

50376
1980
32

50376
1980
32

N° d'ordre : 817

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Patrick VERDAVAINE

**STABILITE THERMIQUE ET AUTOINFLAMMATION
DE LA POLYVINYL 4 PYRIDINE QUATERNISEE
PAR LE BROMURE D'HYDROGENE ET LES BROMOALCANES**



Soutenue le 10 mars 1980 devant la Commission d'Examen

MM. M. LUCQUIN	Président
C. LOUCHEUX	Examineur
L. DELFOSSE	Examineur
G. GEUSKENS	Membre invité

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SCHAMPS Joël	Physique
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STERBOUL François	Informatique
M.	TAILLIEZ Roger	Biologie
M.	THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
M.	WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MES AMIS

EN TEMOIGNAGE D'AFFECTION

ET DE RECONNAISSANCE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous la direction de Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX et au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur le Professeur M. LUCQUIN. Nous tenons à les remercier pour nous avoir accueilli, conseillé et encouragé. Nous leur exprimons toute notre gratitude et notre sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur G. GEUSKENS de l'Université Libre de Bruxelles a bien voulu nous honorer de sa présence et participer à notre Jury. Nous le prions d'accepter nos remerciements les plus respectueux.

Nous remercions également Monsieur L. DELFOSSE, Maître-Assistant, pour ses judicieux conseils, pour l'attention critique et constructive qu'il a portée au bon déroulement de ce travail et pour le climat de bonne humeur qu'il a su créer et maintenir dans notre équipe. Qu'il trouve ici l'expression de notre cordiale amitié.

Notre reconnaissance et nos remerciements vont aussi à Mademoiselle C. BAILLET et à Monsieur J.M. DESCAMPS pour les discussions fructueuses que nous avons eues et pour l'aide que nous avons reçue.

Nous associons à ces remerciements tous nos collègues, techniciens et chercheurs, des deux laboratoires pour leur collaboration indispensable dans de nombreux domaines.

Nous tenons à remercier enfin plus particulièrement Mademoiselle A. OLIVIER pour la dactylographie, Madame L. SAINLEGER pour l'impression, Monsieur B. LHOYEZ pour les reproductions de figures et les photographies et Madame G. THOMAS et Monsieur P. BARTIER pour les photocopies et l'empilement de cette thèse.

SOMMAIRE

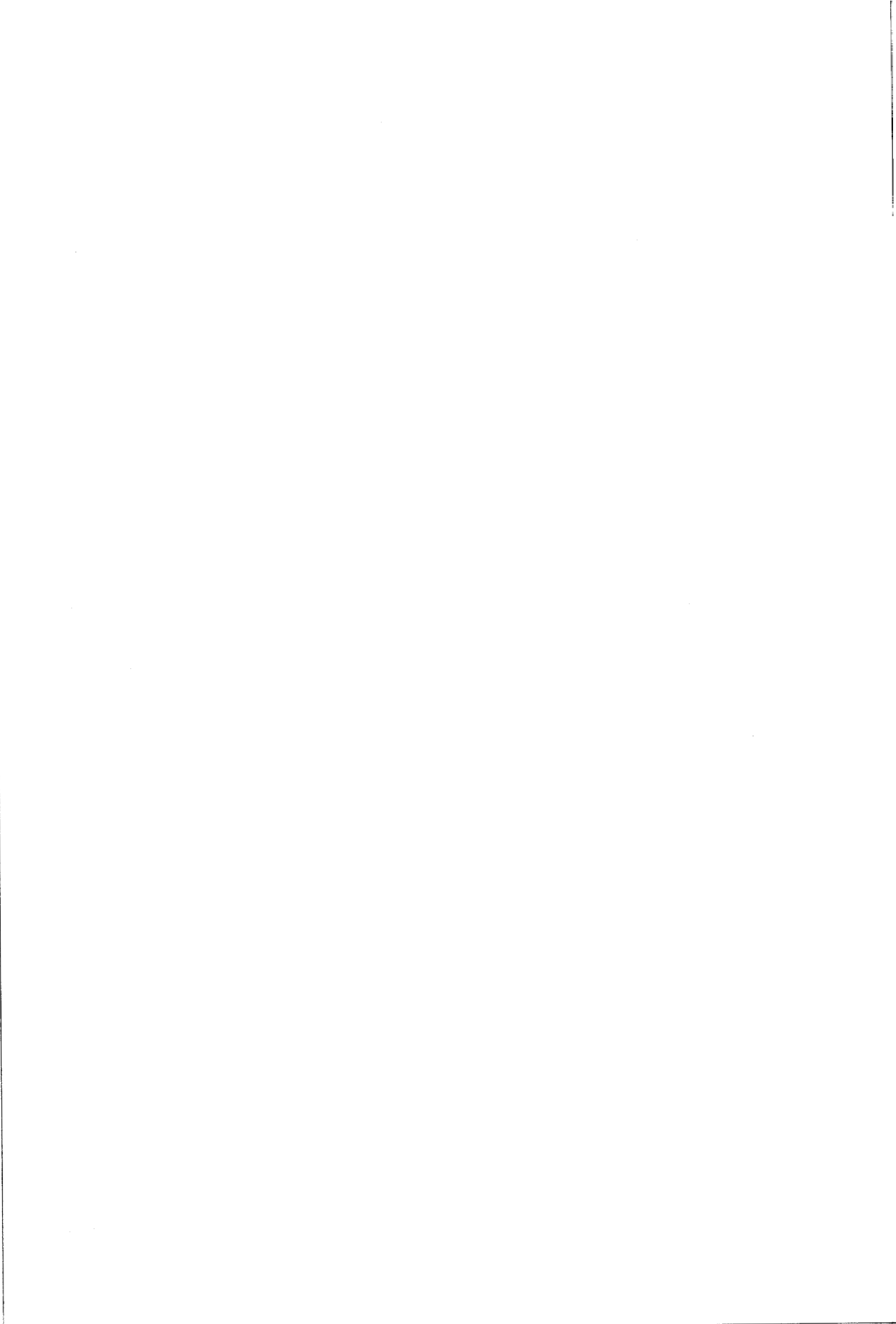
	pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : <u>PREPARATION DES PRODUITS</u>	
1 - Préparation des homopolymères	11
a - Synthèse de la polyvinyl 4 pyridine	11
b - Synthèse de la polyvinyl 4 pyridine quaternisée	14
c - Détermination du taux de quaternisation	19
2 - Préparation des copolymères	25
a - Synthèse des copolymères styrène- vinyl 4 pyridine	25
b - Synthèse des copolymères styrène- vinyl 4 pyridine quaternisés	37
Bibliographie	41
CHAPITRE II : <u>METHODES D'ETUDE PHYSICOCHEMQUES</u>	
1 - Mesure de la température d'auto- inflammation	47
a - Appareillage	47
b - Mode opératoire	48
2 - Thermogravimétrie	50
a - Appareillage	51
b - Conditions expérimentales	54
Bibliographie	73

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

A - POLYVINYL 4 PYRIDINE QUATERNISEE ET NON QUATERNISEE	79
1 - Autoinflammation	79
a - Description	79
b - Interprétation qualitative	82
2 - Thermogravimétrie	91
a - Description	91
1 a - Thermogrammes de la P4VP	91
2 a - Thermogrammes de la P4VPQ 18,6 %	94
3 a - Thermogrammes de la P4VPQC ₃ à différents τ_m	99
4 a - Similitudes entre les thermo- grammes	103
5 a - Thermogrammes des P4VPQC ₂ et C ₄ à différents τ_m	105
6 a - Thermogrammes de la P4VPQC ₁₀ à différents τ_m	108
7 a - Thermogrammes de la P4VPQH à différents τ_m	112
b - Etude qualitative	116
1 b - Fixité en température	116
2 b - Températures de perte de masse principale	118
3 b - Poids perdu au cours du premier phénomène	125
4 b - Amplitude du premier phénomène	132
c - Etude théorique et bibliographique	136
1 c - Méthodes à une courbe	141
1 - Méthodes différentielles	141
2 - Méthodes intégrales	142
2 c - Méthodes à plusieurs courbes	151
d - Etude quantitative	153

3 - Discussion	161
a - Relations entre la thermogravimétrie et l'autoinflammation	161
b - Mécanisme de décomposition thermique	173
c - Relations entre l'autoinflammation et le mécanisme de décomposition	178
d - Mécanisme d'autoinflammation	180
B - COPOLYMERE STYRENE-VINYL 4 PYRIDINE QUATERNISE ET NON QUATERNISE	183
1 - Autoinflammation	183
2 - Thermogravimétrie	186
Bibliographie	193
CONCLUSION	199

I N T R O D U C T I O N



L'étude de la cinétique de réaction de groupements fonctionnels portés par la chaîne latérale de chaque unité de répétition d'un polymère, a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser, parmi d'autres polymères, à la quaternisation des polyvinylpyridines et donc à la polyvinyl 4 pyridine.

La quaternisation est une réaction de substitution qui permet de fixer sur l'atome d'azote du noyau pyridine une chaîne alkyle par exemple, à partir essentiellement d'un bromure ou d'un chlorure. L'intérêt de cette quaternisation est qu'elle représente un moyen commode d'introduire un halogène dans la macromolécule. Or on sait que ces dérivés, en particulier le brome, sont très utilisés comme agents d'ignifugation. On introduit donc généralement dans le polymère un additif hautement halogéné par simple mélange, ou mieux par réaction chimique, chloration du polyéthylène par exemple. Dans ce cas, l'halogène est lié au polymère par une liaison σ ; la quaternisation au contraire, aboutit à une liaison ionique entre le brome et l'azote, ce dernier étant simultanément engagé dans une liaison covalente avec le radical ayant servi à la quaternisation. Il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés de cette association $\text{Br}^- \text{N}^+ - \text{C} (\text{ou H})$ vis-à-vis de l'autoinflammation et de la stabilité thermique.

Nous avons d'abord synthétisé les polymères nécessaires à notre étude : la polyvinyl 4 pyridine, la polyvinyl 4 pyridine quaternisée par des bromures d'alkyle de longueur de chaîne décroissante (bromo 1 décane, bromo 1 butane, bromo 1 propane, bromo éthane, acide bromhydrique) et des copolymères styrène-vinyl 4 pyridine quaternisés par l'acide bromhydrique à différents pourcentages en vinyl 4 pyridine.

Dans un second temps nous avons utilisé des méthodes physico-chimiques pour étudier le comportement thermique de ces polymères. La mesure de la température d'autoinflammation, a été suivie par des expériences de thermogravimétrie. Cette technique constitue en effet un puissant outil d'étude de la stabilité des polymères et permet d'expliquer certaines de leurs propriétés vis-à-vis de l'autoinflammation. On sait que

l'une des étapes préliminaire et essentielle à cette dernière, est la pyrolyse qui conditionne par sa vitesse et sa plus ou moins grande facilité, la réaction d'oxydation de phase gazeuse, celle-ci conduisant ensuite à l'inflammation du matériau.

Nous montrerons que dans le cas des polyvinylpyridines, la dégradation thermique commence par la perte du greffon apporté par la quaternisation, perte associée au passage en phase gazeuse de produits bromés dont l'importance des réactions de promotion comme d'inhibition est bien connue. Nous proposons un mécanisme d'autoinflammation essentiellement étayé par les réactions déjà connues du brome dans ce type de phénomène et par les expériences de thermogravimétrie.

Enfin, notre étude débouche sur une tentative d'ignifugation d'un polymère usuel, le polystyrène, par copolymérisation de styrène et de 4VP et par la quaternisation des motifs 4VP par l'acide bromhydrique qui nous a semblé l'agent quaternisant le plus efficace.

C H A P I T R E I

PREPARATION DES PRODUITS



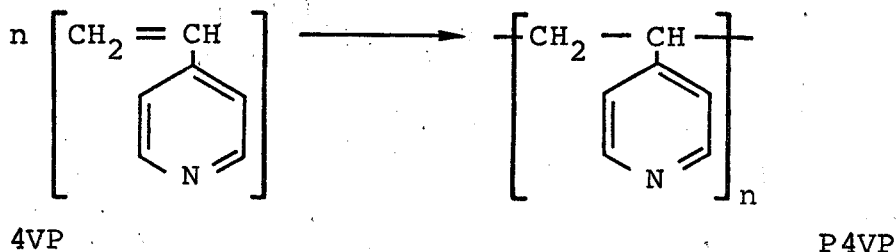
GLOSSAIRE

P4VP	: polyvinyl 4 pyridine
4VP	: vinyl 4 pyridine
A.I.B.N.	: azo-bis-isobutyronitrile
\bar{M}_w	: masse moléculaire moyenne en poids
$[\eta]$: viscosité intrinsèque
τ_m	: taux de quaternisation en motifs
P4VPQ	: polyvinyl 4 pyridine quaternisée
P4VPQC ₂ x %	: polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo éthane à un τ_m de x %
I.R.	: infra-rouge
P4VPQH	: polyvinyl 4 pyridine quaternisée par l'acide bromhydrique
P4VPQC ₁₀	: polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo 1 décane
F ₁	: fraction molaire de 4VP dans le copolymère formé
f ₁	: fraction molaire de 4VP dans le mélange monomère
copo ST-4VP	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine
copo ST-4VPQ	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine quaternisé
copo ST-4VP x %	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine avec x % de vinyl 4 pyridine
copo ST-4VPQH x %	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine avec les x % de vinyl 4 pyridine quaternisés par l'acide bromhydrique

1 - PREPARATION DES HOMOPOLYMERES

a - Synthèse de la P4VP

La P4VP est obtenue par polyaddition du monomère vinyl 4 pyridine.



La réaction a lieu en présence d'un amorceur, soit radicalaire soit ionique. Dans le cas présent, nous utilisons l'A.I.B.N. (azo-bis-isobutyronitrile) qui conduit à une polymérisation radicalaire. On obtient ainsi un polymère de structure atactique (Position aléatoire des chaînes latérales par rapport à la chaîne principale).

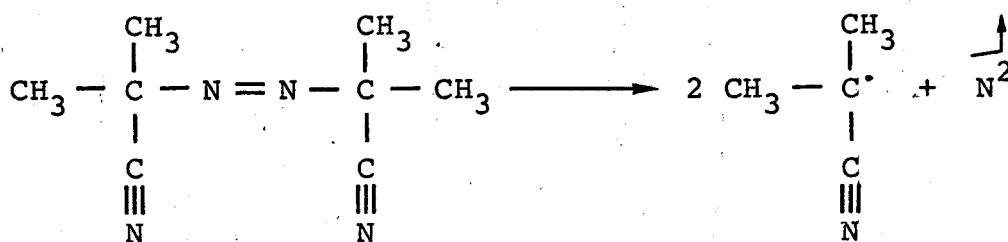
Pour préparer la P4VP nous employons un mélange de monomère, de solvant (le chloroforme) et d'amorceur (l'A.I.B.N.).

A titre d'exemple, pour 50 g de monomère nous avons utilisé 100 cm³ de chloroforme et 0,5 g d'A.I.B.N., soit une concentration de 1 % par rapport au poids de monomère ; plus la quantité d'amorceur est importante, plus la longueur des chaînes diminue.

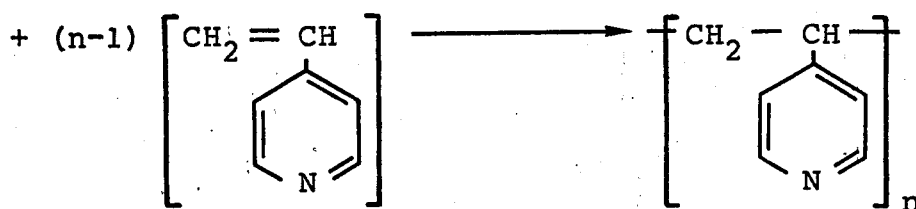
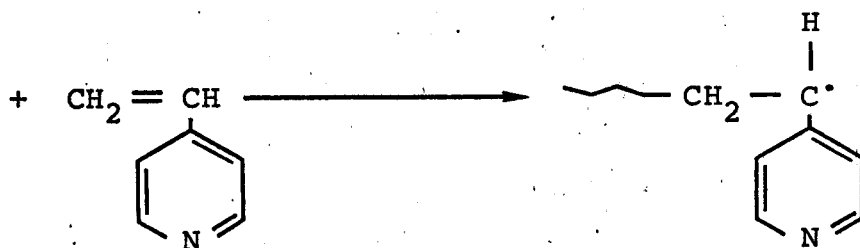
Le monomère (Fluka ou Merck) est distillé deux fois sous pression réduite (0,1 Torr) pour éliminer toute trace de stabilisateur (celui-ci est incorporé par le fabricant pour éviter l'autopolymérisation du monomère). Nous réalisons ensuite le mélange monomère, solvant et amorceur dans un ballon à sceller. Plusieurs dégazages par la technique des refroidissements et réchauffages successifs sont effectués pour éliminer toute

présence d'air et donc d'oxygène. Le ballon scellé est placé pendant une douzaine d'heures dans un bain d'huile thermostaté à 60°C.

Schéma réactionnel



A.I.B.N.



P4VP

On libère ensuite le contenu du ballon. Le mélange incolore au départ, est devenu orangé ou vert suivant les cas ; c'est un phénomène que l'on rencontre fréquemment lors de la polymérisation de ce type de produit. Nous constatons également une augmentation de la viscosité du milieu, par rapport à

celle du mélange de départ. Le polymère ainsi obtenu est dilué dans du chloroforme et précipité en laissant tomber goutte à goutte la solution dans de l'éther éthylique. Nous récupérons la P4VP par filtration, après plusieurs lavages à l'éther. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le rendement est d'environ 60 % par rapport au poids du monomère introduit.

Nous avons réalisé un spectre infra-rouge à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, modèle 257, et déterminé la masse moléculaire moyenne en poids \bar{M}_w à l'aide d'un viscosimètre automatique Ubbelohé modifié.

Le calcul de \bar{M}_w se fait de la façon suivante :

le polymère est dissous dans l'éthanol dans la proportion de 1 % (100 mg de P4VP dans 10 cm³ d'éthanol). On détermine le temps d'écoulement de la solution de polymère à travers un capillaire placé dans un bain thermostaté à 25°C.

On appelle viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'un polymère, la limite du rapport

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{quand } C \text{ tend vers zéro}$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

t : temps d'écoulement de la solution de polymère

t₀ : temps d'écoulement du solvant

η₀ : viscosité du solvant

C : concentration de la solution en g/dl

[η] : viscosité intrinsèque en dl/g.

La courbe représentant les variations de $\frac{t - t_0}{t_0 C}$ en fonction de C est dans ce cas-ci, une droite de pente positive dont l'ordonnée à l'origine donne [η]. Une relation empirique du type $[\eta] = K \bar{M}^\alpha$ permet de relier la masse moléculaire moyenne \bar{M} à la viscosité intrinsèque.

La relation suivante :

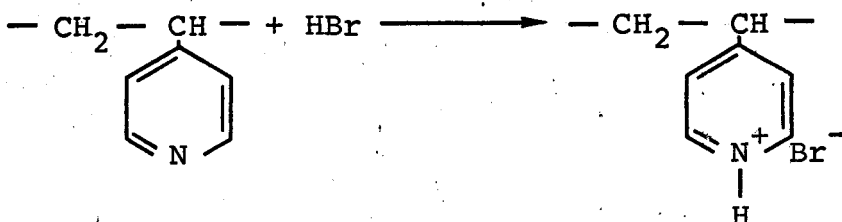
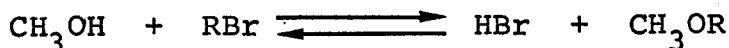
$$[\eta] = 25 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0,68} \quad (1)$$

conduit à $\bar{M}_w = 70.000$.

b - Synthèse de la P4VP quaternisée

La quaternisation est une réaction de substitution nucléophile qui permet de fixer une chaîne carbonée sur l'atome d'azote du noyau pyridine. Le brome du dérivé halogéné est ici remplacé par l'atome d'azote de la pyridine.

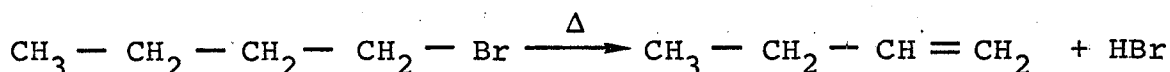
La réaction de quaternisation est plus rapide dans les solvants de haute constante diélectrique (2). Dans ce qui suit nous mettons à part la quaternisation par l'acide bromhydrique qui a exigé une technique différente des autres bromures. Nous avons éliminé les solvants qui pouvaient donner des réactions secondaires, tels que le méthanol par exemple, comme l'ont montré certains auteurs (3, 4).



Nous devons également utiliser un milieu qui solubilise à la fois la P4VP, les bromures et la P4VPQ. Nous nous sommes donc inspirés des travaux de R.M. Fuoss, M. Watanabe et B.D. Coleman (5) qui ont étudié diverses quaternisations dans le tétraméthylsulfone (TMS) ou sulfolane. La constante diélectrique de ce solvant est égale à 42 à 50°C, il fond à 27°C et il est très hygroscopique.

Nous avons choisi une température de réaction égale ou supérieure à 50°C mais limitée à 70°C de façon que les réactions ne soient pas trop lentes. Nous pourrions observer des réactions secondaires à températures plus élevées ainsi qu'une favorisation des coupures du squelette carboné du polymère (3, 6, 7).

Par exemple pour le bromo 1 butane on peut avoir la décomposition suivante :



Le choix de la concentration de polymère dans le solvant et de celle du bromure d'alkyle ont été guidés par des travaux antérieurs (4, 8).

Nous dissolvons 3 g de polymère dans 100 cm³ de sulfolane. La dissolution n'est pas instantanée ; on ne l'obtient qu'en plaçant la solution (avec agitation) pendant plusieurs heures dans un bain d'huile thermostaté à la température à laquelle on réalise la quaternisation.

Au temps t égal à zéro, nous ajoutons à la solution de polymère une quantité pesée de bromure d'alkyle (voir tableau N° I).

Bromures	Températures d'ébullition en °C	Masse moléculaire en g	Masse utilisée pour la quaternisation en g
Bromo 1 décane C ₁₀ H ₂₁ Br	240,6	221	18,94
Bromo 1 butane C ₄ H ₉ Br	101,6	137	11,74
Bromo 1 propane C ₃ H ₇ Br	71,0	123	10,54
Bromo éthane C ₂ H ₅ Br	38,4	109	9,34 utilisation d'un réfrigérant

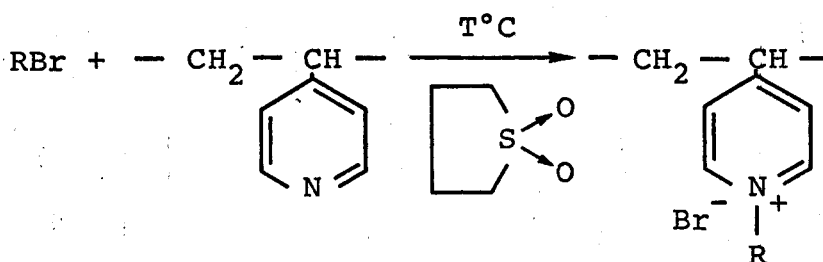
Tableau N° I

Caractéristiques et poids des bromures utilisés pour la quaternisation.

Le nombre de moles de bromure est égal à trois fois celui des motifs du polymère. Le temps de réaction est fonction du taux de quaternisation en motifs τ_m recherché.

Le mélange obtenu a une coloration orangée ou verdâtre suivant les cas. Le polymère quaternisé est ensuite dilué avec du méthanol, pour diminuer la viscosité du milieu. Nous précipitons enfin goutte à goutte dans de l'éther éthylique anhydre.

Schéma réactionnel



Une difficulté nous est apparue au moment de la récupération de la P4VPQ. En effet, après avoir lavé le polymère plusieurs fois à l'éther, nous le mettons sécher à l'étuve à 70°C sous vide ; nous observons alors, après évaporation de l'éther, une redissolution partielle du polymère. Ce phénomène ne peut être dû qu'à la présence de sulfolane, que nous allons mettre en évidence par l'étude des spectres infra-rouge. Il faut donc purifier le polymère pour éliminer toute trace de sulfolane.

Nous avons d'abord comparé les spectres I.R. du sulfolane et de la P4VP. Celui du sulfolane (Fig. 1 a) laisse apparaître des pics très intenses à 1300 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} et 910 cm^{-1} , alors que le spectre du polymère ne possède aucun pic à ces mêmes valeurs (Fig. 1 b). Nous retrouvons par contre les bandes du sulfolane les plus intenses, sur les spectres I.R. de la P4VPQ que nous avons pu récupérer. Il s'agit de la P4VP quaternisée par le bromo 1 butane à un τ_m de 94,4 % (Fig. 2 a).

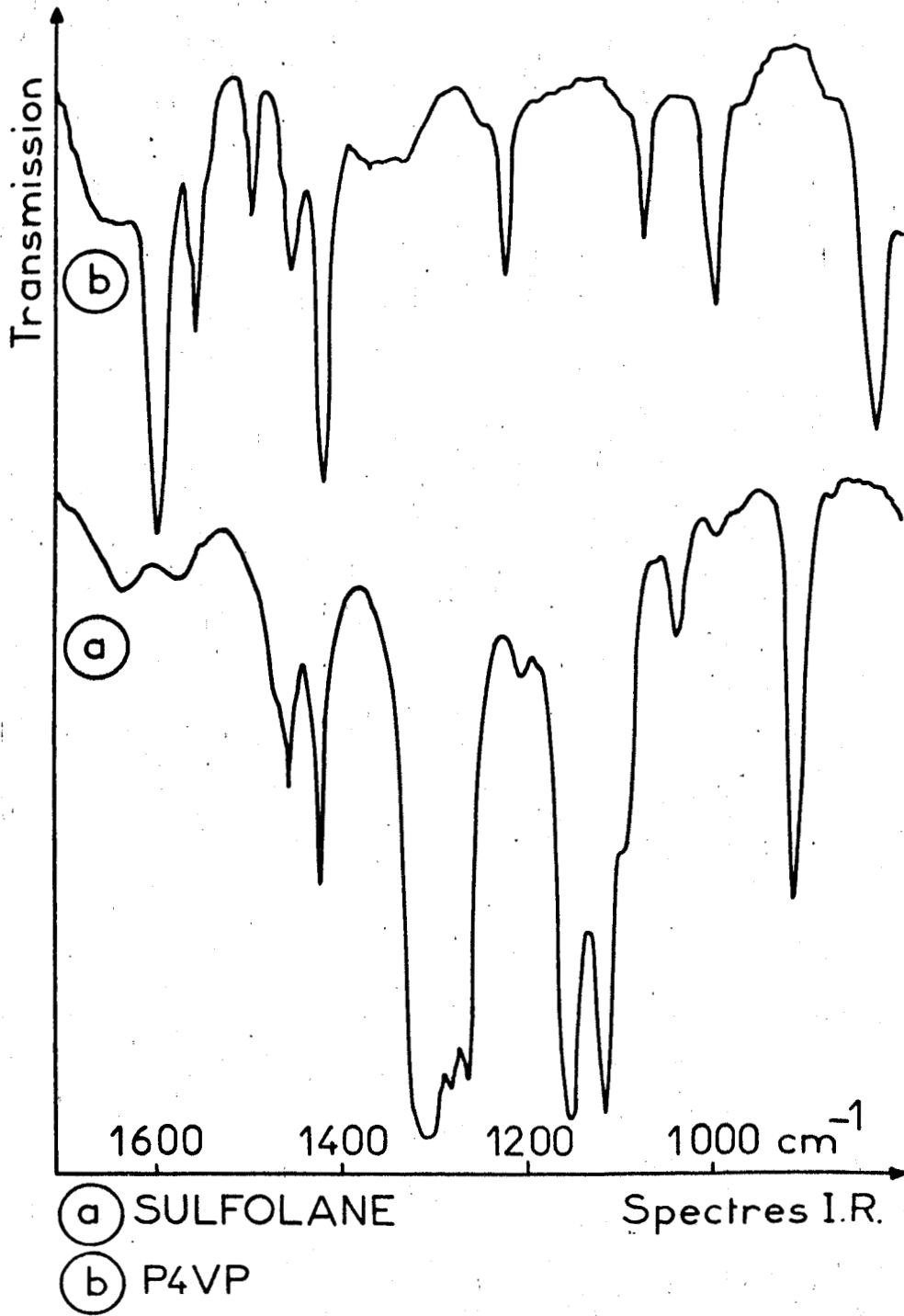


Figure 1
Comparaison des spectres I.R. de la P4VP et du sulfolane.



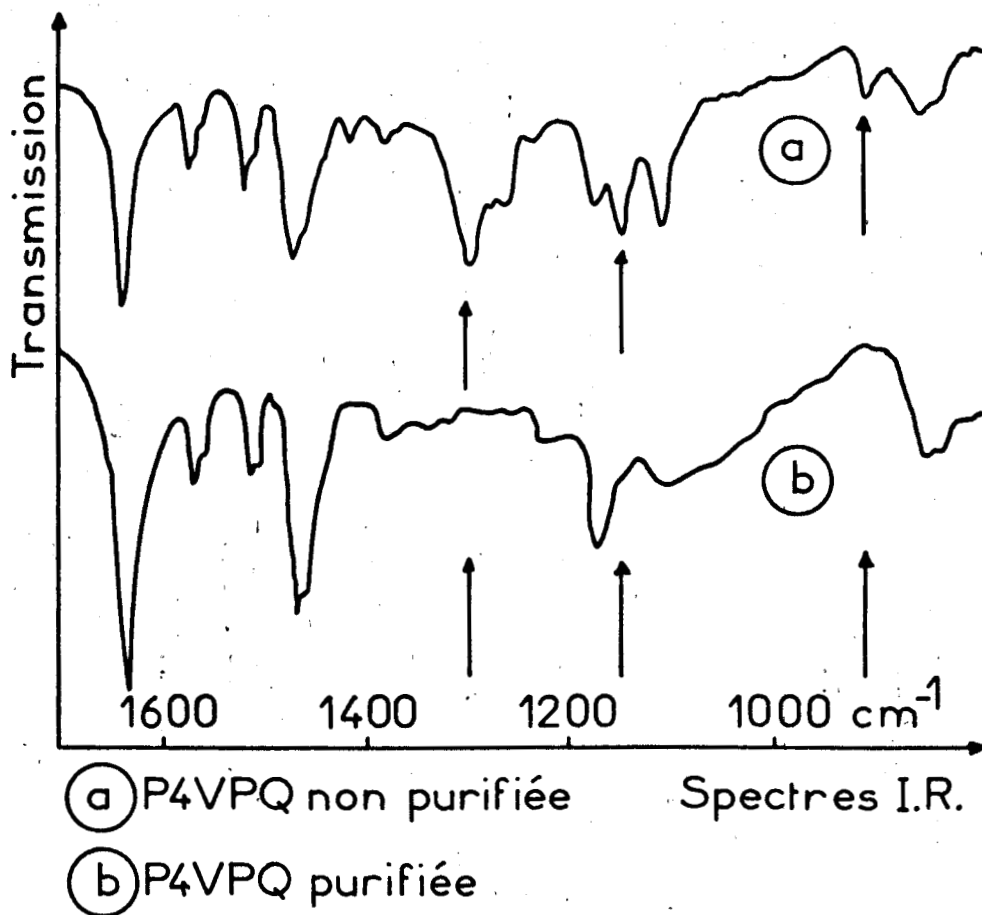


Figure 2

Disparition des bandes du sulfolane sur le spectre I.R. de la P4VPQ après purification.

La présence de sulfolane comporte d'autres inconvénients : elle fausse la détermination du taux de quaternisation ainsi que les mesures de températures d'autoinflammation.

Après avoir expérimenté plusieurs méthodes de purification, dont la reprecipitation, qui donne de bons résultats



mais exige une grande quantité d'éther et implique des risques de perte de produit, nous avons choisi d'utiliser un extracteur de Soxhlet. Cette méthode consiste à évaporer de l'éther éthylique et à condenser les vapeurs à l'aide d'un réfrigérant. L'éther tombe goutte à goutte sur la P4VPQ ; il entraîne le sulfolane contenu dans le polymère. Enfin il est envoyé par l'intermédiaire d'un siphon dans le récipient de départ. Cette purification a lieu en continu et ne s'interrompt qu'après l'arrêt du chauffage de l'éther.

Les résultats sont très satisfaisants (Fig. 2 b); les pics du sulfolane ont totalement disparu. Nous employons l'extracteur dès que le polymère a précipité et avant toute évaporation de l'éther éthylique du produit, ce qui évite la redissolution que nous avons constatée précédemment. Le polymère est ensuite séché à l'étuve sous vide à 70°C ; il se présente sous la forme d'une poudre blanche ou légèrement jaunâtre. Après vérification de sa pureté par I.R., nous déterminons son taux de quaternisation τ_m .

c - Détermination du taux de quaternisation

Nous employons pour déterminer le taux de quaternisation, une méthode de dosage des ions Br^- déjà utilisée par R.M. Fuoss et B.D. Coleman (3) et par J. Morcellet-Sauvage et C. Loucheux (9). Le réactif de dosage est une solution de nitrate d'argent 0,05 N. Nous pesons 20 mg de P4VPQ que nous dissolvons dans 25 cm³ de méthanol. Nous ajoutons ensuite 2 cm³ d'acide sulfurique 2 N pour stabiliser l'électrode de verre utilisée comme électrode de référence. L'électrode de mesure est une électrode d'argent. Les dosages sont réalisés à l'aide d'un ensemble d'appareils de la firme Radiometer ; ils sont doublés pour chaque taux de quaternisation du même bromure. Les mesures du volume de solution de nitrate d'argent sont effectuées avec une précision de 0,1 %.

τ_m étant le taux de quaternisation en motifs de la P4VPQ, nous avons :

$$\tau_m = \frac{N_q}{N_q + N_{nq}} \times 100$$

N_q : nombre de motifs quaternisés
 N_{nq} : nombre de motifs non quaternisés

$$N_q = \frac{\text{Poids des motifs quaternisés}}{\text{Poids d'un motif quaternisé}} = \frac{V N_o P_q}{P_q} = V N_o$$

$$N_{nq} = \frac{\text{Poids des motifs non quaternisés}}{\text{Poids d'un motif non quaternisé}} \quad N_{nq} = \frac{P - V N_o P_q}{P_{nq}}$$

V : volume de AgNO_3 ajouté en l

N_o : normalité de AgNO_3 0,05 mole/l

P_q : poids d'un motif quaternisé en g

P_{nq} : poids d'un motif non quaternisé en g

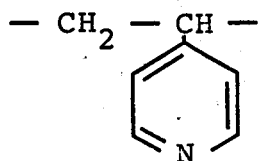
P : poids de P4VPQ utilisé pour le dosage en g

$$P_{nq} = 105 \text{ g}$$

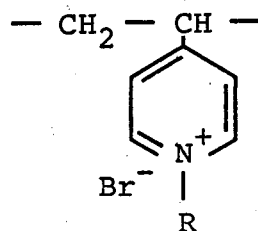
$$P = 2 \times 10^{-2} \text{ g}$$

P_q est égal à

- 326 g avec le bromo 1 décane
- 242 g avec le bromo 1 butane
- 228 g avec le bromo 1 propane
- 214 g avec le bromo éthane
- 186 g avec l'acide bromhydrique



motif non quaternisé



motif quaternisé

Pour chaque bromure nous avons préparé cinq taux différents. Les résultats sont reportés dans le tableau II.

Bromures	Températures en °C	Temps en h	τ_m en %
Bromo 1 décane	70	1/6	5,5
	70	1/3	11,4
	70	1	28,0
	70	4	59,5
	70	25	94,7
Bromo 1 butane	50	1/6	4,0
	50	1/2	11,6
	50	1	21,2
	70	1	48,0
	70	48	94,4
Bromo 1 propane	50	1/5	5,8
	50	1/2	11,1
	50	1	18,6
	50	4	46,9
	50	36	85,0
Bromo éthane	50	1/20	6,4
	50	1/6	12,3
	50	1/2	25,6
	50	1	40,4
	50	40	86,4

Tableau N° II

Conditions expérimentales de quaternisation et τ_m obtenus avec chaque bromure.



Pour quaterniser la P4VP par l'acide bromhydrique, nous procédons d'une manière différente. Nous dissolvons trois grammes de P4VP dans 100 cm³ de méthanol et nous quaternisons avec une solution de HBr dans le méthanol. La réaction étant très rapide, nous utilisons le nombre de moles de HBr juste nécessaire au τ_m désiré. Nous travaillons à température ambiante et pendant un quart d'heure. Les autres étapes, récupération, purification au Soxhlet (elle n'est pas indispensable, mais elle garantit la disparition totale du solvant) et séchage à l'étuve sont identiques à celles utilisées pour les autres bromures. Nous avons obtenu les τ_m suivants : 8,1 %, 18,5 %, 37 %, 59 % et 72,5 %.

Nous avons vu que l'étude des spectres I.R. nous permettait de vérifier la pureté des produits obtenus ; nous pouvons aussi les identifier qualitativement grâce à cette technique. Le spectre de la polyvinyl 4 pyridine quaternisée par des bromures d'alkyles laisse apparaître un pic à 1640 cm⁻¹ correspondant au groupement $\text{>N}^+ - \text{C}$. La hauteur de ce dernier croît avec le taux de quaternisation, alors que celle du pic à 1600 cm⁻¹ qui correspond à l'azote aromatique non quaternisé diminue dans le même rapport (8). Nous avons pris comme exemple la P4VP quaternisée par le bromo éthane (Fig. 3).

En comparant donc les spectres I.R. obtenus à partir des produits de la quaternisation de la P4VP par le même bromure, pendant des temps différents, nous pouvons avoir immédiatement un ordre de grandeur pour chaque taux de quaternisation. Pour plus de précision, il faudrait mesurer les absorbances à 1640 cm⁻¹ et à 1600 cm⁻¹ (10), mais dans le cas présent nous préférons la méthode potentiométrique de dosage des ions Br⁻.

En plus du pic à 1640 cm⁻¹, nous observons pour la P4VPQH (P4VP quaternisée par HBr) un massif important à 2600 cm⁻¹ qui n'apparaît pas sur les spectres I.R. de la P4VPQC_x. Cette bande large est due à la liaison $\text{>N}^+ - \text{H}$; elle est bien entendu proportionnelle au taux de quaternisation.

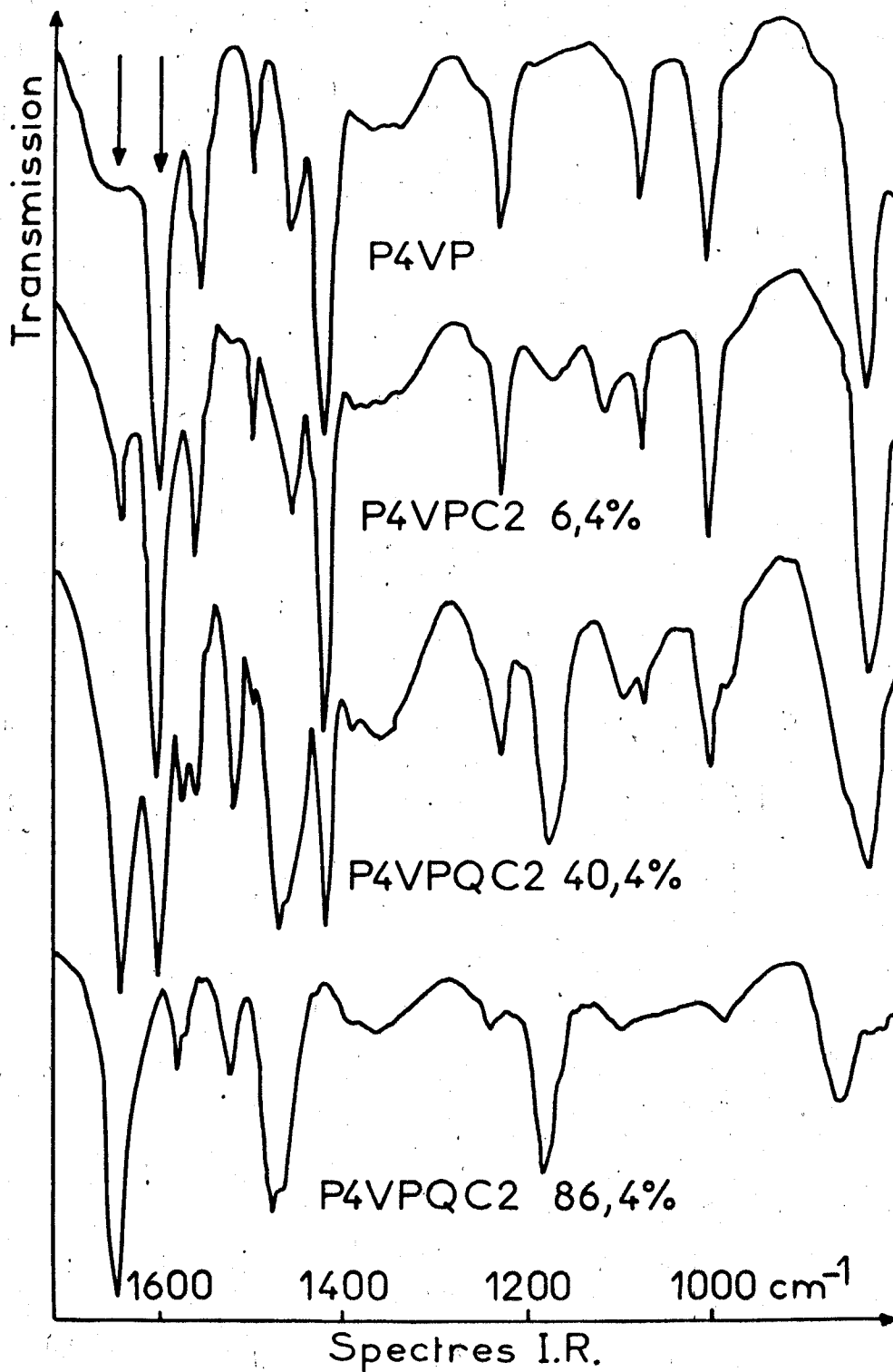
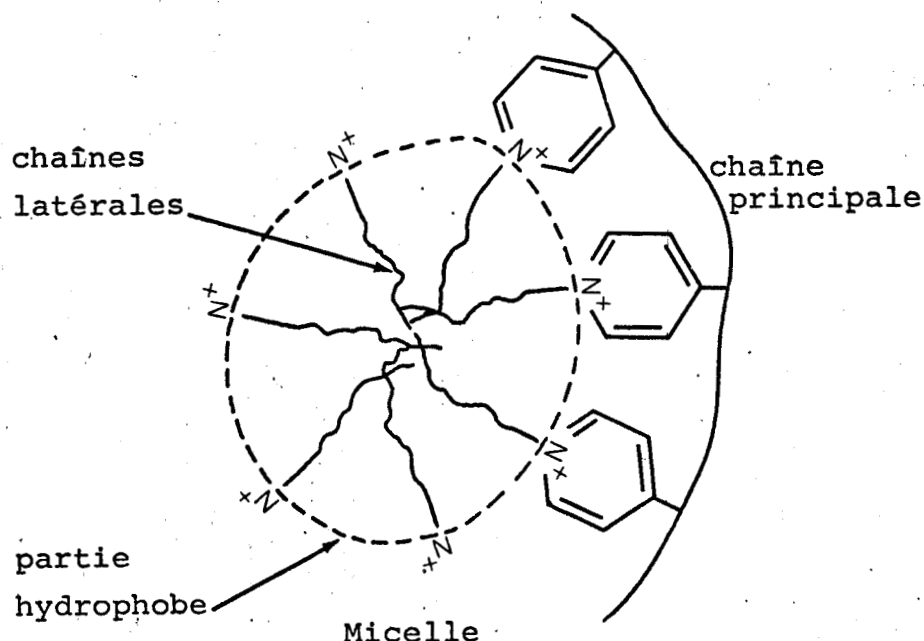


Figure 3
Evolution des spectres I.R. de la P4VPQC₂ en fonction
du taux de quaternisation.

La P4VPQ est très hygroscopique, nous la conservons dans des flacons étanches sur chlorure de calcium. Elle est en général soluble dans l'eau. Si les chaînes latérales sont longues (P4VPQC₁₀ par exemple, P4VP quaternisée par C₁₀H₂₁Br) ce type de polymère constitue alors des polysavons et forme des micelles (11).



Ces polymères quaternisés possèdent des propriétés électriques et électrostatiques. T. Hamaya et S. Yamada ont fabriqué des membranes en polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo éthane pour étudier l'effet de la quaternisation sur la vitesse de pervaporation de l'eau (12). Il est possible d'utiliser également ces polymères quaternisés en pharmacologie (13).

Nous voyons les différents intérêts que représente l'étude de ces polymères ; nous étudierons au chapitre III leur comportement au feu et leur dégradation thermique.

2 - PREPARATION DES COPOLYMERES

a - Synthèse des copolymères styrène - vinyl 4 pyridine

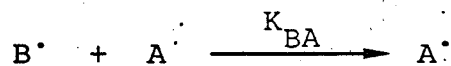
Il existe différents types de copolymérisation ; P. Grosius, Y. Gallot et A. Skoulios (14) ont synthétisé des copolymères styrène - vinyl 4 pyridine anioniquement. Ils ont obtenu des copolymères séquencés. Pour notre part, nous avons copolymérisé radicalairement, avec l'A.I.B.N. comme amorceur. Nous obtenons dans le cas présent des copolymères statistiques ; ce sont des macromolécules dans lesquelles les motifs monomères sont répartis au hasard. Si nous appelons A et B les deux monomères mis en présence, nous avons :

A A A B B A B B B A A A B B

copolymère statistique

Les quelques rappels théoriques que nous allons faire, vont nous permettre d'expliquer comment nous avons choisi les quantités de styrène et de 4VP nécessaires à la synthèse des copolymères désirés.

(A) et (B) étant les concentrations respectives des deux monomères A et B dans le mélange de départ avant réaction, nous avons le schéma réactionnel suivant, après formation des premiers radicaux à partir de l'amorceur.



$$\frac{-d(A)}{dt} = K_{AA} (A^\bullet) (A) + K_{BA} (B^\bullet) (A) \quad \text{vitesse de disparition de A}$$

$$\frac{-d(B)}{dt} = K_{AB} (A^\bullet) (B) + K_{BB} (B^\bullet) (B) \quad \text{vitesse de disparition de B}$$

$$\frac{-d(A)}{d(B)} = \frac{(A) K_{AA} (A^\bullet) + K_{BA} (B^\bullet)}{(B) K_{AB} (A^\bullet) + K_{BB} (B^\bullet)} \quad [1]$$

Nous supposons un régime quasi-stationnaire pour chaque type de radical.

$$K_{AB} (A^\bullet) (B) = K_{BA} (B^\bullet) (A)$$

$$(B^\bullet) = \frac{K_{AB} (B)}{K_{BA} (A)} (A^\bullet) \quad [2]$$

Nous remplaçons dans [1]

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{K_{AA} (A^\bullet) + K_{BA} \frac{K_{AB}}{K_{BA}} \frac{(B)}{(A)} (A^\bullet)}{K_{AB} (A^\bullet) + K_{BB} \frac{K_{AB}}{K_{BA}} \frac{(B)}{(A)} (A^\bullet)}$$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{K_{AA} + K_{AB} \frac{(B)}{(A)}}{K_{AB} + \frac{K_{BB}}{K_{BA}} \frac{(B)}{(A)}}$$

Nous divisons par K_{AB}

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{\frac{K_{AA}}{K_{AB}} + \frac{K_{AB}}{K_{AB}} \frac{(B)}{(A)}}{\frac{K_{AB}}{K_{AB}} + \frac{K_{AB}}{K_{BA}} \times \frac{K_{BB}}{K_{AB}} \frac{(B)}{(A)}}$$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{\frac{K_{AA}}{K_{AB}} + \frac{(B)}{(A)}}{1 + \frac{K_{BB}}{K_{BA}} \frac{(B)}{(A)}}$$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{(A) \frac{K_{AA}}{K_{AB}} + (B)}{(A) + \frac{K_{BB}}{K_{BA}} (B)}$$

Nous posons $r_1 = \frac{K_{AA}}{K_{AB}}$ $r_2 = \frac{K_{BB}}{K_{BA}}$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{r_1 (A) + (B)}{r_2 (B) + (A)}$$

Nous divisons par (B) au numérateur et par (A) au dénominateur

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \frac{(B)}{(A)} \frac{r_1 \frac{(A)}{(B)} + 1}{r_2 \frac{(B)}{(A)} + 1} \quad [3]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1 = \frac{d(A)}{d(A) + d(B)} \\ F_2 = \frac{d(B)}{d(A) + d(B)} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} f_1 = \frac{(A)}{(A) + (B)} \\ f_2 = \frac{(B)}{(A) + (B)} \end{array} \right.$$



Nous appelons :

F_1 la fraction molaire de 4VP dans le copolymère formé

f_1 la fraction molaire de 4VP dans le mélange monomère

F_2 la fraction molaire de styrène dans le copolymère formé

f_2 la fraction molaire de styrène dans le mélange monomère

r_1 le rapport de réactivité de la 4VP

r_2 le rapport de réactivité du styrène

$$\text{à } 60^\circ\text{C} \quad r_1 = 0,70 \quad \text{et} \quad r_2 = 0,54 \quad (15)$$

En exprimant les concentrations de l'équation [3] en fractions molaires, nous obtenons l'équation [4].

$$F_1 = \frac{f_1^2 (r_1 - 1) + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) f_1^2 + 2 f_1 (1 - r_2) + r_2} \quad [4]$$

Ces relations sont valables au temps t , en particulier la relation [4] ; mais f_1 et f_2 ne sont connus qu'à $t = 0$, il est donc nécessaire de travailler à des taux de conversion faibles, si l'on veut éviter une forte polydispersité de composition.

L'équation [4] permet de représenter la courbe $F_1 = f(f_1)$ qui caractérise l'évolution de la composition en 4VP du copolymère en fonction de la composition en 4VP du mélange des monomères de départ (Fig. 4). La courbe est proche de la première bissectrice et donc pour un taux de conversion faible, la composition du copolymère formé est très proche de celle du mélange des monomères de départ.

De l'équation [4] et de la courbe $F_1 = f(f_1)$ nous pouvons calculer les quantités de 4VP nécessaires à la synthèse des copolymères désirés.

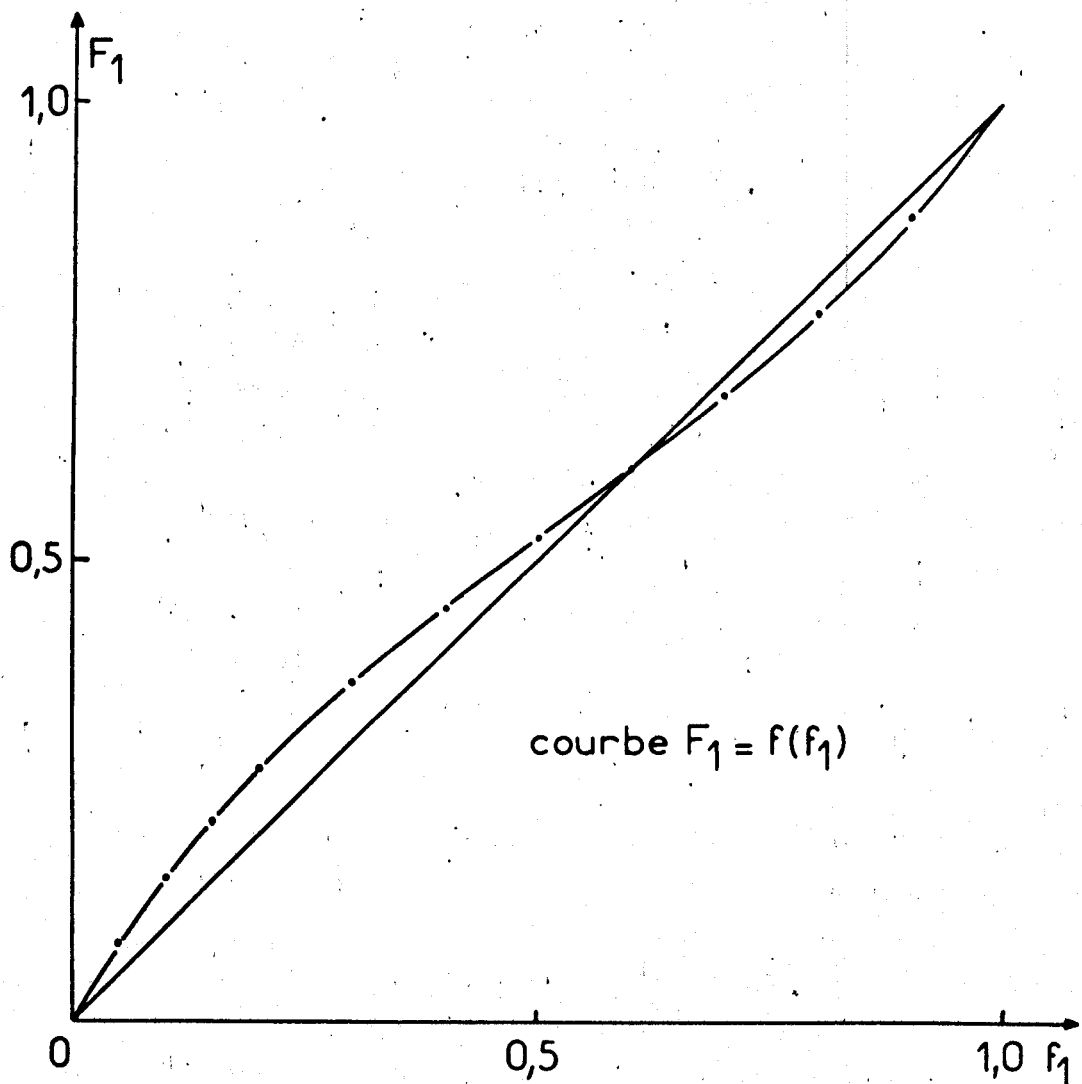


Figure 4
Variation de la fraction molaire F_1 de 4VP dans le copolymère formé, en fonction de la fraction molaire f_1 de 4VP dans le mélange monomère.



Poids de la 4VP : 105 g

Poids du styrène: 104 g

$$f_1 = \frac{(A)}{(A) + (B)} = \frac{(4VP)}{(4VP) + (\text{styrène})}$$

$$f_1 = \frac{\frac{P(4VP)}{105}}{\frac{P(4VP)}{105} + \frac{P(\text{styrène})}{104}}$$

P(4VP) : poids de 4VP utilisé

P(styrène) : poids de styrène utilisé

Nous prenons P(4VP) + P(styrène) = 150 g

Après calculs nous avons :

$$P(4VP) = \frac{15750 f_1}{(104 + f_1)} \quad [5]$$

Nous voulons synthétiser des copolymères à 5 %, 10 %, 15 % et 30 % de 4VP, ce qui nous donne les valeurs de F_1 ; nous en déduisons les valeurs de f_1 et en remplaçant dans l'équation [5] nous obtenons le poids de 4VP à utiliser dans le mélange monomère de départ ainsi que celui de styrène. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

La copolymérisation peut être menée en masse ou en solution. La première se fait en absence de solvant. Nous avons choisi la seconde car elle permet de réaliser une réaction plus régulière ; en effet le copolymère reste soluble dans le solvant. Pour préparer un copolymère styrène - vinyl 4 pyridine, nous employons un mélange comprenant les deux monomères, le solvant et l'amorceur l'A.I.B.N. Les deux monomères sont distillés sous vide deux fois, juste avant la

F_1 en %	f_1 en %	P(4VP) en g	P(styrène) en g
5	2,7	4,09	145,91
10	6	9,08	140,92
15	9,6	14,52	135,48
30	22,7	34,45	115,55

Tableau N° III

Poids de monomère utilisé, compte tenu du pourcentage de 4VP désiré dans le copolymère.

réaction de synthèse, pour éliminer le stabilisateur. Nous mélangeons ensuite dans un ballon à sceller les deux monomères dans les proportions indiquées au tableau III. Nous ajoutons 0,3 g d'A.I.B.N. et 150 cm³ de dioxanne. Nous avons essayé le dioxanne, compte tenu du pourcentage élevé de styrène dans nos copolymères, au lieu du benzène utilisé par J. Morcellet-Sauvage et C. Loucheux (9) ou du chloroforme utilisé par T. Tamikado (15). Nous effectuons enfin plusieurs dégazages par la technique des refroidissements et réchauffages successifs, avant de placer le ballon scellé avec agitation magnétique dans un bain thermostaté à 60°C, pendant 12 à 14 heures. Le copolymère obtenu est dilué dans une quantité convenable de dioxanne et précipité en le laissant tomber goutte à goutte dans de l'éther de pétrole. Après plusieurs lavages à l'éther, nous récupérons le produit par filtration. Après séchage nous obtenons un copolymère blanc d'aspect opaque, dont nous réalisons un spectre I.R.

Nous constatons que les spectres I.R. du polystyrène et de la polyvinyl 4 pyridine se recouvrent presque

complètement (pic à 1600 cm^{-1} par exemple) (Fig. 5). Nous ne pouvons pas en tirer d'enseignements quantitatifs (ordre de grandeur de la quantité de 4VP dans le copolymère par exemple).

