

ETUDE SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE QUELQUES POLYMERES IGNIFUGEANTS CONTENANT DU PHOSPHORE ET DES HALOGENES

S. PERCEC, F. POPESCU et M. DIMA

Institut de Chimie Macromoléculaire "Petru Poni" Jassy — Roumanie

(Reçu le Mars 25, 1980)

The thermal behaviour a series of polyphosphonates was studied by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA).

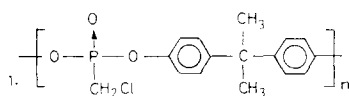
The obtained data permitted the calculation of activation energies and reaction orders on decomposition zones by the Coats — Redfern method.

L'obtention de polymères à point de ramollissement élevé et possédant de bonnes propriétés thermomécaniques, dépend de la structure de la chaîne et en premier lieu de sa régularité, de la tacticité, de la rigidité et aussi des forces intermoléculaires.

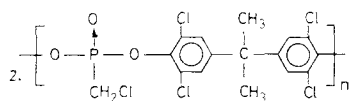
Il est bien connu que la rigidité est accrue par l'introduction de cycles aromatiques dans la chaîne principale [1, 2]. La même effet peut être obtenu en utilisant des substituants volumineux dans la chaîne polymérique. La réaction intermoléculaire peut être amplifiée aussi par la présence de groupes polaires dans le polymère.

Les unités structurales de polyphosphonates étudiés dans le présent travail ont chacun deux noyaux aromatiques.

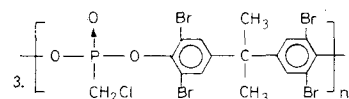
Nous représentons ci-après la structure [3–7] de ces polymères :



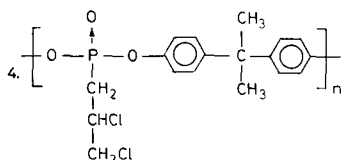
Polyphosphonate I.



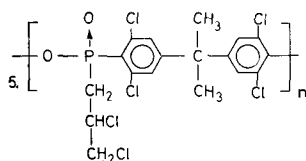
Polyphosphonate II.



Polyphosphonate III.



Polyphosphonate IV.



Polyphosphonate V.

A l'exception des polyphosphonates 1 et 4 ces noyaux ont chacun 2 atomes d'halogène (chlore ou brome) liés à l'atome de carbone aromatique.

Dans tous les cas, un substituant aliphatique contenant une ou plusieurs liaisons C-Cl est fixé à l'atome de phosphore.

Enfin, ces chaînes polymériques rendues rigides par leur structure subissent aussi une certaine influence des forces intermoléculaires dues principalement aux groupements phosphoniques ($-\text{P} \rightarrow \text{O}$).

Partie expérimentale

Les courbes de décomposition thermique des polyphosphonates I-V ont été enregistrées par un Dérivatograph Paulik-Paulik-Erdey MOM - Budapest, dans les conditions suivantes: vitesse de montée de température 9°/minute, intervalle de température 20-900°, échantillon chauffé dans l'air.

Résultats et discussion

Les figures I-V représentent les courbes ATD (Analyse thermique différentielle), TGD (Dérivée de la perte de masse) et TG (Perte de masse ou courbe d'avancement) pour les polyphosphonates I-V.

En examinant la figure 1, on peut constater que le polyphosphonate I présente plusieurs zones de décomposition qui sont les suivantes:

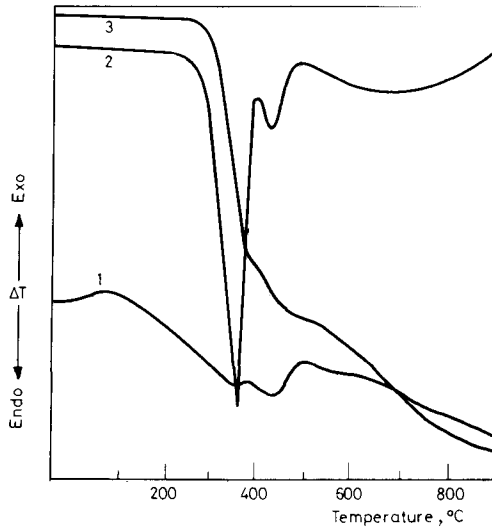


Fig. 1. Polyphosphonate I. Courbes ATD(1), TGD(2), TG(3)

