

## ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DU POLY(STYRENE COVINYL BENZYL DIETHYL PHOSPHONATE)

B. BOINON, B. BENAYAD et J.P. MONTHEARD

*Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire, Faculté des Sciences et Techniques,  
Université de Saint-Etienne, 23 rue du Docteur Paul Michelon,  
F-42023 Saint-Etienne Cedex 2 (France)*

(Reçu le 1 janvier 1987)

### ABSTRACT

Copolymerization of styrene with diethyl vinyl benzyl phosphonate yields a product which has about 15% phosphonated aromatic groups. This product has been characterized by means of GPC ( $\bar{M}_w = 560\,000$  and  $\bar{M}_n = 110\,000$ ), NMR ( $^{13}\text{C}$ ) and the study of its thermal stability has been carried out. The first step of the degradation begins at  $300^\circ\text{C}$  and ends at about  $375^\circ\text{C}$ . It is probably caused by impurities or low molecular weight products. The second step begins at  $400^\circ\text{C}$  and ends at about  $500^\circ\text{C}$ . We essentially have here a depolymerization reaction. The value of the activation energy is  $44\text{ kcal mol}^{-1}$ .

If phosphonate groups are incorporated, the stability of the polymer is increased relative to that of the polystyrene.

### RESUME

La copolymérisation du styrène et du vinyl benzyl diéthyl phosphonate permet d'obtenir un produit qui comporte environ 15% de groupes aromatiques phosphorés. Le produit a été caractérisé par GPC ( $\bar{M}_w = 560\,000$  et  $\bar{M}_n = 110\,000$ ), RMN et l'étude de sa stabilité thermique a été entreprise. La première étape de la dégradation commence à  $300^\circ\text{C}$  et se termine vers  $375^\circ\text{C}$ , elle est probablement due à des impuretés ou à des produits de faibles masses. La deuxième étape débute à  $400^\circ\text{C}$  et se termine vers  $500^\circ\text{C}$ . Il s'agit essentiellement d'une réaction de dépolymérisation. L'énergie d'activation est de  $44\text{ kcal mol}^{-1}$ .

L'incorporation de groupes phosphonates permet d'augmenter la stabilité du polymère comparativement à celle du polystyrène.

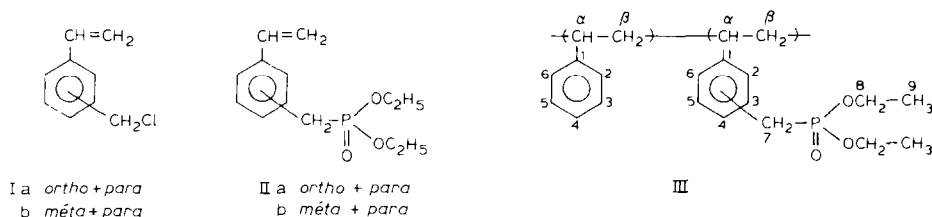
### INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés à des essais d'ignifugation du polystyrène par incorporation de groupements phosphorés. La chlorométhylation partielle du polystyrène suivie d'une réaction avec la triméthyl ou triéthyl phosphite permet de fixer un radical dialcoyl phosphonate sur le

noyau aromatique [1]. La réaction du butyllithium sur le polystyrène, puis l'action de phosphites chlorés, introduit également un groupe dialcoyl phosphonate [2] sur le noyau benzénique tandis que la même réaction sur le polystyrène vivant fixe les groupes phosphorés aux extrémités de la chaîne aliphatique [3]. Les propriétés de certains de ces composés ont fait l'objet d'études en vue de l'ignifugation du polystyrène [2,4].

Toutes ces méthodes de préparations résultent de réactions de modifications du polystyrène. Cependant, des brevets anciens [5,6] signalent la préparation de vinyl benzyl diéthyl phosphonate II a, obtenu par réaction de la triéthylphosphite sur le vinyl benzyl chloride I a ou I b. Il est donc possible de préparer des polystyrènes comportant, dans le noyau aromatique, des groupements diéthyl phosphonate par simple copolymérisation radicalaire de proportions définies de styrène et de vinyl benzyl diéthyl phosphonate.

Nous avons donc effectué dans un premier temps, la préparation du monomère II b à partir d'un produit commercial I b (mélange *méto* + *para* dans le rapport 3 : 2), puis sa copolymérisation avec le styrène. Les principales caractéristiques physiques du copolymère ont été déterminées et sa stabilité thermique étudiée.



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les microanalyses, les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  et la spectrométrie de masse ont été effectués au service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison, France).

