

ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU CHLORURE DE POLYVINYL BENZYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM

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 Cédex 2 (France)*

(Reçu le 2 juillet 1987)

ABSTRACT

A kinetic study of the over-all thermal decomposition of polyvinylbenzyltriphenylphosphonium chloride has been carried out by thermogravimetry. Two stages have been observed. During the first one, there is a loss of triphenylphosphine and hydrogen chloride. This first stage obeys the isothermal law $\ln[\alpha/(1-\alpha)] = kt + C$ over a large range of mass loss. The activation energy has been calculated as $53.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ and the preexponential factor as $4.11 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$.

RESUME

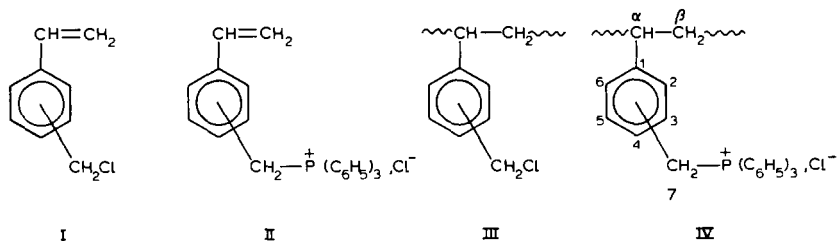
Une étude cinétique de la réaction globale de dégradation thermique du chlorure de polyvinylbenzyltriphenylphosphonium a été entreprise par thermogravimétrie.

Elle se déroule en deux étapes. La première étape correspond exclusivement au départ de triphenylphosphine et de chlorure d'hydrogène. Cette première étape est bien représentée par la loi $\ln[\alpha/(1-\alpha)] = kt + C$ en régime isotherme dans un large domaine de perte de masse.

L'énergie d'activation correspondante est de $53,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ et le facteur préexponentiel de $4,11 \cdot 10^{18} \text{ min}^{-1}$.

INTRODUCTION

Les résines chlorométhylées dérivées du polystyrène [1] ou les polychlorométhylstyrènes [2] sont largement employés comme polymères supports de réactifs ou de catalyseurs. Cependant l'activité de ces polymères catalyseurs est parfois plus faible que celle des catalyseurs solubles et la fixation du réactif sur des systèmes benzyliques rend ces polymères peu stables: ainsi les éthers benzyliques, les sels de phosphonium sont décomposés en milieu basique ou acide [3,4]. L'introduction d'une chaîne aliphatique entre le catalyseur ou le réactif et le polymère permet d'éviter ces inconvénients: ainsi des synthèses récentes de polystyrène comportant des chaînes alipha-



tiques avec quatre ou sept atomes de carbone et sur lesquelles sont fixées des sels de phosphonium, ont été récemment décrites [5]. Nous avons entrepris l'étude de la décomposition du chlorure de polyvinylbenzyl-triphénylphosphonium **IV** pour la comparer à celle des chlorures de polystyrène butyl et heptyl triphényl phosphonium que nous aborderons prochainement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ^1H du monomère **II** le chlorure de vinylbenzyltriphénylphosphonium ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Caméca 350, sur des solutions dans le chloroforme deutérié. Les spectres ^{13}C du polymère **IV** ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker, sur des solutions dans le chloroforme deutérié, à la fréquence de 50,3 MHz.

Le comportement thermique a été enregistré sur un calorimètre différentiel DSC 101 (Sétaram, France) en programmation de température à raison de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

La perte de masse a été suivie de l'aide d'une thermobalance G 70 Sétaram en programmation de température ($2,3^\circ\text{C min}^{-1}$) ou en isotherme sous débit d'azote (3 l h^{-1}) sur des échantillons de 20 mg.

Les fractions volatiles recueillies à froid dans l'air liquide ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 3B, colonne BP1, programmation de température de 60°C (8 min) à 300°C (40 min) à raison de 2°C min^{-1} , échantillon en solution dans CH_2Cl_2) couplée à la spectrométrie de masse (spectromètre de masse, VG 7070 F; température source, 200°C ; courant d'émission, $100\ \mu\text{A}$; impact électronique, 70 eV). Ces mesures GC-MS ont été réalisées au Service Central d'Analyse C.N.R.S. (Solaise, France).