- La zone I de décomposition (domaine stationnaire jusqu'à 230°) dans lequel les modifications sont très réduites;
- La zone II de décomposition (230 – 400°) qui correspond à la décomposition du polymère et aux pertes de masse les plus importantes. La plus grande vitesse de perte de masse se situe à 360°. A cette température le polyphosphonate I a déjà perdu 41.32% de son poids;

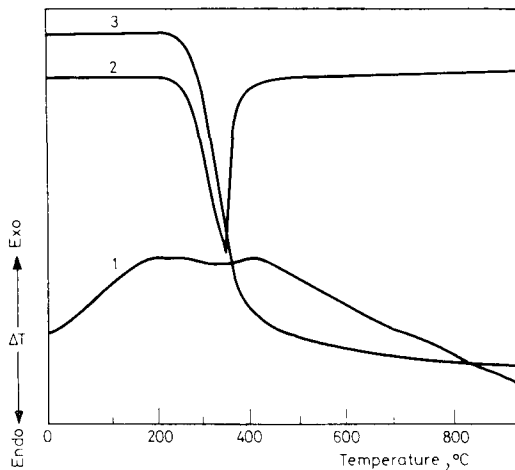


Fig. 2. Polyphosphonate II. Courbes ATD(1), TGD(2), TG(3)

— La zone III de décomposition ($400^{\circ} - 460^{\circ}$) se caractérise par un maximum de la vitesse de décomposition situé à 430° (courbe TGD) avec perte en masse à cette température de 60.63% (courbe TG);

— La zone IV de décomposition représente un domaine où la perte de masse est lente, ce qui est dû probablement à des réactions d'oxydation avec formation de CO_2 .

Dans le cas du polyphosphonate II, on constate que la perte de masse est visible à des températures supérieures à 235° .

Au-dessus de cette température, la dégradation thermique se comporte comme un processus endothermique (courbe ATD) dont le maximum du pic se situe à 340° (courbe TGD). A cette température la perte de masse est de 48.12% tandis que, jusqu'à 400° , le polymère perd 63.10% de son poids.

Le polyphosphonate III (figure 3) perd seulement 1.2% de son poids jusqu'à 260° .

Au-dessus de cette température, la décomposition endothermique (courbe ATD) est rapide. La vitesse maximale est atteinte à 335° (courbe TGD), température à laquelle la perte de masse est de 43.63%.

Le pic endothermique est suivi par des pics exothermiques de petite ampleur, leur maximum étant situé à 360° .

Lorsque le polymère a perdu 61.25% de sa masse, sa décomposition se ralentit; mais il faut signaler que les courbes ATD et TGD présentent des modifications distinctes.

L'analyse thermique des polyphosphonates I, II, III, conduit à des conclusions intéressantes relativement à l'influence de la présence de l'halogène lié à l'atome de carbone des noyaux aromatiques du polymère.

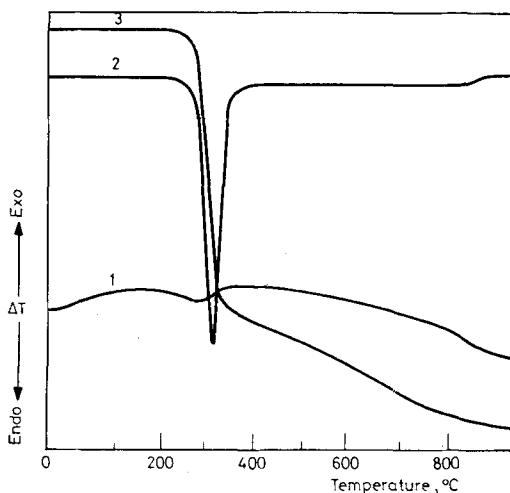


Fig. 3. Polyphosphonate III. Courbes ATD(1), TGD(2), TG(3)

Ainsi le début de la décomposition des polyphosphonates se déplace vers des températures plus élevées dans le cas de l'existence des noyaux aromatiques halogénés, comparativement aux polyphosphonates qui ne possèdent pas d'halogène sur le cycle aromatique.

A la même température la perte de masse des polyphosphonates I, II, III est différente. Par exemple, dans l'intervalle de température 250–380°, la perte de masse la plus petite est présentée par le polymère contenant, en pourcentage pondéral, la plus grande quantité de phosphore. C'est le cas du polyphosphonate I tandis que les polyphosphonates II et III qui contiennent une plus forte proportion d'halogène dans leur molécules, subissent une perte rapide de masse dans le domaine de température mentionné.