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  des monomères II ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer Hitachi R 24 A à 60 MHz (solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence TMS). Les spectres  $^{13}\text{C}$  des polymères III ont été enregistrés avec un appareil Bruker à 88 MHz (solvant  $\text{CDCl}_3$ ).

La détermination de la température de transition vitreuse a été faite avec un calorimètre différentiel DSC 101 Setaram, programmé à raison de  $10 \text{ K min}^{-1}$ , sur des échantillons de 20 mg.

La mesure des masses moléculaires moyennes  $\bar{M}_n$  et  $\bar{M}_w$  a été réalisée avec un ensemble Knauer équipé d'une colonne  $10^4 \text{ \AA}$  Ultrastyrigel Waters (solvant THF, débit  $0,6 \text{ ml min}^{-1}$ , calibration avec des polystyrènes étalons).

La dégradation thermique a été effectuée à l'aide d'une thermobalance G 70 Setaram sous débit d'azote ( $3 \text{ l h}^{-1}$ ) en réalisant un thermogramme en

programmation de température ( $2,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) puis une série d'isothermes pour calculer les grandeurs cinétiques de la dégradation. La masse des échantillons est voisine de 25 mg.

Les fractions volatiles issues de la décomposition thermique ont été récupérées dans des tubes en verre plongés dans l'azote liquide puis scellés sous vide primaire. Les produits sont ensuite analysés par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Les conditions opératoires sont les suivantes: chromatographe Perkin-Elmer Sigma 3B (colonne C.P. SIL 5–50 m, gaz vecteur helium, programmation de température de 60 à  $270^{\circ}\text{C}$  à raison de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ); spectromètre de masse VG 70 F. (Source à  $220^{\circ}\text{C}$ , courant d'émission 100  $\mu\text{A}$ , impact électronique à 70 eV.)

### *Préparation du vinyl benzyl diéthyl phosphonate II b*

A 0,2 mole de vinyl benzyl chloride I b sont ajoutés 0,2 mole de triéthylphosphite et 200 mg d'hydroquinone. Le mélange est chauffé à reflux durant 5 jours à  $90^{\circ}\text{C}$ ; le contenu du ballon est ensuite versé dans 20 ml de soude 1 N pour éliminer l'antioxydant puis extrait avec du dichlorométhane; après séchage et distillation sous vide on obtient 53% de II b (Eb  $120^{\circ}\text{C}$  sous 0,05 mm Hg). Le produit est identifié par RMN protonique. 1 ppm ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ , triplet) 3 et 3,2 ( $-\text{CH}_2\text{-P}$ , singulets); 4 ppm ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ , quadruplet) 5,1 et 5,6 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 2 doublets), 6,8 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ , quadruplet), 7,2 (protons aromatiques, multiplet).

### *Préparation du copolymère III b*

Le copolymère est préparé par chauffage dans un tube scellé sous vide d'un mélange en proportions molaires 6:1 de styrène et de vinyl benzyl diéthyl phosphonate II b, soit 6,24 g de styrène et 2,54 g de II b, avec 16 mg d'azobisisobutyronitrile. Après 24 h de chauffage à  $75^{\circ}\text{C}$ , le contenu du tube est solubilisé par le chloroforme puis reprécipité par le méthanol; 7,51 g de copolymère (85% de rendement) sont obtenus.

Les microanalyses indiquent C = 82,98%, H = 7,81%, O = 5,67%, P = 3,5%, soit environ 14% de motif phosphoré incorporé. La température de transition vitreuse est de  $86,5^{\circ}\text{C}$ ; les masses moléculaires  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  sont respectivement de 110 000 et 560 000 avec  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 5,1$ . Le spectre de résonance  $^{13}\text{C}$  permet de vérifier la structure proposée; les attributions des résonances sont les suivantes (S = styrène, SP = vinyl benzyl diéthyl phosphonate):  $\text{C}_9$  (SP) (*méta* + *para*) 16,30 et 16,41;  $\text{C}_7$  (SP) (*méta* + *para*) 31,9–32,22 et 34,84–34,96;  $\text{C}_\alpha$  (S + SP) 40,35;  $\text{C}_\beta$  (S + SP) 42,35–43,62–45,9;  $\text{C}_8$  (SP) 61,97;  $\text{C}_3$  (SP *méta*) 129,12;  $\text{C}_4$  (SP *para*) 130,97;  $\text{C}_1$  (S + SP) 145,15–145,60.

L'examen du spectre indique la présence de traces de monomère II b

( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) vers 136,5 et la forte polymolécularité 5,1 montre que le produit comprend probablement des copolymères de faibles masses.

