

## DEGRADATION THERMIQUE DES TROIS ISOMERES *ORTHO*, *META*, *PARA* DU POLYMETHOXYMETHYLSTYRENE

B. BOINON, D. AINAD-TABET et J.P. MONTHEARD

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

(Reçu le 10 juillet 1986)

### ABSTRACT

A kinetic study of the overall thermal decomposition of the three isomers (*ortho*, *meta* and *para*) of polymethoxymethylstyrene has been carried out. The reaction order is one over a wide interval of mass loss, for the *meta* and *para* polymers; there is no order for the first one. The corresponding activation energy has been calculated as 32.5 kcal mol<sup>-1</sup> for the *meta* polymer and 31 kcal mol<sup>-1</sup> for the *para* polymer.

The volatile compounds, identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry, are chiefly monomers. The thermal decomposition reaction is probably a depolymerization reaction coupled with crosslinking for the *meta* and *para* isomers.

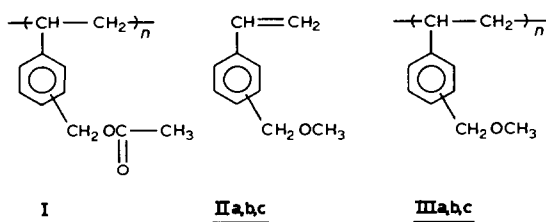
### RESUME

Une étude cinétique de la réaction globale de dégradation thermique des trois isomères *ortho*, *méta* et *para* du polyméthoxyméthylstyrène a été entreprise. Il n'y a pas d'ordre apparent pour l'isomère *ortho*, alors que l'ordre apparent est un pour les isomères *méta* et *para*, dans un large domaine de perte de masse. Pour ces derniers, les énergies d'activation sont respectivement de 32,5 et 31 kcal mol<sup>-1</sup>.

Les composés volatils, identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, sont constitués essentiellement de monomères. La réaction est donc essentiellement une réaction de dépolymérisation, associée à des réactions de pontages interchaînes pour les polymères *méta* et *para*.

### INTRODUCTION

La présence de groupements polaires mobiles, sur le noyau aromatique d'une chaîne polystyrène, peut notablement augmenter les valeurs des constantes diélectriques [1], comparativement au polystyrène: ainsi, la fixation de substituants acétoxyméthyls permet d'obtenir des produits (I) dont les permittivités varient de 4 à 5,5; cependant, les polymères I étaient, dans la plupart des cas, des mélanges d'isomères *ortho-para* ou *méta-para*.



Récemment, nous avons mis au point une méthode de synthèse des méthoxyméthylstyrènes **II** (**a** = *ortho*; **b** = *méta*; **c** = *para*), sous forme d'isomères purs [2] et entrepris l'étude des polymères correspondants **III**.

En effet, il est bien connu que la permittivité d'un polymère dépend, notamment, du moment dipolaire du motif constitutif, et l'étude des propriétés diélectriques permettra de mettre en évidence l'influence des substituants, selon leurs positions sur le noyau benzénique. Parallèlement à ces études diélectriques, il est nécessaire de connaître la stabilité thermique de ces échantillons. Ce travail a permis de déterminer les grandeurs cinétiques de la décomposition thermique et d'identifier les fractions volatiles, ce qui peut fournir une explication des mécanismes de pyrolyse.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation des polymères **III<sub>a, b, c</sub>**

Les monomères **II<sub>a, b, c</sub>** ont été préparés selon une procédure précédemment décrite [2]; les polymères **III<sub>a, b, c</sub>** ont été obtenus par polymérisation radicalaire en masse, en présence d'azobis isobutyronitrile [3]; les masses moléculaires et les températures de transition vitreuse sont données dans le Tableau 1.

### Dégradation thermique

La dégradation thermique a été effectuée à l'aide d'une thermobalance (G 70 Sétaram), sous un débit d'azote (3 l h<sup>-1</sup>). Nous avons travaillé en

TABLEAU 1

Masses moléculaires et températures de transition vitreuse des polyméthoxyméthylstyrènes

Polymère	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_g$ (°C)
<b>III<sub>a</sub></b>	63 000	160 000	2,54	69
<b>III<sub>b</sub></b>	60 000	238 000	3,96	29
<b>III<sub>c</sub></b>	116 000	470 000	4,05	56

programmation de température ( $2,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) ou en isotherme sur des échantillons de masse comprise entre 20 et 25 mg.