On peut supposer que [8, 9] la réaction de déshalogénéation est responsable de la diminution rapide de masse des polyphosphonates contenant des noyaux aromatiques halogénés.

D'autre part, avec la croissance de la teneur en phosphore, dans l'unité structurale du polymère, on constate que le résidu de décomposition déterminé pour une température donnée croît également. Cette observation est en accord avec les données bibliographiques [10].

Le polyphosphonate IV (figure 4), qui tout comme le polymère I n'a pas d'halogène lié au noyau aromatique, mais qui a deux atomes de chlore dans le groupement attaché au phosphore pour chaque unité structurale [11], est stable jusqu'à la température de 220°.

On constate pourtant que, jusqu'à cette température, des pics faiblement exothermiques se manifestent. Ils sont dus probablement à des oxydations lentes de la chaîne polymérique.

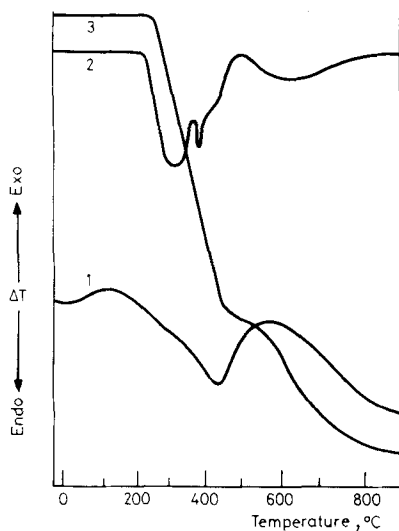


Fig. 4. Polyphosphonate IV. Courbes ATD(1), TGD(2), TG(3)

Tableau 1

Analyse thermique des polyphosphonates I–V. Valeurs cinétiques

Polyphosphonate	Zone I		Zone II		Zone III	
	<i>n</i>	<i>E</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	<i>n</i>	<i>E</i>
I	0.1	67.2	2.4	376.2	1.4	101.5
II	2.2	105.5	—	—	—	—
III	0.7	128.7	—	—	—	—
IV	2.0	97.4	4.4	215.3	0.57	27.9
V	0.8	93.5	1.5	90.1	—	—

La décomposition rapide qui a lieu au-dessus de cette température est caractérisée par un pic faiblement endothermique (courbe ATD). La vitesse maximale de décomposition (courbe TGD), est située à 300°. On peut supposer que l'effet qui apparemment est faiblement endothermique est dû à la superposition des deux processus de décomposition endothermique et d'un processus de réarrangement exothermique. L'hypothèse est justifiée aussi par l'ordre de réaction qui est supérieur à 2 (tableau 1). La zone suivante (tableau 1) est caractérisée par un processus de décomposition avec élimination de l'halogène contenu, l'ordre de la réaction indiquant des superpositions de processus différents.

Vers la fin du tracé de la courbe d'avancement apparaît un palier qui précède la zone de lente carbonisation avec perte en masse pour la chaîne aromatique.

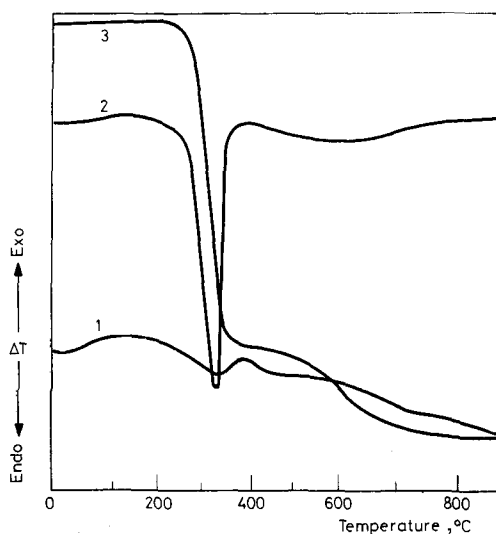


Fig. 5. Polyphosphonate V. Courbes ATD(1), TGD(2), TG(3)

Dans cette phase l'endothermicité de la transformation croît lentement.

Le polyphosphonate V commence à se décomposer approximativement à 200°, comme le montrent les courbes de la figure 5.

