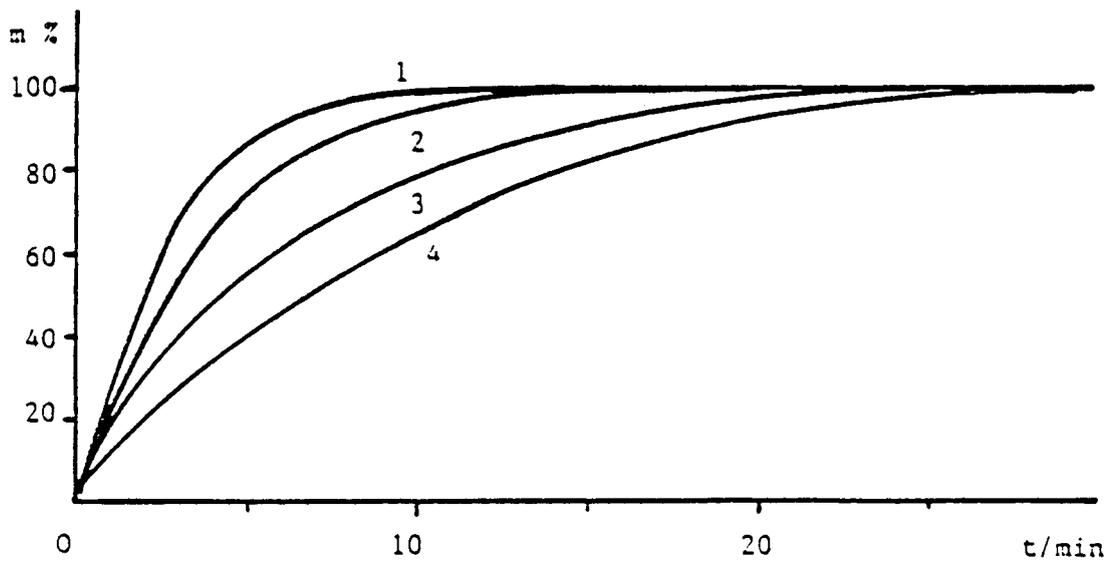


Fig. 27: Courbes recalculées des isothermes de dégradation du PMCMS

de α dans la Fig. 28.

Les valeurs obtenues des constantes de vitesse (k), de l'énergie d'activation (E) ainsi que du facteur préexponentiel (A) sont donnés dans le tableau 13.

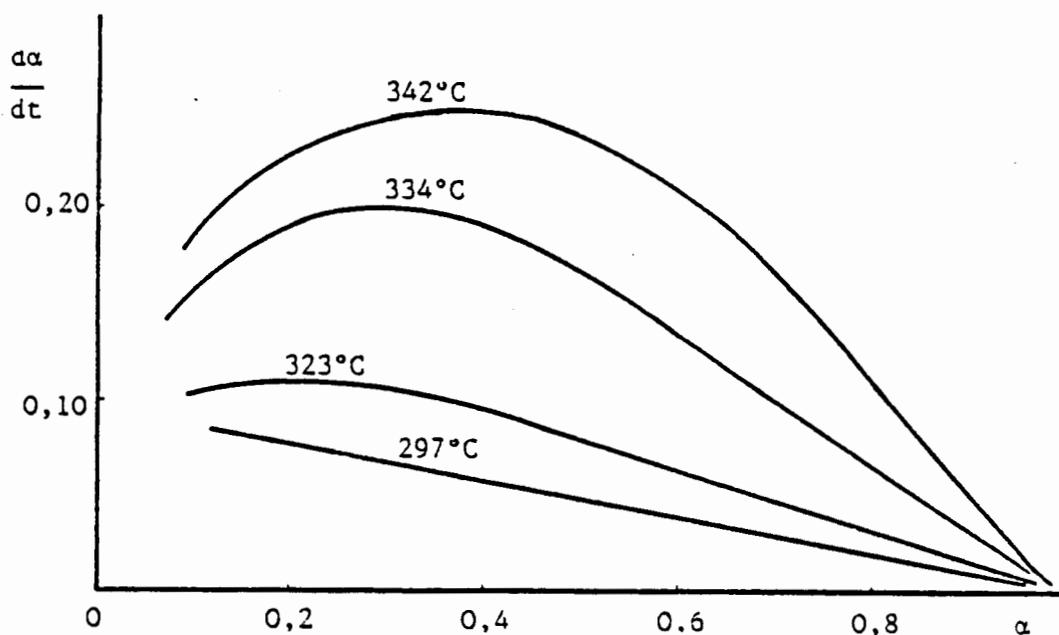


Fig. 28: Courbes de vitesse de dégradation des produits organiques du PMCMS

Tableau 13: Valeurs calculées de k , E et A du poly métaCMS

T °C	297	323	334	342
$k \text{ min}^{-1}$	0,079	0,115	0,291	0,484
E	194 KJ/mole			
A	$1,38 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$			

D - Conclusion

La synthèse des homopolymères chlorométhylstyrène nous a permis de déterminer certaines propriétés de ces polymères et de comparer leur comportement par rapport à celui du polystyrène en thermogravimétrie. La connaissance des déplacements chimiques en ^{13}C RMN des carbones de chaque homopolymère et en particulier ceux des carbones C_3 du méta et C_4 du para, nous ont permis de déterminer les pourcentages de motifs méta et para dans un mélange commercial ainsi que l'appartenance aux résines de type Merrifield d'une résine commerciale.

L'étude du comportement thermique nous a conduit à définir que la réaction de décomposition des trois polymères, est essentiellement une réaction de dépolymérisation, avec en parallèle une réaction de déhydrochloration dont le rôle s'avère très important dans la décomposition du polymère métaCMS.

L'utilisation de deux méthodes, différentes et non comparables, pour la détermination de l'énergie d'activation du poly paraCMS nous donne pratiquement la même valeur; de même que les valeurs obtenues par la méthode classique pour le poly orthoCMS et poly métaCMS (en tenant compte de la réaction de déhydrochloration). Toutes ces valeurs sont proches de celles de dépolymérisation du polystyrène données dans la littérature.

Cette étude a montré aussi la " spécificité " du polymère métaCMS dans ses comportements physico-chimiques (Polymérisation et dégradation thermique).

T R O I S I E M E P A R T I E

SOLUBILITE DES COPOLYMERES

=====

ET DES HOMOPOLYMERES

A - Solubilité de Copolymères

Des trois polymères étudiés, seul le polypara(chlorométhylstyrène) est parfaitement soluble, l'ortho l'est moins tandis que le méta est insoluble. Bien souvent, l'insolubilité dans la série des polystyrènes est expliquée par des phénomènes de pontage.

Les essais de solubilisation des copolymères ont été tous fait dans le chloroforme.

Cependant, lorsque le monomère commercial (mélange méta + para) dont le pourcentage en isomère méta est de 62,7 % est polymérisé par voie thermique ou radicalaire, un produit soluble est obtenu.

Afin de déterminer la limite de solubilité du système formé de motifs méta et para, des mélanges de composition variable ont été copolymérisés en ajoutant au produit commercial des quantités précises de méta.

Les différentes compositions du copolymère sont calculées par ^{13}C RMN, et les résultats obtenus sont portés dans le tableau 1.

Tableau 1: Mélange des monomères, Composition du copolymère par RMN,
Comportement du copolymère dans le chloroforme

N°	Proportion du méta en %	Composition % méta incorporé	Solubilité
Essai 1	62,7	63,6	soluble
Essai 2	66,1	65,5	soluble
Essai 3	68,9	72,0	insoluble
Essai 4	76,7	75,3	insoluble

On constate d'une part que les taux de réactivité des isomères méta et para, compte tenu d'un taux de conversion de 50 % environ, sont sensiblement

identiques et d'autre part qu'au delà de 68,9 % de monomère employé, le copolymère devient insoluble.

Les microanalyses ainsi que l'examen des spectres ^{13}C RMN (Déplacements chimiques du CH_2Cl observés à 46,4 et 46,2 ppm) confirment la présence du chlore. L'insolubilité ne serait pas due à un phénomène de pontage ou à une masse moléculaire élevée: il n'est pas possible de mesurer la masse des échantillons insolubles.

La solubilité des polymères dépend essentiellement de la distance interchaîne, celle-ci étant maximale dans le cas de l'isomère para.

B - Solubilité des Homopolymères

I- Rappel théorique

La détermination des paramètres de solubilité devrait permettre de distinguer l'importance respective des interactions dipôle- dipôle, des forces de dispersion et des liaisons hydrogènes de façon à expliquer les différences observées de solubilité.

La dissolution d'un polymère dans un solvant est un phénomène complexe régi par l'ensemble des interactions qui peuvent exister dans le système.

La particularité des solutions macromoléculaires réside essentiellement dans deux propriétés: la modification de l'entropie d'une part et l'existence de conformations préférentielles, qui influent sur l'énergie du système, d'autre part.

Le processus de dissolution est régi par l'équation classique d'enthalpie libre du mélange:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad 17$$

Cette dissolution n'est possible que lorsque ΔG_m est négative, or la dissolution est essentiellement accompagnée d'une augmentation de l'entropie, ce qui donne un rôle prépondérant au signe et à la valeur de ΔH_m (68).

La miscibilité des composés est conditionnée par l'existence d'une faible enthalpie lors du mélange.

