

DEGRADATION THERMIQUE DE POLY- α -ACETOXYSTYRENES PARA-SUBSTITUES

B. BOINON, M.J. BOINON et J.P. MONTHEARD *

Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Etienne, 23, rue du Docteur Paul Michelon, F-42023 Saint-Etienne Cédex (France)

(Reçu le 12 décembre 1984)

ABSTRACT

A kinetic study of the overall thermal decomposition of two poly *para*-substituted α -acetoxystyrenes ($R = \text{CH}_3, \text{Cl}$) has been carried out. The reaction order is one, over a wide interval of mass loss. The activation energy has been calculated: 42 kcal mol⁻¹ for $R = \text{CH}_3$ and 48 kcal mol⁻¹ for $R = \text{Cl}$.

The solid residues have been previously identified as poly *para*-substituted phenylacetylenes with a relatively low molecular mass. The volatile compounds, identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry are chiefly acetic acid, acetic anhydride, *para*-substituted acetophenone and the initial monomer. The reaction of the thermal decomposition is probably a superposition of two reactions: loss of acetic acid and partial depolymerization. A mechanism is proposed.

RESUME

Une étude cinétique de la décomposition thermique globale de deux poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués ($R = \text{CH}_3, \text{Cl}$) a été entreprise. La réaction peut être considérée comme étant d'ordre 1 dans un large domaine de perte de masse. L'énergie d'activation est alors de 42 kcal mol⁻¹ pour $R = \text{CH}_3$ et de 48 kcal mol⁻¹ pour $R = \text{Cl}$.

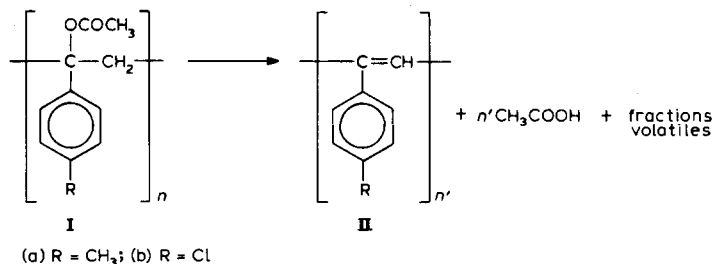
Les résidus solides ont déjà été identifiés comme étant des polyphénylacétylènes *para*-substitués de masse molaire relativement faible. Les composés volatils ont été identifiés par CPG-MS comme étant, essentiellement, l'acide acétique, l'anhydride acétique, l'acétophénone *para*-substituée et le monomère. La réaction de décomposition thermique est donc vraisemblablement la superposition de deux réactions: la perte d'acide acétique et la dépolymérisation partielle. Un mécanisme est proposé.

INTRODUCTION

La polymérisation des alcynes, en présence de catalyseurs complexes fait l'objet, depuis quelques années, de nombreux travaux [1], en raison de

* Personne à qui doit être envoyée la correspondance.

l'intérêt porté aux composés organiques conjugués, susceptibles d'être conducteurs de l'électricité. En effet, des systèmes tels que le polyphénylacétylène * dopé par le pentafluorure d'arsenic présentent de bonnes valeurs de la conductivité [2]. Parmi les voies de préparation possibles, la pyrolyse des poly- α -acétoxystyrènes ** *para*-substitués (I) permet l'obtention des dérivés polyacétyléniques (II).



Les poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués ont fait l'objet d'une étude séparée; ces composés, que l'on peut facilement synthétiser, présentent d'intéressantes propriétés diélectriques [3-5]. Précédemment, nous avons étudié la pyrolyse de toute une série de polymères I (R = CH₃, Cl, OCOCH₃, OCOC₂H₅, OCOC₃H₇, OCOOCH₃) [6], dont les masses molaires \bar{M}_n variaient de 60 à 240 $\times 10^3$; celle des polyphénylacétylènes correspondants étant voisine de 10³. Il a été entrepris, pour deux polymères I particuliers (R = CH₃, Cl) une étude cinétique du phénomène de pyrolyse ainsi qu'une caractérisation de toutes les fractions obtenues.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dégradation thermique

La dégradation thermique des poly *para*-méthyl- ou *para*-chloro- α -acétoxystyrènes a été suivie par analyse thermogravimétrique sur un appareil G 70 (Sétaram) sous débit d'azote (3 l h⁻¹). Nous avons travaillé en programmation de température (2,3°C min⁻¹) ou en régime isotherme sur des échantillons de masse comprise entre 35 et 40 mg.