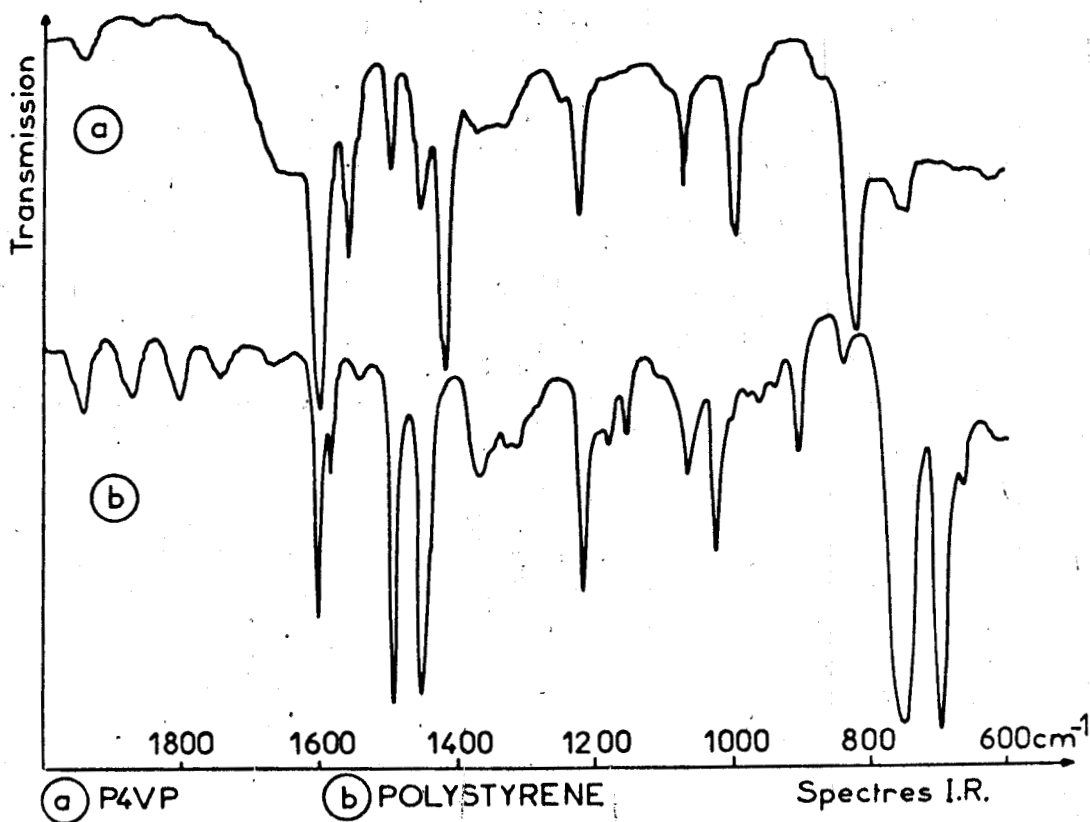


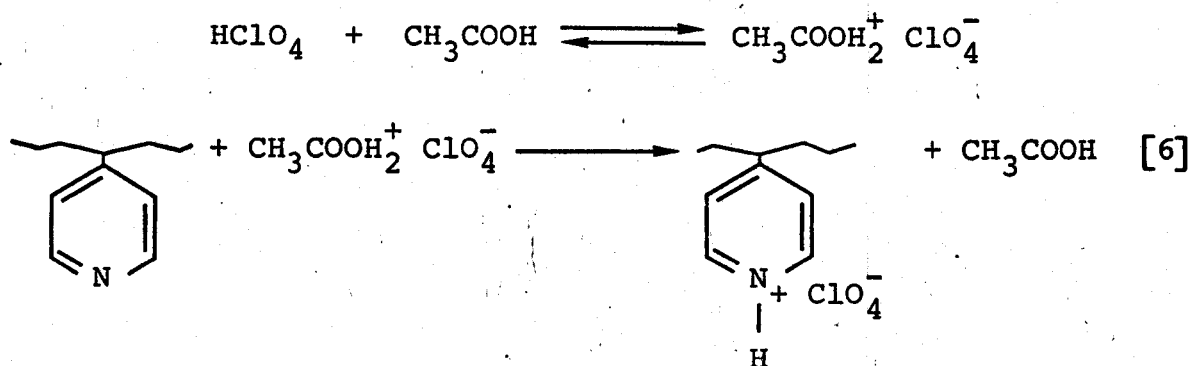
Figure 5
Comparaison des spectres I.R. de la P4VP et du polystyrène.

Pour doser le motif 4VP dans les copolymères ST-4VP et ainsi vérifier la composition de ces derniers par rapport à celle désirée, nous utilisons les travaux de Y. Iwakura, T. Tamikado, M. Yamaguchi et K. Takei (16) ainsi que ceux de T. Tamikado (15) qui ont montré que la composition d'un copolymère à base de 4VP pouvait être déterminée par titration dans un solvant non aqueux avec de

l'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial. Ces auteurs (15, 16) et J. Morcellet-Sauvage et C. Loucheux (17) ont utilisé la potentiométrie pour leurs dosages ; pour notre part nous utilisons la conductimétrie (appareil Wayne Kerr Autobalance Universal Bridge B641) qui est une méthode d'analyse rapide, précise et très sensible.

Le principe du dosage consiste en la neutralisation des fonctions pyridines par l'acide perchlorique en milieu acétique.

Schéma réactionnel.



L'acide acétique est un bon solvant des copolymères ST-4VP, mais dans le cas où ceux-ci possèdent un faible pourcentage en 4VP, nous utilisons un mélange acétique, acétonitrile et benzène. Dans le même solvant, nous pouvons suivre l'évolution de la conductance de la solution du copolymère en fonction de l'addition d'acide perchlorique titré (Fig. 6).

La solution de départ est très peu conductrice. Avant le point d'équivalence, l'acide perchlorique ajouté est neutralisé suivant la réaction [6] et se fixe sur les noyaux pyridine du copolymère ; ceci explique la faible évolution de la conductivité de la solution (Fig. 6-1). Après la neutralisation complète, l'acide perchlorique très conducteur, ajouté en excès fait croître très rapidement la conductance (Fig. 6-2).

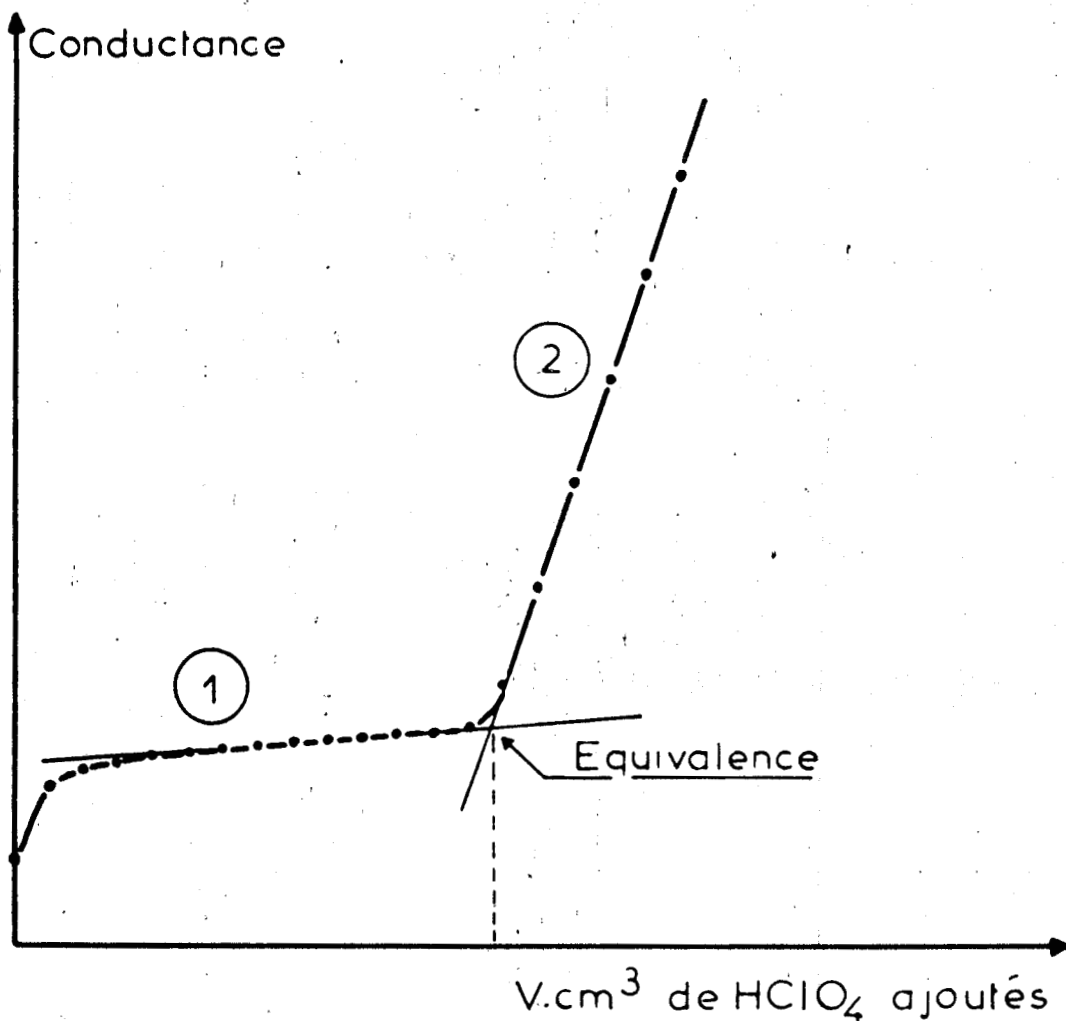


Figure 6

Principe du dosage des fonctions pyridine d'un copolymère ST-4VP par conductimétrie.

Nous préparons d'abord le réactif qui est utilisé pour le dosage conductimétrique. Il s'agit d'une solution d'acide perchlorique à 70 % dans l'acide acétique pur, à laquelle nous ajoutons de l'anhydride acétique (1,8 % en volume). Ce dernier sert à fixer l'eau venant de l'acide perchlorique utilisé dans le mélange, et qui peut interférer

dans l'étalonnage du réactif de dosage. Cet étalonnage se fait par potentiométrie (appareil Tacussel titrimètre TS 70N), avec une solution d'ions Na^+ de titre connu. Nous l'obtenons à partir d'une solution de carbonate de sodium dans l'acide acétique pur (100 %) préparée par pesée. Il y a attaque du carbonate, dégagement de CO_2 et formation d'ions Na^+ .

La solution d'ions Na^+ est versée à la burette dans un volume connu de HClO_4 . Nous utilisons une électrode au calomel (Radiometer K 401) et une électrode de verre (Radiometer G 202 C) pour le dosage potentiométrique. Nous obtenons la valeur de 0,0259 N pour la normalité de la solution d'acide perchlorique qui va servir à doser les copolymères.

Pour chaque dosage nous dissolvons 100 mg de copolymère dans un mélange de 40 cm^3 de benzène R.P., 40 cm^3 d'acétonitrile R.P. et 20 cm^3 d'acide acétique 100 %. Nous obtenons des courbes conductimétriques du type de celle de la figure 6. Le point d'équivalence nous donne le volume d'acide perchlorique 0,0259 N qui est nécessaire pour neutraliser tous les motifs 4VP. Pour chaque copolymère nous faisons deux dosages identiques pour s'assurer de l'exactitude des résultats obtenus.

Soit x_p le pourcentage en poids de 4VP dans le copolymère, nous avons :

$$\text{Nombre de motifs 4VP} = \frac{x_p \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{105} = N_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot 10^{-3}$$

$$N_{\text{HClO}_4} = 0,0259 \text{ mole/l}$$

$$V_{\text{HClO}_4} : \text{volume d'acide utilisé au point d'équivalence en cm}^3$$

$$N_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot 105 = x_p$$

Comme nous utilisons 100 mg pour le dosage, x_p est égal aussi au poids en mg des motifs 4VP dans 100 mg de copolymère.

Nous appelons x_m le pourcentage en motifs 4VP dans le copolymère.

$$x_m = \frac{\frac{N_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot 105}{105} \cdot 10^{-3} \cdot 100}{\left(\frac{N_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot 105}{105} + \frac{100 - N_{\text{HClO}_4} \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot 105}{104} \right) 10^{-3}}$$

104 g : poids d'un motif styrène

105 g : poids d'un motif vinyl 4 pyridine

Les résultats obtenus pour les différents x_m sont reportés dans le tableau IV. Nous allons maintenant étudier la quaternisation de ces copolymères par l'acide bromhydrique.

F ₁ en %	Temps de réaction en h	Poids de copolymère obtenu en g	Taux de conversion global en poids en %	x _m Pourcentage en motifs 4VP obtenus dans le le copolymère
5	12	35	23,3	5,1
10	14	36,5	24,3	10,3
15	14	43	28,7	15
30	12	46	30,7	29,8

Tableau N° IV

Conditions expérimentales et résultats obtenus dans la fabrication des copo ST-4VP.

Le taux de conversion est le rapport du poids de copolymère obtenu sur le poids des monomères au départ (150 g) multiplié par cent.

b - Synthèse des copolymères styrène - vinyl 4 pyridine quaternisés.

Le principe de la quaternisation est identique à celui décrit précédemment pour la P4VP. Mais sur le plan du mode opératoire nous avons dû résoudre le problème du choix du solvant. Le méthanol est un non solvant du polystyrène et le dioxane un non solvant de la P4VP quaternisée ou non. Des expériences préliminaires de quaternisation par HBr dans le dioxane d'un copolymère ST-4VP 10 % ont laissé apparaître la formation de deux phases dont l'une très visqueuse que nous avons attribuée au copolymère quaternisé, l'autre au dioxane et à la solution d'HBr. Après avoir dilué la phase la plus visqueuse avec du méthanol, nous précipitons les deux phases séparément dans de l'éther de pétrole, ceci confirme la présence de la majeure partie du copolymère quaternisé dans la phase la plus visqueuse. Tous les motifs 4VP ont été quaternisés (vérifié par la potentiométrie) ; la réaction de quaternisation étant très rapide, la séparation en deux phases est également très rapide puisqu'elle n'a lieu que lorsque tous les motifs 4VP du copolymère sont quaternisés. Pour éviter cet inconvénient nous utilisons comme solvant des mélanges dioxane - méthanol avec des quantités croissantes de méthanol, proportionnelles au pourcentage de 4VP dans le copolymère.

Nous préparons une solution de HBr dans le dioxane que nous dosons par potentiométrie avec une solution d'AgNO₃ 0,1 N. Nous dissolvons 5 g de copolymère, avec agitation magnétique, dans 100 cm³ d'un mélange dioxane - méthanol à température ambiante. Après dissolution complète, nous ajoutons un volume de HBr dans le dioxane qui correspond pour chaque copolymère à un nombre de moles supérieur au nombre de motifs 4VP à quaterniser. Nous travaillons à température ambiante, sous agitation et pendant deux à quatre heures. Après avoir dilué la solution de copolymère avec une quantité

convenable de méthanol, nous précipitons dans l'éther de pétrole. Nous récupérons, après lavages à l'éther et séchage sous vide à 60°C, un produit blanc ou légèrement jaunâtre d'aspect ouateux.

Nous travaillons un peu différemment pour le copolymère ST-4VP 30 %. Nous utilisons l'éther éthylique comme précipitant et l'extracteur de Soxhlet pour les lavages à l'éther ; les autres opérations sont identiques. Nous réalisons les spectres I.R. des copolymères et nous les dosons.

Pour doser les copolymères quaternisés, nous utilisons la même technique potentiométrique que pour la P4VPQ. Le réactif de dosage est une solution de nitrate d'argent 0,01 N. Nous dissolvons 50 mg de copolymère quaternisé dans 30 cm³ d'un mélange dioxanne - eau. Le volume d'eau du mélange est proportionnel au pourcentage de 4VPQ dans le copolymère. Nous ajoutons ensuite quelques gouttes d'acide nitrique pour stabiliser l'électrode de verre. Pour chaque produit nous réalisons deux fois le même dosage. Nous calculons enfin le taux de quaternisation τ_m .

Il s'agit en fait ici de vérifier si la réaction a été complète. Pour un copolymère ST-4VPQ 10 % par exemple, si nous trouvons un τ_m de 10 %, nous en déduisons que tous les motifs 4VP ont été quaternisés, ce qui correspond à 100 % de quaternisation si l'on ne considère que les motifs 4VP. Les calculs sont identiques à ceux décrits pour le τ_m de la P4VPQ. Les motifs non quaternisés correspondent ici à ceux du styrène (Poids d'un motif : 104 g) et les motifs quaternisés à ceux de la 4VPQH (Poids d'un motif:186 g). Les résultats nous montrent que la quaternisation des motifs 4VP est comprise entre 98 % et 100 % pour les quatre copolymères ; cela signifie que les motifs 4VP de chaque copolymère sont pour ainsi dire tous quaternisés.

L'étude des spectres I.R. nous permet de vérifier rapidement que les copolymères sont quaternisés. Comme pour

la P4VPQH nous avons un pic à 1640 cm^{-1} et une bande large à 2600 cm^{-1} (Fig. 7). Les deux sont proportionnels au taux de quaternisation.

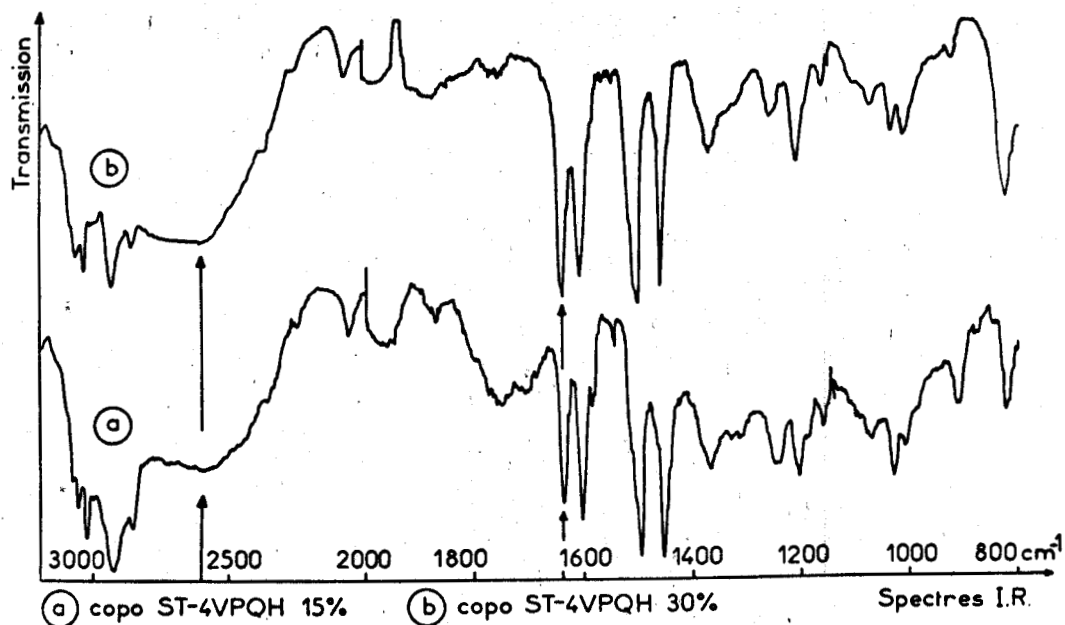


Figure 7

Evolution des spectres I.R. des copolymères ST-4VPQH en fonction du taux de quaternisation:

Comme la P4VPQ, les copolymères ST-4VPQ sont conservés à l'abri de l'humidité de l'air. Ces copolymères font l'objet de nombreuses recherches du fait des propriétés de la P4VPQ et des nombreuses applications du polystyrène. Nous citerons deux exemples : les travaux de J.L. Williams, A. Schindler et A. Peterlin (18) qui ont étudié l'influence de l'irradiation et de l'hydratation sur les propriétés de transport de membranes en copolymères styrène - vinyl 4 pyridine quaternisés, et ceux de F. Sandrolini, P. Manaresi

et G. Zappia (19) qui ont étudié la conductivité électrique de copolymères styrène - vinyl 4 pyridine quaternisés et non quaternisés. Au chapitre III, nous étudierons le comportement au feu et la dégradation thermique de ces copolymères.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.B. BERKOWITZ, M. YAMIN et R.M. FUOSS, *J. Polym. Sci.* (1958), 28, p. 69.
- (2) N. MENSCHUTKIN, *Z. Physik. Chem.* (1890), 6, p. 41.
- (3) R.M. FUOSS et B.D. COLEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* (1955), 77, p. 5472.
- (4) J. SAUVAGE, Thèse de 3ème cycle, Lille (1971), N° 268.
- (5) R.M. FUOSS, M. WATANABE et B.D. COLEMAN, *J. Polym. Sci.* (1960), 48, p. 5.
- (6) H. INOUE, *Koll. Z. und Z. für Polymer* (1964), 195, p. 102.
- (7) C.R. NOLLER et R. DINSMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* (1932), 54, p. 1025.
- (8) D. GHESQUIERE, Thèse de 3ème cycle, Lille (1973), N° 428.
- (9) J. MORCELLET-SAUVAGE et C. LOUCHEUX, *Die Makromol. Chem.* (1975), 176, p. 315.
- (10) J. HASLAM et H.A. WILLIS, *Identification and Analysis of Plastics*. Iliffe Books L.T.D..
- (11) D. GHESQUIERE, Thèse d'Etat, Lille (1978), N° 412.
- (12) T. HAMAYA et S. YAMADA, *Kobunshi Ronbunshi* (1977), 34, N° 7, p. 545.
- (13) V.A. KRÓPACHEV, *Pure Appl. Chem.* (1976), 48, p. 355.
- (14) P. GROSJUS, Y. GALLOT et A. SKOULIOS, *Die Makromol. Chem.* (1970), 132, p. 35.
- (15) T. TAMIKADO, *J. Polym. Sci.* (1960), 43, p. 489.
- (16) Y. IWAKURA, T. TAMIKADO, M. YAMAGUCHI et K. TAKEI, *J. Polym. Sci.* (1959), 39, p. 203.

- (17) J. MORCELLET-SAUVAGE et C. LOUCHEUX, C.R. Acad. Sci. Paris (1972), C 275, p. 873.
- (18) J.L. WILLIAMS, A. SCHINDLER et A. PETERLIN, Die Makromol. Chem. (1971), 147, p. 175.
- (19) F. SANDROLINI, P. MANARESI et G. ZAPPIA, La Chimica e l'industria (1976), 58, p. 831.

C H A P I T R E I I

METHODES D'ETUDE PHYSICOCHIMIQUES



GLOSSAIRE

AI	: autoinflammation
RL	: réaction lente
θ_{ai}	: température d'autoinflammation
$\tau_{\theta_{ai}}$: délai d'autoinflammation
Courbe TG	: courbe thermogravimétrique
Courbe TGD	: courbe thermogravimétrique dérivée
q	: vitesse de chauffage en thermogravimétrie vraie
P4VPQC ₃	: polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo 1 propane
P4VP	: polyvinyl 4 pyridine
copo ST-4VPQH	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine quaternisé par HBr
copo ST-4VP	: copolymère styrène-vinyl 4 pyridine
PS	: polystyrène
I.R.	: infra-rouge

1 - MESURE DE LA TEMPERATURE D'AUTOINFLAMMATION

a - Appareillage

Ce type d'appareil en version statique a été mis au point par C. Baillet, L. Delfosse et M. Lucquin (1). Nous utilisons pour notre part la version dynamique dérivée d'un premier appareil décrit en (2). La différence entre les deux appareils tient essentiellement dans le fait que d'un côté le réacteur est débarrassé des gaz résultant de l'auto-inflammation par un pompage à l'aide d'une pompe à vide (système statique), tandis que de l'autre côté la même opération se fait grâce à un courant gazeux, de l'air en général, qui traverse le réacteur (système dynamique).

L'autoinflammation est une inflammation thermique globale, c'est-à-dire une inflammation dans laquelle tout le système combustible-comburant est chauffé initialement à la même température (3).

La température d'autoinflammation d'une macromolécule est la température à partir de laquelle elle est susceptible de s'enflammer spontanément.

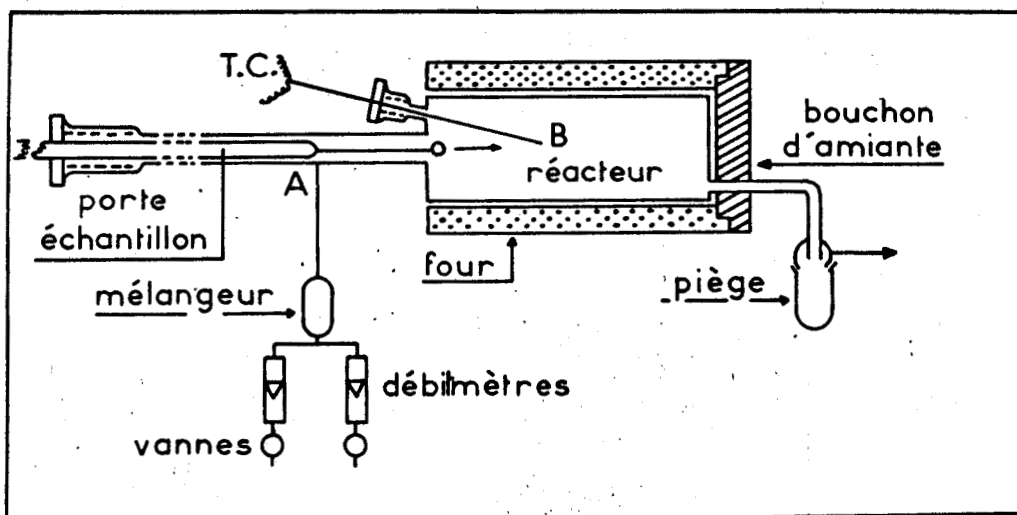


Figure 1

Schéma de l'appareil dynamique utilisé pour les mesures de températures d'autoinflammation.

La figure 1 représente schématiquement l'appareil. Il comprend un réacteur cylindrique en silice d'un volume de 100 cm^3 placé dans l'axe d'un four qui possède un bon profil axial de température. Le four est constitué d'une résistance chauffante bobinée sur un réfractaire ; il est alimenté par l'intermédiaire d'un alternostat (VARIAC) et d'un régulateur de température à bande proportionnelle relié à une sonde située entre la paroi externe du réacteur et la paroi interne du four. Un thermocouple chromel-alumel est placé à côté de la coupelle porte-échantillon à l'intérieur du réacteur ; par l'intermédiaire d'un inverseur, il peut être relié soit à un pyromètre pour mesurer la température du réacteur juste avant l'expérience, soit à un enregistreur (SEFRAM) pour transcrire les variations thermiques en cours d'expérience. Le porte-échantillon se trouve à l'extrémité d'un piston constitué d'un tube de silice, ce qui rend possible l'introduction rapide de l'échantillon dans le four. Enfin un dispositif d'introduction d'air, par l'intermédiaire d'un débitmètre à flotteur, est destiné à entraîner les gaz de combustion hors du réacteur à la fin de l'expérience.

b - Mode opératoire

Nous pouvons facilement pastiller les polymères synthétisés au chapitre I. A partir de ces pastilles, nous préparons des échantillons de 5 mg que nous plaçons sur le porte-échantillon à l'extrémité du piston. Après stabilisation de la température du four, nous introduisons le piston de façon que la coupelle arrive en A (Fig. 1). Le passage d'air dans le réacteur est maintenu pendant 5 minutes, puis arrêté durant le même temps avant l'expérience ; nous travaillons en régime statique. Le piston est alors poussé rapidement à l'intérieur du réacteur, le porte-échantillon arrive en B (Fig. 1) à la hauteur du thermocouple. Nous enregistrons les phénomènes thermiques qui se produisent, puis nous éliminons les gaz de combustion en ouvrant le robinet d'entrée d'air, après avoir retiré le piston.

Nous pouvons obtenir deux types d'enregistrement (Fig. 2) qui correspondent l'un à une inflammation (AI), l'autre à une réaction lente (RL).

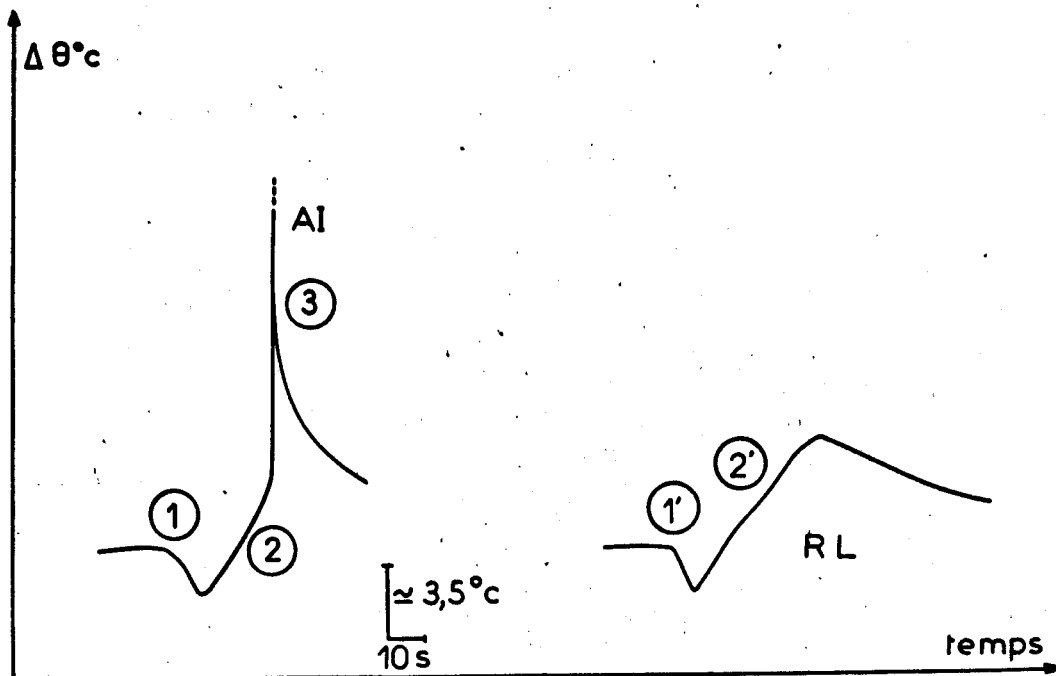


Figure 2

Enregistrements obtenus avec l'appareil dynamique.

AI : autoinflammation

RL : réaction lente

Dans le premier cas nous observons une baisse de température due à l'introduction du porte-échantillon contenant le polymère (Fig. 2-1), suivie d'une élévation lente de température qui correspond à la réaction lente précédant l'autoinflammation (Fig. 2-2), et enfin une élévation brutale de température due à l'autoinflammation (Fig. 2-3) accompagnée d'un phénomène lumineux plus ou moins bref suivant le polymère.

Dans le second cas, nous retrouvons la même baisse de température que précédemment (Fig. 2 -1'), suivie d'une

élévation lente de température (Fig. 2-2'), mais ici la concentration en produits gazeux combustibles est insuffisante pour provoquer une inflammation.

Pour mesurer la température d'autoinflammation nous procédons de la manière suivante : nous partons d'une température à laquelle l'échantillon s'enflamme, puis nous renouvelons les expériences en diminuant celle-ci de 10°C en 10°C jusqu'à l'obtention d'une réaction lente. Nous répétons l'expérience où nous avons obtenu la réaction lente, pour nous assurer de sa reproductibilité. La température d'autoinflammation θ_{ai} est la moyenne entre la température à laquelle nous avons obtenu la dernière flamme et celle à laquelle nous avons obtenu la réaction lente.

Nous pouvons également grâce aux enregistrements obtenus, mesurer le délai d'autoinflammation $\tau_{\theta_{ai}}$. C'est le temps qui s'écoule entre l'introduction de l'échantillon dans le réacteur et l'apparition de la flamme (celle qui précède la réaction lente). La précision de la mesure est de l'ordre de ± 1 s.

Dans les expériences que nous avons réalisées, et compte tenu du principe de la méthode, nous avons obtenu une assez bonne reproductibilité dans la mesure des températures et des délais d'autoinflammation, mais à la condition de respecter toujours rigoureusement les mêmes conditions expérimentales telles que la position du thermocouple, la forme du porte-échantillon, l'état physique du produit, son poids etc.

2 - THERMOGRAVIMÉTRIE

La thermogravimétrie est une méthode d'étude qui permet de suivre la variation de poids d'une substance, d'une façon continue, soumise à une variation régulière ou linéaire de la température en fonction du temps : c'est ce que l'on appelle la thermogravimétrie vraie (4).

Lorsque la température est maintenue constante et que nous suivons la variation de poids en fonction du temps, on parle de thermogravimétrie isotherme.

a - Appareillage

De nombreux types de thermobalances se trouvent sur le marché, elles sont pour la plupart à fours verticaux. La particularité de l'analyseur thermogravimétrique 951 de Du Pont de Nemours, réside dans la présentation horizontale de son système de mesure. Ce type de disposition possède plusieurs avantages par rapport aux appareils à fours verticaux. Le four est fixe, et c'est l'ensemble réacteur-balance qui se déplace ; le couplage avec des instruments tels que le chromatographe en phase gazeuse ou le spectromètre de masse est facilité, la sortie du réacteur se trouvant très près du four en cours d'expérience. Toutes les expériences de thermogravimétrie se font en dynamique dans le cas de notre appareillage ; le courant gazeux est ici parallèle à la nacelle, il y a donc très peu d'interaction entre le gaz et le plateau de la balance. Dans les balances à fours verticaux, il est perpendiculaire et le cas échéant il peut exister une poussée supplémentaire à celle produite par le poids du composé étudié. Enfin les courants de convection dus à l'échauffement du gaz dans le réacteur sont beaucoup moins importants dans ce type d'appareil car la plus grande dimension du réacteur se trouve dans ce cas dans le sens horizontal et non plus vertical.

Un autre avantage de cet ensemble de mesures se trouve dans l'analyseur thermique 990. Il est possible en effet d'obtenir simultanément le signal, la perte de poids en fonction de la température ou du temps en mg, courbe TG, et la dérivée du signal en (mg/min), courbe TGD. Ceci permet, comme nous le verrons par la suite, une précision accrue dans la mesure des températures pour des étapes peu marquées sur la courbe TG. A cette occasion, il faut rappeler que la

première thermobalance "différentielle" (enregistrement de la courbe dérivée du poids) a été créée par W.L. De Keyser en 1953 alors que la première thermobalance date du début du siècle (5). En 1954, L. Erdey, F. Paulik et J. Paulik ont mis au point un système plus perfectionné qui est l'ancêtre de nos appareils actuels (6). La pratique relativement récente de cette technique, explique le nombre assez faible d'auteurs qui ont utilisé la TDG jusqu'à maintenant, et qui l'utilisent actuellement.

L'analyseur thermogravimétrique 951 comprend essentiellement deux parties : un four et une balance (Fig. 3).

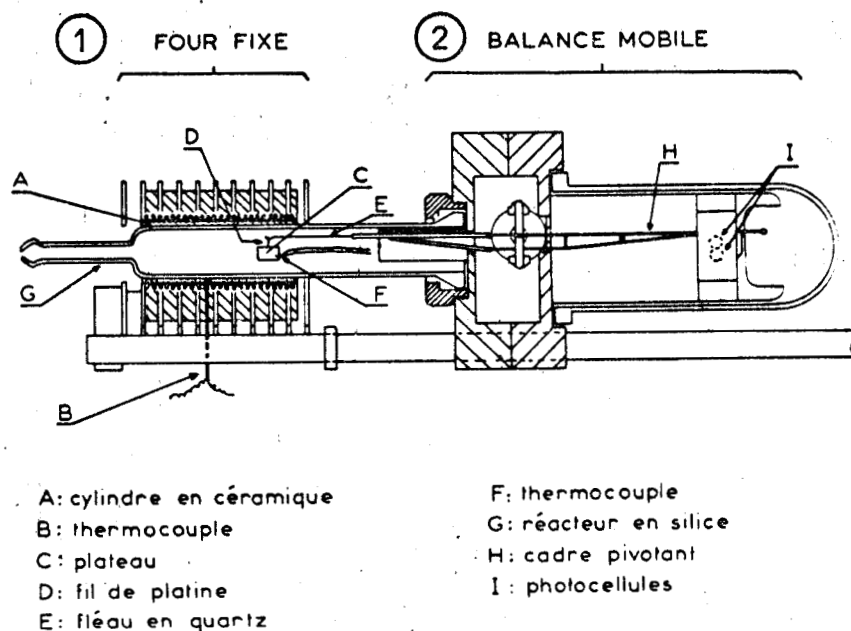


Figure 3

Schéma de l'analyseur thermogravimétrique 951.

Le four est à ailettes (Fig. 3-1); il est constitué d'un cylindre en céramique entouré d'une résistance chauffante. Au centre de ce cylindre, dans sa partie inférieure se trouve un thermocouple qui sert à commander la régulation en température ; en cours d'expérience, ce dernier se situe sur

la même verticale que la nacelle. Un ventilateur placé sous le four permet une bonne répartition calorifique à l'intérieur et également un refroidissement rapide en fin d'expérience.

La balance (Fig. 3-2) comprend une nacelle ou plateau en aluminium ou en platine accrochée par l'intermédiaire d'un fil de platine au fléau en quartz. Nous trouvons également un thermocouple à 1 ou 2 mm au-dessus de l'échantillon à étudier ; il permet l'enregistrement des variations de température. Un réacteur en silice terminé par un ajutage rodé complète la partie mécanique de la balance. Le fléau est prolongé par un cadre en acier dont l'extrémité est située dans la partie électronique de la balance. L'asservissement est réalisé à l'aide de deux photocellules qui sont disposées pour recevoir le même flux lumineux d'une source au tungstène à l'équilibre. Si un déséquilibre survient, le fléau est ramené automatiquement à l'équilibre à l'aide d'un asservissement électromagnétique. Le courant fourni pour cette opération est alors mesuré ; il est proportionnel à la variation de masse ayant entraîné le déséquilibre.

Pour faire une expérience nous procédons de la façon suivante : nous équilibrons d'abord la nacelle en faisant coïncider le zéro de l'enregistreur avec le zéro électrique de la balance. Ce réglage se fait balance ouverte, protégée par un bécher. Nous envoyons ensuite le gaz utilisé pour l'expérience, nous plaçons l'échantillon sur le plateau et nous le pesons. Nous pouvons travailler avec des poids d'échantillons allant jusqu'à 100 mg. Nous fixons ensuite le réacteur et nous introduisons l'ensemble réacteur-balance dans le four à la température ambiante quand il s'agit de thermogravimétrie vraie et à la température désirée quand il s'agit de thermogravimétrie isotherme (la température de l'échantillon atteint en moyenne celle du four en 58 secondes, dans la zone de température où nous avons travaillé). Enfin nous nous plaçons à 100 % de masse sur l'enregistreur avant le départ de l'expérience proprement dite.

b - Conditions expérimentales

Si nous répétons plusieurs fois la même expérience dans les mêmes conditions nous devons obtenir des thermogrammes identiques. Comme de nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer la forme des thermogrammes, il est indispensable de choisir les conditions expérimentales les mieux appropriées au type de recherches que nous envisageons, et les conserver pour obtenir la meilleure reproductibilité possible des phénomènes. Parmi les facteurs les plus importants nous pouvons citer le gaz utilisé pour le balayage et son débit, l'état physique du produit sur le plateau, le poids de l'échantillon, la vitesse de chauffage q pour la thermogravimétrie vraie et la température pour la thermogravimétrie isotherme.

Le gaz peut être inerte comme l'azote, il ne participe alors pas à la pyrolyse du produit étudié. Par contre dans le cas de l'air, nous observons une influence plus ou moins importante, selon la nature du polymère. L'oxygène de l'air participe alors à la pyrolyse, nous parlons de pyrolyse oxydante. Nous comparons les thermogrammes de la P4VPQC₃ réalisés dans l'azote à ceux dans l'air (Fig. 4-1). Nous voyons qu'ils sont très différents ; la courbe dérivée le met bien en évidence (Fig. 4-2).

Le débit du gaz joue également un rôle, dans la mesure où le renouvellement de l'atmosphère au voisinage du polymère est plus ou moins rapide. En effet un débit très important peut accélérer les phénomènes de dégradation (7).

Nous travaillerons dans l'azote ou dans l'air suivant les cas à un débit de 3 l/h.

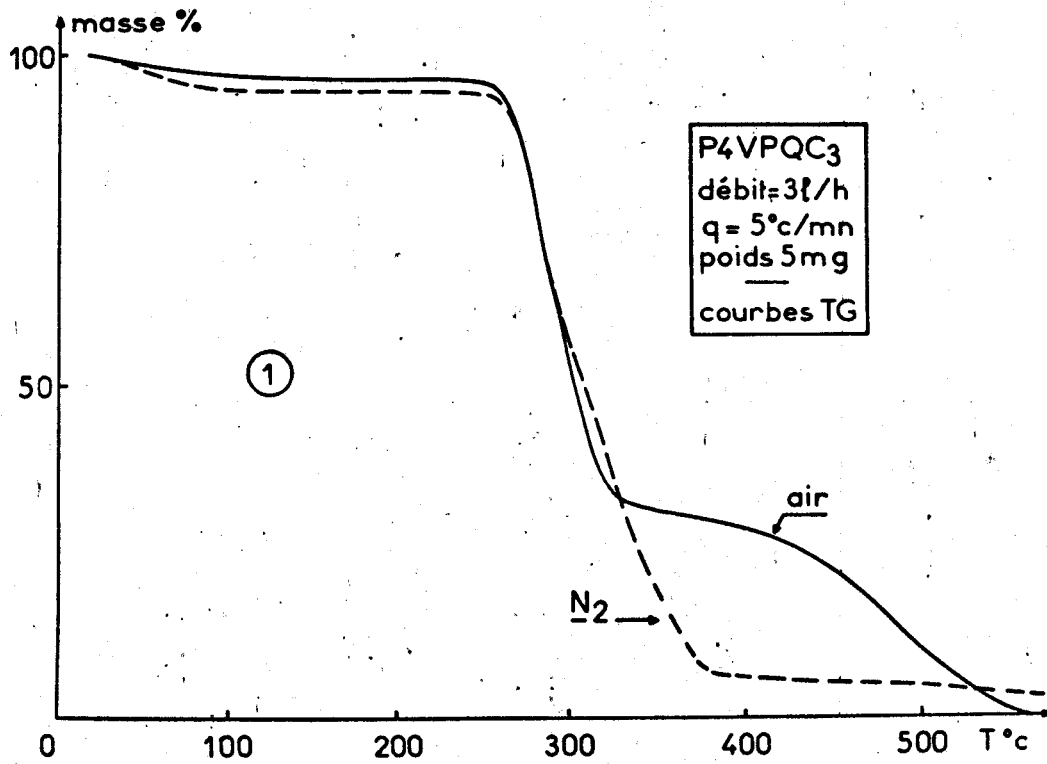


Figure 4-1

Influence de la nature de l'atmosphère sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

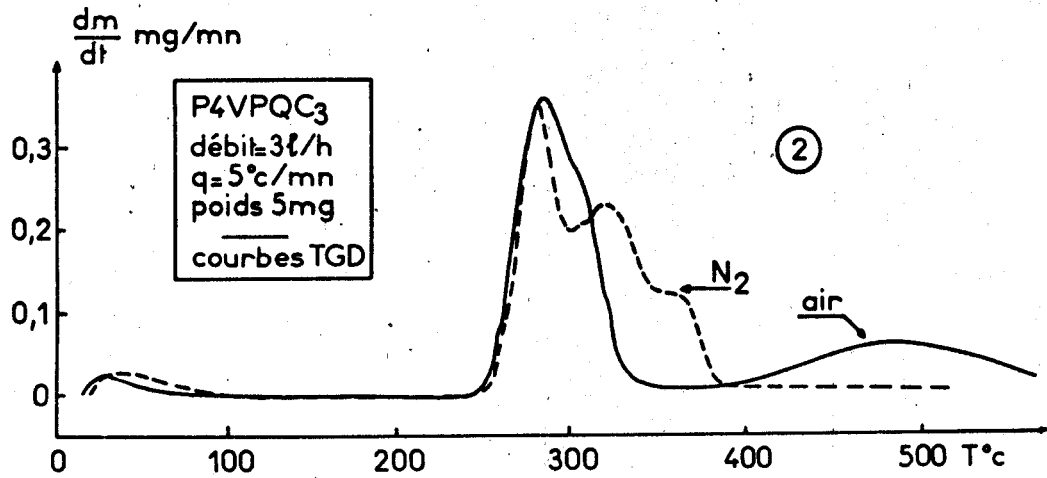


Figure 4-2

Influence de la nature de l'atmosphère sur la forme des courbes TGD obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

L'état physique du produit pourrait également avoir une influence sur la forme des thermogrammes (8).

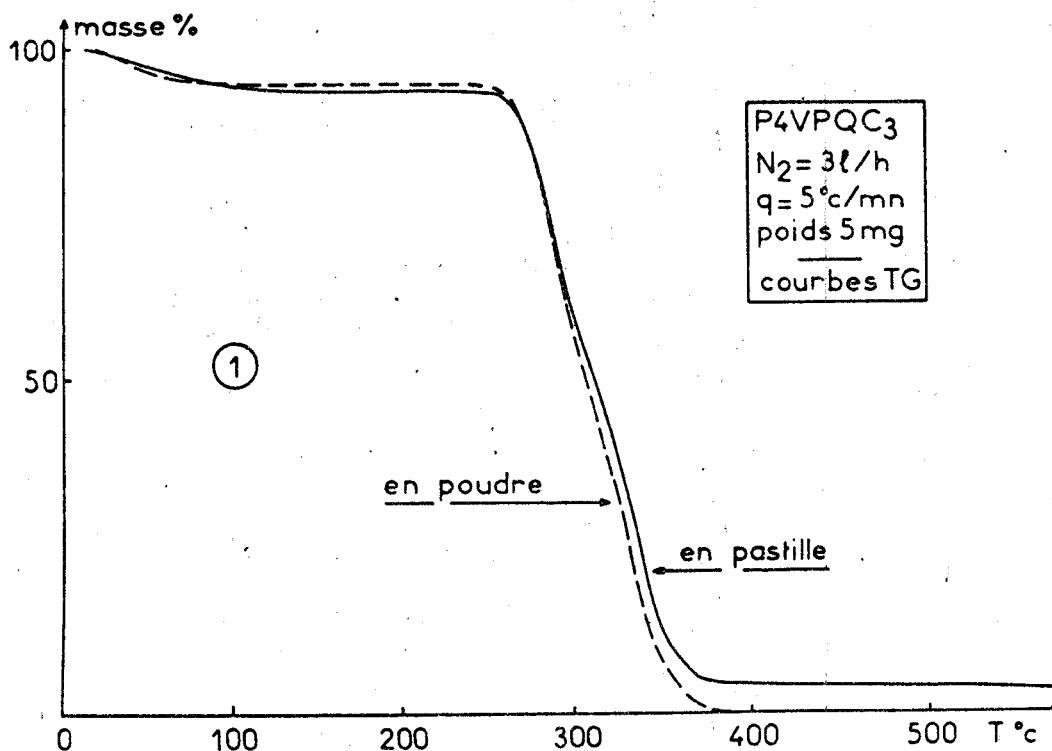


Figure 5-1.

Influence de l'état physique de l'échantillon sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

La figure 5-1 nous montre deux thermogrammes de la P4VPQC₃ réalisés dans l'azote à une vitesse de chauffage de 5°C/min. Pour l'un, l'échantillon se présente sous la forme d'un morceau de pastille, et pour l'autre sous la forme d'une poudre répartie en une fine couche sur tout le plateau de la balance. Si nous considérons les courbes de perte de poids, nous constatons que la plus importante se fait en deux étapes principales ; la première est identique dans les deux cas, quant à la seconde elle est légèrement plus rapide dans

le cas de la poudre. Ces constatations sont mises en évidence par les courbes dérivées (Fig. 5-2).

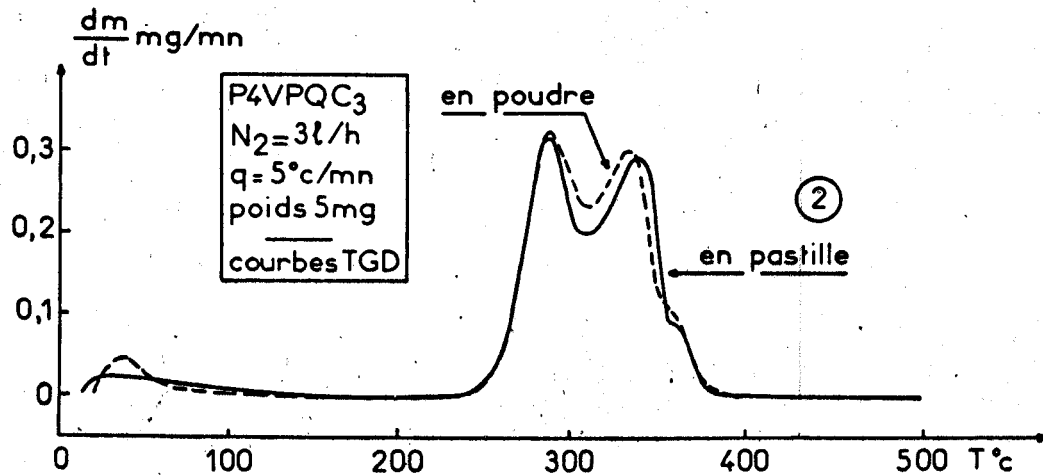


Figure 5-2

Influence de l'état physique de l'échantillon sur la forme des courbes TGD obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

Nous voyons que l'état physique du produit n'a pas ici une influence déterminante. Nous pastillerons donc nos polymères et nous fractionnerons ces pastilles en morceaux de 5 mg que nous étudierons par thermogravimétrie. Nous précisons que l'épaisseur moyenne de ces pastilles est d'environ 1 mm.

Comme d'autres auteurs nous pouvons dire que plus la masse de l'échantillon augmente, plus la durée de la pyrolyse et la température de fin de décomposition augmentent (8, 9). Une expérience de thermogravimétrie réalisée dans l'azote sur de la P4VP à une vitesse de chauffage de 5°C/min confirme l'influence du poids de l'échantillon sur son thermogramme (Fig. 6).

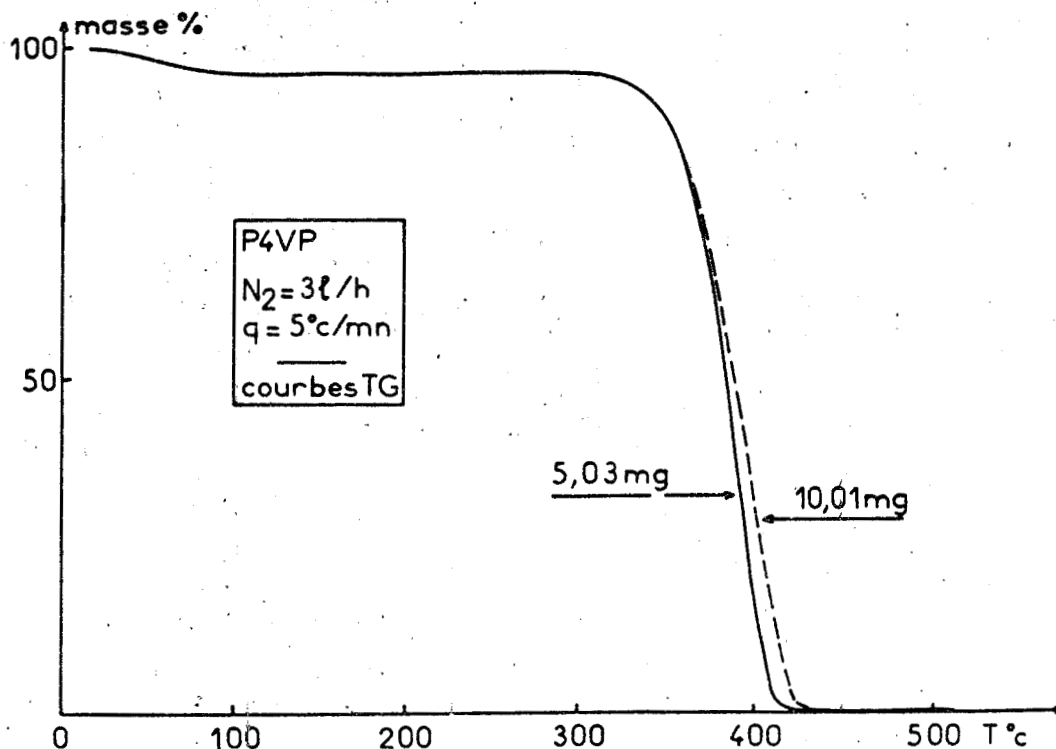


Figure 6

Influence de la masse de l'échantillon sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VP.

Pour un poids qui varie de 5 mg à 10 mg, nous observons une diminution de la vitesse et une augmentation de 10°C de la température finale de perte de poids. Pour toutes nos expériences nous utiliserons 5 mg de polymère ; c'est la même quantité que celle utilisée pour la mesure des températures d'autoinflammation.

La vitesse de chauffage q est l'un des facteurs les plus importants de la thermogravimétrie vraie. L'analyseur thermique 990 permet de faire varier cette vitesse de 0,5°C/min à 100°C/min. Les premiers utilisateurs de la

thermogravimétrie vraie, comme J. Schreiber (10) avaient tendance à faire décroître systématiquement cette vitesse jusqu'à 5°C/h pour se rapprocher le plus possible de la thermogravimétrie isotherme qui, à cette époque, apparaissait comme une sorte de méthode idéale vers laquelle devait tendre la thermogravimétrie vraie, pour donner des résultats sûrs. P. Vallet et A. Richer (11) sont revenus sur ce point en insistant sur l'impossibilité de faire tendre dans tous les cas cette dernière vers la thermogravimétrie isotherme.

Généralement deux cas peuvent se rencontrer lorsque la vitesse de chauffage est élevée: ou le thermogramme laisse apparaître nettement les différentes étapes de la pyrolyse lorsqu'il y en a (9) ou il ne les laisse pas apparaître (8). A. Newkirk a également insisté sur les changements qui apparaissent dans les thermogrammes, lorsque la vitesse de chauffage varie (12). D'autres chercheurs plus spécialisés dans l'étude des polymères ont rencontré aussi ce type de phénomènes. S.L. Malhotra, J. Hesse et L.P. Blanchard ont étudié par thermogravimétrie vraie la pyrolyse du polystyrène à différentes vitesses de chauffage (1,25°C/min, 5°C/min, 20°C/min.) (13). Leurs résultats ont montré que le pourcentage de décomposition diminue, quelle que soit la température, quand la vitesse de chauffage augmente (Fig. 7). Avec nos polymères nous avons réalisé des expériences comparables. Notre étude a d'abord porté sur la P4VP. La figure 8-1 montre les thermogrammes de la P4VP dans l'azote obtenus à deux vitesses de chauffage différentes. Nos résultats sont similaires à ceux des auteurs précédents ; plus la vitesse de chauffage est grande, plus l'ensemble du thermogramme se déplace vers les hautes températures, et plus la vitesse de décomposition du polymère augmente (Fig. 8-2). Sur la forme du thermogramme elle-même, la vitesse de chauffage n'a ici pas d'influence, la dégradation de la P4VP se faisant en une seule étape importante.

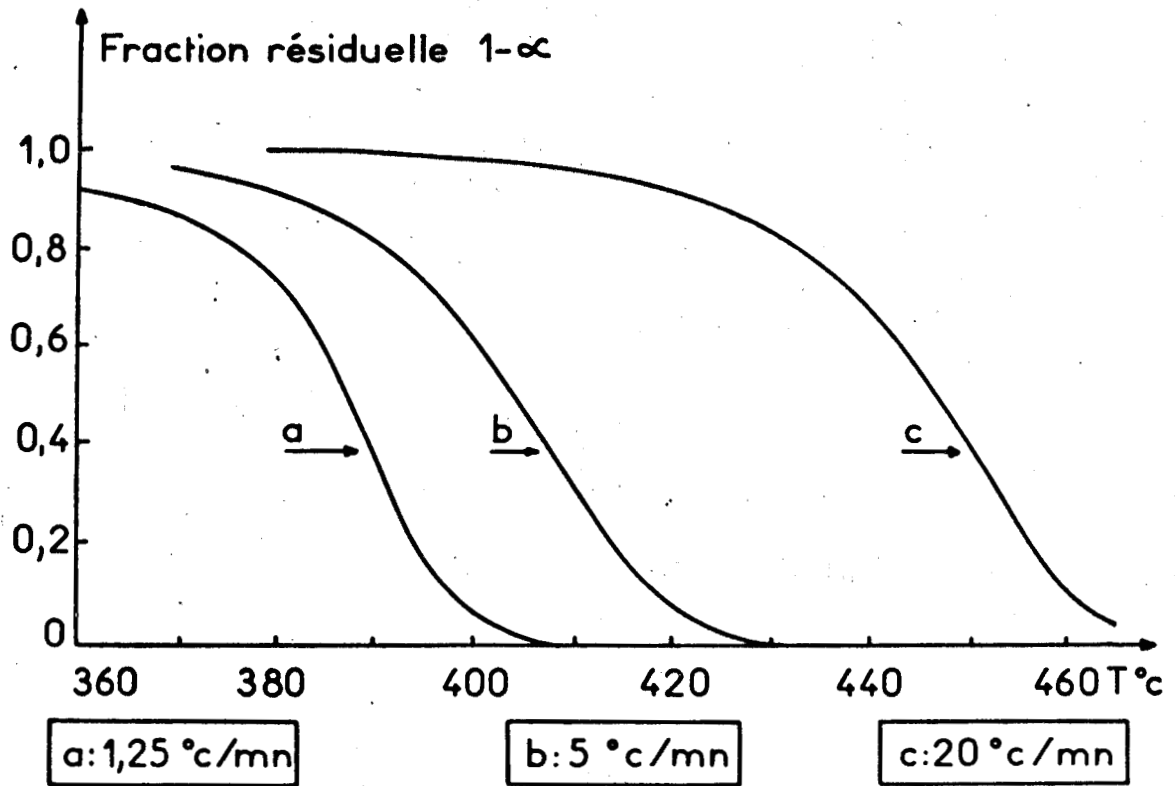


Figure 7

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes obtenues par la pyrolyse du PS.