Cette enthalpie, d'après Flory (69), peut être déterminée par l'expression suivante

$$\frac{\Delta H_m}{RT} = x \phi_1 \phi_2 (N_1 + x N_2) \quad 18$$

où N_1 et N_2 - nombre de moles des composés 1 (solvant) et 2 (polymère)

ϕ_1 et ϕ_2 - fractions volumiques

x - rapport du volume molaire du soluté à celui du solvant

χ - paramètre d'interaction soluté- solvant

Cette expression présente une certaine analogie avec l'équation de Scatchard (70), et Hildebrand et Scott (71), relative aux molécules de petites tailles:

$$\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 19$$

où V_m - volume molaire

δ_1 et δ_2 - paramètres de solubilité du solvant et du soluté

Ces paramètres de solubilité sont définis par l'équation

$$\delta_i = C_i = \frac{L_i - RT}{V_i} \quad 20$$

où C_i - densité d'énergie cohésive

L_i - Chaleur latente de vaporisation

V_i - volume molaire

L'identification des expressions 18 et 19 a été proposée par Scott et Magat (72).

Tous ces paramètres sont accessibles pour les solvants et les produits volatils. Il suffit d'utiliser l'équation 20 en prenant la valeur mesurée de la chaleur latente de vaporisation.

Pour les polymères (produits non volatils), l'équation 20 ne pouvant être utilisée, Small (73) a proposé une évaluation basée sur le postulat suivant: le coefficient de solubilité est une grandeur additive, somme des "constantes d'attraction moléculaires" des groupements composant chaque motif de la chaîne

$$\delta = \frac{d \Sigma A}{M} \quad 21$$

où d - densité du polymère

M - masse molaire du motif constitutif

ΣA - somme des paramètres relatifs à chaque groupe atomique

Ces paramètres sont donnés dans la littérature (74).

Les valeurs des paramètres des groupes atomiques constituant les motifs des poly(méthoxyméthylstyrène)s et poly(chlorométhylstyrène)s sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau 2: Valeurs des paramètres d'après Small

Groupe Atomique	A (cal.ml) ^{1/2}
-CH ₂ -CH	133 + 28
-C ₆ H ₄ -CH ₂	658
O de C-O-C	70
Cl	270
CH ₃	214

Toutes les études sur la solubilité des polymères a montré que pour qu'il y ait solubilité complète, le terme enthalpique doit être inférieur à une certaine valeur critique, c'est à dire que la différence($\delta_1 - \delta_2$) doit être faible ou nulle (inférieure à 0,5).

La miscibilité partielle résulte au contraire d'une enthalpie positive due à une différence notable des paramètres (supérieure à 0,5 en première approximation).

Le paramètre de solubilité peut être déterminé indirectement à partir du coefficient d'interaction χ , accessible par des techniques d'osmométrie ou de diffusion de la lumière.

La connaissance du paramètre δ du solvant permet ainsi d'atteindre celle du polymère.

Gee (75), en étudiant des gels réticulés, a remarqué que, dans une série de solvants ayant des paramètres δ croissants, le pouvoir gonflant vis à

vis du gel passe par un maximum et à ce moment les paramètres du polymère et du solvant sont égaux.

Cette méthode peut être généralisée à la dissolution des polymères: la solubilité totale sera obtenue avec le solvant de même paramètre.

Si le paramètre de solubilité d'un polymère est connu, il est en principe possible d'indiquer son comportement dans un mélange de deux solvants.

Scott et Magat (72) montrent en effet que cet ensemble de solvants peut être considéré comme un solvant unique, à condition que les interactions entre les deux liquides restent faibles.

Le paramètre de solubilité du mélange serait alors égal à :

$$\delta_{\text{mélange}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad 22$$

La connaissance des paramètres δ devrait, en principe, permettre la résolution de tous les problèmes de solubilité des polymères. Toutefois de nombreux échecs interviennent dès que les molécules deviennent polaires.

La loi de solubilité basée sur l'analogie des paramètres de solubilité est loin d'être d'une rigueur absolue et il est préférable de n'y voir qu'un résultat statistique: la probabilité de dissoudre un polymère dans un solvant donné est plus grande si leurs paramètres de solubilité sont voisins. Lorsque le polymère est fortement polaire ou susceptible de s'associer par liaison hydrogène, l'équation 19 n'est plus applicable.

Pour résoudre ce problème, un certain nombre de modèles paramétriques ont été proposés (76-79).

Hansen (79) a proposé une autre façon de déterminer les bons solvants. Il est parti de l'idée que la densité d'énergie cohésive, mesurée en connaissant la valeur de la chaleur latente de vaporisation, englobe la contribution de toutes les forces intermoléculaires par la relation:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad 23$$

où δ_d - force de dispersion

δ_p - force dipolaire

δ_h - force de liaison hydrogène

Cette méthode peut être appliquée avec une grande probabilité de réussite mais nécessite la réalisation délicate d'un modèle tridimensionnel.

Une méthode plus simple qui permet d'étudier l'influence des trois forces en même temps et de différencier le comportement des produits apolaires (hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures aromatiques, tétrachlorure de carbone, ...) a été proposée par Teas (80).

Il est passé de la représentation tridimensionnelle de Hansen à la représentation bidimensionnelle en utilisant les équations suivantes:

$$F_d = 100. \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad 24$$

$$F_p = 100. \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad 25$$

$$F_h = 100. \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \quad 26$$

Dans un triangle équilatéral de cotés F_d , F_p et F_h , chaque solvant est représenté par un point. Les points solvants, situés à l'intérieur d'une zone de solubilité, solubilisent le polymère. Le centre de cette zone correspondrait au(x) meilleur(s) solvant(s).

II- Résultats et Discussion

Dans la représentation graphique des courbes de solubilité d'après la méthode de Teas, nous avons calculé le paramètre de solubilité d'un mélange de deux solvants par la méthode de Scott et Magat.

Les valeurs de δ , F_d , F_p et F_h des solvants purs ont été pris dans la littérature (81). Toutes ces valeurs sont données dans les tableaux 3 et 4.

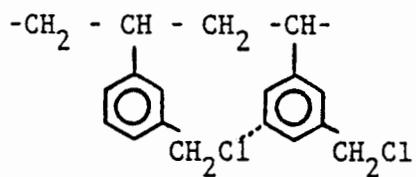
Dans ces mêmes tableaux sont donnés les comportements dans les différents solvants, des poly(méthoxyméthylstyrène)s (tableau 3) et des poly(chlorométhylstyrène)s (tableau 4).

Dans les tableaux 5, 6 et 7 sont données les limites de solubilité des trois poly(méthoxyméthylstyrène)s dans des mélanges solvant - non solvant ainsi que les paramètres de solubilité et des forces de dispersion, forces dipolaires et forces de liaison hydrogène.

Les mêmes résultats pour les poly(chlorométhylstyrène)s sont donnés dans les tableaux 8 et 9 respectivement pour les isomères ortho et para.

A partir de ces courbes, on constate que les bons solvants des polymères solubles sont ceux qui ont un paramètre de solubilité compris entre 8 et 9,50 $(\text{cal.cm}^3)^{1/2}$. Le calcul des paramètres de solubilité par la méthode de Small donne pour les méthoxy un δ entre 8,30 et 8,40 et pour les chloro un δ compris entre 7,90 et 8,10. Ces valeurs calculées ne sont pas incompatibles avec les résultats expérimentaux précédemment cités.

Une seconde constatation concerne la solubilité comparativement des polymères : les méthoxyméthylstyrènes sont plus solubles que les chlorométhylstyrènes et que la solubilité dans une même série décroît dans l'ordre para-ortho-méta. Par contre, l'insolubilité du poly(métachlorométhylstyrène) ne pouvant être due à une réticulation comme le démontre l'étude des spectres RMN, on peut supposer que cela est dû à la géométrie du polymère.



Si une telle géométrie était responsable de l'insolubilité, l'explication possible serait alors la difficile diffusion du solvant à l'intérieur du réseau.

TABLEAU 3 : Comportement des poly(méthoxyméthylstyrène)s et
paramètres δ , F_d , F_p et F_h des solvants purs

N°	Solvants	poMMS	pmMMS	ppMMS	δ	F_d	F_p	F_h
01	Méthanol	Ins	Ins	Ins	14,3	31	23	46
02	Ethanol	Ins	Ins	Ins	12,9	36	19	45
03	n-Butanol	Ins	Ins	Ins	11,3	43	14	43
04	Ethylène-glycol	Ins	Ins	Ins	16,3	32	17	51
05	Cyclohexanol	Ins	Ins	Ins	10,95	50	12	38
06	Diéthyléther	Ins	Ins	Ins	7,62	67	23	10
07	Dioxanne	Sol	Sol	Sol	9,74	58	28	14
08	Diméthyl sulfoxyde	Ins	Ins	Ins	12,93	37	33	30
09	Acetone	Ins	Ins	Ins	9,77	50	37	13
10	Tétrahydrofuranne	Sol	Sol	Sol	9,52	55	22	23
11	Acétate d'éthyle	Sol	Sol	Sol	9,10	51	18	31
12	Acétate de n-butyle	Sol	Sol	Sol	8,46	60	16	24
13	Acétonitrile	Ins	Ins	Ins	11,75	41	43	16
14	Nitrométhane	Ins	Ins	Ins	11,09	47	42	11
15	Nitrobenzène	Sol	Sol	Sol	10,62	59	29	12
16	Diméthyl formamide	Sol	Sol	Sol	12,14	41	32	27
17	Tétrachlorure de carbone	Ins	Ins	Ins	8,65	85	2	13
18	Chloroforme	Sol	Sol	Sol	9,21	67	10	23
19	Chlorure de méthylène	Sol	Sol	Sol	9,93	59	20	21

.../...