#### *Caractérisation des fractions volatiles*

Les fractions volatiles ont été récupérées à la température de l'air liquide lors de la dégradation d'échantillons de polymères, effectuée dans des tubes scellés sous vide primaire, placés dans un thermostat. Ces produits volatils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse, en programmation de température couplée à la spectrométrie de masse \*.

Les conditions opératoires sont les suivantes: chromatographe Hewlett-Packard 5710 A (Colonne BP1-50 m. Gaz vecteur: hélium. Programmation de température:  $140^{\circ}\text{C}$ , 2 min  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$   $250^{\circ}\text{C}$ , 30 min). Spectromètre de masse 2 AB-HF (source à  $190^{\circ}\text{C}$ , courant d'émission  $100\ \mu\text{A}$ , impact électronique  $70\ \text{eV}$ ).

## RESULTATS

### *Thermogrammes en programmation de température*

Les thermogrammes obtenus sont rassemblés Fig. 1. Ils traduisent l'évolution du taux de conversion  $\alpha$  défini comme le rapport de la masse disparue

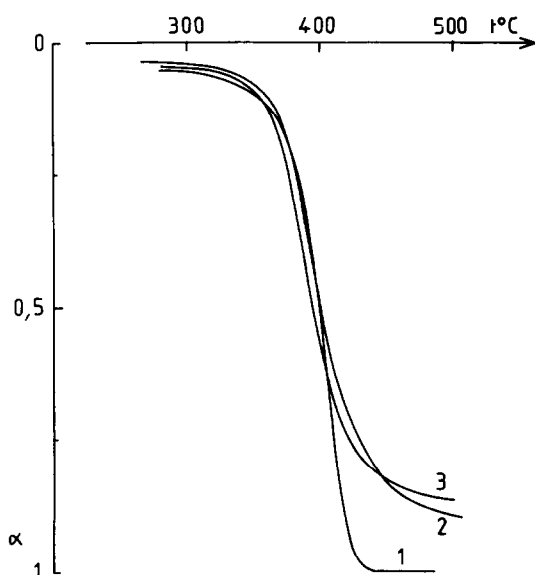


Fig. 1. Thermogrammes de décomposition des isomères du polyméthoxyméthylstyrène: (1) isomère *ortho*, (2) isomère *méta*, (3) isomère *para*.

\* CNRS, Service Central d'Analyse, B.P. 22, 69390 Vernaison, France.

sur la masse initiale, en fonction du temps. On observe que la perte de masse des trois isomères commence sensiblement vers 290°C et qu'il y a une seule étape. La décomposition de l'isomère *ortho* est complète à 440°C. Il ne reste aucun résidu solide. Par contre, la perte de masse n'est que de 90% environ pour les isomères *méta* et *para*, pour des températures supérieures à 500°C.

### *Thermogrammes en régime isotherme*

Pour chacun des isomères, plusieurs isothermes ont été effectués sous azote. Les courbes obtenues sont reportées sur les Figs. 2, 3 et 4.

### *Grandeurs cinétiques de décomposition globale*

En supposant que la réaction globale de décomposition obéisse à la relation classique

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

nous avons reporté, sur les Figs. 5, 6 et 7, l'évolution de la vitesse de volatilisation  $d\alpha/dt$  en fonction du taux de conversion. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés sur un ordinateur Apple II. Pour les trois isomères, on observe une augmentation rapide de la vitesse. Ceci correspond, essentiellement, à la mise en équilibre thermique de l'échantillon dont la température passe rapidement (environ 5 min) d'une température

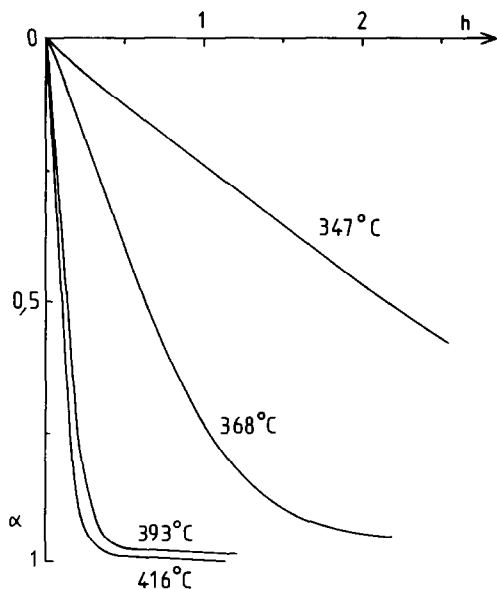


Fig. 2. Isothermes de décomposition du poly*ortho* méthoxyméthylstyrène.