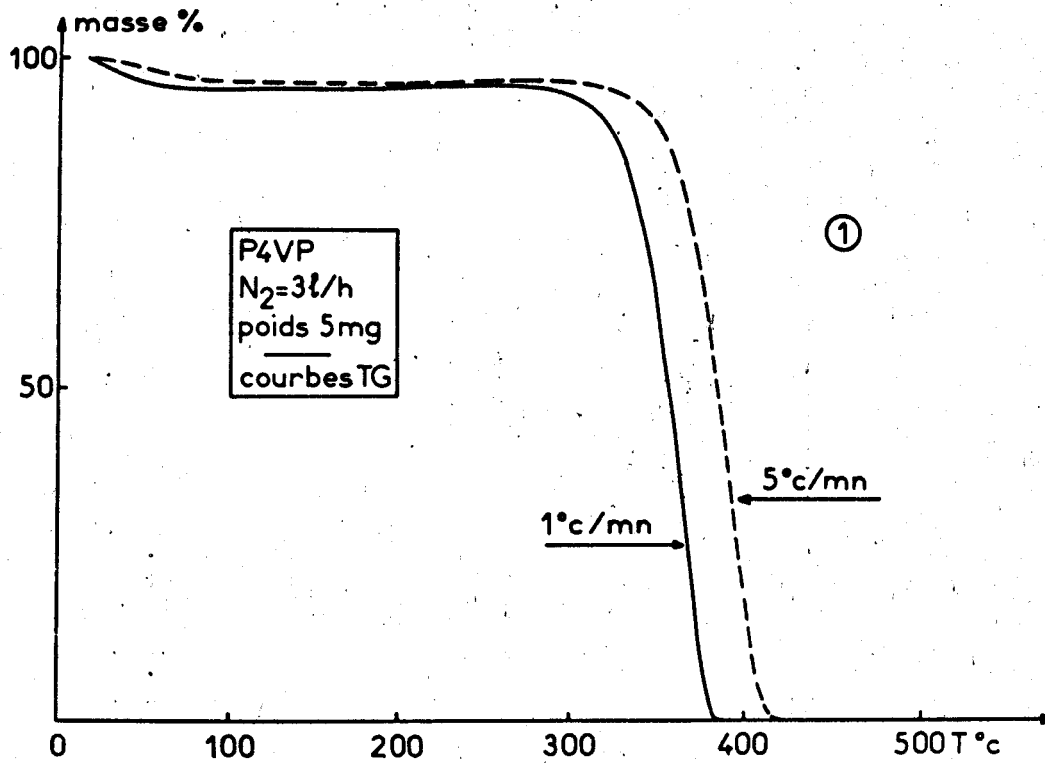


Figure 8-1

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VP.

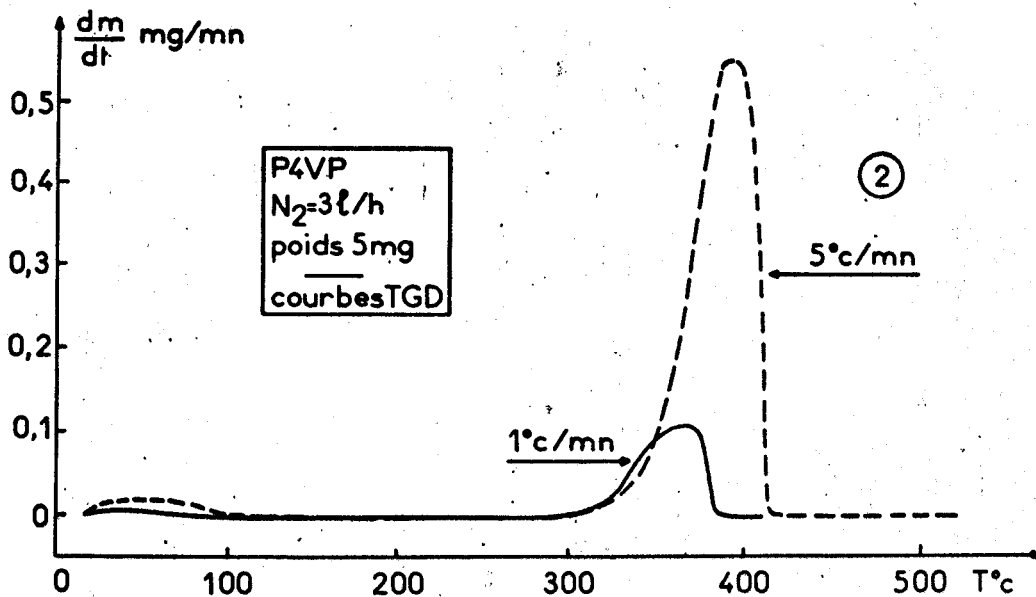


Figure 8-2

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes TGD obtenues par la pyrolyse de la P4VP.



Le même type d'expérience a été réalisé avec de la P4VPQC₃ à trois vitesses de chauffage différentes (Fig. 9-1). Nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment ; nous constatons que la variation des vitesses de dégradation observée est proportionnelle à la variation de la vitesse de chauffage (Fig. 9-2). Les courbes dérivées mettent en évidence l'existence de deux étapes importantes (deux maxima de vitesse) (Fig. 9-2, A et B) lors de la dégradation du polymère ; en fin de réaction, il apparaît également une dernière étape peu marquée par rapport aux deux premières. Quelle que soit la vitesse de chauffage à laquelle nous réalisons l'expérience, ces trois phénomènes existent. Nous en déduisons que la variation de la vitesse de chauffage ne fait ni apparaître ni disparaître une étape quelconque de dégradation. D'autre part, il n'y a pas de changement dans l'ordre d'importance des pics ; A reste supérieur à B et B reste supérieur à C (Fig. 9-2, A, B et C). Seule la dernière étape a tendance à disparaître quand la vitesse de chauffage augmente. Enfin il est important de remarquer qu'à 1°C/min nous travaillons avec la sensibilité de l'échelle des dérivées la plus grande ; malgré cela, nous n'obtenons pas une courbe dérivée aussi bien définie qu'à 5°C/min, à cause d'abord de la plus faible vitesse des différentes étapes de la pyrolyse et ensuite du bruit de fond qui augmente quand la vitesse de chauffage diminue. Ces deux facteurs vont orienter notre choix de la vitesse de chauffage à utiliser, lors de nos études en thermogravimétrie vraie.

Nous avons réalisé enfin une troisième série d'expériences avec un copolymère ST-4VPQH. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux exposés précédemment dans le cas de la P4VPQC₃ ; la perte de poids se fait ici en deux étapes importantes (Fig. 10-1 et 10-2).

Dans toutes nos expériences de thermogravimétrie vraie nous travaillerons avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

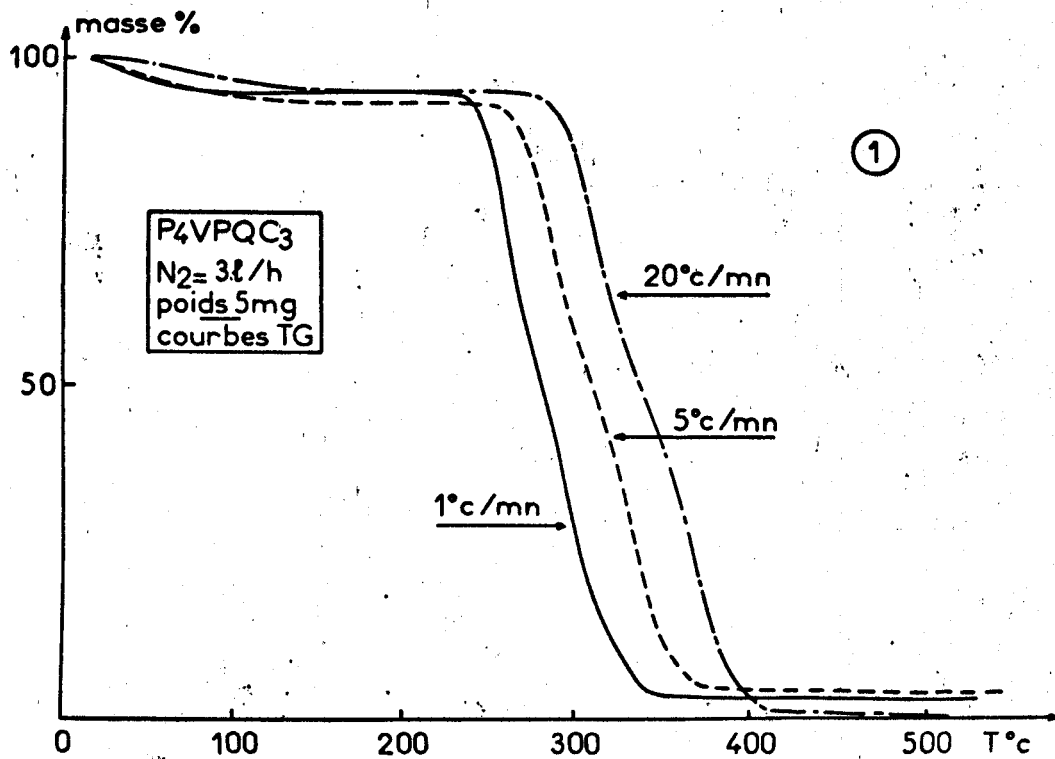


Figure 9-1

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

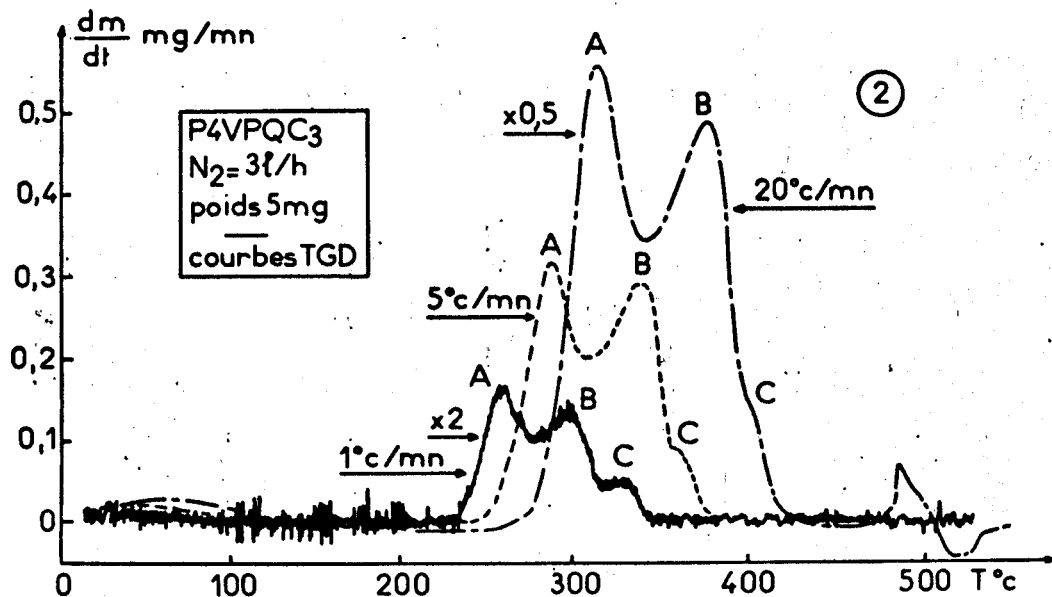


Figure 9-2

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme et la lisibilité des courbes TGD obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.



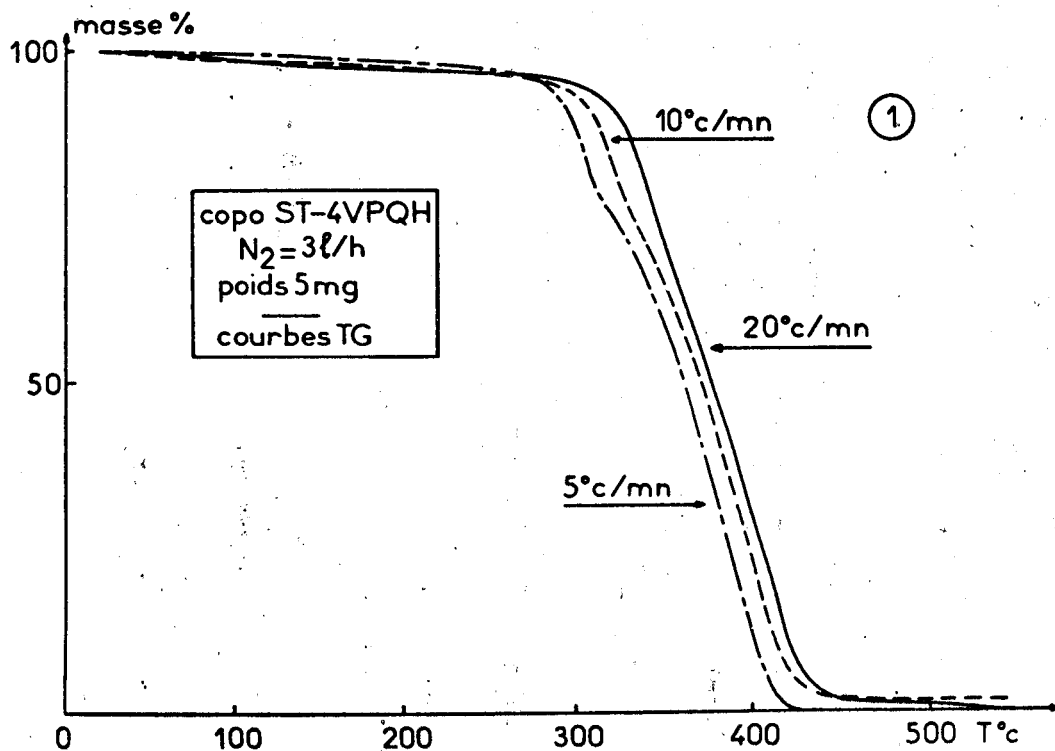


Figure 10-1

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse d'un copolymère ST-4VPQH.



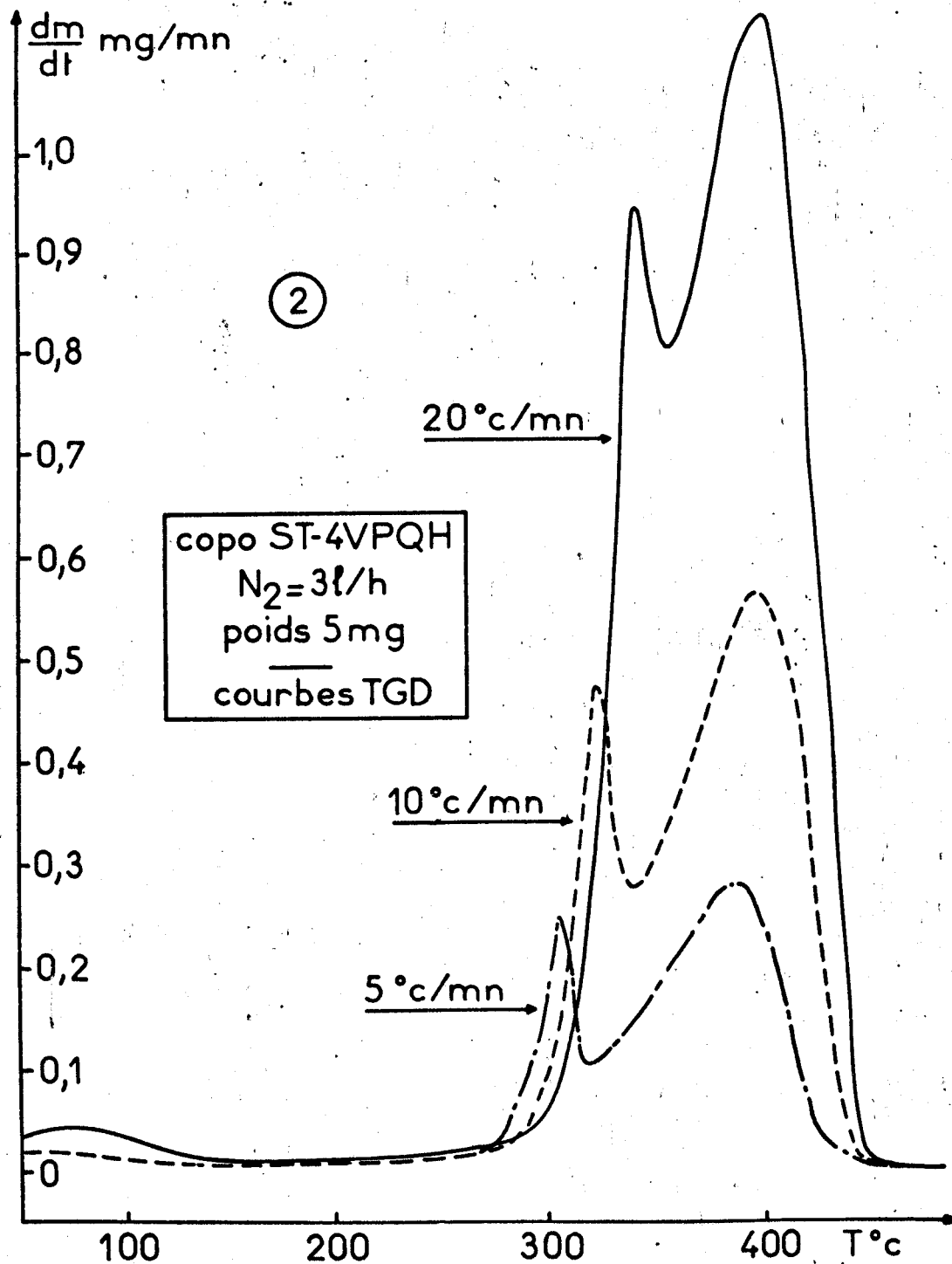


Figure 10-2

Influence de la vitesse de chauffage sur la forme des courbes TGD obtenues par la pyrolyse d'un copolymère ST-4VPQH.



Dans le cas de la thermogravimétrie isotherme, la température à laquelle est réalisée l'expérience joue bien sûr un rôle prépondérant. En effet les vitesses de réaction sont fortement influencées par la température (14) ; l'allure du thermogramme dépendra donc fortement de cette dernière. L'expérience que nous allons décrire illustre bien ce fait. Nous étudions par thermogravimétrie isotherme la P4VPQC₃ dans l'azote et cela à différentes températures. La figure 11 montre les thermogrammes obtenus.

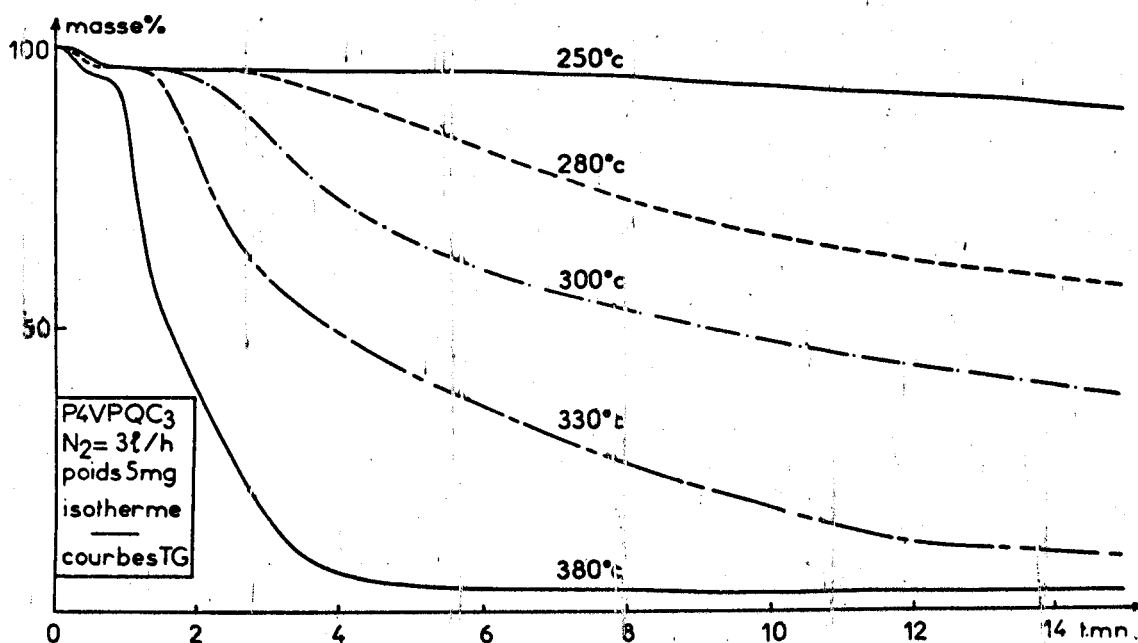


Figure 11

Influence de la température (en thermogravimétrie isotherme) sur la forme des courbes TG obtenues par la pyrolyse de la P4VPQC₃.

A 250°C la perte de poids est très lente, et se prolonge pendant plus de 45 minutes. A 380°C la perte de poids est par contre très rapide ; elle commence aux environs d'une minute et se termine vers 4 minutes. Pour les températures intermédiaires, l'allure des courbes montre très bien l'évolution de la perte de poids en fonction de la température.

Dans nos expériences de thermogravimétrie isotherme, nous choisirons donc une température en fonction des données que nous désirons obtenir sur le polymère.

La thermobalance Du Pont de Nemours ne permet pas de travailler en statique ; le balayage d'un gaz est indispensable pour éviter tous risques de détérioration de la partie électronique de la balance lors d'expériences mettant en jeu des gaz de pyrolyse corrosifs. C'est un inconvénient si nous voulons faire des comparaisons avec des études différentes réalisées en statique.

T. Mitsui et K. Yoshikawa (15) ont signalé les difficultés créées par l'existence de forces électrostatiques dues à l'échantillon lors de pesées faites à la thermobalance. Pour notre part, nous avons été confronté avec des phénomènes qui n'étaient jamais apparus dans nos expériences précédentes avec la P4VP quaternisée ou non. Lorsque nous étudions par thermogravimétrie vraie les copolymères ST-4VP et le polystyrène, nous observons un accroissement de poids plus ou moins important suivant le produit utilisé ; cet effet est précédé la plupart du temps par une légère diminution de poids (Fig. 12). Il commence toujours entre 125°C et 150°C et il est maximal entre 200°C et 225°C. Enfin plus l'effet est important, plus le déplacement des thermogrammes vers les températures élevées est important.

Nous avons envisagé deux hypothèses ; soit une cause chimique, soit une cause physique. Nous avons pensé qu'une partie du gaz de balayage pouvait se fixer sur l'échantillon avant sa dégradation et provoquer ainsi cet accroissement de poids (16). Mais la structure chimique des composés utilisés d'une part, l'existence du phénomène quel que soit le gaz utilisé air ou azote d'autre part, l'irreproductibilité de cet effet dans les mêmes conditions expérimentales enfin, nous ont conduit à étudier la seconde cause.

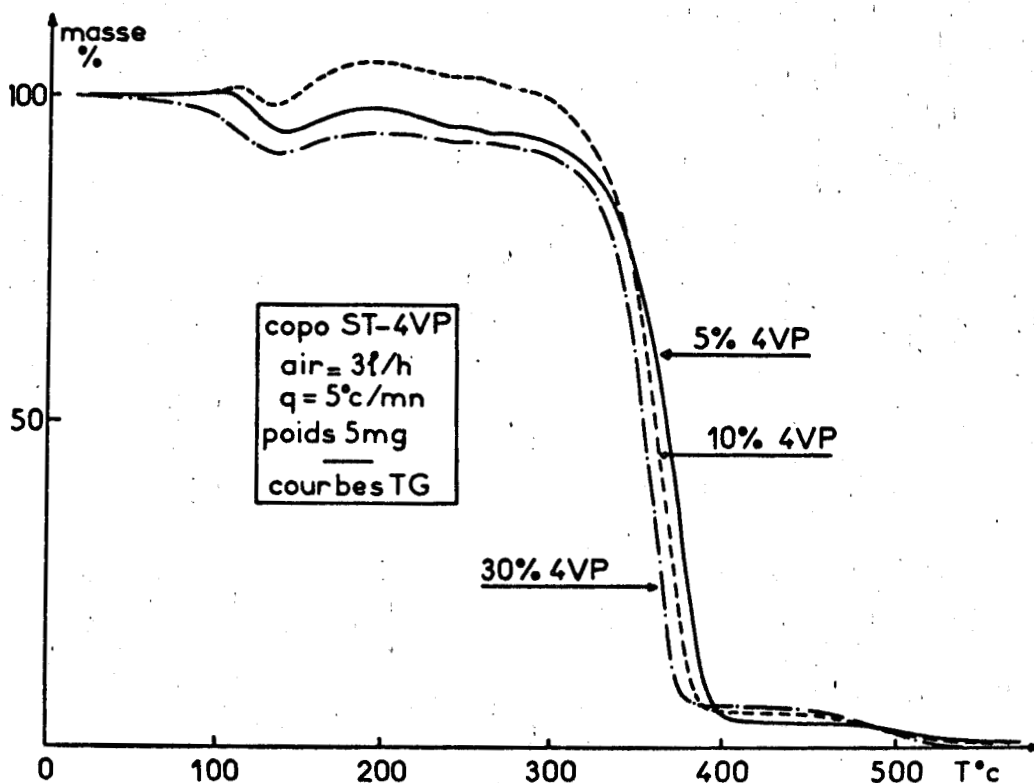


Figure 12

Augmentation apparente de masse sur des courbes TG
obtenues à partir de copolymères ST-4VP.

Nous pensons à la présence de forces électrostatiques qui seraient dues à l'échantillon lui-même et plus précisément au styrène et au polystyrène. Nous constatons que l'effet varie de façon importante quand la proportion de styrène augmente dans le copolymère (Fig. 12). Nous réalisons donc une expérience rudimentaire pour tenter d'expliquer ce phénomène. Celle-ci consiste à électriser à l'aide d'une bobine de Rumkorft des échantillons de polystyrène pendant des temps différents. Nous étudions par thermogravimétrie vraie le comportement de ces échantillons dans l'air (Fig. 13-1 et 2). Plus le polymère est chargé, plus l'effet est important.

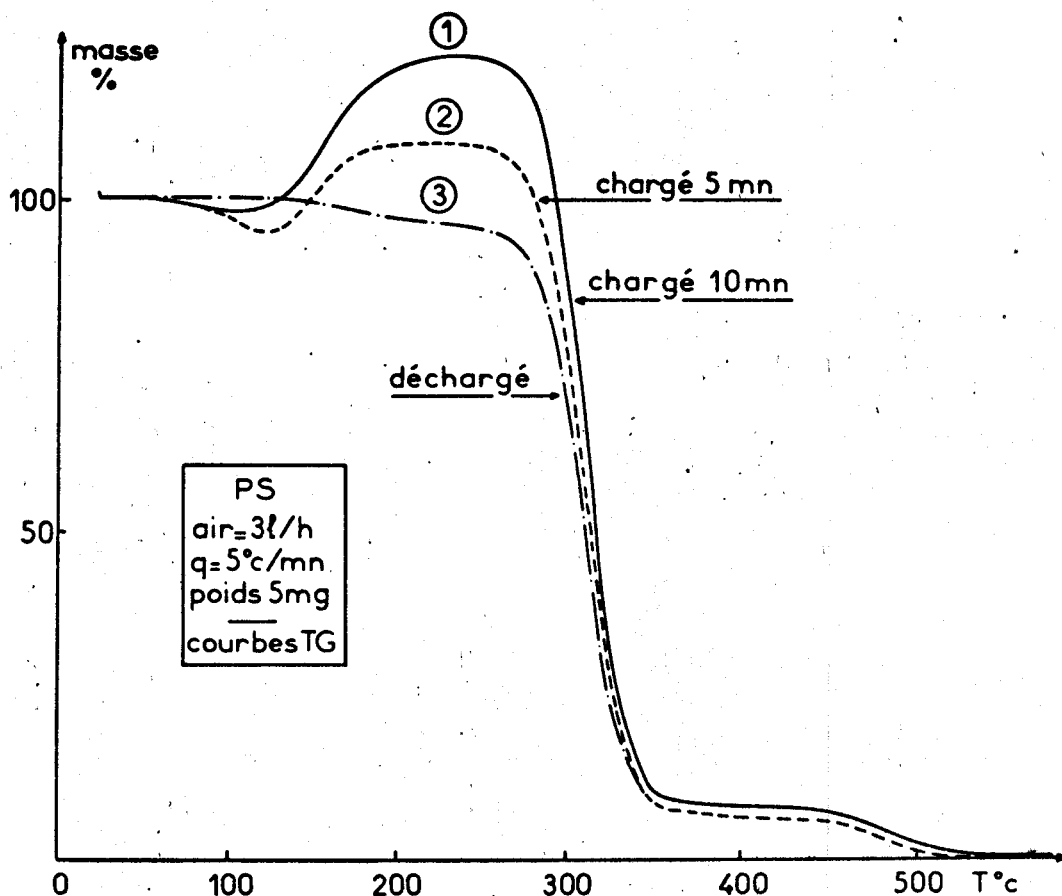


Figure 13

Influence des forces électrostatiques sur la forme des courbes TG obtenues à partir du PS.

Le phénomène d'augmentation de poids apparente, tire donc son origine de la présence de forces électrostatiques provenant du polymère. Pour en être totalement sûr, nous plaçons l'échantillon chargé entre deux lamelles de cuivre reliées à la terre, pendant 10 minutes environ ; nous obtenons le thermogramme de la figure 13-3 réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que ceux de la

figure 13-1 et 13-2. L'augmentation de poids apparente a totalement disparu quel que soit le temps pendant lequel nous avons chargé l'échantillon. La présence de forces électrostatiques ne peut plus être mise en doute. Nous ne nous sommes pas attardé sur les différents facteurs qui interviennent en présence de ces forces, mais nous nous sommes seulement intéressé à leur élimination. Le polymère (polystyrène) et le copolymère (ST-4VP) sont très électrostatiques et se chargent la plupart du temps lors des manipulations qui suivent la synthèse, c'est-à-dire la filtration, la purification, le séchage et la mise en flacon, c'est ce que nous pouvons dire pour tenter d'expliquer la présence de ces forces ici.

Nous déchargerons donc systématiquement tous les échantillons à base de styrène à l'aide de l'appareillage décrit ci-dessus et par précaution, toutes les manipulations des produits avant l'étude par thermogravimétrie se feront à l'aide d'une précelle également reliée à la terre.

La thermogravimétrie a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser également aux produits gazeux qui résultaient de la dégradation des échantillons étudiés. G. Cano a mis au point un appareillage permettant d'effectuer simultanément la thermogravimétrie d'un produit et l'analyse des gaz que dégage sa dégradation thermique. Le courant gazeux sortant de la thermobalance peut être envoyé dans une colonne de chromatographie gazeuse, à des temps fixés, pendant la pyrolyse (17). Une autre méthode consiste à doser les gaz dégagés par I.R. (18). A Gómoryoná, K. Čech et I. Gómory ont étudié la stabilité thermique d'antioxydants phénoliques par thermogravimétrie vraie combinée avec la chromatographie sur couche mince, pour évaluer la quantité d'antioxydant de départ restant dans le résidu après une volatilisation partielle (19). La chromatographie en phase gazeuse peut être associée à la spectrométrie de masse (20). Cette combinaison permet d'obtenir un potentiel analytique très important. Enfin nous pouvons citer E. Baumgartner et E. Nachbaur qui ont couplé directement une thermobalance avec un spectromètre de masse (21).

Nous avons décrit dans ce chapitre les méthodes d'étude physicochimiques que nous avons utilisées. Nous allons maintenant exposer dans le chapitre suivant les résultats obtenus grâce à ces méthodes.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. BAILLET, L. DELFOSSE et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1974), 1-2, p. 50.
- (2) C. BAILLET et L. DELFOSSE, *Congrès international sur l'ignifugation des matières plastiques, du bois et des textiles*. Bratislava (1974), p. 288-292. Dom Techniky SVTS Bratislava, Kocelóva 17.
- (3) M. LUCQUIN, *Groupement de promotion pour la connaissance des plastiques*. Journées des 24, 25 et 26 novembre 1976, p. 77-84. Compagnie Française d'Éditions, Paris.
- (4) M. GUICHARD, *Ann. Chim.* (1938), 2^{ème} série, 9, p. 323.
- (5) W.L. DE KEYSER, *Nature* (1953), 172, p. 364.
- (6) L. ERDEVY, F. PAULIK et J. PAULIK, *Nature* (1954), 174, p. 885.
- (7) P. VALLET, *Thermogravimétrie* (1972), p. 47. Monographies de Chimie Minérale, Gauthier-Villars.
- (8) P. VALLET, *Ann. Chim.* (1937), 2^{ème} série, 7, p. 298.
- (9) D. BIDARD-VIGOUROUX, *Thèse série B* (1969), n° 88, Rennes.
- (10) J. SCHREIBER, *Ann. Chim.* (1934), 11^{ème} série, 1, p. 88.
- (11) A. RICHER et P. VALLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1953), M, p. 148.
- (12) A.E. NEWKIRK, *Anal. Chem.* (1960), 32, p. 1558.
- (13) S.L. MALHOTRA, J. HESSE et L.P. BLANCHARD, *Polymer* (1975), 16, p. 81.
- (14) S. ARRHENIUS, *Z. Phys. Chem.* (1889), 4, p. 226.
- (15) T. MITSUI et K. YOSHIKAWA, *Microchim. Acta* (1961), p. 527.
- (16) L. REICH et S.S. STIVALA, *Autooxidation of hydrocarbons and polyolefins* (1969), p. 475. M. Dekker, INC New-York.
- (17) G. CANO, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1963), p. 2540.

(18) A.J. HEGEDUS et A.B. KISS, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* (1967), 51, p. 251.

(19) A. GÖMÖRYOVÁ, K. ČECH et I. GÖMÖRY, X Czechoslovak - French Conference on cooperation in oxidative ageing and combustion of polymers (1976). Hluboka.

(20) J.C. HOLMES et F.A. MORRELL, *Appl. Spectroscop.* (1957), 11, p. 86.

(21) E. BAUMGARTNER et E. NACHBAUR, *Thermochimica Acta* (1977), 19, p. 3.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

GLOSSAIRE

- θ_{ai} : température d'autoinflammation
- τ_m : taux de quaternisation en motifs
- P4VP : polyvinyl 4 pyridine
- P4VPQ : polyvinyl 4 pyridine quaternisée
- P4VPQH : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par l'acide bromhydrique
- P4VPQC₂ : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo éthane
- P4VPQC₃ : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo 1 propane
- P4VPQC₄ : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo 1 butane
- P4VPQC₁₀ : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par le bromo 1 décane
- P4VPQC_y x % : polyvinyl 4 pyridine quaternisée par un bromo alcane à y atomes de carbone à un τ_m de x %
- courbe TG : courbe thermogravimétrique
- courbe TGD : courbe thermogravimétrique dérivée
- q : vitesse de chauffage en thermogravimétrie vraie
- T_d : température de début de perte de masse principale
- T_{1/2} : température de moitié de perte de masse principale
- W_b : poids de bromure introduit dans le polymère lors de la quaternisation

copo ST-4VP : copolymère styrène-vinyl 4 pyridine
copo ST-4VPQH x % : copolymère styrène-vinyl 4 pyridine
avec les x % de vinyl 4 pyridine
quaternisés par l'acide bromhydrique
PS : polystyrène

Dans le chapitre précédent nous avons décrit les méthodes physicochimiques que nous avons utilisées. Nous avons vu les conditions expérimentales à respecter, compte tenu des renseignements que nous désirions tirer de nos polymères. Nous allons maintenant exposer dans ce chapitre les résultats obtenus avec la P4VP quaternisée et non quaternisée d'une part et avec les copolymères ST-4VP quaternisés et non quaternisés d'autre part.

A - POLYVINYL 4 PYRIDINE QUATERNISEE ET NON QUATERNISEE

1 - AUTOINFLAMMATION

a - Description

Les températures d'autoinflammation θ_{ai} ont été mesurées à l'aide de l'appareillage décrit dans le chapitre précédent; les résultats obtenus nous ont permis de tracer des courbes d'autoinflammation en portant les θ_{ai} en fonction de τ_m (taux de quaternisation en motifs). Avant de voir l'ensemble des courbes, nous allons d'abord en étudier une, et voir les particularités qu'elle présente; nous avons choisi la courbe obtenue à partir de la P4VPQC₃ (Fig. 1). La température d'autoinflammation de la P4VP est de 542°C; nous considérons que la P4VP non quaternisée a un τ_m de 0 %, nous obtenons ainsi le point de départ de toutes les courbes (en ordonnée $\theta_{ai} = 542^\circ\text{C}$, en abscisse $\tau_m = 0 \%$). La courbe de la P4VPQC₃ passe d'abord par un minimum qui correspond à un τ_m de 7,5 % (θ_{ai} passe de 542°C à 500°C environ), puis elle remonte jusqu'à un τ_m d'environ 22,5 % (θ_{ai} passe de 500°C à 653°C), à ce moment on observe une brutale diminution de la pente de la courbe (θ_{ai} passe de 653°C à 724°C jusqu'à τ_m égal à 100 %).

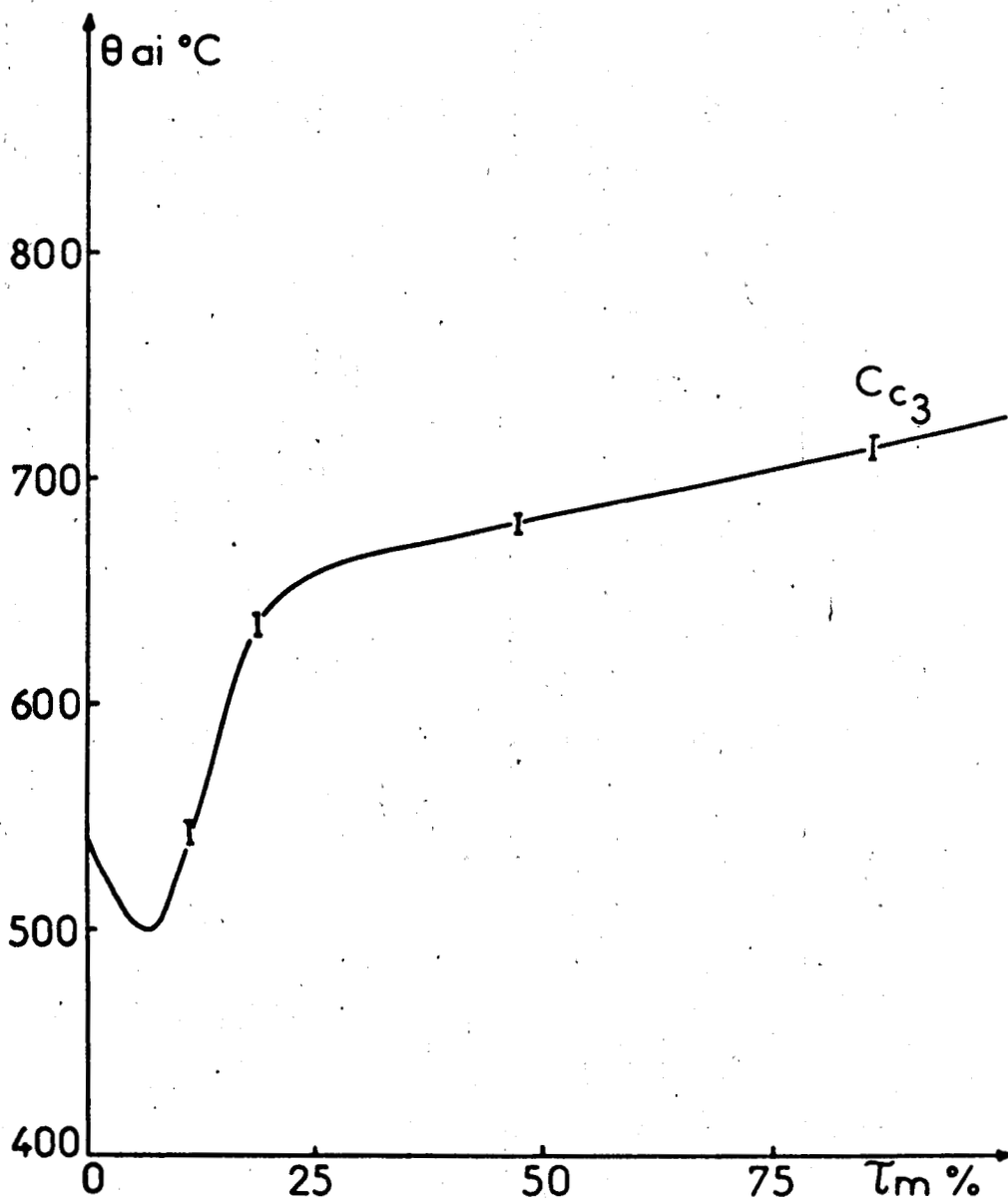


Figure 1

Courbe d'autoinflammation de la P4VPQC₃.

Dans la figure 2 nous avons reporté les résultats obtenus avec les P4VPQH, C₂, C₃, C₄ et C₁₀. Nous constatons que l'allure des courbes, sauf pour la P4VPQC₁₀, est la même que celle décrite précédemment. Les températures d'autoinflammation de la P4VPQC₁₀ portées en fonction des τ_m donnent une courbe qui est monotone décroissante. Dans tous les autres

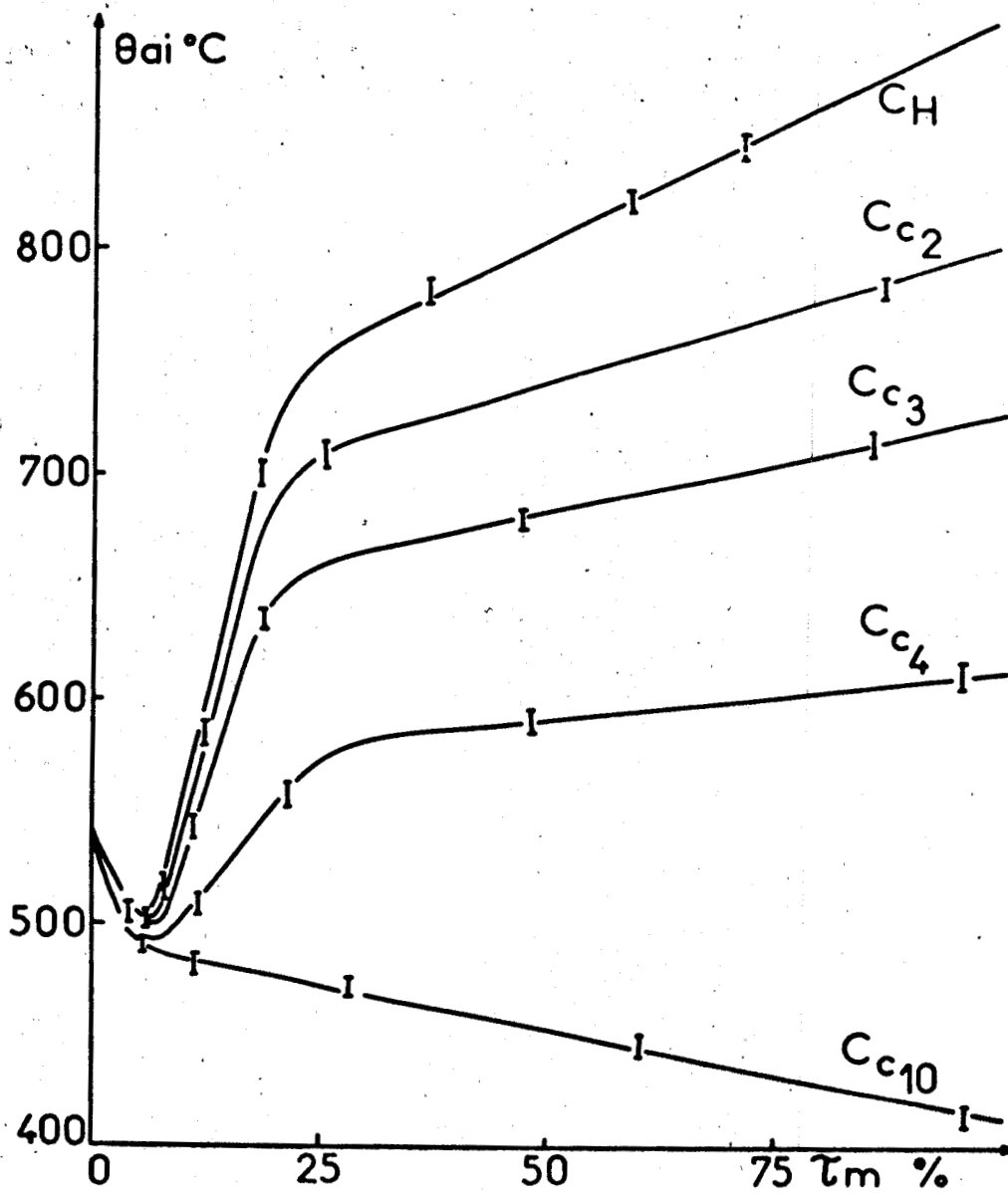


Figure 2

Courbes d'autoinflammation des P4VPQH, C_2 , C_3 , C_4 et C_{10} .

cas nous remarquons qu'après le minimum à 7,5 %, la remontée des courbes d'autoinflammation est d'autant plus rapide que la longueur de la chaîne carbonée du bromure ayant servi à la quaternisation diminue; pour un τ_m compris entre 20 % et 25 %, comme nous l'avons observé pour la P4VPQC₃, il existe une

rupture de pente pour toutes les courbes autres que celle de la P4VPQC₁₀, enfin pour $\tau_m > 25\%$ la variation de θ_{ai} devient linéaire avec une pente d'autant plus faible que la chaîne carbonée du quaternisant est plus longue. Notons que la P4VPQH est le polymère qui donne les θ_{ai} les plus élevées.

b - Interprétation qualitative

En l'absence d'une théorie mathématique générale de l'autoinflammation, nous avons tenté une analyse purement graphique et qualitative du réseau de courbes obtenu. Nous sommes partis du fait que l'allure des courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ résultait de l'influence prépondérante de plusieurs facteurs. Nous supposons que ces facteurs sont au nombre de trois; deux d'entre eux seraient liés à la présence du brome, le troisième à l'influence de la chaîne carbonée fixée sur l'atome d'azote de la pyridine. Nous avons donc essayé de mettre en évidence graphiquement ces trois facteurs en posant d'abord que chaque courbe d'autoinflammation est la résultante de deux autres courbes représentant deux effets contraires, puis en examinant les allures de ces dernières.

Deux solutions s'imposaient à nous : nous pouvions ou bien considérer deux courbes arbitraires dont la résultante aurait été la courbe d'autoinflammation obtenue expérimentalement, ceci nous obligerait pour chaque polymère à calculer deux courbes différentes, ou bien fixer l'une des deux et faire varier l'autre en fonction des différents quaternisants. Nous avons choisi la seconde solution parce que nous voulions rassembler sur une courbe unique tous les effets du brome. Nous pouvons tracer d'abord la courbe représentant les variations de la pente principale (pente de la partie linéaire dont le τ_m est compris entre 25 % environ et 100 %) en fonction du poids de chacun des quaternisants (sans le brome) (Fig. 3). Nous aurions pu prendre en abscisse le nombre d'atomes de carbone, mais cela représentait un inconvénient pour la P4VPQH, car il n'était pas possible de considérer H comme étant égal à zéro atome de carbone; c'est la raison principale qui nous a fait préférer le poids, mais le raisonnement est le même dans les deux cas.

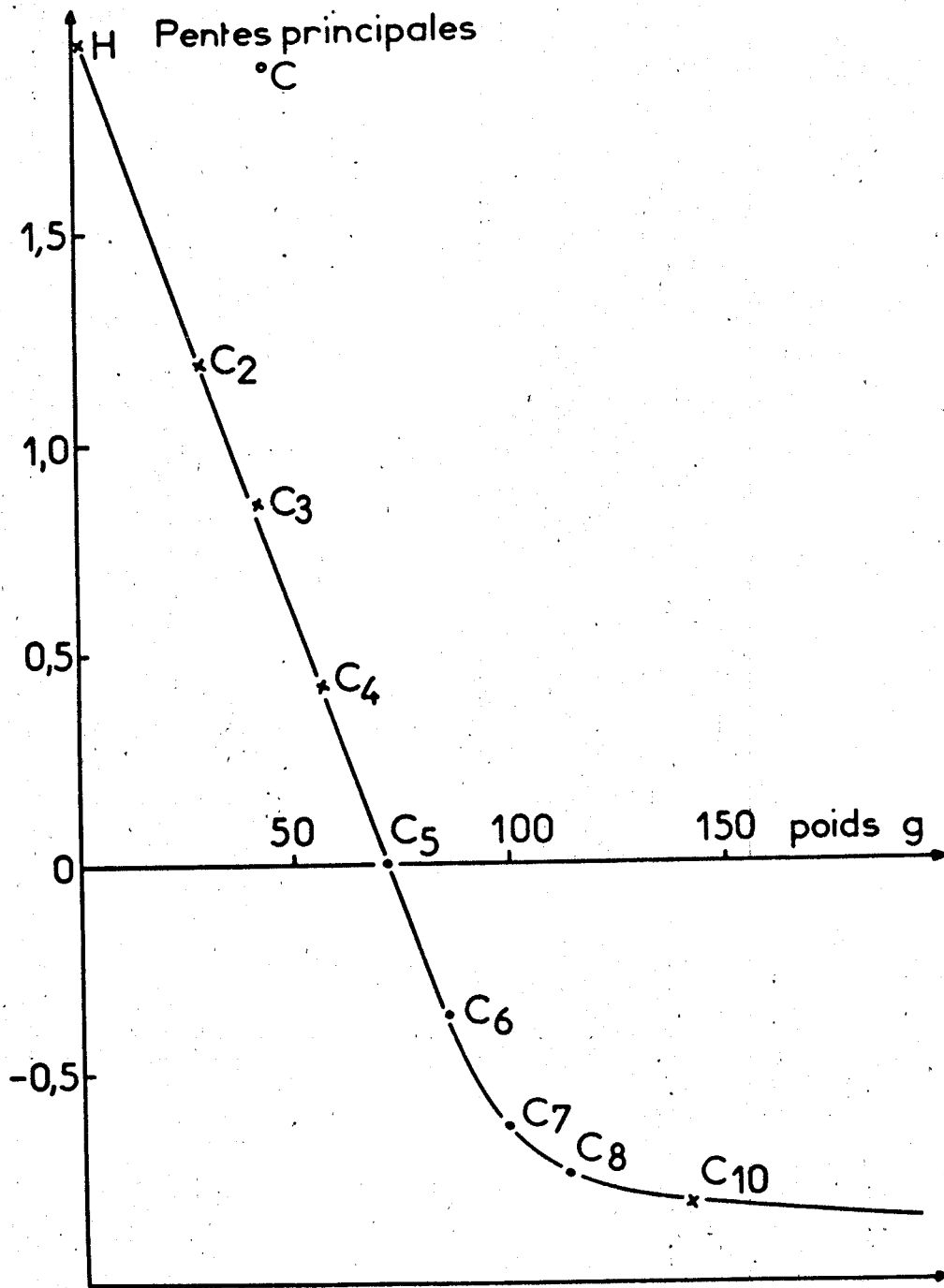


Figure 3
Variations de la pente principale en fonction du poids de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant. C₅, C₆, C₇, C₈ : points déduits graphiquement.



Nous remarquons dans la Figure 3 un certain nombre de particularités : tout d'abord une linéarité qui va de H à C₆, ceci nous permet de voir que pour C₅ la pente principale est nulle, puis une tendance asymptotique qui montre que les pentes principales ne varient presque plus à partir de C₈, enfin si nous prolongeons la droite jusqu'à l'axe des ordonnées, nous obtenons la valeur de la pente principale de la courbe représentant les θ_{ai} en fonction des τ_m , pour une P4VP qui serait quaternisée par un bromure hypothétique sans chaîne carbonée ou sans hydrogène (comme dans HBr), donc qui ne comporterait que du brome sous forme ionique. Nous appelons cette courbe C₀. Pour trouver les autres caractéristiques de la courbe C₀, nous procédons de la même manière que précédemment; nous extrapolons à la masse nulle les courbes donnant les variations, en fonction du poids, de la pente secondaire et de l'ordonnée à l'origine. Nous appelons pente secondaire, la partie intermédiaire de la courbe d'autoinflammation comprise entre 7,5 % et 25 % environ et ordonnée à l'origine, le prolongement de la partie linéaire, dont le τ_m est compris entre 25 % et 100 %, jusqu'à l'axe des ordonnées (Fig. 4). Les résultats sont résumés sur les figures 5 et 6. Nous obtenons donc comme caractéristiques de la courbe C₀ : une pente principale égale à 2, une pente secondaire égale à 16,65 et une ordonnée à l'origine de 706°C. A l'aide de l'ordonnée à l'origine et de la pente principale nous pouvons écrire les équations de toutes les courbes d'autoinflammation, dont le τ_m est compris entre 25 % et 100 %, obtenues expérimentalement.

$$y_H = 1,95 x + 705$$

$$y_{C_2} = 1,18 x + 680$$

$$y_{C_3} = 0,85 x + 639$$

$$y_{C_4} = 0,42 x + 569$$

$$y_{C_{10}} = - 0,81 x + 493$$

La figure 7 montre le réseau de courbes d'autoinflammation obtenu, avec la courbe C_0 et C_5 . Nous constatons que la courbe C_0 est très voisine de la courbe C_H (courbe obtenue avec la P4VPQH) et qu'elle possède la même allure que les autres courbes d'autoinflammation, tout en étant exempte de l'influence de la chaîne carbonée du quaternisant. Notons que HBr étant expérimentalement le quaternisant qui possède la chaîne la plus "courte" et la plus "légère", nous pouvons donc raisonnablement nous attendre aux constatations précédentes.

Ayant construit la courbe C_0 , nous pouvons maintenant revenir à l'hypothèse que nous avons faite précédemment, et considérer que chaque courbe expérimentale est la résultante de la courbe C_0 (influences du brome seul) et d'une autre qu'il nous est facile d'obtenir par simple différence que nous appellerons D (influence de la chaîne carbonée du quaternisant seule). Nous allons prendre trois exemples qui illustrent bien les résultats obtenus avec cette méthode.

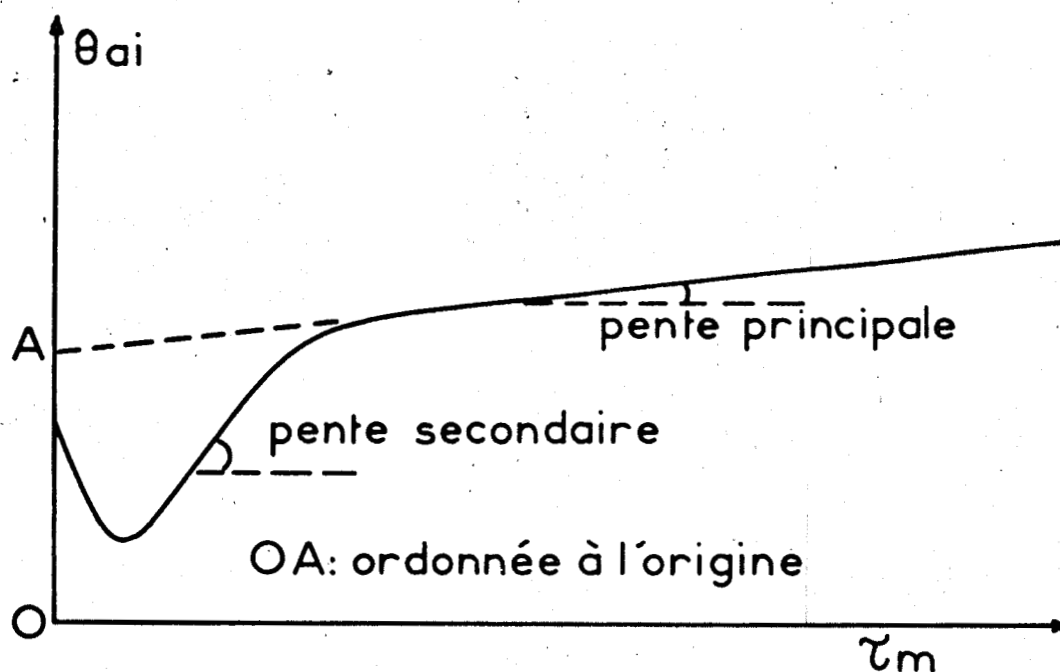


Figure 4

Définition des paramètres : pente principale, pente secondaire, ordonnée à l'origine.

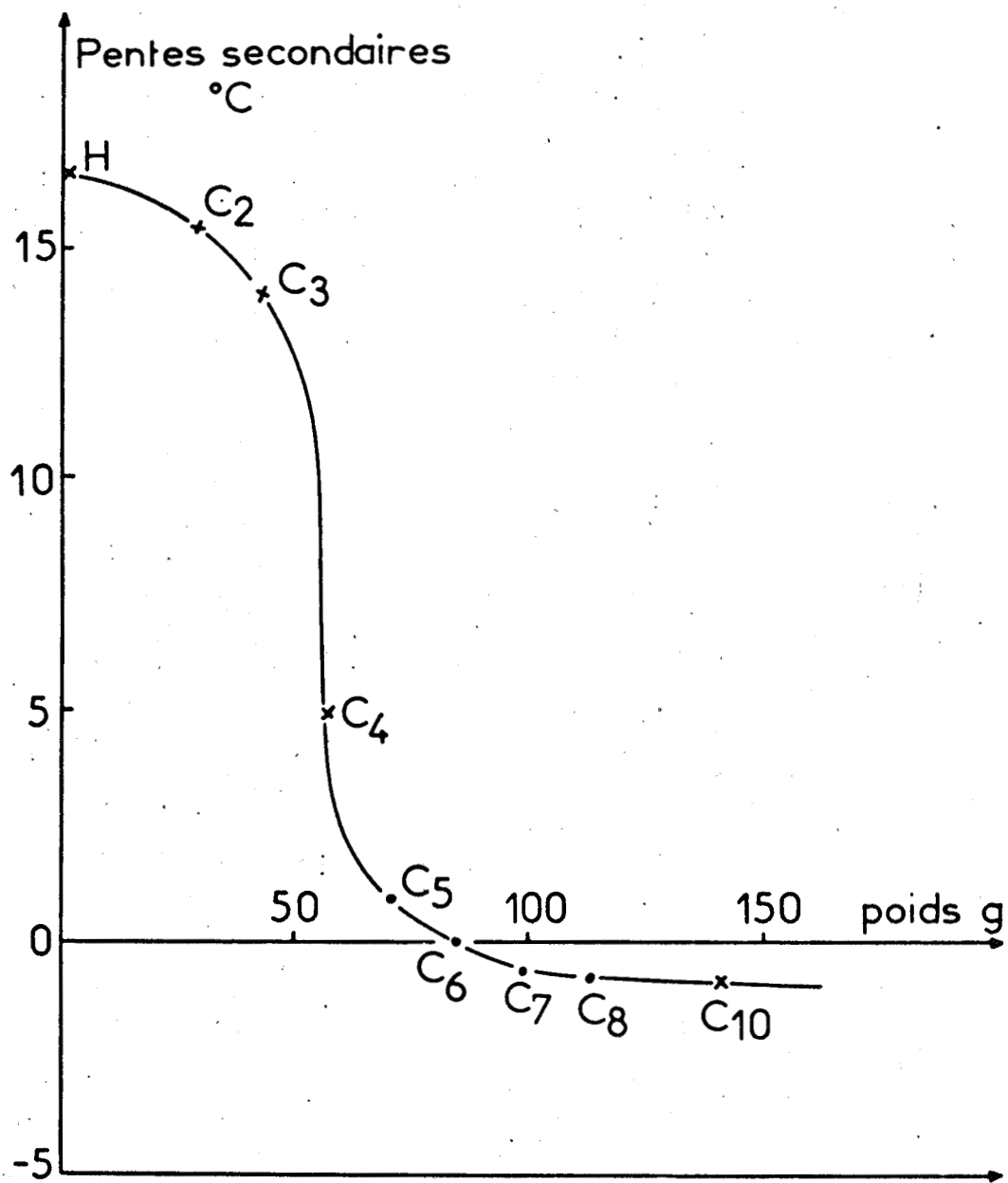


Figure 5

Variations de la pente secondaire en fonction du poids de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant. C_5 , C_6 , C_7 , C_8 : points déduits graphiquement.