N°	Solvants	poMMS	pmMMS	ppMMS	δ	F _d	F _p	F _h
20	Chlorobenzène	Sol	Sol	Sol	9,57	70	15	15
21	o.dichloro benzène	Sol	Sol	Sol	9,93	69	15	16
22	Benzène	Sol	Sol	Sol	9,15	76	7	17
23	Toluène	Sol	Sol	Sol	8,91	78	6	16
24	Xylène	Sol	Sol	Sol	8,80	82	6	12
25	Héxane	Ins	Ins	Ins	7,24	96	2	2
26	Cyclohexane	Sol	Sol	Sol	8,18	94	2	4
27	Acétate d'isopropyle	Ins	Ins	Ins	12,17	44	46	10
28	Formamide	Ins	Ins	Ins	17,8	28	42	30

Sol : Soluble

Ins : Insoluble

Tableau 4 : Comportement des poly(chlorométhylstyrène)s et
paramètres δ , F_d , F_p , F_h des solvants purs

N°	Solvants	poCMS	pmCMS	ppCMS	δ	F_d	F_p	F_h
01	Méthanol	Ins	Ins	Ins	14,3	31	23	46
02	Ethanol	Ins	Ins	Ins	12,9	36	19	45
03	n-Butanol	Ins	Ins	Ins	11,3	43	14	43
04	Ethylène-glycol	Ins	Ins	Ins	16,3	32	17	51
05	Cyclohexanol	Ins	Ins	Ins	10,95	50	12	38
06	Diéthyléther	Ins	Ins	Ins	7,62	67	23	10
07	Dioxanne	Sol	Ins	Sol	9,74	58	28	14
08	Diméthyl sulfoxyde	Ins	Ins	Ins	12,93	37	33	30
09	Acetone	Ins	Ins	Ins	9,77	50	37	13
10	Tétrahydrofuranne	Sol	Ins	Sol	9,52	55	22	23
11	Acétate d'éthyle	Sol	Ins	Sol	9,10	51	18	31
12	Acétate de n-butyle	Sol	Ins	Sol	8,46	60	16	24
13	Acétonitrile	Ins	Ins	Ins	11,75	41	43	16
14	Nitrométhane	Ins	Ins	Ins	11,09	47	42	11
15	Nitrobenzène	Sol	Ins	Sol	10,62	59	29	12
16	Diméthyl formamide	Sol	Ins	Sol	12,14	41	32	27
17	Tétrachlorure de carbone	Ins	Ins	Ins	8,65	85	2	13
18	Chloroforme	Sol	Ins	Sol	9,21	67	10	23
19	Chlorure de méthylène	Sol	Ins	Sol	9,93	59	20	21

.../...

N°	Solvants	poCMS	pmCMS	ppCMS	δ	F _d	F _p	F _h
20	Chlorobenzène	Sol	Ins	Sol	9,57	70	15	15
21	o.dichloro benzène	Sol	Ins	Sol	9,93	69	15	16
22	Benzène	Sol	Ins	Sol	9,15	76	7	17
23	Toluène	Sol	Ins	Sol	8,91	78	6	16
24	Xylène	Sol	Ins	Sol	8,80	82	6	12
25	Héxane	Ins	Ins	Ins	7,24	96	2	2
26	Cyclohexane	Sol	Ins	Sol	8,18	94	2	4
27	Acétate d'isopropyle	Sol	Ins	Sol	12,17	44	46	10
28	Formamide	Ins	Ins	Ins	17,8	28	42	30

Sol : Soluble

Ins : Insoluble

Tableau 5 : Mélanges limites de solvant- non solvant du poly(orthométhoxy-
méthylstyrène) et paramètres correspondants

Solvants	non Solvant	Rapport (volumes)	δ	F_d	F_p	F_h
15	14	30 /70	10,95	50,60	38,10	11,30
15	28	45 /55	14,57	41,95	36,15	21,90
16	28	90 /10	12,70	39,70	33,00	27,30
15	01	40 /60	12,83	42,20	25,40	32,40
18	05	30 /70	10,43	55,10	11,40	33,50

Tableau 6 : Mélanges limites de solvant- non solvant du poly(métaméthoxy-
méthylstyrène) et paramètres correspondants

Solvant	non Solvant	Rapport (volumes)	δ	F_d	F_p	F_h
15	14	35 /65	10,93	51,20	37,45	11,35
15	28	55 /45	13,85	45,05	34,85	20,10
16	28	100/0	12,14	41,00	32,00	27,00
10	01	55 /45	11,67	44,20	22,45	33,35
10	05	30 /70	10,52	51,50	15,00	33,50

Tableau 7 : Mélanges limites de solvant- non solvant du poly(paraméthoxy-méthylstyrène) et paramètres correspondants

Solvant	non Solvant	Rapport (volumes)	δ	F_d	F_p	F_h
15	14	20 /80	11,00	49,40	39,40	11,20
15	28	40 /60	14,90	40,40	36,80	22,80
16	28	80 /20	13,30	38,40	34,00	27,60
10	01	45 /55	12,15	41,80	22,55	35,65
10	05	20 /80	10,66	51,00	14,00	35,00

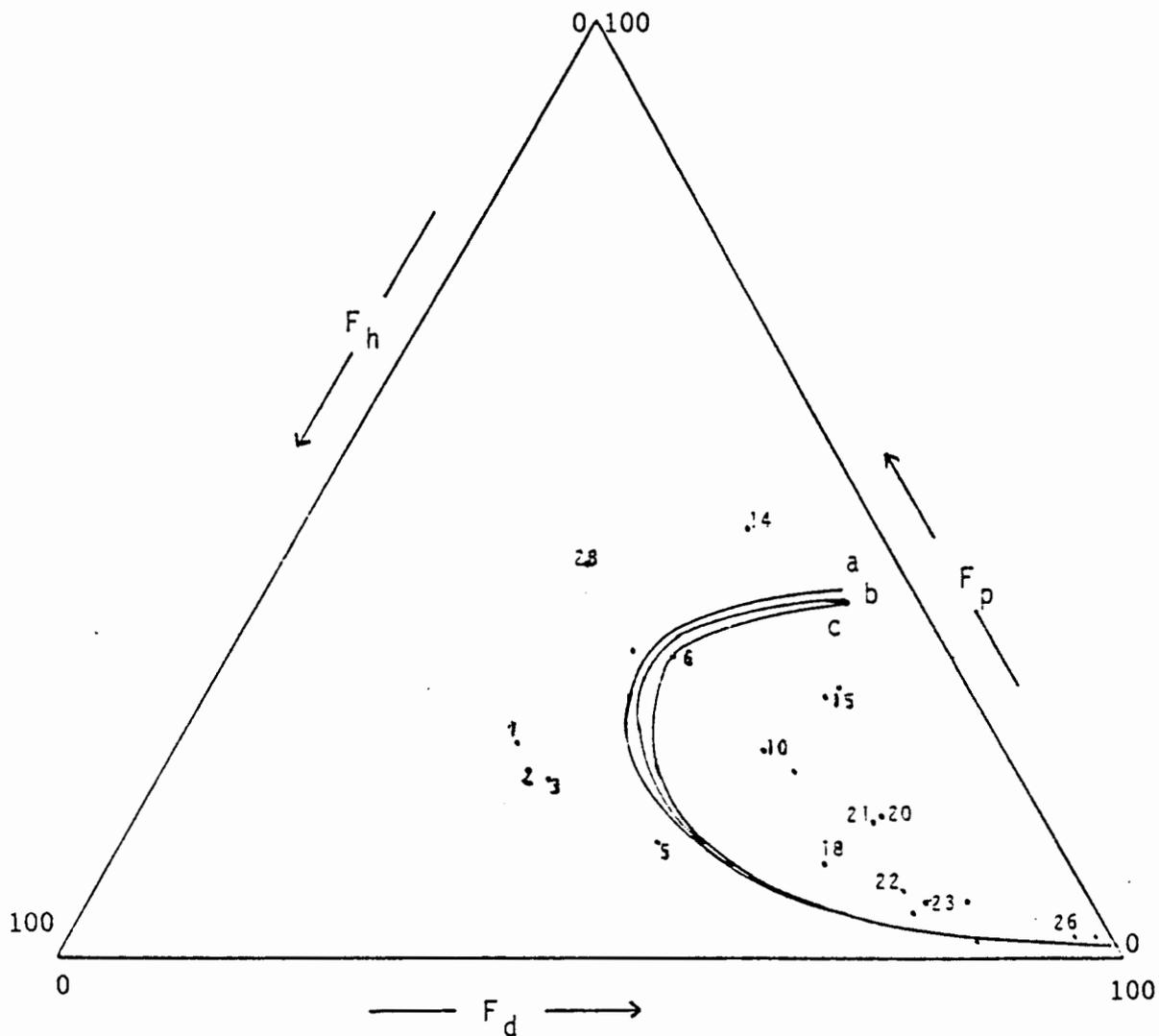


Fig.1 : Zone de solubilité des polymères : a-PPMMS b-POMMS c-PMMMS

1-Méthanol	15-Nitrobenzène	22-Benzène
2-Ethanol	16-Diméthylformamide	23-Toluène
3-n-Butanol	17-Tétrachlorore de carbone	23-Cyclohexane
5-Cyclohexanol	18-Chloroforme	26-Cyclohexane
10-Tétrahydrofuranne	20-Chlorobenzène	28-Formamide
14-Nitrométhane	21-O.dichlorobenzène	

