

50376  
1981  
88

N° d'ordre : 270

50376

1981

88

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

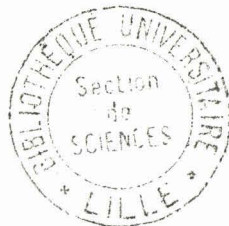
**DOCTEUR-INGENIEUR**

par

François REMY

Ingénieur E.N.S.A.I.T.

**STABILITE THERMIQUE DE  
SELS DE POLYAMINES TERTIAIRES  
ETUDE DU MECANISME D'AUTOINFLAMMATION  
DU BROMURE DE POLY  
(N(3 PROPIONYL)4 VINYLPIRIDINIUM)**



Soutenue le 30 juin 1981 devant la Commission d'Examen

MM.	C. LOUCHEUX	Président et Rapporteur
	C. CAZE	Examineur
	L. DELFOSSE	Examineur
	F. RIETSCH	Examineur
	J.C. COUTURIER	Examineur



A CHANTAL, MA FEMME

A MES PARENTS

*En témoignage de mon affection*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX. Nous tenons à lui exprimer notre gratitude pour nous avoir accueilli et pour l'intérêt qu'il nous a témoigné. Nous le prions d'accepter nos plus respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait, de présider le Jury de cette thèse.

C'est avec grand plaisir que nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur C. CHZE, Maître-Assistant, qui a suivi et examiné ce travail avec une attention critique et constructive. Nous lui devons notre formation de chercheur. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de nos sentiments amicaux.

Nous remercions également Monsieur L. DELFOSSE, Maître-Assistant, pour sa présence dans notre Jury, pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués et l'accueil sympathique que nous avons reçu lors des travaux réalisés au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion.

Nous remercions très sincèrement Monsieur F. RIETSCH, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et Monsieur J.C. COUTURIER, Directeur Technique de la Société INMONT, d'avoir accepté de participer à ce Jury.

Nous tenons à associer à ces remerciements tous nos amis du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée, en particulier Madame M.C. MAILLARD pour l'aide que nous avons reçue.

Nous tenons à remercier enfin, plus particulièrement Mademoiselle A. OLIVIER pour la dactylographie, Madame I. SAINLEGER pour l'impression, Madame G. THOMAS et Monsieur P. LECLERCQ pour les photocopies et l'empilement de cette thèse.

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, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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 - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
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. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
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	Catalyse
M. BOSCOQ 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	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
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 Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M <sup>le</sup> 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 Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M <sup>le</sup> 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 Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M <sup>le</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre



# S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	3
<u>I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES UTILISES</u>	5
I.1. Synthèse de la Poly Vinyl 4 Pyridine (P4VP)	7
I.2. Caractérisation spectrochimique	8
I.2.a. Spectre Infra-Rouge	8
I.2.b. Spectre obtenu par R.M.N. du proton	9
I.2.c. Détermination de la masse moléculaire	10
I.3. Préparation de sels de polyamines tertiaires	12
I.3.a. Caractérisation par voie chimique	15
I.3.b. Caractérisation par spectrophotométrie infra-rouge	16
I.3.c. Caractérisation par RMN du proton	17
<u>II - METHODES D'ETUDES PHYSICOCHIMIQUES - TECHNIQUES ET MATERIELS ADOPTES</u>	25
II.1. Thermogravimétrie et thermobalances	27
II.1.a. Appareillage	27
II.1.b. Conditions expérimentales	30
II.2. Autoinflammation et four d'autoinflammation	31
II.2.a. Description	31
II.2.b. Mode opératoire et conditions expérimentales	32
II.3. Analyse des gaz émis et couplage pyrolyseur/ chromatographe en phase gazeuse/Spectromètre de masse	35
II.3.a. Le Pyrolyseur	36
II.3.b. Le Chromatographe	41
II.3.c. L'Intégrateur	42
II.3.d. Le Spectromètre de Masse	43

	Pages
<b>III - <u>ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE</u></b>	<b>47</b>
III.1. Préambule	49
III.2. Etude de la P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	50
III.2.a. Etude de la P4VPH <sup>+</sup> -AAcr en thermo- gravimétrie vraie	50
III.2.b. Caractérisation du produit libéré par la dégradation de la P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	54
III.2.c. Etude de la P4VPH <sup>+</sup> -AAcr en thermo- gravimétrie isotherme	56
III.3. Etude des P4VPH <sup>+</sup> -AM, P4VPH <sup>+</sup> -MeA, P4VPH <sup>+</sup> -4VP	59
III.4. Etude des copo ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC et P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC	62
III.4.a. Etude des copo ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC et P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC en thermogravimétrie vraie	62
III.4.b. Etude des copo ST/4VPh <sup>+</sup> -VMC et P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC en thermogravimétrie isotherme	63
III.5. Etude cinétique	66
III.6. Etude en thermogravimétrie vraie du PPDMAH <sup>+</sup> -VMC	73
III.7. Conclusions de l'étude en thermogravimétrie - Interprétation	76
 <b>IV - <u>AUTOINFLAMMATION - ETUDE DES MECANISMES D'AUTOINFLAMMATION</u></b>	 <b>81</b>
IV.1. Préambule	83
IV.2. Températures limites d'autoinflammation des P4VPH <sup>+</sup> -AAcr et P4VPH <sup>+</sup> -AM	85
IV.2.a. Résultats expérimentaux	85
IV.2.b. Interprétation	85
IV.3. Analyse des gaz émis par pyrolyse	89
IV.3.a. Analyse des gaz émis par la P4VP par pyrolyse	89
IV.3.b. Effets des différents paramètres	93
IV.3.c. Comportement de la 4VP en pyrolyse dans l'air	96

IV.3.d. Comparaison de l'influence de la température de pyrolyse avec l'analyse thermogravimétrique dans l'air	96
IV.3.e. Analyse des gaz émis par les P4VPH <sup>+</sup> et P4VPH <sup>+</sup> -AAcr par pyrolyse - Résultats qualitatifs	97
IV.3.f. Analyse des gaz émis par les P4VPH <sup>+</sup> et P4VPH <sup>+</sup> -AAcr par pyrolyse - Résultats quantitatifs	100
IV.4. Discussion et interprétation	106
IV.5. Conclusions	116
CONCLUSIONS GENERALES	121

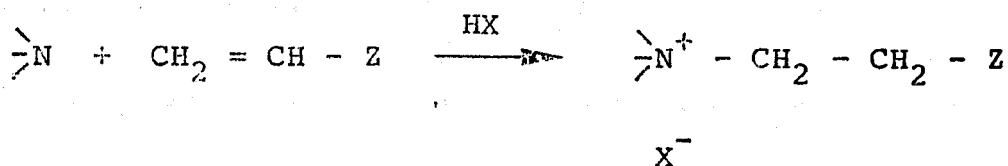
## GLOSSAIRE

TGA ou ATG	Analyse Thermogravimétrique
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
EGA	Analyse de Gaz Emis
IR	Infra-Rouge
RMN $H^1$	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
$E_a$	Energie Globale d'Activation
$\tau_m$	Taux de quaternisation en motifs
$\tau_g$	Taux de greffage
$\theta_{ai}$	Température limite d'autoinflammation
AIBN	$\alpha'$ azobis isobutyronitrile
DMF	Diméthylformamide
TMS	Tétraméthylsulfone
AM	Acrylamide
AAcr	Acide Acrylique
MeA	Acrylate de Méthyle
VMC	Vinylméthylcétone
4VP	4 Vinyl Pyridine
4 MeP	4 Méthyl Pyridine
4(2 Pr)P	4 (2 Propène) Pyridine
P4VP	Poly Vinyl 4 Pyridine
P4VPH <sup>+</sup>	P4VP quaternisée par l'acide bromhydrique
P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	P4VPH <sup>+</sup> greffée avec l'acide acrylique
P4VPH <sup>+</sup> -AM	P4VPH <sup>+</sup> greffée avec l'acrylamide
P4VPH <sup>+</sup> -MeA	P4VPH <sup>+</sup> greffée avec l'acrylate de Méthyle
P4VPH <sup>+</sup> -4VP	P4VPH <sup>+</sup> greffée avec la 4 Vinyl Pyridine
P4VPH <sup>+</sup> -VMC	P4VPH <sup>+</sup> greffée avec la vinylméthylcétone
Copo ST/4VP	Copolymère Styrene-4VP
Copo ST/4VPH <sup>+</sup>	Copolymère Styrene-4VP quaternisé par HBr

Copo ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC	Copolymère ST+4VPH <sup>+</sup> greffé avec la vinylméthylcétone
P2M5VP	Poly 2 Méthyl Vinyl 5 Pyridine
P2M5VPH <sup>+</sup>	P2M5VP quaternisée par HBr
P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC	P2M5VPH <sup>+</sup> greffée avec la VMC
PPDMAS ou PDMAS	Poly Para Diméthyl aminostyrène
PPDMASH <sup>+</sup> -VMC	PPDMASH <sup>+</sup> greffé avec la VMC

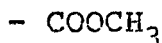
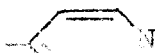
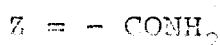
I N T R O D U C T I O N

Les polyvinylpyridines dans leur état quaternisé ont fait l'objet de nombreuses études. En particulier, le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille a mis au point une méthode d'obtention de sels de polyamines tertiaires quaternisées et donc des sels de poly vinyl 4 pyridinium, la réaction d'addition des dérivés éthyléniques actifs aux amines tertiaires en présence d'acide fort a été généralisée suivant le schéma :



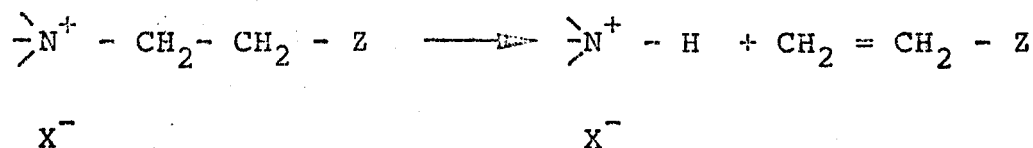
X est le plus souvent un halogène, et Z un groupement attracteur.

Nous avons, dans une première partie, appliqué cette méthode pour synthétiser les polymères nécessaires à notre étude avec l'acide bromhydrique comme acide fort, et des composés éthyléniques tels que :



les polyamines tertiaires de base étant la poly vinyl 4 pyridine, la poly 2 méthyl vinyl 5 pyridine, un copolymère styrène - 4 vinylpyridine, le poly para diméthylaminostyrène.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à développer l'étude du comportement thermique de ces composés, également abordée antérieurement au Laboratoire, dans le but de généraliser la réaction de rétrogradation :



La présence d'azote et de brome (aux propriétés ignifuges bien connues) dans nos composés nous a donné à penser que nos produits devraient avoir de bonnes propriétés de résistance à l'autoinflammation. Nous avons donc établi les températures limites d'autoinflammation de nos polymères et nous avons cherché à développer une méthode qui permettrait d'établir un mécanisme expliquant les réactions d'autoinflammation. Cette méthode devrait être utile pour étudier l'influence de la présence de composés ignifugeants dans un matériau polymère.



C H A P I T R E    I

SYNTHESE ET CARACTERISATION

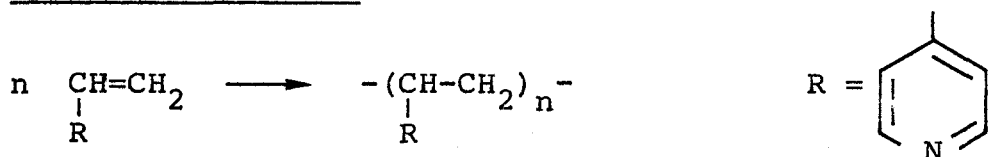
DES POLYMERES UTILISES



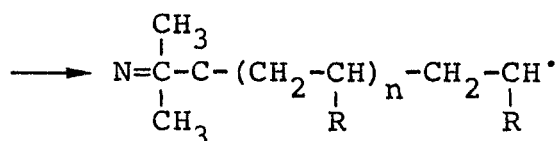
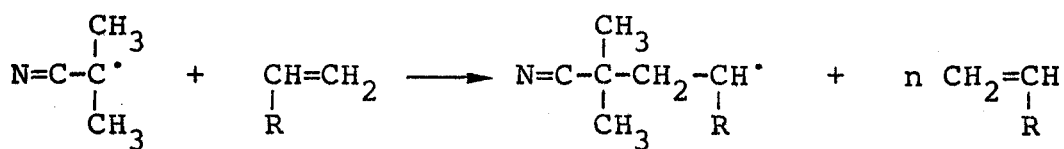
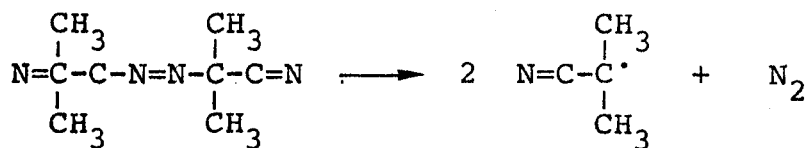
I.1 - SYNTHÈSE DE LA POLY VINYL 4 PYRIDINE (P4VP)

On obtient la P4VP par polyaddition de vinyl 4 pyridine en présence d'un amorceur radicalaire. Nous avons adopté le méthanol séché comme solvant et l'AIBN ( $\alpha'$  azobis-isobutyronitrile), la 4VP est préalablement distillée à 65°C sous faible pression (150 mm Hg). La solution est ensuite dégazée par la méthode des solidifications et liquéfactions successives. Après scellement sous vide, la polymérisation est menée en bain thermostaté à 60°C pendant 12 à 40 h. La solution visqueuse obtenue est diluée dans le méthanol et précipitée dans de l'éther éthylique sec. Le polymère est enfin séché sous vide et recueilli sous forme de poudre blanche. Pour le purifier, il sera redissous dans le méthanol, puis re-précipité et séché dans les mêmes conditions.

Schéma réactionnel



AIBN



## I.2 - CARACTERISATION SPECTROCHIMIQUE

### I.2.a. Spectre Infra-Rouge

La P4VP préparée comme indiqué ci-dessus présente le spectre Infra-Rouge attendu (1, 2). Ce spectre d'absorption et les suivants ont été enregistrés sur le spectrophotomètre PERKIN ELMER 257. La figure I.1 nous montre les bandes d'absorption dont les identifications sont données dans le tableau 1.

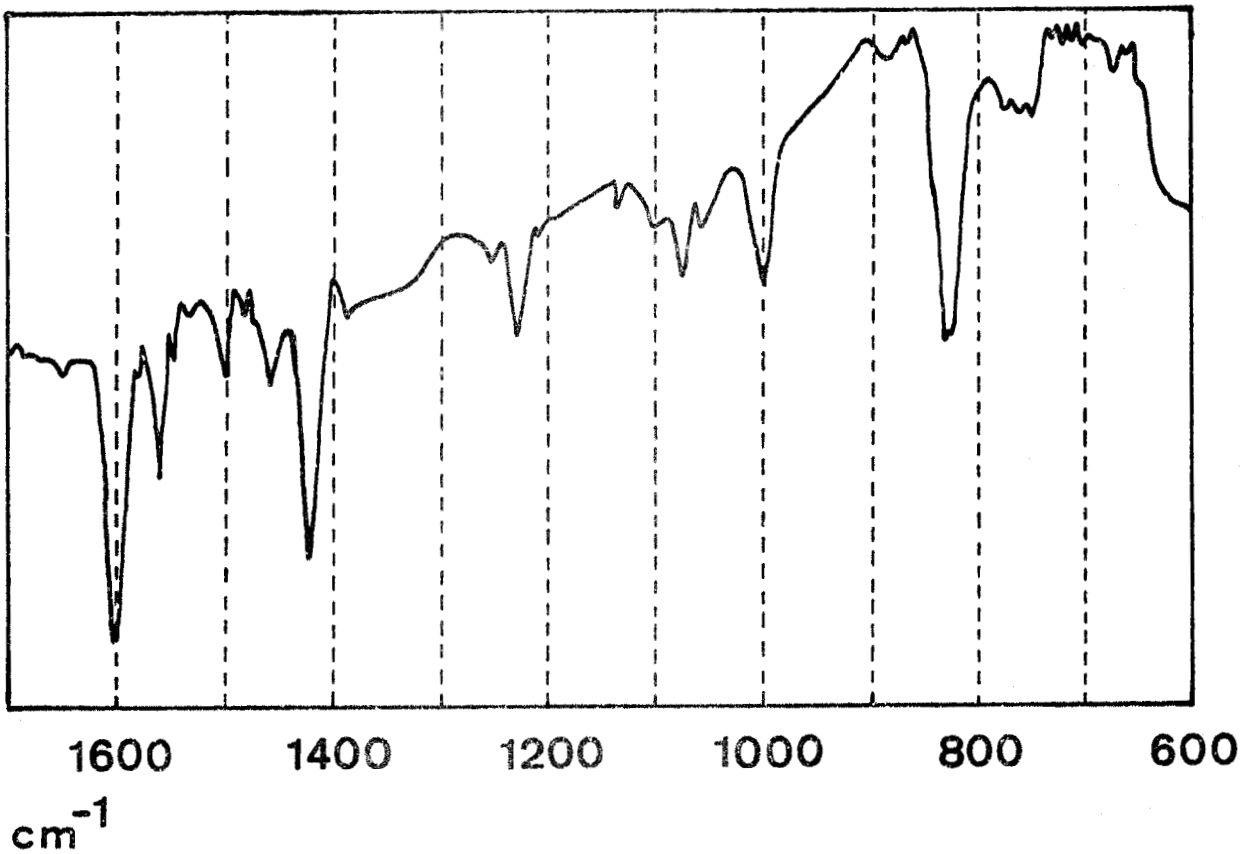


FIGURE I.1  
Spectre Infra-Rouge de la P4VP

Nombre d'ondes en $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité
2940 et 3030	vibration des - $\text{CH}_2$ -	(m)
1605	vibration du cycle pyridinique	(f)
1460	vibration des - $\text{CH}_2$ -	(m)
1420	vibration du cycle pyridinique	(f)
1225	vibration du cycle pyridinique	(m)
1075	vibration C-C de la chaîne	(m)
1000	vibration du cycle pyridinique	(f)
225	vibration de déformation -CH-	(f)

TABLEAU 1

*Identification des principales bandes IR de la P4VP*

I.2.b. Spectre obtenu par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (R.M.N.  $\text{H}^1$ )

Le spectre de la P4VP, ainsi que ceux des composés étudiés ultérieurement, est enregistré sur le spectromètre VARIAN à 60 MHz. La P4VP en solution à 20 % dans le méthanol deutéré est caractérisé en utilisant le dioxanne en référence interne. Nous observons (figure I.2)

. Deux massifs de résonance à 3 ppm et 4,6 ppm qui correspondent aux protons du cycle pyridinique qui sont équivalents 2 par 2 du fait de leur position, le premier massif à 3 ppm est attribué aux protons méta, le second à 4,6 ppm aux protons ortho (3).

. Un massif à - 2 ppm correspondant aux protons de la chaîne vinylique qui résonnent à basse fréquence

. Un pic à 1,1 ppm qui correspond à des traces d'un parasite.

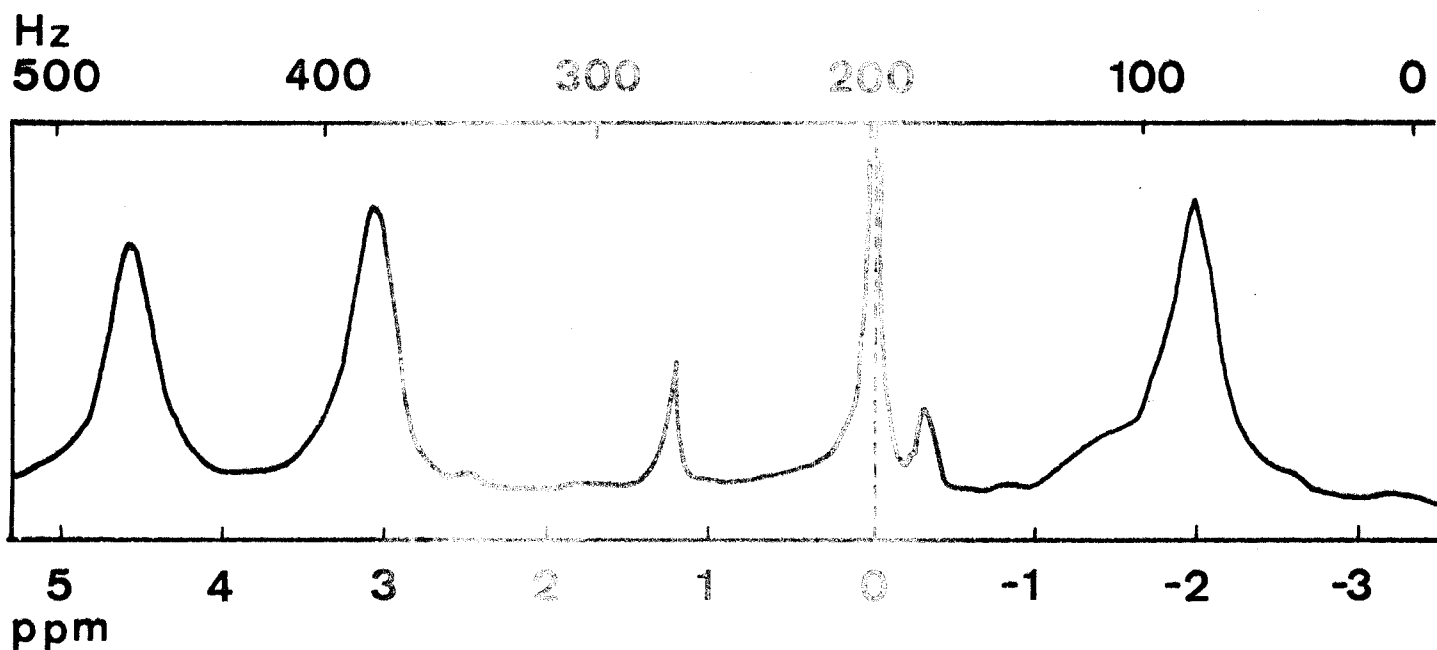


FIGURE I.2  
Spectre R.M.N.  $H^1$  de la P4VP

I.2.c. Détermination de la masse moléculaire (figure I.3)

La masse moléculaire moyenne en poids de la P4VP a été mesurée par viscosimétrie à l'aide d'un viscosimètre à dilatation de type UBBELHODE modifié. Le temps d'écoulement d'une solution de polymère, à température constante, à travers un capillaire, est relié à la viscosité de cette solution. On définit la viscosité intrinsèque  $|\eta|$  de la macromolécule en solution comme étant la limite du rapport  $(\eta - \eta_0)/(\eta_0 C)$ , lorsque la concentration de la solution tend vers zéro. La viscosité intrinsèque est reliée à la masse moléculaire par la relation de MARK-HOUVINK :

$$|\eta| = k \cdot \bar{M}^\alpha$$

K et  $\alpha$  sont des paramètres dépendant du couple solvant polymère.

