

RECHERCHES SUR LA POLYMERISATION DES DERIVES ACETYLENIQUES

NOTE XVI. ETUDE THERMIQUE DES POLYMERES ACETYLENIQUES

CR. SIMIONESCU, SV. DUMITRESCU, S. VASILIU et V. PERCEC

Institut de chimie macromoléculaire "P. Poni", Iași, Roumanie

(Reçu le 27 octobre, 1972; sous forme révisée le 20 mai, 1973)

The thermal stabilities of certain unsaturated polymers of the polyacetylene group, such as polyphenylacetylene, poly-p-chlorophenylacetylene and poly-p-methyl-phenylacetylene were investigated by the methods of thermal analysis. The kinetic parameters of the thermal decomposition reactions, e.g. the activation energy and order of reaction, were determined by the method of Freeman and Carroll. The polymers were synthesized by the photochemical polymerisation procedure, by ion coordination and polycondensation. Both the soluble and the insoluble fractions were studied.

Bien que les méthodes thermoanalytiques présentent une importance particulière pour la caractérisation physico-chimique des polymères, elles ont été assez peu appliquées pendant la dernière décennie. Les débuts des recherches ont été modestes [1]. La méthode est maintenant de plus en plus employée et tend à résoudre les problèmes concernant la structure et les propriétés de certains composés macromoléculaires de la classe des polymères monovinylés, divinylés, oléfiniques, etc.

Dans le travail présent nous étudions la stabilité thermique, certaines réactions chimiques et des transitions physiques dans la phase solide de quelques polymères non saturés à liaisons doubles conjuguées dans la chaîne principale, tels que les polyphénylacétylène, poly-para-chlorophénylacétylène et poly-para-méthylphénylacétylène.

Les polymères acétyléniques présentent une importance particulière grâce à leur propriétés semiconductrices et à leur thermostabilité.

La forte délocalisation des électrons π le long des chaînes macromoléculaires conjuguées entraîne d'une part la décroissance de l'énergie d'excitation des électrons π dans l'état de triplet et, d'autre part, la décroissance de l'énergie interne du système. Cette diminution de l'énergie d'excitation des électrons π explique tant la semiconductibilité que les propriétés magnétiques, optiques et chimiques de ces substances, tandis que la diminution de l'énergie interne explique leur thermostabilité élevée.

Partie expérimentale

Les monomères utilisés dans la polymérisation ont été choisis en vue d'introduire dans le noyau benzénique du phénylacétylène des groupes fonctionnels à comportement différent, qui permettent la modification de la structure du poly-

mère, tant au niveau moléculaire qu'à celui supra-moléculaire. Ainsi, les monomères utilisés contiennent des substituants qui diffèrent tant par leur ordre que par les effets d'induction et de conjugaison. On a suivi l'influence de la nature chimique et de la structure physique du polymère sur le comportement à l'action de la chaleur.

Afin d'obtenir des informations sur la stabilité thermique ainsi que sur la cinétique du processus de dégradation des polymères les échantillons ont été soumis à l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique. Les courbes ont été enregistrées à l'aide du Dérivatographe de type MOM Budapest J. Paulik, F. Paulik-L. Erdey, dans les conditions suivantes: dans l'air, prises d'essai: 20 mg, vitesse de chauffage 9.0 °C/mn, limite des essais: 900°.

On a soumis à la destruction thermique les fractions solubles et insolubles provenant des polyphénylacétylènes de polymérisation ioniques et photochimiques (PPhA-i.f.s. = polyphénylacétylène ionique, fraction soluble, PPhA-i.f.ins. = polyphénylacétylène ionique, fraction insoluble, PPhA-f.f.s. = polyphénylacétylène photochimique, fraction soluble et PPhA-f.f.ins. = polyphénylacétylène photochimique, fraction insoluble), de polycondensation (PPhA-c(ZnCl₂) = polyphénylacétylène de polycondensation obtenu avec le catalyseur ZnCl₂, PPhA-C(SnCl₂) = polyphénylacétylène de polycondensation obtenu avec le catalyseur SnCl₂ et PPhA-c(BF₃) = polyphénylacétylène de polycondensation avec le catalyseur BF₃, de même que des dérivés de polyphénylacétylène avec un substituant -Cl et -CH₃ dans le noyau benzénique (PMPPhA-i.f.s. = polyméthylphénylacétylène ionique, fraction soluble, PMPPhA-i.f.ins. = polyméthylphénylacétylène ionique, fraction insoluble, PCIPhA-i.f.s. = polychlorphénylacétylène ionique, fraction soluble et PCIPhA-i.f.ins. = polychlorphénylacétylène ionique, fraction insoluble. Les courbes thermiques des polymères mentionnés sont consignées dans les fig. 1-5. Ces polymères ont été synthétisés conformément aux indications de la littérature et à certaines méthodes établies dans notre laboratoire [2].