Tableau 8 : Mélanges limites de solvant- nonsolvant du poly ortho(chloro-
méthylstyrène) et paramètres correspondants

Solvant	non-Solvant	Rapport (volumes)	δ	F_d	F_p	F_h
15	14	60 /40	10,81	54,20	34,20	11,60
15	28	55 /45	13,85	45,05	34,85	20,10
15	01	50 /50	12,46	45,00	26,00	29,00
10	01	80 /20	10,48	50,20	22,20	27,60
10	05	60 /40	10,09	53,00	18,00	29,00
18	05	85 /15	9,47	64,45	10,30	22,25

Tableau 9 : Mélanges limites de solvant- non solvant du poly para
(chlorométhylstyrène) et paramètres correspondants

Solvant	non solvant	Rapport (volumes)	δ	F_d	F_p	F_h
16	28	85 /15	13,00	39,05	33,50	27,45
18	01	80 /20	10,23	59,80	12,60	27,60
16	01	70 /30	12,80	38,00	29,30	32,70
10	01	60 /40	11,43	45,40	22,40	32,20
15	14	55 /45	10,83	52,40	36,15	11,45
10	05	50 /50	10,24	52,50	17,00	30,50

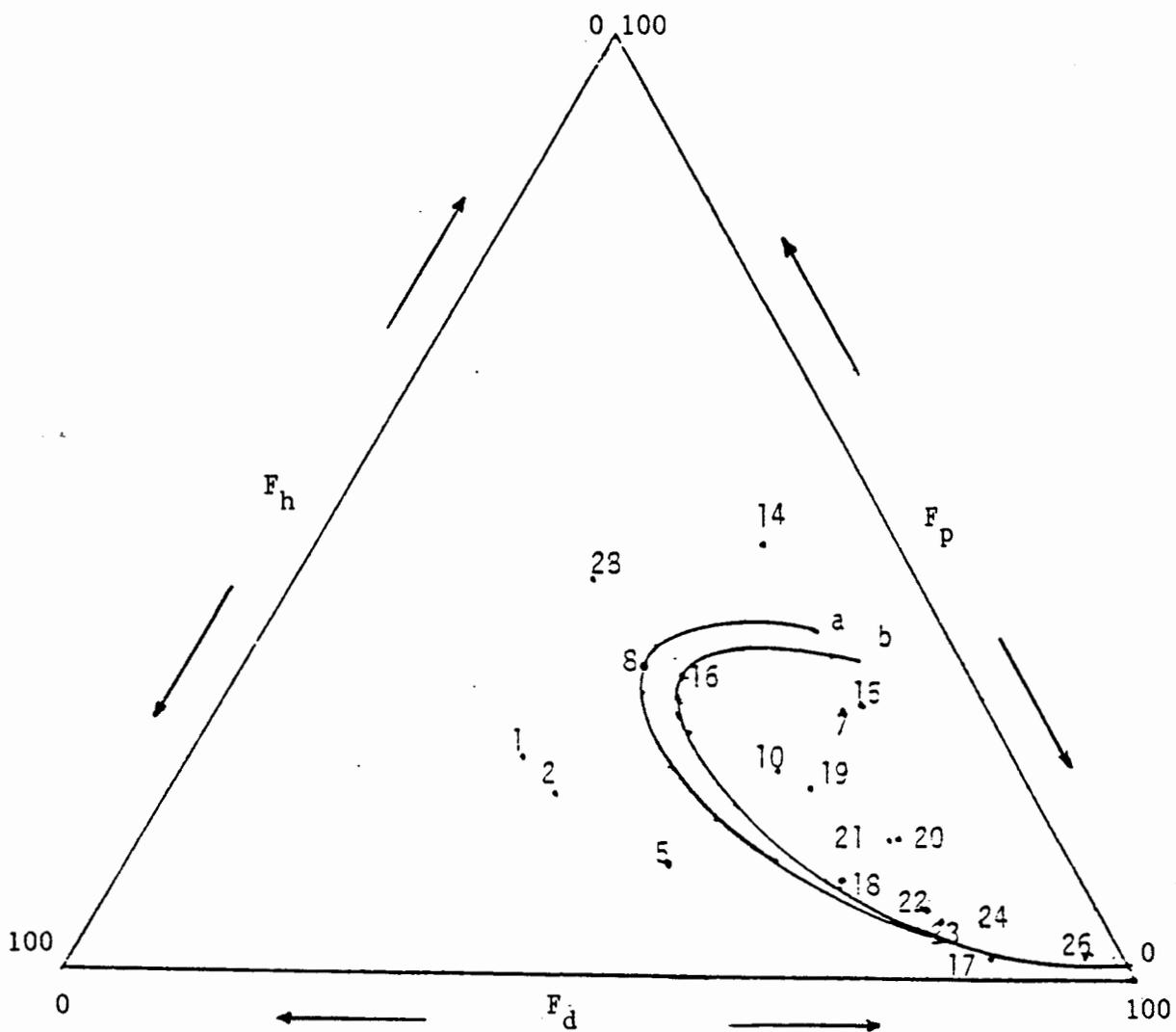


Fig.2 : Zone de solubilité des polymères : a - PPCMS b - POCMS

- | | | |
|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 1-Méthanol | 15-Nitrobenzène | 22-Benzène |
| 2-Ethanol | 16-Diméthylformamide | 23-Toluène |
| 5-Cyclohexanol | 17-Tétrachlorure de carbone | 24-Xylène |
| 7-Dioxanne | 18-Chloroforme | 26-Cyclohexane |
| 8-Diméthylsulfoxyde | 19-Chlorure de méthylène | 28-Formamide |
| 10-Tétrahydrofuranne | 20-Chlorobenzène | |
| 14-Nitrométhane | 21-O.dichlorobenzène | |

C - Conclusion

Cette étude sur la solubilité des polymères et copolymères ne nous a pas permis de définir, avec plus ou moins de précision, le rôle d'un groupement polaire sur le comportement de ces produits.

On peut remarquer cependant, que les polymères chlorométhylés sont moins solubles que les polymères méthoxyméthylés (par rapport à un même mélange de solvants) et que la position du groupement influe sur la solubilité. Cette influence est constatée dans la décroissance de la solubilité pour les deux séries de polymères, cette décroissance allant du para au méta en passant par l'ortho.

En ce qui concerne l'insolubilité du polymère méta, une explication claire et rationnelle ne peut être donnée, mais la supposition que la géométrie de la molécule est responsable de cette insolubilité nous paraît plausible.

A N N E X E

=====

METHODES EXPERIMENTALES

Les études cinétiques et la décomposition thermique ont été réalisées par thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance , en suivant la perte de masse du produit à dégrader en fonction de la température .

Les produits résultants de la pyrolyse sous vide en tube scellé ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .

Afin d'avoir une idée aussi exacte que possible des propriétés physiques de nos produits , nous avons déterminé leurs températures de transition vitreuse, leurs masses moléculaires moyennes en nombre et en poids . Les courbes de chromatographie sur gel perméable nous ont permis de connaître la répartition des masses des différentes chaînes composant chaque polymère .Enfin, nous les avons analysés quantitativement et , caractérisés par spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C .

Nous présentons dans cette partie les appareils que nous avons utilisés et nous préciserons les conditions de leur utilisation.

A. THERMOGRAVIMETRIE

I. Appareil :

L'appareil utilisé est un thermoanalyseur G 70 SETARAM comprenant les éléments suivants (Fig. 1) :

- une balance électronique à enregistrement continu équipée de son dispositif électronique de lecture ,
- un four
- une chambre d'analyse,
- une unité de programmation et régulation de température,
- un socle support,
- un enregistreur à deux voies (thermogramme et température)
- un ordinateur .

II. Manipulation

Nous avons travaillé avec des masses d'échantillon de 20-25 mg sous courant d'azote . La nacelle qui porte l'échantillon est placée dans la chambre d'analyse constituée par un tube en quartz .