$\bar{M}$  est la masse moléculaire

$|\eta|$  viscosité intrinsèque en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

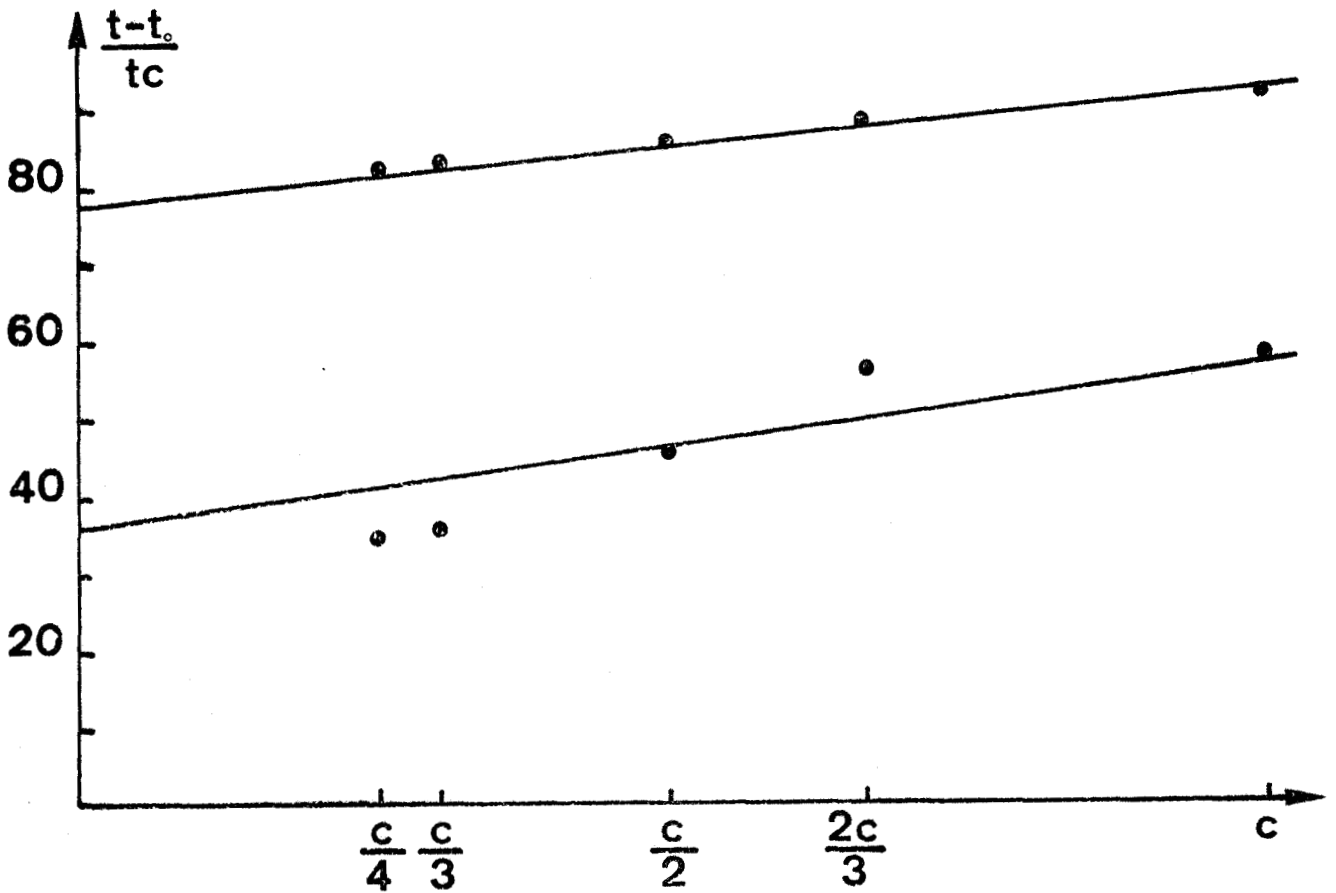


FIGURE 1.3

Détermination de la viscosité des échantillons de P4VP en solution dans l'éthanol à 25°C

Nous avons travaillé dans l'éthanol à 25°C, dans ce solvant nous avons la relation (4)  $|\eta| = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0,68}$ .

1er échantillon de P4VP :

$$|\eta| = 36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = 38\,500$$

2ème échantillon de P4VP

$$|\eta| = 78,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

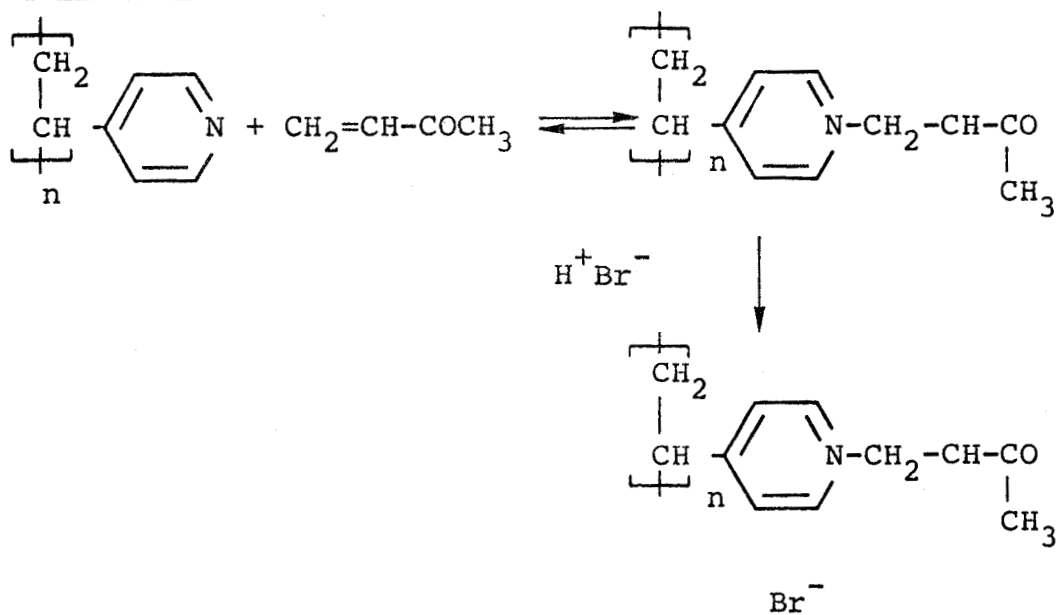
$$\bar{M}_w = 138\,400$$



### I.3 - PREPARATION DE SELS DE POLYAMINES TERTIAIRES

On peut obtenir très facilement des sels d'amines tertiaires par l'addition de dérivés éthyléniques électrophiles, si la réaction est faite en solution et si un acide fournit le proton nécessaire à la stabilité du sel formé (5,6). L'extension aux polyamines tertiaires de ce type de réaction a été largement étudiée (7,8), en particulier par TAGHIZADEH (8) qui a déterminé la réactivité de différentes amines tertiaires et de différents dérivés éthyléniques. Il a été étudié en particulier la cinétique de la réaction d'addition de la vinylméthylcétone sur la P4VP (8,9). Dans une première étape, nous avons l'addition du composé vinylique, puis la protonation des produits intermédiaires

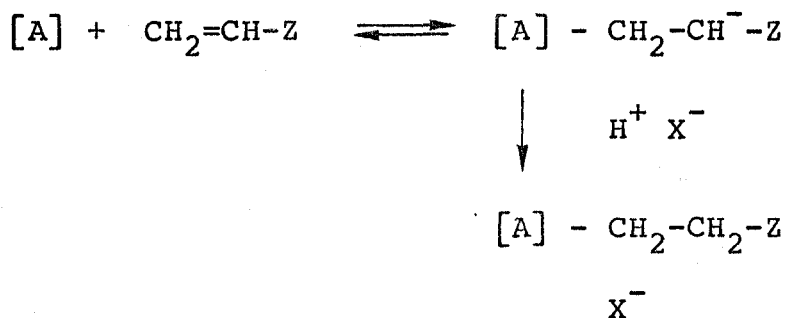
#### Schéma réactionnel



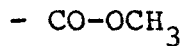
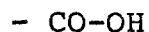
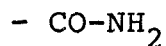
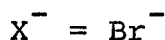
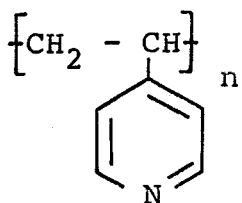
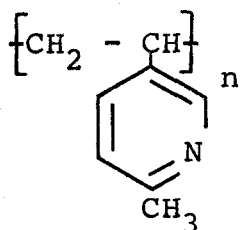
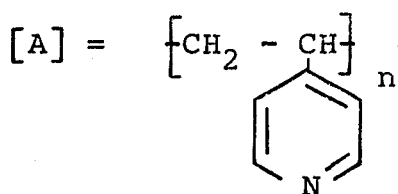
Le schéma peut être étendu aux différents polyamines et dérivés éthyléniques, nous aurons alors :



Schéma réactionnel



avec :



On solubilise de  $1 - 6 \cdot 10^{-2}$  mole de polymères, suivant les quantités finales désirées, dans 40 à 240 ml de solvant approprié, puis on ajoute l'acide bromhydrique en solution dans le solvant ou l'eau (les faibles quantités nécessaires le permettent) et la vinylméthylcétone (VMC), l'acrylamide (AM), l'acide acrylique (AAc) ou l'acrylate de méthyle (MeA).

Pour greffer l'acrylamide, la réaction est conduite à température ambiante sous agitation durant 5 à 24 heures. Pour greffer l'acide acrylique ou l'acrylate de méthyle il

convient de travailler en large excès, la réaction de greffage est possible à température ambiante sous agitation pendant 12 heures, mais elle est largement facilitée si on la mène à 50°C pendant le même temps. Les produits de réaction sont enfin précipités et séchés.

Le tableau 2 résume les différentes préparations.

Polymères utilisés	Solvant	Dérivés éthyléniques greffés	Précipitant
P4VP	Méthanol	- AM - A Acr - MeA	Ether éthylique ou Acétate d'éthyle
P2M5VP	Méthanol	- VMC	Acétate d'éthyle ou eau
Copolymère Styrène/4VP à 33 %	Benzène/ Méthanol 50 - 50	- VMC	Acétate d'éthyle
PDDMAS	Diméthylformamide (DMF)	- VMC	Acétate d'éthyle

TABLEAU 2

*Préparation des différents sels*

Pour la P4VP et la P2M5VP, le méthanol a été retenu comme solvant, car il est plus aisé d'utilisation que d'autres tel le tétraméthylsulfone (TMS), préconisés dans d'autres travaux (10-12) ; le risque de réactions secondaires est évité puisque l'agent quaternisant est l'acide bromhydrique. En ce qui concerne le PDDMAS, la réaction a été plus délicate à mener correctement, en effet, si on peut solubiliser le PDDMAS dans le chloroforme, le TMS ou le DMF, les difficultés rencontrées au cours de la quaternisation

ou de la précipitation ont exclu les premiers et l'usage du DMF n'élimine pas les risques de prise en masse à l'issue de la précipitation.

### I.3.a. Caractérisation par voie chimique

L'acide bromhydrique ayant réagi avec les différents polymères, il est possible de déterminer le pourcentage de fonctions amines quaternisées en dosant les ions brome par potentiométrie, (appareil TACUSSEL TITRIMETRE TS70M, électrode d'argent RADIOMETER P4011 KT, électrode de verre G 202 C).

La méthode est décrite par de nombreux auteurs (10-13), ils utilisent le nitrate d'argent à N/100 comme réactif de dosage, pour 40 à 60 mg de polymère. Il est également possible de doser les fonctions amines non quaternisées en contrôlant une neutralisation de ces fonctions restées libres par l'acide perchlorique N/10 dans l'acide acétique par conductimétrie (pont de mesure B 641 WAYNE KERR et cellule de mesure TACUSSEL CM05) (14).

Nous définirons :

- $\tau_m$  comme le taux de quaternisation, pourcentage de cycles quaternisés
- $\tau_g$  comme le taux de greffage, pourcentage de cycles quaternisés et portant le dérivé éthylénique.

Pour nos préparations, nous avons cherché à obtenir  $\tau_g = \tau_m$ .

Le mode de calcul des différents taux est donné en annexe, les résultats sont reportés dans le tableau 3.

On notera dans le cas du greffage de l'acrylate de méthyle que le taux de greffage obtenu est très faible, ainsi que des travaux antérieurs l'avaient montré (8) et seul un polymère à 50 % de quaternisation et 17 % de greffage a été préparé.

P4VPH <sup>+</sup> -AM		P4VPH <sup>+</sup> AAcr		P4VPH <sup>+</sup> -MeA		ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC		P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC		PPDMASH <sup>+</sup> -VMC	
$\tau_m$	$\tau_g$	$\tau_m$	$\tau_g$	$\tau_m$	$\tau_g$	$\tau_m$	$\tau_g$	$\tau_m$	$\tau_g$	$\tau_m$	$\tau_g$
10,2	10,2	12	12	50	17	16,5	16,5	50	41	48	47
20	20	20,3	20,3								
35,7	35,7	30	30								
40	40	40	38								
50,4	48	46	44								
55	55	63	62								
61	61	70	68								
70	69	80	75								
75	79										
80	76										

TABLEAU 3

Taux de quaternisation et de greffage  
des différents polymères

I.3.b. Caractérisation par spectrophotométrie Infra-Rouge

La comparaison des spectres obtenus pour des taux variables de quaternisation et greffage avec ceux des polymères originels, nous montre l'apparition de bandes caractéristiques suivantes :

- 1) P4VPH<sup>+</sup>-AACr (Figure I.4.a), P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA (Figure I.4.b).

1670-1730 cm<sup>-1</sup> correspondent à  $\text{>C=O}$  de l'acide, amide ou ester, (dans ce dernier cas la bande est très forte)

1640  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au cycle quaternisé (1-2)  
1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{>CH-}$   
600-700  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à  $-\text{NH}_2$  de l'amide.

On peut constater une diminution du pic à 1600  $\text{cm}^{-1}$  couplée à une augmentation proportionnelle du pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'augmentation du taux de quaternisation.

Les taux de quaternisation et de greffage étant égaux, on remarquera l'augmentation des pics à 1700  $\text{cm}^{-1}$  et 600-700  $\text{cm}^{-1}$  avec celle du pic à 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

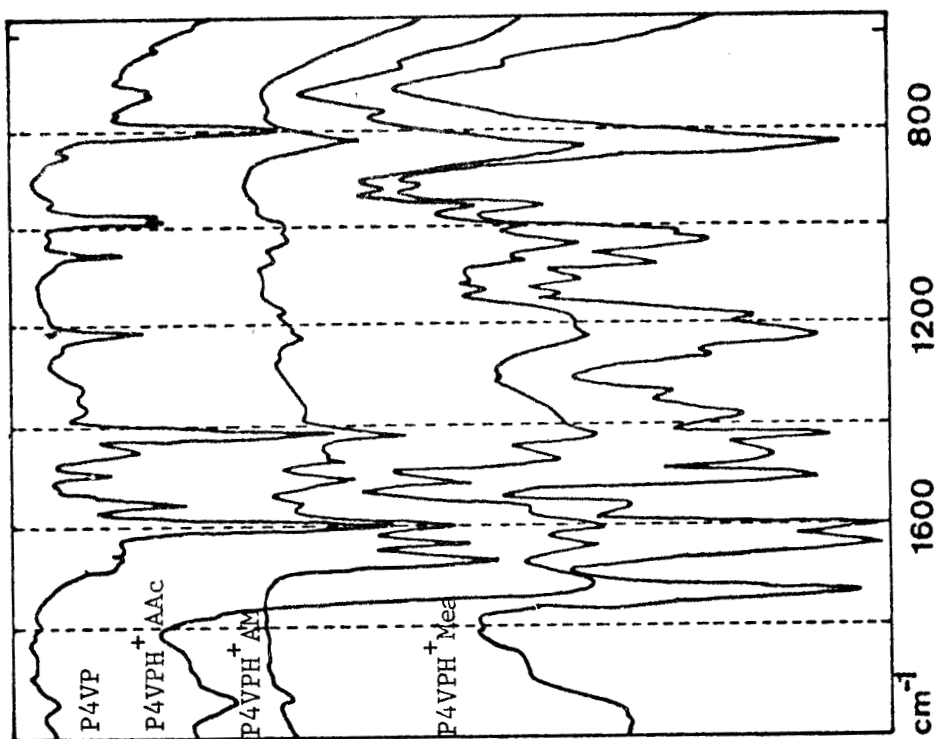
2) Copolymères  $\text{ST/4VPH}^+-\text{VMC}$ ,  $\text{P2M5VPH}^+-\text{VMC}$ ,  $\text{PPDMASH}^+-\text{VMC}$   
(figure I.5).

1600  $\text{cm}^{-1}$  : cycle aminé  
1640  $\text{cm}^{-1}$  : cycle aminé quaternisé  
1710  $\text{cm}^{-1}$  : correspondant à  $\text{>C=O}$  (cétone) dont l'absorption est très forte.

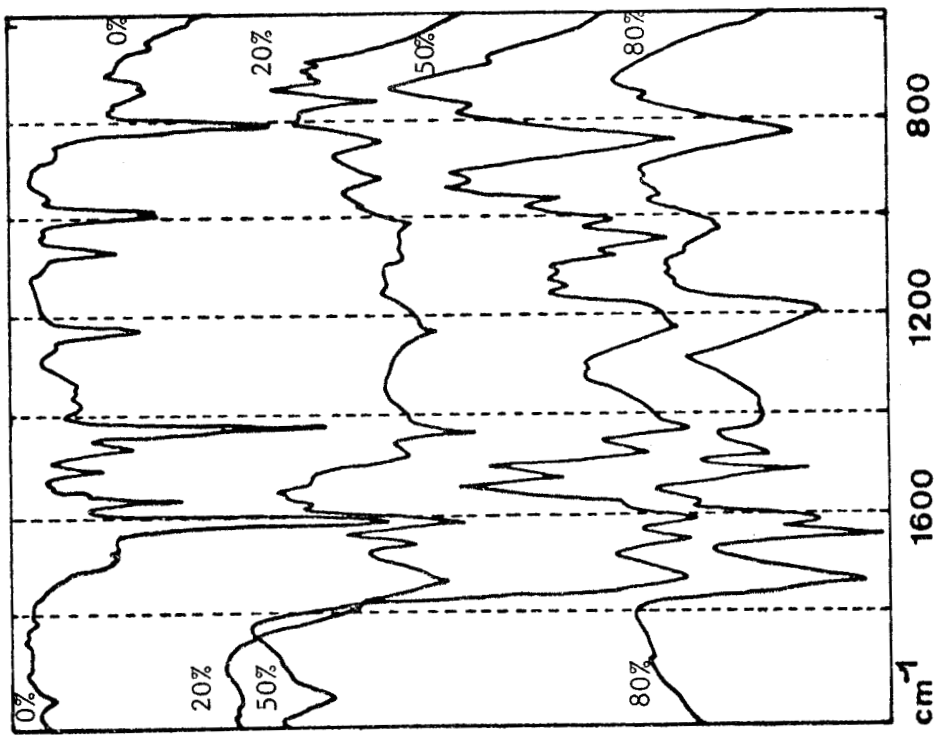
I.3.c. Caractérisation par RMN  $\text{H}^{-1}$  des  $\text{P4VPH}^+-\text{AM}$  et  $\text{P4VPH}^+-\text{AAc}$  (figure I.6)

Nous avons étudié ces composés en solution dans le méthanol deutéré ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) en utilisant le dioxanne comme référence. Pour des taux de quaternisation élevés des difficultés de dissolution ont été rencontrées et nous avons alors utilisé  $\text{D}_2\text{O}$  comme solvant.