Pour le calcul de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction des processus thermodestructifs on a utilisé l'équation de Freeman et Carroll [3].

Discussion des résultats

Les enregistrements (fig. 1-5) permettent de caractériser les polymères acétyléniques d'après leur stabilité thermique et la nature du processus thermodestructif.

La majorité des polymères se caractérisent par une structure amorphe, à l'exception des produits PCIPhA-i.f.ins. dont le degré de cristallinité est de 60%, et PPhA-i.f.ins. avec une cristallinité de 41% [4].

Les transitions physiques du 1er et du 2ème ordre qui ont lieu habituellement sous l'action de la chaleur n'apparaissent pas (sauf quelques exceptions) sur les deux ATD des produits étudiés, quoique normalement elles auraient dû être mises en évidence, soit par des pics bien définis à caractère endothermique ou exothermique selon que le processus a lieu avec élimination ou absorption de chaleur,

soit par une inflexion de la ligne de base. Les polymères recherchés ne manifestent pas de telles anomalies si nous considérons qu'ils sont capables de se réticuler pendant le processus même de la pyrolyse [5]. C'est pourquoi leur température de décomposition est inférieure à la température à laquelle les transitions physiques devraient avoir lieu.

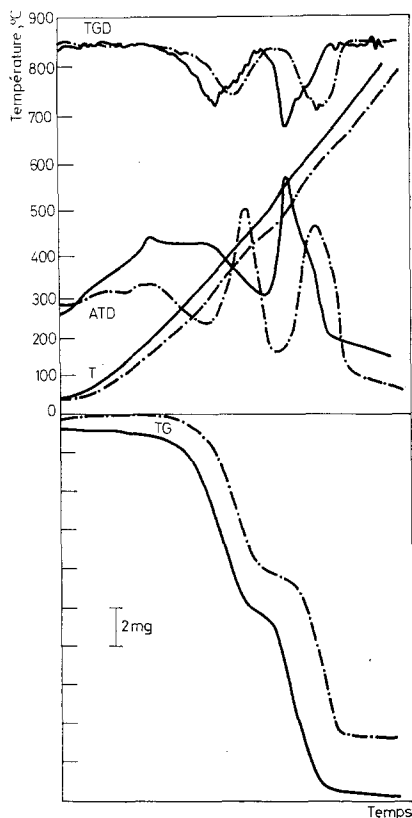


Fig. 1. Les TG, TGD et DTA courbes du polyphénylacétylène ionique; ——— fraction insoluble - - - - - fraction soluble

On observe sur les deux ATD des produits PPhA-i.f.s. et PPhA.c.SnCl₂ une légère inflexion de la ligne de base qui peut être attribuée à la transition vitreuse ou vitrification.

Il résulte des courbes obtenues avec PPhA-c.BF₃ et PCIPhA-i.f.s. que les polymères étudiés présentent chacun une réaction exothermique dont le maximum est compris entre 100 et 111° pouvant être attribuée à une transition de l'état amorphe à l'état cristallin de l'échantillon sous l'action de la chaleur.

En examinant les courbes TG et TGD nous remarquons que la destruction thermique de tous les polymères s'effectue en deux stades dans les domaines de

température suivants: le premier de 200 à 450° et le second de 460 à 730°. Dans tous les cas la destruction thermique présente un caractère exothermique qui s'explique par la superposition de deux processus distincts: d'une part la décomposition et d'autre part les réactions chimiques réticulaires de déshydrogénation et de cyclisation.