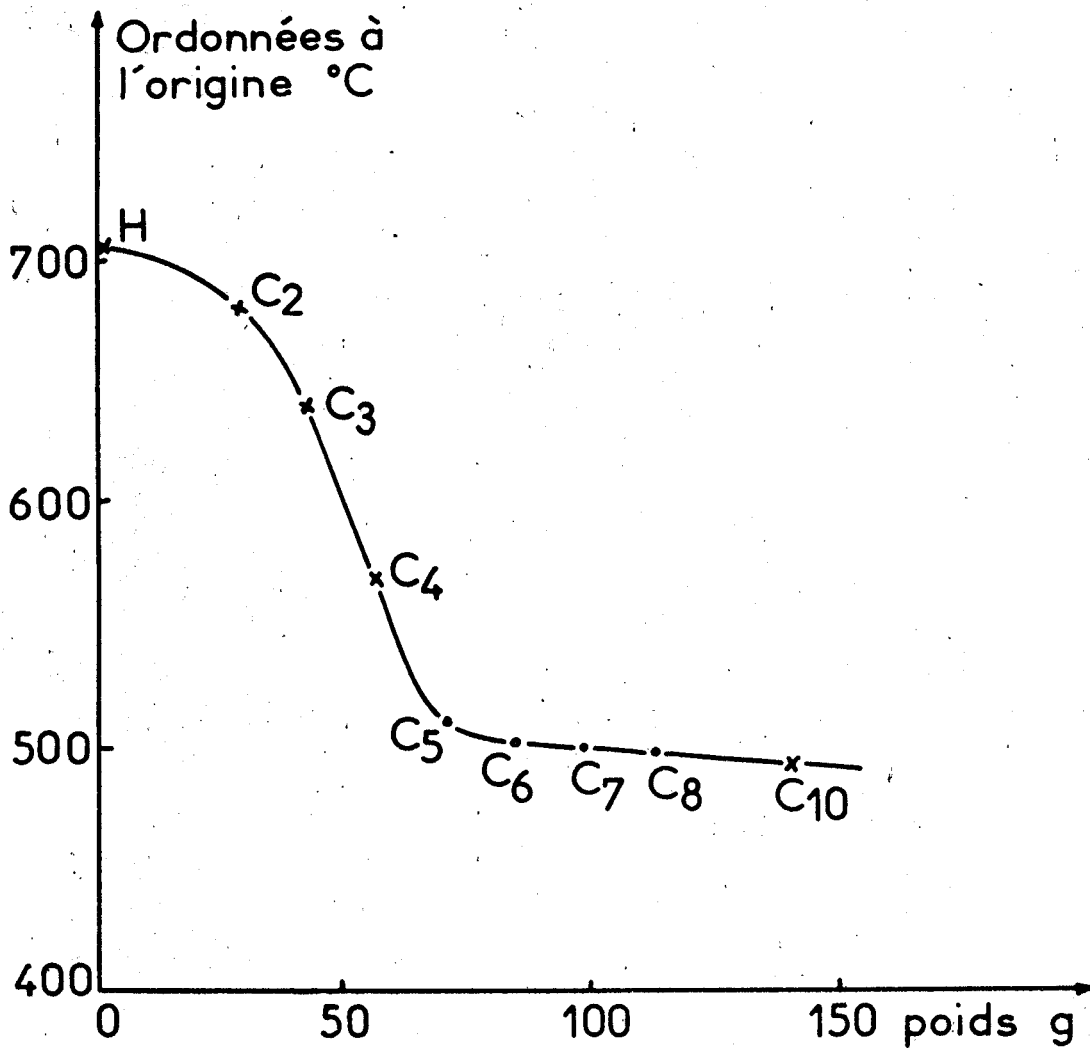


Figure 6

Variations de l'ordonnée à l'origine en fonction du poids de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant. C₅, C₆, C₇, C₈ : points déduits graphiquement.



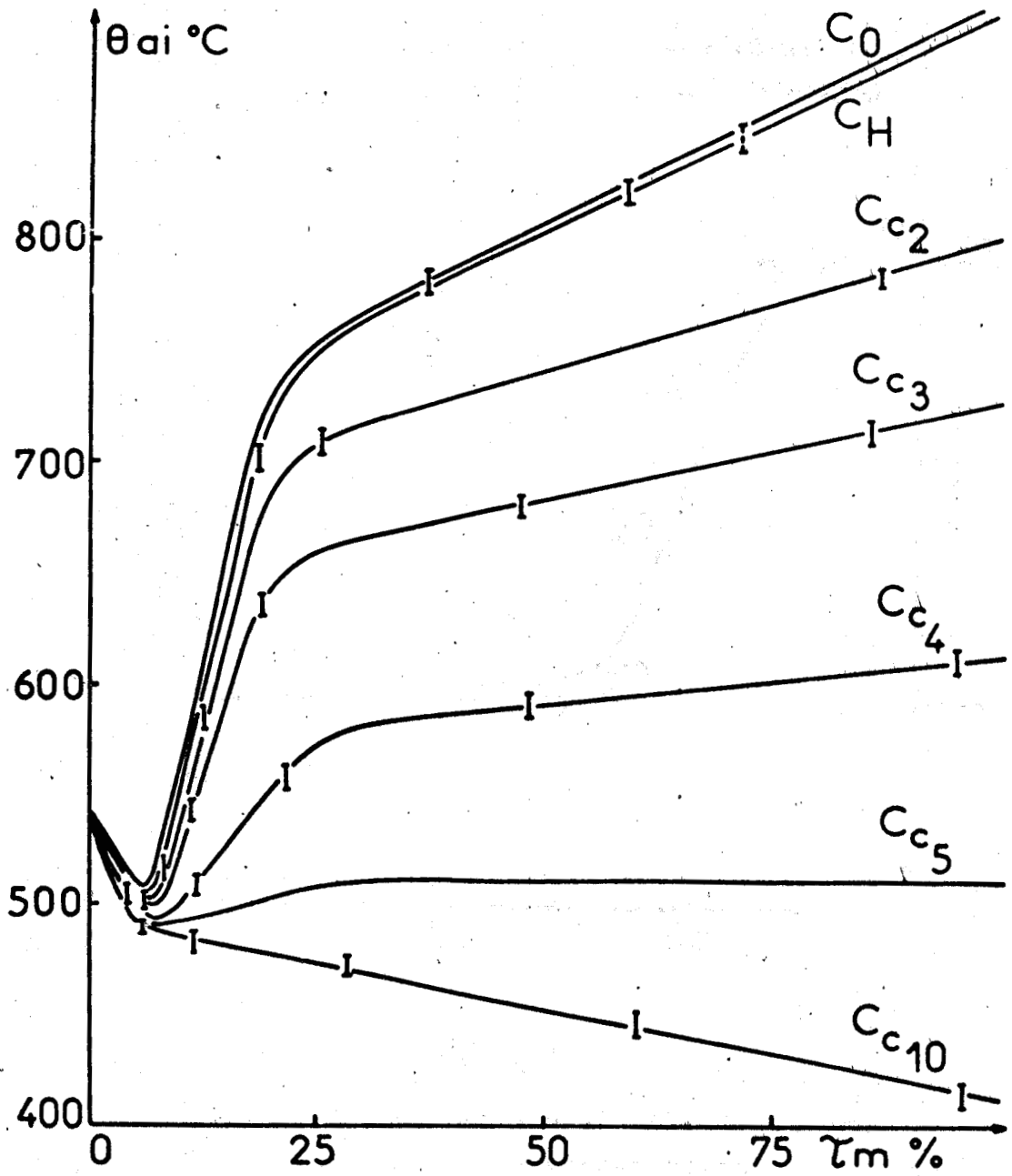


Figure 7

Courbes d'autoinflammation des P4VPQH, C_2 , C_3 , C_4 , C_{10} et des P4VPQC $_0$, C_5 .



La figure 8 représente les courbes C_O et D_H qui, par addition, nous donnent C_H .

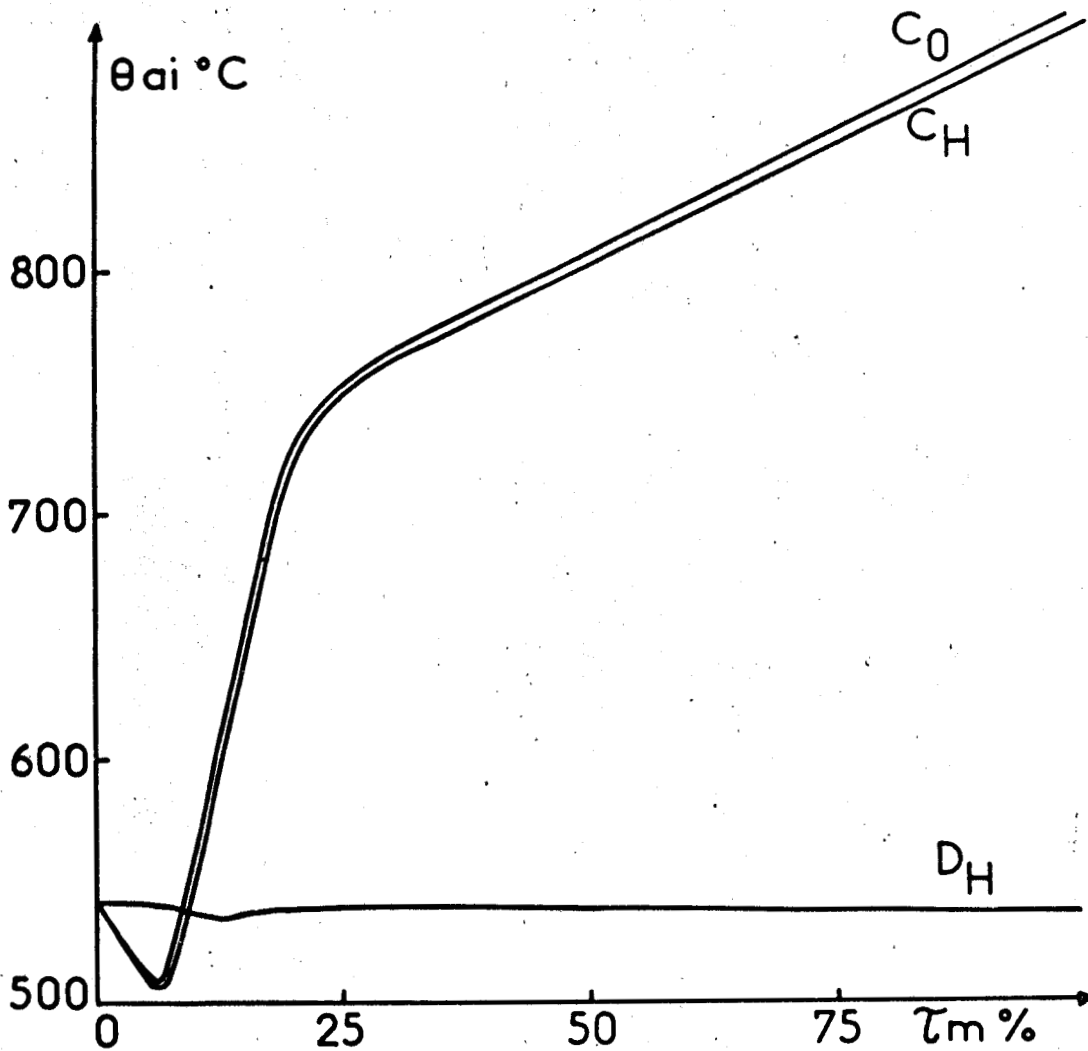


Figure 8

Interprétation qualitative de la courbe C_H .

Nous constatons que la courbe C_O passe par un minimum pour un τ_m égal à 7 % environ; partant de ce fait, on peut donc attribuer qualitativement au brome, un effet promoteur se manifestant aux faibles τ_m (jusqu'à 7 %) et un effet inhibiteur aux τ_m supérieurs. Nous avons donc mis en évidence les deux facteurs dus au brome. Si nous nous intéressons maintenant à la

courbe D_H , nous remarquons que les ordonnées ne varient pratiquement pas en fonction des τ_m ; nous en déduisons que l'influence de la chaîne du quaternisant est ici inexistante.

Nous voyons sur la figure 9 les résultats obtenus avec la courbe C_{C_3} .

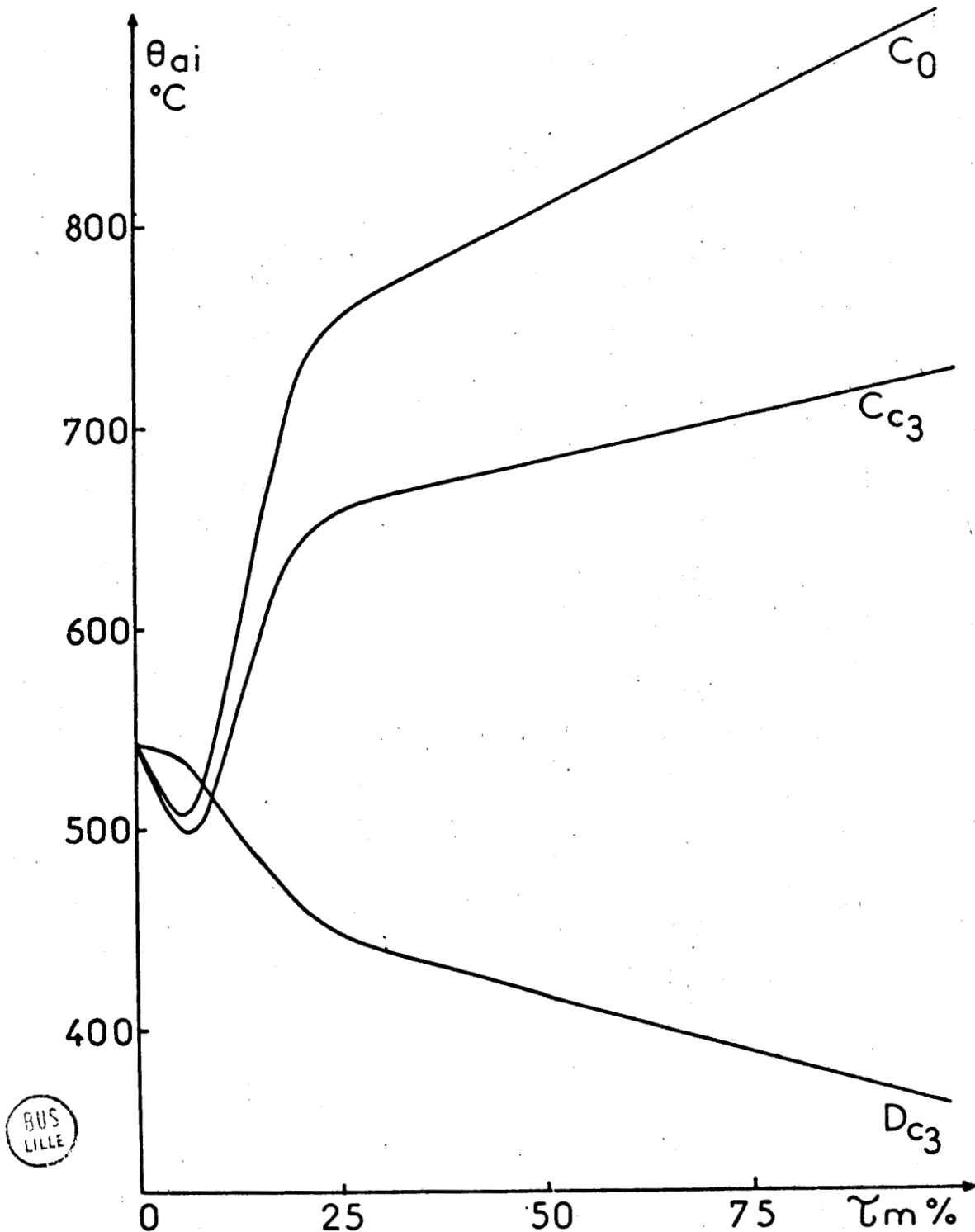


Figure 9

Interprétation qualitative de la courbe C_{C_3} .

Nous constatons que la courbe D_{C_3} est monotone décroissante; la chaîne portée par l'atome d'azote de la pyridine a donc une action promotrice sur les θ_{ai} quel que soit le τ_m . Nous avons mis ainsi en évidence qualitativement, le facteur dû à la chaîne carbonée.

Le dernier exemple concerne la courbe $C_{C_{10}}$ (Fig. 10). Nous pouvons faire les mêmes constatations que précédemment, et comparativement à D_H et à D_{C_3} , remarquer que l'influence promotrice de la chaîne carbonée du quaternisant est d'autant plus forte que sa longueur augmente.

Après cette interprétation qualitative des résultats obtenus en autoinflammation, nous allons voir maintenant ceux de la thermogravimétrie, et les enseignements que nous pouvons en tirer.

2 - THERMOGRAVIMETRIE

a - Description

Si l'on veut étudier l'inflammabilité d'un polymère, on doit connaître sa stabilité thermique. En effet la pyrolyse, oxydante ou non, constitue le premier stade de toute combustion; plus particulièrement, l'autoinflammation d'un échantillon est conditionnée par la plus ou moins grande aptitude de ce dernier à donner en phase gazeuse des produits inflammables. La thermogravimétrie renseigne sur cette aptitude, elle constitue une sorte de "ralenti" des phénomènes qui se produisent à plus haute température, près de la température d'autoinflammation.

Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées à l'aide de l'appareillage décrit au chapitre précédent; rappelons ici les conditions expérimentales utilisées : débit du gaz de balayage 3 l/h, échantillon sous forme de pastille, poids 5 mg et vitesse de chauffage 5°C/min en thermogravimétrie vraie, nous devons travailler sur une échelle de poids de 0,5 mg/inch et de dérivée 0,1 (mg/min)/inch.

1 a) *Thermogrammes de la P4VP*

La figure 11 représente le thermogramme complet de la P4VP, réalisé en programmation de température de 25°C à 600°C dans l'air.

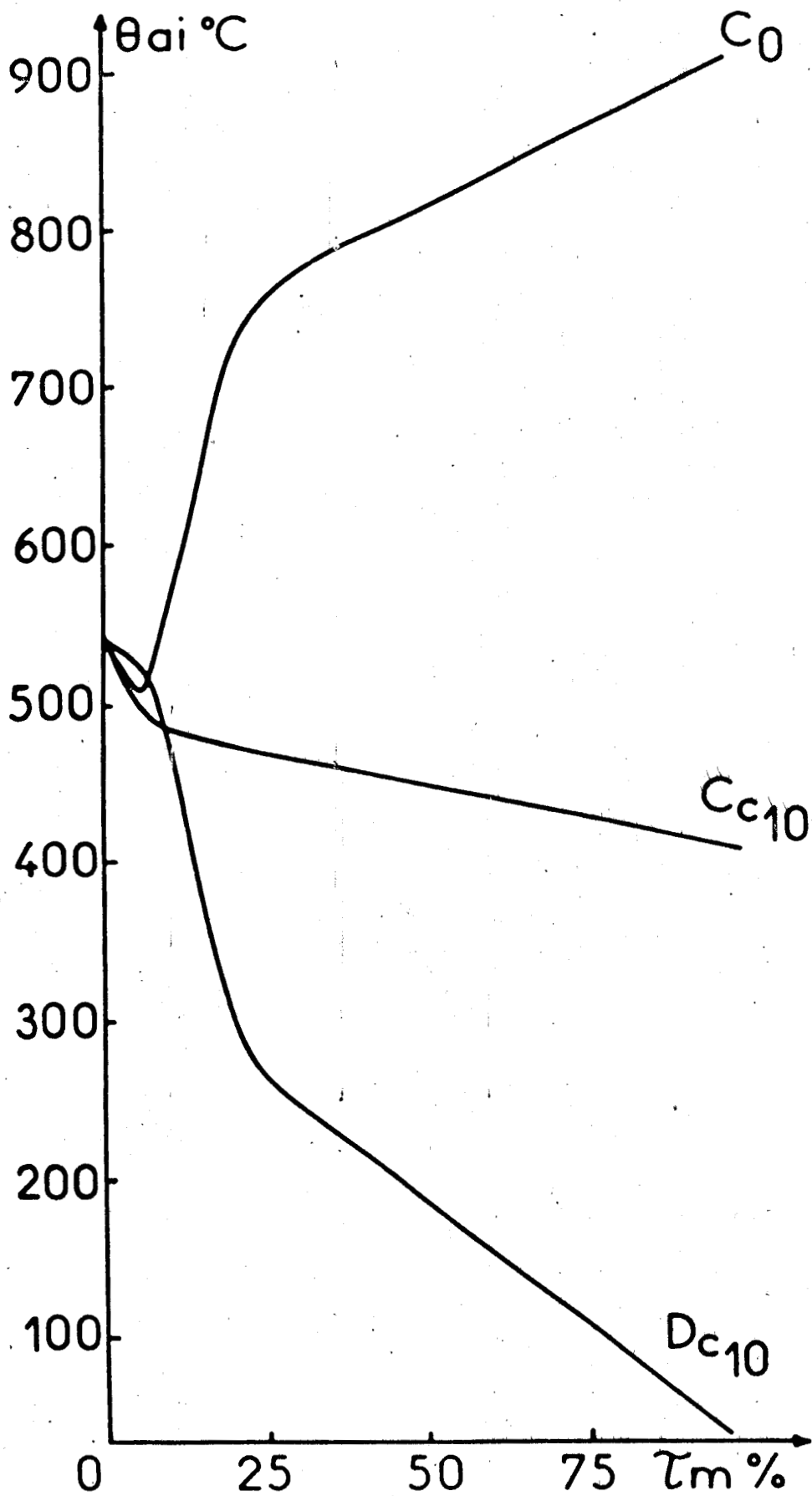


Figure 10
Interprétation qualitative de la courbe C_{c10} .



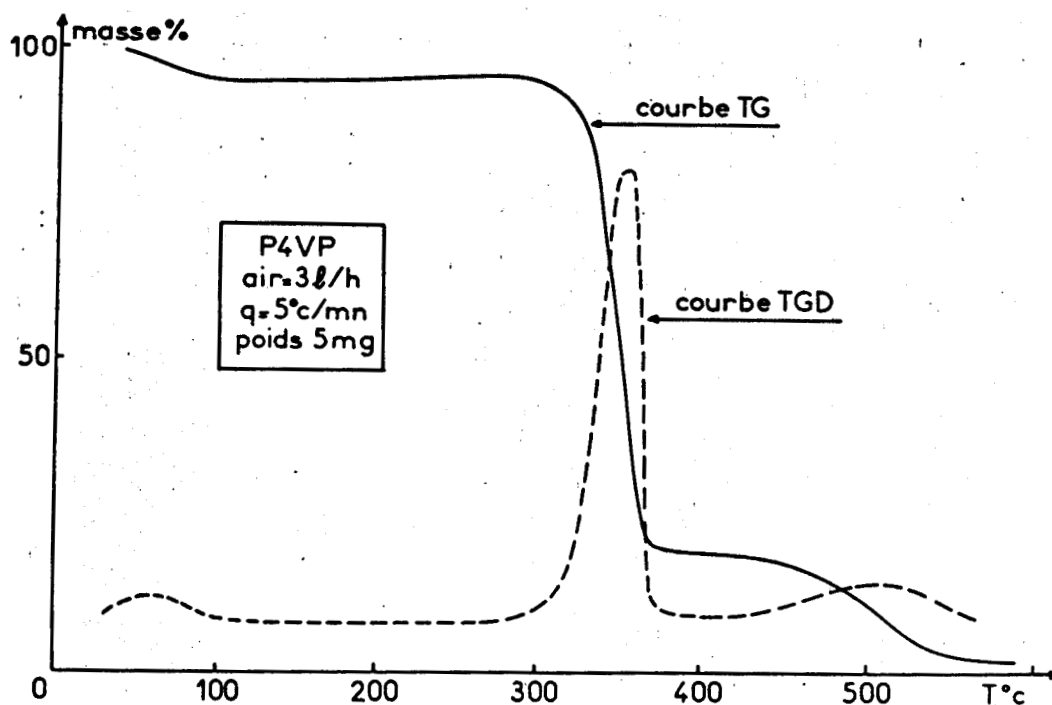


Figure 11

Thermogrammes de la P4VP, courbes TG et TGD dans l'air.

Nous distinguons principalement trois étapes dans le processus de perte de masse. La première commence vers 35°C, elle est peu importante; nous pouvons l'attribuer à des impuretés volatiles, et surtout à l'eau, car il s'agit d'un produit hygroscopique. Elle n'est pas reproductible, certains auteurs l'ont également constaté (1). Nous remarquons sur la courbe TGD (Fig. 11) que la vitesse de cette première étape est très faible; celle-ci est suivie d'un palier jusqu'à 300°C environ. La seconde est très importante, de l'ordre de 75 % de la masse de départ, et très rapide si l'on compare à la vitesse de la première perte de masse; elle commence vers 300°C et se termine vers 375°C. Nous observons ensuite un palier jusqu'à 450°C. La troisième enfin, est relativement faible, tout en étant plus importante que celle de départ. A 600°C, tout le polymère a disparu.

Nous observons sur la figure 12 le thermogramme de la P4VP dans l'azote réalisé avec les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

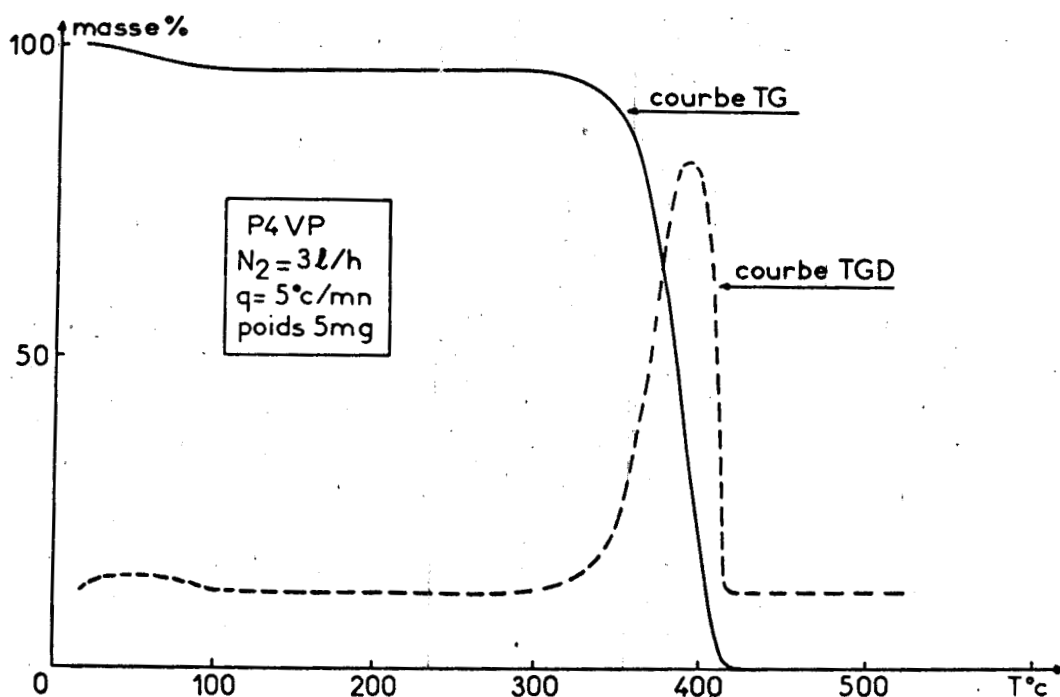


Figure 12

Thermogrammes de la P4VP, courbes TG et TGD dans l'azote.

Nous constatons deux particularités importantes, qui le différencient de celui obtenu dans l'air. La première est le déplacement de la perte de masse la plus importante vers les hautes températures ; il est de l'ordre de 40°C. Nous pouvons donc dire que la P4VP est plus stable dans l'azote que dans l'air. La seconde est la disparition de la troisième phase que nous observions dans l'air; en effet à 415°C, tout le polymère s'est volatilisé. Quant à la vitesse de la perte de masse principale, elle est à peu près identique dans les deux cas.

2 a) Thermogrammes de la P4VPQC₃ 18,6 %

Nous allons maintenant étudier les thermogrammes obtenus avec la P4VP quaternisée. Comme nous le laissons présager au chapitre précédent, l'étude de la courbe dérivée va permettre une meilleure précision dans la lecture et l'interprétation des thermogrammes, car elle met bien en évidence les différents phénomènes qui se produisent. L. Erdey, F. Paulik et

J. Paulik (2) déjà cités, donnent les avantages que procure la présence de la courbe dérivée. D'abord elle est utilisée en même temps que les mesures de perte de poids; ensuite la courbe thermogravimétrique différentielle T G D indique très clairement par des maxima les différentes étapes qui ont lieu lors de la perte de poids. Les courbes TGD sont exactement proportionnelles à la dérivée des courbes TG; l'aire sous la courbe donne le changement de poids précisément, au contraire dans l'analyse thermique différentielle A T D, l'aire correspondante dépend aussi d'autres facteurs. Les courbes thermiques différentielles permettent donc de faire des analyses quantitatives précises. Enfin la méthode peut être utilisée pour l'étude de matériaux qui pour des raisons quelconques, ne peuvent pas être analysés par la méthode de l'ATD.

Dans un article plus récent, F. Paulik et J. Paulik (3) ont examiné les rapports qui existaient entre l'ATD et la TGD. Ils ont étudié un même échantillon de dolomite simultanément par la TG, la TGD et l'ATD; la figure 13 montre les résultats qu'ils ont obtenus. Nous constatons que l'ATD et la TGD donnent des résultats similaires dans ce cas.

Nous prenons comme exemple de P4VP quaternisée, la P4VPQC₃. La figure 14 représente le thermogramme de la P4VPQC₃ 18,6 % dans l'air (en thermogravimétrie vraie). Nous observons le même processus initial que pour la P4VP, celui-ci étant également dû à l'eau. Il est suivi d'un palier jusqu'à 250°C environ, température à laquelle débute la seconde perte de masse. Notons que cette température est très inférieure, de l'ordre de 50°C à celle observée pour la P4VP. A 325°C la courbe TG passe par un second palier très court, qui conduit au troisième processus et enfin à la disparition totale du polymère, vers 550°C; nous pouvons remarquer que cette dernière étape concerne une quantité de produit nettement supérieure à celle observée pour la P4VP, tout au moins pour le τ_m choisi. Nous retrouvons donc ici les trois étapes observées pour le polymère non quaternisé, avec des différences pour les températures auxquelles les deux dernières déburent et pour les quantités de produit concernées.

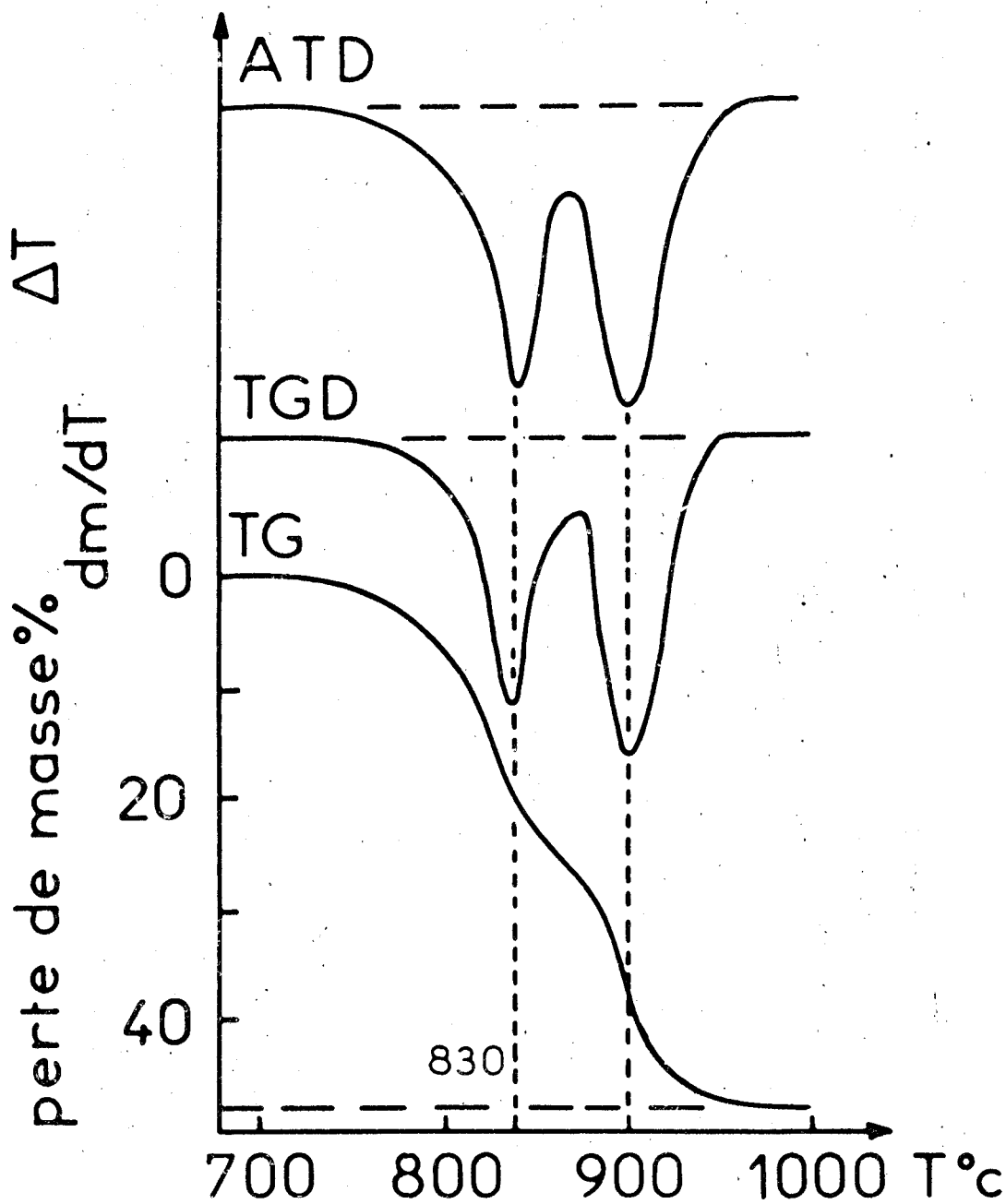


Figure 13

Enregistrements simultanés de TG, de TGD et d'ATD (3).



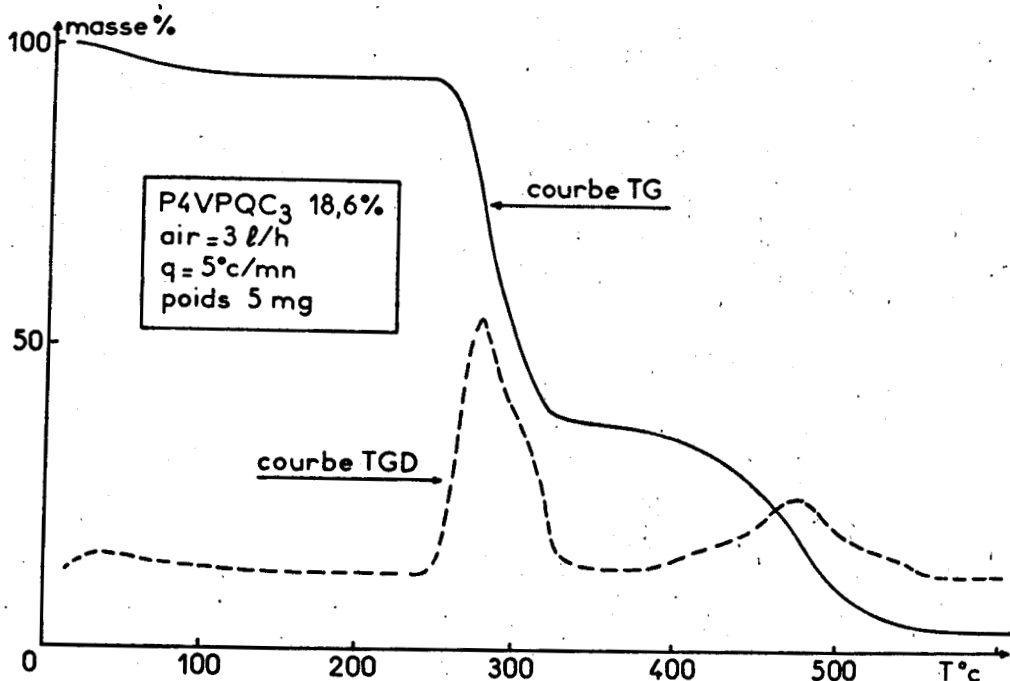


Figure 14
Thermogrammes de la P4VPQC₃ 18,6 %, courbes TG et TGD dans l'air.

Si nous nous intéressons maintenant à la courbe TGD et spécialement au maximum de vitesse de la seconde perte de masse, nous constatons la présence d'un épaulement, laissant présager l'existence d'un phénomène complexe à deux composantes qui n'apparaissait pas avec la P4VP; le maximum se produit à une température de 280°C.

Le thermogramme de la P4VPQC₃ 18,6 % dans l'azote, obtenu en programmation de température, est représenté sur la figure 15. Comparativement à la P4VP avec les mêmes conditions expérimentales, nous voyons qu'il y a encore une première perte de masse à basse température, et que, par rapport aux expériences effectuées dans l'air, il n'y a pas là non plus de troisième phénomène. Nous en déduisons qu'il existe une certaine similitude entre les thermogrammes, lorsqu'ils sont réalisés dans une même atmosphère, quant à la première perte de masse et à l'existence ou la non existence de la troisième suivant que l'on se trouve respectivement dans l'air ou dans l'azote.

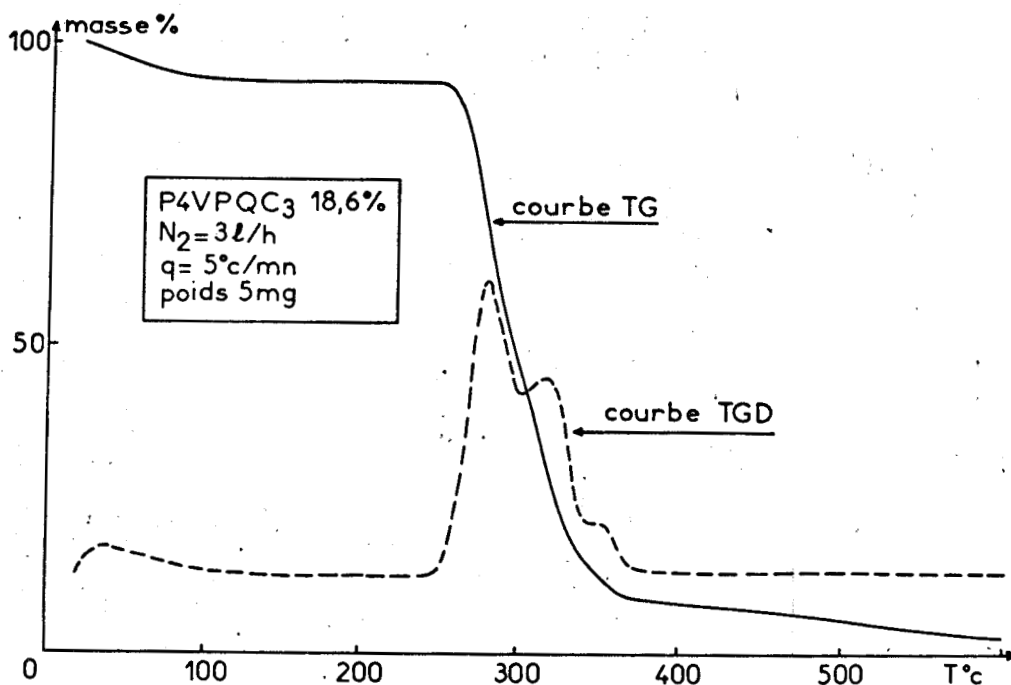


Figure 15
Thermogrammes de la P4VPQC₃ 18,6 %, courbes TG et TGD dans l'azote.

Nous avons constaté pour la P4VP un déplacement du second phénomène de l'ordre de 40°C vers les hautes températures, lorsque nous passons de l'air à l'azote; au contraire si nous comparons les résultats pour la P4VPQC₃ 18,6 % dans les deux atmosphères, nous remarquons avec intérêt qu'il n'y a aucun déplacement, les températures de début de dégradation sont identiques, et si nous superposons les deux courbes, elles se recouvrent presque totalement. Nous pouvons donc dire que du point de vue de la stabilité thermique, la P4VPQC₃ 18,6 % est moins stable que la P4VP que ce soit dans l'air ou dans l'azote. Si nous étudions maintenant la courbe TGD au niveau de la perte de masse la plus importante, nous voyons qu'il existe un certain nombre de différences entre l'air et l'azote. En effet nous pouvons mettre là en évidence trois maxima qui correspondent à trois changements de pente sur la courbe TG et qui se produisent respectivement à 280°C, 320°C et 355°C; il ne s'agit donc plus

seulement d'épaulement comme dans l'air. Nous pouvons en déduire immédiatement que la pyrolyse de la P4VPQC₃ 18,6 % se passe en trois étapes; les phénomènes se séparant mieux dans l'azote que dans l'air, notre choix va être influencé en faveur d'une étude plus approfondie des thermogrammes dans l'azote. Enfin nous remarquons la constance de la température du premier maximum de vitesse que ce soit dans l'azote ou dans l'air, ils se produisent en effet tous les deux à 280°C. Nous reviendrons sur ce point en étudiant les courbes TGD de la P4VP quaternisée par le bromo 1 propane à différents taux.

3 a) Thermogrammes de la P4VPQC₃ à différents τ_m

Nous avons rassemblé sur la figure 16-1 les courbes TG obtenues avec la P4VPQC₃ à différents τ_m par thermogravimétrie vraie dans l'air. Dans la suite, tous les thermogrammes ayant été réalisés en programmation de température, pour simplifier, nous ne le rappellerons plus et nous ne préciserons le mode expérimental que lorsqu'il s'agira de thermogravimétrie isotherme.

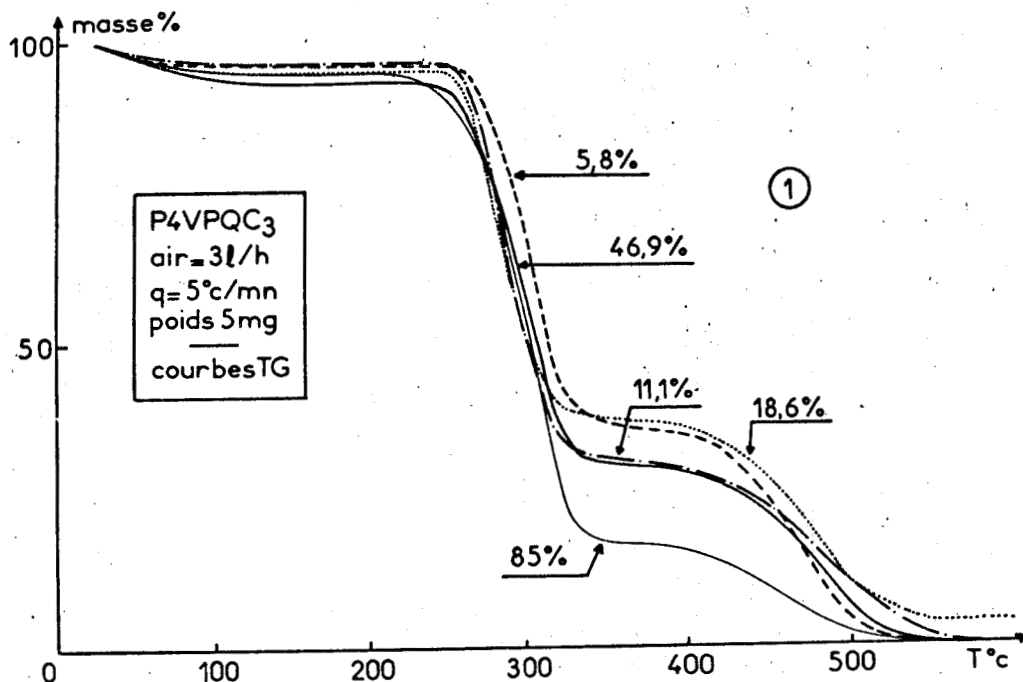


Figure 16-1

Thermogrammes de la P4VPQC₃ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'air.

Nous constatons ici la présence de trois pertes de masse comme sur les courbes TG précédemment décrites. Nous remarquons que, malgré une variation de τ_m de 5,8 % à 85 %, il n'y a pas de déplacement important vers les basses températures au niveau de la seconde perte de masse; comme nous avons vu que la quaternisation entraînait une fragilisation du polymère du point de vue de la stabilité thermique, nous pouvions nous attendre logiquement à des écarts importants en fonction du τ_m , or l'écart entre les deux courbes les plus éloignées est au maximum de 20°C, et le déplacement n'est pas proportionnel à τ_m ; on ne peut donc pas dire que pour un même quaternisant, plus le τ_m augmente, plus la courbe TG se déplace vers les basses températures. Quel que soit le τ_m , la troisième perte de masse, comme nous l'avons constaté pour la P4VPQC₃ 18,6 %, met en jeu une quantité de produit supérieure à celle de la P4VP dans l'air, sauf pour la P4VPQC₃ 85 % où elle devient légèrement inférieure; si nous comparons maintenant entre elles les P4VPQC₃ à différents τ_m , nous voyons que nous pouvons attribuer à celle ayant un τ_m de 18,6 %, la plus grande quantité de polymère concernée.

Sur la figure 16-2 sont représentées les courbes TGD obtenues avec la P4VPQC₃ à différents τ_m dans l'air.

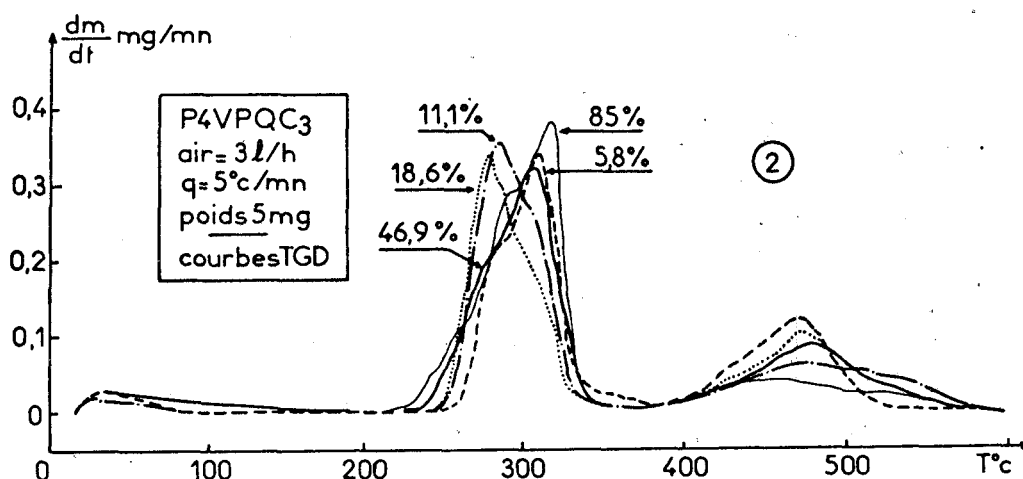


Figure 16-2

Thermogrammes de la P4VPQC₃ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'air.

Si nous nous arrêtons à la seconde perte de masse, nous remarquons comme avec la P4VPQC₃ 18,6 %, la présence de deux phénomènes. Le premier se situe à une température de 285°C ± 5°C, qu'il se présente sous forme de maximum ou d'épaulement. Il est intéressant de noter cette fixité en température du premier phénomène avec un même quaternisant et avec des τ_m différents pour l'interprétation que nous ferons par la suite. Le second qui dans le cas des P4VPQC₃ 11,1 % et 18,6 % n'était qu'un épaulement, devient pour τ_m égal à 5,8 %, 46,9 % et 85 % un véritable maximum se situant à une température moyenne de 310°C avec des écarts légèrement plus importants que pour le premier, ± 7,5°C environ. L'amplitude de chacun de ces deux phénomènes varie suivant la valeur de τ_m , mais elle n'est pas proportionnelle à τ_m .

Nous allons maintenant étudier les thermogrammes de la P4VPQC₃ à différents τ_m dans l'azote (Fig. 17-1).

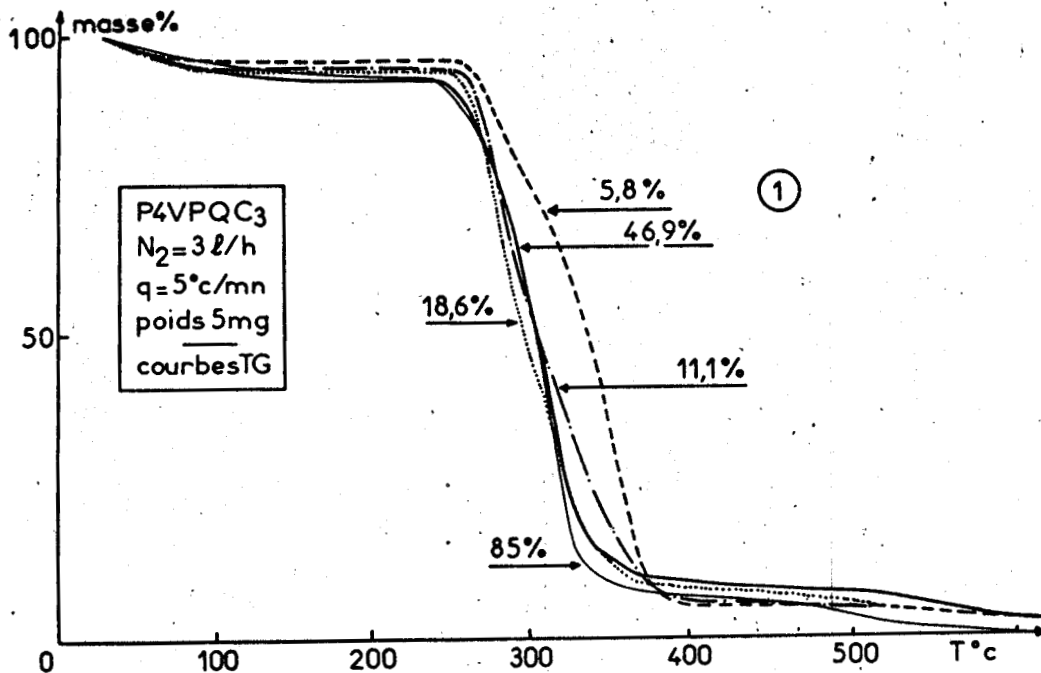


Figure 17-1
Thermogrammes de la P4VPQC₃ pour
cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'azote.

Nous constatons tout d'abord la présence de deux pertes de masse que nous avons rencontrées précédemment sur des courbes TG réalisées dans l'azote. Au niveau de la seconde, nous voyons que sauf pour τ_m égal à 5,8 % les courbes sont très proches les unes des autres, l'écart maximal se situant en effet dans une fourchette de l'ordre de 10°C; par contre dans le cas de la P4VPQC₃ 5,8 % l'écart avec la courbe immédiatement voisine atteint une valeur de 30°C. On peut donc déjà noter ce comportement différent de la P4VPQC₃ à faible τ_m , mais nous y reviendrons en étudiant les courbes TGD. Enfin nous pouvons dire que les P4VPQC₃ à différents τ_m sont moins stables que la P4VP dans l'air ou dans l'azote et que, excepté pour un τ_m de 5,8 %, les courbes TG se recouvrent, au niveau de la seconde perte de masse, quel que soit le gaz utilisé pour nos expériences.

Les courbes TGD obtenues à partir de la P4VPQC₃ dans l'azote sont rassemblées sur la figure 17-2.

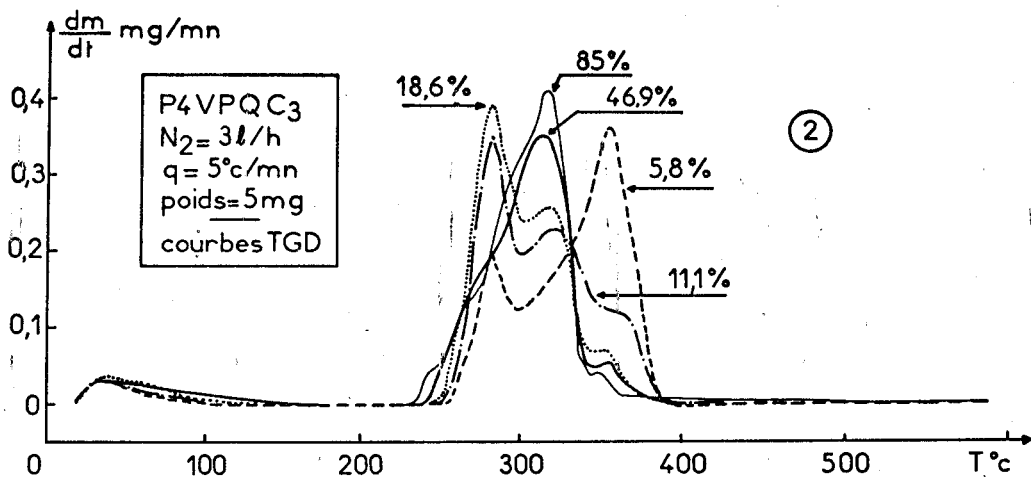


Figure 17-2

Thermogrammes de la P4VPQC₃ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'azote.

Comme nous l'avions remarqué dans le cas de la P4VPQC₃ 18,6 %, les phénomènes, au niveau de la perte de masse la plus importante, se séparent mieux dans l'azote. Nous constatons que,

quel que soit le τ_m , le premier se situe à une température de $285^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, le second à $320^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ et le troisième à $355^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Cette fixité en température est très importante, car nous pouvons en déduire qu'une variation du taux de quaternisation n'entraîne pas de déplacement en température des maxima de vitesse. Nous voyons également que l'amplitude de chacun de ces trois phénomènes varie suivant la valeur de τ_m , mais n'est pas proportionnelle à τ_m . Nous avons noté une différence marquée de la P4VPQC₃ 5,8 % par rapport aux autres, en étudiant les courbes TG. Nous la retrouvons ici; d'une part l'amplitude du troisième phénomène est de 3 à 9 fois supérieure à celle des autres P4VPQC₃, d'autre part le second phénomène n'apparaît pas mais il semble que sa présence se traduise par un élargissement de la base du troisième. Quant au premier phénomène, alors qu'il apparaît sous la forme d'un maximum de vitesse pour les τ_m 5,8 %, 11,1 % et 18,6 %, il ne se présente plus que sous la forme d'un épaulement pour les τ_m 46,9 % et 85 %, un peu comme dans l'air. Nous observons que ceci se produit à partir d'un τ_m supérieur à 40 % et bien que nous nous trouvions dans l'azote.

Si nous nous intéressons à la fixité en température du premier maximum de la courbe TGD et par conséquent du premier phénomène qui a lieu au cours de la pyrolyse de la P4VPQC₃ et au cours de la pyrolyse oxydante, et si nous comparons les deux, nous nous apercevons que la température est la même, c'est-à-dire égale à $285^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ près. Donc quel que soit le gaz utilisé air ou azote, nous nous trouvons en présence, au cours de la perte de masse la plus importante, d'un premier phénomène représenté par un maximum sur la courbe TGD, qui se produit toujours à la même température.

4 a) *Similitudes entre les thermogrammes*

Après cette étude approfondie des thermogrammes de la P4VPQC₃, nous allons décrire dans les grandes lignes ceux de la P4VPQH, la P4VPQC₂, la P4VPQC₄ et la P4VPQC₁₀. Nous pouvons d'abord noter que les thermogrammes des P4VPQH et C₁₀

présentent un certain nombre de particularités qui les différencient sensiblement de ceux de la P4VPQC₃, mais également qui les distinguent entre eux. Nous devons nous y attendre, nous sommes en effet en présence de deux P4VP dont la première est quaternisée par un bromure à chaîne très courte, H, et la seconde par un bromure à chaîne très longue, C₁₀. Nous pouvons également dire dès maintenant que les P4VPQC₂ et C₄ ont vis-à-vis de la thermogravimétrie des comportements assez voisins de la P4VPQC₃, en effet il n'existe pas de différences très importantes (un CH₂ en plus ou en moins) entre les chaînes carbonées des quaternisants utilisés.