Nous observons vers les bas champs des massifs correspondant aux protons ortho et méta du cycle pyridinique, nous remarquons à faible et moyen taux de greffage les épaulements de ces massifs, qui correspondent aux protons du cycle pyridinique quaternisé, à taux élevé, ce sont les massifs eux-mêmes que l'on attribuera à ces protons.



b - Spectres des P4VPH<sup>+</sup>-AM, AAcr, MeA



a - Evolution des spectres de P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

BHS  
LILLE

FIGURE I.4  
Spectres infra-rouges des P4VPH<sup>+</sup>AM, P4VPH<sup>+</sup>AAcr, P4VPH<sup>+</sup>MeA

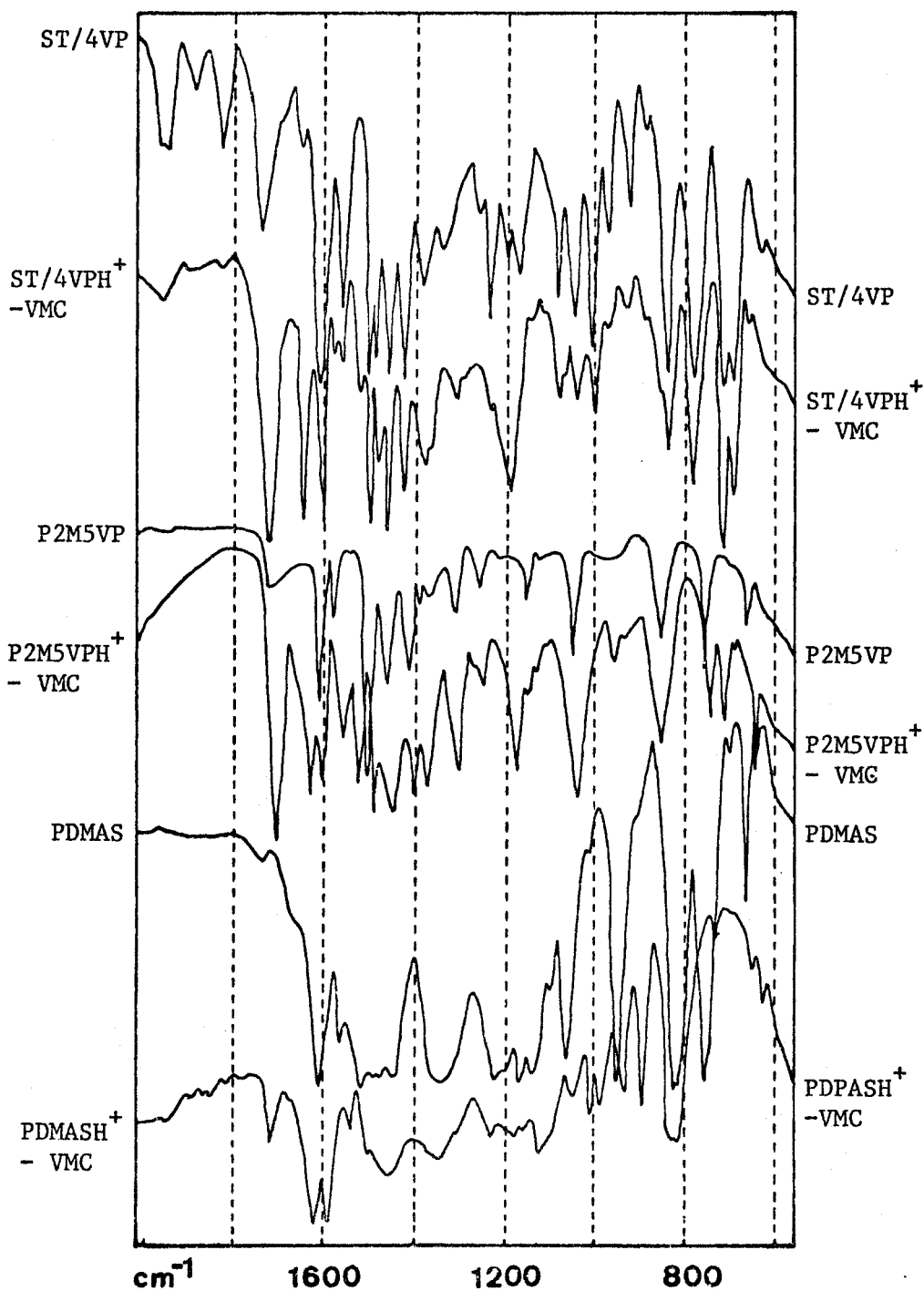


FIGURE 1.5

Spectres I.R. des Copo ST/4VP, Copo ST/4VPH<sup>+</sup>VMC,  
P2M5VP, P2M5VPH<sup>+</sup>VMC, PDMAS, PDMASH<sup>+</sup>VMC



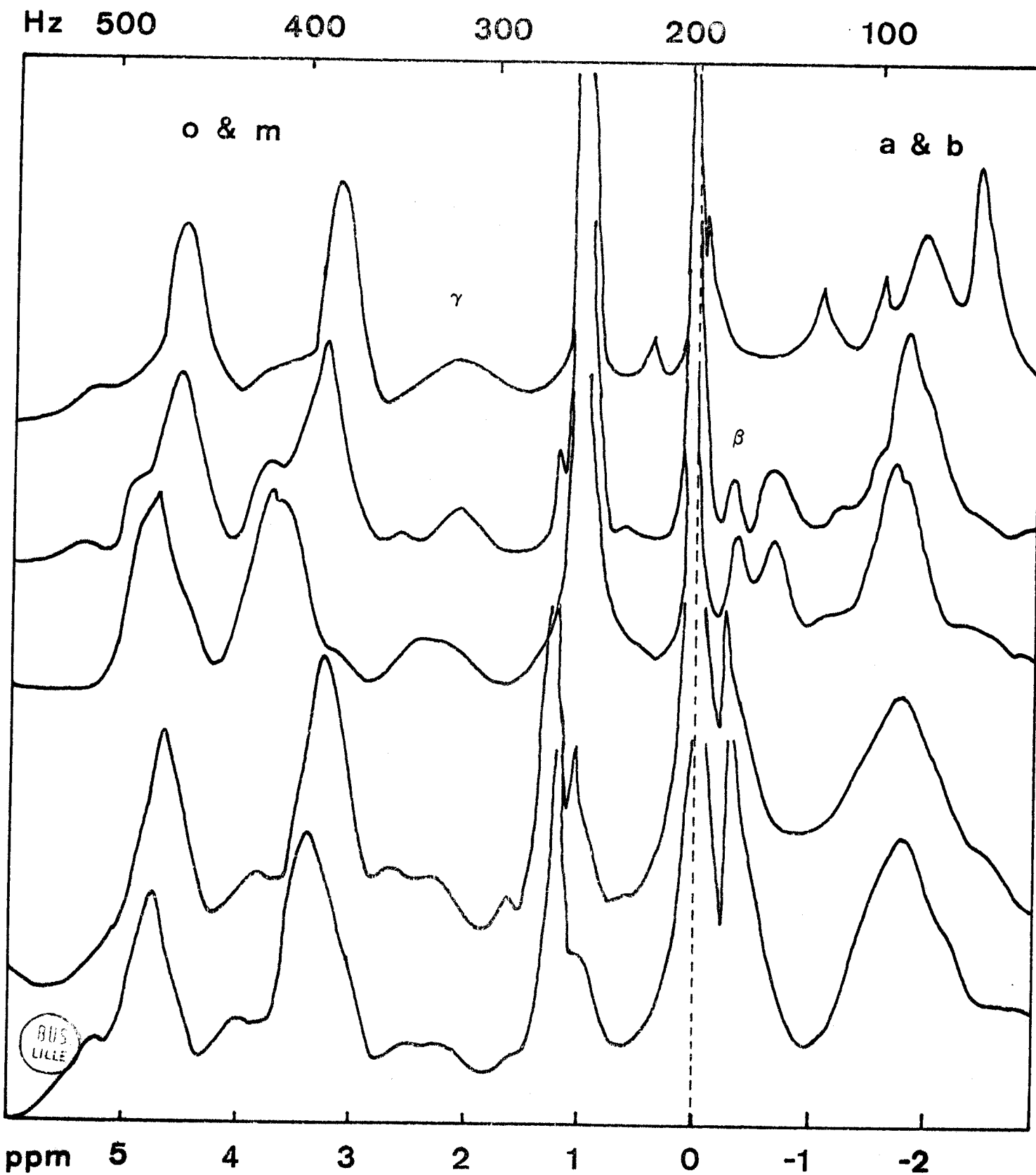
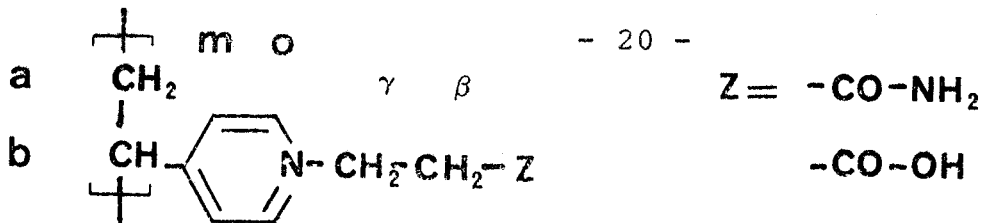


FIGURE I.6

Spectres RMN des P4VPH<sup>+</sup>AM et P4VPH<sup>+</sup>AAc



A 2,1 - 2,4 ppm, le massif des protons  $\gamma$  apparaît et vers - 0,3 ppm, nous trouvons celui des protons  $\beta$ .

Dans les hauts champs, le massif de résonance vers - 2 ppm doit être attribué à la chapine vinylique

	P4VP	P4VPH <sup>+</sup> -acrylamide			P4VPH <sup>+</sup> Acide acrylique	
		0 %	20 %	50 %	80 %	20 %
Taux de quaternisation et de greffage						
Protons m (cycle)	3	3,1	3,2	3,7	3,2	3,3
o	4,6	4,5	4,5	4,8	4,6	4,7
a et b (chaîne)	-2	-2	-1,9	-1,8	-1,8	-1,8
$\beta$ (greffon)			-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
$\gamma$	2		-0,7	-0,7		
			2,1	2,4	2,4	2,4

TABLEAU 4

Identification des massifs en fonction du taux de quaternisation et de greffage (voir identification des protons

Fig. I-6)



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 - YeD. VORONTSOV, VP. PANOV  
Vysokomolek Soedin SSSR A18, 2412, (1976).
- 2 - VA. KAVANOV, KV. ALIEV, VA. KARGIN  
Poly. Scie. 10, 1873, (1968).
- 3 - C. NOEL, N. PLATZER, L. MONNERIE, JJ. BASSELIER  
J. Chim. Phys. 67, 558, (1970).
- 4 - JB. BERKOWITZ, M. YAMIN, RM. FUOSS  
J. Polym. Sci. 28, 69, (1958).
- 5 - A. LEBERRE, A. DELACROIX  
Bull. Soc. Chim. 640, (1973).
- 6 - R. DOWBENKO  
J. Org. Chem. 25, 1123, (1060).
- 7 - D. GHESQUIERES, C. CAZE, C. LOUCHEUX  
Polymer. 16, 94, (1975).
- 8 - MT. TAGHIZADEH  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1980), N° 885.
- 9 - MT TAGHIZADEH, C. CAZE, C. LOUCHEUX  
Polymer. Bulletin 3, 593, (1980).
- 10 - BD. COLEMAN, RM. FUOSS  
J. Am. Chem. Soc. 77, 5472 (1955).
- 11 - P. VERDAVAINE  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1980), n° 817.
- 12 - RM. FUOSS, M. WATANABE, BD. COLEMAN  
J. Polym. Sci. 48, 5, (1060).
- 13 - J. MORCELLET-SAUVAGE, C. LOUCHEUX  
Makromol. Chem. 176, 315, (1975).
- 14 - T. TAMIKADO  
J. Polym. Sci. 43, 489, (1960).



C H A P I T R E    I I

METHODES D'ETUDES PHYSICOCHEMIQUES

TECHNIQUES ET MATERIELS ADOPTES



## II.1 - THERMOGRAVIMETRIE ET THERMOBALANCES

La thermogravimétrie est l'étude de la variation de poids d'un corps soumis à une variation linéaire de la température en fonction du temps, on parlera alors de thermogravimétrie vraie (1). Si la température est maintenue constante, la variation de poids éventuelle fera l'objet d'une étude que l'on appellera thermogravimétrie isotherme.

Dans le cas de la thermogravimétrie vraie ou dynamique (ATG) le poids de l'échantillon est mesuré en continu, la variation de la température est fonction d'une vitesse de chauffage programmée.

### II.1.a. Appareillage

L'appareillage nécessaire à l'analyse thermogravimétrique est la thermobalance. Grâce à ce matériel, il est possible d'enregistrer la courbe thermogravimétrique (TG) soit la perte de poids en fonction de la température ou du temps et la dérivée de cette courbe par rapport au temps, courbe thermogravimétrique dérivée (TGD). L'ensemble de cet enregistrement, le thermogramme, permet de déterminer en particulier l'ordre de réaction et l'énergie d'activation des mécanismes de dégradation des polymères.

Nous avons utilisé pour nos travaux, deux types de thermobalances.

- La première, comme la plupart des appareils que l'on trouve sur le marché, est dite du type "Chevenard" à four vertical. Le modèle que nous avons utilisé est du type ADAMEL Th 59, son schéma de principe est reporté figure II.1.

Le polymère pulvérulent est déposé dans un creuset en silice (c) porté par une plateforme en haut d'une tige (t) sur laquelle descend verticalement le four mobile (F) balayé par un gaz inerte. Le fléau, supporté par deux fils en

tungstène, porte à ses extrémités la tige (t) et un contre-poids réglable (PR); le miroir solidaire de ce contre-poids réfléchit en faisceau lumineux capté par une cellule photo-électrique mobile. Cette cellule entraîne un stylet qui permet l'enregistrement sur un papier enroulé autour d'un cylindre (T) tournant à vitesse constante. La température au niveau de l'échantillon est mesurée par un couple Platine - Platine rhodié. Le four, à enroulement de platine peut atteindre 1500°C. La vitesse de chauffage adoptée est généralement de 150°/heure.

Il faut cependant noter que les thermogrammes obtenus avec la Th 59 ne présentent que la courbe thermogravimétrique.

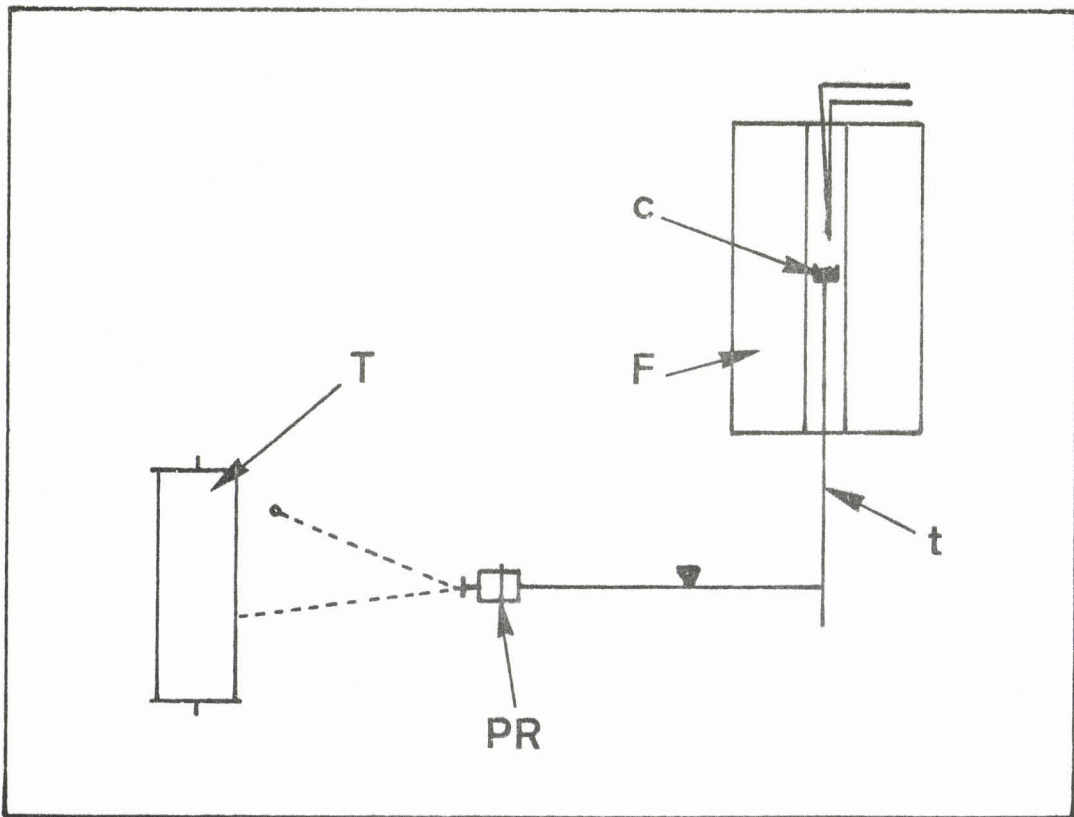
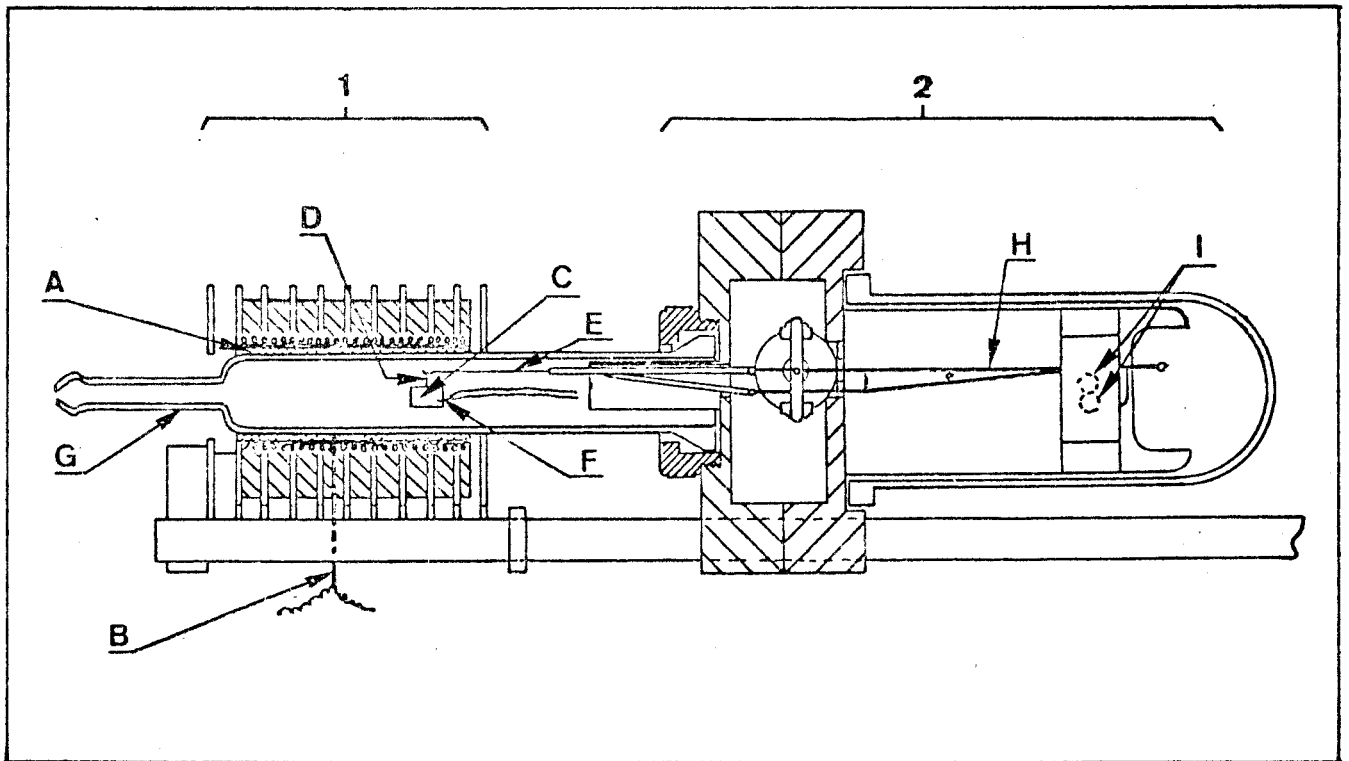


FIGURE II.1

Schéma de principe de la Thermobalance Th 59



- La seconde thermobalance utilisée est l'analyseur thermogravimétrique 951 de Du Pont de Nemours à four horizontal fixe et ensemble réacteur-balance mobile (Figure II.2). C'est l'ensemble réacteur-balance qui sera déplacé et introduit dans le four.



- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1 : Four fixe             | 2 : Balance mobile |
| A : Cylindre en céramique | B : Thermocouple   |
| C : Plateau               | D : Fil de platine |
| E : Fléau en quartz       | F : Thermocouple   |
| G : Réacteur en silice    | H : Cadre pivotant |
| I : Photocellules         |                    |

FIGURE II.2

Analyseur thermogravimétrique 951 "Du Pont de Nemours"

L'analyseur thermogravimétrique 951 comprend un four, cylindre en céramique entouré d'une résistance chauffante, dont la température est régulée par un thermocouple, une balance composée d'une nacelle en platine accrochée au

fléau en quartz et un thermocouple qui se trouve à 1 ou 2 mm au-dessus de l'échantillon posé dans la nacelle. Le fléau est prolongé par un cadre en acier sur lequel va agir un asservissement électromagnétique. Les déséquilibres dus aux pertes de poids sont contrôlés par deux photocellules.