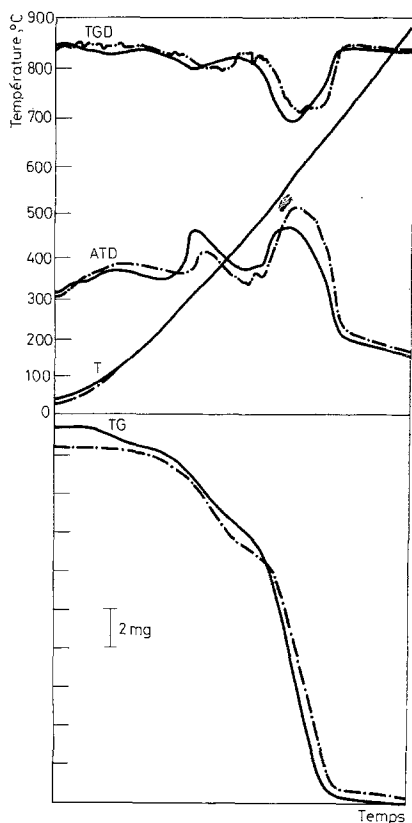


Fig. 2. Les TG, TGD et DTA courbes du polyphénylacétylène photochimique; — fraction insoluble, - · - · - fraction soluble

Dans tous les cas le premier degré de destruction commence par une dégradation endothermique qui peut être attribuée à l'élimination de produits ayant une faible masse moléculaire. Pour tous les polymères, la dégradation devient exothermique à la température de 300°, environ. Sur la courbe TG la portion endothermique n'apparaît pas comme un processus distinct mais il fait partie du premier stade de la destruction.

Les maximum des courbes TGD représentent la vitesse maximale du processus de décomposition et correspondent aux points d'inflexion situés sur les courbes

TG. Dans tous les cas la vitesse maximale du processus de décomposition dans le premier stade a lieu entre 350° et 380°, et dans le second stade entre 560° et 610°, exception faite pour les polyphénylacétylènes de polycondensation pour lesquels la vitesse maximale du processus de décomposition pour le premier stade a lieu à 400° et pour le second stade entre 600° et 650°.

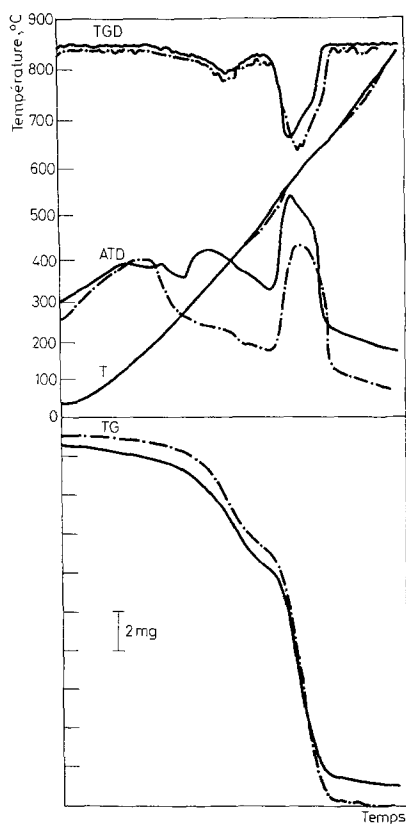


Fig. 3. Les TG, TGD et DTA courbes du polyméthylphénylacétylène ionique; ——— fraction insoluble, - - - - - fraction soluble

Le polymère PMPPhA-i.f.s. présente sur la courbe TGD trois pics auxquels correspondent 3 pics d'ATD, contrairement aux autres polymères où il n'y a que 2 pics. L'apparition d'un troisième stade dans le processus de destruction pourrait s'expliquer par la présence de certaines traces d'impuretés provenant probablement du catalyseur.

La cinétique du processus thermodestructif a été étudiée pour chacun des deux stades, excepté pour le polyphénylacétylène photochimique pour lequel on n'a étudié que la deuxième étape.

En analysant les résultats consignés dans le tableau 1 on constate que tous les polymères acétyléniques cités subissent un processus semblable de destruction thermique. Pour le premier stade de décomposition l'ordre de réaction varie entre 0.2 et 0.9 et l'énergie d'activation est comprise entre 11 et 35 kcal/mol.