## RESULTATS

### *Thermogramme en programmation de température*

Il est représenté Fig. 1 deux étapes bien séparées sont observées: la première étape commence vers 300 °C et se termine vers 375 °C, la perte de masse est de 8% environ. La deuxième étape commence vers 400 °C et se termine vers 500 °C. La perte de masse est d'environ 87%. Le résidu isolé correspond alors à environ 13% de la masse initiale.

### *Thermogrammes en régime isotherme*

Cinq isothermes pour chaque étape ont été effectuées. Les courbes obtenues sont rassemblées dans les Figs. 2 et 3. On remarque que la vitesse de volatilisation est sensiblement constante lors de la première étape.

### *Grandeurs cinétiques de décomposition*

La variation de la vitesse de perte de masse  $d\Delta m/dt$  en  $\text{g}\% \text{ min}^{-1}$  en fonction de la perte de masse  $\Delta m$  (g%) à l'instant  $t$  est donnée Fig. 4 pour la seconde étape. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés sur un ordinateur Apple II e. Nous ne l'avons pas représentée pour la première étape puisque la vitesse est constante dans tout le domaine de perte de masse. La réaction est d'ordre zéro. Pour la seconde étape, on observe une augmentation rapide de la vitesse, due en partie à la mise en équilibre thermique de l'échantillon à la température de l'isotherme (environ 5 min).

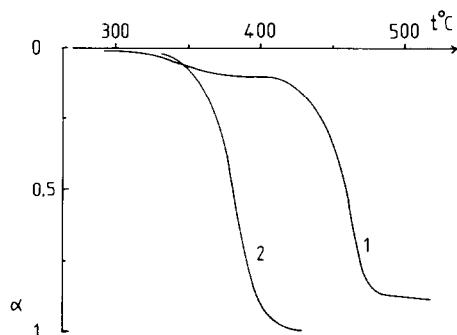


Fig. 1. Thermogrammes de décomposition: (1) du copolymère (ce travail); (2) du polystyrène [12].

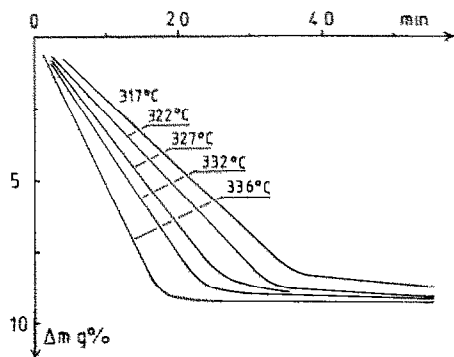


Fig. 2. Isothermes de décomposition du copolymère (1e étape).

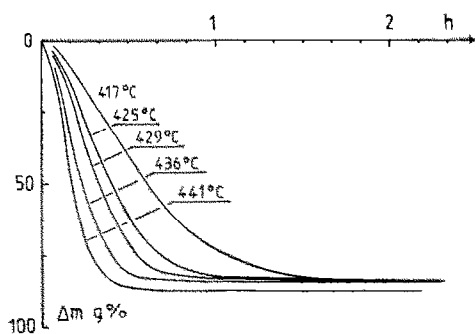


Fig. 3. Isothermes de décomposition du copolymère (2e étape).

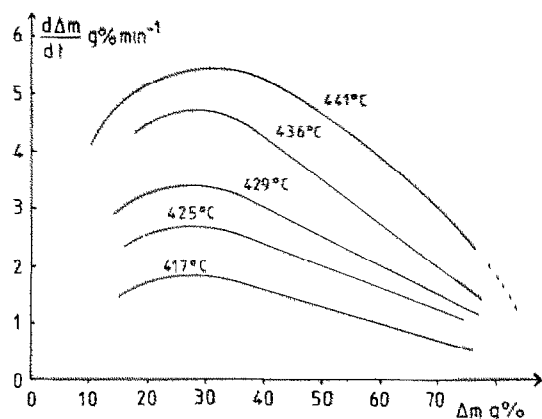


Fig. 4. Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction de la perte de masse pour la deuxième étape.