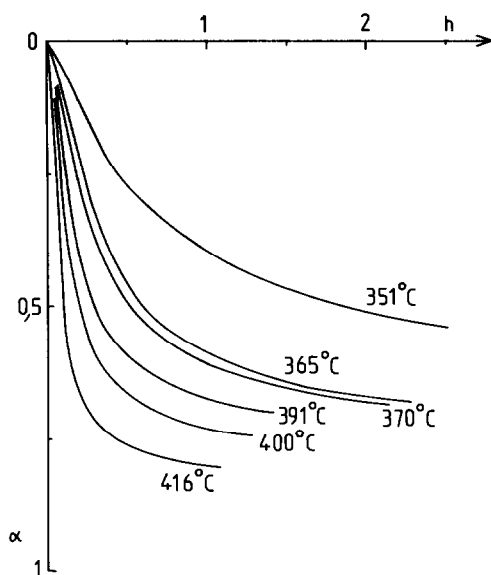


Fig. 3. Isothermes de décomposition du polyméta méthoxyméthylstyrène.

initiale de 80°C à la température de l'isotherme. Ensuite, on note la présence d'un maximum et une décroissance de la vitesse. Pour les isomères *méta* et *para*, cette décroissance, en fonction de  $\alpha$ , est sensiblement linéaire jusqu'à

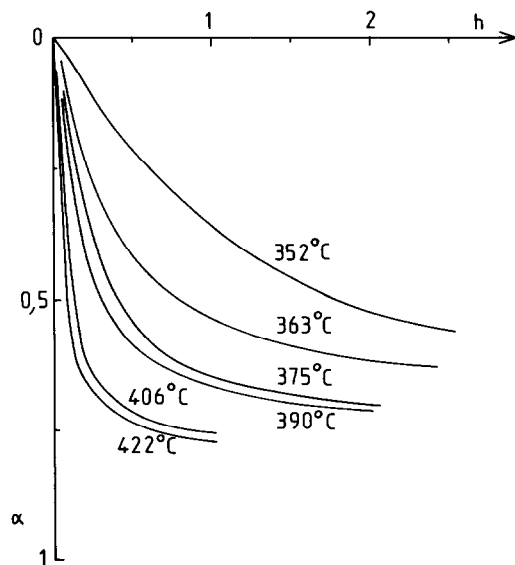


Fig. 4. Isothermes de décomposition du polypara méthoxyméthylstyrène.

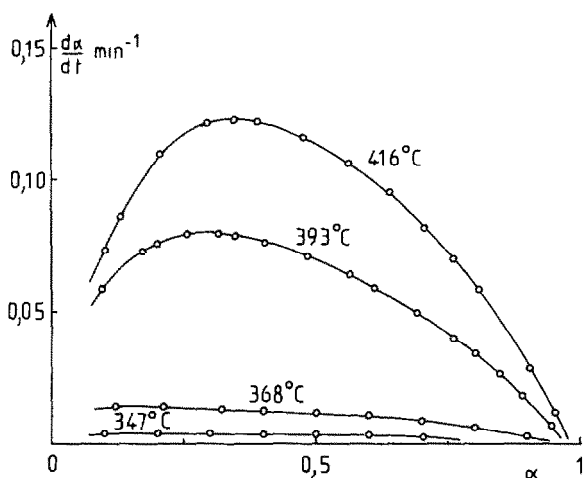


Fig. 5. Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction du taux de conversion du polyortho-méthoxyméthylstyrène.

des valeurs de  $\alpha$  voisines de 0,55. Dans ce domaine de perte de masse, la réaction globale de décomposition peut donc être assimilée à une réaction d'ordre 1. Au-delà, pour  $\alpha > 0,55$ , l'expression cinétique devient plus complexe.

Le calcul des énergies d'activation se fait à partir de la loi d'Arrhénius (Fig. 8). Ainsi, il a été calculé des valeurs de 32,5 et 31 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivement pour les isomères *mé*ta et *para*. Ces valeurs sont inférieures

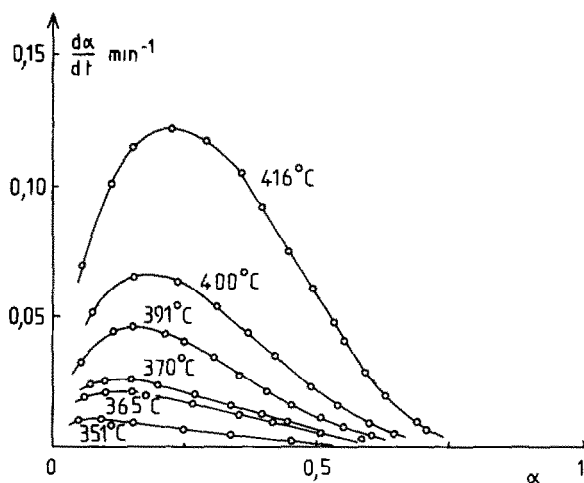


Fig. 6. Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction du taux de conversion du polyméta-méthoxyméthylstyrène.