Avant cette description des P4VPQ nous allons passer en revue quelques points communs à tous les thermogrammes. Dans l'air, les courbes TG présentent trois pertes de masse du même type que celui décrit précédemment, la dernière met en jeu des quantités de produit supérieures à ce que nous observions pour la P4VP, et ceci jusqu'à un τ_m d'environ 80 % à partir duquel la tendance s'inverse; il existe deux exceptions, dans le cas de la P4VPQH cette limite est ramenée à 59 %, pour la P4VPQC₁₀ elle est portée à 90 %. Dans l'azote les courbes TG de toutes les P4VP quaternisées comportent deux pertes de masse comme celles que nous avons rencontrées dans la P4VPQC₃. Nous pouvons constater enfin que quels que soient l'atmosphère, le type de P4VPQ et le taux de quaternisation, la P4VP quaternisée est moins stable thermiquement que la P4VP : la quaternisation entraîne donc une fragilisation du polymère de départ.

Si nous nous intéressons maintenant aux courbes TGD au niveau de la perte de masse la plus importante, nous remarquons la présence, pour tous les polymères quaternisés, de deux phénomènes dans l'air et de trois dans l'azote; ils se présentent sous forme de maxima ou d'épaulements suivant les cas et se séparent mieux dans l'azote que dans l'air. Nous avons donc résumé ici les quelques similitudes qui existaient entre tous les thermogrammes, nous allons étudier dans le paragraphe suivant les P4VPQC₂ et C₄, puis nous verrons les particularités des P4VPQH et C₁₀.

5 a) Thermogrammes des P4VPQC₂ et C₄ à différents τ_m

L'examen des courbes TG obtenues avec les P4VPQC₂ et C₄ dans l'air, nous conduit aux mêmes conclusions que dans le cas de la P4VPQC₃. Nous constatons que pour la seconde perte de masse, il n'y a pas de déplacement important vers les basses températures quand τ_m augmente, que l'écart entre les deux courbes les plus éloignées est au maximum de 20°C et que le déplacement n'est pas proportionnel à τ_m .

Pour les courbes TGD nous retrouvons les deux phénomènes décrits précédemment; il est important de noter que le premier, qu'il s'agisse d'un épaulement ou d'un maximum, se situe toujours à une température égale à 285°C ± 5°C. Nous observons donc à nouveau cette fixité en température que nous avons déjà relevée pour la P4VPQC₃. Nous pouvons dire dès à présent que quels que soient le quaternisant qui a été utilisé, (C₂H₅Br, C₃H₇Br, C₄H₉Br) et le taux de quaternisation τ_m , la pyrolyse oxydante de la P4VPQ en thermogravimétrie, laisse apparaître, lors de la perte de masse la plus importante, un premier maximum de vitesse qui se situe toujours à une température égale à 285 ± 5°C. Nous ne préciserons plus dans la suite qu'il s'agit de la perte de masse principale ou de la seconde perte de masse, étant bien entendu que c'est la partie du thermogramme la plus intéressante car c'est elle qui nous donne le plus de renseignements sur le comportement thermique du polymère.

L'étude des thermogrammes obtenus à partir des P4VPQC₂ et C₄ dans l'azote, montre qu'il existe un grand nombre de points communs avec ceux de la P4VPQC₃. Si nous examinons d'abord les courbes TG, nous constatons qu'excepté pour le plus faible taux, elles sont très proches les unes des autres, en effet l'écart entre les deux courbes les plus éloignées est au maximum de 15°C; par contre l'écart entre la P4VPQC₂ quaternisée au plus faible taux, à savoir 6,4 %, et celle immédiatement voisine atteint une valeur de 50°C environ, de même entre la P4VPQC₄ 4 % et sa voisine immédiate,

l'écart est de l'ordre de 40°C (Fig. 18-1). Nous avons déjà relevé cette particularité pour la P4VPQC₃ 5,8 % dans un paragraphe précédent.

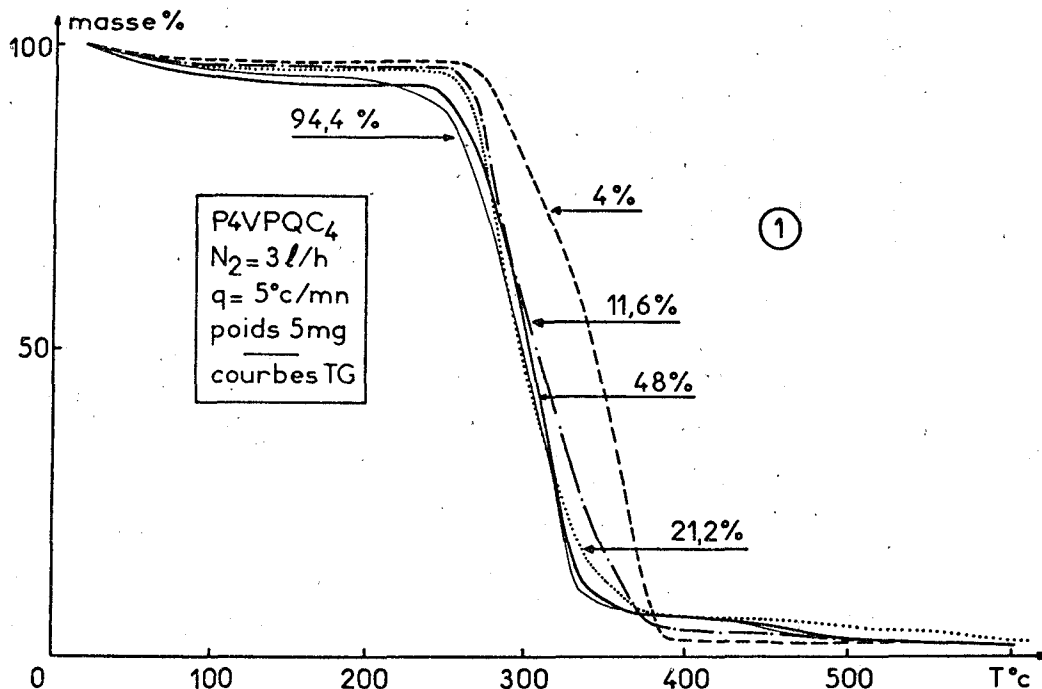


Figure 18-1

Thermogrammes de la P4VPQC₄ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'azote.

L'examen des courbes TGD nous conduit d'abord à faire les mêmes remarques pour la P4VPQC₂ 6,4 % et la P4VPQC₄ 4 % que pour la P4VPQC₃ 5,8 %, en effet dans les deux cas, nous observons les mêmes différences entre les P4VP quaternisées au plus faible τ_m et les autres (Fig. 18-2). Nous voyons que d'une part l'amplitude du troisième phénomène est de 3 à 16 fois supérieure à celle des autres P4VPQC₄ (Fig. 18-2), pour les P4VPQC₂ et C₃ la moyenne est de 3 à 9 fois, et que d'autre part le second phénomène n'apparaît pas, mais il semble que sa présence se traduise par l'élargissement de la base du troisième pic de vitesse. Si nous nous intéressons maintenant au premier phénomène, nous constatons que pour les P4VPQC₂, C₃ et C₄, il se présente sous la forme d'un maximum de vitesse jusqu'à un τ_m d'environ 40 %, au-delà duquel il n'apparaît plus que sous la forme d'un épaulement.

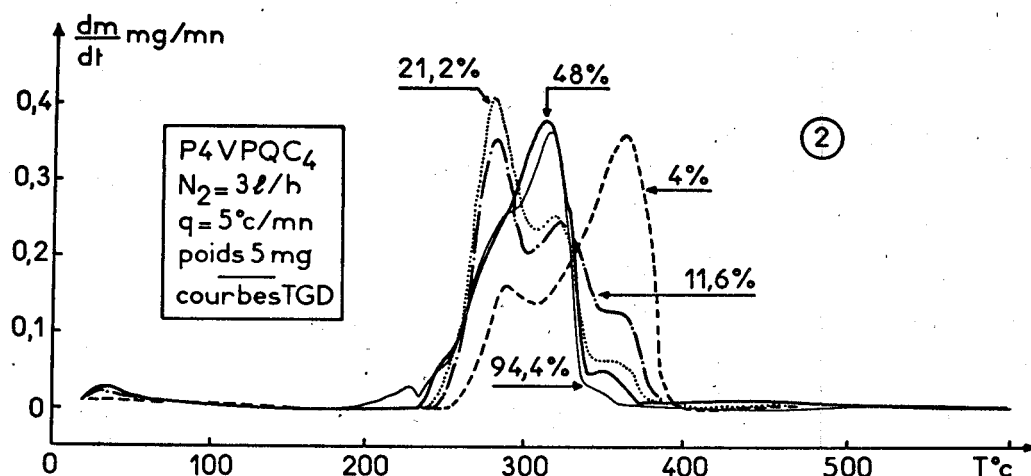


Figure 18-2

Thermogrammes de la P4VPQC₄ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'azote.

Quant à l'amplitude des trois phénomènes, elle varie suivant la valeur de τ_m , sans être proportionnelle à τ_m ; nous reviendrons sur ce point lors de l'étude plus détaillée du premier maximum de vitesse. Enfin il est important de noter la fixité en température de ce premier phénomène; nous pouvons en effet remarquer que quels que soient le quaternisant utilisé (C₂H₅Br, C₃H₇Br, C₄H₉Br) et le taux de quaternisation τ_m , la pyrolyse de la P4VPQ en thermogravimétrie, laisse apparaître un premier maximum de vitesse qui se situe toujours à une température égale à 285°C ± 5°C. En ce qui concerne le deuxième et le troisième pic de vitesse, nous avons relevé respectivement les températures suivantes : 315°C ± 10°C et 360°C ± 5°C pour la P4VPQC₂, 320°C ± 5°C et 360°C ± 5°C pour la P4VPQC₄, rappelons que précédemment nous avons observé des températures de 320°C ± 5°C et 355°C ± 5°C pour la P4VPQC₃. Nous en déduisons que d'une part, si nous considérons les différentes P4VPQ séparément, il existe pour chaque pic une certaine stabilité en température, quel que soit le τ_m , avec un écart plus important pour la P4VPQC₂, et que d'autre part, si nous les comparons entre elles, il existe également une certaine stabilité en température pour le troisième maximum de vitesse quel que soit le type de P4VPQ et pour le deuxième dans le cas des P4VPQC₃ et C₄.

6 a) Thermogrammes de la P4VPQC₁₀ à différents τ_m

Nous allons voir maintenant dans les deux paragraphes suivants, les particularités des P4VPQH et C₁₀. Tout d'abord nous pouvons dire que malgré la longueur de la chaîne carbonée du bromure ayant servi à sa quaternisation, la P4VPQC₁₀, par certains aspects, se rapproche plus que la P4VPQH, des P4VPQC₂, C₃ et C₄; la raison principale tient dans le fait qu'il existe dans la P4VPQC₁₀ comme dans les autres P4VPQC_x (x = 2, 3, 4) une liaison $\text{N}^+ - \text{C}$, alors que dans le cas de la P4VPQH il s'agit de la liaison $\text{N}^+ - \text{H}$.

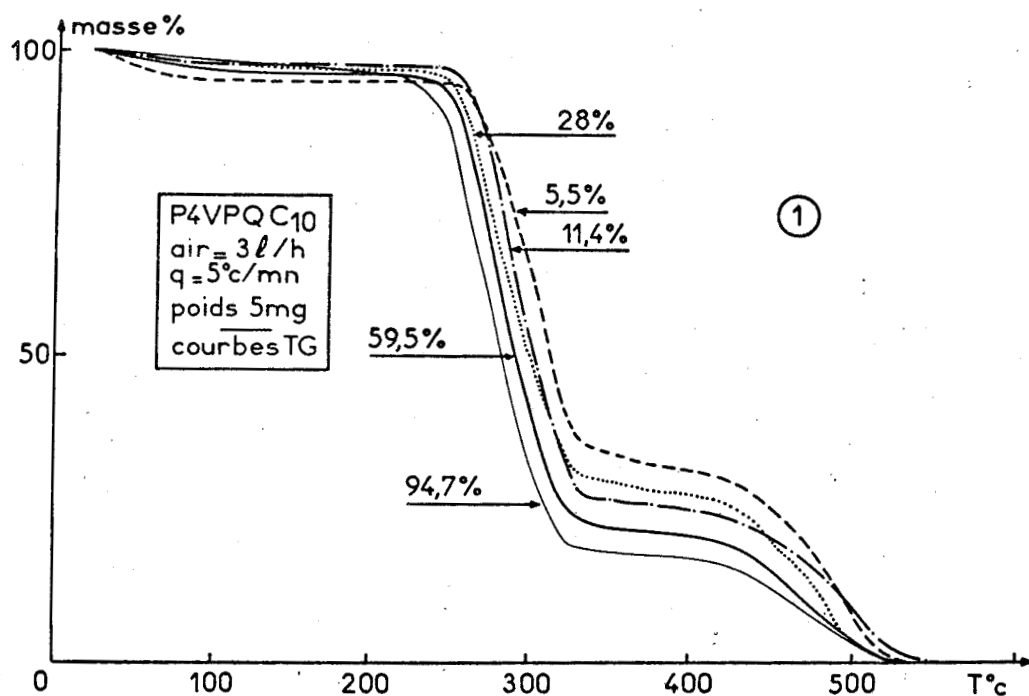


Figure 19-1

Thermogrammes de la P4VPQC₁₀ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'air.

En étudiant les courbes obtenues à partir de la P4VPQC₁₀ dans l'air, nous remarquons qu'elles se déplacent sensiblement vers les basses températures, quand le taux de quaternisation augmente; cependant ce déplacement n'est pas proportionnel à τ_m et l'écart entre les deux courbes les plus éloignées est au maximum de 30°C (Fig. 19-1). Nous avons observé

précédemment que les courbes TG des P4VPQC_x étaient très proches les unes des autres, que l'écart maximal se situait dans une fourchette de 20°C quel que soit le τ_m , et qu'une augmentation de τ_m n'entraînait pas un déplacement sensible des courbes vers les basses températures. Cette différence notable est due sans aucun doute à l'importance (longueur et poids) de la chaîne carbonée du quaternisant, elle joue donc un rôle non négligeable dans le comportement thermique de cette P4VP quaternisée. Nous retrouvons ces mêmes particularités dans l'azote (Fig. 19-2); l'écart maximal est alors d'environ 45°C.

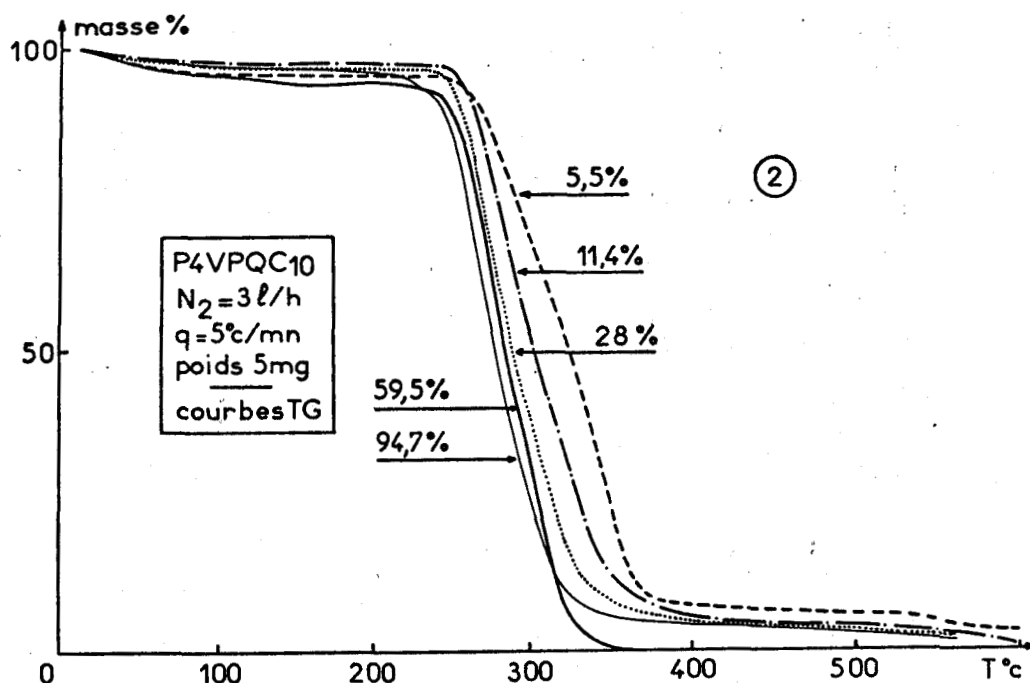


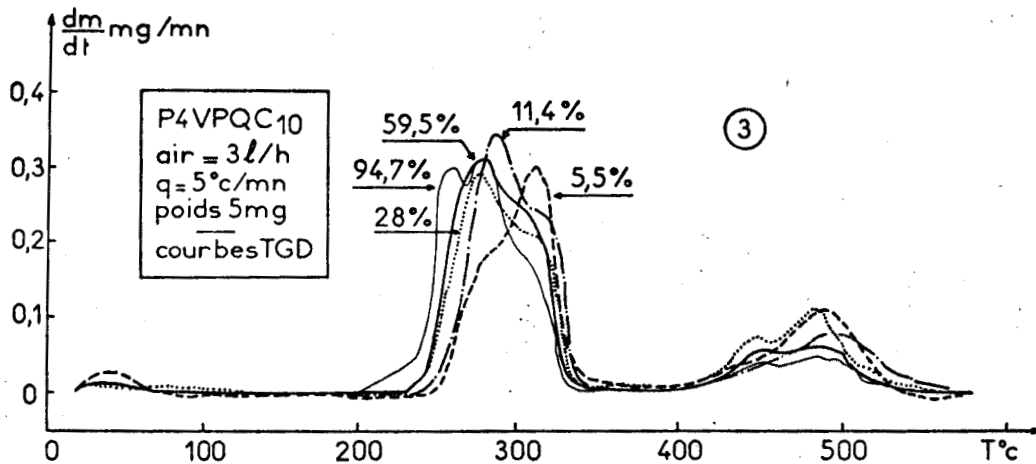
Figure 19-2

Thermogrammes de la P4VPQC₁₀ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'azote.

Comme nous le laissions présager au début de ce paragraphe, il existe un certain nombre de points communs à toutes les P4VPQC_x ($x = 2, 3, 4, 10$); au niveau des courbes TG, nous constatons que dans l'azote, l'écart entre la P4VPQC₁₀ 5,5 % et la P4VPQC₁₀ 11,4 %, immédiatement voisine, est de 20°C environ, alors que les écarts entre toutes les autres

courbes TG n'excèdent pas 15°C. Nous observons donc à nouveau cette différence, moins marquée ici il est vrai, entre les P4VPQC_x quaternisées au plus faible τ_m et les autres. Nous allons voir en étudiant les courbes TGD, qu'il existe d'autres points communs.

L'examen des courbes TGD dans l'air (Fig. 19-3) met en évidence la présence d'un nouveau maximum de vitesse qui n'apparaît qu'avec le taux de quaternisation le plus élevé, c'est-à-dire 94,7 %, et qui se situe à une température de 260°C environ.



Nous pouvons remarquer que, ce nouveau phénomène mis à part, les courbes TGD de la P4VPQC₁₀ comportent de nombreuses similitudes avec celles des autres P4VPQC_x et ceci pour n'importe quel τ_m . Nous n'insisterons pas sur ce point, une description détaillée des phénomènes ayant été faite lors de l'étude de la P4VPQC₃. Par contre, il est important de noter que pour n'importe quel τ_m , le premier phénomène (le second pour la P4VPQC₁₀ 94,7 %), qu'il se présente sous forme de maximum ou d'épaule (épaule pour $\tau_m = 5,5$ %, maximum pour les autres), se situe toujours à une température de

285 ± 5°C. Nous observons également une certaine stabilité pour le second maximum de vitesse qui apparaît à une température de 310°C ± 7,5°C.

En étudiant les courbes TGD dans l'azote (Fig. 19-4), nous retrouvons dans le cas de la P4VPQC₁₀ 94,7 % le nouveau maximum de vitesse qui se situe à une température de 270°C environ.

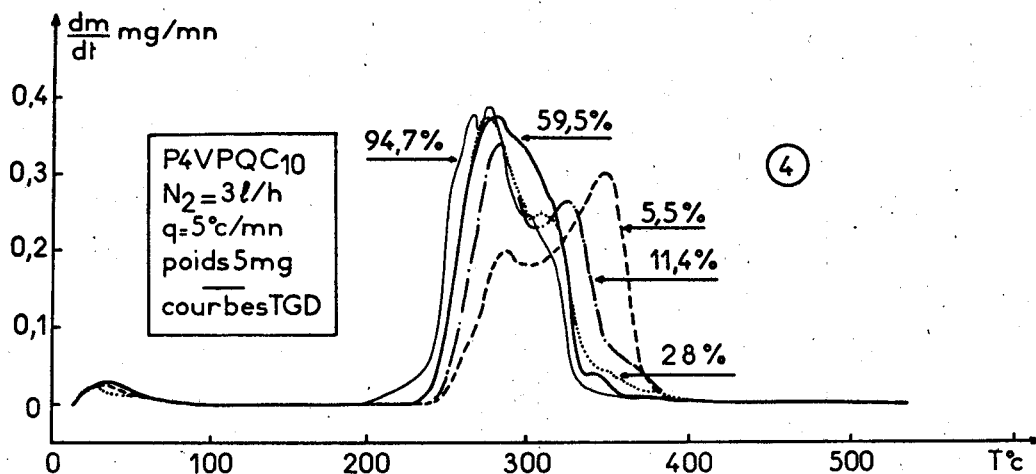


Figure 19-4

Thermogrammes de la P4VPQC₁₀ pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'azote.

Ceci mis à part, les phénomènes qui apparaissent avec la P4VPQC₁₀ à différents taux, sont comparables à ceux que nous avons observés et décrits précédemment lors de l'étude de la P4VPQC₃. Il est cependant intéressant de remarquer que le premier phénomène (le second pour la P4VPQC₁₀ 94,7 %) se présente toujours sous la forme d'un maximum, contrairement à ce que nous avons constaté pour la P4VPQC₁₀ dans l'air et pour les autres P4VPQC_x dans l'air et dans l'azote. Enfin nous pouvons noter que ce maximum de vitesse se situe à une température de 285°C ± 5°C quel que soit le τ_m ; nous trouvons à nouveau cette fixité en température du premier phénomène. Par contre nous ne pouvons plus parler de stabilité en température au niveau du second phénomène, les écarts étant beaucoup plus importants; il en est de même pour le troisième.

7 a) Thermogrammes de la P4VPQH à différents τ_m

Nous allons étudier dans ce paragraphe les thermogrammes obtenus avec la P4VPQH; nous verrons qu'ils comportent un certain nombre de particularités qui les différencient des P4VPQC_x. Si nous nous intéressons d'abord aux courbes TG dans l'air (Fig. 20-1), nous constatons qu'elles sont très proches les unes des autres, l'écart entre les deux courbes les plus éloignées ne dépasse pas 15°C. Contrairement à la P4VPQC₁₀, nous n'observons donc pas de déplacement sensible des courbes TG vers les basses températures quand le taux de quaternisation augmente.

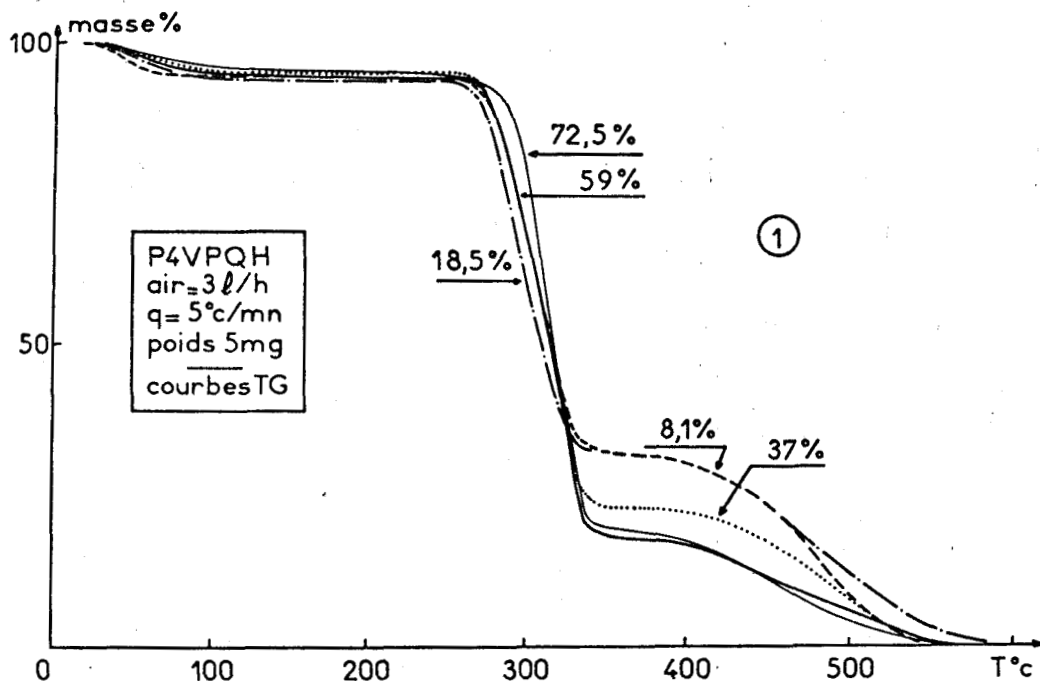


Figure 20-1

Thermogrammes de la P4VPQH pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'air.

Si nous superposons le faisceau de courbes considéré avec celui de la P4VPQC₃ dans l'air, nous voyons qu'ils se recouvrent en partie; nous nous apercevons enfin que si nous réalisons la même opération avec la P4VPQC₁₀ dans l'air, il se trouve alors confondu avec le plus faible taux. En examinant

les courbes TG obtenues à partir de la P4VPQH dans l'azote (Fig. 20-2) nous remarquons que l'écart maximal entre les deux courbes les plus éloignées est d'environ 20°C; pour le reste, nous aboutissons dans l'ensemble aux mêmes conclusions que dans l'air.

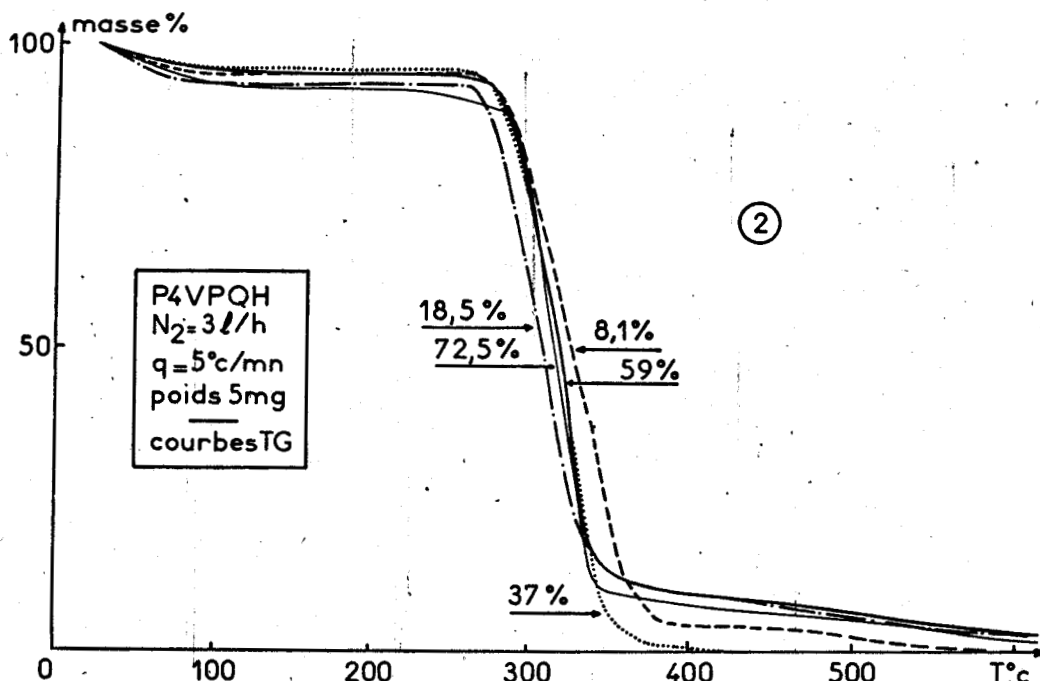


Figure 20-2
 Thermogrammes de la P4VPQH pour
 cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TG dans l'azote.

Au niveau des courbes TG, la P4VPQH est donc plus proche des P4VPQC_x (x = 2, 3, 4) que de la P4VPQC₁₀. Nous avons constaté précédemment que dans l'azote les thermogrammes des différentes P4VP quaternisées, au plus faible τ_m , présentaient quelques différences par rapport aux P4VP quaternisées à des τ_m plus élevés; nous avons relevé ceci pour la P4VPQC₂ 6,4 %, la P4VPQC₃ 5,8 %, la P4VPQC₄ 4 % et la P4VPQC₁₀ 5,5 %. Il n'en va pas de même pour la P4VPQH; l'écart en température entre la courbe TG de la P4VPQH 8,1 % et celle immédiatement voisine, n'est pas en effet sensiblement différent de ceux qui existent entre toutes les autres courbes. Il ne semble pas que cela soit dû au quaternisant lui-même, mais plutôt

au taux de quaternisation qui est le plus élevé de tous ceux cités ci-dessus. Nous reviendrons sur ce point dans l'étude des courbes TGD.

Si nous nous intéressons maintenant aux courbes TGD obtenues avec la P4VPQH dans l'air (Fig. 20-3) nous voyons qu'elles sont assez différentes de celles obtenues à partir des P4VPQC_x (x = 2, 3, 4, 10) dans l'air.

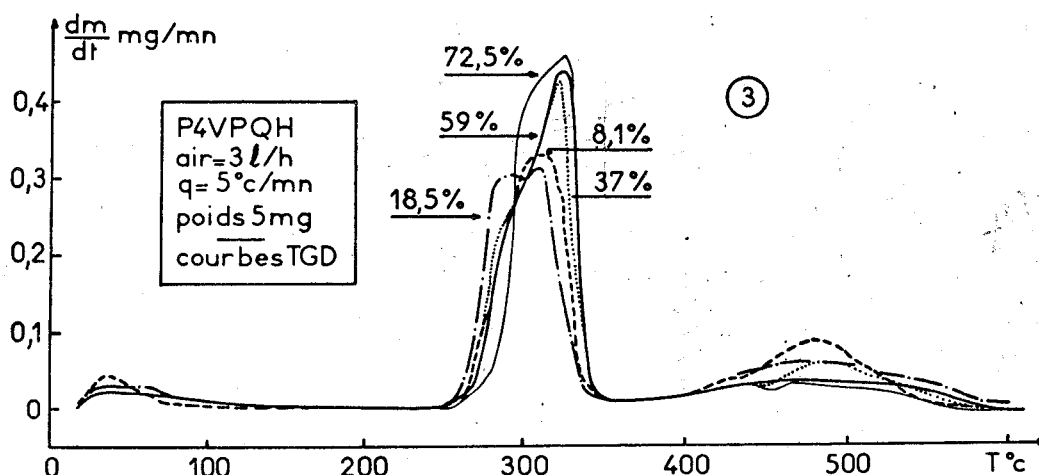


Figure 20-3

Thermogrammes de la P4VPQH pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'air.

Nous remarquons tout d'abord qu'il existe deux phénomènes qui se situent respectivement à des températures de $295^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ et de $320^\circ\text{C} \pm 7,5^\circ\text{C}$. Nous retrouvons donc ici cette fixité en température du premier phénomène, quel que soit τ_m , que nous avons déjà observée pour les P4VPQC_x, mais nous constatons une augmentation de 10°C des températures concernées, par rapport aux valeurs relevées précédemment. Il faut noter ensuite que le premier phénomène est masqué pour τ_m égal à 8,1 % et à 72,5 %, qu'il se présente sous la forme d'un maximum pour τ_m égal à 18,5 % et sous la forme d'un épaulement pour τ_m égal à 37 % et à 59 %, et que le second apparaît sous la forme d'un maximum quel que soit le taux de quaternisation. Enfin nous voyons que l'amplitude de ces phénomènes varie suivant la valeur de τ_m , sans y être proportionnelle.

L'étude des courbes TGD de la P4VPQH dans l'azote (Fig. 20-4) montre qu'il existe également des différences avec celles des P4VPQC_x (x = 2, 3, 4, 10) dans l'azote.

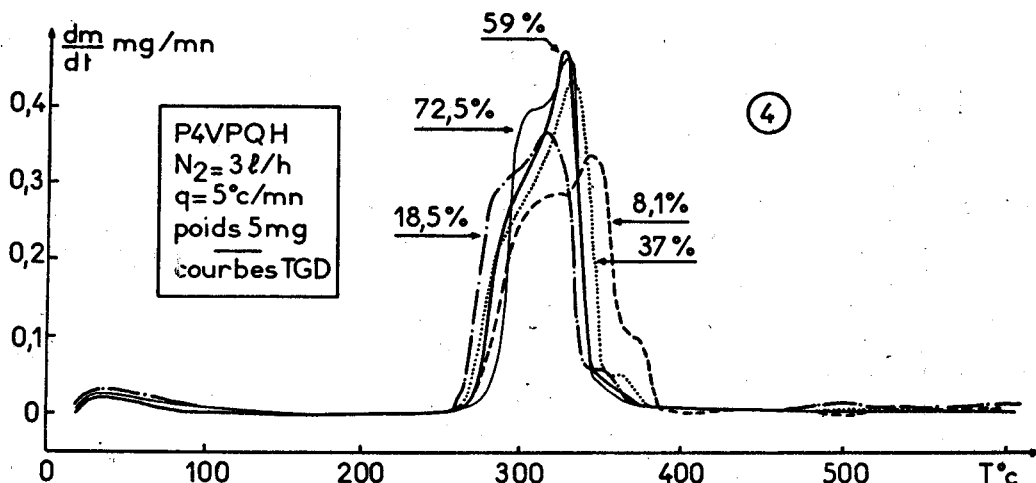


Figure 20-4

Thermogrammes de la P4VPQH pour cinq valeurs de τ_m différentes, courbes TGD dans l'azote.

Nous avons vu que la courbe TG de la P4VPQH 8,1 % ne se différenciait pas des autres courbes, contrairement à ce que nous avons observé pour les P4VPQC_x; nous remarquons effectivement qu'il n'y a pas de disparition du second phénomène et que l'amplitude du troisième n'est pas très supérieure à celle des autres P4VPQH, mais nous pouvons constater que les trois phénomènes se déplacent d'environ 20°C vers les hautes températures si nous les comparons respectivement à ceux obtenus avec la P4VPQH 18,5 % dans l'azote par exemple. Il existe donc, même ici, une différence entre la P4VPQH quaternisée au plus faible taux et les autres. Nous voyons également que, quel que soit le τ_m , les trois phénomènes se produisent respectivement à des températures de $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, de $325^{\circ}\text{C} \pm 7,5^{\circ}\text{C}$ et de $365^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, excepté pour la P4VPQH 8,1 % où les températures sont de 320°C , 345°C et de 375°C . Si nous mettons à part le plus faible taux de quaternisation, nous retrouvons ici encore la fixité en température du premier phénomène; il est intéressant de noter que cette température est

de 5°C supérieure à celle relevée dans l'air pour la P4VPQH et de 15°C supérieure à celle relevée dans l'air et dans l'azote pour les P4VPQC_x (x = 2, 3, 4, 10). Nous ne pouvons donc plus parler de stabilité en température de ce phénomène lorsque nous passons de la P4VPQH aux P4VPQC_x; nous reviendrons sur ce point dans un paragraphe suivant. Comme précédemment nous remarquons que l'amplitude des phénomènes varie suivant la valeur de τ_m sans y être proportionnelle. Enfin nous pouvons constater que le premier phénomène se présente toujours sous la forme d'un épaulement, sauf pour le plus faible taux où c'est un maximum et que le second apparaît toujours sous la forme d'un maximum quel que soit le taux de quaternisation.

Après cette description de toutes les P4VP quaternisées, nous allons maintenant revenir sur quelques points qu'il nous semble important d'approfondir avant de passer à l'étude théorique des thermogrammes.

b - Etude qualitative

1 b) *Fixité en température*

Lors de la description des thermogrammes, nous avons constaté qu'il existait, au niveau des courbes TGD, une fixité en température des phénomènes, qu'ils se présentent sous forme de maxima ou d'épaulements; nous allons résumer ici ce que nous avons relevé au cours des paragraphes précédents. Tout d'abord il est nécessaire de distinguer trois cas de stabilité en température suivant que l'on compare entre eux d'abord les taux de quaternisation, ensuite les différents quaternisants ou les différentes P4VP quaternisées, enfin les gaz utilisés. Nous pouvons dire également dès maintenant que chaque température citée (285°C ± 5°C par exemple) concerne toujours cinq taux de quaternisation différents obtenus à partir d'un même quaternisant; pour simplifier, nous ne le préciserons plus dans la suite.

Dans l'air le premier phénomène se produit toujours à $285^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour les P4VPQC₂, C₃, C₄ et C₁₀, et à $295^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la P4VPQH; il existe donc une bonne fixité en température pour chaque P4VP quaternisée prise séparément et pour toutes les P4VPQC_x quand on les compare entre elles. Le second se situe à $310^{\circ}\text{C} \pm 7,5^{\circ}\text{C}$ pour les P4VPQC₂, C₃, C₄ et C₁₀ et à $320^{\circ}\text{C} \pm 7,5^{\circ}\text{C}$ pour la P4VPQH; la stabilité en température est ici moins bonne que précédemment.

Dans l'azote le premier phénomène se situe toujours à $285^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour les P4VPQC₂, C₃, C₄ et C₁₀ et à $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la P4VPQH; nous pouvons faire ici les mêmes remarques que dans l'air. Pour le second et le troisième phénomène, nous voyons d'une part qu'il existe encore une relative stabilité quand on étudie séparément chaque P4VP quaternisée, encore que ceci ne concerne ni le second phénomène de la P4VPQC₂ ($315^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$), ni les deux derniers obtenus avec la P4VPQC₁₀, dans lesquels les écarts deviennent plus importants, et d'autre part que si nous comparons entre elles les P4VPQC₂, C₃ et C₄, nous observons également une certaine fixité en température, meilleure au niveau du troisième phénomène qu'au niveau du second, mais ce n'est plus vrai si la comparaison s'étend à la P4VPQC₁₀. Quant à la P4VPQH, les températures sont respectivement égales à $325^{\circ}\text{C} \pm 7,5^{\circ}\text{C}$ et à $365^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$; pour un même quaternisant, nous ne pouvons même plus parler de stabilité surtout dans le cas du troisième phénomène, de plus les valeurs données ici ne tiennent pas compte de la P4VPQH 8,1 %.

En conclusion nous pouvons dire que quels que soient le taux de quaternisation (0 % à 100 %), le quaternisant utilisé (C₂H₅Br, C₃H₇Br, C₄H₉Br, C₁₀H₂₁Br), l'atmosphère (air ou azote), les thermogrammes de la P4VP quaternisée présentent au niveau des courbes TGD un premier phénomène qui se situe toujours à une température de $285^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (Fig. 21); étant donné le nombre de restrictions qu'il faut imposer, nous ne parlerons pas de fixité en température pour le second et le troisième phénomène. Nous verrons dans la discussion les enseignements que

nous pouvons tirer de ces observations, mais dès maintenant nous en déduisons que nous sommes en présence d'un mécanisme où n'intervient pas l'oxygène et qui pourrait très bien correspondre à la rupture de la liaison $\text{=N}^+ - \text{C}$ pour les P4VPQC_x et à celle de la liaison $\text{=N}^+ - \text{H}$ pour la P4VPQH .

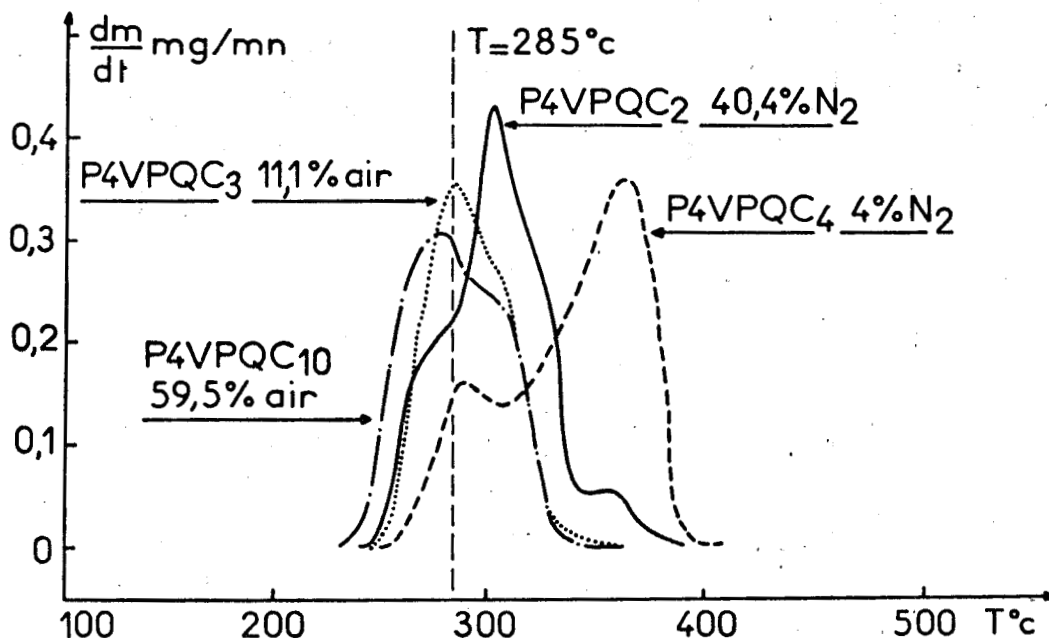


Figure 21

Thermogrammes de quelques P4VPQC_x , courbes TGD dans l'air et dans l'azote.

2 b) Températures de perte de masse principale

Nous avons vu d'abord que la présence de l'oxygène de l'air entraînait l'apparition d'une troisième perte de masse aussi bien dans le cas des P4VPQ que dans celui de la P4VP ; c'est une différence importante entre les expériences de thermogravimétrie réalisées dans l'air et celles dans l'azote. Nous avons constaté ensuite, en étudiant les courbes TGD, la présence de deux phénomènes dans l'air et de trois dans l'azote, au niveau de la perte de masse principale, ceux-ci se séparant mieux dans l'azote que dans l'air. Enfin nous avons remarqué l'existence d'une fixité en température du premier phénomène, pour toutes les P4VPQC_x quand on passait

de l'air à l'azote. Ces observations et le fait que la présence de l'oxygène complique encore l'interprétation des expériences, nous ont conduit à nous intéresser plus particulièrement dans ce paragraphe et dans les suivants, à la pyrolyse pure par thermogravimétrie des P4VP quaternisées.

La thermogravimétrie nous permet d'étudier l'effet de la quaternisation sur deux paramètres dont nous n'avions pas encore parlé précédemment, les températures de début et de moitié de décomposition, que nous nommerons respectivement T_d et $T_{1/2}$. La première marque le début de la perte de masse la plus importante, elle est déterminée avec une bonne précision à l'aide de la courbe TGD, la seconde représente la température mesurée sur la courbe TG, à la moitié de cette même perte de masse. Le choix de l'étude de ces deux paramètres est guidé par plusieurs impératifs; nous voulons d'abord avec T_d suivre l'évolution du début de la décomposition thermique de nos polymères, pour un même quaternisant à différents τ_m et aussi pour différentes P4VP quaternisées, ensuite avec $T_{1/2}$ nous voulons mieux connaître les déplacements en température des courbes TG entre elles et par rapport à la P4VP pour un même quaternisant à différents τ_m , et ceux des faisceaux de courbes avec des quaternisants différents. L'étude de ces deux températures obtenues par thermogravimétrie, nous permettra en définitive de mieux connaître l'influence de la quaternisation sur la dégradation thermique de nos polymères. Nous avons résumé dans le tableau I les valeurs que nous avons relevées.

Si nous nous intéressons d'abord à la température T_d , nous remarquons que quels que soient τ_m et le type de P4VPQ, elle est toujours inférieure à celle de la P4VP, la plus proche étant celle de la P4VPQH 72,5 % et la plus éloignée celle de la P4VPQC₁₀ 94,7 %. Nous constatons également que pour les P4VPQH et C₂, la température T_d varie très peu en fonction de τ_m et que pour les P4VPQC₃, C₄ et C₁₀ elle décroît quand τ_m augmente mais pas proportionnellement. Nous pouvons dire que pour chaque P4VP quaternisée, la quaternisation a dans l'ensemble pour effet d'abaisser les températures de début de dégradation.

	T_d en °C	$T_{1/2} \pm 2,5^\circ\text{C}$ en °C		T_d en °C	$T_{1/2} \pm 2,5^\circ\text{C}$ en °C
P4VP	300	385			
P4VPQH	moy. 261		P4VPQC ₃	moy 245	
8,1 %	260	327,5	5,8 %	255	337,5
18,5 %	255	307,5	11,1 %	250	310
37 %	260	320	18,6 %	245	297,5
59 %	265	315	46,9 %	240	305
72,5 %	265	315	85 %	235	305
P4VPQC ₂	moy 251		P4VPQC ₄	moy 241	
6,4 %	255	337,5	4 %	255	345
12,3 %	250	310	11,6 %	245	307,5
25,6 %	250	295	21,2 %	240	295
40,4 %	250	305	48 %	235	305
86,4 %	250	312,5	94,4 %	230	300
P4VPQC ₁₀	moy 228				
5,5 %	240	325			
11,4 %	240	302,5			
28 %	235	290			
59,5 %	225	290			
94,7 %	200	280			



Tableau I

Températures de début et de moitié de perte de masse relevées pour chaque P4VP quaternisée.

En comparant les différentes P4VPQ entre elles, nous voyons qu'en moyenne lorsque l'importance (longueur et poids) de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant utilisé augmente, T_d diminue. Nous allons approfondir ce point en calculant les T_d moyennes pour chaque P4VPQ et en traçant la courbe représentant les variations de la T_d moyenne en fonction du poids de chacun des quaternisants sans le brome. En calculant également le taux de quaternisation moyen de chacune des P4VPQ, nous voyons que les valeurs trouvées sont comprises entre 33,5 % et 40 % et qu'elles sont donc suffisamment voisines pour que nous puissions comparer entre elles les T_d moyennes correspondantes. Pour simplifier, nous utiliserons dans la suite les abréviations H, C₂, C₃ etc.. qui représentent H, C₂H₅, C₃H₇ etc... c'est-à-dire les chaînes hydrocarbonées de chacun des quaternisants. La courbe obtenue (Fig. 22) est monotone décroissante; elle est linéaire de H à C₄, puis elle présente une rupture de pente à partir de C₆ (point obtenu graphiquement) au-delà de laquelle elle redevient linéaire avec une pente beaucoup plus faible qu'auparavant. Ces résultats confirment les observations que nous avons faites précédemment à savoir que, quand le poids et par conséquent la longueur de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant utilisé augmentent, la température du début de la perte de masse principale de la P4VPQ diminue. Ceci reste vrai quel que soit le bromure, mais nous remarquons qu'à partir d'une chaîne linéaire en C₆, les températures T_d diminuent beaucoup moins rapidement que précédemment, quand le poids continue à augmenter.

Si nous nous intéressons maintenant à la température $T_{1/2}$ des différentes P4VPQ, nous constatons que, quels que soient le taux de quaternisation et le quaternisant utilisé, elle est toujours inférieure à celle de la P4VP, la plus proche étant celle de la P4VPQC₄ 4 % et la plus éloignée celle de la P4VPQC₁₀ 94,7 %. Pour suivre l'évolution de $T_{1/2}$ pour un même quaternisant avec des τ_m différents, et avec des quaternisants différents, nous avons tracé les courbes représentant

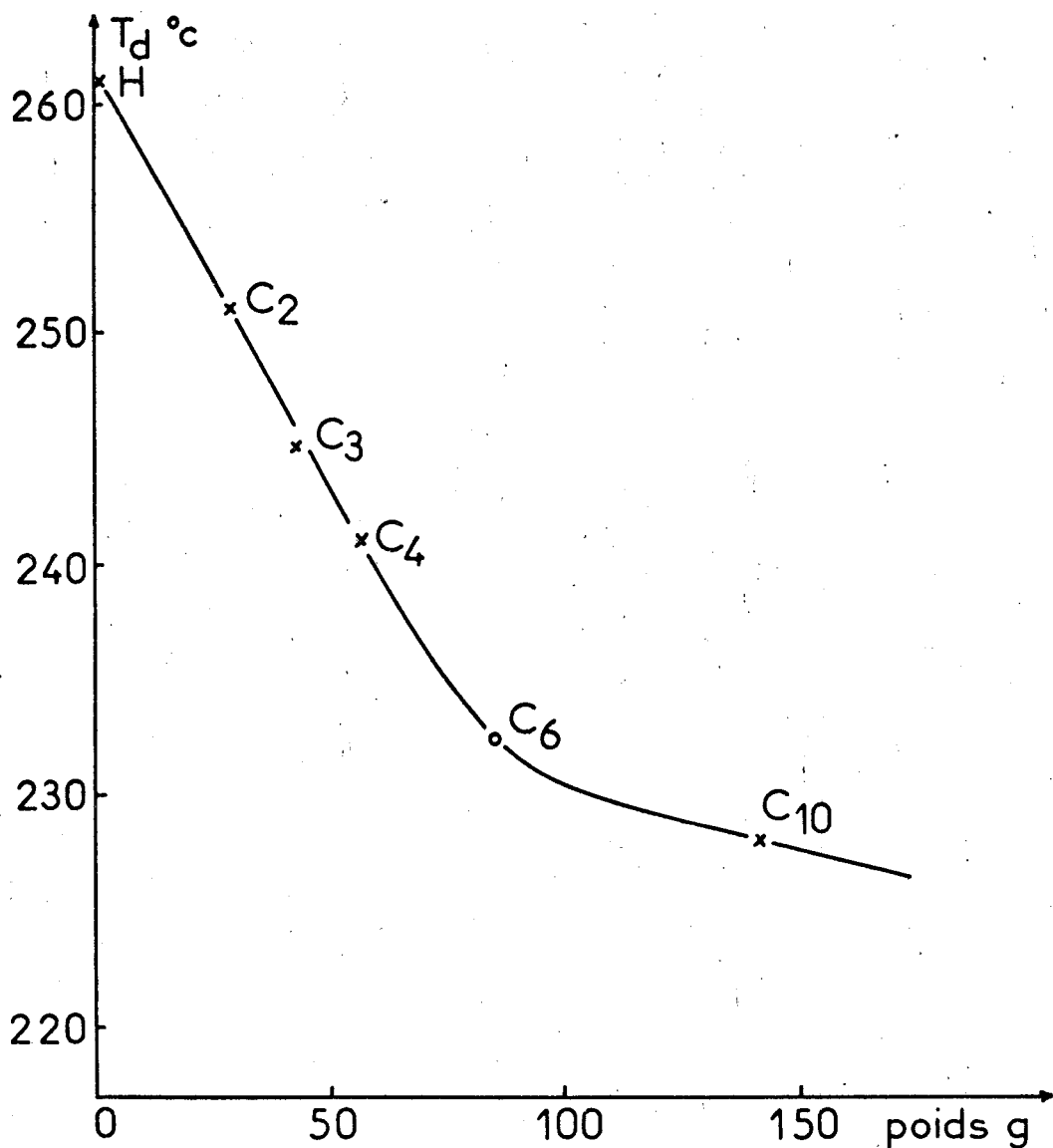


Figure 22

Variations de la température T_d moyenne en fonction du poids de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant.

les variations de $T_{1/2}$ en fonction de τ_m pour les P4VPQH, C₃ et C₁₀ qui comme nous l'avons vu dans d'autres paragraphes, sont bien représentatives de l'ensemble des phénomènes que l'on peut rencontrer (Fig. 23). Nous prenons comme point de départ de toutes ces courbes sur l'axe des ordonnées, la température $T_{1/2}$ de la P4VP dans l'azote, qui correspond à τ_m égal à 0 %.

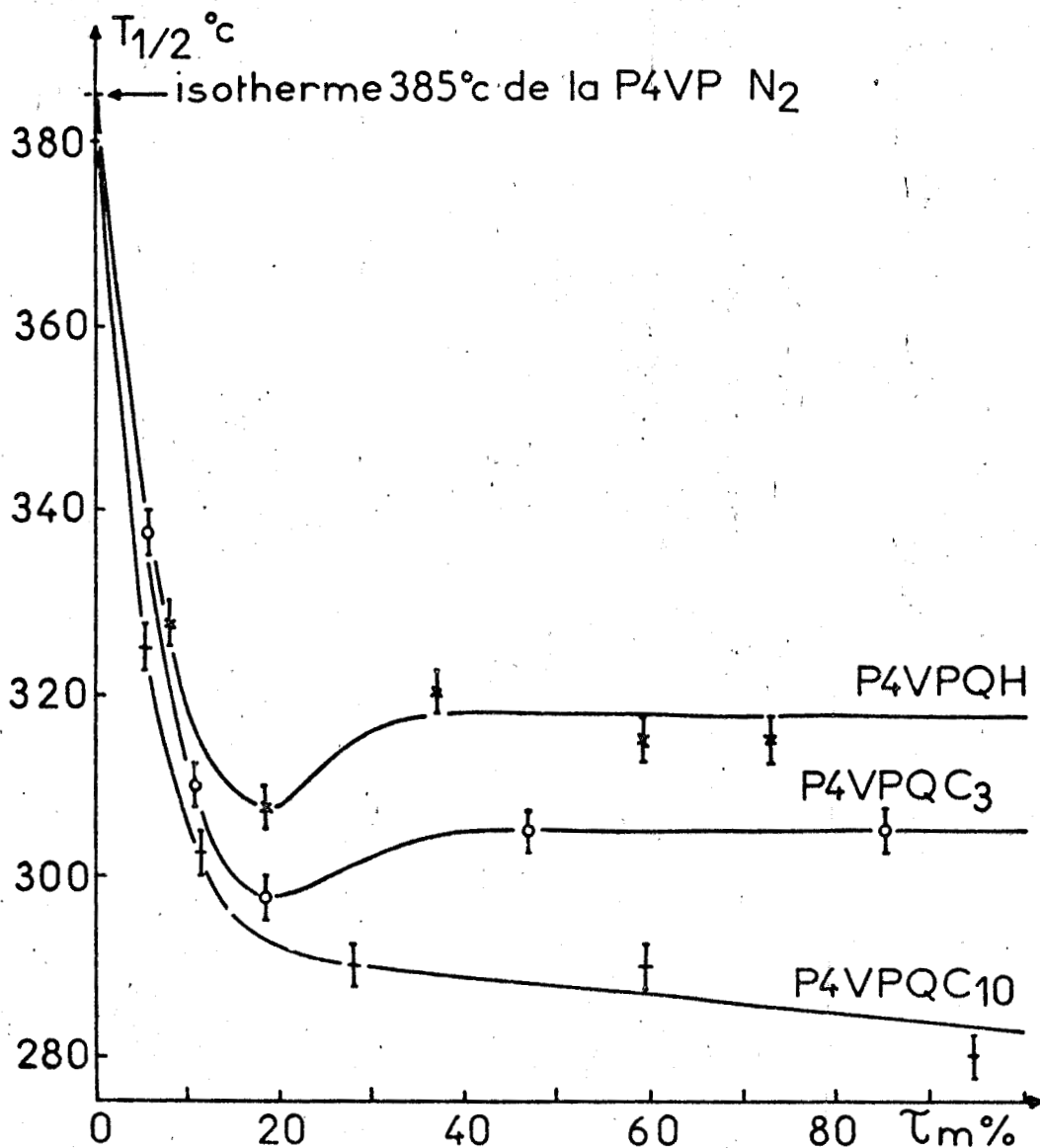


Figure 23

Variations de la température $T_{1/2}$ en fonction de τ_m pour les P4VPQH, C₃ et C₁₀.

Nous remarquons d'abord en examinant les courbes des P4VPQH et C₃ que $T_{1/2}$ diminue rapidement quand τ_m augmente; nous observons ensuite que les courbes passent par un minimum pour un τ_m de l'ordre de 18,5 %, celles des P4VPQC₂ et C₄, non tracées, possèdent cette même particularité pour un τ_m

compris entre 20 % et 25 %; puis nous assistons à une remontée des courbes qui semble d'autant plus rapide que la longueur de la chaîne du quaternisant diminue et enfin à une rupture de pente, pour un τ_m compris entre 30 % et 40 %, au-delà de laquelle les courbes deviennent linéaires avec une pente ne variant pratiquement pas. Le cas de la P4VPQC₁₀ est différent, la courbe obtenue est en effet monotone décroissante, elle présente une rupture de pente pour un τ_m de 18 % environ au-delà de laquelle elle devient linéaire avec une pente assez faible. Nous en déduisons que pour chaque P4VPQ envisagée, la quaternisation a toujours pour effet de diminuer les températures de moitié de perte de masse principale; nous pouvons cependant ajouter que dans le cas des P4VPQH, C₂, C₃ et C₄ cet effet disparaît à partir d'un τ_m compris entre 18 % et 25 % environ pour laisser place à une légère augmentation de T_{1/2} puis à une stabilisation de cette même température entre 30 % et 40 %, et que dans le cas de la P4VPQC₁₀ cet effet, sans disparaître totalement, est fortement ralenti à partir d'un τ_m égal à 18 % environ.

Si nous comparons maintenant les différentes P4VPQ entre elles en utilisant les courbes de la figure 23, nous constatons qu'à partir d'un τ_m de 18 % environ, les températures T_{1/2} sont d'autant plus élevées que la chaîne hydrocarbonée du bromure est petite. Nous voyons ici encore le rôle important que joue la partie non bromée du quaternisant dans la dégradation thermique de nos polymères.