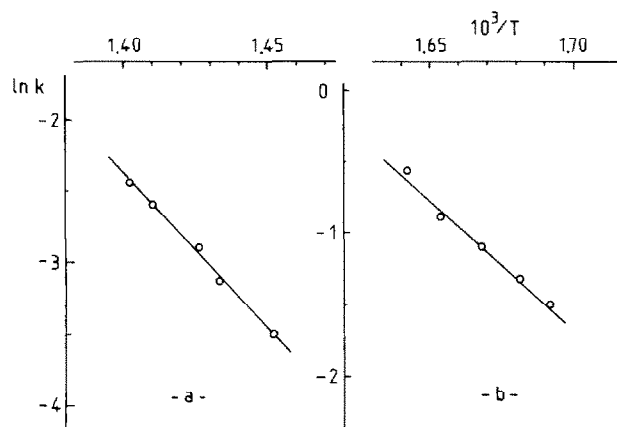


Fig. 5. Variation de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition globale: (a) pour la première étape (ordre 0); (b) pour la deuxième étape (ordre 1).

La courbe passe alors par un maximum pour une perte d'environ 30%, puis décroît de manière presque linéaire dans un domaine de perte de masse compris entre 35 et 75%. Dans ce domaine, la réaction peut être considérée comme d'ordre 1. En fin de réaction, la vitesse de la réaction tombe rapidement vers zéro.

Le calcul des énergies d'activation se fait à partir de la loi d'Arrhénius. Les droites  $\log k = f(1/T)$  sont rassemblées dans la Fig. 5. L'énergie d'activation est de  $37 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour la première étape et de  $44 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour la seconde. Cette dernière valeur correspond bien à celle généralement admise pour le polystyrène. Enfin, les facteurs pré-exponentiels sont de  $5,5 \times 10^{12} \text{ g\% min}^{-1}$  pour la première étape et de  $2,4 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$  pour la seconde.

### *Caractérisation des fractions volatiles*

A l'issue du premier palier de décomposition ( $375^\circ\text{C}$ ), les fractions volatiles sont recueillies (F1). Un deuxième échantillon est de nouveau soumis à une pyrolyse et une deuxième série de fractions volatiles (F2) est alors collectée ( $500^\circ\text{C}$ ). Les chromatogrammes de ces 2 fractions sont donnés dans les Figs. 6 et 7 et l'analyse par spectrométrie de masse permet d'identifier la majorité des produits formés.

#### *Fraction F1*

On observe 3 groupes de produits (Fig. 6). Dans le premier groupe, on caractérise des produits légers: Diméthyl éther (pic 1), dichlorométhane (pic 2 = solvant), styrène (pic 3), vinyltoluène (pic 4), phényl 2 propène 1 (pic 5) et du phosphate de triéthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )<sub>3</sub>-P=O (pic 6). Dans le deuxième

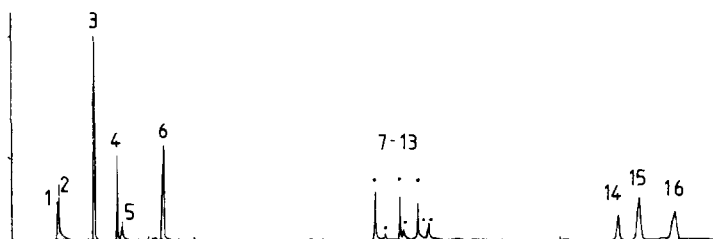


Fig. 6. Chromatogramme des fractions volatiles issues de la 1e étape de la décomposition.

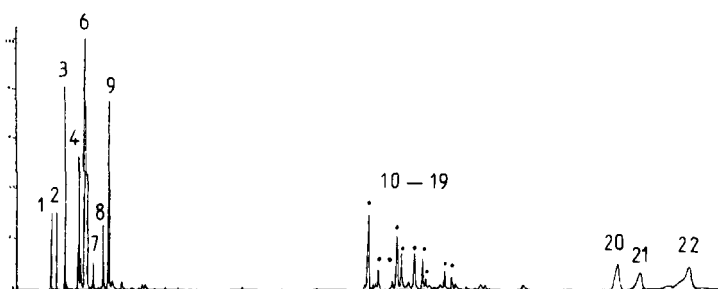


Fig. 7. Chromatogramme des fractions volatiles issues de la 2e étape de la décomposition.

groupe, il apparait essentiellement des composés bicycliques, en particulier des dimères du styrène de masse 208 (pics 7–10, 13), ainsi que les monomères II b (*mé*ta et *para*) de masse 254 (pics 11 et 12). Enfin, les produits les plus lourds sortent dans le troisième groupe. Ce sont des trimères du styrène de masse 312 (pics 14–16).

#### *Fraction F2*

On observe toujours 3 groupes de produits (Fig. 7). Le chromatogramme est cependant plus complexe que le précédent. Tout d'abord le premier groupe est constitué de produits légers: Diméthyl éther (pic 1), benzène (pic 2), toluène (pic 3), xylènes (pics 4 et 5), styrène (pic 6), méthyl éthyl benzène (pics 7 et 8), vinyl toluène (pic 9).