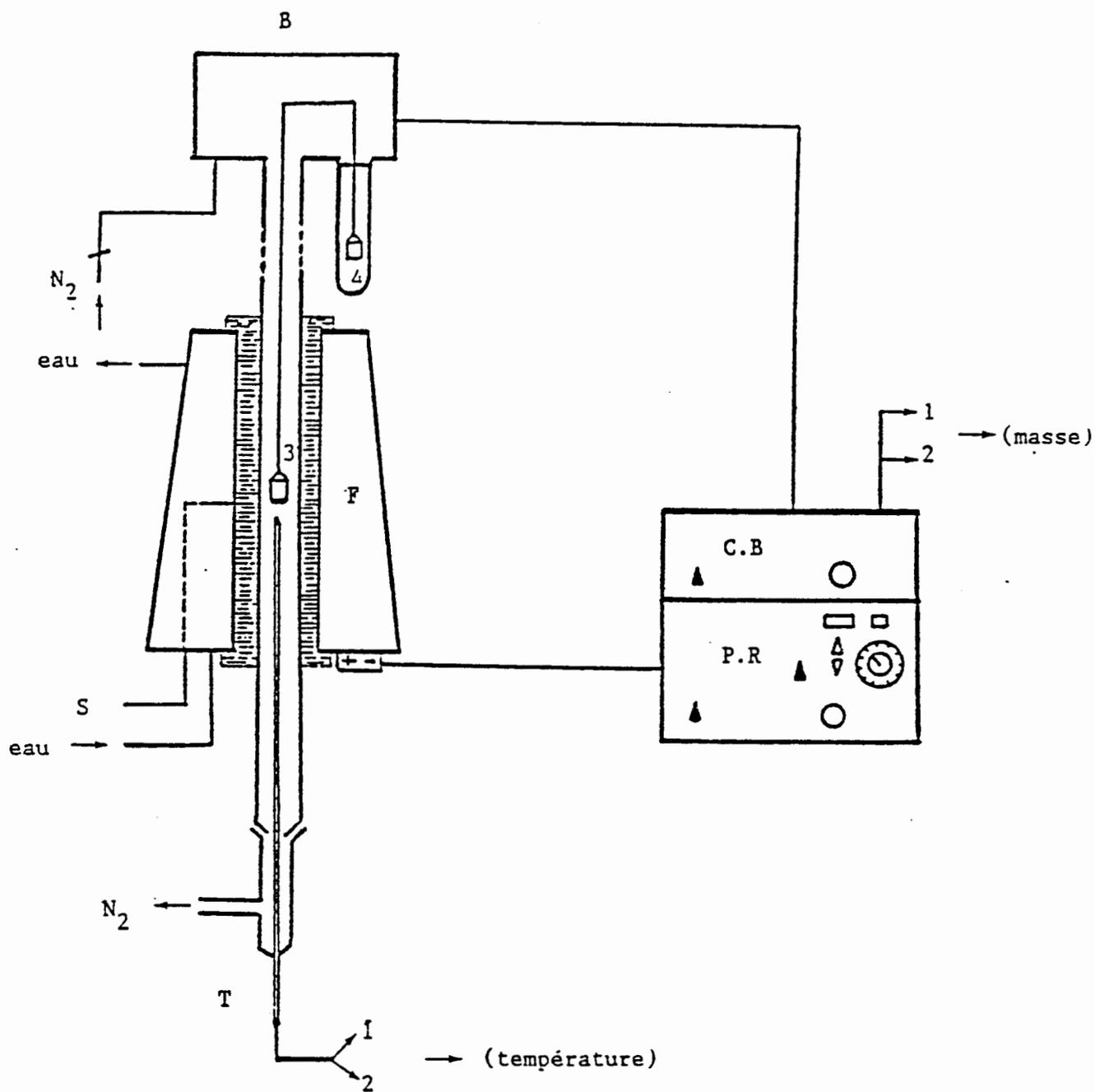


Fig.1 - Schéma de la thermobalance

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1- Ordinateur | B- Balance |
| 2- Enregistreur | C.B- Commande de la balance |
| 3- Nacelle (échantillon) | P.R- Programmateur régulateur |
| 4- Nacelle (contre poids) | F- Four |
| S- Sonde | T- Thermocouple |

Le débit d'azote est mesuré à l'aide d'un débit-mètre à bulle de savon; il est de 3 litres/heure.

Nous avons utilisé diverses programmations linéaires de température à des vitesses de chauffe différentes et pour le régime isotherme à différentes températures .

Avant toute manipulation , le produit à étudier est préalablement chauffé jusqu'à 200 °C sous azote pour les mesures isothermes pendant une durée moyenne de deux heures, ce qui permet de libérer toute trace de solvant et obtenir un même état d'agrégation .

L'aquisition et le traitement des données ont été réalisés sur un ordinateur Apple IIe .

Un étalonnage a été réalisé avec la nacelle vide dans le four et, nous avons constaté en programmation de température que celle-ci subit une augmentation de masse apparente due à la variation de la viscosité du gaz vecteur . Cette augmentation est linéaire et atteint la valeur de 0,90 mg à la température de 600 °C . Cette valeur est stockée dans le traitement des données par l'ordinateur . La détermination des masses perdues est au 1/100 de mg tant par la balance que par l'ordinateur.

* mise en équilibre thermique

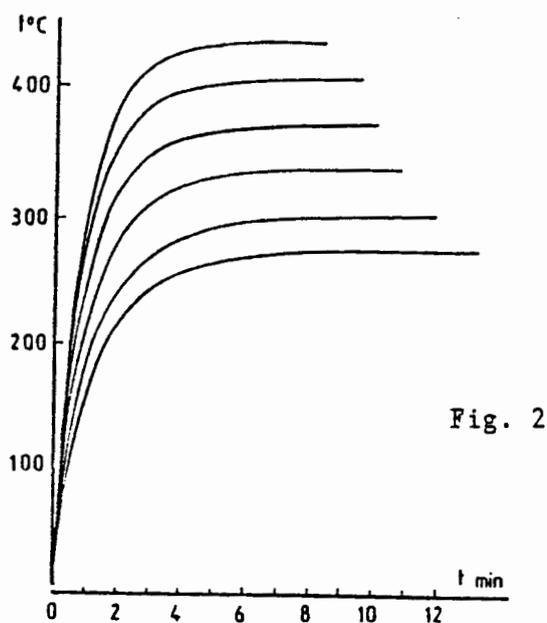
Notre but est de déterminer la température réelle à laquelle est soumis notre échantillon dans le four car l'échantillon ne passe de la température ambiante à celle de l'isotherme qu'après un certain temps .

La manipulation consiste à introduire le thermocouple dans la chambre d'analyse préalablement portée à une température donnée et de

déclencher en même temps l'enregistreur .

Sur les courbes enregistrées (cf . Fig. 2), nous relevons les températures entre 300 et 450 °C à chaque temps t , qui sont consignées dans le Tab. 1 .

La valeur moyenne du temps de stabilisation de la température est d'environ 6 à 8 minutes .



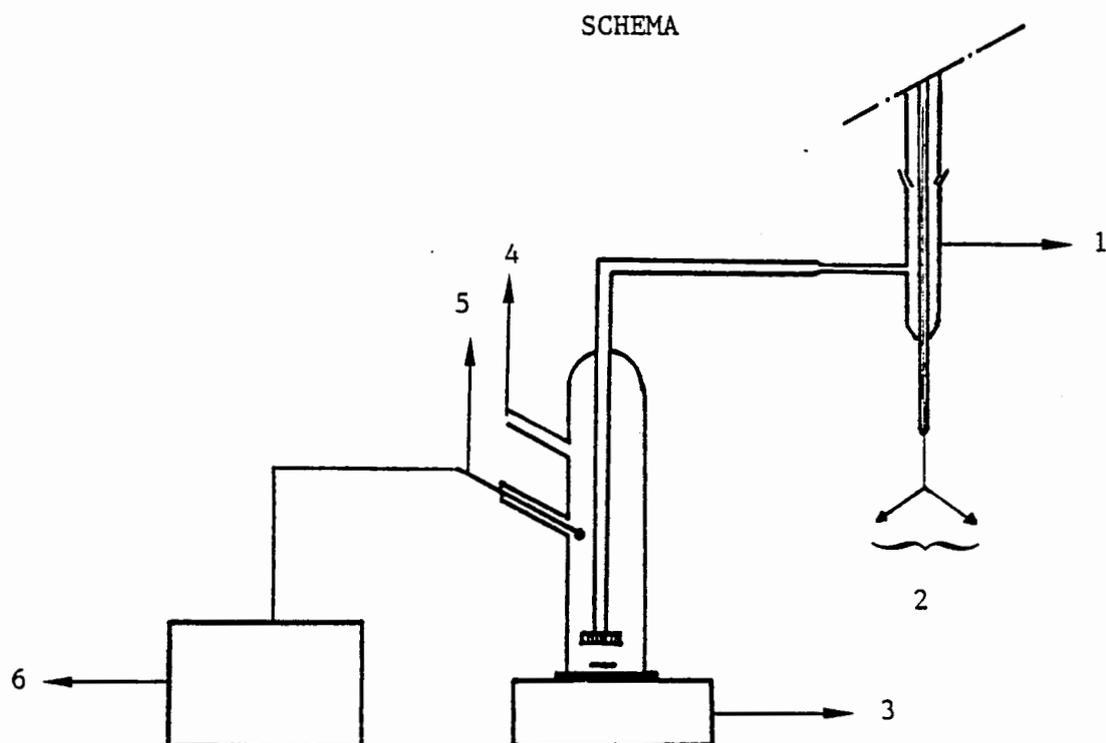
Tab.1 Température en fonction du temps

$\begin{matrix} t \text{ (min)} \\ T^{\circ}\text{C} \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6	7	8
303	194	248	274	288	296	300	302	303
309	224	286	313	327	334	337	338	339
374	254	323	352	364	370	372,5	374	374
407	283	358	388	400	405	406	407	407
434	310	389	418	429	433	434	434	434

Vitesse de volatilisation du chlorure d'hydrogène.

La dégradation des polychlorométhylstyrènes se traduit par une volatilisation thermique d'une partie du chlore benzylique sous forme d'acide chlorhydrique gazeux, la quantité dégagée étant dosée par pH-métrie (gaz contenu dans le tube 1 de la pyrolyse).

La quantité de HCl est déterminée par la variation du pH de la solution dans laquelle barbote le gaz vecteur de la thermobalance.