Les mesures de masses molaires ont été faites par osmométrie dans le chloroforme avec un appareil Knauer à la température ambiante.

Le chlorure de polyvinylbenzyltriphénylphosphonium peut être préparé soit par réaction de la triphénylphosphine sur le polychlorométhylstyrène **III** [6], soit par réaction de la triphénylphosphine sur le chlorométhylstyrène **I**

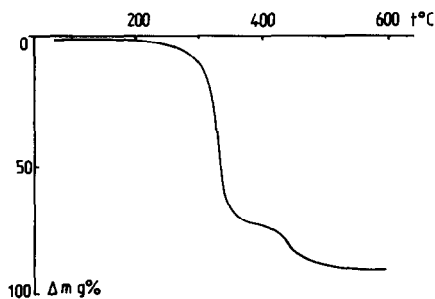


Fig. 1. Courbe de décomposition thermique du chlorure de polyvinylbenzyltri-phénylphosphonium en programmation de température ($2,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sous azote (3 l h^{-1}).

suivie d'une polymérisation radicalaire du monomère **II**. Le mode de préparation a été précédemment décrit [7,8]. Nous avons choisi cette dernière méthode en utilisant un produit commercial le chlorométhylstyryène **I** (Dow Chemical) en mélange d'isomères méta et para (ratio 3/2). En RMN ^1H les déplacements chimiques des protons du monomère **II** exprimés en ppm sont les suivants: $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (d.d), 5,1 et 5,2; $-\text{CH}_2-\text{P}$, 5,45 et 5,50; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (d.d), 6,4 et 6,5; massifs aromatiques vers 6,9 et 7,8 (m) (d.d = doublet de doublet; m = multiplet complexe).

Le rendement de la polymérisation est d'environ 90%. La masse moyenne en nombre \overline{M}_n , est d'environ 10 000. Le produit ne présente pas de température de transition vitreuse décelable entre -40°C et $+220^{\circ}\text{C}$.

Le spectre RMN ^{13}C du polymère **IV** présente les résonances suivantes, exprimées en ppm: C aromatique de 117 à 144,5; C_7 (méta + para) 29,65 et 31; C_α 28 et 40; C_β 42 et 48.

RESULTATS

Thermogramme en programmation de température

Il est représenté sur la Fig. 1. On observe deux étapes bien distinctes. La première étape commence vers 235°C et se termine vers 390°C . La perte de masse est alors d'environ 70%. La deuxième étape commence vers 410°C et se termine au delà de 500°C . La perte de masse en fin de dégradation est de 93%.

Thermogramme en régime isotherme

Six isothermes ont été réalisées. Les courbes obtenues sont présentées sur la Fig. 2. La perte de masse observée en fin de réaction est de 72% en poids.

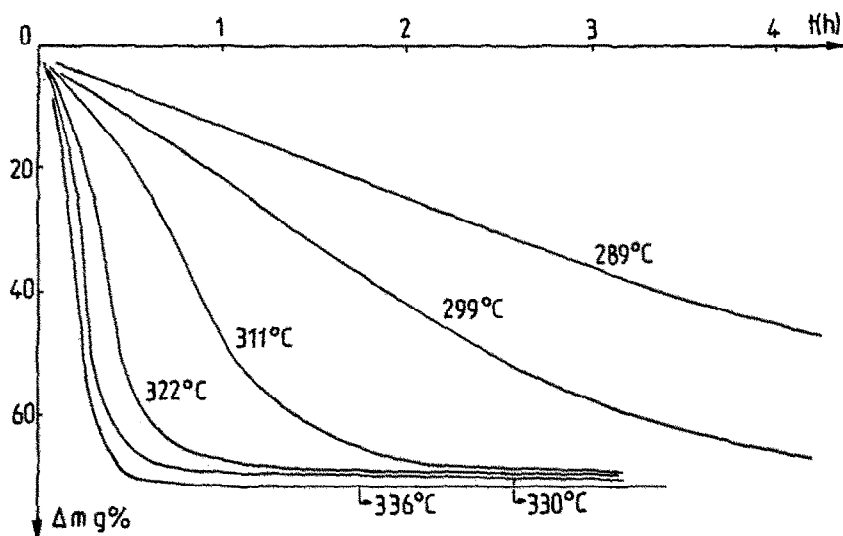


Fig. 2. Isothermes de décomposition thermique du chlorure de polyvinylbenzyltriphenylphosphonium.