Le four est, dans ce cas également, balayé par un courant gazeux qui est cette fois parallèle à la nacelle contenant l'échantillon et non perpendiculaire comme précédemment. Ce balayage permet de travailler, le cas échéant, en atmosphère particulière et d'évacuer les produits de réaction qui pourraient être analysés directement, puisque le couplage en aval de la thermobalance avec un chromatographe en phase gazeuse est facilité par la proximité de la sortie du réacteur et du four.

Le couplage de cette thermobalance avec l'analyseur thermique 990 nous permet d'obtenir les thermogrammes complets décrits précédemment.

### II.1.b. Conditions expérimentales

Les influences des divers facteurs, tels que la nature du gaz de balayage, s'il intervient dans la réaction ou s'il est inerte, le débit de ce gaz, l'état physique de l'échantillon (en poudre ou en pastille) et son poids, la vitesse de chauffage, ont été largement étudiés (2-5). En particulier, M.A. SCHNEIDER (5) a mis en évidence les variations considérables des valeurs de l'énergie d'activation apparente de la constante de vitesse de dégradation en fonction de la vitesse de chauffage. En ce qui concerne la P4VP et ses dérivés, ce sont les conclusions de P. VERDAVAINE (6) qui nous ont conduit à adopter les conditions suivantes :

Poids de l'échantillon	: 5 mg à partir d'une pastille
Gaz de balayage	: N <sub>2</sub> à un débit de 3 l/h.
Vitesse de chauffage	: 5°C/mn
Température maximale	: 600°C

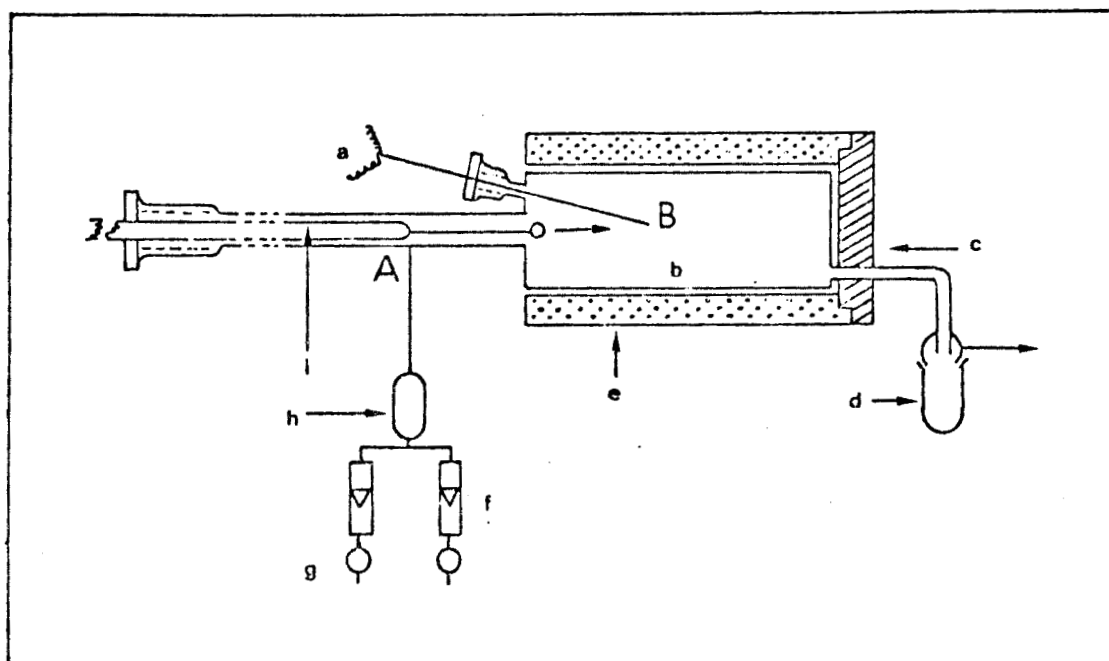
## II.2 - AUTOINFLAMMATION ET FOUR D'AUTOINFLAMMATION

La température d'autoinflammation d'une substance est la température à partir de laquelle elle s'enflamme spontanément. Le phénomène est global et le système combustible et comburant est chauffé initialement à la même température.

On étudiera le phénomène d'autoinflammation à l'aide de l'appareil décrit ci-dessous. Cet appareil dérive de celui mis au point par BAILLET, DELFOSSE, ANTONICK et LUCQUIN (7), il peut être utilisé en version statique ou dynamique. En version statique les gaz de combustion restent dans le réacteur pendant la combustion et sont évacués en fin de manipulation. En version dynamique un balayage gazeux permanent évacue les gaz pendant la combustion. Nous avons travaillé en version statique.

### II.2.a. Description

Il s'agit d'un réacteur cylindrique en silice placé dans l'axe d'un four électrique dont la température sera imposée par un régulateur de température. Un thermocouple chromel-alumel est placé à proximité du porte-échantillon dans le réacteur, il est relié à un pyromètre qui permet la mesure de la température avant l'expérience et à un enregistreur qui indiquera les variations thermiques en cours d'expérience. Le porte-échantillon est placé à l'extrémité d'un piston de silice. Ce piston permet l'introduction rapide de l'échantillon dans le réacteur. Enfin, un dispositif permet la circulation d'un courant gazeux destiné à entraîner les gaz résultant de l'inflammation (Figure II.3).



- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| a : thermocouple      | e : four              |
| b : réacteur          | f : débitmètres       |
| c : bouchon d'amiante | g : vannes            |
| d : piège             | h : mélangeur         |
|                       | i : porte-échantillon |

FIGURE II.3

*Appareil de mesures des températures d'autoinflammation*

### II.2.b. Mode opératoire et conditions expérimentales

Après avoir pastillé les polymères précédemment synthétisés, nous préparons des échantillons de 5 mg qui seront placés sur le porte-échantillon. Le piston est introduit de manière à avoir l'échantillon en A (Figure II.3), la température du four étant stabilisée. Le passage d'air dans le réacteur est maintenu pendant 5 minutes, puis arrêté durant le même temps avant l'expérience. Le piston est rapidement poussé vers l'intérieur, l'échantillon arrivant en B à la hauteur du thermocouple. Les phénomènes thermiques sont enregistrés et les gaz de combustion sont évacués en fin d'expérience.

Nous obtenons deux types d'enregistrement qui correspondent soit à une flamme, soit à une réaction lente (Figure II.4).

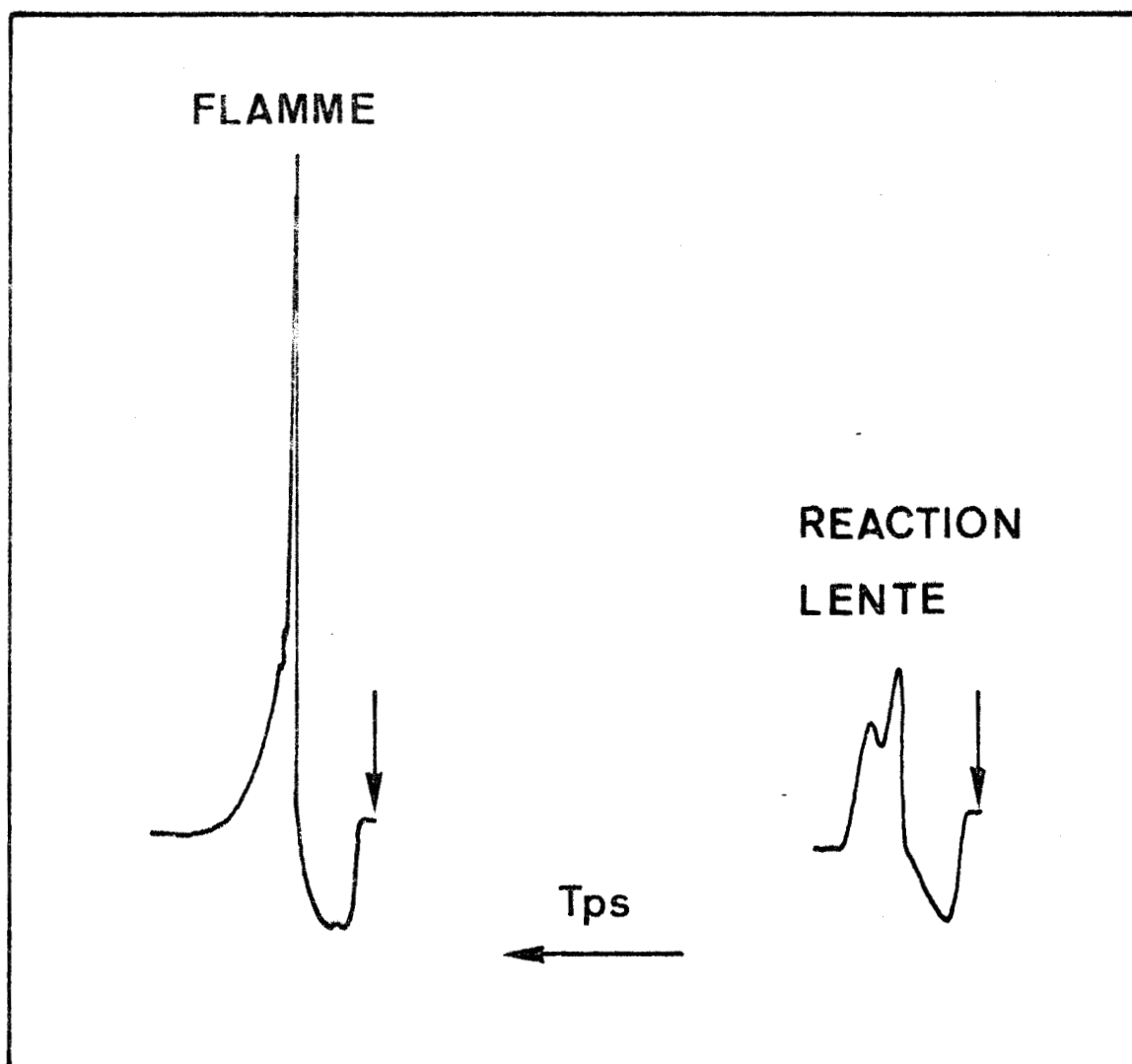


FIGURE II.4

*Enregistrements obtenus lors de réaction d'autoinflammation et lors de réaction lente*

Dans les deux cas, nous observons au départ une baisse de température peu importante de l'ordre de 20°C, conséquence du refroidissement dû à l'introduction de l'échantillon. Dans le cas d'une réaction d'autoinflammation

nous avons une élévation très importante de la température (de 100°C et plus) accompagnée d'un phénomène lumineux. Dans le second cas on observe une élévation plus lente et modérée de la température. L'échantillon se décompose par pyrolyse oxydante et les gaz de décomposition ne s'enflamment pas, c'est la réaction lente de dégradation.

Pour déterminer la température d'autoinflammation d'un polymère, nous partons d'une température à laquelle l'inflammation a lieu et nous descendons en température de 10°C en 10°C jusqu'à l'obtention d'une réaction lente, que l'on confirmera par une seconde expérience à même température.

On situera la température d'autoinflammation entre la température de la dernière flamme et celle de la réaction lente.

Nous pouvons également grâce aux enregistrements, obtenir le délai d'autoinflammation, temps écoulé entre l'introduction de l'échantillon et l'apparition de la flamme.

Il faut noter que, pour obtenir une reproductibilité convenable, il est nécessaire de respecter les mêmes conditions expérimentales (même four, même porte-échantillon, même état de l'échantillon).

### II.3 - ANALYSE DES GAZ EMIS ET COUPLAGE PYROLYSEUR-CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

Aux méthodes décrites ci-dessus, nous avons ajouté l'analyse des gaz émis (EGA). L'exposé ultérieur des résultats de l'autoinflammation de nos produits expliquera le recours à cette méthode d'analyse des gaz émis, impliquant l'usage d'un pyrolyseur.

Comme l'exposait IRWIN (8), le champ d'application de ces méthodes est en continuelle expansion. L'étude par pyrolyse du caoutchouc naturel par WILLIAMS (9) fut le point de départ du développement de la technique ; la séparation et l'analyse des produits de dégradation des polymères constituaient ce que l'on devait appeler communément "l'empreinte digitale" du polymère (10).

Les différents dispositifs adoptés ont consisté d'abord en un couplage direct du pyrolyseur avec un spectromètre de masse (11), puis une combinaison de la pyrolyse et de la spectroscopie infra-rouge, enfin un système intégré de pyrolyseur et chromatographe en phase gazeuse, les chromatogrammes obtenus étant appelés pyrogrammes (12). Des raffinements ont été apportés au système en le reliant à un spectrophotomètre infra-rouge ou un spectromètre de masse (13-16), cette dernière technique permettant une identification sans équivoque des produits de pyrolyse.

Notre dispositif (Figure II.5) comprend un pyrolyseur à filament programmable, type GIRDEL 75-PY-1 (17) permettant des températures de 100°C à 1200°C, relié à deux systèmes :

- soit au chromatographe en phase gazeuse GIRDEL 3000 à détecteur à ionisation de flamme, couplé à un intégrateur numérique LTT 4402 et un enregistreur SERVOTRACE

- soit un chromatographe en phase gazeuse GIRDEL 30 couplé à un spectromètre de masse RIBERMAG R-10-10.

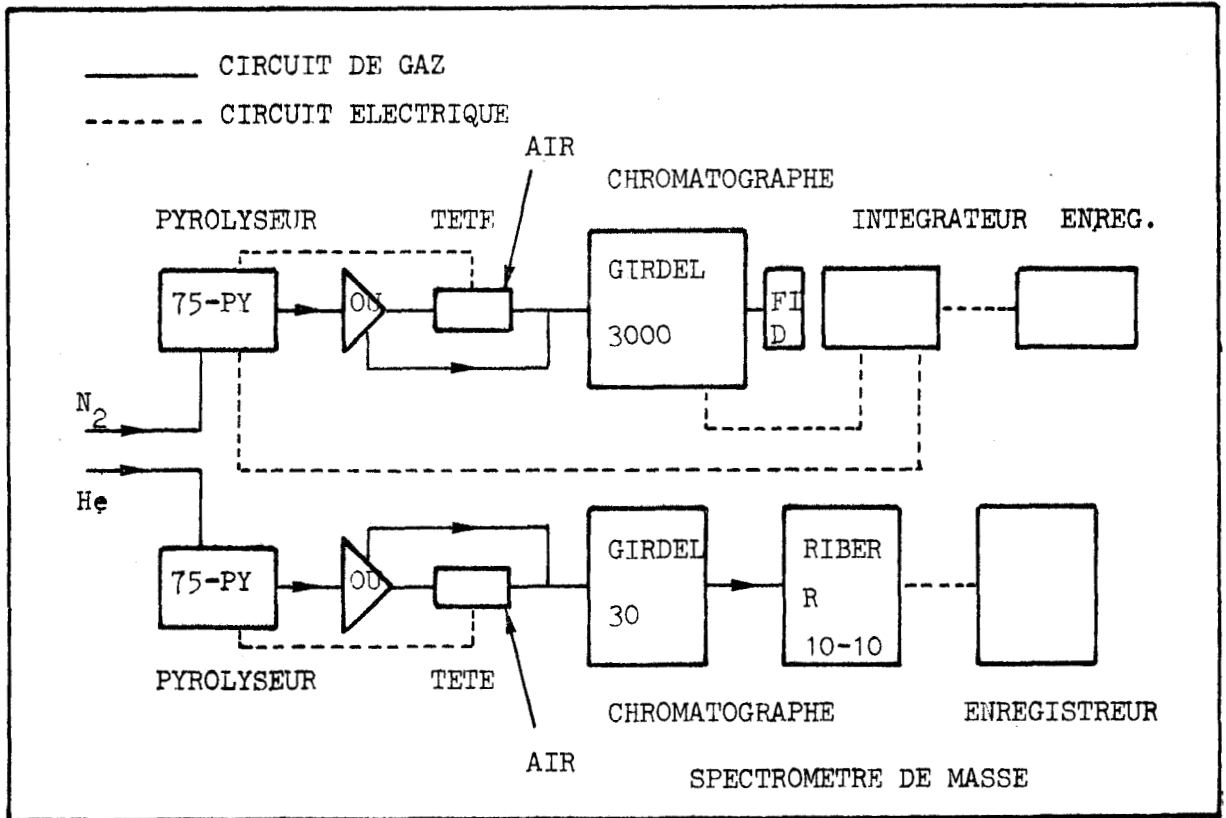


FIGURE II.5

*Schéma du dispositif d'analyse de gaz émis*

II.3.a. Le pyrolyseur

Dans les matériels de pyrolyse, la température de l'échantillon est élevée très rapidement ("pyrolyse flash"), soit en chauffant avec l'échantillon en place, soit en introduisant celui-ci dans une enceinte amenée préalablement à la température voulue. On rencontre différents types de pyrolyseurs : les pyrolyseurs à four, à laser, à filament, à Point de Curie.

Nous avons pour notre part utilisé un pyrolyseur à filament, de type classique. L'usage d'un pyrolyseur à "Point de Curie" aurait eu l'avantage de fixer avec précision la température de pyrolyse : en effet dans ces appareils



elle est fixée par la composition du filament, mais limitée à 356°, 480°, 520°, 600°, 770° et 980°C (18), mais nous le verrons ultérieurement nos travaux nécessitaient une échelle de température plus étendue et un usage plus simple, en n'entraînant pas une précision aussi fine dans la détermination de la température.

L'élément central est un filament thermostaté par un système d'asservissement électronique, qui élimine les effets parasites, calcule et ajuste instantanément le courant nécessaire pour obtenir la température affichée. L'étalonnage de la température est réalisé en contrôlant les points de fusion du phénanthrène ( $T_f = 100,5^\circ\text{C}$ ) et du bromure de potassium ( $T_f = 730^\circ\text{C}$ ).

L'appareil est constitué par une tête de pyrolyse reliée à un coffret de contrôle contenant les parties électroniques et pneumatiques.

La tête de pyrolyse comporte un filament en platine (1) monté sur un support amovible à quatre broches (2). L'ensemble est coiffé par un dôme (3) vissé sur l'embase et portant l'aiguille d'injection (4). L'étanchéité est assurée par un joint torique (5). (Figure II.6).

Si pour l'essentiel des travaux, la tête de pyrolyse a été utilisée telle qu'elle vient d'être décrite, nous avons pour notre part ajouté la pièce présentée figure II.7, qui a pour destination d'augmenter le volume de l'enceinte et de permettre le choix de la composition de l'atmosphère. Le chauffage de l'atmosphère de cette pièce est assuré par un élément résistant bobiné à l'intérieur et régulé ; la température est contrôlée par un thermocouple en chromel-alumel.