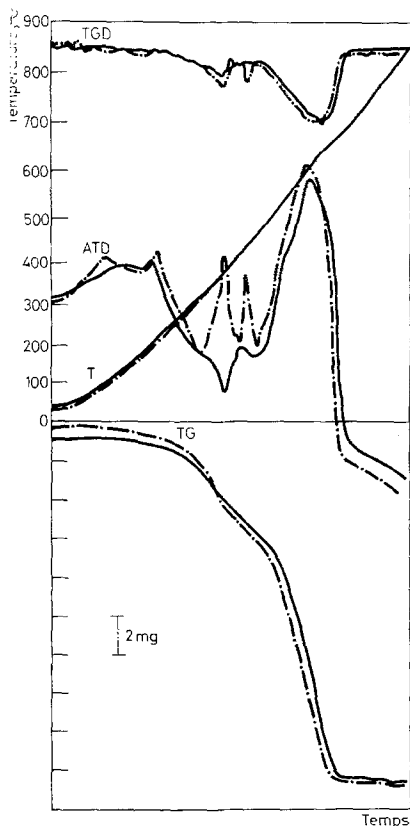


Fig. 4. Les TG, TGD et DTA courbes du polychlorophénylacétylène ionique; — fraction insoluble, - · - · - fraction soluble

Cet ordre fractionnaire de réaction du 1er stade de la dégradation indique la prédominance dans ce processus de phénomènes de transport; ce comportement est habituellement lié à la structure biphasique des polymères qui influence différemment la pénétration de l'agent thermo-oxydatif de dégradation, fait confirmé aussi par l'analyse röntgenographique [4].

On remarque que dans tous les cas l'énergie d'activation du premier processus destructif est plus petite pour les fractions solubles du polymère que pour celles qui sont insolubles.

Pour le second stade de destruction l'ordre de réaction varie entre 0.9 et 1.8 tandis que l'énergie d'activation varie de 29 à 68.5 kcal/mol. Certaines échantillons

comme PPhA-i.f.s., PPhA-c.ZnCl₂ et PPhA-c.BF₃ se caractérisent par un ordre de réaction non fractionnaire et égal à 1. Il résulte que dans le cas de ces produits c'est le processus chimique de dégradation qui prédomine; les polymères sont

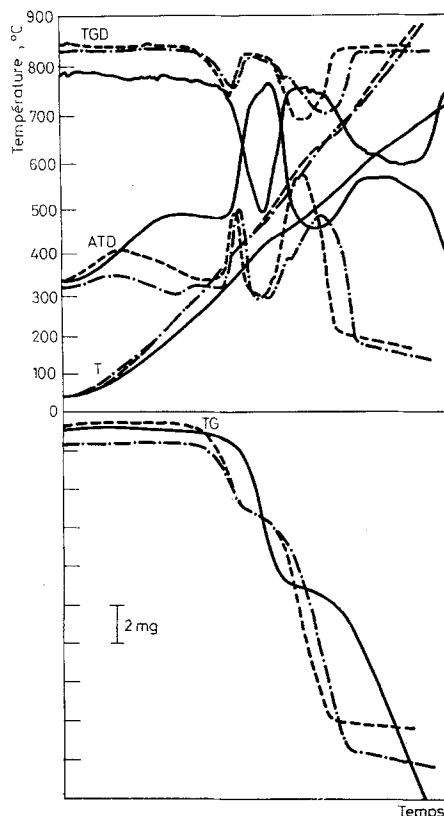


Fig. 5. Les TG, TGD et DTA courbes du polyphénylacétylène de polycondensation, — obtenu au catalyseur ZnCl₂, --- obtenue au catalyseur SnCl₂, - · - · - obtenue au catalyseur BF₃

probablement moins homogènes du point de vue de la structure. Les données röntgenographiques confirment la structure amorphe [4]. De même dans le 2ème stade de destruction l'énergie d'activation est plus petite pour les fractions solubles que pour celles qui sont insolubles.

Les pertes de poids, calculées pour chaque étape distincte sont presque identiques pour chaque paire de polymères (fraction soluble et insoluble). A l'exception du polyphénylacétylène ionique, où les pertes de poids pour le premier stade sont égales à celles du second, pour les autres polymères, les pertes pour le 2ème stade sont plus grandes. Les pertes de poids pour le processus de destruction complet dans l'intervalle de température compris entre 0 et 900° varient de 98

Tableau I
Données cinétiques caractéristiques de la destruction thermique des polyphénylacétylènes