Caractérisation des fractions volatiles

Les produits ont été récupérés dans l'air liquide lors de la dégradation des poly- α -acétoxystyrènes effectuée dans des tubes scellés sous vide primaire, et placés dans un thermostat. Ces produits volatils sont ensuite analysés par

* Nom systématique: poly(phényl-1 vinylène).

** Nom systématique: poly(acétoxy-1 phényl-1 éthylène).

chromatographie en phase gazeuse, en programmation de température couplée à un spectromètre de masse *. Les conditions opératoires sont les suivantes: chromatographe Perkin-Elmer Sigma 3B (colonne OV101, gaz vecteur hélium, programmation de température de 40 à 260°C à raison de 4°C min⁻¹). Spectrométrie de masse VG 70.70 F (source à 200°C, courant d'émission 100 μA et d'énergie d'ionisation 70 eV).

RESULTATS

Thermogrammes en programmation de température

Les thermogrammes obtenus sont donnés Fig. 1. Ils font apparaître deux étapes successives: pour les deux polymères étudiés, la première étape commence vers 140°C et se termine vers 230°C, pour le polymère *para*-méthylé, et vers 270°C pour le polymère *para*-chloré. Les pertes de poids correspondantes sont, respectivement, de 40 et 55%, alors que la perte d'une mole d'acide acétique par motif élémentaire correspondrait à 34% (*para*-méthyl) et 30,5% (*para*-chloro).

Les résidus solides ont bien été identifiés comme étant des polyphénylacétylènes *para*-substitués [6].

La deuxième étape débute vers 280°C pour un dérivé *para*-méthylé et 295°C pour le produit *para*-chloré, et correspond à la dégradation des polyphénylacétylènes.

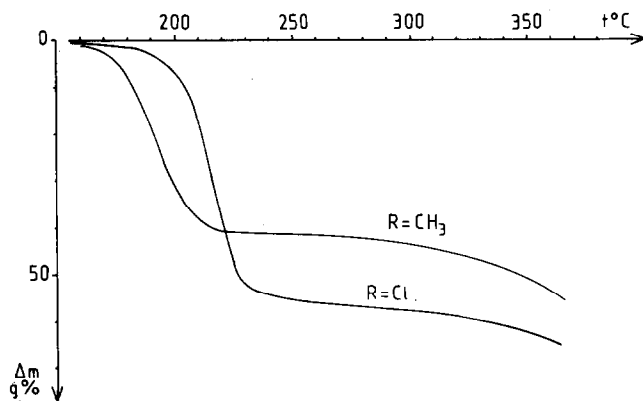


Fig. 1. Thermogrammes de décomposition de poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués en programmation de température (2,3°C min⁻¹) sous azote (3 l h⁻¹).

* C.N.R.S., Service Central d'Analyse, B.P. 22, 69390 Vernaison, France.

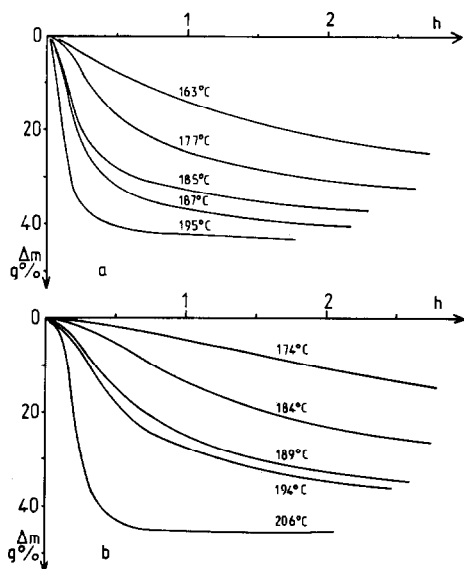


Fig. 2. Isothermes de décomposition: (a) polymère *para*-méthylé; (b) polymère *para*-chloré.