1 : Chambre d'Analyse.

4 : Sortie d'Azote .

2 : Thermocouples .

5 : Electrode double.

3 : Agitateur Magnétique.

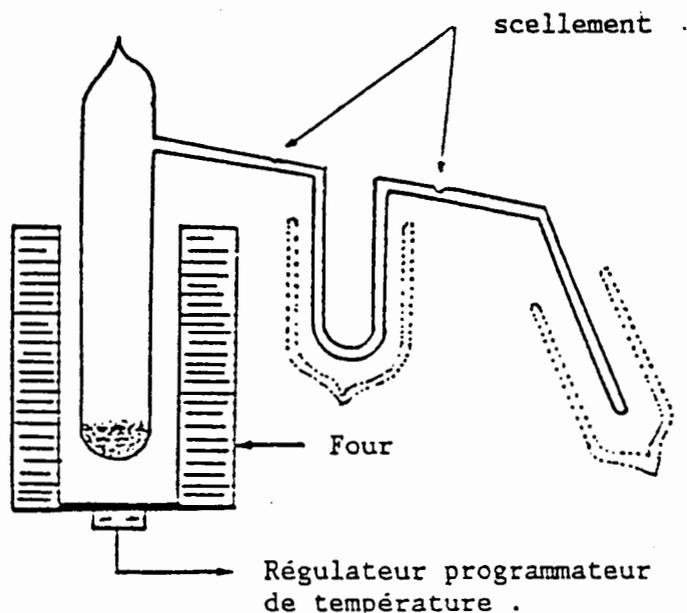
6 : pH-mètre à lecture digitale.

B. PYROLYSE SOUS VIDE EN TUBE SCELLE

Il a été nécessaire de mettre au point un type de four et une chambre d'analyse de décomposition de laboratoire permettant d'atteindre des températures de 800°C . Le four est sous forme cylindrique alimenté par une résistance chauffante enroulée sur toute sa longueur au moyen d'un autotransformateur. La température est réglée par un système proportionnel ou rien au moyen d'une sonde de platine reliée à un régulateur programmeur de température.

La pyrolyse est effectuée dans un tube de verre scellé sous vide contenant une masse connue de produit. Le tube est placé verticalement dans le four. Une partie latérale sous forme de U plonge dans un vase DEWAR contenant un mélange réfrigérant (ex: méthanol et azote liquide) où certaines fractions volatiles peuvent y être condensées. Une autre partie, oblique, où les fractions les plus légères seront recueillies, plonge dans un autre vase DEWAR contenant de l'azote liquide.

Le four est schématisé ci-dessous :



Le tube de pyrolyse scellé sous vide est calorifugé à sa partie supérieure par une épaisse couche de laine de verre afin d'éviter les condensations .

Les fractions volatiles issues de la décomposition thermique ont été récupérées séparément dans les deux parties puis scellées . Elles seront ensuite analysées par un chromatographe en phase vapeur couplé à un spectromètre de masse .

Le résidu , solide est analysé par microanalyse .

Toutes nos pyrolyses ont été faites pendant une durée moyenne de quatre heures .

C. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

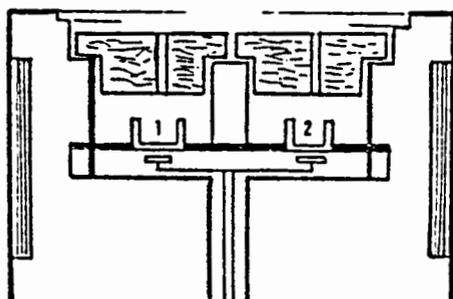
L'analyse thermique a été réalisée à l'aide d'un calorimètre différentiel programmé (DSC 101 SETARAM) particulièrement prévu pour l'étude du comportement thermique des polymères .

I. Appareil

Le calorimètre différentiel se compose des éléments suivants:

- capteur ou détecteur calorimétrique
- régulateur programmeur de température .

La partie active du calorimètre (Fig. ci-dessous), ou détecteur calorimétrique est constituée de deux chambres cylindriques distinctes, creusées dans un même bloc calorimétrique à température homogène contrôlée par le régulateur programmeur .



1 et 2 : creusets
(référence et échantillon)

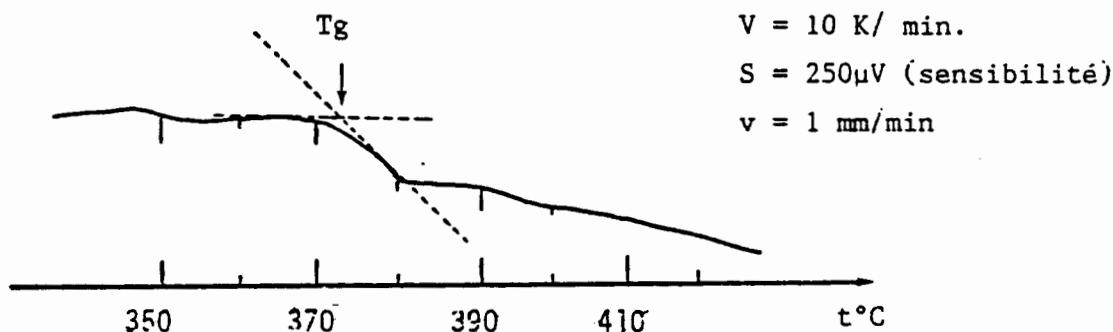
II. Mode opératoire

Pour un polymère amorphe ou semi-cristallin (c'est à dire

présentant une phase amorphe suffisamment importante) . On constate au niveau de la température de transition vitreuse (T_g) un changement de la ligne de base caractéristique d'une variation brusque de la chaleur spécifique (C_p) de l'échantillon , qui traduit un changement de l'ordre du système . Cette transition se fait sans échange de chaleur , c'est la raison pour laquelle , on l'assimile à une transition du second ordre .

Cette transformation a donc pour caractère essentiel que l'on n'y trouve jamais deux phases en présence . Le phénomène a lieu au sein d'une phase unique où est réalisé un passage ordre-désordre .

Nous donnons à titre d'exemple le thermogramme obtenu par DSC du poly(parachlorométhylstyrène)



Les mesures de transition vitreuse ont été déterminées sur des échantillons de 15 - 20 mg de produit sous forme de poudre fine

pour assurer un bon contact thermique , à une vitesse de 10 K/min dans un domaine de température allant de - 60 °C à + 220 °C .

La température lue correspond à celle du programmeur.
Il existe un décalage entre la température du programmeur T_p et celle de l'échantillon T_e .

L'écart de température $\Delta T = T_p - T_e$ est fonction de la température et de la vitesse de programmation . Il se détermine par un étalonnage et peut se mettre sous la forme :

$$\Delta T = a_0 + a_1 T_p + b_1 V$$

où T_p est la température en K et V la vitesse de chauffe en K/min .
 a_0 , a_1 et b_1 sont des coefficients de corrélations de température et sont propres à chaque appareil . Dans notre cas :

$$a_0 = - 4,62$$

$$a_1 = + 1,313 \cdot 10^{-2}$$

$$b_1 = + 0,4837$$

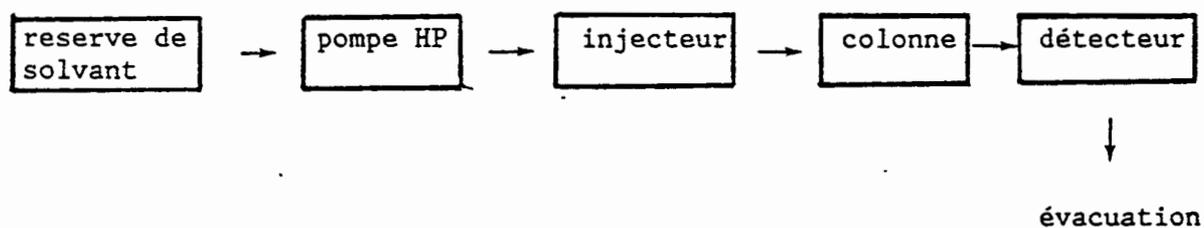
D. CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE

I. Principe

Cette méthode consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses molaires différentes dans une colonne contenant , en tant que phase stationnaire , des grains d'un matériau (gel) présentant une structure poreuse .

Les espèces dissoutes sont éluées par ordre décroissant de masses molaires .

II. Dispositif expérimental



- Le solvant le plus couramment utilisé est le THF

- La colonne chromatographique contient le gel qui est constitué par un copolymère Styrène/Divinylbenzène fortement réticulé, pratiquement insoluble dans tous les solvants organiques .