Les processus qui suivent conduisent à des pertes de masse modérées. Dans un intervalle de 100 degrés, où apparaît un pic endothermique de faible intensité, le polymère perd 22.72% de sa masse.

Au-dessus de cette température, la décomposition devient très rapide, la vitesse maximale se situant, d'après la courbe TGD à 350°. La perte de masse qui correspond à cette température est de 66.66%.

La comparaison du comportement thermique des polyphosphonates IV et V conduit aux mêmes conclusions que dans le cas de polymères I, II, III, et met en évidence la stabilité accrue des polymères dont le groupement aliphatique contient des halogènes.

Données cinétiques

Les données obtenues par thermogravimétrie [12] ont été traitées par la méthode Coats – Redfern à l'aide d'une minicalculatrice JEC 6.

Dans la méthode mentionnée on utilise les relations linéaires suivantes:

$$\log \left(- \frac{\ln(1-C)}{T^2} \right) = \frac{AR}{a\Delta E} - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

pour $n = 1$ et

$$\log \left(\frac{1 - (1-C)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right) = \log \frac{AR}{a\Delta E} - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

pour $n \neq 1$

relations dans lesquelles

- n = l'ordre de réaction supposé connu
- A = le facteur préexponentiel
- ΔE = l'énergie apparente d'activation
- C = la conversion
- T = la température absolue
- R = la constante des gaz
- a = la vitesse de chauffage.

Les résultats obtenus pour les ordres de réaction et les énergies d'activation sont données dans le tableau 1.

Les polyphosphonates étudiés ont un bon comportement thermique: le plus stable à l'élévation de la température est le polyphosphonate III; il contient du brome lié au carbone des noyaux aromatiques.

Dans l'intervalle de température 220–380° la diminution de masse des polyphosphonates contenant des noyaux aromatiques halogénés est rapide à cause des réactions de déshalogénéation qui accompagnent le processus de thermodestruction.

Les valeurs cinétiques calculées par la méthode Coats–Redfern confirment les données qui résultent de l'analyse des courbes TG, TGD et ATD.

Bibliographie

1. M. A. BIGHAM et B. J. HILL, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 347.
2. W. WRIGHT et W. A. LEE, *Progress in High Polymers*, vol. II, J. C. Robb, F. W. Pearker Eds., Heywood, London, 1978.
3. S. PERCEC, A. NATANSOHN, D. GALEA and M. DIMA, *Angew. Makromol. Chem.*, 72 (1978) 1.
4. S. PERCEC, A. NATANSOHN et M. DIMA, *Angew. Makromol. Chem.*, 80 (1979) 143.
5. S. PERCEC, A. NATANSOHN et M. DIMA, *Acta Polymerica*, 30 (1979) 708.
6. S. PERCEC, FL. POPESCU et A. NATANSOHN, *Phosphorus and Sulfur*, 7 (1979) 149.
7. S. PERCEC, A. NATANSOHN, FL. POPESCU et M. DIMA, *Polymer*, 21 (1980) 89.
8. Z. SOBICZEWSKI et Z. WIELGOSZ, *Plaste Kautschuk*, 15 (1968) 176.
9. Z. SOBICZEWSKI, Z. WIELGOSZ et K. JANICKA, *Plaste Kautschuk*, 16 (1969) 99.
10. W. SCHMIDT, *Plast. Inst. Trans.*, 33 (1965) 247.
11. FL. POPESCU, O. PETREUS, S. PERCEC et I. AGHERGHINEI, 1^{er} Congrès International des Composés Phosphores, Rabat, 307 (1977).
12. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 601.

RÉSUMÉ — Le comportement thermique de certains polyhalogénophosphonates a été étudié à l'aide des données fournies par thermogravimétrie (TG) et analyse thermique différentielle (ATD). En partant de ces données on a calculé les énergies d'activation et les ordres de réaction par la méthode Coats-Redfern.

ZUSAMMENFASSUNG — Das thermische Verhalten einer Reihe von Polyphosphonaten wurde durch Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) untersucht.

Die erhaltenen Angaben ermöglichten die Berechnung der Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen der Zersetzungszone nach Coats-Redfern.

Резюме — С помощью термогравиметрии и дифференциального термического анализа изучено поведение ряда полифосфонатов. Полученные данные позволили вычислить по методу Коутса—Рэдферна энергии активации и порядок реакции разложения.