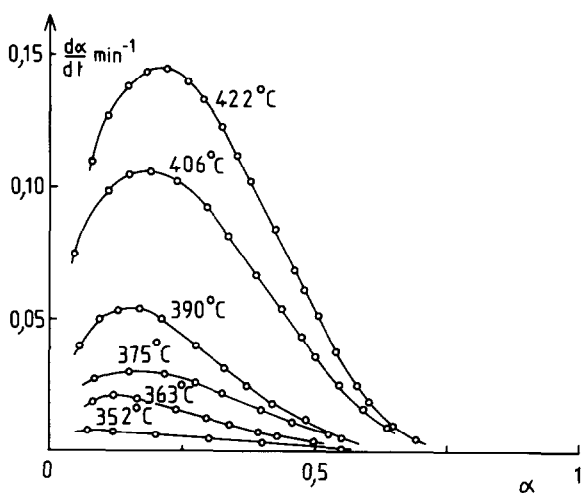


Fig. 7. Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction du taux de conversion du poly*para*méthoxyméthylstyrène.

à celles généralement admises pour le polystyrène [4–6], mais comparables à celles calculées pour des polystyrènes parasubstitués [6–8]. Les facteurs pré-exponentiels sont respectivement de  $5 \times 10^9$  et  $1,7 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ .

#### Caractérisation des fractions volatiles

La Fig. 9 donne les chromatogrammes obtenus pour les trois isomères. Les principaux produits identifiés sont rassemblés dans le Tableau 2.

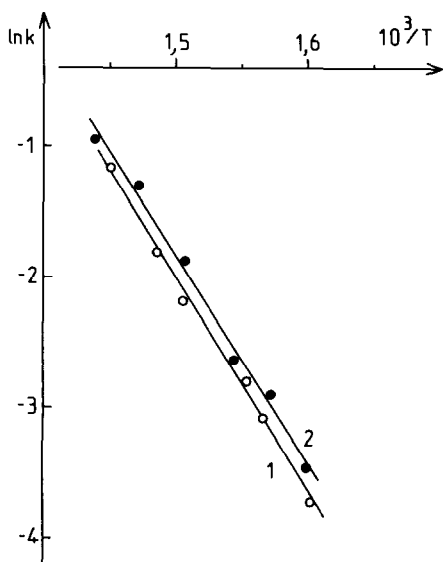


Fig. 8. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition globale des polyméthoxyméthylstyrènes: (1) isomère *mé*ta, (2) isomère *para* (ordre 1).

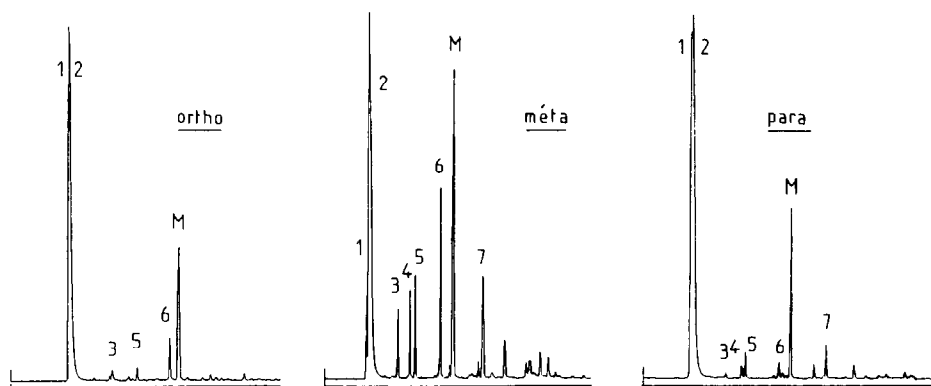


Fig. 9. Chromatogrammes des fractions volatiles issues de la décomposition thermique à 325°C des trois isomères du polyméthoxyméthylstyrène.