Nr. d'ordre	Nom du polymère	Premier degré de destruction			Second degré de destruction			Perte de poids totale, %	Résidu à 900°, %	Zone de stabilité thermique avec perte de poids minimale			
		Intervalle de température où elle a lieu, °C	n	E_a , kcal/mol	Perte de poids, %	Intervalle de température où elle a lieu, °C	n			E_a , kcal/mol	Perte de poids, %	Intervalle de température, °C	Perte de poids, %
1.	Polyphénylacétylène ionique (fraction insoluble)	220—472	0.5	20.7	47.84	488—660	1.3	63.5	46.80	97.92	2.08	0—220	2.08
2.	Polyphénylacétylène ionique (fraction soluble)	200—452	0.3	12.8	48.79	488—660	1.0	51.10	47.60	98.81	1.19	0—200	0
3.	Polyphénylacétylène photochimique (fr. ins.)	—	—	—	—	460—700	1.1	50.3	68.01	100	0	0—200	5.15
4.	Polyphénylacétylène photochimique (fr. sol.)	—	—	—	—	460—700	1.5	36.6	66.96	98.06	1.94	0—200	2.7
5.	Poly-p-méthylphénylacétylène (fr. ins.)	230—385	0.7	23.3	16.65	484—680	1.8	45.40	66.60	97.78	2.22	0—200	1.11
6.	Poly-p-méthylphénylacétylène (fr. sol.)	200—392	0.7	16.0	20.33	460—680	1.4	36.6	66.34	98.93	1.07	0—200	2.14

7.	Poly-p-chlorophénylacétylène (fr. ins.)	220-460	0.3	12.4	27.29	505-660	0.9	68.5	56.71	93.58	6.42	0-220	4.28
8.	Poly-p-chlorophénylacétylène (fr. sol.)	200-460	0.2	11	27.30	500-660	1.4	54.8	66.15	100	0	0-200	2.10
9.	Polyphénylacétylène de polycondensation ZnCl ₂	240-484	0.9	35	48.43	484-723	1	55.27	51.57	100	0	0-240	0
10.	Polyphénylacétylène de polycondensation SnCl ₂	275-435	0.8	26.1	18.46	435-730	0.9	29.38	71.75	90.21	9.79	0-275	0
11.	Polyphénylacétylène de polycondensation BF ₃	244-440	0.7	29.4	22.84	440-700	1.0	44.26	57.36	80.2	19.8	0-244	0

à 100%, à l'exception du polymère PCIPhA-i.f.ins. qui, probablement à cause de certaines traces de catalyseur englobées dans le polymère ne perd que 93%. Dans le cas des polyphénylacétylènes de polycondensation les pertes varient de 80 à 100%.

Les courbes TG montrent que les polymères étudiés, exception faite pour les polyphénylacétylènes de polycondensation, sont stables dans l'intervalle de température de 0 à 200°, la différence de stabilité entre les fractions solubles et insolubles pouvant être mises au compte d'une réaction réticulaire. Les polyphénylacétylènes de polycondensation se caractérisent par une stabilité thermique supérieure à celle des polyphénylacétylènes de polymérisation. Cette différence de comportement à la chaleur pourrait être attribuée à certaines masses moléculaires différentes. En effet les polyphénylacétylènes de polymérisation se caractérisent par $\bar{P}_n = 4-8$, et ceux de polycondensation par $\bar{P}_n = 9-14$.

Conclusions

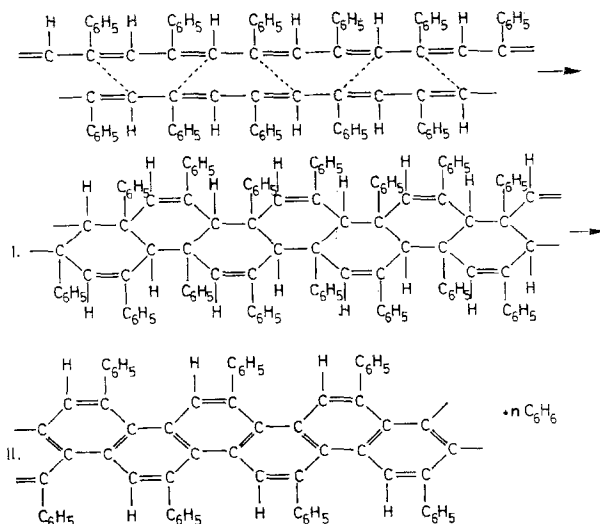
1. Tous les polymères étudiés présentent deux étapes principales de destruction thermique, placés dans des intervalles de température compris respectivement entre 200–500°, 450–700°.