Grandeurs cinétiques de décomposition

Nous avons défini pour la première étape le taux de conversion α comme le rapport de la masse perdue exprimée en g% à l'instant t , à la masse perdue en fin de première étape c'est à dire 72%.

Sur la Fig. 3, nous avons représenté la variation de la vitesse de volatilisation $d\alpha/dt$ en fonction de α .

On observe, pour les basses températures, une vitesse sensiblement constante dans un domaine $0 < \alpha < 0,5$, puis la décroissance de la vitesse jusqu'à $\alpha = 1$. Au fur et à mesure que la température des isothermes s'élève, on observe la diminution du domaine où la vitesse est constante, et l'apparition d'un deuxième mécanisme où la vitesse croît, passe par un maximum pour $0,48 < \alpha_m < 0,52$, puis décroît en fonction du degré d'avancement de la réaction.

La forme sigmoïde des courbes $\alpha-t$ (Fig. 2) et la forme sensiblement parabolique des courbes $d\alpha/dt - \alpha$ (Fig. 3) avec un maximum pour $\alpha = 0,5$ nous conduisent à envisager une équation de type Prout-Tompkins [9,10], pour cette décomposition où n'intervient pas de dépolymérisation visible par perte de poids (voir plus loin discussion). Dans ces conditions

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

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$$

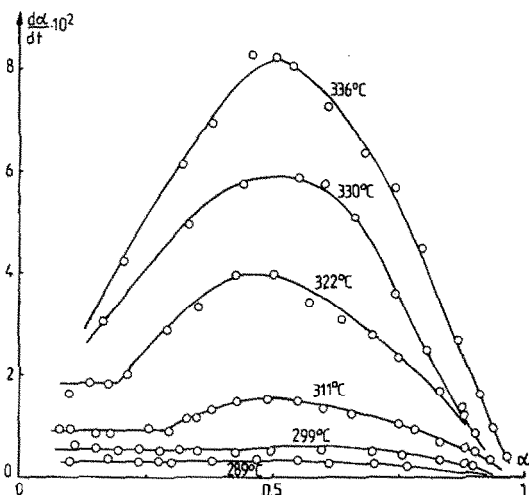


Fig. 3. Variation de la vitesse de volatilisation $d\alpha/dt$ en fonction du taux de conversion α lors de la décomposition thermique du chlorure de polyvinylbenzyltriphenylphosphonium.

D'où l'on tire

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + C \quad (2)$$

Le Tableau 1 donne les constantes de vitesse k déterminées à partir de la relation (2) et le coefficient de corrélation de la régression linéaire appliquée à la relation (2) sur tous les points expérimentaux dans le domaine de validité de α .

Le calcul des énergies d'activation et des facteurs de fréquence se fait à partir de la loi d'Arrhénius (Fig. 4). On obtient respectivement $38,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $1 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$ dans le domaine où la vitesse est constante et $53,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $4,11 \cdot 10^{18} \text{ min}^{-1}$ dans le domaine d'application de la relation (2).