En conclusion nous pouvons dire que quels que soient le taux de quaternisation considéré et le quaternisant utilisé, la quaternisation entraîne une fragilisation de la P4VP d'un point de vue thermique, elle facilite et accélère sa décomposition, et donc elle contribue à diminuer les températures de début et de moitié de perte de masse en thermogravimétrie, ceci confirme les premières observations que nous avons faites dans les paragraphes précédents.

Nous avons souvent parlé au cours des paragraphes précédents d'écart en température entre les différentes courbes TG; nous allons maintenant revenir sur ce point à l'aide de notre étude sur les températures $T_{1/2}$. Si nous faisons passer une droite isotherme par chaque point des courbes de la figure 23, et si nous comparons les écartements entre ces droites, nous obtenons une représentation commode des écarts entre les différentes courbes TG. Nous remarquons ainsi que la courbe TG obtenue à partir de la P4VPQH 8,1 % par exemple, et celle de la P4VPQC₁₀ 5,5 % sont espacées de 2,5°C et donc très voisines. Cette méthode reste une méthode approximative, $T_{1/2}$ ne représente en effet qu'un point de ces courbes, nous n'obtenons donc que les écarts en température à la moitié de la perte de masse principale.

Nous allons maintenant étudier la perte de poids qui a lieu lors du premier phénomène apparaissant sur les courbes TGD au niveau de la perte de masse principale.

3 b) Poids perdu au cours du premier phénomène

Le but de cette étude est de savoir s'il existe une relation entre le poids perdu au cours du premier phénomène et le poids de bromure introduit dans le polymère lors de la quaternisation et donc de savoir s'il y a séparation du quaternisant lors de ce phénomène. Cette étude s'applique aux courbes TG obtenues à partir des P4VPQH, C₃, C₄ et C₁₀ dans l'azote; nous traçons donc pour chacun de ces polymères la courbe représentant les variations du poids perdu entre le début et la fin du premier phénomène apparaissant sur les courbes TGD, en fonction du poids de quaternisant introduit. Nous pouvions prendre également le poids des motifs quaternisés, mais il nous a semblé plus intéressant pour l'interprétation que nous ferons par la suite, d'utiliser celui du quaternisant seul.

Nous rappelons que le premier phénomène se traduit soit par un maximum soit par un épaulement sur les courbes TGD, qu'il existe aussi bien dans l'air que dans l'azote et qu'il se situe toujours à une température de $285^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour les P4VPQC₂, C₃, C₄ et C₁₀ quelle que soit l'atmosphère, et à $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la P4VPQH dans l'azote.

Le poids perdu est obtenu directement à partir de la courbe TG; nous utilisons pour chaque expérience de thermogravimétrie un poids total de polymère égal à 5 mg. La détermination du poids de quaternisant ou de bromure introduit n'est pas aussi rapide, elle exige quelques calculs que nous allons résumer ici.

Dans le chapitre I, nous avons défini le taux de quaternisation en motifs τ_m , il est nécessaire de définir ici un autre taux que nous appellerons taux de quaternisation en poids τ_p et qui nous permet de connaître le pourcentage en poids de motifs quaternisés.

$$\tau_p = \frac{V N_o P_q}{P} \times 100$$

Les notations sont les mêmes que dans le premier chapitre.

V : volume de AgNO₃ ajouté en l

N_o : normalité de AgNO₃ en mole/l

P_q : poids d'un motif quaternisé en g

P : poids de P4VPQ utilisé pour le dosage en g

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

pour la P4VPQH	13,5 %	28,7 %	50,8 %	72 %	82,4 %
pour la P4VPQC ₃	11,7 %	21,3 %	33 %	65,7 %	92,5 %
pour la P4VPQC ₄	8,8 %	23 %	38 %	68 %	97,5 %
pour la P4VPQC ₁₀	15,3 %	28,5 %	54,6 %	82 %	98,2 %

A l'aide de τ_p nous pouvons connaître le poids des motifs quaternisés W_q contenu dans 5 mg de P4VPQ,

$$W_q = \tau_p \times 5 \times 10^{-3}$$

puis calculer le nombre de motifs quaternisés N_q .

$$N_q = \frac{W_q}{P_q}$$

Nous pouvons alors déterminer le poids de bromure W_b introduit, en utilisant le poids d'une mole de bromure P_b en g.

$$W_b = N_q \times P_b$$

P_b est égal à

81 g	pour la P4VPQH
123 g	pour la P4VPQC ₃
137 g	pour la P4VPQC ₄
221 g	pour la P4VPQC ₁₀

La courbe obtenue à partir de la P4VPQC₃ est représentée sur la figure 24-1. La droite tracée en pointillé représente l'égalité théorique entre le poids perdu et le poids de quaternisant introduit dans le polymère; nous l'appellerons par la suite droite L. Nous constatons tout d'abord que la presque totalité de la courbe se trouve dans la partie supérieure du diagramme délimitée par cette droite L. Nous remarquons ensuite que la courbe passe par un maximum pour un τ_m d'environ 22 %; il est évident qu'il existe une relation entre le poids de quaternisant introduit et le taux de quaternisation en motifs τ_m . Nous observons enfin une rupture de pente pour un τ_m d'environ 40 % qui conduit à une stabilisation de la perte de poids quand W_b augmente.

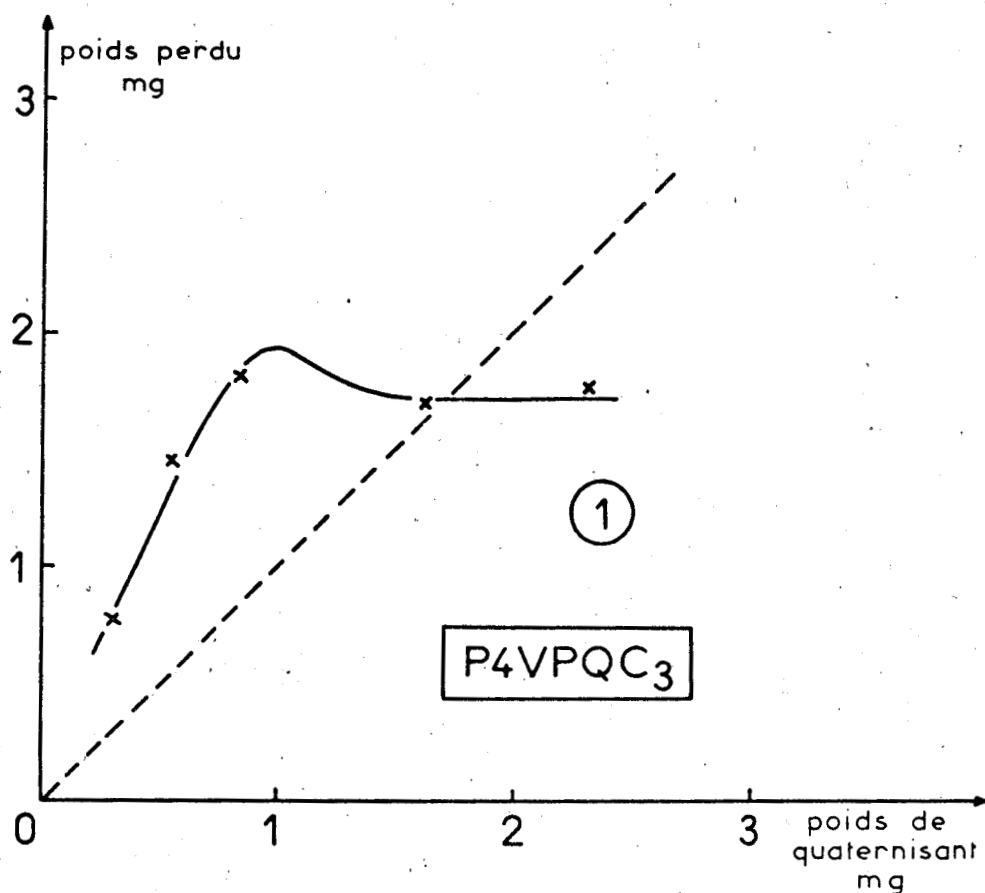


Figure 24-1

Variations du poids perdu au cours du premier phénomène en fonction du poids de quaternisant introduit pour la P4VPQC₃.

Si nous nous intéressons maintenant à la courbe obtenue avec la P4VPQC₄ (Fig. 24-2), nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment, le maximum se situant ici à un τ_m d'environ 25 % et la rupture de pente apparaissant à un τ_m de 40 %. Nous retrouvons encore des similitudes entre les thermogrammes de la P4VPQC₃ et de la P4VPQC₄; en dehors de ces résultats, il nous est difficile de pousser plus loin notre comparaison, parce que, si nous prenons deux P4VP quaternisées au même τ_m par des bromures de poids différent, il est

bien évident que l'une contiendra plus de poids de quaternisant que l'autre et pourra également en perdre plus.

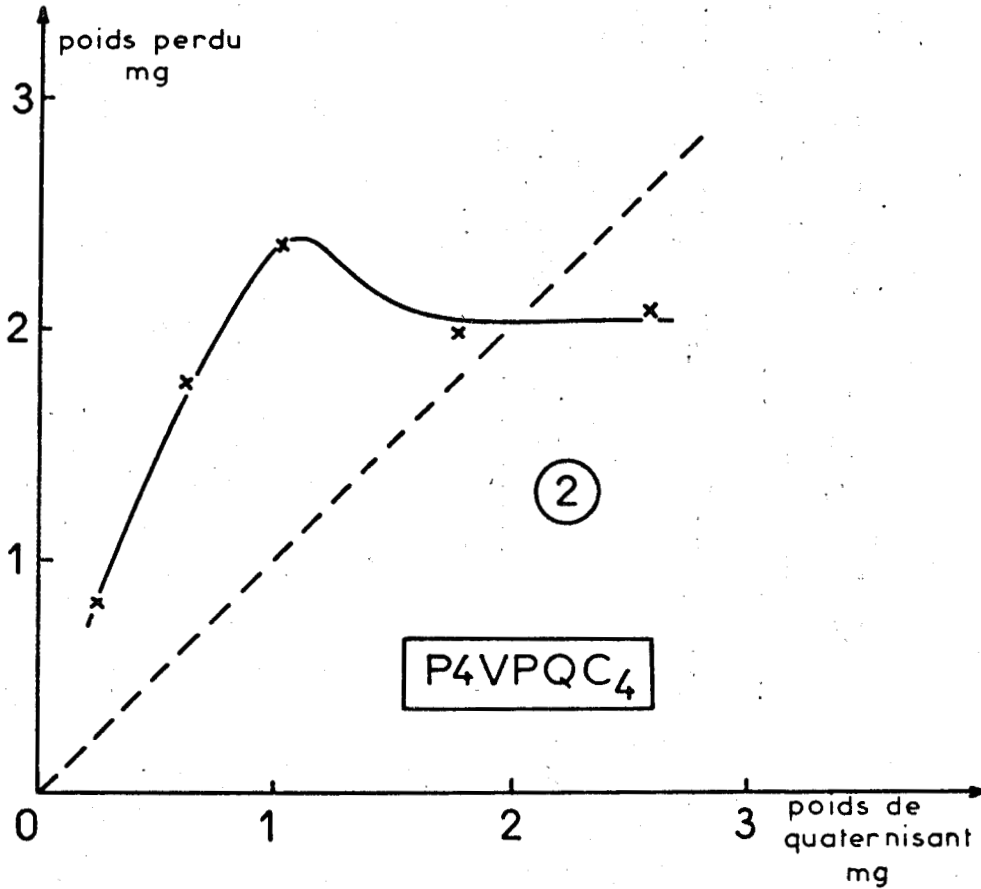


Figure 24-2

Variations du poids perdu au cours du premier phénomène en fonction du poids de quaternisant introduit pour la P4VPQC₄.

En étudiant la courbe obtenue avec la P4VPQC₁₀ (Fig. 24-3), nous voyons qu'elle est monotone croissante jusqu'à un τ_m d'environ 50 % au-delà duquel le poids perdu ne varie pratiquement plus quand W_b augmente. Il n'y a donc pas ici de maximum comme nous l'avons constaté pour les P4VPQC₃ et C₄; par contre comme précédemment nous observons que la presque totalité de la courbe se trouve dans la partie du diagramme située au-dessus de la droite L.

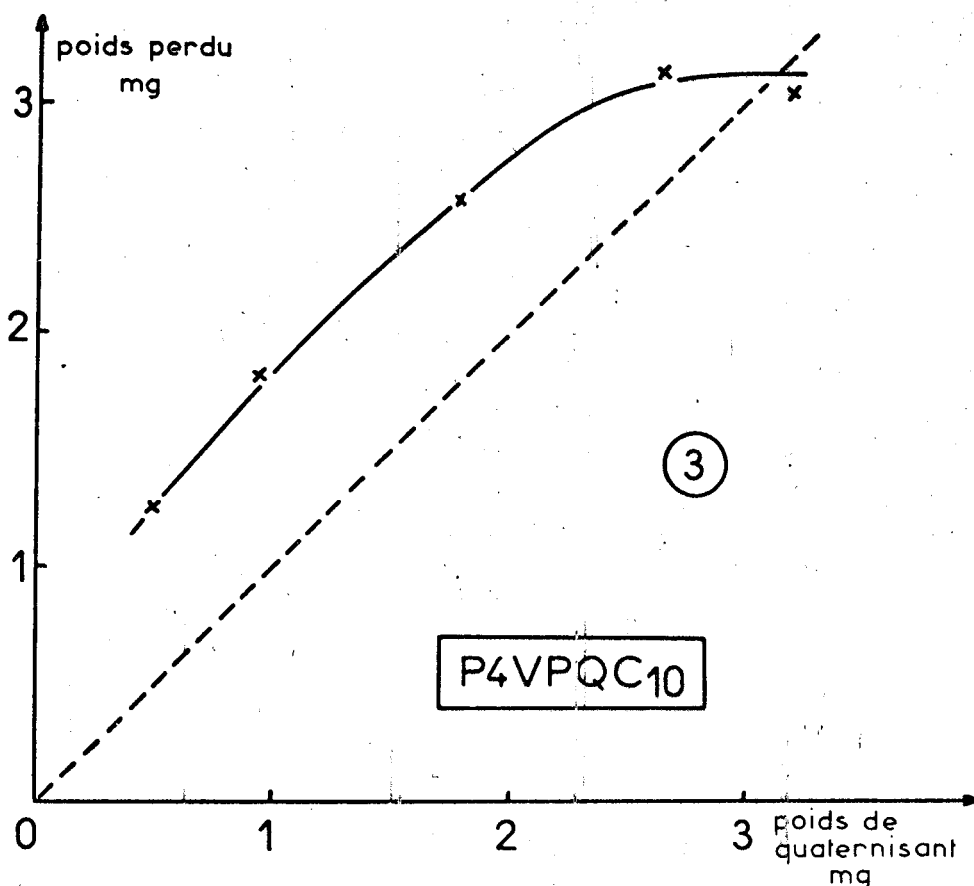


Figure 24-3

Variations du poids perdu au cours du premier phénomène en fonction du poids de quaternisant introduit pour la P4VPQC₁₀.

Le cas de la P4VPQH est très différent, la courbe obtenue (Fig. 24-4) possède en effet la particularité de passer par un minimum à un τ_m de 22 % environ, elle présente ensuite une rupture de pente pour un τ_m de l'ordre de 40 %, qui conduit enfin à une stabilisation de la perte de poids. Qu'il s'agisse d'un maximum ou d'un minimum, nous constatons que celui-ci se situe toujours à un τ_m compris entre 20 % et 25 %. Nous pensons que la présence de ce minimum ici, alors que pour les P4VPQC₃ et C₄ nous avons rencontré un maximum, est essentiellement due à la nature particulière du bromure ayant servi à la quaternisation; il faut noter en effet que le premier phénomène sur la courbe TGD se produit ici à une température de $300^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, c'est-à-dire supérieure de 15°C à celle relevée pour les P4VPQC_x.

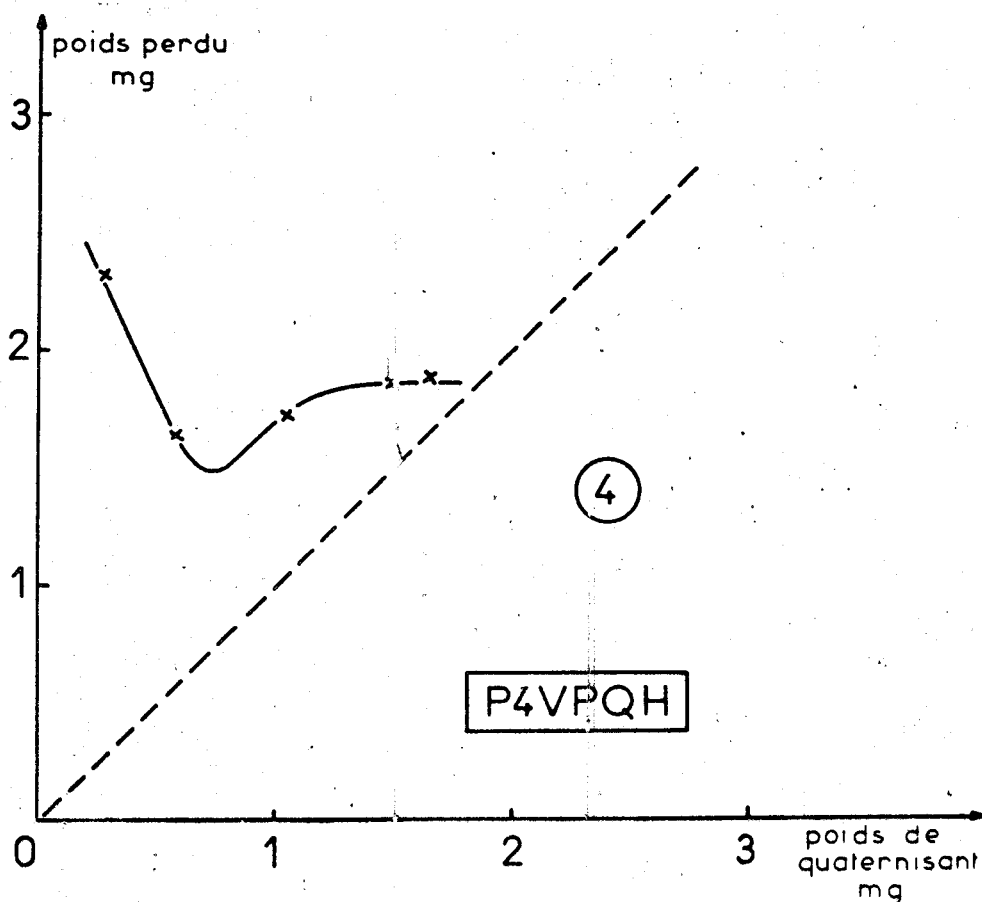


Figure 24-4

Variations du poids perdu au cours du premier phénomène en fonction du poids de quaternisant introduit pour la P4VPQH.

Enfin nous voyons que la totalité de la courbe se trouve au-dessus de la droite L; ceci s'explique facilement : le τ_m correspondant au poids de quaternisant le plus élevé est ici égal à 72,5 %, or le seul point qui se trouve dans la partie inférieure du diagramme dans le cas des P4VPQC_x correspond à un τ_m égal ou supérieur à 85 %.

Tous ces résultats nous amènent à une conclusion très importante : si nous admettons que la rupture de la liaison $\text{>N}^+ - \text{C}$ ou $\text{>N}^+ - \text{H}$ se produit pendant ce premier phénomène et également que tout le quaternisant introduit disparaît au cours de ce même phénomène, nous sommes obligés d'envisager une disparition partielle de la

macromolécule, et donc des coupures au niveau de la chaîne principale, pour expliquer cette très grande perte de poids. Nous verrons dans la discussion les enseignements que nous pouvons tirer de la présence ou de l'absence de maximum sur les courbes.

Après avoir étudié successivement la fixité en température du premier phénomène apparaissant sur les courbes TGD, au niveau de la perte de masse la plus importante, les températures de début et de moitié de cette même perte de masse, le poids perdu lors du premier phénomène, nous allons nous intéresser maintenant à l'amplitude de ce phénomène.

4 b) Amplitude du premier phénomène

Dans ce paragraphe, nous voulons compléter notre étude du premier phénomène, observé sur les courbes TGD au niveau de la perte de masse la plus importante, dans l'azote, en examinant l'évolution de son amplitude en fonction du taux de quaternisation τ_m . Cette étude n'est rendue possible que par le fait qu'il existe pour toutes les P4VPQC_x, une bonne fixité en température de ce phénomène qu'il se présente sous forme de maximum ou d'épaulement; la température est ici en effet une fonction linéaire du temps, elle joue donc un rôle important dans l'amplitude des phénomènes. Nous allons tracer pour chaque P4VPQ la courbe représentant les variations de l'amplitude du premier phénomène, qui correspond à la première valeur maximale de $\frac{dm}{dt}$ relevée sur la courbe TGD, en fonction de τ_m . Les courbes obtenues sont reportées sur la figure 25. En étudiant la courbe de la P4VPQC₄, nous constatons d'abord que $\frac{dm}{dt}$ augmente très rapidement jusqu'à un τ_m de 23 % environ où la courbe passe par un maximum, puis nous assistons, après une diminution rapide de $\frac{dm}{dt}$, à une rupture de pente pour un τ_m de l'ordre de 41 %, au-delà de laquelle la courbe redevient linéaire avec une pente négative beaucoup plus faible qu'auparavant. Les courbes obtenues avec les P4VPQC₃ et C₂ possèdent les mêmes particularités que précédemment; les maxima se situent tous les deux à 22 % et les ruptures de pente respectivement à 41 % et à 40 %. Nous retrouvons

donc encore un certain nombre de similitudes entre les thermogrammes des P4VPQC₄, C₃ et C₂; il existe cependant quelques différences sur lesquelles nous reviendrons par la suite en comparant toutes les courbes entre elles.

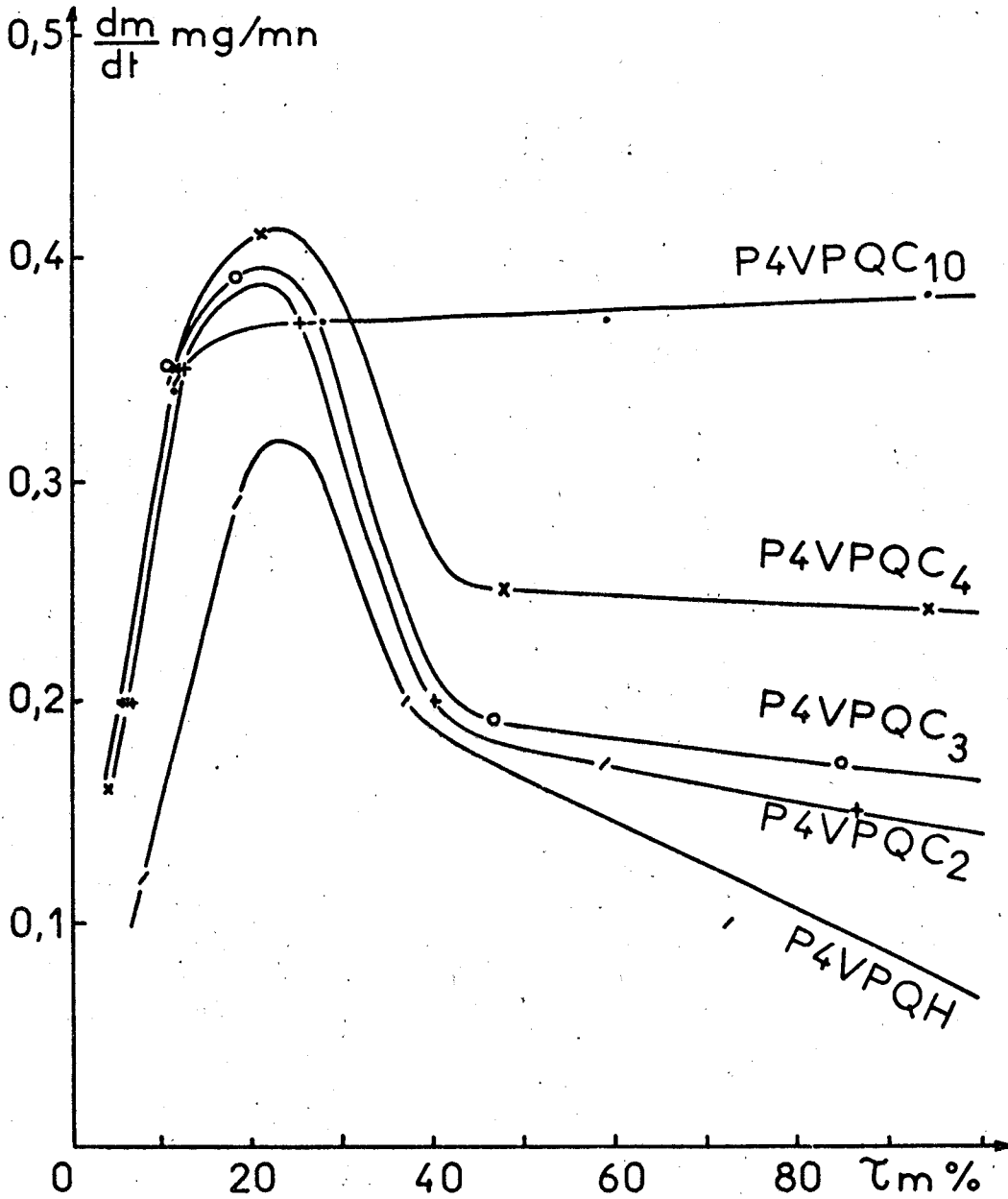


Figure 25
Variations de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de τ_m pour
les P4VPQH, C₂, C₃, C₄ et C₁₀ à T = 285°C.

Le cas de la P4VPQC₁₀ est très différent; la courbe obtenue est en effet monotone croissante. Nous voyons que $\frac{dm}{dt}$ augmente d'abord très rapidement jusqu'à un τ_m de 12 % environ, où la courbe présente une rupture de pente qui conduit à une droite de pente positive très faible. Il est intéressant de noter pour la suite, cette absence de maximum par rapport à ce que nous avons observé pour les P4VPQC₄, C₃ et C₂.

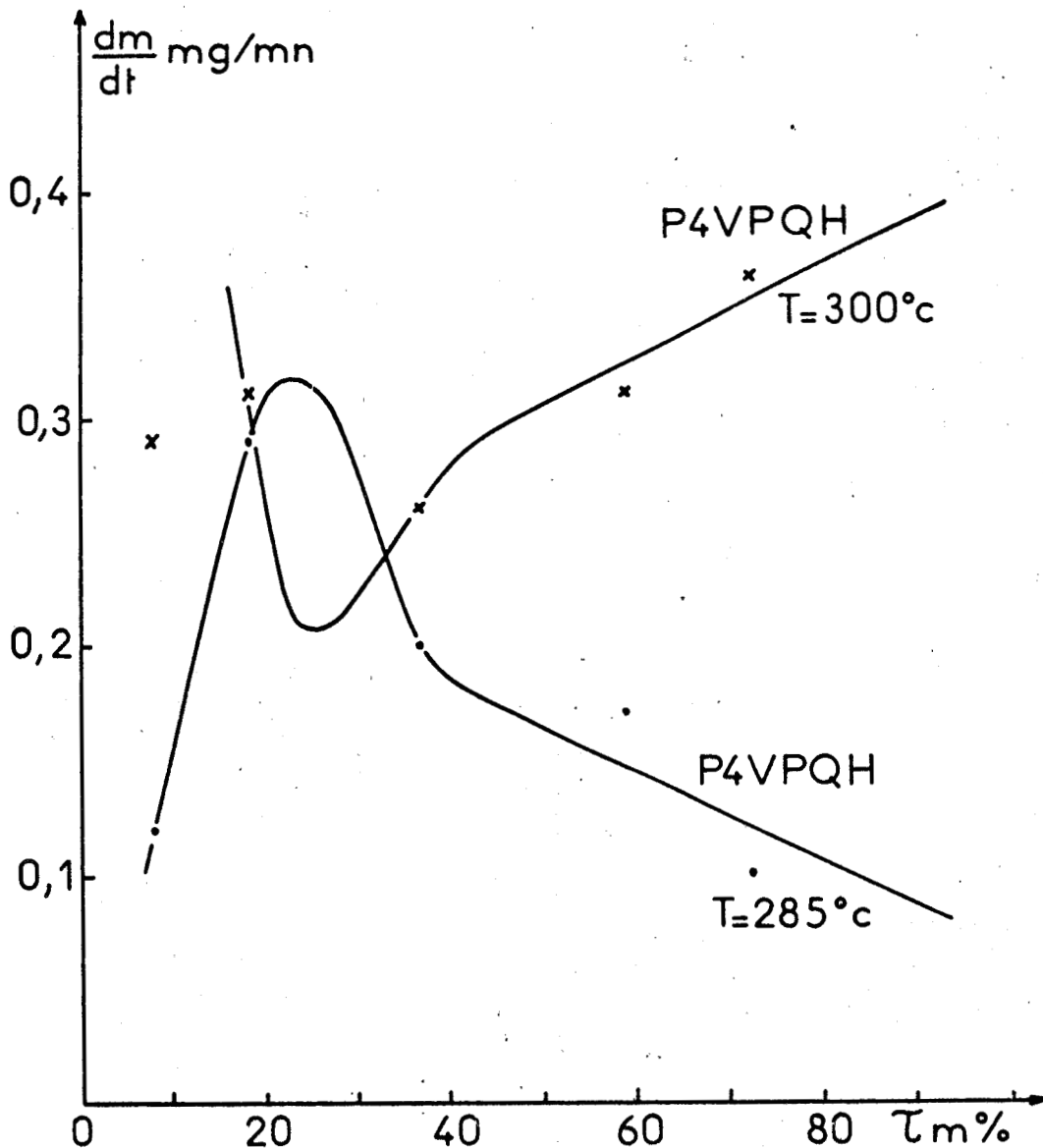


Figure 26

Variations de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQH à $T = 300^\circ\text{C}$ et à $T = 285^\circ\text{C}$.

Nous avons complété cette étude en examinant le cas de la P4VPQH. Compte tenu de ce que nous avons dit au début de ce paragraphe, il nous est difficile de comparer la P4VPQH aux P4VPQC_x, en sachant que le premier phénomène se situe ici à une température de 300°C ± 5°C, c'est-à-dire supérieure de 15°C à celle relevée pour ces P4VPQC_x. Pour mettre en évidence ceci, nous avons tracé la courbe représentant les variations de $\frac{dm}{dt}$ à 300°C en fonction de τ_m (Fig. 26); nous constatons qu'elle passe par un minimum pour un τ_m d'environ 26 % : ceci montre bien la différence qui existe ici entre la P4VPQH et les P4VPQC_x (x = 2, 3, 4). Nous rappelons à ce propos que dans le paragraphe précédent, nous avons relevé le même type de différence et que nous en avons attribué la cause à la nature du bromure, qui devait entraîner ce déplacement du premier phénomène de 15°C vers les hautes températures. Nous pouvons noter également que le point obtenu avec la P4VPQH 8,1 % est très en dehors de la courbe, mais il ne faut pas oublier que dans le paragraphe décrivant les thermogrammes de la P4VPQH, nous avons signalé un déplacement du premier phénomène de 20°C vers les hautes températures par rapport à celle relevée pour les autres P4VPQH. Pour confirmer le rôle de la température dans la présence du minimum observé précédemment, nous avons tracé la courbe représentant les variations de $\frac{dm}{dt}$ à 285°C, pour la P4VPQH, (température du premier phénomène pour toutes les P4VPQC_x) en fonction de τ_m . Nous avons déterminé les $\frac{dm}{dt}$ à partir des courbes TGD. Nous remarquons que la courbe obtenue (Fig. 26) passe par un maximum et qu'elle possède la même allure que celle observée pour les P4VPQC_x (x = 2, 3, 4) (Fig. 25); le maximum se situe à un τ_m de 23 % et la rupture de pente à 39 %. Il ne faut pas oublier que nous obtenons des valeurs de $\frac{dm}{dt}$ à 285°C, et non pas des valeurs maximales de $\frac{dm}{dt}$ comme c'était le cas avec les P4VPQC_x; nous voyons donc les limites de cette interprétation.

Nous pouvons dire en conclusion que l'amplitude du premier phénomène observé sur les courbes TGD des P4VPQC_x (x = 2, 3, 4) est maximale pour un τ_m compris entre 21 % et

24 %, qu'elle décroît très rapidement jusqu'à un τ_m compris entre 39 % et 42 %, au-delà duquel elle tend à décroître à nouveau, mais beaucoup plus lentement. Dans le cas de la P4VPQC₁₀, elle croît très rapidement jusqu'à un τ_m de 12 % environ, à partir duquel elle continue d'augmenter mais très lentement.

Si nous comparons maintenant les différentes courbes entre elles, nous voyons qu'une augmentation de l'importance (longueur et poids) de la chaîne hydrocarbonée du bromure ayant servi à la quaternisation, se traduit d'une part par un accroissement de la valeur du maximum, sauf bien entendu pour la P4VPQC₁₀, et d'autre part par une augmentation de la pente de la partie linéaire située au-delà d'un τ_m de 42 %; dans le cas des P4VPQH, C₂, C₃ et C₄ la pente est négative mais elle croît de H à C₄, pour la P4VPQC₁₀ nous avons vu qu'elle était légèrement positive. Nous en déduisons qu'en général le $\frac{dm}{dt}$ est d'autant plus grand que la chaîne hydrocarbonée du quaternisant est importante.

Tous ces résultats nous confirment le rôle important joué par cette chaîne hydrocarbonée dans la dégradation thermique de nos polymères, suivie par thermogravimétrie.

Nous allons maintenant passer à l'étude théorique des thermogrammes, pour connaître les paramètres cinétiques que l'on peut en déduire.

c - Etude théorique et bibliographique

On recourt à la thermogravimétrie avec succès depuis plus de 15 ans pour rechercher la stabilité thermique de nombreux polymères (4). Au départ on se contentait d'une description comparative et qualitative du processus de destruction des échantillons étudiés, c'est ce que nous avons fait dans les paragraphes précédents, depuis et de plus en plus souvent les auteurs s'efforcent de déduire de la thermogravimétrie des renseignements quantitatifs sur la vitesse des pertes de masse des polymères et le rôle de la température, c'est ce que nous allons étudier maintenant.

D'une part nous pouvons dire que les décompositions thermiques des polymères sont des procédés très compliqués qui impliquent la décomposition d'un composé chimique et la formation d'autres, la diffusion des gaz, le transfert de chaleur et beaucoup d'autres processus, d'autre part que les conditions expérimentales ont une très grande influence sur l'allure des thermogrammes et donc sur les valeurs des paramètres cinétiques que nous pourrions en déduire, comme nous l'avons montré au chapitre précédent.

Suivant le type de thermogravimétrie utilisé, l'étude théorique n'est bien sûr pas la même. La thermogravimétrie isotherme a l'avantage de fournir directement l'évolution du système chimique étudié en fonction du temps, tandis qu'en thermogravimétrie vraie la forme du thermogramme est due simultanément à l'influence de la loi que suivrait le système étudié, s'il était maintenu à température constante, et à l'influence accélérante de la température; comme le dit P. Vallet (5), en combinant ces deux influences, il est donc possible d'envisager une interprétation de la forme des thermogrammes.

Toutes les méthodes de traitement théorique des thermogrammes sont basées sur des relations tirées des cinétiques formelles des réactions homogènes, en déduisant les paramètres cinétiques des courbes TG enregistrées en programmation de température. Sept hypothèses de base sont envisagées (6) pour obtenir l'équation cinétique de la décomposition thermique du produit étudié.

1) La vitesse de réaction est supposée être une fonction unique du taux de conversion α et de la température.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot \phi(\alpha, T) \quad [1]$$

La vitesse de réaction est définie généralement comme la dérivée par rapport au temps du taux de conversion. Dans les mesures de TG, le taux de conversion que nous appelons alors taux de dégradation est le rapport de la perte de poids (à une température donnée) sur la perte de poids totale correspondant à une étape donnée de la réaction.

2) La fonction $\phi(\alpha, T)$ est supposée être égale à 1.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad [2]$$

Ces deux premières hypothèses réduisent considérablement le caractère général des équations cinétiques, puisque l'on trouve sous des conditions isothermes des équations empiriques de la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot t^m \quad [3]$$

où l'exposant m peut être une fonction de α .

3) On suppose que $f(\alpha)$ est de la forme :

$$f(\alpha) = \alpha^a (1-\alpha)^b \quad [4]$$

Dans des conditions isothermes, des relations de ce type proviennent de modèles théoriques et de données expérimentales. Nous ne nous apesantirons pas sur les différentes formulations de la fonction $f(\alpha)$, J. Šesták, V. Šatava et W.W. Wendlandt (7) ont exposé la méthode donnant les différentes expressions analytiques de $f(\alpha)$, mais J. Šesták lui-même a considéré plus tard (8) que ce procédé n'était pas assez sensible. Les exposants a et b sont appelés fréquemment facteurs d'homogénéité.

4) Le facteur d'homogénéité a est supposé égal à 0. Avec cette supposition nous avons une analogie formelle avec des réactions homogènes. Le facteur d'homogénéité b peut être formellement appelé ordre de réaction, et la fonction $k(T)$ constante de vitesse.

5) On suppose que la dépendance de la température de la constante de vitesse obéit à une loi de type Arrhénius. Nous pourrions nous poser des questions quant au simple passage de cette relation de conditions isothermes à des conditions non isothermes (9, 10) mais cela ne fait pas partie de notre propos.

$$k = Z T^m e^{-E/RT} \quad [5]$$

E : énergie d'activation Z : facteur de fréquence

6) On suppose que l'exposant m dans l'équation [5] est égal à 0. Le terme T^m représentant une grandeur proportionnelle à une constante de diffusion, m sera généralement égal à zéro puisque les constantes de diffusion sont de la forme $\frac{kT}{F}$.

Avec les 6 hypothèses précédentes, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z e^{-E/RT} (1-\alpha)^b \quad [6]$$

qui est fréquemment écrite sans mentionner son caractère hypothétique.

7) Dans des conditions dynamiques de température, on choisit un programme de température approprié c'est-à-dire la température devient une fonction unique du temps :

$$T = \phi(t) \quad \text{ou} \quad t = \psi(T) \quad [7]$$

En fait, seule la température du four obéit à cette fonction, mais on suppose généralement que la température de l'échantillon est égale à celle du four, ainsi la différentielle du temps peut être exprimée de la façon suivante.

$$dt = \psi'(T) dT \quad [8]$$

et l'équation [6] devient :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^b} = \psi'(T) Z e^{-E/RT} dT \quad [9]$$

En intégrant l'équation [9] nous obtenons l'équation de la courbe TG. Les possibilités d'intégration dépendent de la forme de $\psi(T)$. L'équation [9] peut être facilement intégrée, si l'on utilise un programme de température hyperbolique; cependant on rencontre le plus souvent un programme linéaire de température : la vitesse de chauffage est constante. Dans ce cas l'équation [9] devient :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^b} = \frac{Z}{q} e^{-E/RT} dT \quad [10]$$

q : vitesse de chauffage.

Nous rencontrons également l'équation [10] sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q} e^{-E/RT} dT \quad [10']$$

n : ordre de réaction

A : facteur de fréquence

E : énergie d'activation

Le second membre de l'équation [10'] ne peut pas être intégré sous une forme finie.

Sur la base de l'équation [10'] les auteurs ont proposé un grand nombre de techniques de calcul; ceci rend difficile le choix d'un processus approprié aux problèmes spécifiques que l'on désire résoudre. Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à la classification de ces processus et les ont soumis à une étude comparative et critique (11 à 16). Nous avons repris pour notre part les travaux de J. Behnisch, E. Schaaf et H. Zimmermann (17, 18) dans ce domaine, qui ont étudié plus spécialement les processus appropriés à la description de procédés de destruction des polymères.

Parmi toutes les méthodes de calcul nous pouvons considérer deux types de base : le premier, que nous appellerons "méthodes à une courbe", qui vise à déduire les paramètres cinétiques d'une seule courbe TG et qui part des 7 hypothèses exposées précédemment, le second, que nous appellerons "méthodes à plusieurs courbes", qui déduit ces paramètres de plusieurs courbes TG, enregistrées sous différentes conditions.

Nous nous intéresserons essentiellement au premier type; en effet, la plupart du temps, nous avons utilisé pour notre étude thermogravimétrique les mêmes conditions expérimentales, nous avons donc obtenu pour chaque composé une seule courbe TG. Dans ce type on distingue deux grandes catégories : les méthodes différentielles et les méthodes intégrales.

1 c) Méthodes à une courbe

1 - Méthodes différentielles

Parmi les méthodes différentielles, la méthode la plus employée est celle de E.S. Freeman et B. Carroll (19). On part de l'équation [6] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad [6]$$

$$\text{Log } \frac{d\alpha}{dt} = \text{Log } A - \frac{E}{RT} + n \text{Log } (1-\alpha)$$

$$\Delta \text{Log } \frac{d\alpha}{dt} = - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \text{Log } (1-\alpha)$$

On porte $\frac{\Delta \text{Log } \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \text{Log } (1-\alpha)}$ en fonction de $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \text{Log } (1-\alpha)}$

On doit obtenir une droite dont la pente et le point de rencontre avec l'axe des ordonnées permettent de déterminer respectivement E et n. Les deux avantages de cette méthode sont l'obtention de n explicitement et la possibilité d'emploi sur des parties choisies de la courbe TG.

Cette méthode, comme les autres méthodes différentielles, est préférée si les courbes TGD sont enregistrées automatiquement, car la détermination graphique des dérivées introduit souvent des erreurs très importantes.

P.K. Dávid et E. Zelenyánszki (20) ont proposé une autre méthode différentielle. Ils supposent que $n = 1$ et ils tracent :

$$\text{Log } \frac{\frac{dm}{dt}}{m} \text{ en fonction de } \frac{1}{T}$$

m : masse à l'instant t

m_0 : masse de départ

en partant de l'équation

$$\text{Log } \frac{\frac{dm}{dt}}{m} = \text{Log } \frac{A}{m_0} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Il résulte donc une droite dont la pente permet de déterminer E et le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées permet de déterminer A.

Cette méthode n'est valable que dans le cas de réactions pouvant être effectivement calculées d'après une loi du premier ordre.

V.S. Papkov et G.L. Slonimskii ont envisagé le problème en posant :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 \quad (21)$$

Si en effet T_{\max} est la température définie à laquelle $\frac{d\alpha}{dt}$ et $\frac{d\alpha}{dT}$ atteignent leur maximum, il résulte de [6] :

$$E = \frac{-n \cdot R \cdot T_{\max}^2}{\alpha_{\max}} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_{\max}}$$

Un certain nombre de problèmes apparaissent quant à l'emploi de cette équation : d'une part n doit être déterminé à partir d'autres méthodes, d'autre part on peut se demander dans quelle mesure les paramètres obtenus pour la température T_{\max} sont caractéristiques de l'ensemble de la courbe TG.

2) Méthodes intégrales

On part de l'intégration de l'équation [10] :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad [11]$$

Le membre de gauche de l'équation [11] est nommé "intégrale du taux de conversion" ou "intégrale du taux de dégradation"; cette intégrale possède les solutions analytiques suivantes :

$$\text{pour } n \neq 1 \quad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{1-n} \quad [11 \text{ a}]$$

$$\text{pour } n = 1 \quad \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\text{Log } (1-\alpha) \quad [11 \text{ b}]$$

Le membre de droite de l'équation [11] est nommé "intégrale de température"; cette intégrale ne possède pas par contre de solution analytique. C'est pourquoi à partir de cette même équation [11], les auteurs ont proposé depuis 20 ans un grand nombre de méthodes différentes par leurs solutions d'approche. Parmi celles-ci on distingue deux grandes catégories : les solutions qui procèdent par simple approximation, et celles qui passent par un développement en série.

a - Simple approximation

Le point commun de ces méthodes est l'utilisation d'un point de référence : une température de référence.

H.H. Horowitz et G. Metzger posent (22)

$$T = T_s + \theta$$

T_s est une température choisie dans le domaine des températures de réaction.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s \left(1 + \frac{\theta}{T_s}\right)} \approx \frac{1 - \frac{\theta}{T_s}}{T_s} \quad \text{quand } \frac{\theta}{T_s} \ll 1.$$

L'intégrale de température devient :

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{RT_s^2}{E} \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1 - \frac{\theta}{T_s}}{T_s} \right) \right]$$

Quand $T_s = T_{\max}$, où T_{\max} est la température au maximum de la vitesse du taux de conversion, on obtient :

$$\log g(\alpha) \approx \frac{E}{2,303 RT_{\max}^2} \theta$$

On trace $\log g(\alpha)$ en fonction de θ ; la pente de la droite obtenue permet de déterminer E . On s'aperçoit tout de suite des limites de cette méthode; en effet, si par exemple on exige une exactitude de l'ordre de 5 %, avec une température T_s égale à 500°K, dans ce cas θ doit rester dans le domaine $|\theta| \leq 25^\circ\text{K}$. Donc si l'on désire que les paramètres cinétiques obtenus à partir de cette méthode, soient caractéristiques pour l'ensemble de la réaction de destruction, il faut que cette dernière ait lieu dans un intervalle de température très petit ($\frac{\theta}{T_s} \ll 1$), sinon on n'obtient que des renseignements sur le domaine de température autour de T_s . On peut ajouter qu'il est difficile de déterminer T_{\max} , surtout en l'absence de courbes TGD.

D.W. Van Krevelen, G. Van Heerden et F.J. Huntjens (23) appliquent l'approximation suivante :

$$e^{-\frac{E}{RT}} = \left(e^{-\frac{T_{\max}}{T}} \right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} \approx \left(e^{-1} \cdot \frac{T}{T_{\max}} \right)^{\frac{E}{RT_{\max}}}$$

avec $0,9 T_{\max} < T < 1,1 T_{\max}$.

T_{\max} est définie de la même façon que précédemment.

En remplaçant dans l'intégrale de température, on obtient après calculs :

$$\log g(\alpha) = \log C + \left(\frac{E}{RT_{\max}} + 1 \right) \log T$$

où

$$C = \frac{A}{q} \left(\frac{E}{RT_{\max}} + 1 \right)^{-1} \left(\frac{0,368}{T_{\max}} \right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} e^{-1} = 0,368$$

En traçant $\log g(\alpha)$ en fonction de $\log T$ on peut déterminer la valeur de E . On constate en fait que seule la partie de la courbe au voisinage de T_{\max} est linéaire; ceci introduit des erreurs dans le calcul de E .

T_{\max} en tant que point de référence est très influencé par les conditions expérimentales; de ce fait P.M. Madhusudanan et C.G. Ramachandran Nair (24) ont proposé de remplacer T_{\max} par T_i qui est la température de début de réaction :

$$e^{-\frac{E}{RT}} \approx \left[e^{-1} \cdot \left(\frac{T}{T_i} \right)^x \right]^{\frac{E}{RT_i}}$$

Pour $T_i \leq T \leq 1,25 T_i$ les auteurs ont déterminé avec une erreur inférieure ou égale à 0,2 % le paramètre x : $x = 0,89$.

Cette méthode est bien sûr particulièrement valable pour caractériser la phase de début de la dégradation thermique de polymères.

b - Approximation par développement en série

On pose $x = \frac{E}{RT}$ dans l'intégrale de température :

$$\frac{A}{q} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dt = \frac{AE}{qR} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{2} dx = \frac{AE}{qR} p(x) \quad [11 c]$$

où

$$p(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx$$

Cette possibilité de solution a été mise au point par C.D. Doyle (25).

Si l'on fait une intégration par partie on obtient :

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

$$\int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right]$$

après développement en série.

A côté de cette expansion asymptotique, il existe un autre type que l'on appelle expansion de Schlömilch (11) et qui s'écrit de la façon suivante :

$$\int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1}{(x+1)} + \frac{1}{(x+1)(x+2)} - \dots \right]$$

Si l'on ne considère que les deux ou trois premiers termes de ces développements en série, on obtient une forme analytique applicable avec des moyens de calcul simples et sans programme de calcul.

En partant du développement en série asymptotique ci-dessus, C.D. Doyle (25) et J. Zsakó (26) ont construit des tableaux donnant $-\log p(x)$ pour x discret.

Sur la base de ce qui a été dit précédemment, nous comparons maintenant quelques méthodes intégrales importantes. Afin de simplifier le texte, nous ne tiendrons pas

compte du terme $\frac{A}{q}$ de l'intégrale de température, puisqu'il n'intervient pas dans les calculs.

C.D. Doyle (25) utilise les deux premiers termes du développement en série asymptotique; il obtient comme valeur de l'intégrale de température :

$$I(T) = \frac{RT^2}{E} e^{-\frac{E}{RT}}$$

$I(T)$ est la valeur de la solution d'approche.

Nous pouvons alors calculer le "reste F" (17) (d'après une suggestion de V.M. Gorbachev (27) en faisant la différentielle de la valeur de la solution d'approche en fonction de T; on le représente sous la forme :

$$\frac{dI(T)}{dT} = (1 + F) e^{-E/RT}$$

En effet l'approche est définie à un écart près de la valeur réelle de l'intégrale $\int_0^T e^{-E/RT} dT$. Une méthode intéressante pour définir l'indétermination, consiste à déterminer la valeur de la solution d'approche par rapport à T de façon à réobtenir la fonction de départ $e^{-E/RT}$. L'écart ou reste F entre les deux définit l'indétermination sur la fonction de départ. F serait égal à zéro, s'il ne s'agissait pas d'une solution d'approche, mais d'une solution analytique exacte.

On a donc :

$$\begin{aligned} \frac{dI(T)}{dT} &= \left(1 + \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT} = (1+F) e^{-E/RT} \\ \Rightarrow F &= \frac{2RT}{E} = \frac{2}{x} \end{aligned}$$

Et par conséquent si l'effet du reste F sur l'intégrale de température devait être égal ou inférieur à 5 %, on obtiendrait la condition suivante :

$$\frac{E}{RT} \geq 40 \quad \text{si} \quad F \leq 5 \%$$

A.W. Coats et J.P. Redfern (28) dont la méthode est l'une des plus largement utilisées, se servent des trois premiers termes de l'expansion asymptotique; l'intégrale de température s'écrit :

$$I(T) = \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT}$$

$$\text{On a } g(\alpha) = \frac{A}{q} I(T)$$

$$\Rightarrow g(\alpha) = \frac{A}{q} \frac{RT^2}{E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT}$$

$$\Rightarrow \frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{qE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] e^{-E/RT}$$

On prend le log

$$\log \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \log \frac{AR}{qE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2,3 RT}$$

On trace $\log \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer E et le point de rencontre de la droite avec l'axe des ordonnées, de déterminer A . La détermination de n est basée sur le principe "trial and error", c'est-à-dire que l'on cherche par tâtonnement la valeur de n qui donne la droite dont on parle ci-dessus, et non pas un arc de courbe.

Comme précédemment on peut calculer $\frac{dI(T)}{dT}$:

$$\frac{dI(T)}{dT} = \left(1 - \frac{6R^2T^2}{E^2} \right) e^{-E/RT} = (1 \pm F) e^{-E/RT}$$

$$\Rightarrow F = \frac{6R^2T^2}{E^2} = \frac{6}{x^2}$$

Dans le cas où l'on utilise i termes de l'expansion asymptotique on a :

$$F = \frac{i!}{x^{i-1}}$$

Et dans le cas de A.W. Coats et J.P. Redfern, si $F \leq 5$ % on a la condition suivante : $\frac{E}{RT} \geq 11$.

Pour sa part V.M. Gorbachev (27) utilise les trois premiers termes de l'expansion de Schlömilch et il obtient :

$$I(T) = \frac{RT^2}{E + 2RT} e^{-E/RT}$$

La méthode pour déterminer E et n est basée sur le même principe que celle de A.W. Coats et J.P. Redfern. On peut calculer également $\frac{dI(T)}{dT}$:

$$\frac{dI(T)}{dT} = \left(1 - \frac{2 R^2 T^2}{(E + 2RT)^2} \right) e^{-E/RT} = (1 \pm F) e^{-E/RT}$$

$$\Rightarrow F = \frac{2 R^2 T^2}{(E + 2RT)^2} = \frac{2}{(x+2)^2}$$

Si $F \leq 5$ %, on a la condition $\frac{E}{RT} \geq 5$.

J. Zsakó (26) de son côté, simplifie la méthode donnée par C.D. Doyle (25). Il part de l'équation [11 c] :

$$\frac{A}{q} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{AE}{qR} p(x) \quad [11 c]$$

$$\text{où } p(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad \text{et où } x = \frac{E}{RT}$$

On peut donc écrire d'après [11] et [11 c] :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{QR} p(x)$$

et en prenant le logarithme décimal :

$$\log \frac{AE}{QR} = \log g(\alpha) - \log p(x) = K(T, \alpha) \quad [12]$$

On peut calculer à l'aide d'une méthode "trial and error" l'énergie d'activation en trouvant la valeur de E qui assure le maximum de stabilité à la valeur de $K(T, \alpha)$. L'accord entre les données expérimentales et la valeur présumée de E, peut être caractérisé et défini par l'écart quadratique moyen δ :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (K_i - \bar{K})^2}{r}} \quad [13] \quad \text{où } r \text{ est le nombre de}$$

données expérimentales utilisé pour le calcul de \bar{K} .

La représentation de J. Zsakó comporte deux avantages; d'une part on peut déterminer l'écart quadratique moyen à l'aide d'un programme de calcul, d'autre part en traçant le $\log p(x)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite d'une exactitude suffisante, c'est-à-dire que, pour des parties de la courbe expérimentale exploitables, $\log g(\alpha)$ en fonction de $1/T$ doit donner également comme résultat une droite.

Cette affirmation détermine le premier pas pour l'application pratique de cette méthode. On peut utiliser les points de mesure (α_i, T_i) à notre disposition, pour tracer $\log g(\alpha)$ en fonction de $1/T$ à des ordres de réaction différents ($n = 0, 1/3, 2/3, 1...$ etc) de façon à partager le domaine en segments les plus droits possibles. On recherche

ensuite la valeur de chacun des segments ainsi obtenus; pour un ordre de réaction n donné à l'avance, on obtient l'énergie d'activation concernée en employant les équations [12] et [13]. Le minimum de δ , δ_{\min} , indique la meilleure valeur de E . L'opération précédente est ensuite répétée systématiquement avec d'autres ordres de réaction; en dessous des δ_{\min_i} obtenus, il va se trouver un $\delta_{\min_{\min}}$ qui correspond alors à l'ordre de réaction optimal; $\log g(\alpha)$ et $\log p(x)$ en fonction de $1/T$ doivent alors donner deux droites parallèles.

Rappelons que J. Zsakó (26) a mis sous forme de tableau les valeurs de $-\log p(x)$ pour $100^\circ\text{C} \leq T \leq 430^\circ\text{C}$ et pour $10 \text{ kcal/mole} \leq E \leq 66 \text{ kcal/mole}$.

J. Zsakó (29) propose également une solution d'approche pour $p(x)$:

$$p(x) \approx \frac{e^{-x}}{(x-d)(x+2)} \quad [14] \quad \text{où } d = \frac{16}{x^2 - 4x + 84}$$

J. Zsakó écrit que sa formule peut être utilisée dans tous les cas, puisque même si l'énergie d'activation E n'est égale qu'à 4 kcal/mole , l'équation [14] donne de bons résultats jusqu'à 1000°C . Si E est plus élevé, la formule [14] peut être aussi utilisée pour des températures plus élevées.

2 c) Méthodes à plusieurs courbes

Nous allons parler maintenant de quelques auteurs qui ont utilisé des "méthodes à plusieurs courbes"; ces méthodes, rappelons-le, déduisent les paramètres cinétiques de plusieurs courbes TG enregistrées sous des conditions expérimentales différentes, elles sont implicitement basées sur l'hypothèse suivante : les paramètres cinétiques n , A et E caractérisent une réaction ou une substance donnée, indépendamment des conditions expérimentales, et pas seulement une courbe TG donnée, enregistrée sous des conditions données.

En général les auteurs utilisent une variation de la vitesse de chauffage; ils obtiennent ainsi plusieurs courbes. Parmi ceux-ci on peut citer H.C. Anderson (30, 31) qui utilise également un programme cyclique, T. Ozawa (32) et J.H. Flynn et L.A. Wall (33). P.K. Chatterjee (34) travaille avec une vitesse de chauffage constante, mais avec des poids différents d'échantillon.

Toutes ces courbes sont fréquemment comparées en supposant leur déplacement parallèle avec l'augmentation de la vitesse. Comme nous l'avons vu au chapitre II, un accroissement de la vitesse de chauffe, déplace les courbes vers les hautes températures, mais la variation des vitesses de dégradation observées est proportionnelle à la variation de la vitesse de chauffage. On ne peut donc pas considérer les courbes TG obtenues comme parallèles. A partir de cela J. Zsakó (6) écrit que toutes les "méthodes à plusieurs courbes" sont sans valeur. Pour leur part, J. Behnisch, E. Schaaf et H. Zimmermann (18) concluent que ces méthodes donnent des paramètres cinétiques faux qui ne correspondent pas à la réalité quand elles sont appliquées à un système où deux réactions mutuellement indépendantes se produisent simultanément.

En conclusion, nous pouvons dire que toutes les "méthodes à plusieurs courbes" sont erronées. L'hypothèse énoncée précédemment n'est pas vraie; la valeur numérique des paramètres n , A et E dépend de conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffe, le poids de l'échantillon etc...