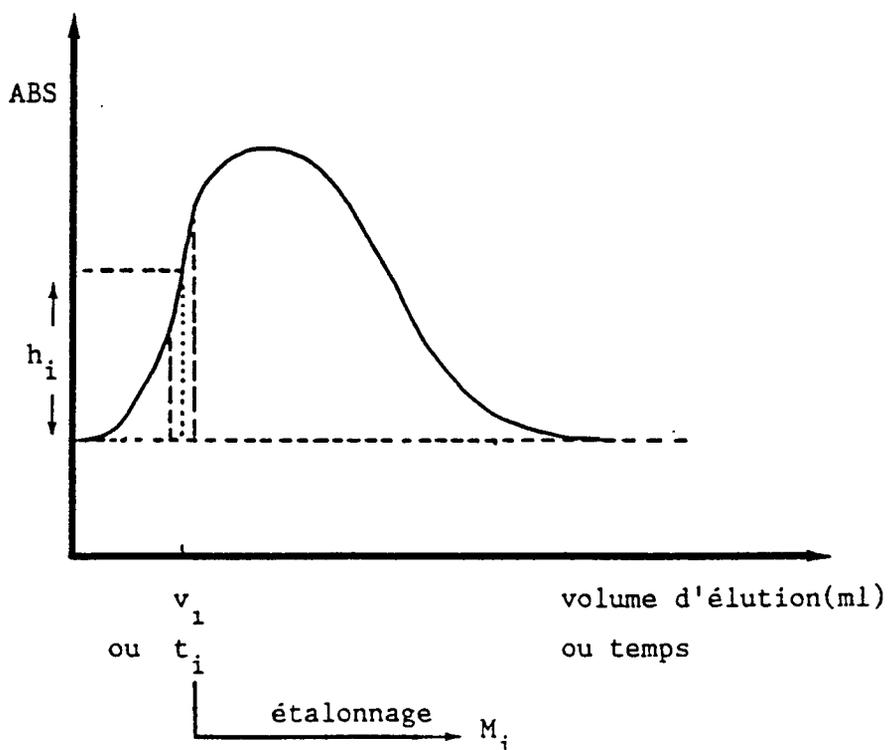
- Le détecteur est un spectrophotomètre U.V qui mesure l'absorbance à 254 nm de la solution .

III. Détermination des masses molaires moyennes d'un polymère

Avant toute manipulation , un étalonnage préalable du jeu de colonnes est nécessaire . L'étalonnage le plus simple consiste à mesurer dans les mêmes conditions chromatographiques que l'analyse du polymère , les volumes d'élution d'échantillons de masses connues . Ce sont en général, des polystyrènes isomoléculaires .

Pour déterminer les masses molaires moyennes , lorsqu'on ne dispose pas de traitement par ordinateur , on procède de la façon suivante :

Soit un échantillon d'un polymère dont le pic chromatographique est donné dans la figure ci-dessous :



A chaque tranche "i", de largeur constante, correspond un volume d'élution v_i qui permet de déterminer la masse molaire M_i de cette fraction du soluté. La surface de la tranche v_i (donc la hauteur h_i) est proportionnelle à la concentration C_i en poids de la fraction de soluté.

$$\left. \begin{array}{l} h_i = k C_i \\ C_i = N_i M_i \end{array} \right\} \rightarrow h_i = k N_i M_i$$

N_i = nombre de moles de soluté de masse molaire M_i

Rappelons que :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{et} \quad \bar{M}_p = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

\bar{M}_n = masse molaire moyenne en nombre

\bar{M}_p = masse molaire moyenne en poids

I. = indice de polymolécularité égal à \bar{M}_p / \bar{M}_n

On en déduit :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum (h_i / M_i)} \quad \text{et} \quad \bar{M}_p = \frac{\sum (h_i M_i)}{\sum h_i}$$

Dans notre travail, nous avons mesuré les masses molaires moyennes des divers polymères ou copolymères en solution dans le THF

(4 mg de produit dans 2 ml de solvant) au moyen d'un appareil KNAUER équipé d'un ensemble de colonnes ultrastyrigel 10^3 , 10^4 et 10^5 Å.

L'échantillon est injecté par l'intermédiaire d'une boucle. L'éluant a un débit de 0,7 ; 0,8 ou 1,1 ml/min suivant les manipulations réalisées .

Les masses molaires moyennes en nombre (\bar{M}_n) et en poids (\bar{M}_p) sont déterminées en équivalent polystyrène de masses allant de $9 \cdot 10^3$ à $1,86 \cdot 10^6$, à la température ambiante . Les courbes de distribution sont des courbes en cloche plus ou moins aplaties selon les échantillons .

La détermination des masses molaires a été réalisée par traitement sur ordinateur Apple IIe .

F. TECHNIQUES SPECTRALES

I. Spectroscopie infrarouge

Les spectres de routine sont enregistrés sur des appareils BECKMAN Acculab et PERKIN-ELMER 197 (4000 - 600 cm^{-1}). Les liquides sont examinés à l'état pur et les solides, soit en dispersion dans le bromure de potassium (KBr) soit sous forme de films transparents sur pastille NaCl.

Les films de polymères solubles sont obtenus par évaporation d'une solution dans le chloroforme.

La position des bandes d'absorption est donnée en nombre d'onde en cm^{-1} .

II. Résonance magnétique nucléaire

Nous avons caractérisé nos produits par résonance magnétique nucléaire du ^1H et ^{13}C . La résonance du ^{13}C est une technique particulièrement efficace pour déterminer la structure de nos composés et confirmer leurs formules développées.

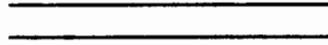
La plus grande partie des spectres de RMN (^1H et ^{13}C) a été réalisée au Service Central d'Analyse CNRS à Vernaison (France).

Le solvant est en général le chloroforme deutérié additionné de 5% de tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS. On indiquera sur les spectres : le solvant, la température et la fréquence.

La multiplicité est indiquée par s (singulet), s.e (singulet élargi), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet).

CONCLUSION



Au cours de ce travail, nous avons reproduit la synthèse des monomères méthoxyméthylstyrènes et chlorométhylstyrènes et polymérisé ces monomères afin d'obtenir les polymères correspondants.

A l'exception de l'isomère para aussi bien méthoxyméthylstyrène que chlorométhylstyrène, ceux-ci n'avaient pas été étudiés.

La réaction de polymérisation est assez aisée pour les (CMS) et un peu moins pour les (MMS), l'encombrement stérique dû au groupement méthoxyméthyl qui est bien plus volumineux que le groupement chlorométhyl, pourrait expliquer cette difficulté.

Les caractérisations de ces polymères et en particulier la connaissance exacte des déplacements chimiques en ^{13}C RMN de certains carbones (ceux auxquels sont fixés les groupes CH_2Cl) permet de déterminer les compositions de copolymères méta/para et ortho/para ou de résines contenant ces mêmes motifs. Cette connaissance des déplacements chimiques nous a permis de déterminer la composition d'une résine commerciale mais aussi de définir la limite de solubilité d'un copolymère méta/para.

Cette dernière étude a été entreprise lorsque la polymérisation du monomère méta(chlorométhylstyrène) nous a donné à chaque tentative un polymère insoluble.

Les différents essais de polymérisation et l'étude de la solubilité des polymères, ne nous a pas permis de trouver une explication à ce phénomène. On remarque, cependant, que la solubilité décroît dans le même ordre dans les deux séries de polymères.

La dégradation thermique des polymères a montré que la réaction principale de décomposition est la réaction de dépolymérisation.

Cette dernière est nettement plus importante dans la dégradation des polymères méthoxyméthyl que dans celle des polymères chlorométhyl.

La dégradation des poly(chlorométhylstyrène)s s'accompagne d'une perte d'acide chlorhydrique, qui influe suivant le polymère plus au moins fortement sur les vitesses de décomposition.

Cette quantité d'acide chlorhydrique a pu être caractérisé par pH-métrie, et a permis de déterminer le rôle de cette réaction par rapport à la réaction de dépolymérisation.

Ce travail de recherche pourrait être développé dans les domaines suivants:

- 1) étude des propriétés électriques des poly(méthoxyméthylstyrène)s qui sont particulièrement filmogènes
- 2) copolymérisation des monomères avec le styrène pour déterminer les taux de réactivité
- 3) modification chimique des poly(chlorométhylstyrène)s.

B I B L I O G R A P H I E

- 1) R.B.Merrifield, J. Amer. Chem. Soc., a- 85, 2149 (1963)
b- 86, 304, (1964); c- Ang. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 799, (1985).
- 2) R.B.Merrifield, Biochemistry, 3, 1385, (1964).
- 3) R.B.Merrifield, Adv. Enzym. Relat. Are. Mol., Biol 32, 221, (1969).
- 4) P.L.Benneville, Brevet Américain,3, 948,821, (1976).
- 5) E.Kaser et R.L.Colexott, Brevet Allemand, 2, 807220, (1978).
- 6) M.J.Kuo, C.Lewis , R.A.Martin, R.E.Miller, R.A.Schoenfeld,
J.M.Schuck et B.S.Wildi, In Vitro, 17, 901, (1981).
- 7) Döw Chemical Co., Brevet Britannique, 662314, (1951).
- 8) N.K.Mathur, C.K.Narang et R.E.Williams, "Polymers as aids in organic
Chemistry", Academic Press, New York (1980).
- 9) P.Hodge et D.C.Sherington, "Polymer Supported Reactions in Organic
Synthesis", Wiley, Chichester (1980).
- 10) G.Gelbard, Actual. Chim., 7, (1984).
- 11) A.Akelah et D.C.Sherington, Polymer, 24, 1369, (1983).
- 12) D.C.Bailey et S.H.Langer, Chem. Rev., 81, 109, (1981).
- 13) M.Camps, M.Chatzipoulos, J.M.Camps et J.P.Monthéard, J. Macromol.
Sci. Chem. Phys., 27, 505, (1988).
- 14) K.W.Pepper, H.M.Paisley et M.A.Young, J. Chem. Soc., 4097, (1953).
- 15) G.D.Jones, Ind. Eng. Chem., 44, 2686, (1952).
- 16) M.Camps, M.Chatzipoulos et J.P.Monthéard, J. Macromol. Sci.
Macromol. Rev., 22, 343, (1983).
- 17) S.Tanimoto, T.Miyake et M.Okano, Synthetic Commun., 4, 193, (1974)
- 18) D.S.Hoffenberg, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 3, 113, (1964).
- 19) E.Chiellini et R.Solaro, Chim. Ind.(Milan),60, 1006, (1978).
- 20) E.Blasius, K.P.Janzen, W.Adrian, G.Klautke, R.Lorscheider, P.G.Maurer,
V.B.Nguyen, T.Nguyen Tien, G. Scholten et J.Stockemer, Fresenius Z. Anal.
Chem., 284, 337, (1977).
- 21) N.Hirishi, T.Eiichi, T.Eishun, et K.Yoshimi, J. Polym. Sci., Polym. Chem.
Ed., 16, 2453, (1978).