TABLEAU 1

Constantes de vitesse de décomposition globale

Isothermes (°C)	Domaine de validité de α	k (min^{-1})	Coefficient de corrélation r^2
289	0,50–0,85	0,0082	0,9992
299	0,50–0,85	0,0186	0,9992
311	0,30–0,85	0,053	0,9992
322	0,20–0,85	0,138	0,9990
330	0,20–0,85	0,222	0,9992
336	0,10–0,90	0,293	0,9992

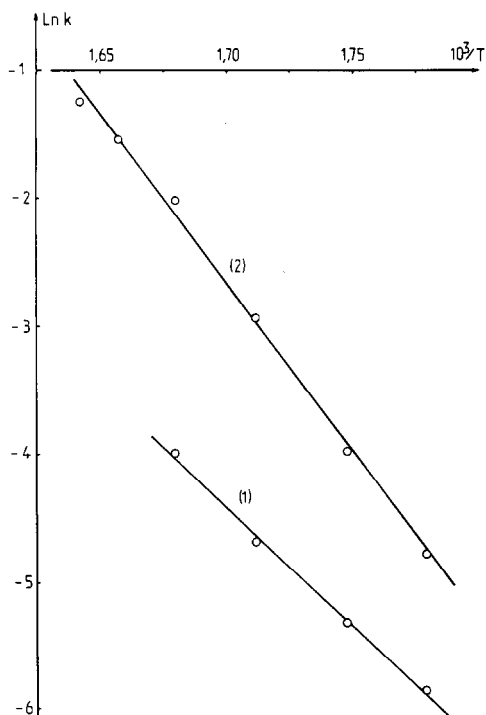


Fig. 4. Détermination de l'énergie d'activation lors de la décomposition thermique du chlorure de polyvinylbenzyltriphenylphosphonium.

Caractérisation des résidus issus de la première étape

Les résidus sont légèrement colorés et insolubles dans tous les solvants usuels, ce qui laisse prévoir une possible réticulation. L'analyse quantitative donne C = 90,16%, H = 6,86%, P = 0,86% et Cl = 0,49%. On constate donc que la plus grande partie du phosphore et du chlore se retrouve dans les fractions volatiles.

Fractions volatiles

Le chromatogramme recueilli est très simple. On observe deux pics: le pic du solvant (CH_2Cl_2) laissant apparaître du benzène comme produit léger issu de la dégradation; le deuxième pic, très important, est attribué à la triphénylphosphine $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($m/e = 262$).

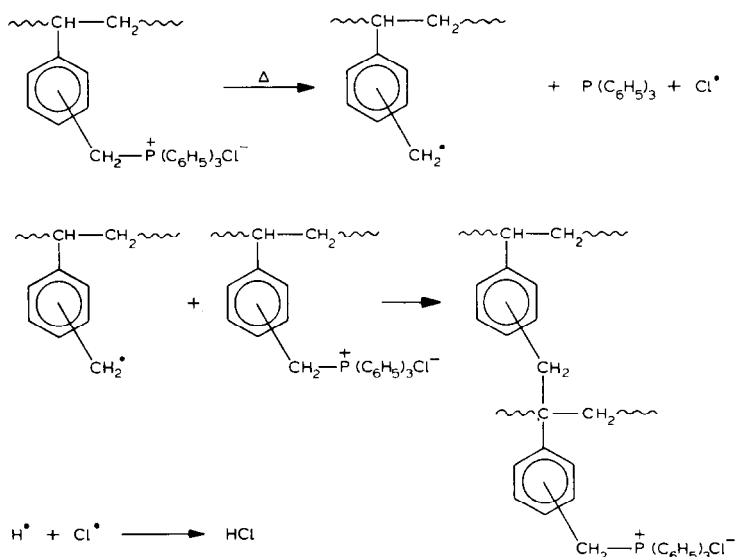
Il n'a pas été possible de mettre en évidence le chlorure d'hydrogène, en grande partie à cause du solvant CH_2Cl_2 choisi pour la reprise des fractions volatiles. La présence de HCl dans ces fractions volatiles a été mise en évidence par des mesures de pH. On n'observe également aucune trace de monomère, de méthylstyrène ou de chlorométhylstyrène.