Le coffret de contrôle présente sur la face avant une vanne de précision (1) marquée "restricteur", servant à ajuster le débit en position "pyrolyse", un commutateur (2) de gaz vecteur à quatre positions : "attente 1 et 2", "purge" et "pyrolyse" ; un levier (3) de déclenchement de pyrolyse avec un voyant (4) restant allumé pendant le chauffage, un interrupteur général (5) et son voyant de contrôle (6), un

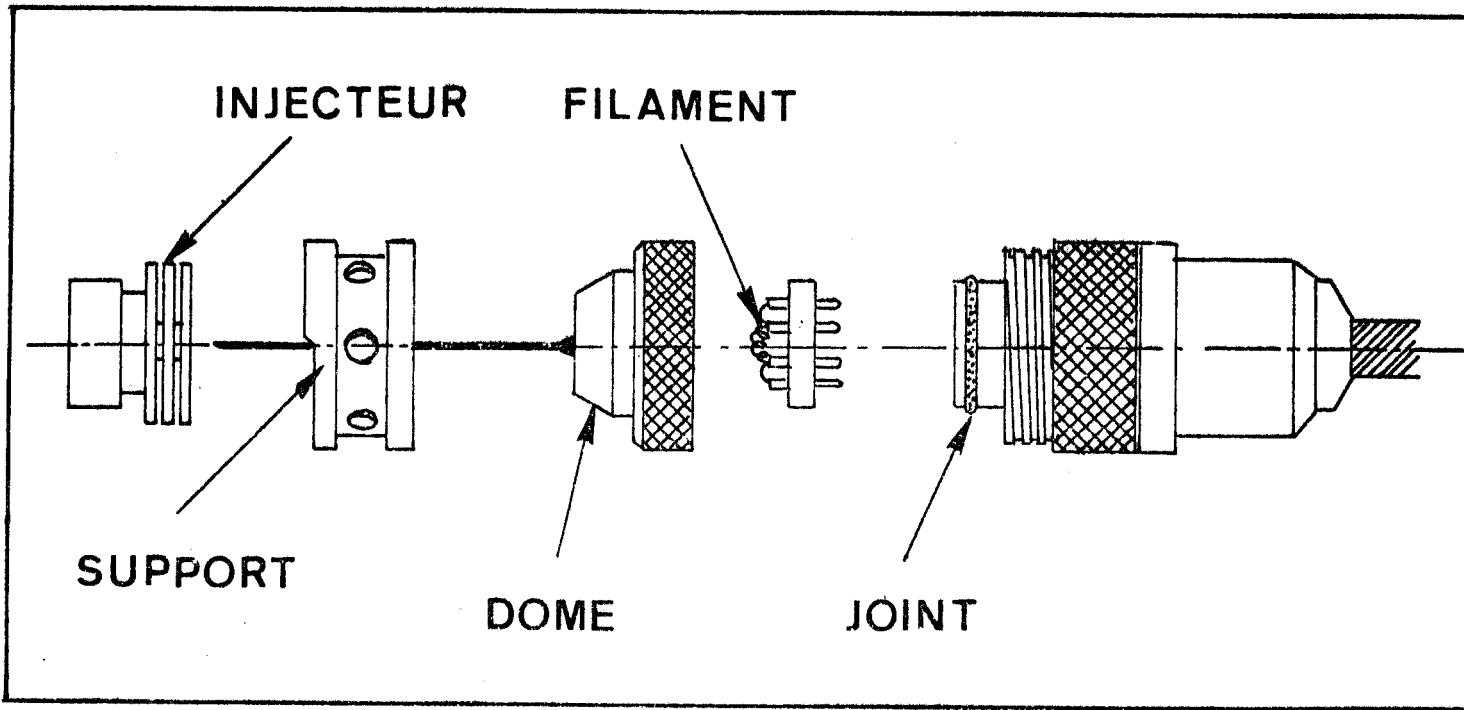


FIGURE II.6  
*Tête de pyrolyse*

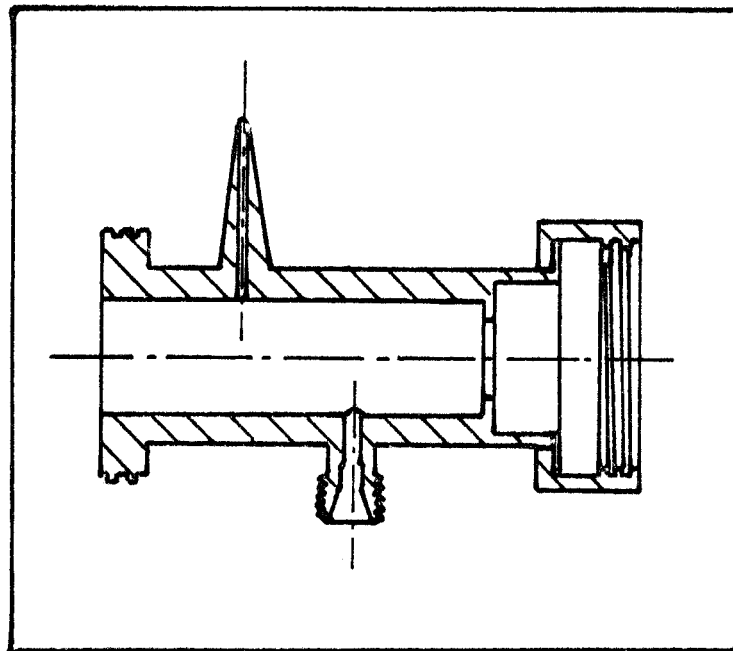


FIGURE II.7  
*Pièce d'agrandissement d'enceinte*



bouton (7) d'affichage de la température, un bouton (8) de réglage de la durée de la pyrolyse, un commutateur (9) qui permet de sélectionner les plages de réglage (0 à 10 secondes ou 0 à 50 secondes). (Figure II.8).

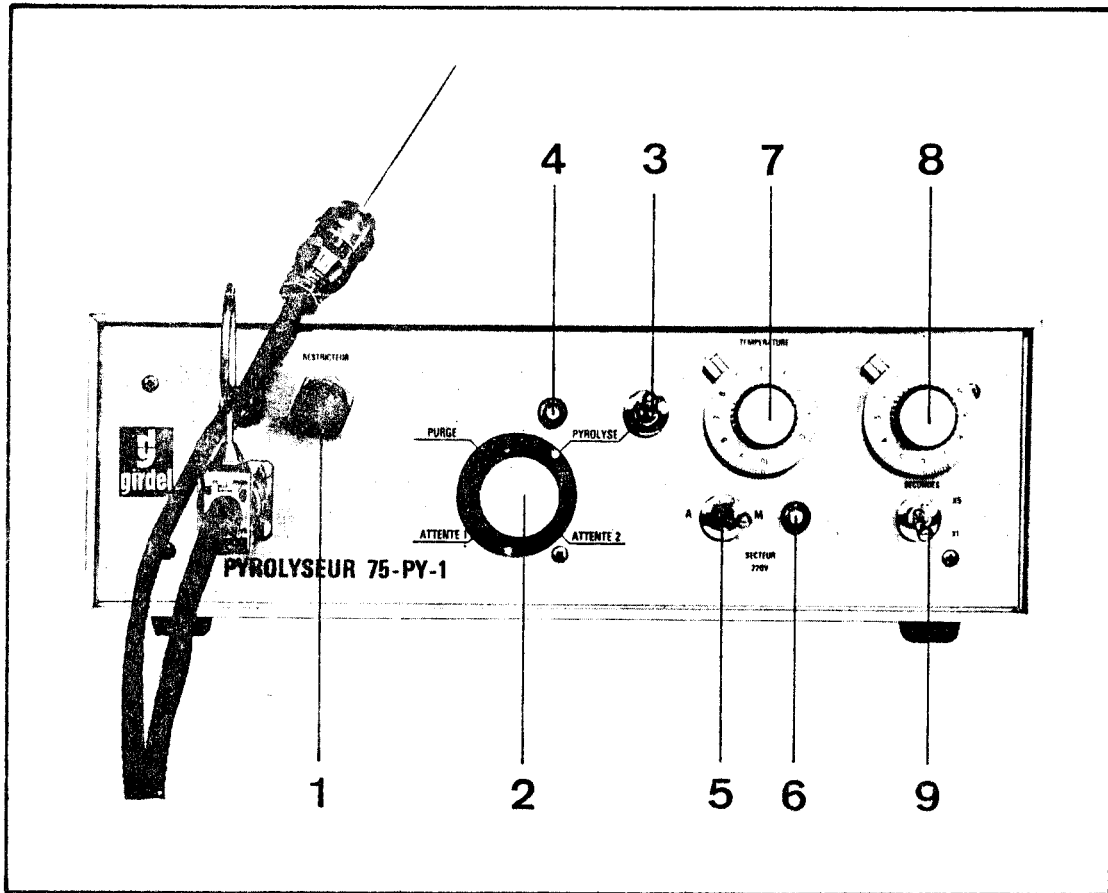


FIGURE II.8

*Vue de face du Pyrolyseur 75-PY-1*

Le pyrolyseur est équipé d'un filament M.S. (Moyennes Spires). On pastille le produit à analyser et on découpe une petite bande de 0,5 à 2 milligrammes dans la pastille. On introduit cette bande dans les spires en veillant à ne pas déformer le filament et à ce que les spires ne se touchent pas (Figure II.9).

Le commutateur est en position "attente 2". L'oxygène étant nécessaire à l'inflammation, on ne passera pas sur la position "attente 1" puis "purge" pour chasser l'air de la tête de pyrolyse; celle-ci sera préalablement fermée en vissant le dôme à la main. On enfonce l'aiguille dans

l'injecteur jusqu'à ce que le dôme pénètre dans la bague-support. Une légère baisse de pression du gaz vecteur peut alors être observée, elle doit se résorber très vite. Le levier "pyrolyse" est abaissé momentanément : le filament est porté à la température affichée pendant le temps affiché. Les gaz sont accumulés dans la tête.

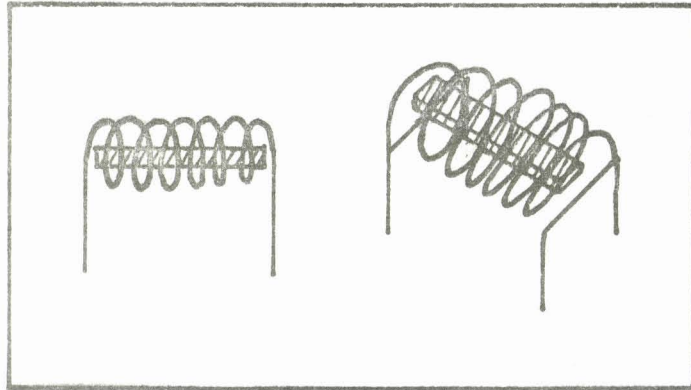


FIGURE II.9

*Mise en place de l'échantillon*

Le temps de pyrolyse écoulé, la lampe témoin s'éteint, on place le commutateur (2) sur la position "pyrolyse", le gaz vecteur balaie la tête et entraîne les produits de pyrolyse dans le chromatographe et grâce au dispositif de commande simultanée installé entre les différents composants du dispositif, l'analyse des données commence sur l'intégrateur, l'enregistreur étant en fonctionnement.

Pendant toutes les opérations et l'analyse, la pression du gaz vecteur doit être constante et elle aura été réglée sur le chromatographe pour la position "attente" et avec le "restricteur" du pyrolyseur pour la position "pyrolyse".

### II.3.b. Le chromatographe

Le chromatographe GIRDEL 3000, que nous avons utilisé, représente un matériel classique, évolution sophistiquée du chromatographe décrit pour la première fois par JAMES et MARTIN en 1952. Ce matériel est l'application des principes de chromatographie en phase gazeuse (19-23). Quel que soit le type d'appareil employé, il se présente toujours selon le même schéma : il se compose d'un dispositif d'injection (A), d'une colonne de séparation placée dans un four thermostaté (2) et d'un détecteur (C). Dans l'ensemble circule le gaz vecteur, gaz pur sous pression. De manière habituelle, on utilise l'hydrogène, l'hélium, l'argon et surtout l'azote et plus rarement le gaz carbonique.

Les " tiroirs " de commande concernent les commandes et contrôles pneumatiques en amont de l'injecteur, la régulation thermique programmable du four, les régulations des températures du détecteur et de l'injecteur, l'électromètre qui transmet le signal du détecteur aux intégrateurs et enregistreurs.

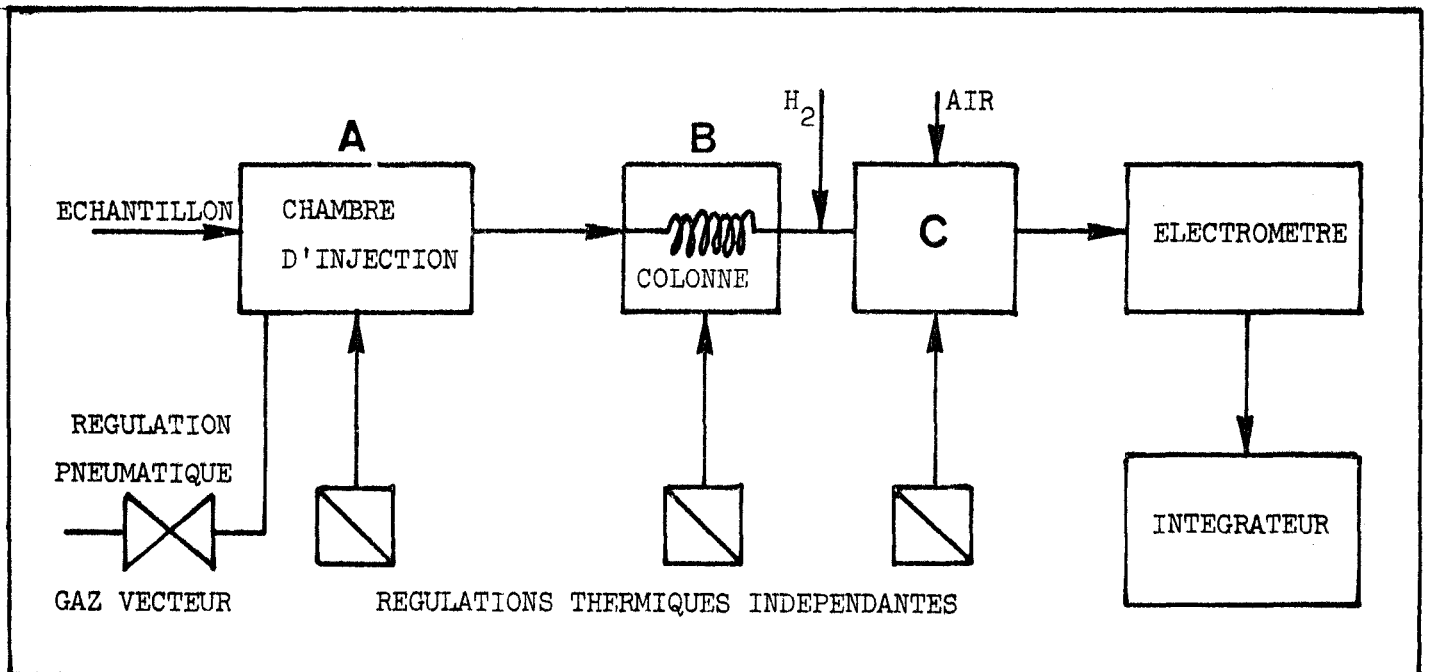


FIGURE 11.10

*Schéma simplifié du chromatographe*

L'élément fondamental est la colonne : tube rempli d'une phase stationnaire dans lequel on fait circuler une phase mobile constituée par un gaz inerte. L'échantillon gazeux introduit se partage entre la phase stationnaire et la phase mobile. Il est entraîné par le gaz vecteur et en tout point de la colonne il y a équilibre entre la fraction de soluté en solution dans la phase fixe et la fraction de soluté en solution dans la phase gazeuse.

Les colonnes utilisées sont du type traditionnel en acier inoxydable, le remplissage étant reporté en annexe.

A la sortie de la colonne, l'effluent, c'est-à-dire le gaz vecteur plus les composants de l'échantillon injecté, passe dans le détecteur qui le convertit en signal électrique à enregistrer.

Le détecteur de notre appareil est dit "détecteur à ionisation de flamme", basé sur le fait que les composants ionisés peuvent être détectés. Il est constitué par une flamme d'hydrogène brûlant dans l'air entre deux électrodes convenablement polarisées, cette flamme produit quelques ions et l'arrivée de substances organiques par la colonne qui y débouche, provoque une augmentation considérable du nombre d'ions. On peut donc mesurer la différence entre le signal de la flamme d'hydrogène seul et celui de la flamme d'hydrogène et de soluté (schéma en annexe).

### II.3.c. L'intégrateur

En aval de notre chromatographe, nous trouvons l'intégrateur LTT 4402 qui va traduire le signal transmis par l'électromètre en données numériques : c'est-à-dire les surfaces de pics détectés et les temps de rétention. Les commandes permettent :

- Le choix de l'unité de temps (dixième de minute, seconde, dixième de seconde)

- Le choix de la valeur de surface minimale (en  $\mu\text{v}\cdot\text{sec.}$ ) en dessous de laquelle toute surface mesurée est considérée comme non représentative.

- Le réglage de la sensibilité de pente (inverse de la valeur de la pente de la tangente à l'instant où l'intégration commence ou finit), qui permettra la détection des pentes.

- Le choix du temps de réflexion, temps nécessaire entre la fin d'un pic et l'ordre de correction de dérive de la ligne de base.

- La correction de ligne de base qui n'a lieu que pour une tension d'entrée à l'intégrateur inférieure à + 5 mv. Le correcteur de dérive de ligne de base n'est mis en fonctionnement par l'intégrateur qu'après un temps de réaction mesuré à partir de la disparition de la pente et s'il n'apparaît pas de nouvelle pente.

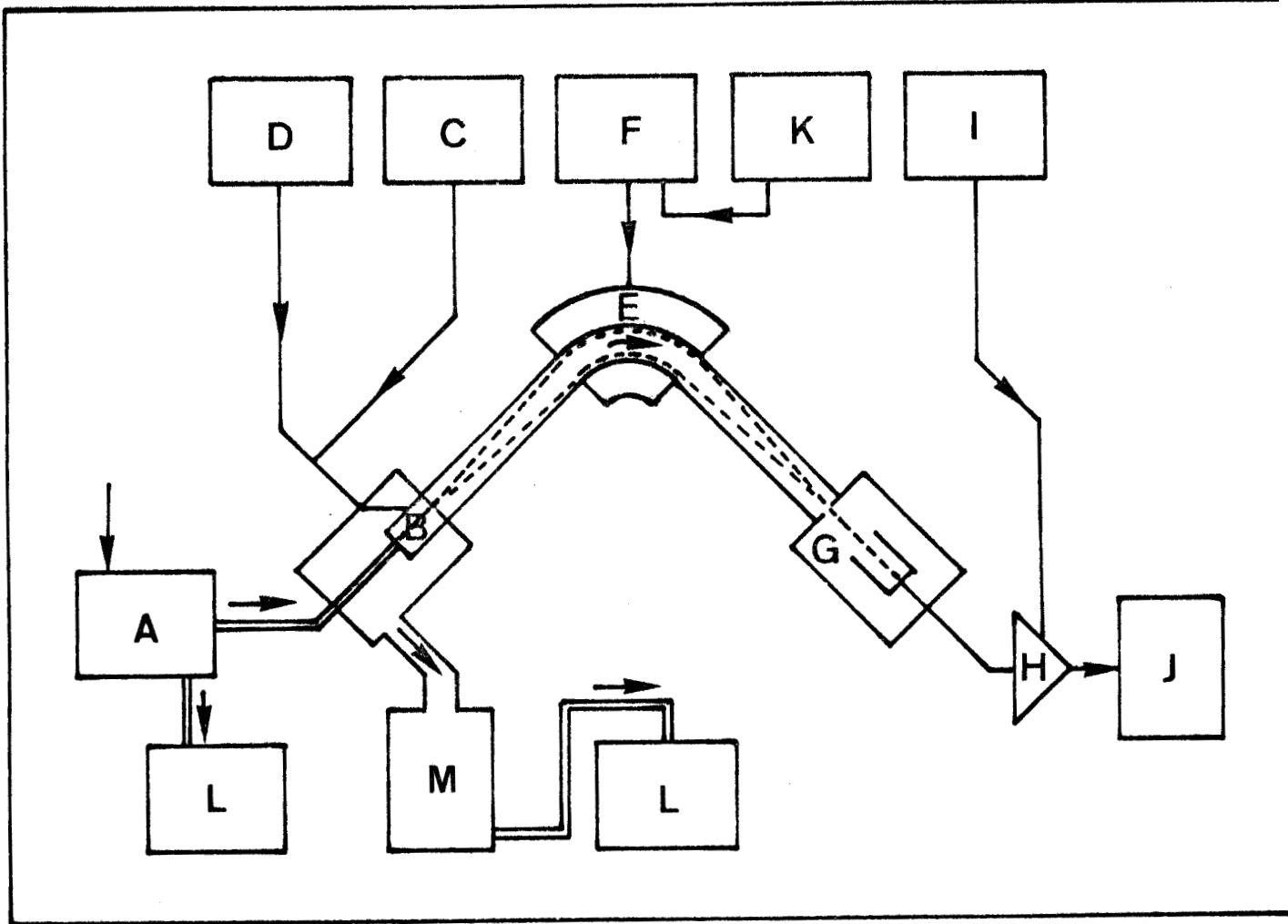
Un enregistreur SERVOTRACE, lui-même en aval de l'intégrateur, traduit graphiquement le signal de l'électromètre sous forme de pics.

#### II.3.d. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse produit des ions à partir des produits à analyser, ceux-ci évoluent indépendamment dans le vide et sont triés, au moyen de combinaisons de champs électriques et magnétiques, suivant leur rapport masse/charge. L'appareil permet de mesurer les quantités produites d'ions des diverses espèces présentes (24).

Comme nous l'avons vu, l'échantillon à analyser est d'abord séparé par chromatographie en phase gazeuse (GIRDEL 30), puis introduit dans une enceinte sous faible pression (100 Pa). Il est ensuite ionisé par bombardement d'électrons émis par un filament incandescent.

Les ions positifs sont ensuite accélérés par un champ électrique, puis les ions d'espèce différente sont séparés dans un champ magnétique. Enfin un détecteur met en évidence la présence d'ions et donne une information sur leur abondance, ces données sont transmises à l'enregistreur (Figure II.11).



- |                                      |                                     |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| A - Système d'introduction           | G - Détecteur                       |
| B - Source d'ions                    | H - Amplificateur                   |
| C - Alimentation                     | I - Alimentation de l'amplificateur |
| D - Source haute tension             | J - Ordinateur et enregistreur      |
| E - Electro-aimant                   | K - Balayage                        |
| F - Alimentation de l'électro-aimant | L - Pompes mécaniques               |
|                                      | M - Pompe à diffusion               |

FIGURE II.11

*Constitution d'un spectromètre de masse*

L'enregistrement ou spectre de masse donne l'abondance relative des ions. Le spectre comprend une échelle de masse et une échelle d'intensité. Parmi les pics correspondant aux espèces ioniques, on distingue le pic parent ou pic moléculaire qui représente l'ion moléculaire  $M_0^+$  non fragmenté, le pic de base c'est-à-dire le plus grand pic du spectre, les pics fragments résultant de la cassure de la molécule, les amas isotopiques traduisant la présence des isotopes (25).





BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 - P. VALLET  
"Thermogravimétrie" Monographie de Chimie Minérale,  
Gauthier-Villars 47 (1972).
- 2 - K. HEIDE, G. KLUGE, V. HLAWATSCH  
Thermochimica Acta, 36, 151 (1980).
- 3 - W.Y. WEN  
J. Applied Polym. Sc., 22, 2285 (1978).
- 4 - A.C. NORRIS, M.I. POPE, M. SELWOOD  
Thermochimica Acta, 35, 11 (1980).
- 5 - H.A. SCHNEIDER  
Polymer Bulletin, 2, 551 (1980).
- 6 - P. VERDAVAINE  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1980), n° 817.
- 7 - C. BAILLET, L. DELFOSSE, S. ANTONIK, M. LUCQUIN  
C.R. Acad. Sci., 274, 146 (1972).
- 8 - W.J. IRWIN  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1, 3 (1979).
- 9 - J.C.F. WILLIAMS  
J. Chem. Ser., 15, 10 (1862).
- 10 - M.P. STEVENS  
Characterization of Polymers by Gas Chromatography,  
Marcel Dekker, N.Y., 64 (1969).
- 11 - S.L. MADORSKY, S. STRAUSS  
Ind. Eng. Chem., 40, 848 (1948).
- 12 - W. H. PARISS, P.D. MOLLAND  
Brit. Plast., 33, 372 (1960).
- 13 - E. KIRAN, J.K. GILHAM  
J. Appl. Polym. Sci., 20, 931 (1976).
- 14 - Y. SUGIMIRA, S. TSUGE  
J. Chromatographic Sc., 17, 269 (1979).

- 15 - J.L. WUEPPER  
*Anal. Chem.*, 51, 997 (1979).
- 16 - J. NAVEAU  
*J. Chromatogr.*, 174, 109 (1979).
- 17 - Société GIRDEL et D.G.R.S.T.  
Brevet n° 1 598 364 (1968).
- 18 - J.Q. WALKER  
*Chromatographia*, 5, 547 (1972).
- 19 - J. TRANCHANT  
*Manuel Pratique de C.P.G.*, Masson (1964 à 1969).
- 20 - G. LAVOUE  
*La C.P.G. et ses applications*, Labo France. (1976)
- 21 - O.E. SCHUPP  
*Gas Chromatography*, Interscience Publishers (1968).
- 22 - J. LEBBE  
*Sciences et Techniques de l'Ingénieur*, P 765 (1969).
- 23 - D. AMBROSE  
*Gas Chromatography* (1971).
- 24 - J. VASTEL  
*Sciences et Techniques de l'Ingénieur*, P 2615 (1975).
- 25 - F.W. Mac LAFFERTY  
*Spectrographie de masse*, Ediscience (1969).

C H A P I T R E     I I I

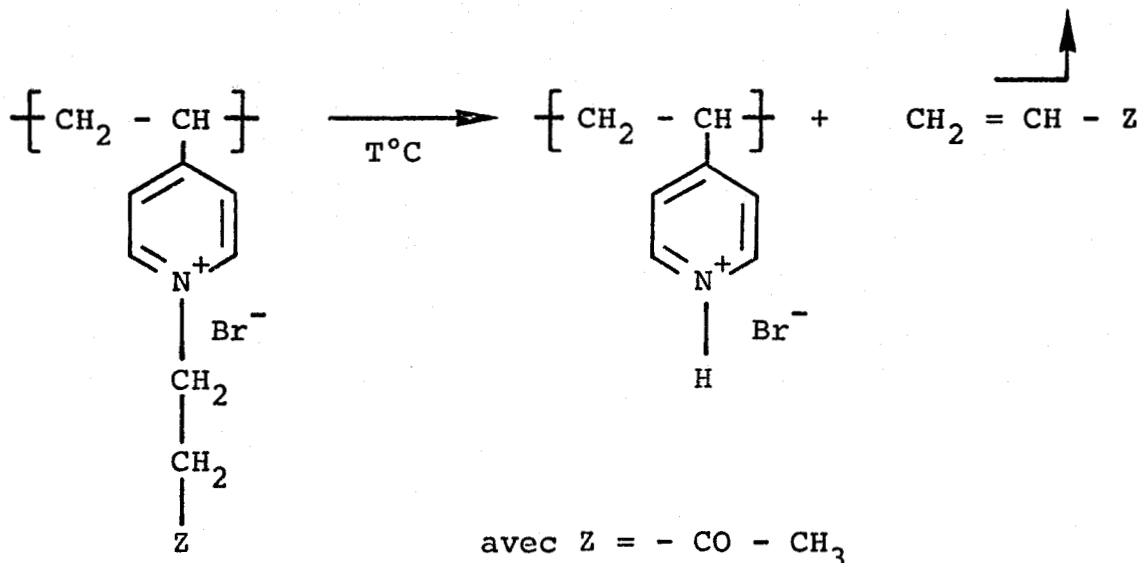
ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE



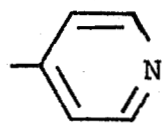
III.1 - PREAMBULE

Les différents objectifs de cette étude étaient les suivants : l'étude de la stabilité thermique des différents composés préalablement synthétisés et comparaison des propriétés mises en évidence avec celles déjà notées par P. VERDAVAINE(1) et L. MUTEAU (2) avec en corollaire la généralisation de la réaction de rétrogradation mise en évidence (voir ci-dessous) dans le cas du bromure de poly(N(oxo 3 Butyl) Vinyl 4 pyridinium)) et l'étude des phénomènes de dégradation à températures modérées pour obtenir des données utiles à l'explication des phénomènes d'autoinflammation qui feront l'objet de la suite de ce travail.

Réaction de rétrogradation



- avec Z =
- CO - CH<sub>3</sub>
  - CO - NH<sub>2</sub>
  - CO - OH
  - CO - OCH<sub>3</sub>

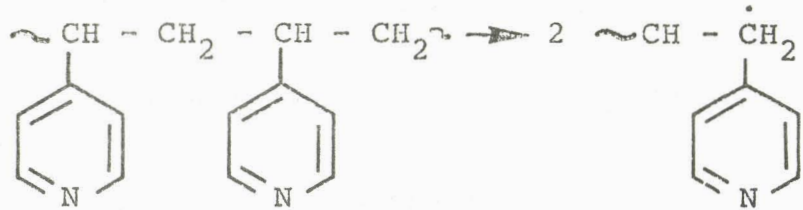


### III.2 - ETUDE DE LA P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

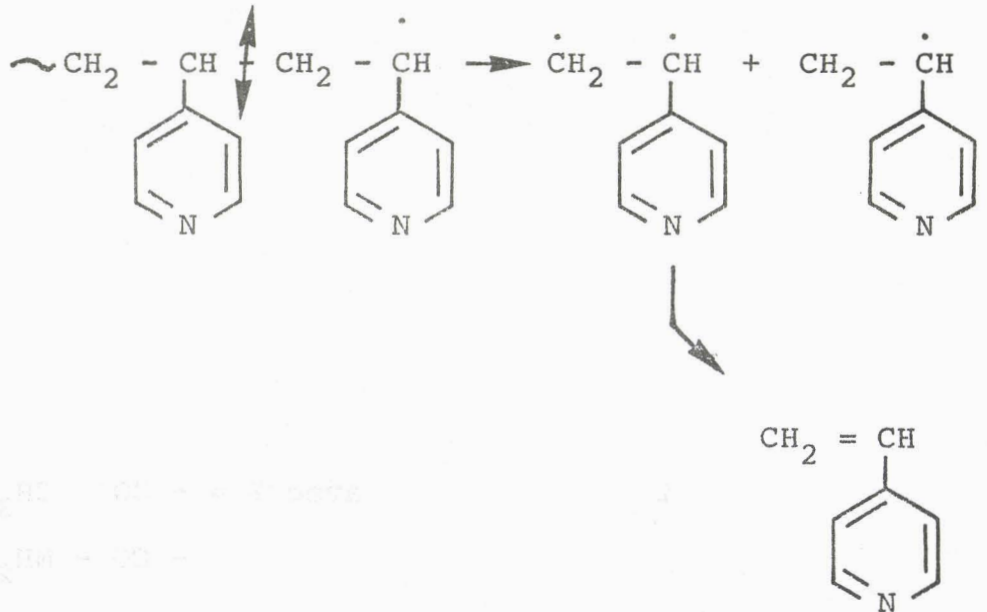
#### III.2.a. Etude de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr en thermogravimétrie vraie

Nous pouvons rappeler, après étude de la littérature (3-7), le comportement thermique de la P4VP qui se décompose entre 245°C et 450°C. Cette décomposition qui s'effectue en deux étapes, dont une largement majoritaire, a été rapprochée de celle du polystyrène et elle peut s'assimiler à une dépolymérisation suivant le mécanisme en chaîne :

scission



propagation



L'étude thermogravimétrique de la P4VPH<sup>+</sup> sur laquelle a été fixée de la vinyl méthyl cétone (P4VPH<sup>+</sup>-VMC), a montré que ce polymère se dégradait en quatre étapes et que le début de dégradation se situait vers 110°C (2,7). Ce comportement se retrouve pour nos polymères, comme nous le montre la figure III.1 qui présente le thermogramme de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à 50 %.

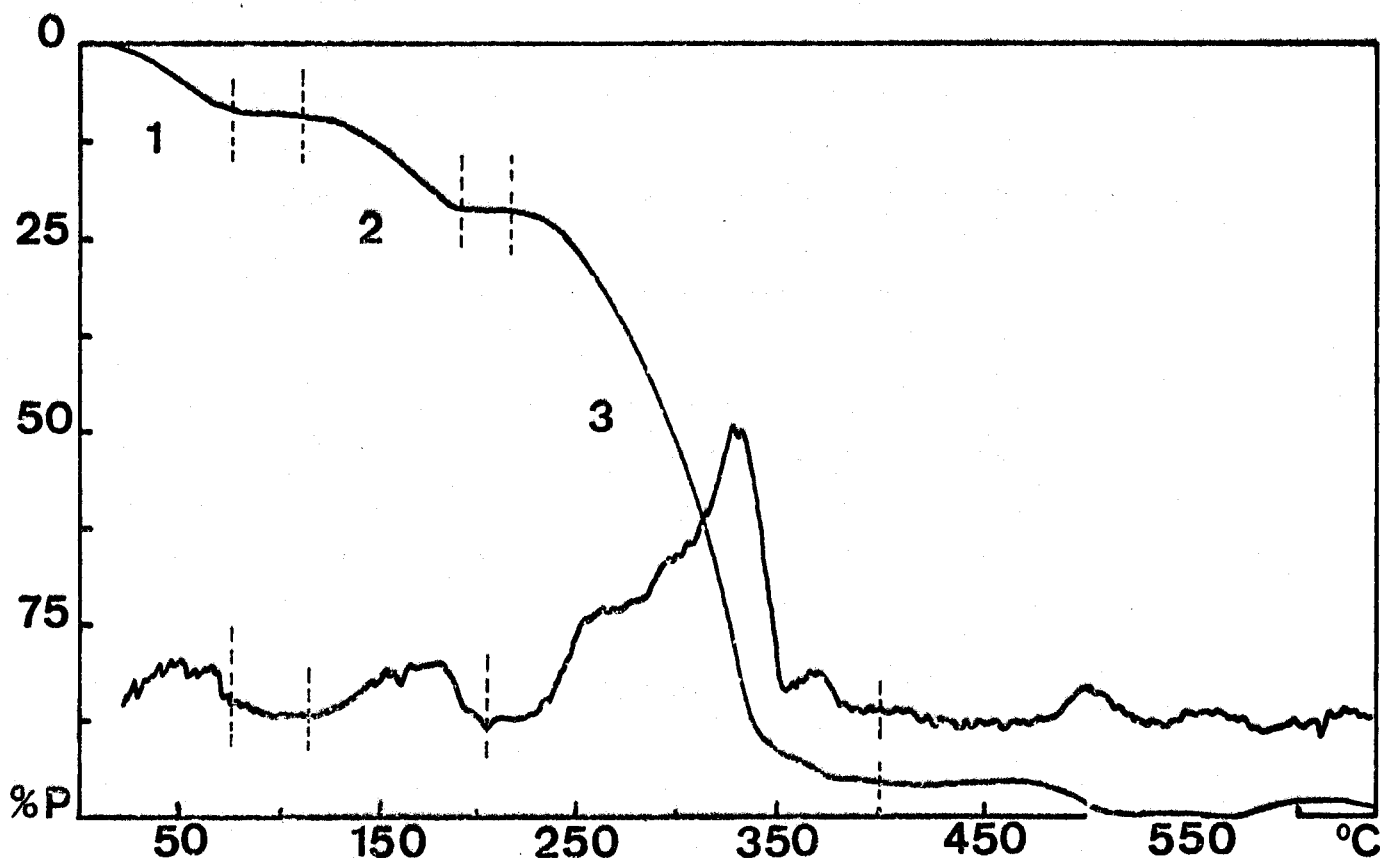


FIGURE III.1  
Thermogramme de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à 50 %

Entre la température ambiante et 100°C, nous observons une perte de masse que nous attribuons à des produits volatils et à l'eau (1,8), car nos polymères sont hygroscopiques, nous ne reproduirons pas cette perte ultérieurement. La seconde perte de masse apparaît vers 120°C, puis la masse reste stable entre 195°C et 220°C. A 220°C commence une décomposition du polymère en deux étapes confuses, d'abord entre 220°C et 280°C puis entre 280°C et 400°C, température à laquelle la décomposition est quasiment terminée.

Nous avons procédé à l'analyse systématique en thermogravimétrie vraie des P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à différents taux, (Figure III.2) et nous pouvons dire que les phénomènes décrits précédemment se retrouvent : la température de la première perte de masse concernant le polymère se situe entre 120°C et 150°C et la seconde phase de décomposition entre 220°C et 250°C.

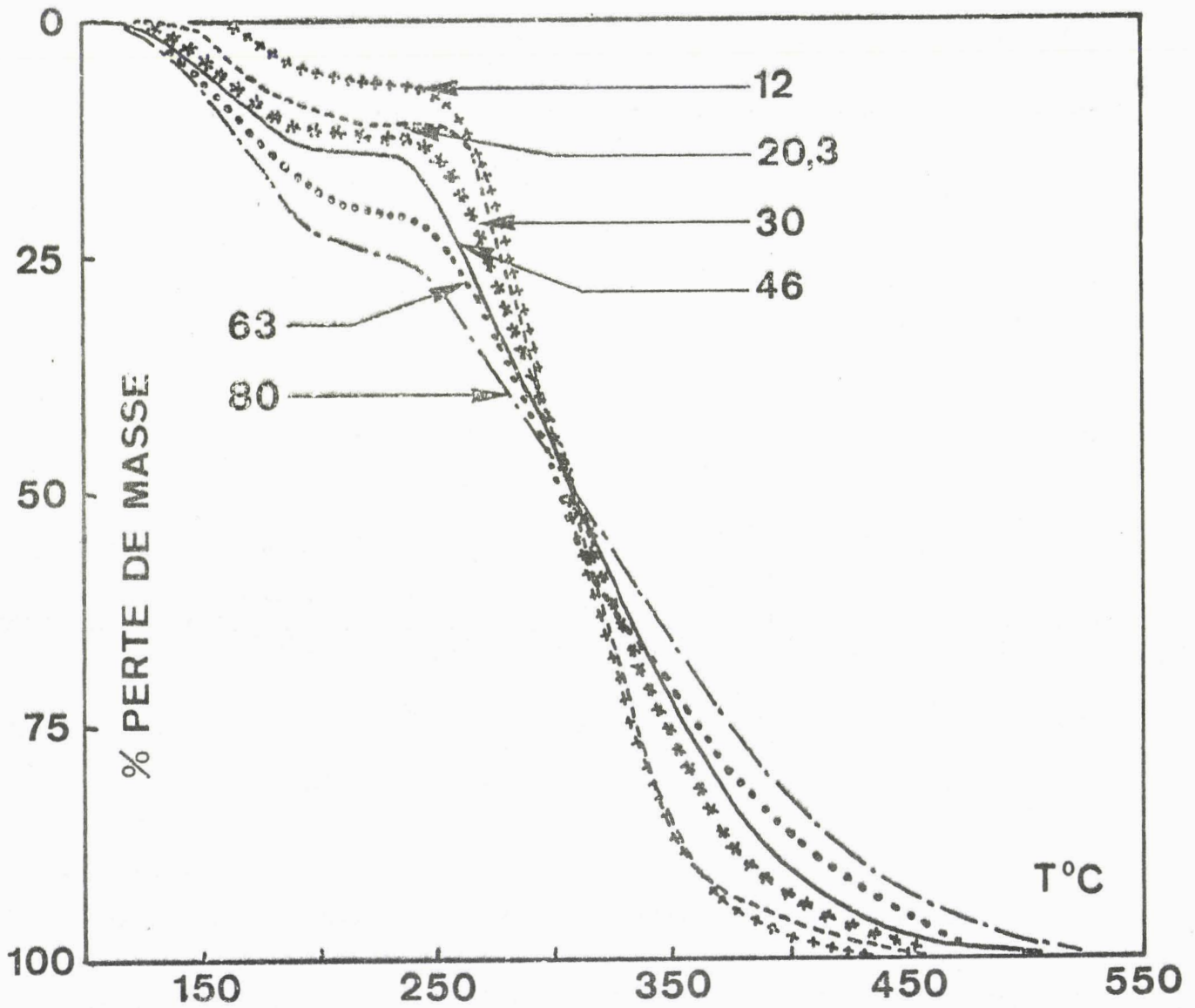


FIGURE III.2

Thermogrammes de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à différents taux de greffage (12 ; 20,3 ; 30 ; 46 ; 63 ; 80 %)

Le tableau suivant présente d'une part, la fraction pondérale de l'acide acrylique dans la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr aux taux considérés, d'autre part, la perte de masse mesurée au palier à 220°C (Tableau III.1).





$\tau_m$ %	% $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ en poids	perte à 220°C %
12	7,0	6,4
20,3	10,7	11
30	14,3	12,4
46	17,5	14,2
63	22,5	20,2
80	23,9	24,5

TABLEAU III.1

Tableau de composition et des pertes des P4VPH<sup>+</sup>-AAcr  
à différents taux

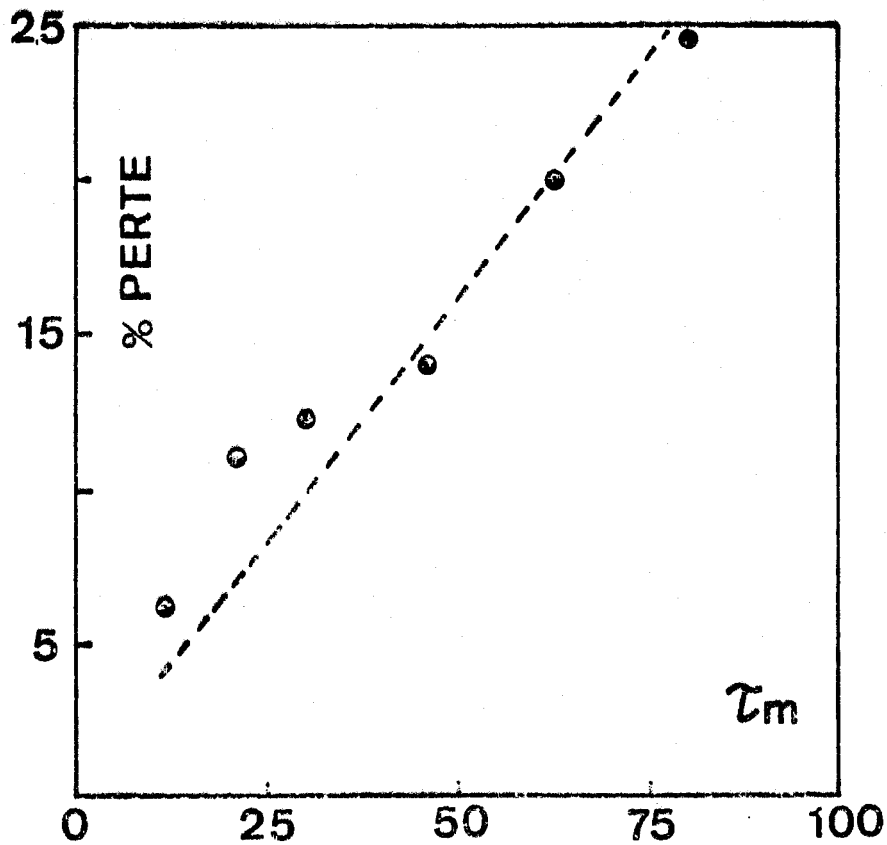


FIGURE III.3

Courbe du pourcentage de perte à 220°C en fonction de  $\tau_m$



Il apparaît nettement qu'il faut rapprocher le taux de perte de masse du pourcentage d'acide acrylique dans les polymères étudiés (Figure III.3). Il reste cependant à identifier avec certitude le produit libéré pour obtenir la définition complète de la réaction de rétrogradation.

III.2.b. Caractérisation du produit libéré par la dégradation de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

Pour réaliser cette caractérisation, nous avons utilisé le dispositif d'analyse de gaz émis déjà décrit. Dans ce cas, cependant, le pyrolyseur est utilisé de façon classique, c'est-à-dire que l'air est éliminé, puis on procède à la pyrolyse et on injecte le(s) gaz dans le chromatographe.

Cette méthode permet d'éviter les problèmes de piégeage et de choix du solvant avant injection dans le chromatographe. Nous avons, dans les mêmes conditions, injecté de l'acide acrylique, afin de faire l'identification par comparaison de(s) gaz libéré(s). Cette identification a été confirmée par spectrométrie de masse (9).

Les conditions d'analyse adoptées sont reportées ci-dessous :

Conditions d'analyse

- Colonne de 1,4 m, imprégnée à 10 % de SE 30 sur chromosorb WHMDS
- Chromatograph Girdel 3000. Pyrolyseur 75 PY 1
- T°C de pyrolyse : 200°C. Temps de pyrolyse : 50 s
- T°C du four : 210°C
- T°C injecteur et détecteur : 220°C
- Sensibilité : 10
- Atténuation sur chromatographe : 4

La figure III.4 montre d'une part les chromatogrammes de l'acide acrylique seul et des gaz émis par la dégradation, d'autre part le spectre de masse de ces mêmes gaz.