- 22) N.Toyoki, N.Toshihiko, et M.Taku, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19, 65, (1981).
- 23) P.H.Starmer, Brevet Américain, 3, 976, 625, (1976).
- 24) Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan Kokai Tokkyo Koho, 80, 101, 944, (1980); Chem. Abstr., 94, 112468, (1981).
- 25) R.Arshady, G.W.Kenner et A.Ledwith, Makromol. Chem., 177, 2911, (1976).
- 26) S.Kondo, T.Ohtsuka, K.Ogura et K.Tsuda, J. Macromol. Sci. Chem., 13, 767, (1979).
- 27) J.P. Monthéard et M.Camps, C.R.Acad. Sci., Ser. C, 291, 117, (1980).
- 28) W.G.Lloyd et T.E.Durocher, J. Appl. Polym. Sci., 8, 853, (1964).
- 29) M.Camps, M.Chatzipoulos, J.P.Monthéard et Q.T.Pham, Makromol. Chem. Rapid. Comm. 3, 35, (1982).
- 30) J.P.Monthéard, M.Camps, M.Chatzipoulos et Q.T.Pham, Makromol. Chem., 186, 2513, (1985).
- 31) S.Mohanraj et W.T.Ford, Macromol. 18, 351, (1985).
- 32) A.Bhatti, J.A.Davies, D.Dollimore et A.Sood, Thermochemica Acta, 87, 211, (1985).
- 33) C.P.Nicolaidis et N.J.Coville, J. Mol. Cat., 23, 35, (1984).
- 34) J.P. Monthéard, B.Boinon, D.Ainad-Tabet et Q.T.Pham, Polym. Bull., 16, 59, (1986).
- 35) M.Kumada, K.Tamao et K.Somitami, Org. Synth. 58, 127, (1978).
Wiley Intersciences, New-York.
- 36) E.C.Chapin, J.G.Abramo et V.L.Lyons, J. Org. Chem., 27, 2595, (1962).
- 37) E.Pretsch, T. Clerc, J.Seibl et W.Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen", Springer Verlag, Berlin (1976).
- 38) B.Boinon, D.Ainad-Tabet et J.P. Monthéard, Thermochemica Acta, 112, 325, (1987).
- 39) F.W.Mc Lafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New-York (1963).
- 40) E.Stenhagen, S.Abrahamsson et F.W.McLafferty, Registry of Mass Spectra Data, Vol.1., John Wiley and Sons, New-York (1974).

- 41) H.E.Kissinger, Anal. Chem., 21, 1702, (1957).
- 42) E.S.Freeman et B.Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, (1958).
- 43) P.K.Chatterjee et C.M.Conrad, J. Polym. Sci., part A-1, 6, 3217, (1968)
- 44) H.L.Friedman, J. Polym. Sci., part C, 6, 183, (1964).
- 45) H.H.Horowitz et G.Metzger, Anal. Chem., 35, 1464, (1963).
- 46) A.W.Corts et J.P.Redfern, Nature, 201, 68, (1964).
- 47) T.Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881, (1965).
- 48) C.D.Doyle, J. Appl. Polym. Sci., 5, 285, (1961).
- 49) R.M.Fuoss, I.O.Salyer et H.S.Wilson, J. Polym. Sci., part A
2, 3147, (1964).
- 50) C.N.Cascaval, S.Straus, D.W.Brown et R.E.Florin, J. Polym. Sci.,
Symposium 57, 81, (1976).
- 51) R.Simha, L.A.Wall et J.Bram, J. Chem. Phys., 29, 894, (1958).
- 52) R.Simha et L.A.Wall, J. Polym. Sci., 6, 39, (1951).
- 53) R.Simha, L.A.Wall et P.J.Blatt, J. Polym. Sci., 5, 615, (1950).
- 54) R.Simha et L.A.Wall, J. Phys. Chem., 56, 707, (1952).
- 55) R.Simha, Trans. Faraday Soc., 54, 1345, (1958).
- 56) R.Simha, J. Polym. Sci., 9, 465, (1952).
- 57) R.H.Boyd, J. Chem. Phys., 31, 321, (1951).
- 58) R.H.Boyd, J. Chem. Phys., 31, 2, (1959).
- 59) R.H.Boyd et Tung-Po Lin, J. Chem. Phys., 45, 3, (1966).
- 60) R.H.Boyd, J. Polym. Sci., part 1, 5, 1573, (1967).
- 61) C.Bouster, P.Vermande et J.Veron, J. Anal. Appl. Pyrol.,
1, 297, (1980).
- 62) J.P.Monthéard, M.Camps, B.Boinon, D.Ainad-Tabet et Q.T.Pham,
Makromol. Chem., 188, 2417, (1987).
- 63) R.Arshady et A.Ledwith, Makromol. Chem., 179, 819, (1978).
- 64) S.L.Manatt, D.Horowitz et R.Horowitz, Anal. Chem., 52, 1532, (1980).

- 65) W.T.Ford et S.A.Yacoub, J. Org. Chem., 46, 819, (1981).
- 66) B.Boinon, D.Ainad-Tabet et J.P.Monthéard, a- J.Anal. Appl. Pyrol., 13, 171, (1988); b- Polym. Dégr. Stab., (sous presse).
- 67) T.S.Ellis et R.H.Still, J. Appl. Polym. Sci., vol 23, 2855, 5, (1979).
- 68) G.Champetier, Chimie Macromoléculaire T 2 p 65, Herman (1972)
- 69) P.S.Flory, J. Chem. Phys., a- 9, 660, (1941); b- 10, 51, (1942); c- 13, 453, (1943).
- 70) G.Scatchard, Chem. Rev., 8, 321, (1931).
J.H.Hildebrand et R.L.Scott, "The Solubility of non Electrolytes"
- 71) Am. Chem. Soc. Monograph, 17, (1950).
- 72) R.L.Scott et M.Magat, J. Chem. Phys., 13, 172, (1945).
- 73) P.J.Small, J. Appl. Chem., 3, 71, (1952).
- 74) J.A.Brydson, Plastics Materials, Nennes- Butterworths. London (1975).
- 75) G.Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 148, (1942).
- 76) H.Burrell, Official Digest, 27, 726, (1955).
- 77) E.P.Lieberman, Official Digest, 34, 30, (1962).
- 78) J.D.Crowley, G.S.Teague et J.W.Lowe, Journal of Paint Technology, 38, 269, (1966).
- 79) C.M.Hansen, Journal of Paint Technology, 39, 505, (1967).
- 80) J.P.Teas, Journal of Paint Technology, 40, 19, (1968).
- 81) A.Belfkira, Thèse de Doctorat de Troisième Cycle, Université de Saint-Etienne, (1984).

AINAD-TABET Driss: Synthèses, Caractérisations et étude thermique des polyméthoxy-méthylstyrènes et polychlorométhylstyrènes.

Résumé: Les monomères méthoxyméthylstyrènes sont préparés à partir des produits commerciaux bromobenzylbromure en 2 étapes. Ces monomères par une réaction de substitution du groupe méthoxy par le chlore donnent les chlorométhylstyrènes. Les polymères sont obtenus par deux méthodes de polymérisation: en thermique ou radicalaire. Ces polymères ont été caractérisés par les méthodes classiques d'analyse (IR, RMN, GPC, DSC).

L'étude thermique de ces polymères a permis de proposer les mécanismes de décomposition en température, leur stabilité thermique et de déterminer certaines grandeurs cinétiques telles que l'énergie d'activation et la constante de vitesse de réaction. L'étude de solubilité a permis de déterminer la limite de solubilité d'un mélange méta/para ainsi que les zones de solubilité des polymères méthoxy ortho,méta et para, et celles des polymères chloro ortho et para; l'isomère méta étant insoluble dans tous les solvants organiques usuels.

Mots Clés: Polyméthoxyméthylstyrènes- Polychlorométhylstyrènes- Ortho- Méta- Para- Synthèses- Caractérisations- RMN protonique et carbone 13- Dégradation thermique- Pyrolyse- Fractions volatiles- Solubilité.

Thèse de doctorat soutenue le 19 Septembre 1989 à l'Université de Saint-Etienne, UFR Sciences, 23 Rue Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne.

Le jury de soutenance était composé de:

MM. J.P.Monthéard	Professeur à l'université de Saint-Etienne
B.Boinon	Professeur à l'université de Saint-Etienne
P.Vermande	Professeur à l'INSA de Lyon
Q.T.Pham	Directeur de Recherche au CNRS Lyon

Adresse du candidat: Cité Bouazza el Gharbi, bloc G app^t 113

Sidi-Bel-Abbes Algérie