2. Pour le premier processus l'ordre de réaction est inférieur à 1, et pour le second supérieur à 1.

3. L'énergie d'activation est comprise entre 10–35 kcal/mol pour le premier processus et de 45–65 kcal/mol pour le second.

4. Dans le premier stade de la destruction les pertes de poids sont comprises entre 20 et 50%, et dans le second entre 50 et 70%.

5. En rapprochant les résultats expérimentaux avec les données de la littérature [5, 6] nous présentons le mécanisme suivant de destruction thermique des polyphénylacétylènes:



6. Comme les pertes de poids pour la première étape de destruction des fractions solubles sont égales à celles des fractions insolubles nous considérons que la structure I caractérise les fractions insolubles.

7. Afin de réaliser la structure II, les polyphénylacétylènes devraient subir — théoriquement — une perte de poids approximative de 40%. Cette perte correspond sur la courbe TGD au pic de la 2ème étape de la destruction qui, d'après les données expérimentales, correspond à certaines pertes proches de cette valeur. Dans tous les cas ce processus se réalise jusqu'à une température d'environ 600°.

8. Jusqu'à 700° tous les polymères subissent une perte de poids égale à celle théorique de 70% qui représente l'élimination totale du benzène du polymère.

9. Les changements de structure qui ont lieu dans le processus de destruction thermique sont réalisés par l'élimination des molécules de benzène ou de ses dérivés monosubstitués comme par exemple le toluène ou le chlorobenzène.

Bibliographie

1. J. S. DOUBLE, Trans. Japan Inst. Metals (1966) 4; J. Polymer Sci., 54 (1961) 259.
2. CR. SIMIONESCU, SV. DUMITRESCU, T. LIXANDRU, S. VASILIU et B. SIMIONESCU, Plaste Kautschuk, 2 (1972) 101.
3. E. S. FREEMAN et B. CARROLL, J. Phys. Chem., 62 (1958) 394.
4. CR. SIMIONESCU, SV. DUMITRESCU, M. LEANCĂ, M. GROVU et M. DĂRÎNGĂ, Revue Roumaine de Chimie, 17 (1972) 1.
5. SV. DUMITRESCU, L'étude des polymères phénylacétyléniques (Thèse de doctorat), Inst. Polit. Iași, Roumanie 1968.
6. A. REMBAUM, J. Polymer Sci. Part C 29 (1970) 157.

RÉSUMÉ — On a étudié la stabilité thermique de certains polymères non saturés de la classe des polyacétylènes, tels que polyphénylacétylène, poly-para-chlorophénylacétylène et poly-para-méthylphénylacétylène, par les méthodes de l'analyse thermique. On a déterminé les paramètres cinétiques des réactions de destruction thermique tels que l'énergie d'activation et l'ordre de réaction en utilisant la méthode de calcul de Freeman et Carroll. Les polymères ont été synthétisés par le procédé de la polymérisation photochimique, ionique-coordinative et par polycondensation. On a étudié les fractions solubles ainsi que celles qui sont insolubles.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Stabilität gewisser ungesättigter Polymere der Polyacetylengruppe, wie z. B. des Polyphenylacetylen, Poly-para-chlorphenylacetylen und Poly-para-methylphenylacetylen wurde unter Anwendung der Methoden der thermischen Analyse geprüft. Die kinetischen Parameter der thermischen Zersetzungsreaktionen, wie die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung wurden unter Anwendung der Berechnungsmethode von Freeman und Carroll bestimmt. Die Polymere wurden durch photochemischen Polymerisierungsvorgang, durch Ionenkoordination und durch Polykondensierung synthetisiert. Sowohl die löslichen, wie die unlöslichen Fraktionen wurden untersucht.

Резюме — Исследована методами термического анализа термостабильность некоторых ненасыщенных полимеров полиацетиленовой группы, таких как полифенил-ацетилен, поли-*n*-хлорфенилацетилен и поли-*n*-метилфенацетилен. Кинетические параметры реакций термораспада, а именно энергии активации и порядок реакции, определены при использовании метода Фримена—Керрола. Полимеры синтезированы, фотохимическим путем. Изучены как растворимая, так и нерастворимая фракции.