DISCUSSION

L'étude des fractions volatiles a mis en évidence la présence presque exclusive de triphénylphosphine et de chlorure d'hydrogène. La micro-analyse du produit non volatil indique de très faibles pourcentages de chlore et de phosphore dans le résidu et ce dernier est totalement insoluble. De plus la perte de masse en fin de première étape de la dégradation est de 72%, ce qui correspond très exactement à la perte d'un motif $P(C_6H_5)_3$ et d'un motif HCl par motif monomère. Il est donc possible de proposer un mécanisme simple de la décomposition thermique où n'intervient pas de phénomène de dépolymérisation mais simplement la dégradation du motif situé en méta ou para du noyau benzénique. Cette dégradation entraîne un phénomène de pontage interchaîne qui stabilise l'ensemble.

Un tel mécanisme laisse donc bien apparaître la triphénylphosphine et le chlorure d'hydrogène comme produits volatils, ne fait plus intervenir de phosphore et de chlore dans le résidu fortement réticulé, et ne donne pas lieu à un phénomène de dépolymérisation. Dans d'autres travaux [11,12] nous avons montré que, dans le domaine de température où nous avons travaillé et dans les conditions chromatographiques citées, il serait apparu des monomères II ou des formes dégradées de celui-ci à savoir le méta et para méthylstyrène ou le méta et para chlorométhylstyrène dans les fractions volatiles s'il y avait eu dépolymérisation.

Dans ces conditions, une loi analogue à celle de Prout-Tompkins [13] traduisant une nucléation puis une extension de la dégradation le long des chaînes peut s'appliquer ici. Il faut en effet remarquer que le groupement



$P(C_6H_5)_3$ est relativement volumineux et crée des lacunes importantes en s'échappant.

Enfin, dans un autre travail [14] concernant la dégradation thermique du poly (styrène co vinylbenzyl-diéthylphosphonate) nous avons mis en évidence la fragilité de la liaison C-P. Dans le cas du polymère présent, cette liaison C-P est encore fragilisée par le groupement Cl très électro négatif. La température de début de décomposition est en effet relativement basse (235°C). Il apparaît donc très rapidement des effets de pontages qui empêchent la formation de monomère.

CONCLUSIONS

La dégradation thermique du chlorure de polyvinylbenzyl-triphénylphosphonium présente deux étapes. La première étape commence vers 235°C et se termine vers 390°C. Elle correspond à la perte du substituant fixé sur le noyau benzénique et fait apparaître de la triphénylphosphine et du chlorure d'hydrogène avec comme conséquence une réticulation des résidus. Un tel phénomène est bien représenté par une loi cinétique analogue à celle de Prout-Tompkins: $\ln[\alpha/(1-\alpha)] = kt + C$ avec $k = 4,11 \cdot 10^{18} e^{-(53500/2T)}$ en min^{-1} .

REFERENCES

- 1 N.K. Mathur, C.K. Narang et R.E. Williams, *Polymers as Aids in Organic Chemistry*, Academic, New York, 1980.
- 2 M. Camps, M. Chatzopoulos et J.P. Montheard, *J. Macromol. Sci. Makromol. Rev.*, C 22 (1983) 343.
- 3 S.P. McManus et R.D. Olinger, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2717.
- 4 M. Tomoi et W.T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3821.
- 5 M. Tomoi, E. Ogawa, Y. Hosokawa et H. Kakiuchi, *J. Polym. Sci.*, 20 (1982) 3015.
- 6 M. Hassanein, A. Akelah et F. Abdel Galil, *Eur. Polym. J.*, 21 (1985) 475.
- 7 A.Y. Garner, J.G. Abramo et E.C. Chapin, U.S. Patent 3,065,272 (1962).
- 8 T. Matsushita, M. Kaneda et T. Shono, *Anal. Chim. Acta*, 104 (1979) 145.
- 9 J. Sestak et G. Berggren, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1.
- 10 A.K. Galwey, *Thermochim. Acta*, 96 (1985) 259.
- 11 B. Boinon et J.P. Montheard, *Eur. Polym. J.*, 22 (1986) 37.
- 12 B. Boinon, D. Ainad-Tabet et J.P. Montheard (à paraître).
- 13 E.G. Prout et F.C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40 (1944) 488.
- 14 B. Boinon, B. Benayad et J.P. Montheard, *Thermochim. Acta*, 117 (1987) 177.