Après ce tour d'horizon des méthodes de calcul des paramètres cinétiques, un choix s'impose. Nous éliminons d'abord les "méthodes à plusieurs courbes" qui conduisent, comme nous venons de le voir, à des paramètres cinétiques faux, ainsi que, parmi les "méthodes à une courbe", les méthodes différentielles qui imposent toutes une condition restrictive. La méthode de E.S. Freeman et B. Carroll (19) ne comporte pas cet inconvénient, mais elle n'a encore été que peu utilisée pour l'étude de la dégradation thermique

dés polymères. Notre attention se porte donc sur les méthodes intégrales que nous avons décrites précédemment; elles se divisent en deux catégories, les méthodes qui procèdent par simple approximation et celles qui procèdent par un développement en série, nous éliminons les premières parce qu'elles utilisent toutes une température de référence et donc elles ne s'appliquent qu'à la partie de la courbe TG située au voisinage de cette température, nous retenons par contre les secondes, parmi lesquelles nous choisissons la méthode de A.W. Coats et J.P. Redfern (28) qui bien que légèrement moins performante que celle de J. Zsakó (26) par exemple, présente l'avantage d'être relativement rapide. Nous pouvons noter également d'une part que cette méthode est souvent utilisée pour l'étude de la dégradation thermique des polymères, d'autre part qu'elle est considérée par J. Zsakó (29) et par V.M. Gorbachev (27) comme l'une des meilleures méthodes intégrales.

Nous allons maintenant appliquer cette méthode aux courbes TG obtenues à partir de nos polymères quaternisés, pour déterminer les paramètres cinétiques E et n, c'est l'objet du paragraphe suivant.

d - Etude quantitative

Nous allons chercher à déterminer ici les paramètres cinétiques E et n, en appliquant la méthode de A.W. Coats et J.P. Redfern (28) aux courbes TG obtenues à partir des P4VPQH, C₃ et C₁₀ dans l'azote. Nous nous intéressons plus particulièrement aux trois pertes de poids qui se produisent au cours de cette perte de masse et qui correspondent aux trois phénomènes observés sur les courbes TGD. Nous ne reviendrons pas sur la théorie de cette méthode que nous avons exposée en détail dans le paragraphe précédent, mais nous rappellerons simplement la façon de l'utiliser. Sachons d'une part qu'en traçant $\log\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ en fonction de $1/T$ on doit obtenir une droite dont la pente permet de calculer E, d'autre part que l'on détermine n à

l'aide du principe "trial and error", c'est-à-dire que l'on cherche par tâtonnement la valeur de n qui permet d'obtenir la droite ci-dessus.

Afin de simplifier l'écriture, nous parlerons d'énergies d'activation de la P4VPQC₃ 18,6 % par exemple, au lieu d'énergies d'activation déterminées en appliquant la méthode précédente à la courbe TG obtenue avec la P4VPQC₃ 18,6 % dans l'azote. Nous calculons tout d'abord l'énergie d'activation de la P4VP, elle est égale à 50 kcal/mole ou 209 kj/mole avec un ordre de réaction de 1. Avant de parler des résultats obtenus avec les différentes P4VP quaternisées, nous allons montrer comment nous avons utilisé la méthode de A.W. Coats et J.P. Redfern (28) en prenant comme exemple l'une des P4VPQ que nous avons étudiées, la P4VPQH 18,5 %. Les figures 27-1, 2 et 3 représentent respectivement les courbes $\log\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ en fonction de $1/T$ pour $n = 0, 1$ et 2 obtenues à partir de cette P4VPQH; les flèches mettent en évidence les températures auxquelles se produit chaque séparation entre les différents phénomènes observés sur les courbes TGD.

Nous constatons sur la figure 27-1 que seule la partie de la courbe correspondant au troisième phénomène (courbe TGD) ou à la troisième perte de poids (courbe TG) est linéaire; nous en déduisons que cette dernière correspond à un ordre de réaction n égal à 0 et à une énergie E égale à 0 kcal/mole. Nous pouvons dire à ce propos que pour toutes les autres P4VPQ étudiées, nous obtenons le même résultat quel que soit le τ_m .

En examinant la courbe de la figure 27-2, nous remarquons cette fois que c'est uniquement au niveau de la seconde perte de poids que nous avons une droite; l'ordre de réaction est donc égal à 1 et à partir de la pente de la droite nous pouvons déterminer E . Cet ordre est le même pour toutes les P4VPQ que nous avons étudiées quel que soit le τ_m . Nous avons mis en évidence ici la présence du second phénomène dans le cas des P4VPQC_x quaternisées au plus faible taux, pour lesquelles nous avons noté sa disparition sur les courbes TGD lors

de la description des thermogrammes. Il est intéressant d'observer enfin sur la figure 27-2, un arc de courbe d'une part au niveau de la troisième perte de poids contrairement à $n = 0$, d'autre part au niveau de la première comme pour $n = 0$.

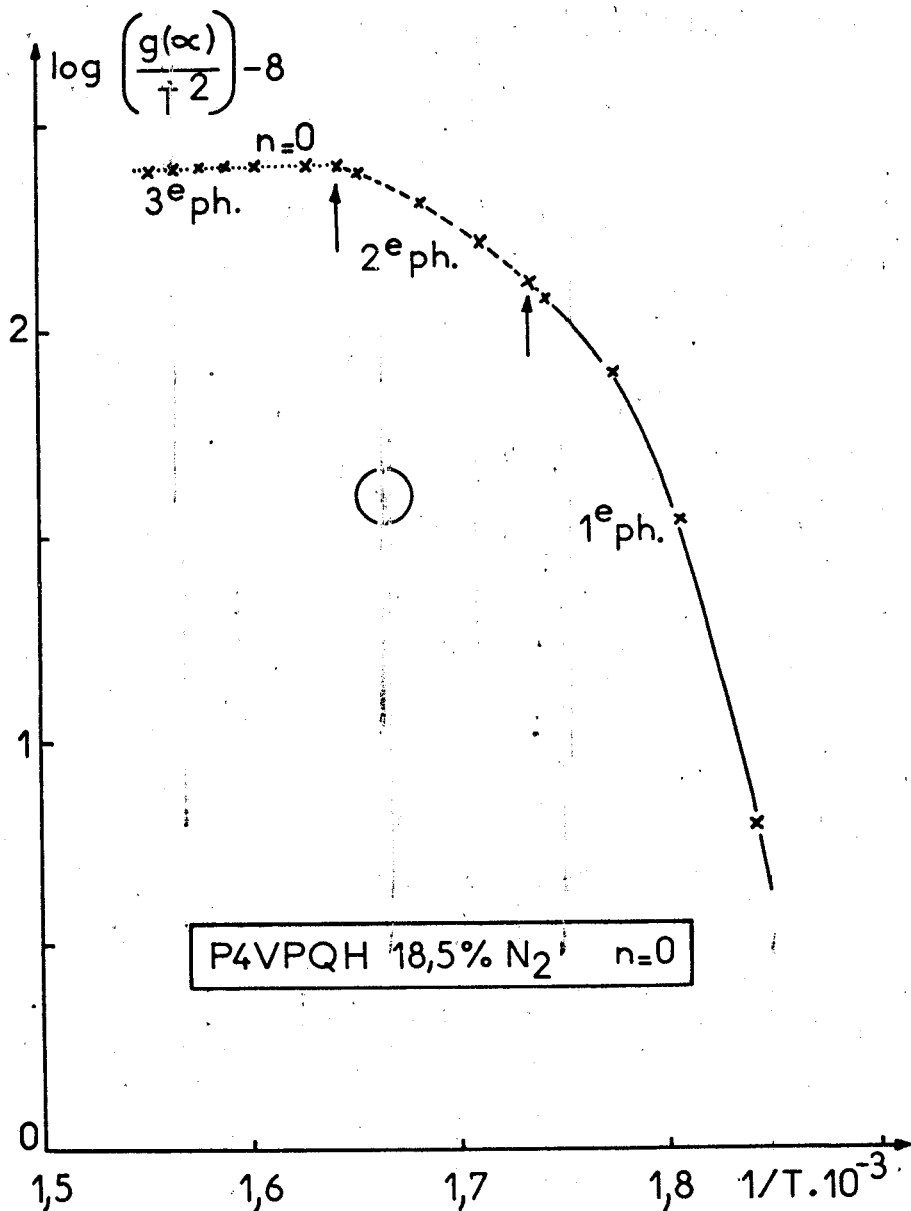


Figure 27-1

Variations de $\log \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ en fonction de $1/T$ pour la P4VPQH 18,5 %; méthode de Coats et Redfern dans le cas où $n = 0$.

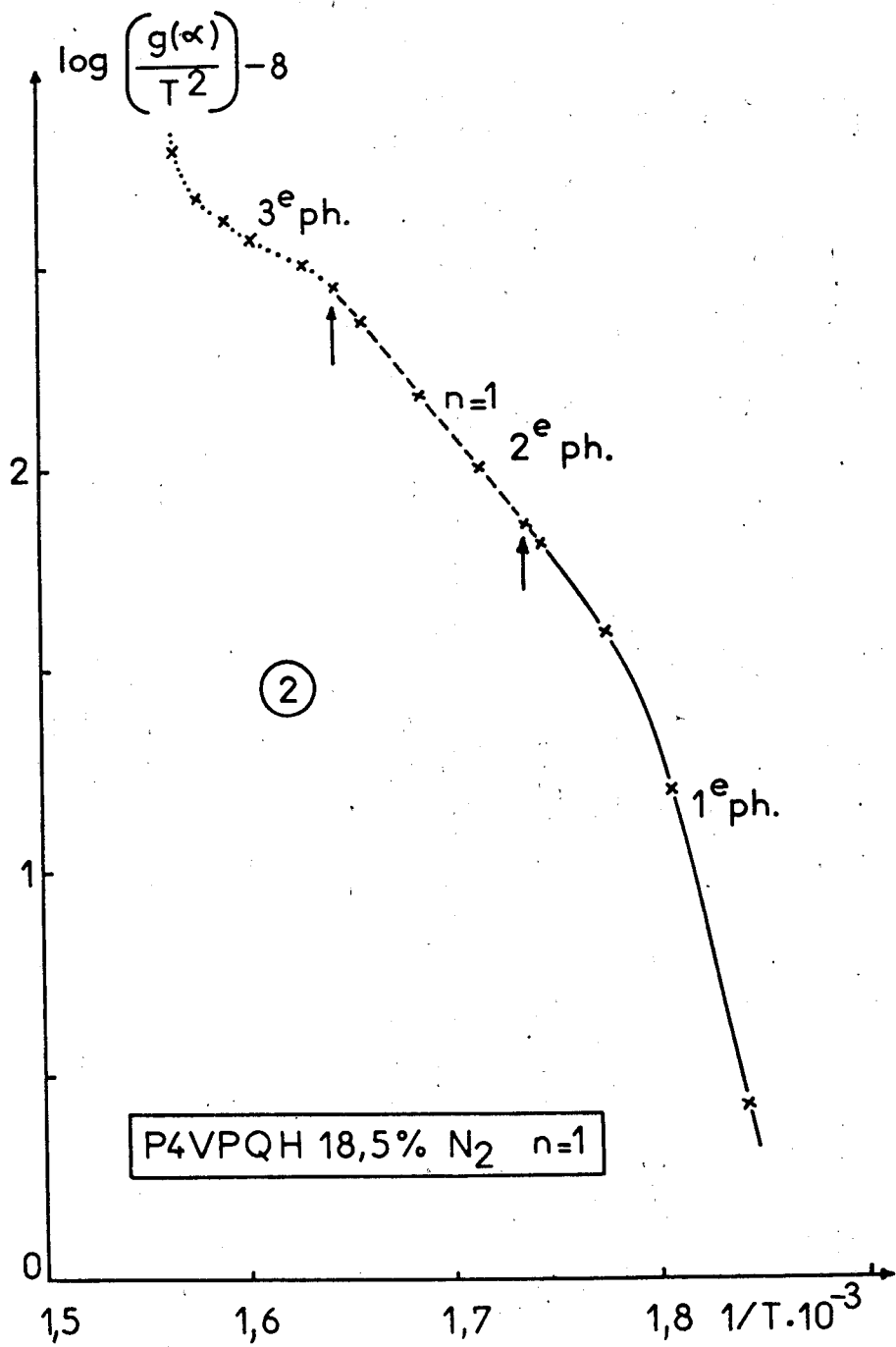


Figure 27-2

Variations de $\log \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ en fonction de $1/T$ pour la P4VPQH 18,5 %; méthode de Coats et Redfern dans le cas où $n = 1$.



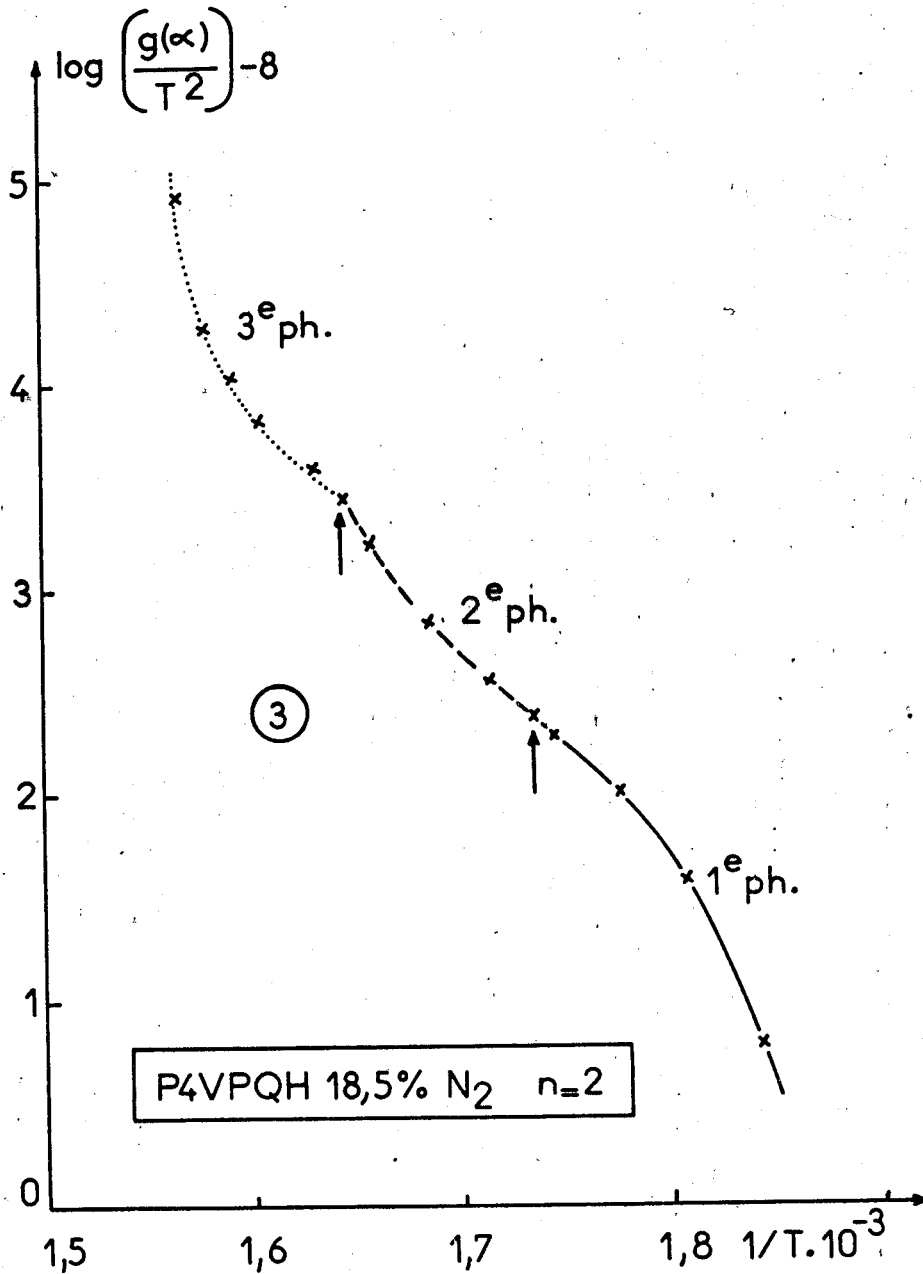


Figure 27-3

Variations de $\log \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ en fonction de $1/T$
pour la P4VPQH 18,5 %; méthode de Coats et Redfern
dans le cas où $n = 2$.

Si nous étudions pour terminer la courbe de la figure 27-3, nous nous apercevons d'abord qu'il n'y a plus de partie linéaire quel que soit le phénomène, ensuite qu'au



niveau des deux derniers nous trouvons maintenant deux arcs de courbe, enfin qu'au niveau du premier nous trouvons toujours un arc de courbe quel que soit l'ordre de réaction. Nous pouvons signaler que ces constatations restent valables pour toutes les P4VPQ.

Ces résultats nous amènent à conclure qu'il n'est pas possible de déterminer E et n dans le cas de la première perte de poids, tout au moins par cette méthode, que l'ordre de réaction n est égal à 1 et l'énergie E peut être alors calculée dans le cas de la seconde, et qu'il est égal à 0 avec une énergie nulle dans le cas de la troisième.

Nous ne déterminerons donc que des énergies d'activation correspondant au second phénomène observé sur les courbes TGD des P4VPQH, C₃ et C₁₀ dans l'azote. Pour exploiter les valeurs obtenues, nous traçons la courbe représentant les variations de l'énergie d'activation en fonction de τ_m pour chaque P4VPQ étudiée (Fig. 28). Nous avons pris comme point de départ de toutes les courbes, c'est-à-dire à τ_m égal zéro, l'énergie d'activation de la P4VP, 50 kcal/mole; nous rappelons que l'ordre de réaction est égal à 1 et donc qu'il est identique à celui obtenu pour toutes les P4VPQ.

En examinant la courbe obtenue avec la P4VPQH (Fig. 28), nous constatons tout d'abord que l'énergie décroît très rapidement jusqu'à un τ_m de 6 % environ où la courbe passe par un minimum, puis nous assistons, après une augmentation rapide de E, à une rupture de pente pour un τ_m de l'ordre de 24 %, au-delà de laquelle la variation de E redevient linéaire avec une pente positive assez importante. Nous pouvons faire les mêmes remarques que précédemment, dans le cas de la P4VPQC₃; le minimum se situe alors à un τ_m de 7,5 % et la rupture de pente à 27 %. Si nous étudions maintenant la courbe obtenue avec la P4VPQC₁₀, nous voyons que l'énergie décroît d'abord très rapidement jusqu'à un τ_m de 5 % environ où la courbe passe par un minimum, puis elle devient linéaire avec une pente positive très faible en comparaison de celle observée pour la première partie de la courbe.

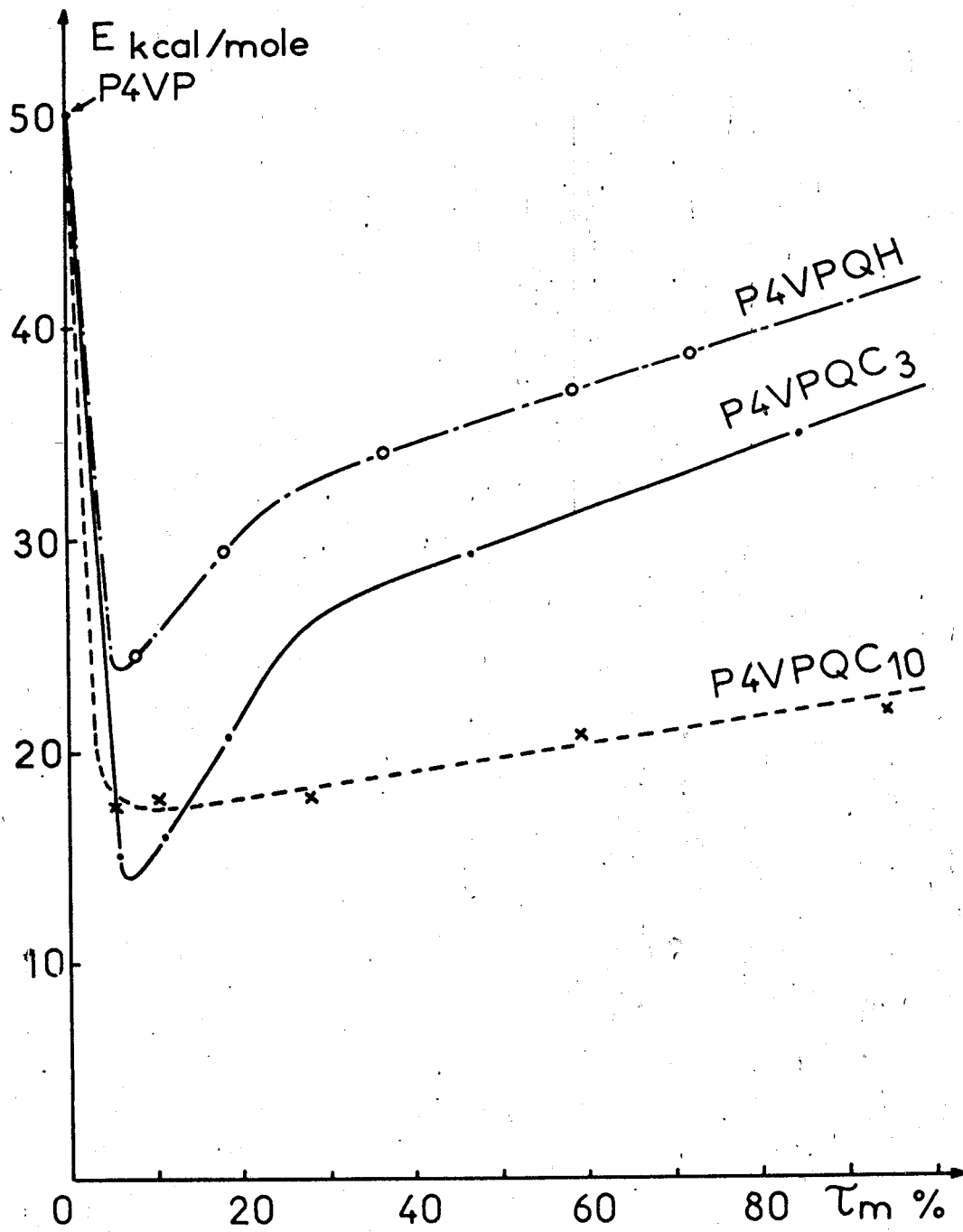


Figure 28.
Variations de l'énergie d'activation E ,
en thermogravimétrie vraie, en fonction
de τ_m pour les P4VPQH, C₃ et C₁₀.



Nous en déduisons que pour chaque P4VPQ la quaternisation entraîne une diminution rapide de l'énergie d'activation jusqu'à un τ_m compris entre 5 % et 7,5 %, où E passe par sa valeur minimale, puis une augmentation jusqu'à un τ_m compris entre 24 % et 27 % pour les P4VPQH et C₃, à partir duquel E continue à augmenter mais moins rapidement; pour la P4VPQC₁₀ l'accroissement de E devient régulier au-delà d'un τ_m de 5 %.

Si nous comparons maintenant les différentes courbes entre elles, nous remarquons que compte tenu de ce que nous avons déjà relevé précédemment, les courbes des P4VPQH et C₃ possèdent la même allure, alors que celle de la P4VPQC₁₀ est très différente; le seul point commun entre toutes ces courbes est la diminution rapide de E jusqu'à un τ_m compris entre 5 % et 7,5 %. Nous constatons également que l'énergie d'activation minimale pour la P4VPQH est supérieure à celle de la P4VPQC₃, par contre celle de la P4VPQC₁₀ se situe entre les deux. Nous voyons ensuite que les pentes positives des parties linéaires se trouvant au-delà d'un τ_m de 27 % sont très voisines pour les P4VPQH et C₃, tandis que celle de la P4VPQC₁₀ est plus faible. Nous observons enfin qu'en général l'énergie d'activation est d'autant plus faible que la chaîne hydrocarbonée du bromure ayant servi à la quaternisation est importante.

Ces résultats et ceux obtenus dans les paragraphes précédents, vont maintenant nous permettre d'étudier les relations entre la thermogravimétrie et l'autoinflammation, et de proposer un mécanisme de décomposition thermique de nos polymères.

3 - DISCUSSION

a - Relations entre la thermogravimétrie et l'autoinflammation

Jusqu'à présent nous avons exposé dans ce chapitre les résultats obtenus avec l'autoinflammation et ceux obtenus avec la thermogravimétrie, mais à aucun moment nous ne les avons comparés entre eux, c'est ce que nous allons faire dans ce paragraphe. Nous nous intéressons surtout aux études qualitative et quantitative tirées des thermogrammes; nous ne voulons étudier que certaines courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ judicieusement choisies, c'est-à-dire qui nous donnent un éventail complet de tous les types que l'on peut rencontrer, à savoir les courbes des P4VPQH, C₃ et C₁₀.

Dans la suite, il ne faudra pas oublier que nous comparons un événement global θ_{ai} , qui représente l'autoinflammation du polymère, à des événements partiels $T_{1/2}$, poids perdu... qui représentent des renseignements sur sa décomposition thermique, tirés de la thermogravimétrie; ceci n'est pas incompatible bien entendu avec l'existence de points communs entre les deux, nous verrons d'ailleurs que la thermogravimétrie constitue une sorte de "ralenti" des phénomènes qui se produisent au cours de l'autoinflammation et qu'il est alors possible de trouver un mécanisme de décomposition thermique de nos polymères, applicable à leur autoinflammation. Afin de simplifier l'écriture, nous utiliserons l'expression, la courbe des $T_{1/2}$ par exemple, au lieu de, la courbe représentant les variations de $T_{1/2}$ en fonction du taux de quaternisation τ_m .

Nous commençons notre étude par les températures de moitié de perte de masse principale $T_{1/2}$. Si nous superposons par exemple la courbe des $T_{1/2}$ avec celle des θ_{ai} pour la P4VPQC₃ (Fig. 29), nous constatons que la courbe des $T_{1/2}$ passe par un minimum à un τ_m de 18,5 % environ alors que celle des θ_{ai} présente une rupture de pente à 21 % environ; c'est une information importante, nous voyons en effet qu'à partir d'un τ_m de 7,5 % jusqu'à 21 %, les θ_{ai} augmentent très rapidement, alors

que dans le même temps les $T_{1/2}$ diminuent : nous en déduisons que dans les deux cas, à une valeur de τ_m comprise entre 18,5 % et 21 % il se produit une interruption de la croissance d'un paramètre et de la décroissance de l'autre.

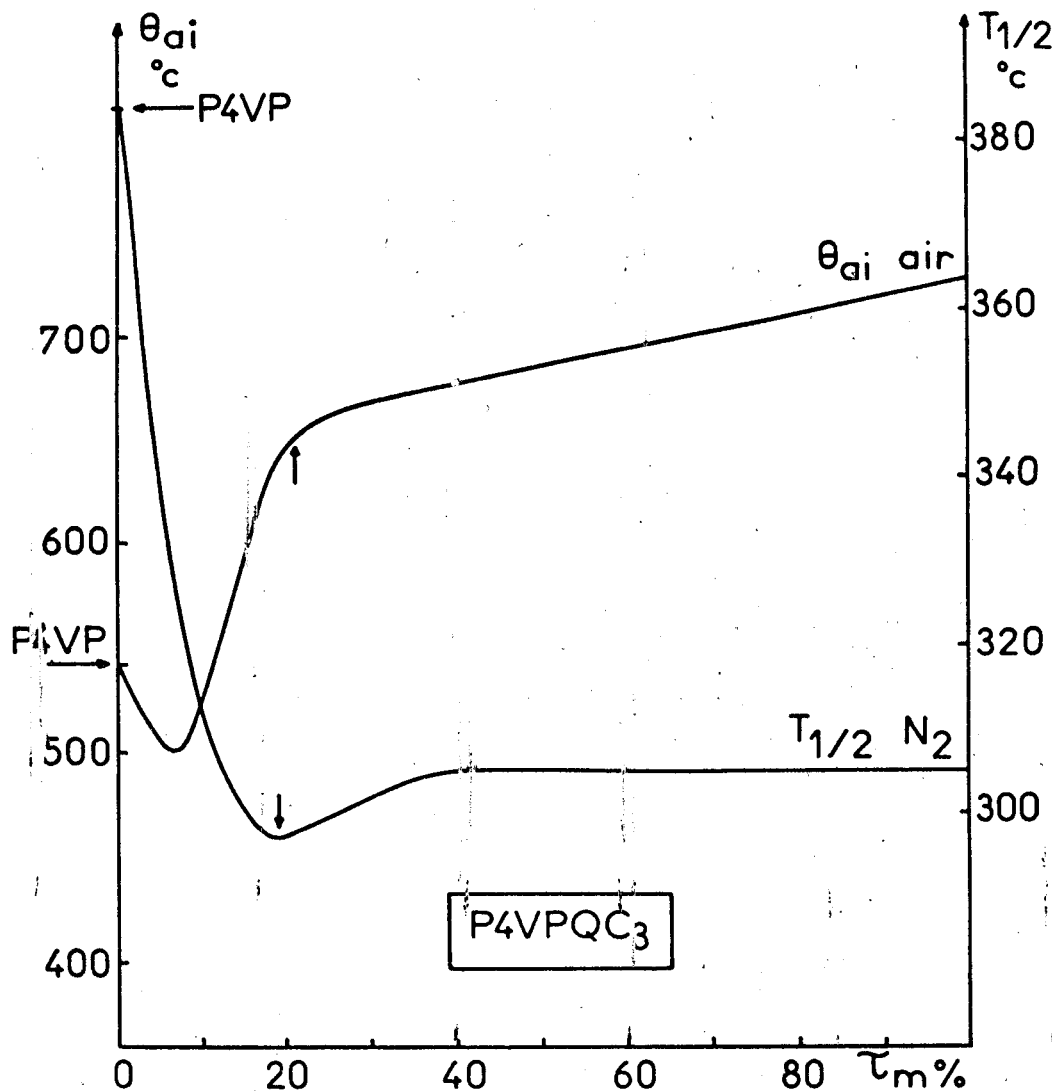


Figure 29

Comparaison des courbes d'autoinflammation et de température $T_{1/2}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQC₃.

A 7,5 % les θ_{ai} passent par leur valeur minimale. Enfin au-delà d'un τ_m de 35 %, nous assistons à une stabilisation des $T_{1/2}$ et à un ralentissement très important des θ_{ai} . A ce niveau, il ne faut pas oublier que les θ_{ai} ont été étudiées

dans l'air, tandis que les $T_{1/2}$ proviennent de courbes TG réalisées dans l'azote; il nous a donc semblé intéressant de tracer la courbe représentant les variations de $T_{1/2}$ en fonction de τ_m dans l'air et de la superposer à celle obtenue dans l'azote (Fig. 30).

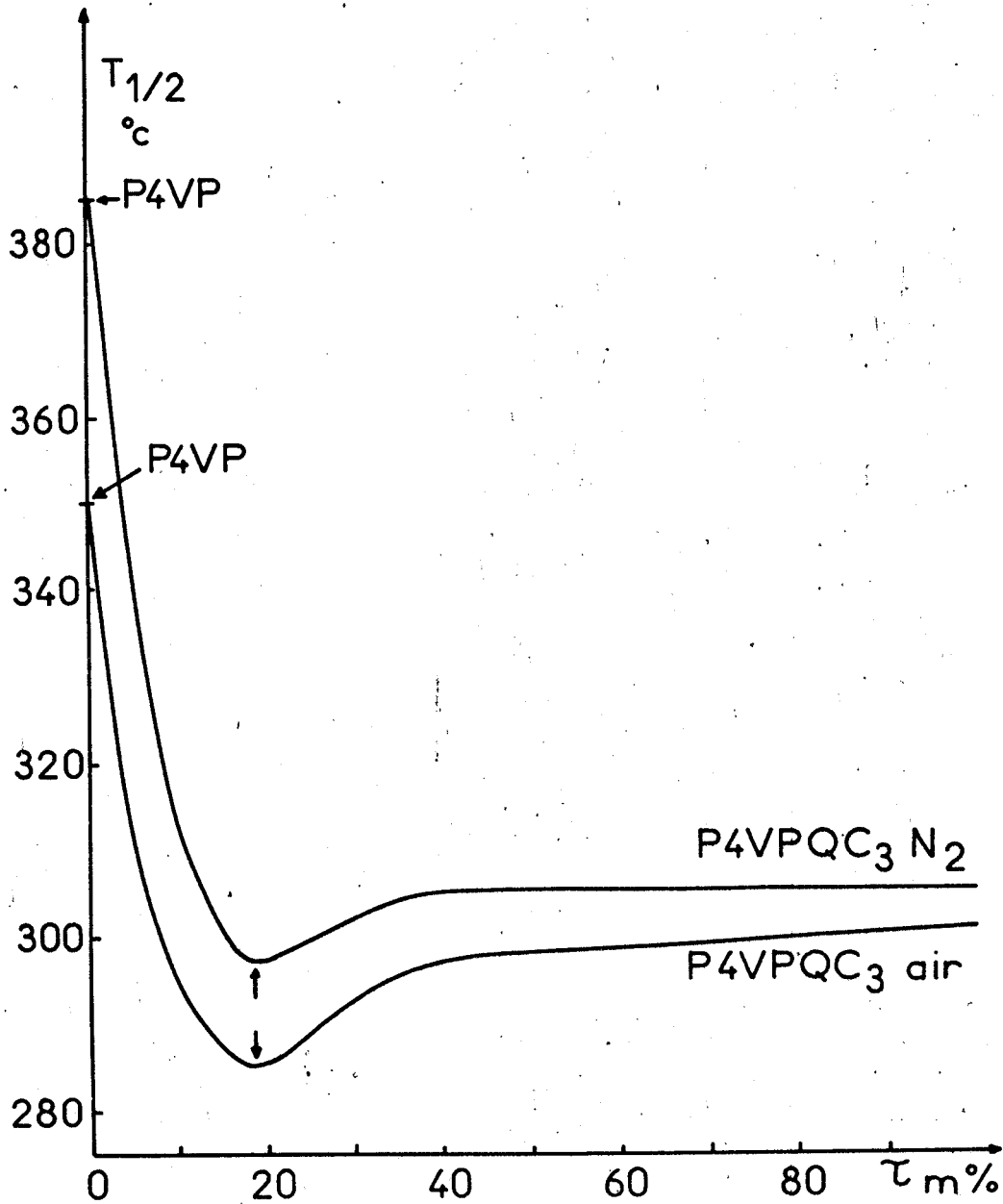


Figure 30

Influence de la nature de l'atmosphère sur les variations de la température $T_{1/2}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQC₃.

Nous remarquons qu'elles ont la même allure et que le minimum et la rupture de pente se trouvent aux mêmes τ_m dans les deux atmosphères, la différence tient essentiellement dans les valeurs de $T_{1/2}$ qui sont légèrement plus faibles dans l'air que dans l'azote. Il existe donc une relation directe entre la pyrolyse dans l'azote et la pyrolyse dans l'air de nos polymères. Les conclusions que nous avons tirées précédemment avec les courbes $T_{1/2}$ dans l'azote, restent valables dans l'air. Nous ne nous attardons pas sur le cas de la P4VPQH qui est en tous points semblable à celui de la P4VPQC₃, mais nous nous intéressons plutôt à celui de la P4VPQC₁₀, pour laquelle nous procédons de la même manière que précédemment (Fig. 31).

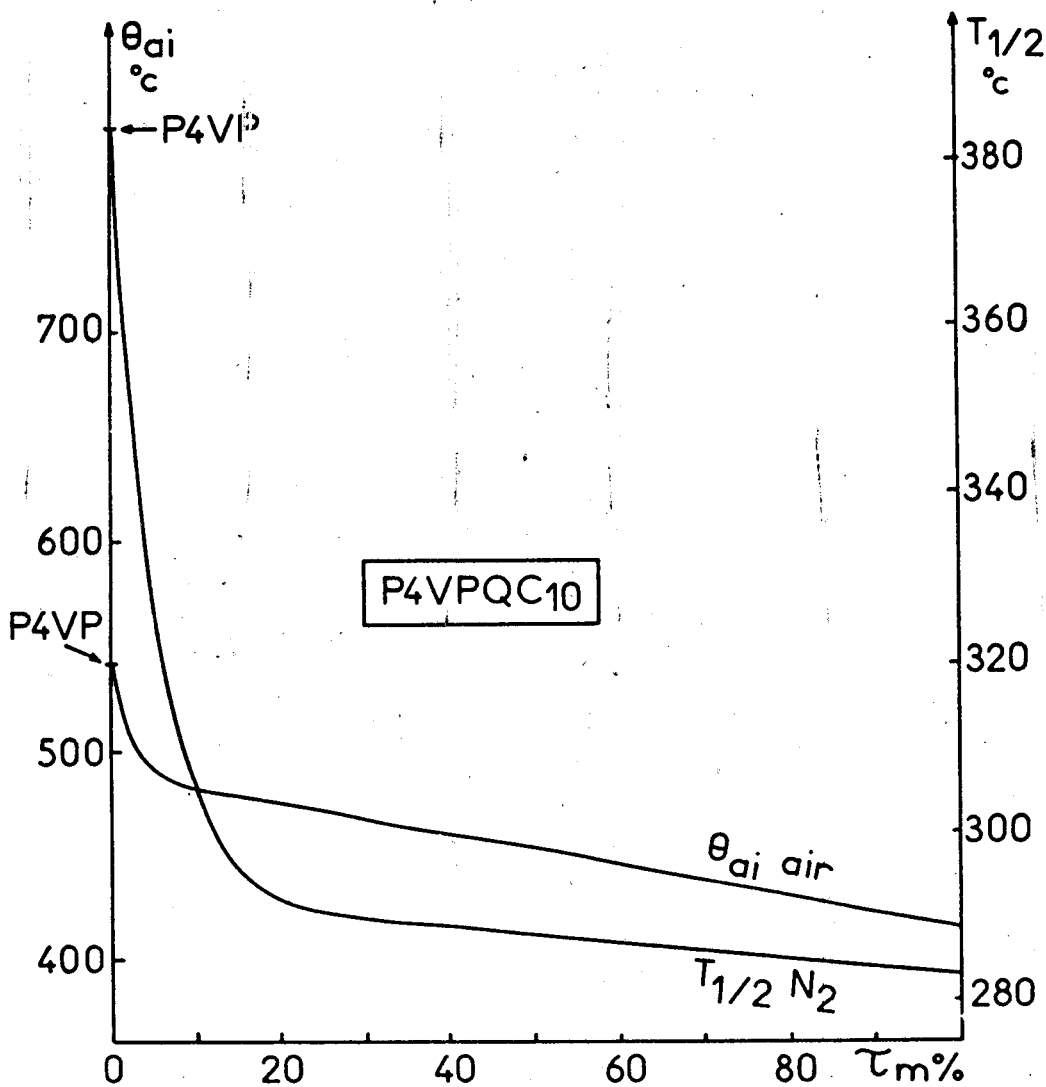


Figure 31

Comparaison des courbes d'autoinflammation et de température $T_{1/2}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQC₁₀.

Nous nous apercevons que les deux courbes sont monotones décroissantes, qu'au-delà d'un τ_m de 20 % elles sont linéaires avec une pente beaucoup plus faible qu'avant ce taux et qu'elles présentent chacune une rupture de pente à des τ_m différents, 18 % environ pour les $T_{1/2}$ et 6 % pour les θ_{ai} .

Nous pouvons dire en conclusion qu'il existe un certain nombre de points communs entre les courbes des θ_{ai} et celles des $T_{1/2}$, que ce soit dans l'air ou dans l'azote. Nous ajoutons qu'en comparant le faisceau de courbes obtenu avec $T_{1/2}$ à celui obtenu avec θ_{ai} , nous voyons qu'à une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du quaternisant correspond une diminution des $T_{1/2}$ et des θ_{ai} .

Nous examinons à présent le poids perdu au cours du premier phénomène. Dans le paragraphe 3 b, nous avons tracé la courbe représentant les variations du poids perdu en fonction du poids de quaternisant introduit, pour les P4VPQH, C_3 , C_4 et C_{10} . Nous pouvons difficilement superposer ces courbes avec celles des θ_{ai} , car les premières sont exprimées en fonction du poids de quaternisant introduit, tandis que les secondes le sont en fonction du taux de quaternisation τ_m ; cependant, comme nous l'avons dit dans le paragraphe concerné, il existe une relation entre le poids de quaternisant introduit et τ_m , la comparaison entre les deux est donc possible. Si nous nous intéressons d'abord au cas de la P4VPC₃, nous constatons que la courbe des poids perdus passe par un maximum pour un τ_m d'environ 22 % et que celle des θ_{ai} présente une rupture de pente à 21 %. Nous remarquons également au-delà d'un τ_m de 40 %, une stabilisation de la perte de poids et un ralentissement dans l'augmentation des θ_{ai} . En comparant ensuite les deux courbes obtenues avec la P4VPC₁₀, nous voyons que celle des θ_{ai} est monotone décroissante avec une rupture de pente à un τ_m de 6 %, alors que celle des poids perdus est monotone croissante jusqu'à un τ_m de 50 % environ au-delà duquel le poids perdu ne varie pratiquement plus. Nous pouvons donc dire qu'à une augmentation du poids perdu

correspond une diminution de la température θ_{ai} . Enfin nous constatons que dans le cas de la P4VPQH, la courbe des poids perdus passe par un minimum à un τ_m de 22 % environ ce qui correspond à une rupture de pente sur la courbe des θ_{ai} ($\tau_m = 22,5$ %). Au-delà de 40 %, le poids perdu se stabilise et la température θ_{ai} continue à augmenter, mais moins rapidement qu'avant la rupture de pente.

Nous pouvons dire en conclusion que pour un τ_m compris entre 21 % et 23 %, à un maximum ou à un minimum sur les courbes des poids perdus correspond une rupture de pente sur les courbes des θ_{ai} et que pour un τ_m supérieur à 40 %, à une stabilisation de la perte de poids correspond un ralentissement de l'augmentation de la température θ_{ai} . Pour la P4VPQC₁₀, les résultats sont différents : quand la température d'autoinflammation diminue, le poids perdu augmente.

Nous étudions dans ce paragraphe l'amplitude du premier phénomène. En superposant la courbe des θ_{ai} de la P4VPQC₃ dans l'air avec celle des $\frac{dm}{dt}$ du même polymère dans l'azote (Fig. 32) nous remarquons d'abord qu'à partir d'un τ_m de 7,5 % environ la température θ_{ai} augmente très rapidement ainsi que le $\frac{dm}{dt}$, qu'à un τ_m compris entre 21 % et 22 % la courbe des θ_{ai} présente une rupture de pente, alors que celle des $\frac{dm}{dt}$ passe par un maximum, enfin qu'au-delà de 41 %, la première est linéaire avec une pente positive beaucoup plus faible qu'avant la rupture de pente, la seconde redevient linéaire avec une pente négative plus faible également. Ici encore nous trouvons au même τ_m une rupture de pente pour les θ_{ai} et un maximum pour une des données obtenues par thermogravimétrie. Avec la P4VPQH nous aboutissons aux mêmes conclusions que ci-dessus; les valeurs des τ_m concernés sont très légèrement différentes : le maximum se situe à 23 % pour les $\frac{dm}{dt}$ et la rupture de pente à 21 % pour les θ_{ai} . Il ne faut pas oublier cependant que dans le cas de ce polymère, nous déterminons des $\frac{dm}{dt}$ à partir des courbes TGD à 285°C, alors que dans le cas des P4VPQC_x, nous obtenons à cette même température

des $\frac{dm}{dt}$ max puisqu'elles correspondent au premier phénomène et donc à un maximum ou à un épaulement sur ces courbes TGD; ceci limite par conséquent les enseignements que nous pourrions tirer de la comparaison entre la courbe des θ_{ai} et celle des $\frac{dm}{dt}$ pour la P4VPQH.

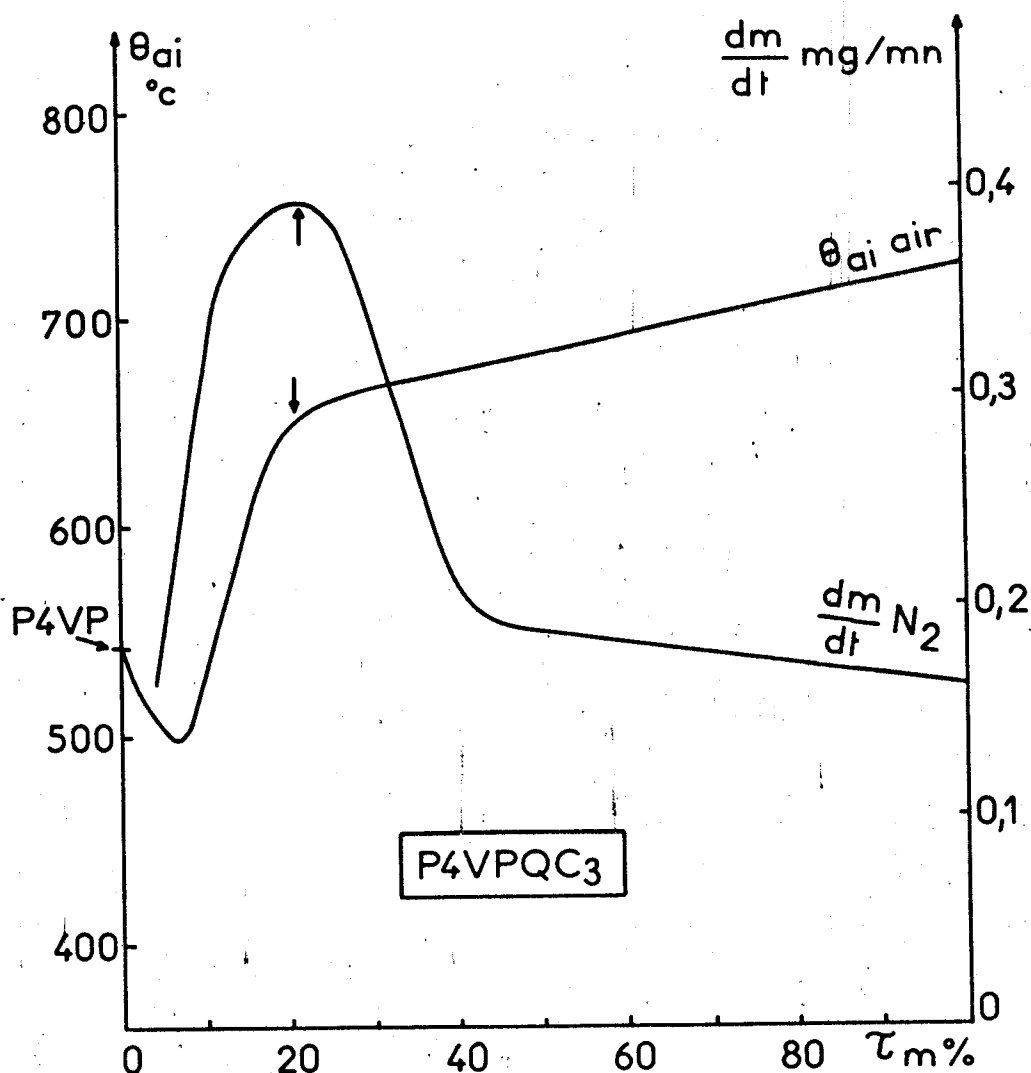


Figure 32.

Comparaison des courbes d'autoinflammation et de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQC₃.

La figure 33 représente la superposition de la courbe des θ_{ai} avec celle des $\frac{dm}{dt}$ pour la P4VPQC₁₀. Nous constatons que la première est monotone décroissante et la seconde

monotone croissante, qu'elles présentent toutes les deux une rupture de pente, à un τ_m de 6 % pour la courbe des θ_{ai} , et de 12 % pour la courbe des $\frac{dm}{dt}$, au-delà de laquelle elles sont linéaires avec chacune une pente plus faible qu'auparavant.

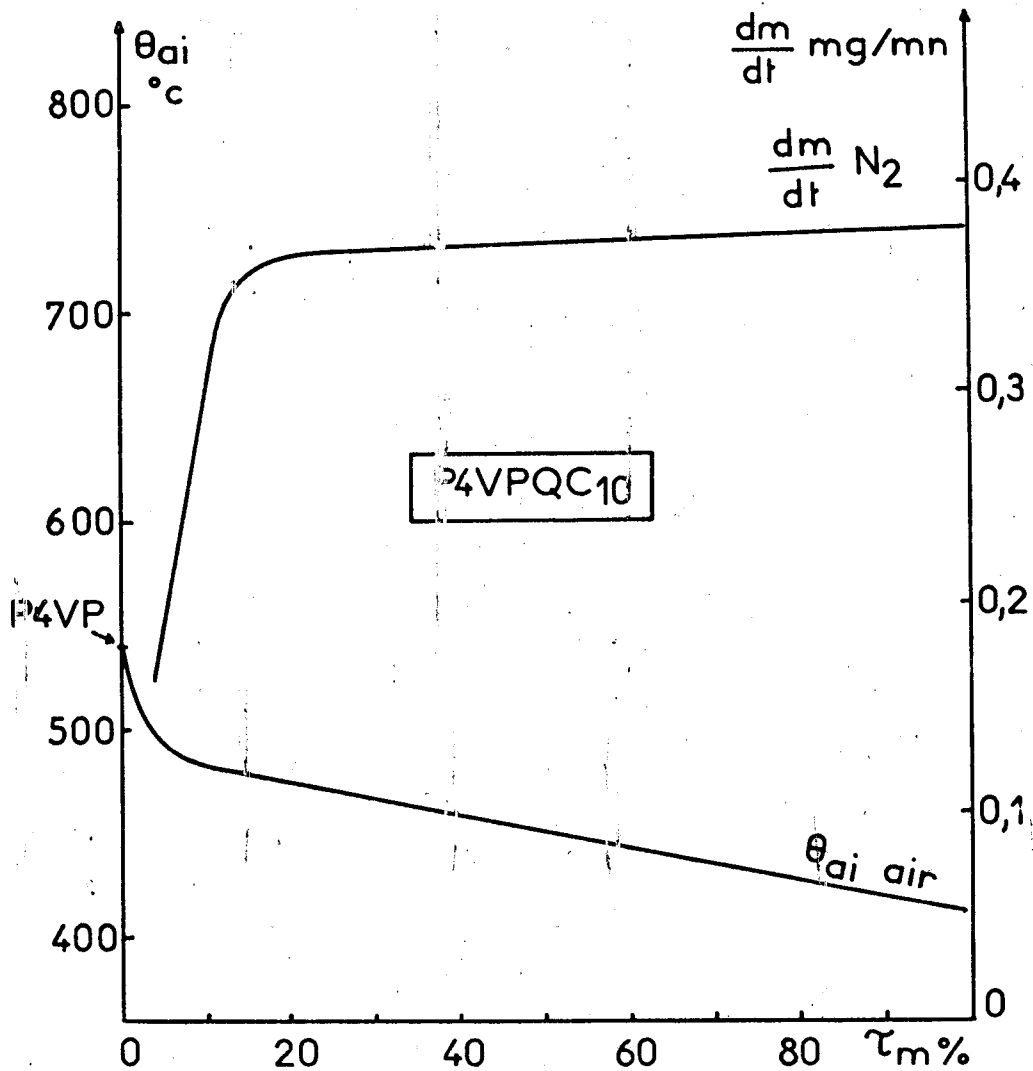


Figure 33

Comparaison des courbes d'autoinflammation et de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de τ_m pour la P4VPQC₁₀.

Nous pouvons dire en comparant les deux faisceaux de courbes entre eux, que dans l'ensemble, à une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du bromure correspond une augmentation des vitesses et une diminution des

θ_{ai} et donc que pour un même τ_m avec des quaternisants différents, quand la vitesse maximale observée lors du premier phénomène, sur les courbes TGD dans l'azote, augmente, la température θ_{ai} mesurée dans l'air diminue.

En résumé des deux paragraphes précédents, nous voyons d'abord qu'il existe pour toutes les P4VP quaternisées une relation entre le poids perdu lors du premier phénomène et la vitesse maximale relevée au cours de ce même phénomène : les allures des courbes sont identiques dans les deux cas; cela entraîne un certain nombre de conséquences évidentes quand on les compare aux courbes des θ_{ai} . Il faut avant tout souligner que le minimum relevé sur les courbes des θ_{ai} à un τ_m compris entre 5 % et 7,5 % ne se retrouve pas sur les autres courbes sous quelque forme que ce soit. Nous remarquons ensuite qu'il existe pour les P4VPQC_x (x = 2, 3, 4) un certain nombre de points communs entre les courbes des θ_{ai} et celles des $\frac{dm}{dt}$ par exemple. Nous observons d'abord qu'à partir d'un τ_m de 7,5 % jusqu'à un τ_m compris entre 21 et 23 %, à un accroissement rapide de $\frac{dm}{dt}$ correspond un accroissement à peu près identique de θ_{ai} , ensuite qu'à ce taux les courbes $\frac{dm}{dt}$ passent par un maximum et celles des θ_{ai} présentent une rupture de pente. Nous pouvons ajouter enfin qu'au-delà d'un τ_m compris entre 40 % et 41 %, toutes les courbes sont linéaires avec des pentes plus faibles qu'auparavant. Pour la P4VPQC₁₀, à une courbe des $\frac{dm}{dt}$ monotone croissante correspond une courbe des θ_{ai} monotone décroissante, c'est également le cas pour la courbe des poids perdus. Nous pouvons noter aussi que pour un même τ_m , quand on compare les différentes P4VPQ entre elles, à une vitesse $\frac{dm}{dt}$ élevée correspond une température θ_{ai} faible. Tout ce que nous venons de voir concerne le premier phénomène dans l'azote; il est donc maintenant certain qu'il existe des relations entre la première étape de la pyrolyse dans l'azote de nos P4VPQ et leur autoinflammation dans l'air.

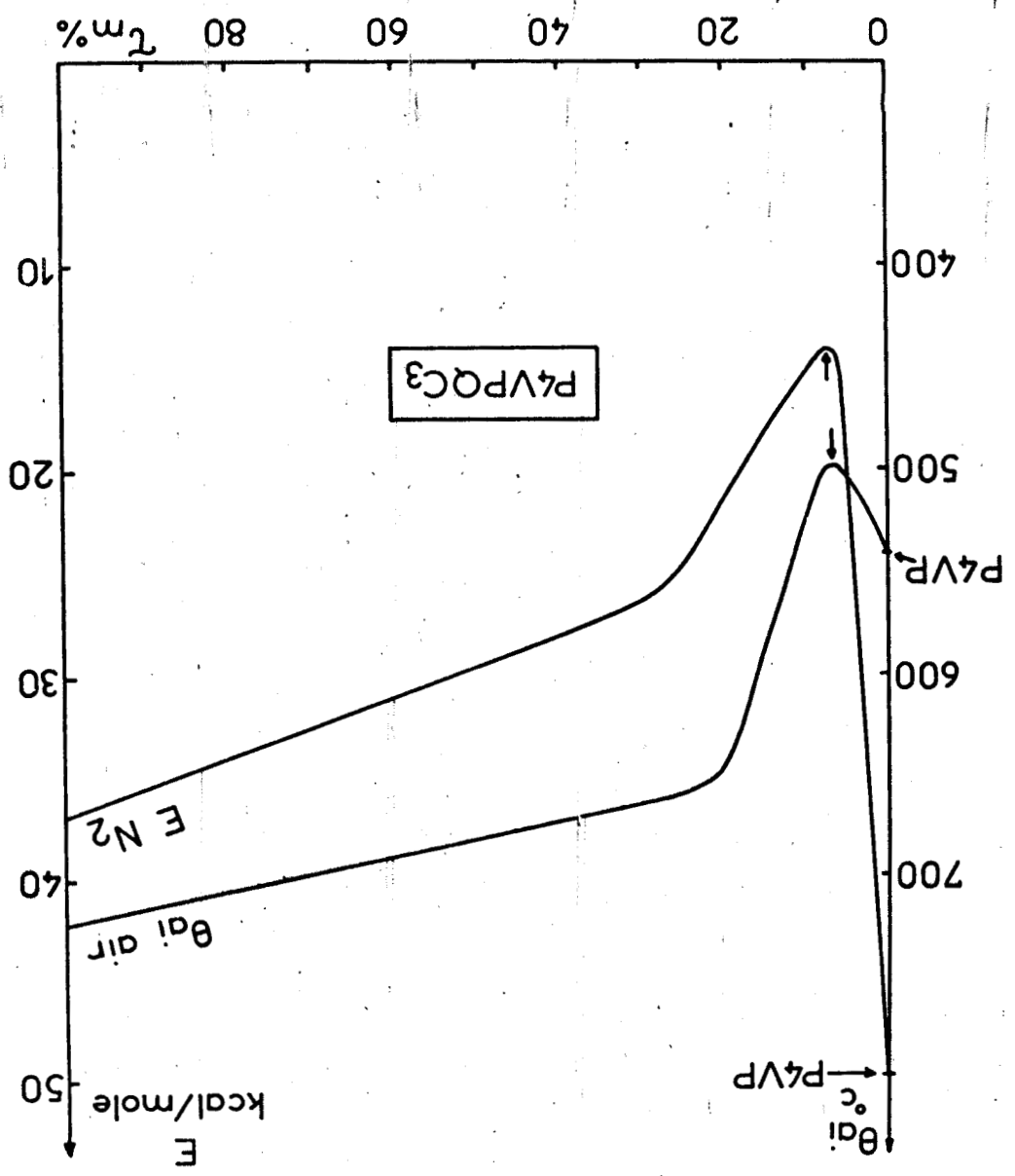
Si nous revenons maintenant aux températures de moitié de perte de masse $T_{1/2}$, nous constatons que les allures des courbes sont inversées par rapport à celles décrites ci-dessus, mais que les τ_m auxquels se produisent les changements

de pente etc... restent les mêmes. Entre 7,5 % et 20 % environ, à une diminution rapide des $T_{1/2}$ correspond une augmentation des θ_{ai} , puis à ce taux la courbe des $T_{1/2}$ passe par un minimum alors que celle des θ_{ai} présente une rupture de pente; ceci est vrai pour toutes les P4VPQ sauf pour la P4VPQC₁₀, pour laquelle la courbe des θ_{ai} et celle des $T_{1/2}$ sont monotones décroissantes. Nous observons donc bien cette inversion dans les allures des courbes. Nous rappelons également les similitudes entre les courbes $T_{1/2}$ obtenues dans l'azote et celles obtenues dans l'air. Nous pouvons noter enfin que pour un même τ_m quand on compare les différentes P4VPQ entre elles, à une température $T_{1/2}$ élevée correspond une température θ_{ai} élevée. Ici encore nous retrouvons un certain nombre de points communs entre les courbes.