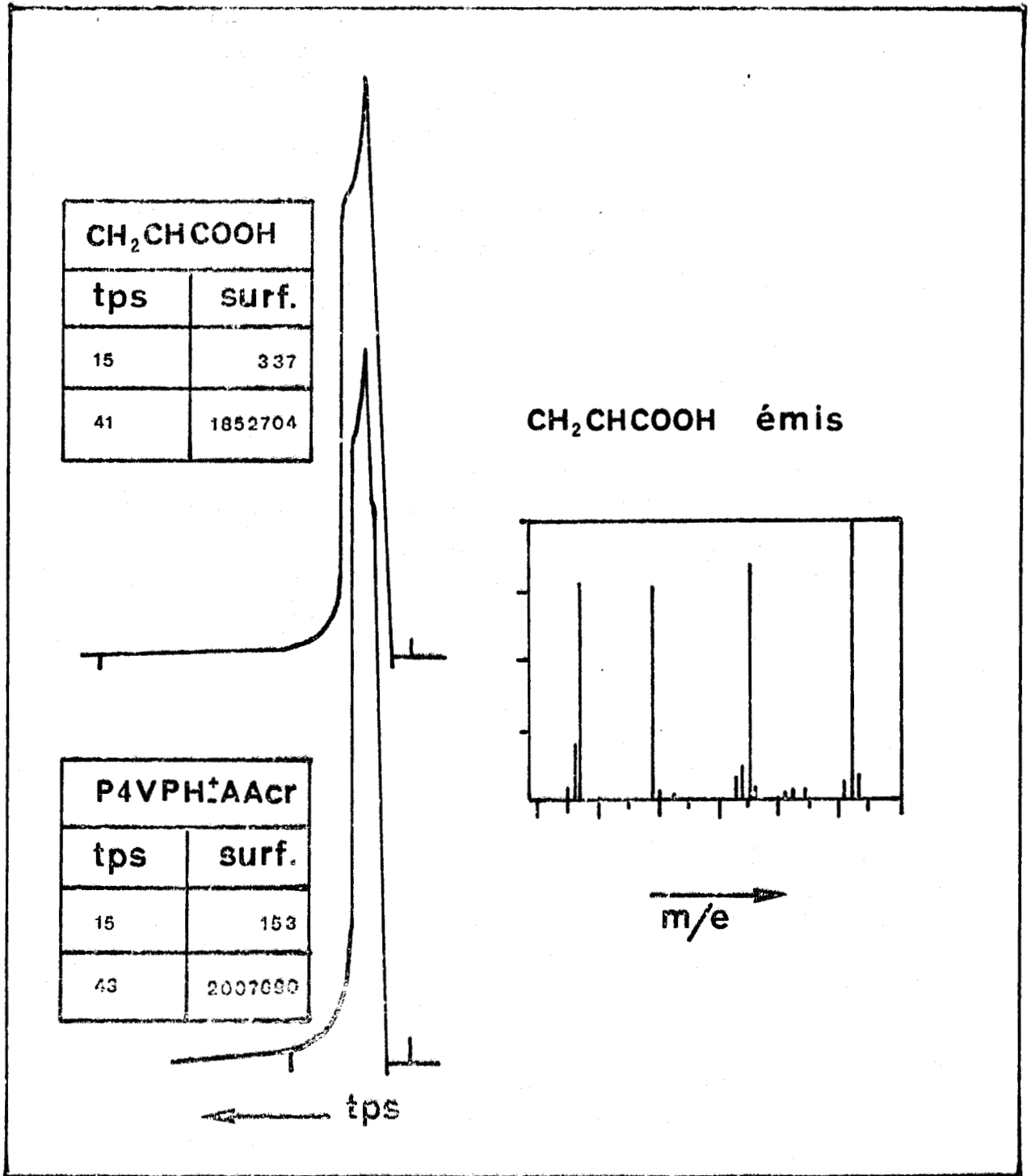


FIGURE III.4

Caractérisation du gaz émis



III.2.c. Etude de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr en thermogravimétrie isotherme

L'étude en thermogravimétrie vraie a montré que la réaction de rétrogradation se produisant à une température indépendante de  $\bar{r}_m$  et que le taux de perte de masse était proportionnel au taux de greffage.

Sur la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à 50 %, nous avons réalisé une série de décompositions isothermes en utilisant la thermobalance Th 59 et l'analyseur thermogravimétrique 951. La figure III.5 regroupe ces thermogrammes isothermes.

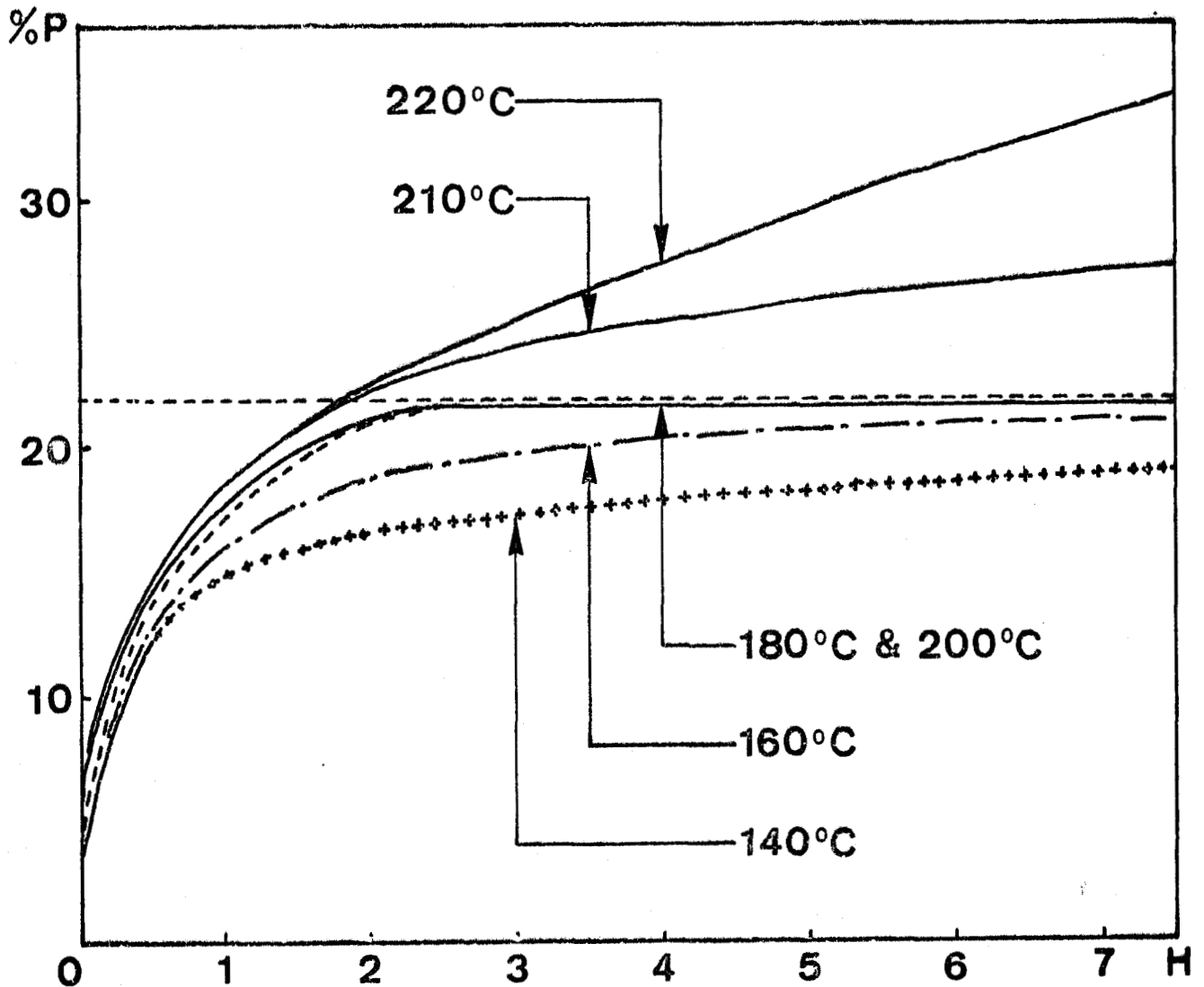


FIGURE III.5

Thermogrammes isothermes de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à 50 %  
(% perte de masse en fonction du temps en heures)

On peut constater, pour des températures de l'ordre de 140°C à 200°C, que les courbes de pertes de masse ont une pente assez forte pendant la première heure, puis celle-ci diminue progressivement et les courbes tendent vers une valeur limite. La limite maximale pour les courbes à 180°C et 200°C, correspond à une perte de masse de 22 %, dans laquelle il faudra tenir compte de la perte d'eau déjà notée et évaluée en thermogravimétrie vraie à 8 %. Au-delà de 200°C, les courbes gardent une pente positive correspondant à une lente décomposition du polymère.

Les spectres infra-rouges de composés résiduels à 140°C, 160°C, 180°C et 200°C montrent les modifications chimiques en particulier la diminution ou la disparition de la bande à 1700  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction  $\text{C}=\text{O}$  de l'acide acrylique, et on voit réapparaître le spectre de la P4VPH<sup>+</sup>.

Il faut noter qu'aucune autre modification n'est apparue puisqu'il n'y a pas de nouvelle bande, mais il faut aussi tenir compte de ce que les coupures de chaîne ne seraient pas détectées par la thermogravimétrie ou la spectrophotométrie infra-rouge. Ces coupures très probables affecteraient la masse moléculaire du polymère mais pas la masse totale mesurée.

Le phénomène de dégradation thermique concernant la perte de masse étudiée semble donc reproduire l'élimination de l'acide acrylique de la chaîne. En tenant compte de la perte de l'eau, la limite notée précédemment serait de 14 % pour un taux de greffage de 50 %, ce qui corrobore les résultats en thermogravimétrie vraie.

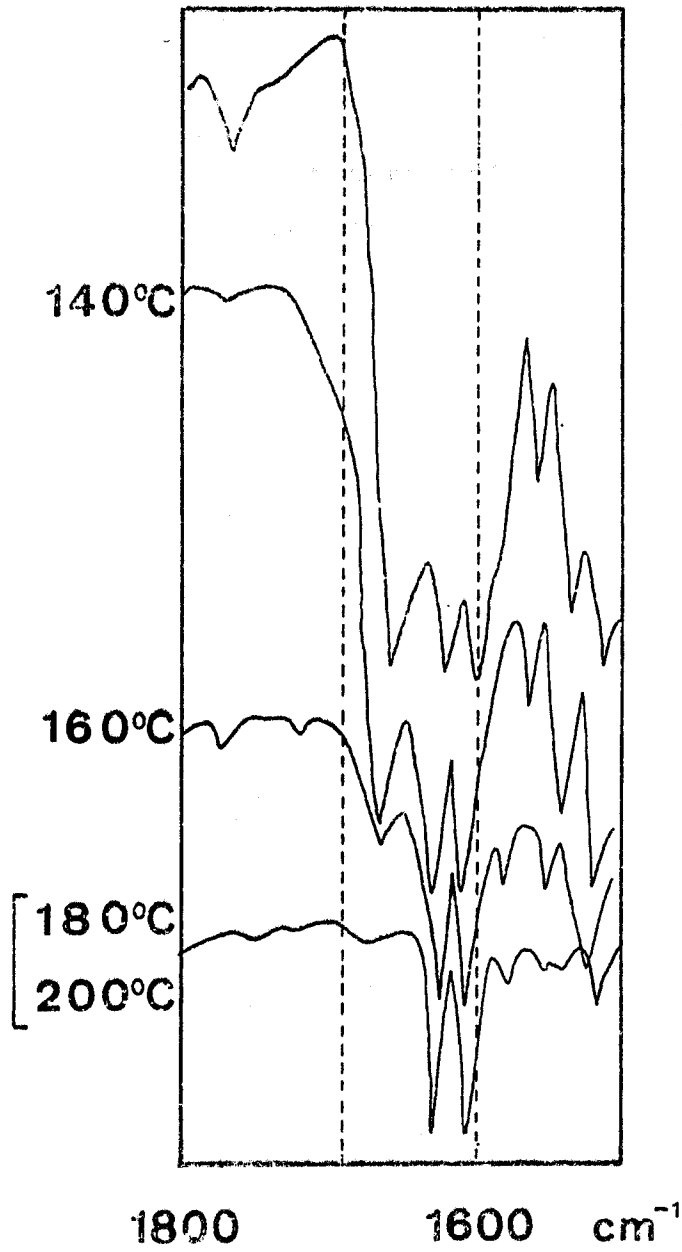


FIGURE III.6  
Evolution des spectres I.R.

III.3 - ETUDE DES P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP

Comme pour la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr, nous avons procédé aux analyses thermogravimétriques des P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP (Figure III.7).

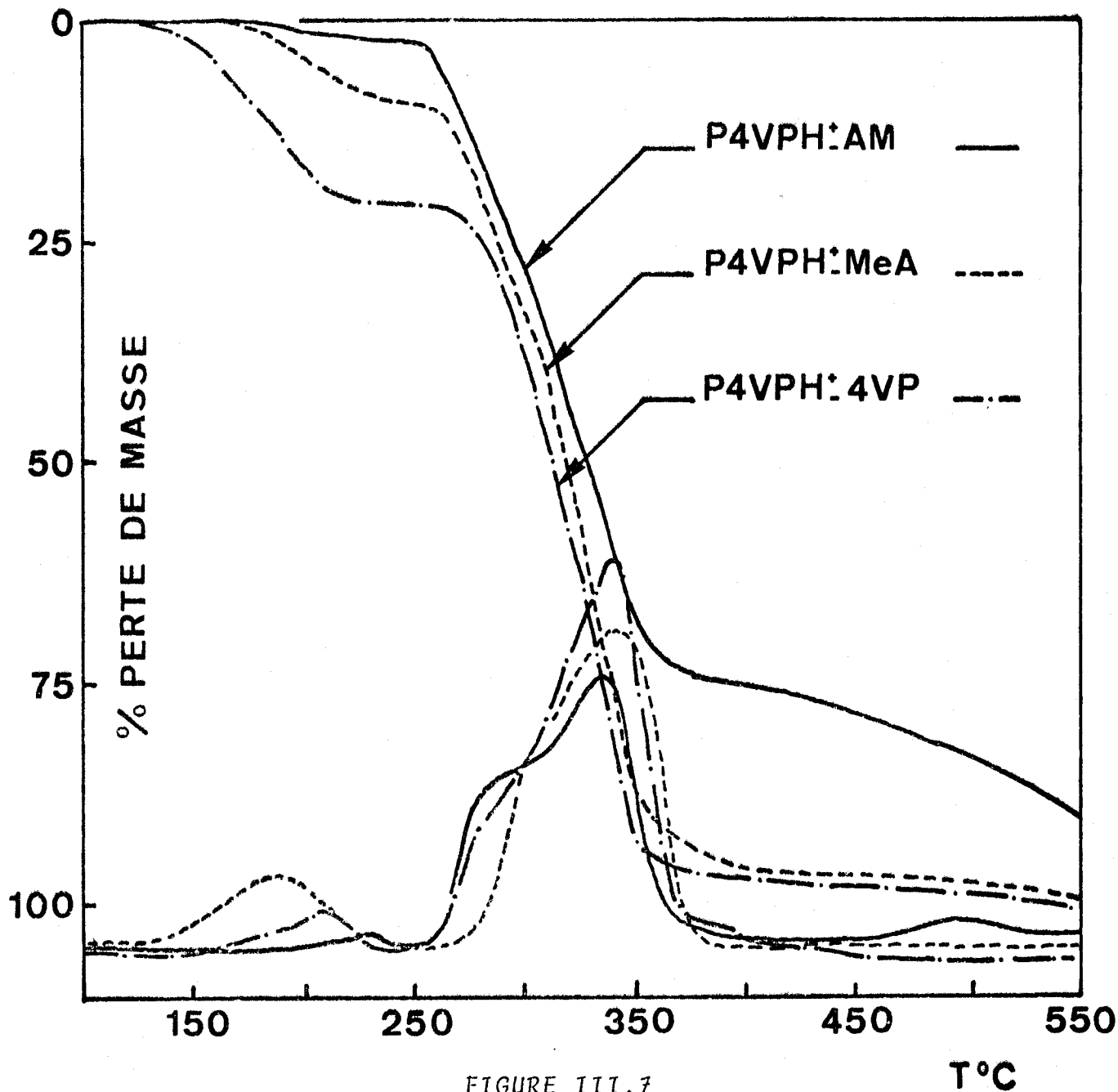



FIGURE III.7  
Thermogrammes des P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP



Dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup>-AM, nous observons une légère perte de masse entre 200° et 250°C, pour la P4VPH<sup>+</sup>-MeA et la P4VPH<sup>+</sup>-4VP, cette première perte de masse est enregistrée entre 150° et 230°C. Dans tous les cas, nous constatons ensuite la présence d'un palier entre 230° ou 250°C et 270°C, et la destruction du polymère entre 270° et 450°C, en deux étapes comme précédemment (10).

Nous avons fait figurer les courbes dérivées, ce qui permet de confirmer la légère perte de masse déjà notée pour la P4VPH<sup>+</sup>-AM et le déplacement des températures de la première perte de masse pour les P4VPH<sup>+</sup>-MeA et P4VPH<sup>+</sup>-4VP. Le tableau III.2 montre, la fraction pondérale des différents greffons des P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA et P4VPH<sup>+</sup>-4VP.

	% CH <sub>2</sub> CHCONH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHCOOCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH 	Perte à 230°C
P4VPH <sup>+</sup> -AM	18,9	3,0
P4VPH <sup>+</sup> -MeA	10,0	10,0
P4VPH <sup>+</sup> -4VP	25,6	21,1

TABEAU III.2

Tableau de constitution et des pertes des P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP

Nous voyons une bonne correspondance entre les pertes de masses enregistrées pour les P4VPH<sup>+</sup>-MeA et P4VPH<sup>+</sup>-4VP et les fractions pondérales des éthyléniques portés par ces polymères.

Mais il apparaît pour la P4VPH<sup>+</sup>-AM que nous sommes loin d'avoir cette correspondance entre la perte de masse constatée et celle que nous enregistrons pour la perte de l'éthylénique.



Il faut noter que l'acrylamide ne se vaporise pas aux températures d'analyses ( $T^{\circ}\text{C}$  d'ébullition :  $125^{\circ}\text{C}$  sous 25 mbars,  $116,5^{\circ}\text{C}$  sous 10 mbars, Polymer Handbook VI.1). Si on examine un thermogramme de l'acrylamide seul réalisé dans les mêmes conditions (Figure III.8), il apparaît que celui-ci se dégrade en deux étapes distinctes d'abord une faible perte de masse entre  $220^{\circ}$  et  $270^{\circ}\text{C}$  puis une dégradation totale entre  $400^{\circ}$  et  $450^{\circ}\text{C}$ .

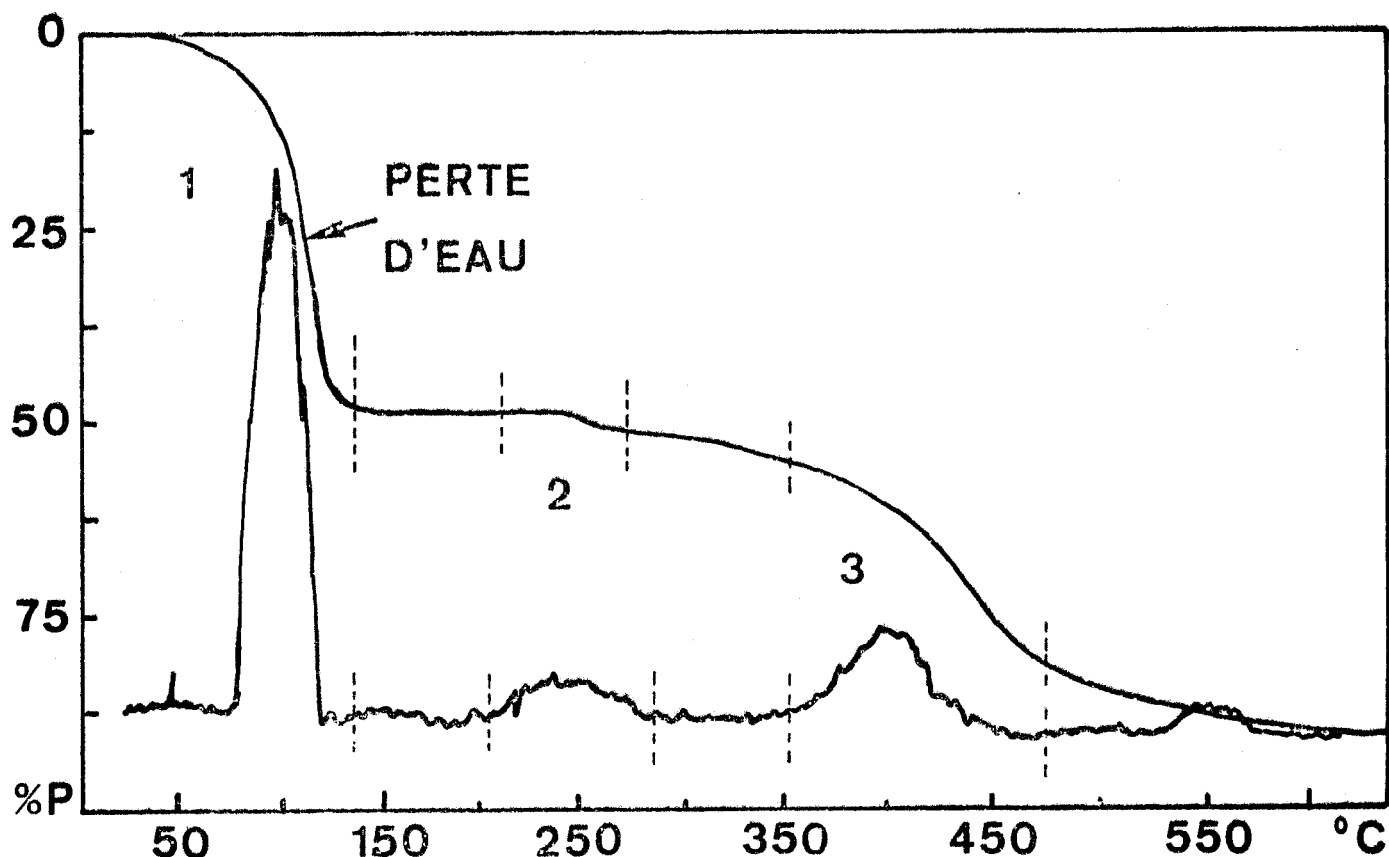


FIGURE III.8

*Thermogramme de l'acrylamide*

On peut donc supposer que l'acrylamide se détache de la chaîne comme les autres éthyléniques mais qu'il n'est pas entraîné par le courant d'azote, qu'il reste dans la nacelle et se dégrade progressivement. Il faut remarquer que les dégradations de la  $\text{P4VP}^+$  seule et la  $\text{P4VP}$  se situent entre  $250^{\circ}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  (1) (voir les thermogrammes en annexe) et celà correspond à nos secondes pertes de masse de nos polymères. Pour la  $\text{P4VP}^+-\text{AM}$ , nous noterons qu'il reste 21,9 % de la masse initiale après  $400^{\circ}\text{C}$  soit sensiblement après la destruction de la chaîne, ce qui peut donc étayer notre hypothèse.