Thermogrammes en régime isotherme

Pour les deux polymères, nous avons tracé une série d'isothermes de décomposition sous azote; les courbes obtenues sont reportées sur les Fig. 2a (*para*-méthyl) et 2b (*para*-chloro).

Grandeurs cinétiques de décomposition globale

A partir des réseaux d'isothermes précédents, nous avons reporté, sur les Fig. 3a et 3b, la variation de la vitesse $d(\Delta m)/dt$ en g% par minute en fonction de la perte de masse Δm (g%) à l'instant t , respectivement, pour le produit *para*-méthylé et *para*-chloré.

Nous observons, dans un domaine compris entre 0 et 10% environ (un peu plus à haute température, après la mise en équilibre thermique de l'échantillon) une vitesse de décomposition sensiblement constante: l'ordre de la réaction peut être considéré comme égal à zéro. Dans le domaine compris entre 10 et 30%, une relation linéaire de pente négative, entre la vitesse et la perte de masse, impliquerait une réaction d'ordre 1. La pente de ces droites donne la constante de vitesse. L'extrapolation à vitesse nulle donne sensiblement la composition du polymère correspondant à la perte de l'acide acétique seul. Au-delà de 30%, l'expression cinétique devient plus complexe. Le calcul des énergies d'activation est effectué en portant le logarithme népérien des constantes de vitesse, en fonction de l'inverse de la température absolue (Fig. 4). Il a été ainsi calculé des valeurs de 42 et 48 kcal mol⁻¹,

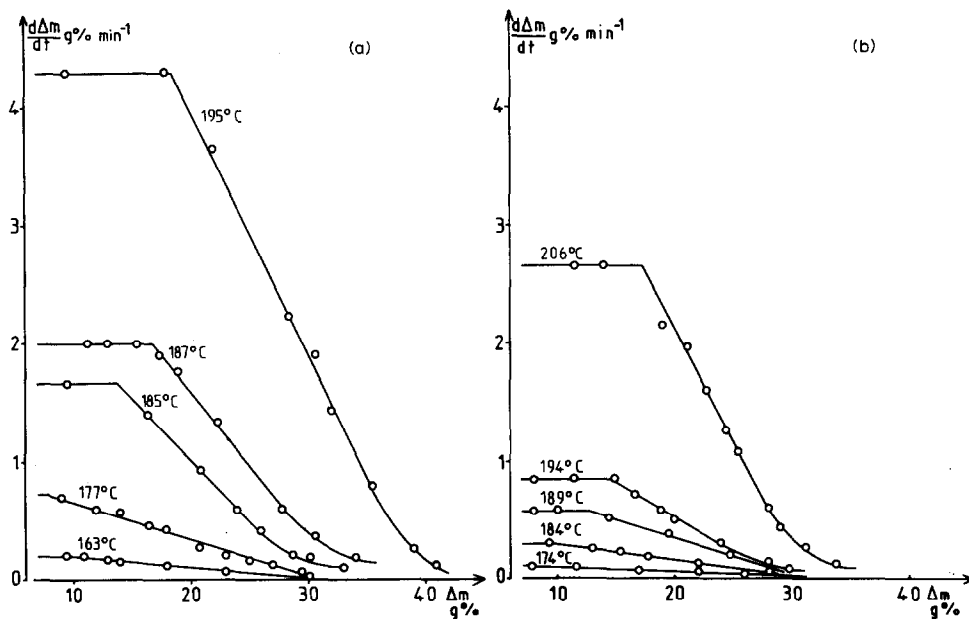


Fig. 3. (a) Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction de la perte de poids pour le polymère *para*-méthylé. (b) Variation de la vitesse de décomposition globale en fonction de la perte de poids pour le polymère *para*-chloré.

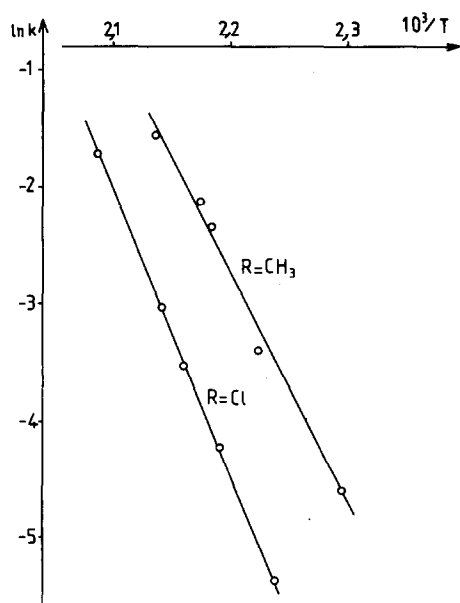


Fig. 4. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition globale des poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués (ordre 1).