Nous allons étudier maintenant les courbes obtenues à partir des énergies d'activation E. Nous superposons la courbe des θ_{ai} avec celle des énergies d'activation E (Fig. 34). Nous remarquons immédiatement la grande similitude qui existe entre les allures des deux courbes obtenues à partir de la P4VPQC₃. Nous voyons d'abord que E et θ_{ai} diminuent jusqu'à un τ_m de 7,5 % environ où les courbes passent par un minimum, nous assistons ensuite, après une remontée rapide, à une rupture de pente, à un τ_m de 21 % pour les θ_{ai} et de 27 % pour les E, au-delà de laquelle chacune des courbes devient linéaire avec une pente positive beaucoup plus faible qu'auparavant; nous pouvons constater que la pente de la droite obtenue à partir des énergies d'activation E est supérieure à celle des θ_{ai} . Nous ne nous attardons pas à l'étude de la P4VPQH qui conduit à des résultats semblables à ceux décrits ci-dessus, mais nous nous intéressons plutôt à celle de la P4VPQC₁₀. La figure 35 représente la superposition de la courbe des θ_{ai} avec celle des E pour la P4VPQC₁₀. Nous voyons que la première est monotone décroissante et qu'elle présente une rupture de pente à un τ_m de 6 %; nous remarquons pour la seconde une diminution rapide des énergies jusqu'à un τ_m de 5 % environ où la courbe passe par un minimum, elle devient ensuite linéaire avec une

Si nous comparons maintenant les deux faisceaux de courbes entre eux, nous pouvons dire que pour un même t_m , qu'avant ce taux de quaternisation. également linéaire avec une pente négative moins importante pente positive. Au-delà d'un t_m de 6 %, la courbe des θ_{al} est

Figure 34
 Comparaison des courbes d'autoinflammation et d'énergie d'activation E, en thermogravimétrie vraie, en fonction de t_m pour la P4VPQC₃.



une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du bromure entraîne une diminution des énergies d'activation E et des températures d'autoinflammation θ_{ai} .

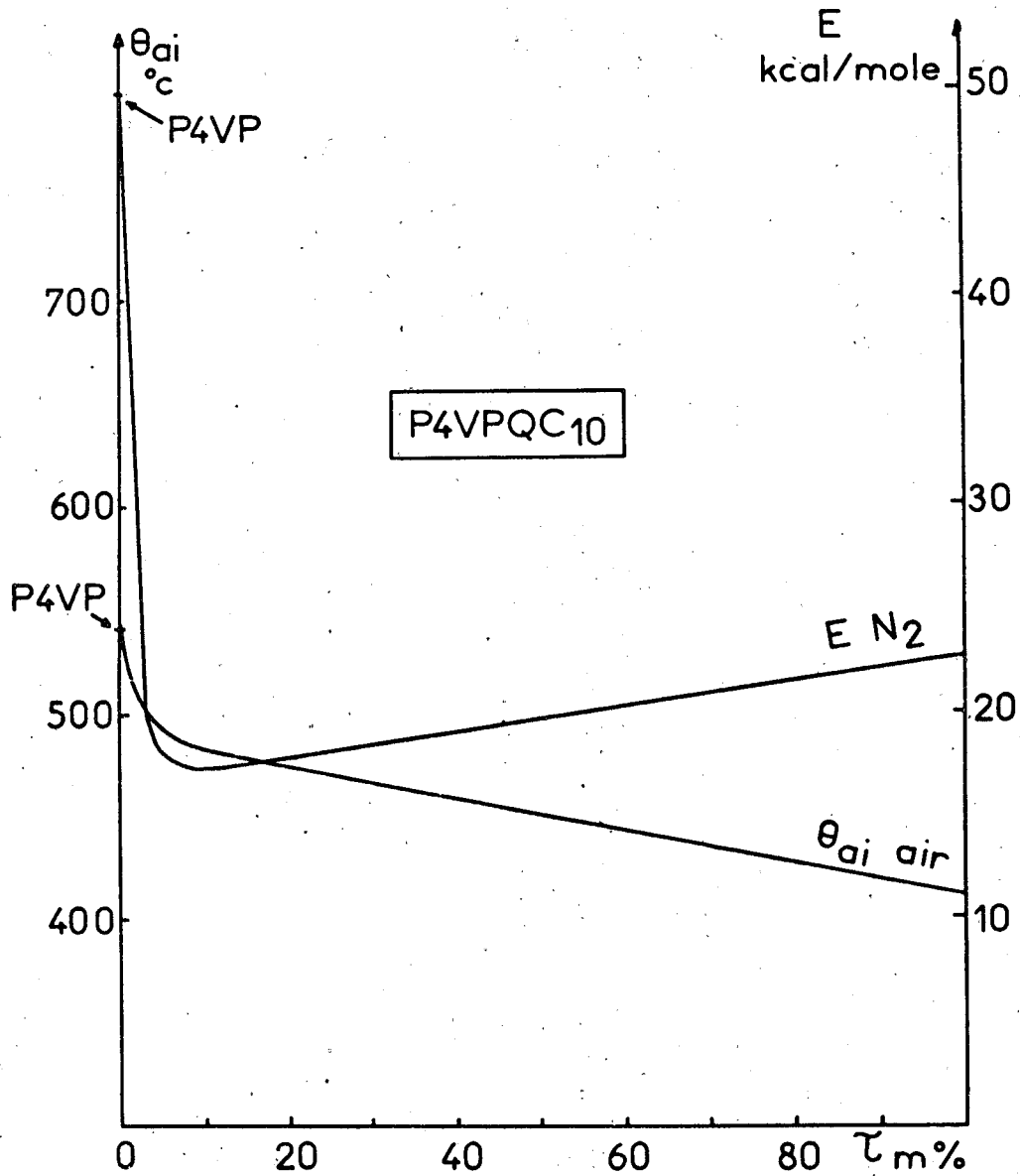


Figure 35

Comparaison des courbes d'autoinflammation et d'énergie d'activation E , en thermogravimétrie vraie, en fonction de τ_m pour la P4VPQC₁₀.

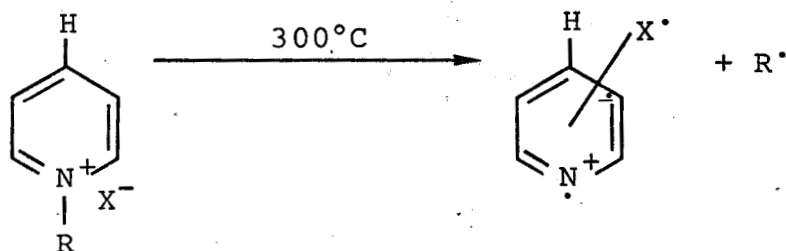


Nous venons donc de montrer l'existence de relations entre la seconde étape de la pyrolyse dans l'azote des P4VPQ, suivie par thermogravimétrie, et leur autoinflammation dans l'air. Il ne faut pas oublier en effet que nos calculs d'énergies d'activation ne concernent que la seconde perte de poids. Tous les résultats obtenus précédemment vont maintenant nous permettre dans le paragraphe suivant de proposer un mécanisme de décomposition thermique de nos polymères.

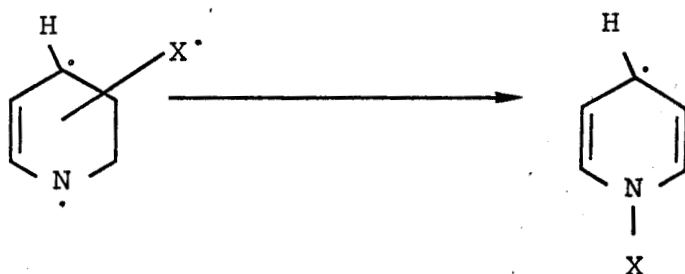
b - Mécanisme de décomposition thermique

Nous allons voir d'abord si la thermogravimétrie peut nous apporter des renseignements sur un éventuel mécanisme de décomposition thermique de nos polymères quaternisés. La première constatation que nous tirons de notre étude des courbes TG est la fragilisation de la P4VP d'un point de vue thermique. Nous avons vu dans la description des thermogrammes que quelle que soit l'atmosphère, air ou azote, les courbes TG des P4VPQ, au niveau de la perte de masse la plus importante, se situaient toujours à des températures plus basses que celle de la P4VP. Nous avons confirmé ce point par l'étude des températures T_d et $T_{1/2}$ où nous avons constaté que dans l'azote comme dans l'air, ces températures étaient toujours inférieures à celle de la P4VP. Il se produit donc à plus basse température qu'à celle où l'on observe la coupure de la chaîne principale de la P4VP qui est la première étape de sa décomposition thermique, une autre étape pour les P4VPQ que nous pouvons attribuer vraisemblablement à la coupure de la liaison $\text{>N}^+ - \text{C}$ pour les P4VPQC_x (x = 2, 3, 4, 10), et à celle de la liaison $\text{>N}^+ - \text{H}$ pour la P4VPQH. Nous sommes donc en présence d'un mécanisme de déquaternisation que nous pouvons considérer comme un cas particulier de décomposition thermique des sels d'alkyle pyridinium et qui est connu sous le nom de réarrangement de Ladenburg (35, 36). P.A. Claret et G.H. Williams (37) ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape fondamentale de réaction consistait en un transfert d'électron de l'halogénure à une orbitale Π^* du noyau aromatique pour former un complexe à

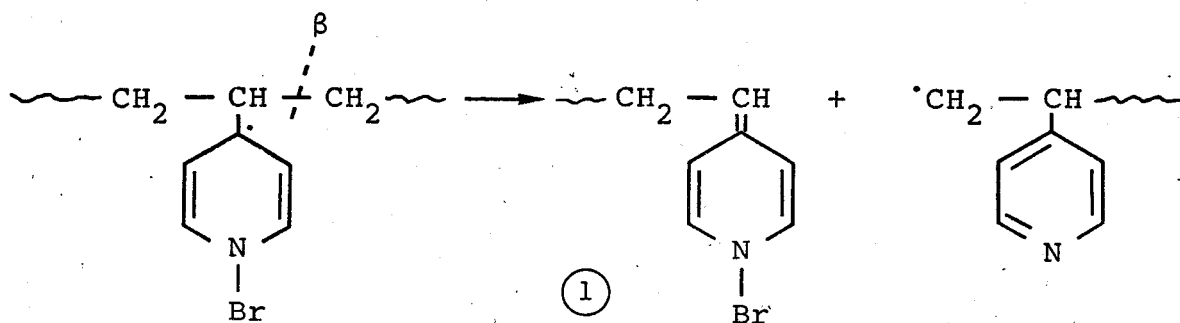
transfert de charge avec simultanément rupture homolytique de la liaison $\text{N}^+ - \text{C}$. Il en résulte la formation d'un ion radical assez complexe :



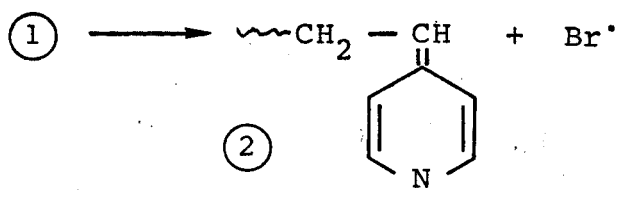
dont il existe plusieurs formes mésomères, parmi lesquelles certaines ne laissent pas apparaître de charges. D'après ces auteurs il existe alors une forte tendance à ce que l'halogène apparie son électron célibataire avec celui de l'azote pour donner une liaison σ .



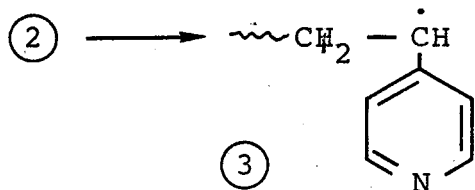
Dans les P4VP quaternisées, l'atome d'hydrogène est remplacé par la chaîne principale du polymère; si nous supposons que la présence de cette chaîne ne modifie pas sensiblement le mécanisme, nous pouvons alors admettre les mêmes phases réactionnelles avec les P4VP quaternisées.



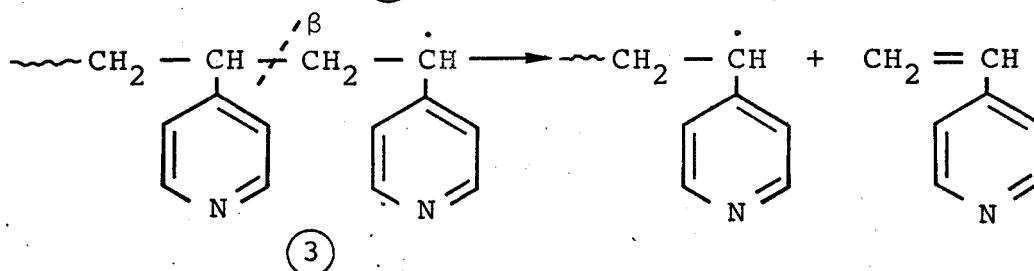
La rupture en β de ce radical permet ensuite l'amorce de la monomérisation. Il est ensuite possible que (1) perde son brome par coupure homolytique de la liaison $\text{N}-\text{Br}$ suivant la réaction :



avec ensuite restabilisation du noyau pyridine.



Nous voyons enfin que (3) peut conduire alors au monomère:



Quant au Br[•] obtenu avec (1), il peut donner des produits tels que HBr, Br₂, RBr... Nous allons voir maintenant s'il y a une possibilité d'accord entre les résultats de thermogravimétrie que nous avons obtenus et le mécanisme proposé ci-dessus. La déquaternisation ne faisant pas de doute, nous nous intéressons donc aux données concernant la première perte de poids observée sur les courbes TG et par conséquent à la première étape de la décomposition thermique de nos P4VP quaternisées. Nous constatons tout d'abord que P.A. Claret et G.H. Williams situent l'étape de départ au voisinage de 300°C. Nous avons vu pour notre part qu'il existait une bonne fixité en température du premier maximum de vitesse quand on passe de l'air à l'azote, cette température étant de 285°C pour les P4VPQ_x et à peu près de 300°C pour la P4VPQH. Nous remarquons que ces températures sont très proches de celle relevée par P.A. Claret et G.H. Williams. Nous observons également que l'oxygène de l'air n'a pas d'influence sur celles-ci et donc qu'il n'intervient pas dans le mécanisme de déquaternisation proprement dit. Il est intéressant de noter enfin qu'un changement dans la longueur de la chaîne du quaternisant n'entraîne pas de variation de la température, mais qu'un passage d'un type de bromure à un autre entraîne une augmentation de la température de 15°C : il semble que nous puissions attribuer cette variation à la différence d'énergie de liaison entre la $\text{=N}^+ - \text{C}$ et la $\text{=N}^+ - \text{H}$. Ceci confirme le rôle important joué par cette liaison et par conséquent par la rupture de cette liaison, dans la décomposition thermique de nos P4VPQ. Il faut rappeler que la rupture de la liaison $\text{=N}^+ - \text{R}$ est l'étape fondamentale du mécanisme proposé. Nous en déduisons que suivant qu'il s'agira de l'atome d'hydrogène, d'une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, d'une chaîne comportant une fonction cétone, amide, acide... la température à laquelle se produira le premier maximum de vitesse sera différente. Nous pouvons conclure à un bon accord entre le mécanisme proposé et le début de la décomposition thermique de nos polymères; la supposition suivant laquelle la présence de la chaîne macromoléculaire ne modifie pas sensiblement le mécanisme envisagé semble donc

être valable. Nous remarquons également que le mécanisme suppose des coupures dans la chaîne principale, la disparition d'une partie du quaternisant et la formation de monomère. Nous avons vu lors de l'étude qualitative, que le poids perdu au cours du premier phénomène, dans l'azote, était souvent très supérieur à celui de quaternisant introduit, et nous en avons déduit qu'il devait y avoir des coupures au niveau de la chaîne principale en plus du départ de bromure : nous pouvons donc très bien envisager le départ d'une partie du bromure mais également de monomère pour expliquer cette perte de poids très importante. Il faut signaler aussi que nous avons mis en évidence, par des expériences préliminaires d'analyses en chromatographie en phase gazeuse, la présence du bromure de départ dans des produits récupérés à la sortie de la thermobalance.

Toutes ces observations mettent en évidence le bon accord entre le mécanisme proposé et les résultats obtenus pour la première perte de poids observée lors de nos expériences de thermogravimétrie; nous pouvons constater également que dans le cas de cette perte de poids, il existe un certain nombre de points communs entre l'air et l'azote. Il nous est alors permis de penser que la seconde perte de poids correspond en majeure partie au dégagement de monomère, suivant une cinétique d'ordre 1, et que la troisième, relevée dans l'azote, correspond à celui de produits résiduels qui exigent une température plus élevée. Nous venons donc de voir l'influence prépondérante des réactions, qui occasionnent la première perte de poids, sur toute la décomposition thermique de nos P4VPQ.

Dans des paragraphes précédents sur la thermogravimétrie, nous avons vu le rôle joué par le brome, en étudiant les variations de certains paramètres ($T_{1/2}$, $\frac{dm}{dt}$, ...) en fonction du taux de quaternisation pour une même P4VPQ et celui joué par la chaîne hydrocarbonée en comparant entre eux les résultats obtenus avec toutes les P4VP quaternisées. Nous nous sommes intéressé d'ailleurs souvent au cours de ces paragraphes à la première perte de poids. Nous revenons ici sur l'étude d'un de ces paramètres : la température moyenne de

début de décomposition T_d . Nous rappelons que pour un τ_m moyen de 37 %, la température T_d de nos P4VPQ diminue quand le poids de la chaîne hydrocarbonée du bromure augmente : H conduit à la température T_d la plus élevée; nous pensons qu'il est possible d'en attribuer la cause au très faible poids du quaternisant sans le brome et à l'énergie de liaison de $\text{N}^+ - \text{H}$ qui est supérieure à celle de $\text{N}^+ - \text{C}$. Nous expliquons la diminution régulière de la température T_d de C_2 à C_6 par l'augmentation du pouvoir inducteur de la chaîne hydrocarbonée qui facilite la rupture de la liaison $\text{N}^+ - \text{C}$; à C_6 la courbe $T_d = f(\text{poids})$ présente une rupture de pente au-delà de laquelle T_d diminue beaucoup moins rapidement qu'auparavant. Nous pensons qu'au-delà de six atomes de carbone, ce pouvoir inducteur n'augmente plus que très légèrement avec l'accroissement du nombre d'atomes de carbone.

Après avoir montré le bon accord entre les résultats de thermogravimétrie et le mécanisme de décomposition thermique proposé, et l'importance du rôle joué par la rupture de la liaison entre l'atome d'azote et la chaîne hydrocarbonée du quaternisant, nous allons revenir maintenant sur les relations entre la thermogravimétrie et l'autoinflammation, pour savoir si nous pouvons appliquer le mécanisme envisagé à l'autoinflammation de nos polymères quaternisés.

c - Relations entre l'autoinflammation et le mécanisme de décomposition

Compte tenu de l'importance de la première perte de poids pour toute la décomposition des P4VPQ et compte tenu d'un certain nombre de points communs existant entre les résultats d'autoinflammation et ceux de thermogravimétrie, surtout au niveau de cette perte de poids, nous pouvons dire que notre mécanisme, valable dans l'air comme dans l'azote, s'applique en partie aux courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$. Nous rappelons ici quelques caractéristiques de ces courbes : elles possèdent la même allure, elles passent par un minimum pour un τ_m

compris entre 5 % et 7,5 % et elles présentent une rupture de pente entre 20 % et 25 %, sauf celle de la P4VPQC₁₀ qui est monotone décroissante. Nous constatons également que plus la chaîne hydrocarbonée du bromure est importante (longueur et poids), plus la température d'autoinflammation θ_{ai} est faible. Nous revenons donc ici sur quelques similitudes observées entre l'autoinflammation et la thermogravimétrie. Si nous prenons par exemple le cas de la vitesse maximale $\frac{dm}{dt}$ correspondant à la première perte de poids, nous remarquons que pour un même τ_m , plus la chaîne du quaternisant est grande, plus cette vitesse est élevée. Les paramètres tels que $\frac{dm}{dt}$, obtenus à l'aide de la thermogravimétrie, évoluent en fonction de la longueur et du poids de cette chaîne hydrocarbonée, or nous venons de voir qu'il en est de même pour les θ_{ai} . Il est intéressant alors de souligner qu'à une vitesse de pyrolyse élevée correspond une température θ_{ai} faible; nous retrouvons ce type de constatation avec les autres paramètres.

A la rupture de pente sur les courbes des θ_{ai} , nous pouvons faire correspondre au même τ_m , un changement de sens de variation des courbes obtenues à partir des données thermogravimétriques; elles passent en effet par un minimum ou par un maximum, pour la P4VPQC₁₀ nous voyons que les courbes sont soit monotones croissantes, soit monotones décroissantes. Ces observations restent valables dans le cas de tous les paramètres que nous avons étudiés. Il est difficile d'expliquer pourquoi les courbes envisagées, subissent cette modification du sens de leur variation à un τ_m compris entre 20 % et 25 %; nous pouvons penser, compte tenu du rôle important joué par la rupture de la liaison $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} - \text{C}$ ou $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} - \text{H}$, qu'à ce taux de quaternisation, il se produit un arrêt de l'augmentation de la vitesse de déquaternisation. Il existe peut-être une relation entre cette vitesse et la vitesse de quaternisation.

Nous pouvons remarquer également que le minimum apparaissant sur les courbes des θ_{ai} à un τ_m compris entre 5 % et 7,5 %, ne se retrouve pas sur les courbes des $T_{1/2}$, des poids perdus et des $\frac{dm}{dt}$. Nous avons seulement observé lors

de la description des thermogrammes, que les P4VPQH et C_x au plus faible taux (compris entre 4 % et 8 %) présentaient un comportement différent des autres P4VPQ.

Enfin nous pouvons constater la très grande analogie qui existe, sur tous les points que nous venons d'étudier, entre les courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ et celles qui représentent les variations de l'énergie d'activation calculée pour la seconde perte de poids obtenue dans l'azote.

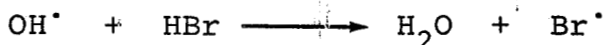
Nous en déduisons que le mécanisme des θ_{ai} semble bien gouverné par les phénomènes de pyrolyse du polymère quaternisé. Après avoir étudié le mécanisme de décomposition thermique des P4VPQ et souligné les relations qui existent entre ce mécanisme et l'autoinflammation, nous allons maintenant nous intéresser au mécanisme d'autoinflammation proprement dit.

d - Mécanisme d'autoinflammation

Pour qu'il y ait combustion, il faut qu'il y ait apport en phase gazeuse de produits combustibles, ce qui ne peut se faire que par la pyrolyse initiale du polymère. Nous venons d'étudier le mécanisme de cette pyrolyse et les liens qui semblent la relier à l'autoinflammation. Nous allons voir dans ce paragraphe comment nous pouvons compléter l'interprétation des courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ en partant des théories existantes de l'action des dérivés halogénés en phase gazeuse (38 à 41). Une expérience de pyrolyse effectuée au voisinage de la température d'autoinflammation sur une P4VP quaternisée, nous a permis de mettre en évidence chimiquement la présence de dérivés halogénés tels que HBr et Br₂. Les courbes des θ_{ai} présentent une partie décroissante pour un τ_m compris entre 0 % et 7,5 % environ; nous avons vu que sur la base d'un mécanisme de décomposition propre aux sels d'alkyle pyridinium, cette décroissance peut s'expliquer par une accélération de la réaction de pyrolyse en phase condensée, mais en phase gazeuse, l'influence accélératrice des dérivés bromés, bien connue par ailleurs, n'est pas à négliger. En particulier des réactions du type :



ont déjà été postulées (38 à 41). La pyrolyse accélérée en phase condensée et une réaction d'initiation supplémentaire apparaissant, conduisent à l'abaissement de la température d'autoinflammation. Cependant les dérivés halogénés peuvent aussi réagir suivant d'autres réactions concurrentes du type :



Cette réaction, elle aussi souvent postulée (38 à 41) représente une réaction d'inhibition car elle remplace un radical OH^\cdot hautement réactif par un radical Br^\cdot qui l'est beaucoup moins. Enfin la déquaternisation apporte en phase gazeuse un radical R^\cdot d'autant plus réactif qu'il est lourd et dont la présence est de nature à favoriser l'autoinflammation.

Nous comprenons alors que la résultante de ces trois types de réactions concurrentes puisse être soit un abaissement, soit un relèvement de la température d'autoinflammation, selon la valeur de la concentration en brome dans la phase gazeuse et des diverses constantes de vitesse. Ce mécanisme compétitif faisant intervenir deux effets du brome, l'un promoteur, l'autre inhibiteur, et un effet promoteur du radical hydrocarboné a été mis en évidence également lors de l'analyse graphique faite au début de ce chapitre. Le comportement ambigü du brome a été signalé de nombreuses fois (38 II et 41). Il est ici conditionné avant tout par la plus ou moins grande fragilité de la liaison entre l'atome d'azote et la chaîne hydrocarbonée du quaternisant. Ceci conduit tout naturellement à penser que c'est la quaternisation par HBr qui est la plus efficace du point de vue de l'autoinflammation. Nous pouvons dire en conclusion que la température d'autoinflammation θ_{ai} dépend fortement de la nature de l'agent quaternisant, lequel conditionne la vitesse de déquaternisation.

Ces résultats nous ont incités à préparer différents copolymères styrène - 4VP, puis à les quaterniser par HBr , pour étudier l'influence de la quaternisation sur l'autoinflammation et la stabilité thermique d'un polymère usuel comme le polystyrène : c'est l'objet du paragraphe suivant.

B - COPOLYMÈRE STYRENE - VINYL 4 PYRIDINE

QUATERNISE ET NON QUATERNISE

1 - AUTOINFLAMMATION

Nous avons décrit au chapitre I la synthèse des copolymères ST - 4VP quaternisés et non quaternisés, et nous avons étudié au chapitre II les techniques de l'autoinflammation et de la thermogravimétrie et les conditions expérimentales utilisées. Nous allons maintenant appliquer ces techniques à l'étude de nos copolymères, comme nous venons de le faire dans les paragraphes précédents pour les P4VP quaternisées.

Nous rappelons que tous les motifs 4VP de chaque copolymère ST-4VP sont quaternisés par HBr; nous pouvons donc parler du copolymère ST-4VPQH à différents τ_m , τ_m ayant la même signification que dans le cas des P4VPQ. Nous pouvons noter également que x_m désigne le pourcentage en motifs 4VP contenus dans un copolymère ST-4VP; dans la suite x_m est toujours égal à τ_m .

Nous pouvons tracer les courbes représentant les variations de la température d'autoinflammation θ_{ai} en fonction de τ_m . Nous prenons comme point de départ des courbes, la température θ_{ai} du polystyrène égale à 538°C; nous considérons en effet que l'homopolymère correspond à un copolymère ayant un pourcentage en motifs 4VP ou 4VPQH nul. La figure 36 représente les deux courbes obtenues respectivement à partir des copolymères ST-4VP et ST-4VPQH à différents τ_m . Nous constatons que la première est pour ainsi dire linéaire; une augmentation importante du pourcentage en motifs 4VP dans le copolymère, ne provoque pas de modification notable de la température θ_{ai} , qui reste très voisine de celle du PS. Il faut noter que la température θ_{ai} de la P4VP est très proche de celle du PS (542°C); ceci peut expliquer la raison pour laquelle l'introduction de motifs 4VP n'a pas d'influence. Nous voyons en

examinant la seconde courbe obtenue, que la température θ_{ai} est stable jusqu'à un τ_m de 7,5 % environ, puis elle décroît jusqu'à 15 % où la courbe passe par un minimum, enfin au-delà de 15 % elle augmente très rapidement.

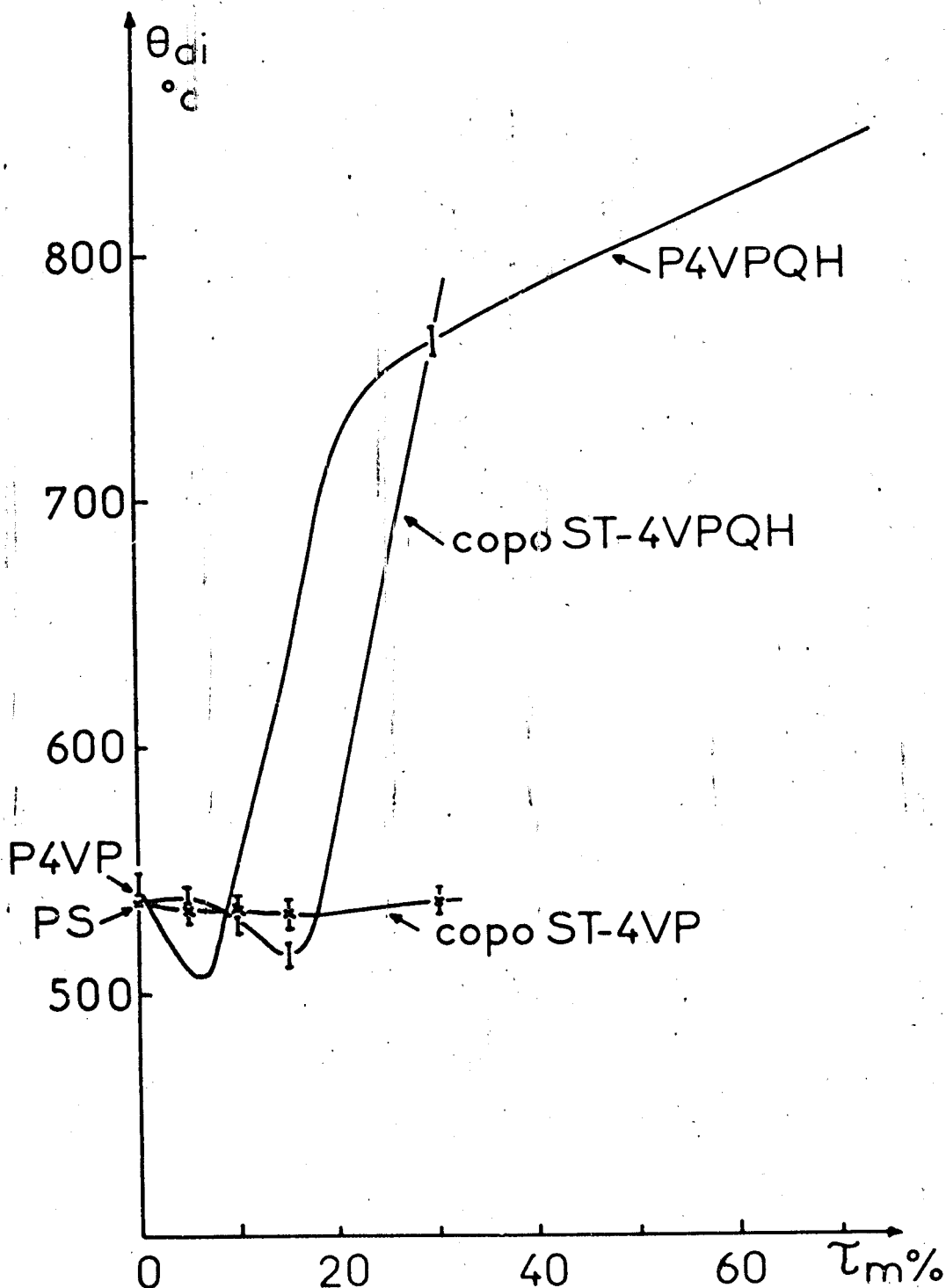


Figure 36

Courbes d'autoinflammation des copolymères ST-4VP quaternisés par HBr et non quaternisés; comparaison avec celle de la P4VPQH.

L'influence de la quaternisation se fait donc sentir à partir de 7,5 %, d'abord sous une forme promotrice, puis au-delà de 15 % sous une forme inhibitrice; c'est seulement à partir de 19 % environ que la température θ_{ai} devient supérieure à celle du PS, elle atteint 765°C à 30 %.

Nous avons superposé aux deux courbes précédentes, la courbe $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ pour la P4VPQH (Fig. 36). Nous remarquons qu'elle passe par un minimum pour un τ_m de 6 % et qu'elle présente une rupture de pente à un τ_m de 21 %. La température θ_{ai} de la P4VPQH diminue entre 0 % et 6 %, alors que celle du copolymère ST-4VPQH est stable jusqu'à 7,5 %. Il est donc intéressant de noter ce déplacement du minimum de 6 % pour la P4VPQH à 15 % pour le copolymère. Nous pouvons constater également que la pente de la partie linéaire de la courbe comprise entre le minimum et la rupture de pente pour la P4VPQH est assez voisine de celle obtenue avec le copolymère entre le minimum et 30 %. Nous observons enfin qu'à 30 %, la température θ_{ai} est la même pour les deux polymères. Nous ne pouvons pas poursuivre notre comparaison plus loin, étant donné que le copolymère n'est pas quaternisé à un τ_m supérieur à 30 %.

Nous voyons que cette méthode d'introduction du brome dans le polystyrène peut paraître intéressante au premier abord car elle permet de relever considérablement la température θ_{ai} (plus de 200°C). Pourtant la nécessité d'introduire dans ce cas des quantités relativement importantes de motifs 4VPQH, présente l'inconvénient du coût d'un tel procédé d'ignifugation, mais également celui de la modification ou de la disparition d'un certain nombre de propriétés physiques et chimiques propres au polystyrène.

2 - THERMOGRAVIMETRIE

Nous allons étudier maintenant les résultats obtenus avec la thermogravimétrie pour les copolymères ST-4VP et les comparer à ceux du PS et de la P4VP. Nous constatons tout d'abord, au niveau des courbes TG, l'existence de deux pertes de masse dans l'air et d'une seule dans l'azote; dans l'air, il s'agit de la perte de masse principale et de celle se produisant à température élevée (450°C), dans l'azote, il s'agit uniquement de la perte de masse principale. La différence essentielle entre ces copolymères et les polymères étudiés précédemment, est l'absence de la première perte de masse observée à basse température que nous avons attribuée aux propriétés hygroscopiques de la P4VPQ. Nous pouvons nous y attendre, compte tenu des quantités importantes de motifs styrène dans les copolymères ST-4VP et l'absence d'hygroscopie dans le cas du PS.

Si nous nous intéressons aux courbes TGD, nous remarquons, au niveau de la perte de masse principale, l'apparition d'un seul phénomène qui se présente sous la forme d'un maximum, que ce soit dans l'air ou dans l'azote (Fig. 37 et 38).

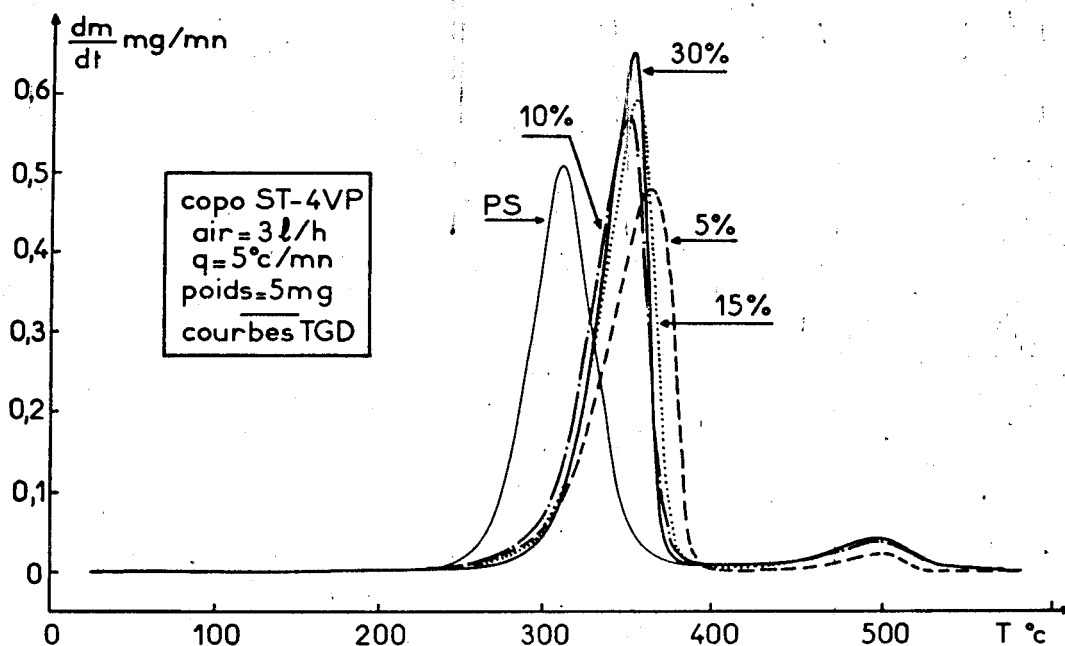


Figure 37

Thermogrammes des copolymères ST-4VP, courbes TGD dans l'air; comparaison avec le PS.

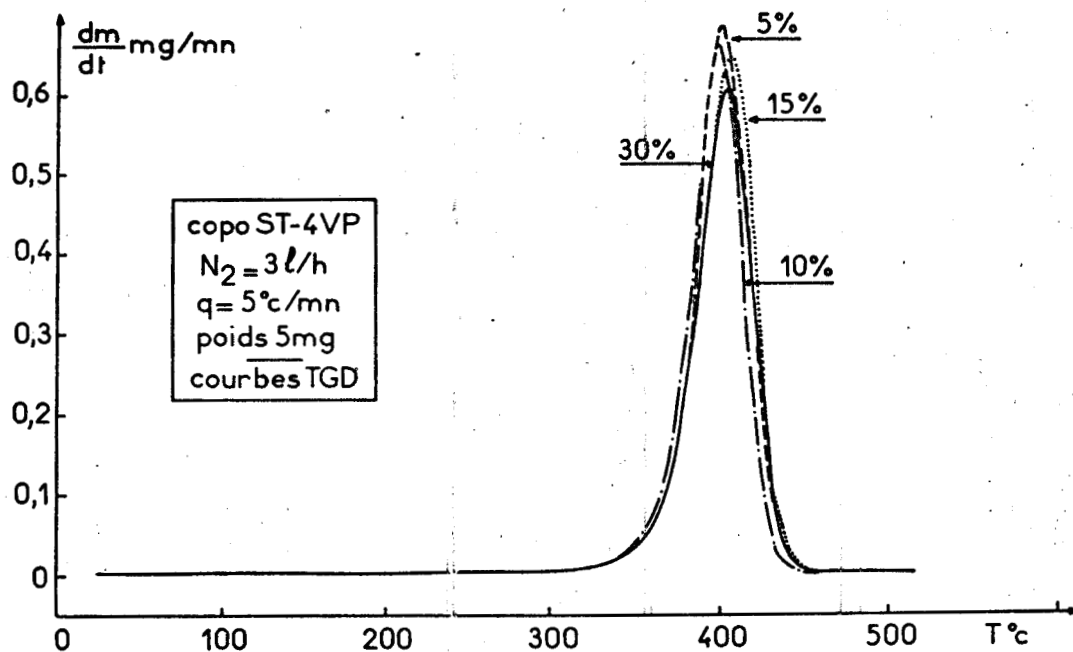


Figure 38
Thermogrammes des copolymères ST-4VP,
courbes TGD dans l'azote.

Nous voyons que l'introduction croissante de motifs 4VP ne provoque pas de déplacement en température important des maxima les uns par rapport aux autres : ils se situent dans une fourchette de l'ordre de 12,5°C pour l'air et de 7,5°C pour l'azote; il est intéressant de noter que dans le premier cas, à une augmentation du pourcentage en motifs 4VP dans le copolymère correspond une augmentation de l'amplitude des pics et que dans le second cas, il correspond une diminution de cette même amplitude. Enfin si nous comparons les résultats obtenus dans les deux atmosphères, nous constatons que les copolymères sont plus stables dans l'azote que dans l'air, le déplacement vers les hautes températures est de 50°C environ; nous rappelons que nous avons observé ce même type de déplacement pour la P4VP.

Nous allons comparer ici les copolymères ST-4VP aux homopolymères correspondants, c'est-à-dire à la P4VP et au PS. Nous nous intéressons seulement aux résultats obtenus dans l'air, compte tenu des observations précédentes. Le maximum sur la courbe TGD obtenue avec la P4VP se situe à la

même température, de l'ordre de 355°C, que celle relevée pour les maxima des copolymères. Quant au PS, la température à laquelle se produit le maximum de vitesse est égale à 315°C (Fig. 37); elle est nettement inférieure à celle des copolymères. Nous pouvons donc penser a priori, que l'introduction de motifs 4VP contribue à augmenter la stabilité thermique du polystyrène.

Nous allons étudier maintenant les résultats obtenus avec la thermogravimétrie pour le copolymère ST-4VPQH à différents τ_m ($5\% \leq \tau_m \leq 30\%$). Au niveau des courbes TG, nous constatons l'apparition dans l'air comme dans l'azote de la première perte de masse observée précédemment avec la P4VP et les P4VPQ; cela peut s'expliquer par le fort pouvoir hygroscopique des motifs 4VPQH. Quant aux autres pertes de masse, relevées avec les copolymères non quaternisés, nous les retrouvons ici. Nous pouvons noter enfin que plus τ_m augmente, plus les courbes TG se déplacent vers les basses températures, qu'il s'agisse de l'air ou de l'azote; nous pouvons signaler également que la courbe TG du copo ST-4VPQH au plus faible taux est confondue avec le faisceau de courbes obtenu avec les copolymères non quaternisés.

L'examen des courbes TGD nous apporte un certain nombre de renseignements intéressants. Au niveau de la perte de masse la plus importante, nous remarquons la présence de deux phénomènes dans l'air comme dans l'azote (Fig. 39 et 40). Ceux-ci se présentent sous la forme de maximum ou d'épaulement. Dans l'air nous observons que le premier est stable en température quand τ_m varie, qu'il se situe à $310^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ et que son amplitude augmente avec τ_m . Le second phénomène qui a toujours la forme d'un maximum, se situe à une température de $335^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, qui est assez voisine de celle du premier. Il est par contre ici plus difficile de parler de fixité en température. Nous voyons ensuite que l'amplitude décroît en général quand τ_m augmente. Nous retrouvons ici quelques unes des constatations que nous avons relevées avec la P4VPQH, en particulier la stabilité en température du premier phénomène qui se situait à $295^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

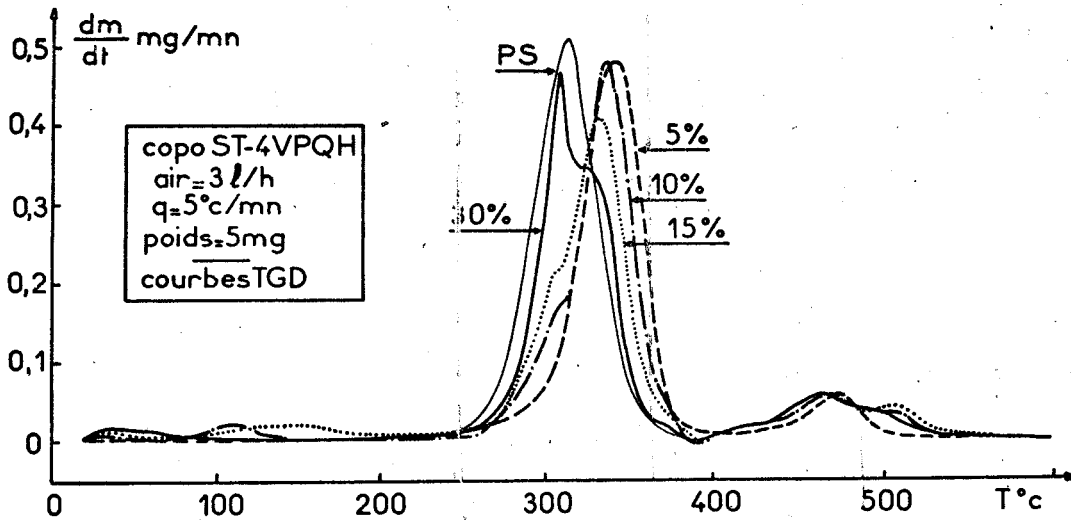


Figure 39
Thermogrammes des copolymères ST-4VPQH,
courbes TGD dans l'air; comparaison avec le PS.

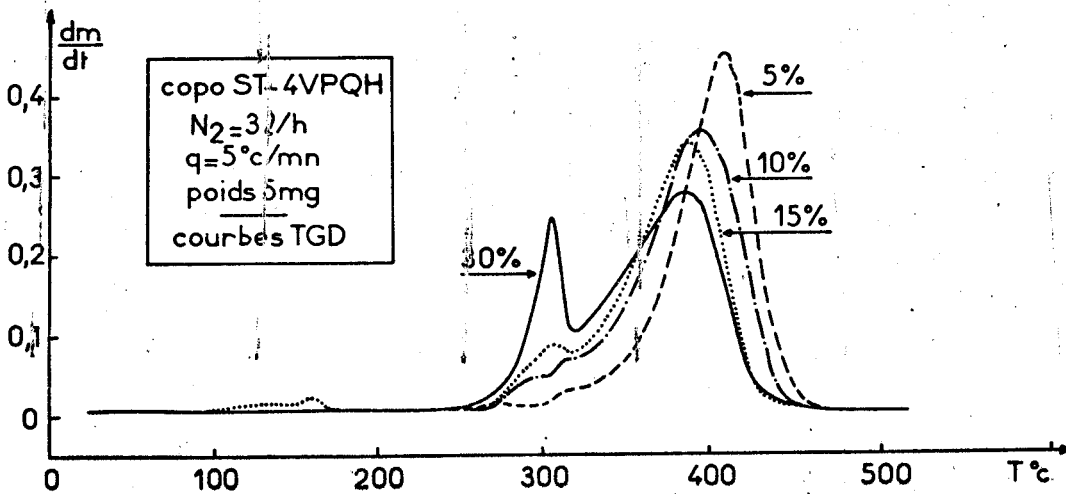


Figure 40
Thermogrammes des copolymères ST-4VPQH,
courbes TGD dans l'azote.



Si nous nous intéressons aux courbes TGD dans l'azote, nous voyons que le premier phénomène se produit à une température de $305^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ quel que soit le τ_m , et que son amplitude augmente avec τ_m . Nous trouvons le second à une température de $395^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ qui est très éloignée de celle du premier. Nous ne pouvons pas parler de fixité en température de ce phénomène. Comme dans l'air, il se présente toujours sous la forme d'un maximum, pour n'importe quel τ_m , et son amplitude décroît quand le taux de quaternisation augmente. Nous rappelons qu'il existe une stabilité en température du premier phénomène observé sur les courbes TGD de la P4VPQH dans l'azote pour un τ_m supérieur à 8,1 %; cette température est égale à $300^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Si nous comparons les phénomènes apparaissant dans l'air à ceux dans l'azote, nous constatons la présence d'un premier phénomène dont la température ne varie pratiquement pas quand on passe d'une atmosphère à une autre, et celle d'un second phénomène qui se présente toujours sous la forme d'un maximum et qui se produit à une température beaucoup plus élevée dans l'azote que dans l'air; ceci montre qu'au niveau du second phénomène, les copolymères quaternisés sont plus stables dans l'azote que dans l'air. Nous voyons enfin qu'ici encore il existe certaines similitudes avec les résultats de la P4VPQH.

Nous remarquons en comparant les résultats obtenus, avec ceux de la P4VP, que dans l'air et dans l'azote le maximum de vitesse de la P4VP se situe à une température assez voisine de celle du second maximum pour le copolymère quaternisé. Dans l'air par exemple, on relève 355°C pour la P4VP et $335^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ pour le copo ST-4VPQH à différents taux. Quant au PS nous voyons que cette température n'est pas très éloignée non plus de celle du copo ST-4VPQH (Fig. 39).

Nous pouvons dire en conclusion que l'introduction de motifs 4VPQH dans le polystyrène fait apparaître un premier pic de décomposition à une température d'environ 305°C , dont la position ne dépend pas de la présence de l'oxygène. Il ne fait

pas de doute qu'il s'agit là de la décomposition des motifs 4VPQH qui représente l'étape d'initiation du processus de dépolymérisation du copolymère. Nous pouvons donc penser raisonnablement à un mécanisme assez proche de celui décrit pour les P4VPQ.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. HRABÁK, I. MASAŘÍK, K. BOUCHAL et M. SLAVIČEK, *Europ. Polym. J.* (1977), 13, p. 509.
- (2) L. ERDEY, F. PAULIK et J. PAULIK, *Nature* (1954), 174, p. 885.
- (3) F. PAULIK et J. PAULIK, *Analyst* (1978), 103, N°1226, p. 417.
- (4) H. ZIMMERMANN et J. BAUDISCH, *J. Thermal Anal.* (1969), 1, p. 107.
- (5) P. VALLET, *Thermogravimétrie. Monographies de Chimie Minérale*, Gauthier-Villars (1972), p. 183.
- (6) J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.* (1973), 5, p. 239.
- (7) J. ŠESTÁK, V. ŠATAVA et W.W. WENDLANDT, *Thermochim. Acta* (1973), 7, p. 333.
- (8) F. ŠKVÁRA et J. ŠESTÁK, *J. Thermal Anal.* (1975), 8, p. 477.
- (9) J.R. MAC CALLUM et J. TANNER, *Nature* (1970), 225, p. 1127.
- (10) R.M. FELDER et E.P. STAHEL, *Nature* (1970), 228, p. 1085.
- (11) G.G. CAMERON et J.D. FORTUNE, *Europ. Polym. J.* (1968), 4, p. 333.
- (12) R. AUDEBERT et C. AUBINEAU, *Europ. Polym. J.* (1970), 6, p. 965.
- (13) J.R. MAC CALLUM et J. TANNER, *Europ. Polym. J.* (1970), 6, p. 907.
- (14) B. CARROLL et E.P. MANCHE, *Thermochim. Acta* (1972), 3, p. 449.
- (15) D.T.Y. CHEN, *J. Thermal Anal.* (1974), 6, p. 109.
- (16) T. OZAWA, *J. Thermal Anal.* (1975), 7, p. 601.
- (17) J. BEHNISCH, E. SCHAAF et H. ZIMMERMANN, *J. Thermal Anal.* (1978), 13, p. 117.
- (18) J. BEHNISCH, E. SCHAAF et H. ZIMMERMANN, *J. Thermal Anal.* (1978), 13, p. 129.

- (19) E.S. FREEMAN et B. CARROLL, *J. Phys. Chem.* (1958), 62, p. 394.
- (20) P.K. DÁVID et E. ZELENYÁNSZKI, *J. Thermal Anal.* (1973), 5, p. 337.
- (21) V.S. PAPKOV et G.L. SLONIMSKII, *Polym. Sci. U.S.S.R.* (1966), 8, p. 84.
- (22) H.H. HOROWITZ et G. METZGER, *Anal. Chem.* (1963), 35, p. 1464.
- (23) D.W. VAN KREVELEN, C. VAN HEERDEN et F.J. HUNTJENS, *Fuel* (1951), 30, p. 253.
- (24) P.M. MADHUSUDANAN et C.G. RAMACHANDRAN NAIR, *Thermochim. Acta* (1975), 12, p. 97.
- (25) C.D. DOYLE, *J. Appl. Polym. Sci.* (1961), 5, p. 285.
- (26) J. ZSAKÓ, *J. Phys. Chem.* (1968), 72, p. 2406.
- (27) V.M. GORBACHEV, *J. Thermal Anal.* (1975), 8, p. 349.
- (28) A.W. COATS et J.P. REDFERN, *Nature* (1964), 201, p. 68.
- (29) J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.* (1975), 8, p. 593.
- (30) H.C. ANDERSON, *J. Polym. Sci.* (1963), 6, p. 175.
- (31) H.C. ANDERSON, *J. Polym. Sci.* (1964), 2, p. 115.
- (32) T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan* (1965), 38, p. 1881.
- (33) J.H. FLYNN et L.A. WALL, *J. Polym. Sci.* (1966), 4, p. 323.
- (34) P.K. CHATTERJEE, *J. Polym. Sci.* (1965), 3, p. 4253.
- (35) E.N. SHAW, *Pyridine and its derivatives Part II*, p. 163 (E. Klingsberg ed) Interscience New York 1961.
- (36) J. KUTHAN, N.V. KOSHMINA, J. PALEČEK et V. SKÁLA, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* (1970), 35, p. 2787.
- (37) P.A. CLARET et G.H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* (1969), C, p. 146.

- (38) C. CARABINE, C.F. CULLIS et I.J. GROOME, *Proc. Roy. Soc. London*
I) (1968), A 306, p. 41.
II) (1971), A 324, p. 217.
- (39) H. FELCHENFELD, Z.E. JOLLES et D. MEISEL, *Combust. and Flame* (1970), 15, n° 3, p. 247.
- (40) M. RAVEY, T.H. FISCHLER et M. KRAMER, *Fire and Material*
I) (1978), 2, n° 1, p. 34.
II) (1978), 2, n° 2, p. 80.
- (41) C. BAILLET, L. DELFOSSE et S. ANTONIK, *Fire and Material*
(1978), 2, n° 3, p. 132.

C O N C L U S I O N



Par cette étude conjuguée d'autoinflammation et de thermogravimétrie, nous avons montré que l'autoinflammation des P4VPQ est un phénomène complexe qui résulte vraisemblablement de la compétition entre plusieurs séries de réactions. La quaternisation de la P4VP par des bromoalcane et par l'acide bromhydrique, conduit en effet à des polymères dont les courbes d'autoinflammation ($\theta_{ai} = f(\tau_m)$) sont complexes. Une analyse purement graphique de ces courbes permet d'en déduire que le brome intervient à la fois dans les processus d'inhibition et dans ceux de promotion de l'autoinflammation, alors que le radical apporté par la quaternisation ne joue d'après cette analyse qu'un rôle promoteur.

Ces conclusions sont renforcées par les mesures de thermogravimétrie effectuées principalement dans l'azote. Les thermogrammes des P4VPQ laissent en particulier apparaître trois pertes de masse successives qui correspondent à trois maxima sur les courbes TGD. La fixité en température du premier (285°C) est remarquable quand on change certains paramètres comme le quaternisant ou le taux de quaternisation τ_m , mais également la nature de l'atmosphère utilisée; dans le cas de la P4VPQH, la température relevée est de 300°C. Nous pensons que cette première perte de masse est due à la rupture de la liaison $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{C}$ ou de la liaison $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{H}$, qui peut se produire sans la présence de l'oxygène, d'où la fixité en température. Le déplacement de 15°C du premier maximum de la P4VPQH par rapport aux P4VPQC_x (x = 2, 3, 4, 10) est dû vraisemblablement au fait que l'énergie de liaison de $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{H}$ est supérieure à celle de $\begin{array}{c} \text{=} \\ \diagup \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{C}$. A partir de ces observations et en nous appuyant sur des résultats de la littérature, nous avons proposé pour les premières étapes de la dégradation thermique des P4VPQ un mécanisme connu sous le nom de réarrangement de Ladenburg et fondé sur la décomposition à 300°C des sels d'alkyle pyridinium. Ceci nous a permis de montrer l'importance de la première perte de masse sur toute la pyrolyse de nos polymères quaternisés.

BUS
LILLE

Nous avons remarqué également l'existence d'un certain nombre de points communs entre l'autoinflammation et la thermogravimétrie, surtout au niveau de la première perte de masse; nous avons vu par exemple que l'évolution des θ_{ai} est liée à celle de la vitesse maximale de cette première perte de masse, exprimée en fonction de τ_m . Nous avons constaté aussi la très grande ressemblance entre les courbes $\theta_{ai} = f(\tau_m)$ et celles représentant les variations de l'énergie d'activation E en fonction de τ_m ; cette énergie est déterminée pour la seconde perte de masse, elle n'est pas mesurable pour la première et elle est nulle dans le cas de la troisième. Nous en déduisons que la température d'autoinflammation θ_{ai} est conditionnée par la présence de ce premier maximum de vitesse, lequel dépend en grande partie de la stabilité de la liaison $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{C}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array} - \text{H}$.

Le rôle important joué par la rupture de la liaison entre l'atome d'azote et la chaîne hydrocarbonée du quaternisant, sur la pyrolyse de nos polymères, se fait sentir également par l'apport en phase gazeuse de dérivés bromés. Des analyses préliminaires, effectuées au voisinage de la température d'autoinflammation, ont permis de caractériser des dérivés bromés tels que HBr et Br₂. Ces dérivés sont connus pour réagir suivant des mécanismes concurrentiels, soit pour faciliter l'inflammation, rôle promoteur, soit pour bloquer les agents porteurs de chaîne, rôle inhibiteur. Nous croyons pouvoir ainsi expliquer la complexité des courbes d'autoinflammation.

Ces résultats nous ont conduit à examiner la possibilité d'utiliser la quaternisation pour ignifuger un polymère usuel : le polystyrène. Nous avons donc dans un premier temps synthétisé des copolymères ST-4VP, puis nous les avons quaternisés par HBr qui s'était avéré être l'agent le plus efficace du point de vue des températures d'autoinflammation. Nous avons alors étudié l'autoinflammation et la stabilité thermique de ces copolymères.

La quaternisation entraîne une fragilisation du copolymère de départ, du même type que celle observée pour les P4VPQ. Nous constatons également en thermogravimétrie, l'existence d'un premier pic de décomposition à 305°C dont la position ne dépend pas de la présence de l'oxygène, ce qui nous amène à penser qu'il s'agit d'un mécanisme de dégradation assez proche de celui décrit pour les P4VPQ.

Au niveau des θ_{ai} , nous observons une augmentation importante de la température d'autoinflammation (plus de 200°C) par rapport à celle obtenue avec le PS, mais ce relèvement des θ_{ai} nécessite l'emploi de quantités relativement importantes de motifs 4VPQH ($\tau_m > 19 \%$), ce qui diminue l'intérêt de cette méthode d'ignifugation éventuelle; pour avoir une certitude, il serait intéressant de pouvoir mesurer l'indice d'oxygène I.O. de ces copolymères quaternisés, soit en synthétisant une quantité importante de produit pour utiliser la méthode habituelle, soit en mettant au point une nouvelle méthode utilisable avec des petites quantités de matériau.