TABLEAU 2

Fractions volatiles issues de la décomposition

Formule développée probable	N° de pic du chromatogramme (Fig. 9)
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	1
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solvant (chromatographie)	2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CH}_3^a$	3
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_3^a$	4
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH}^a$	5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CHO}^a$	6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OCH}_3^a$ monomère	M
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OCH}_3^a$	7

<sup>a</sup> Isomères *ortho*, *méta* ou *para*.

On peut observer que l'isomère *ortho* donne un chromatogramme relativement simple où le constituant principal est le monomère. Les chromatogrammes de deux autres isomères font apparaître des produits secondaires autres que le monomère. Celui-ci reste, néanmoins, le constituant le plus important. Nous n'avons pas identifié des oligomères tels que dimères, trimères, etc., qui apparaissent souvent lors de dégradation de polymères substitués, sur le noyau benzénique [6-8] et même avec le polystyrène [9].

## DISCUSSION

La décomposition thermique des isomères du polyméthoxyméthylstyrène se traduit essentiellement par une réaction de depolymérisation. La présence majoritaire du monomère, dans les trois chromatogrammes, confirme ce résultat (pic M).



Cependant, l'isomère *ortho* a un comportement un peu différent des isomères *méta* et *para*. Pour ces derniers, la décomposition ne se traduit pas par une perte de masse totale. Il reste un résidu solide laissant supposer une certaine réticulation déjà observée sur les polychlorométhylstyrènes [8]. Cette réticulation est liée à la présence d'un substituant sur le noyau benzénique; elle semble défavorisée dans le cas de l'isomère *ortho*. On peut envisager une coupure radicalaire du substituant  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  conduisant à la formation de radicaux méthylènes  $-\text{CH}_2\cdot$  ou méthylénoxy  $-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ; la réaction de pontage se produisant sur les chaînes latérales. Cette même coupure radicalaire explique la présence de l'éther méthylique (pic 1).

La présence de produits légers comportant des substituants alcools  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou aldéhydes  $-\text{CHO}$  (pics 5 et 6) peut s'expliquer par la formation de radicaux méthylénoxy  $-\text{CH}_2\text{O}\cdot$  à partir de monomères issus de la depolymérisation: (1) Pour les alcools, par arrachement des radicaux hydrogène sur les chaînes latérales de molécules voisines; (2) Pour les aldéhydes, par libération d'un radical hydrogène [10].

La présence de produits légers comportant des substituants méthyls  $-\text{CH}_3$  (pics 3 et 4) est provoquée par des arrachements de radicaux hydrogène sur les chaînes latérales, par des radicaux comportant le groupement méthylène  $-\text{CH}_2\cdot$ . Nous avons déjà rencontré de tels produits pour les polychlorométhylstyrènes [8].

## CONCLUSIONS

Le comportement thermique des trois isomères du polyméthoxyméthylstyrène a été étudié par thermogravimétrie. La température de début de décomposition est environ  $290^\circ\text{C}$ .

Pour l'isomère *ortho*, la dégradation est complète et n'a pas d'ordre.

Pour les isomères *méta* et *para*, la dégradation laisse apparaître un léger résidu insoluble. La réaction est d'ordre 1 dans un large domaine de perte de masse. Les énergies d'activation sont de 32,5 et 31 kcal mol<sup>-1</sup>.

Les produits issus de la décomposition sont essentiellement le monomère et des styrènes substitués, par des groupements alcools ou aldhydes.

## REFERENCES

- 1 H. Amadei, J.P. Montheard, G. Boiteux-Steffan, J.M. Lucas et G. Seytre, Makromol. Chem., 186 (1985) 1321.
- 2 J.P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos et Q.T. Pham, Makromol. Chem., 186 (1985) 2513.
- 3 J.P. Montheard, B. Boinon, D. Ainad-Tabet et Q.T. Pham, Polym. Bull., 16 (1986) 59.
- 4 B.V. Kokta, J.L. Valade et W.N. Martin, J. Appl. Polym. Sci., 17 (1973) 1.
- 5 C. Bouster, P. Vermande et J. Veron, J. Anal. Appl. Pyrol., 1 (1980) 297.

- 6 R.H. Still et A. Whitehead, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 1215.
- 7 N. Inagaki, Y. Tagaki et K. Katsura, *Eur. Polym. J.*, 13 (1977) 433.
- 8 B. Boinon et J.P. Montheard, *Eur. Polym. J.*, 22 (1986) 37.
- 9 C.N. Cascaval, S. Strauss, D.W. Brown et R.E. Florin, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 (1976) 81.
- 10 R.L. Huang, S.H. Goh et S.H. Ong, *The Chemistry of Free Radicals*, Edward Arnold, London, 1974, p. 50.