TABLE 1

Caractérisation des résidus solides en fin de première étape de décomposition

Polymère	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Microanalyse				NMR ^1H δ (ppm)	
			C	H	O	Cl		
IIa	840	4290	calc	93,1	6,9	0	—	2,4, CH_3
			tr	90,0	6,9	2,2	—	6,5-7, Ar^a
IIb	720	1840	calc	70,3	3,7	—	26,0	6,5-7, Ar^a
			tr	69,9	3,9	—	25,6	

^a Ar: déplacements relatifs aux protons des cycles aromatiques.

respectivement, pour les produits *para*-méthylé et *para*-chloré. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle obtenues pour le poly- α -acétoxystyrène (40,6 kcal mol⁻¹) [7] et pour le polyacétate de vinyle (40 kcal mol⁻¹) [8]. Enfin, les constantes de vitesse absolues sont, respectivement, de $8,8 \times 10^{18}$ et 2×10^{21} min⁻¹.

Caractérisation des résidus solides

Les produits solides, obtenus en fin de première étape de décomposition (Fig. 1), ont été caractérisés par microanalyse, GPC, IR et ^1H NMR [6]. Nous rappelons brièvement l'essentiel des résultats dans le Tableau 1. Nous observons, du moins pour le polyphénylacétylène *para*-méthylé, la présence d'oxygène indiquant une dégradation incomplète, même en fin de première étape de décomposition. Ceci traduit la présence de quelques groupements esters sur la chaîne aliphatique. Nous avons alors réalisé quelques analyses pour les polymères de départ, après pyrolyse en régime isotherme à une température nettement inférieure à celle correspondant au palier de la première décomposition. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. On peut observer, dans les deux cas, que le pourcentage d'oxygène résiduel décroît avec la masse molaire du polymère.

TABLE 2

Taux d'oxygène résiduel et masse molaire des résidus solides pour différentes isothermes

Polymère initial	Isotherme (°C)	Oxygène (g%)		$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	
		Initial	Résiduel	Initial	Après pyrolyse
Ia	149	18,2	3,5	59	2,050
	230	18,2	2,2	59	0,840
Ib	174	16,3	2,5	80	11,000
	270	16,3	0,0	80	0,720

Caractérisation des fractions volatiles

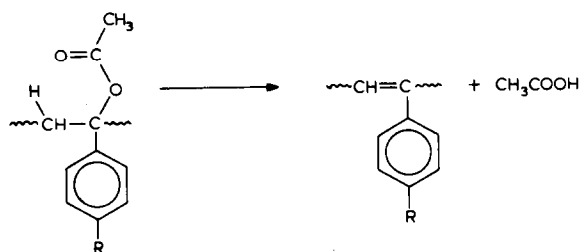
Dans les deux cas, les fractions volatiles ont été identifiées par spectrométrie de masse, après avoir été séparées par chromatographie en phase gazeuse (les spectres de masse des *para*-méthyl- α -acétoxystyrène, *para*-chloro- α -acétoxystyrène, *para*-méthyl- et *para*-chloroacétophénone ont été précédemment publiés [9,10]).

Nous observons essentiellement la présence d'acide et d'anhydride acétique, des acétophénones *para*-substituées correspondantes ($R-C_6H_4-CO-CH_3$ avec $R = CH_3, Cl$). Pour le dérivé *para*-méthylé, le monomère est également présent ($CH_3-C_6H_4-C(OCOCH_3)=CH_2$).