Dans le deuxième groupe, on rencontre à nouveau des composés bicycliques parmi lesquels les dimères du styrène de masse 208 ainsi que des produits de masse 220 de formule brute  $C_{17}H_{16}$ . Ces derniers sont vraisemblablement des composés diéniques (pics 10–19). Enfin, le troisième groupe correspond toujours à des trimères du styrène (pics 20–22).

## DISCUSSION

L'interprétation de la décomposition du copolymère est rendue complexe en raison de la présence d'impuretés de monomère décelable notamment en

RMN  $^{13}\text{C}$  (résonance de  $\text{CH}=\text{CH}_2$  vers 136,5) et également par l'existence vraisemblable de produits de basses masses que suggère la forte polymolécularité ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 5,1$ ). On peut envisager pour la première étape, deux schémas:

(i) Une dépolymérisation partielle conduisant à la formation des monomères styrène et styrènes substitués, dimères et trimères. Ce schéma est classique lors de décompositions thermiques du polystyrène [7] ou de polystyrènes substitués [8–11].

(ii) Une volatilisation de monomères et impuretés (phosphate de triéthyl) fortement inclus dans le produit et dont la présence persisterait malgré les reprécipitations successives. Cette dernière hypothèse pourrait expliquer la vitesse constante de perte de masse en isotherme, ainsi que la faible valeur de cette perte (8%).

Pour la deuxième étape, on retrouve pour l'essentiel les produits légers, les dimères et les trimères habituellement rencontrés lors de la dépolymérisation du polystyrène. Nous n'avons pas retrouvé des dérivés comportant un groupement phosphoré. Par contre on remarquera la présence de vinyl toluène (pic 9). De même, l'existence de produits de masse 220 et l'étude de leurs fractionnements suggèrent la présence de composés bicycliques dont l'un des cycles benzéniques comporte également un groupement méthyl. Ceci peut très bien s'expliquer par la rupture à haute température de la liaison carbone–phosphore. Ce phénomène est corroboré par l'analyse quantitative des résidus de la pyrolyse qui laisse apparaître une forte augmentation de la teneur en phosphore de ces derniers (11,9%) alors que la teneur initiale dans le copolymère est de 3,5%. On peut donc envisager pour cette deuxième étape une réaction de dépolymérisation, accompagnée d'une réaction de destruction du monomère II b en vinyl toluène, les groupements phosphorés restant dans le résidu de la pyrolyse.

Enfin, la stabilité thermique de ce copolymère peut être comparée à celle du polystyrène [12]. Nous avons représenté sur la Fig. 1 l'évolution du degré d'avancement en fonction de la température pour ces 2 produits dans des conditions expérimentales similaires. Il apparaît que si le début de la décomposition est sensiblement le même (vers  $300^\circ\text{C}$ ), le copolymère n'est détruit qu'à 12% à  $420^\circ\text{C}$  alors que le polystyrène a complètement disparu. Il faut atteindre  $500^\circ\text{C}$  environ pour obtenir une destruction à 88% du produit.

Il sera donc possible d'étudier la stabilisation thermique du polystyrène par incorporation de pourcentages déterminés de groupements phosphorés.

## REFERENCES

- 1 I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski et D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (1973) 1969.
- 2 G. Camino, M. Bert, A. Guyot, J. Brossas et G. Clouet, *Fire Safety J.*, 2 (1980) 257.



- 3 G. Clouet et J. Brossas, *Makromol. Chem.*, 180 (1979) 867.
- 4 A. Chiotis, G. Clouet et J. Brossas, *Polym. Bull.*, 11 (1984) 275.
- 5 E.L. McMaster et W.K. Glesner, Dow Chemical Co., U.S. Patent 2,980,721 (1961).
- 6 A.Y. Garner, E.C. Chapin et J.C. Abramo, Monsanto Chemical Co., U.S. Patent 3,075,011 (1963).
- 7 C.N. Cascaval, S. Straus, D.W. Brown et R.E. Florin, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 (1976) 81.
- 8 R.H. Still et A. Whitehead, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 1215.
- 9 T.S. Ellis et R.H. Still, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23 (1979) 2855, 2881.
- 10 N. Inagaki, Y. Tagaki et K. Kasura, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 433.
- 11 B. Boinon et J.P. Montheard, *Eur. Polym. J.*, 22 (1) (1986) 37.
- 12 C. Bouster, C. Comel, P. Vermande et J. Veron, *J. Therm. Anal.*, 20 (1981) 115.