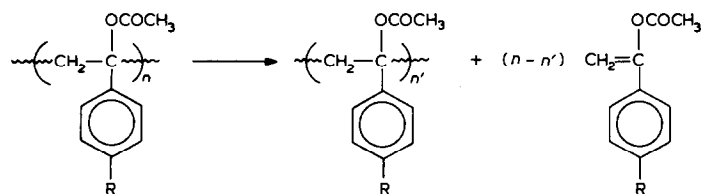
DISCUSSION

L'ensemble de ces résultats montre que la dégradation thermique des poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués est, en fait, la superposition de deux réactions simultanées: la perte d'acide acétique et la dépolymérisation.

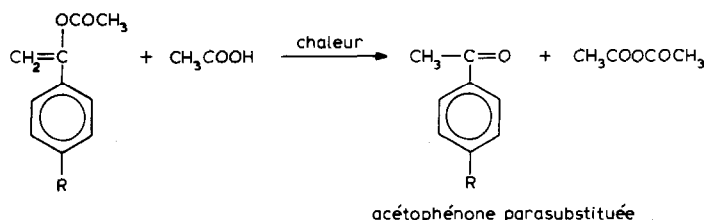
Le départ d'acide acétique s'interprète selon le mécanisme classique d'une élimination à six centres



La dépolymérisation avec formation des monomères de départ est suivie de la dégradation de ces derniers, en présence d'acide acétique [11]. Par départ de cétène, il y a formation d'anhydride acétique et de l'acétophénone *para*-substituée.



Cette double réaction de dépolymérisation et de perte d'acide acétique est compatible avec les résultats observés. En effet, nous pourrions proposer le départ d'acide acétique avec la formation de composés polyacétyléniques de haute masse, suivie de la dépolymérisation de ceux-ci. Ce dernier processus ne peut être envisagé puisque, dans le domaine de température considéré, les



analyses laissent apparaître une certaine quantité d'oxygène résiduel indiquant la présence de fonctions ester sur la chaîne aliphatique. Par contre, le premier schéma est confirmé par le fait que le pourcentage d'oxygène restant décroît avec la masse moyenne du polymère obtenu, au fur et à mesure que la température de l'isotherme de décomposition s'élève.

CONCLUSIONS

L'étude de la dégradation thermique de deux poly- α -acétoxystyrènes *para*-substitués a montré l'existence de deux phénomènes simultanés: le départ d'acide acétique et la dépolymérisation importante des polymères initiaux. Il ne semble pas possible, en abaissant la température de pyrolyse, d'augmenter la masse molaire des polyphénylacétylènes *para*-substitués, formés sans conserver une certaine fraction de groupements esters sur la chaîne aliphatique. Cependant, certains des produits obtenus ont des masses molaires relativement élevées ($\bar{M}_n \approx 11\,000$) et doivent présenter des longueurs de chaîne conjuguées suffisamment importantes pour posséder des propriétés semi-conductrices, après dopage par l'iode ou le pentafluorure d'arsenic. L'étude de ces propriétés est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.I. Simionescu et V. Percec, *Prog. Polym. Sci.*, 8 (1982) 133.
- 2 E.T. Khang, A.P. Blatt, E. Villaroel, W.A. Anderson et P. Ehrlich, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 20 (1982) 143.
- 3 J.P. Montheard, M. Camps, G. Seytre, J. Guillet et J.C. Dubois, *Angew. Makromol. Chem.*, 72 (1978) 45.
- 4 G. Seytre, J.P. Montheard, M. Camps et S. Kawaye, *Angew. Makromol. Chem.*, 106 (1982) 169.
- 5 A. Belfkira, M. Camps, J.P. Montheard et G. Steffan, *Polymer*, sous presse.
- 6 B. Boinon, A. Belfkira, M. Camps et J.P. Montheard, *Makromol. Chem., Rap. Comm.*, 5 (1984) 477.
- 7 Z. Sahraoui, J.C. David et J.M. Vergnaud, *J. Appl. Pyrol.*, 2 (1980) 141.
- 8 A. Servotte et V. Désreux, *J. Polym. Sci., Part C*, 22 (1968) 367.
- 9 J.P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos et M.O. Ait Yahia, *J. Chem. Res.*, M (1983) 2127.
- 10 M.O. Ait Yahia, Thèse de 3^o Cycle, Université de Lyon, 1980.
- 11 J.P. Montheard, M. Camps et A. Benzaid, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1-2 (1981) 33.