III.4 - ETUDE DES COPO ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC ET P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC

III.4.a. Etude des copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC et P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC en thermogravimétrie

Cette analyse a été menée dans les mêmes conditions et avec le même matériel que précédemment. La figure III.9 reporte les thermogrammes de ces deux polymères.

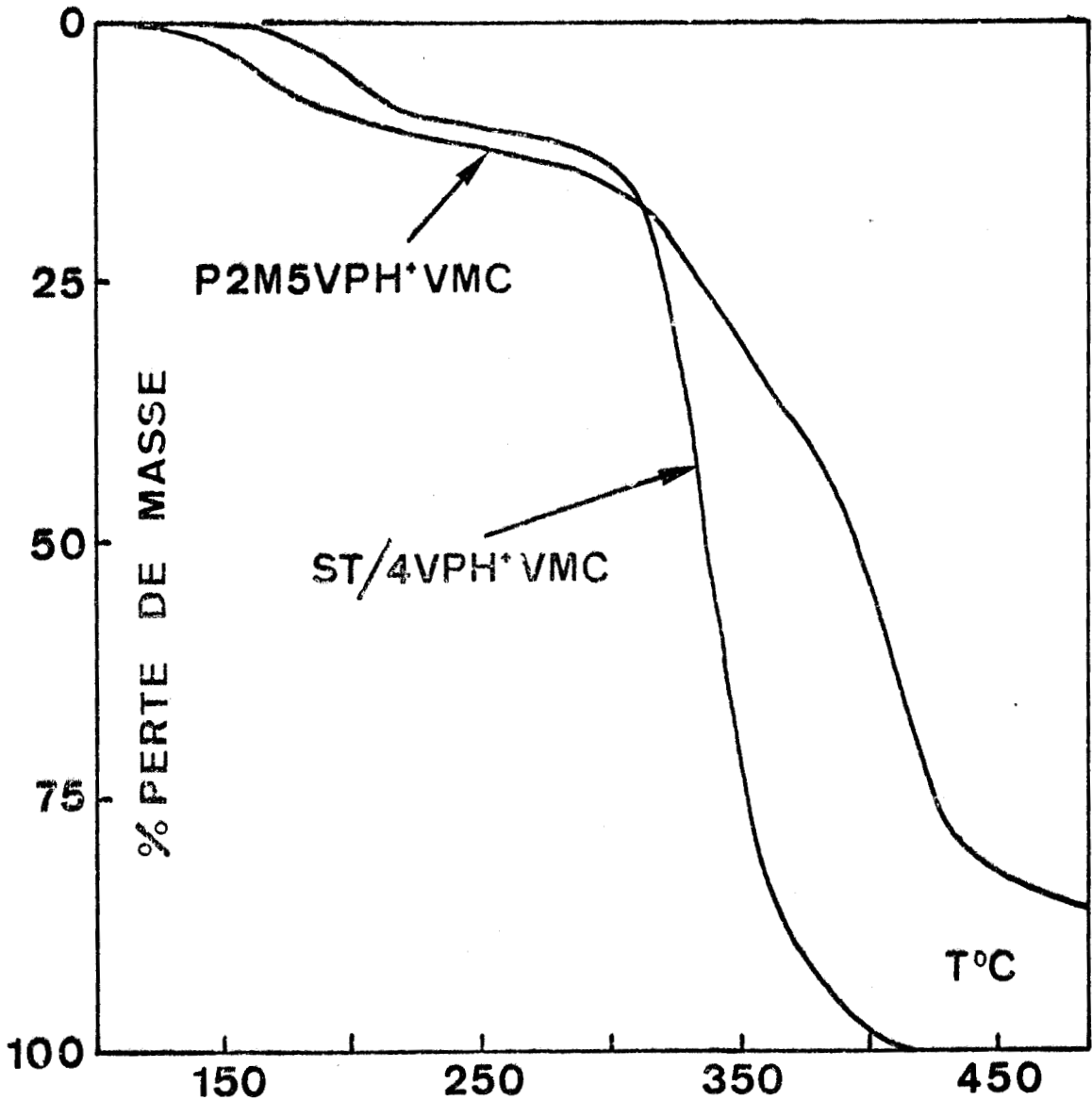


FIGURE III.9

Thermogrammes des copolymères ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC et P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC



Nous enregistrons la première perte de masse entre 140° et 220°C, le palier entre 220° et 280°C et la destruction totale entre 280° et 420°C, toujours en deux étapes. Les taux de quaternisation sont de 50 %, soit dans le cas du copo ST/4VP à 33 % un taux de 16,5 % par rapport à l'ensemble, nous obtenons donc les fractions pondérales reportées dans le tableau III.3 et qui sont comparées aux pertes au palier vers 230°C.

	% VMC	perte à 230°C
Copo ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC	9,0	10,0
P2M5VPH <sup>+</sup> -VMC	15,4	13,0

TABLEAU III.3

*Fraction pondérale de VMC et pertes à 230°C des Copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC et P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC*

III.4.b. Etude des copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC et P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC en thermogravimétrie isotherme

Les études faites en thermogravimétrie isotherme sur ces deux polymères ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr. Les figures III.10 et III.11 présentent les courbes de perte de masse de ces deux polymères respectivement. Ces courbes comme les précédentes ont une pente assez forte pendant la première heure, puis elles tendent vers une valeur limite. Dans le cas du copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC, la limite maximale pour 200°C est de 16 %, en tenant compte de la perte d'eau de 7 % notée en thermogravimétrie vraie, cette limite correspond à la fraction pondérale

de VMC dans le polymère. De même la limite maximale à 200°C est de 15 % pour la P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC, la perte d'eau étant de 2 % dans ce cas, nous retrouvons ici aussi la fraction de VMC contenue dans le polymère. Au-delà de 200°C, dans les deux cas, les courbes gardent une pente positive et les polymères continuent de se dégrader.

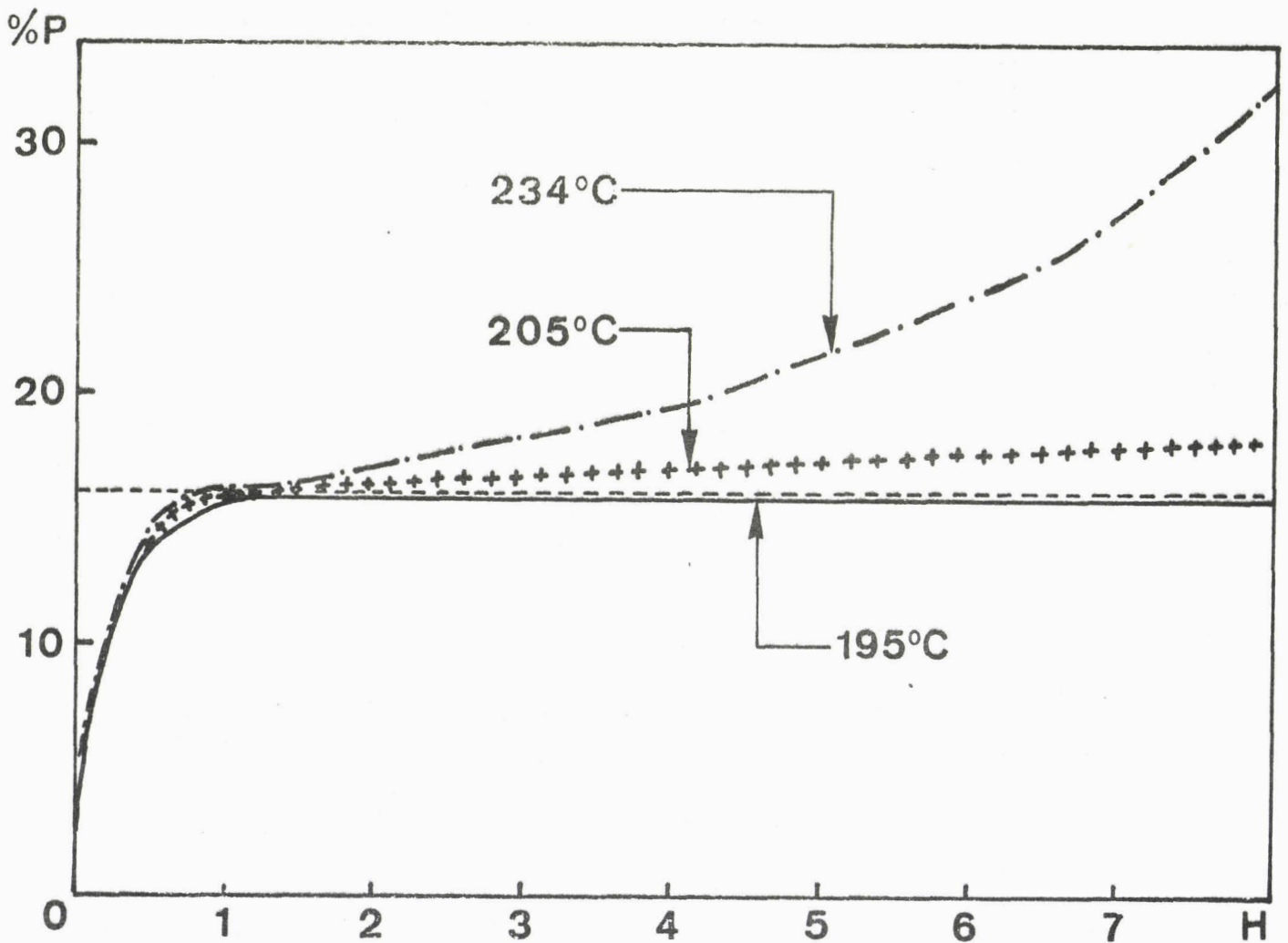


FIGURE III.10

Thermogrammes isothermes du copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC  
(% de perte de masse en fonction du temps en heures)



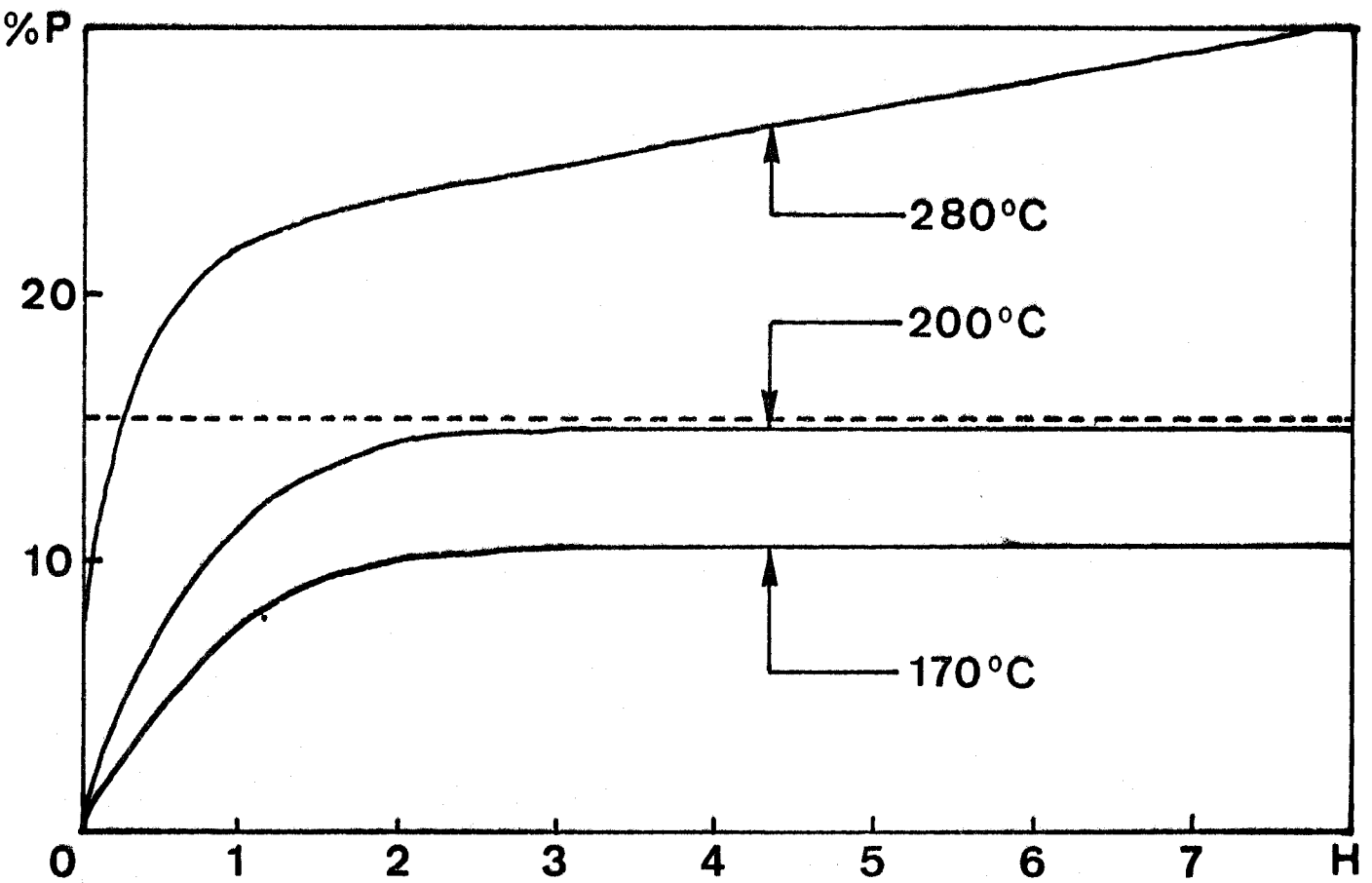


FIGURE III.11

*Thermogrammes isothermes de la P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC  
(% de perte de masse en fonction du temps en heures)*

### III.5 - ETUDE CINETIQUE

Les différentes analyses menées en thermogravimétrie vraie et décrites ci-dessus permettent de suivre l'évolution des processus réactionnels et à l'aide des courbes de perte de poids de préciser les paramètres cinétiques. Les nombreuses méthodes d'étude proposées par la littérature seront mentionnées, rappelées ou commentées en annexe, pour notre développement, nous avons repris la méthode de COATS et REDFERN (11) utilisée dans les travaux antérieurs (1,2,6,7). Les résultats ainsi obtenus permettent alors la comparaison.

En ce qui concerne la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr aux différents taux, la figure III.12 nous montre l'évolution de

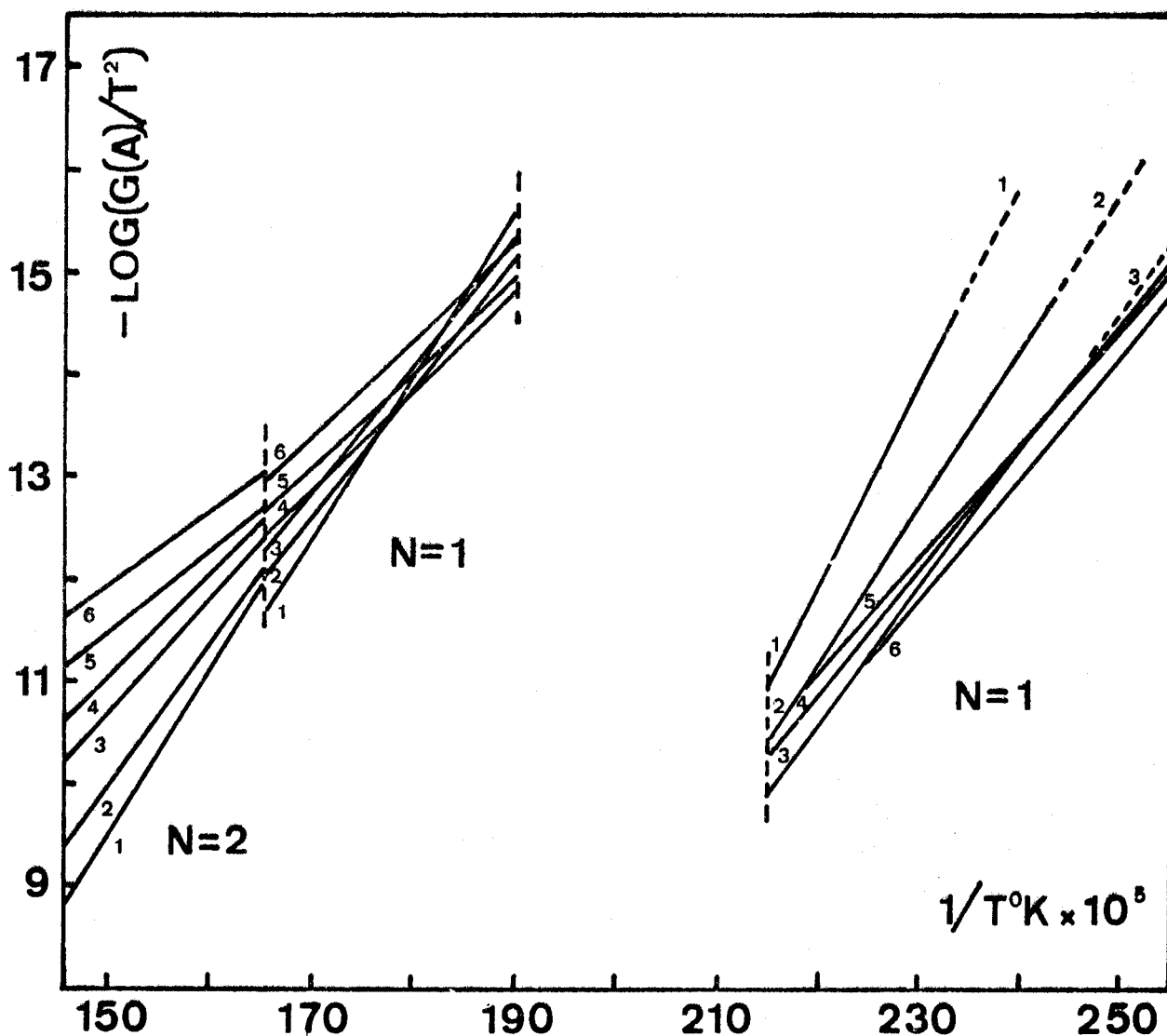
$$- \text{Log} \left[ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] \quad (n \neq 1) \quad \text{ou de} \quad - \text{Log} \left[ \frac{- \text{Log}(1-\alpha)}{T^2} \right] \quad \text{en}$$

fonction de  $\frac{1}{T}$ .

T étant la température en °K correspondant à  $\alpha$  fraction de A décomposée. Nous pouvons déterminer ainsi les ordres de réaction et les énergies d'activation lors des décompositions des divers polymères considérés, en effet si nous obtenons une droite pour traduire l'évolution notée plus haut à une valeur de n, celle-ci sera l'ordre de la réaction, d'autre part la pente de la droite aura pour valeur E/R ce qui permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation.

Comme il a été établi précédemment, nous sommes en présence de deux réactions distinctes : la réaction de rétrogradation puis la destruction de la chaîne polymère. Nous avons donc fait des traitements de calcul différents en prenant pour  $\alpha$  la fraction décomposée par rapport au greffon (réaction de rétrogradation) ou par rapport à la chaîne restante (seconde réaction), les évaluations étant faites de 10° en 10°C.

De même la figure III.13 présente ces traitements graphiques pour le P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP, copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC, P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC.

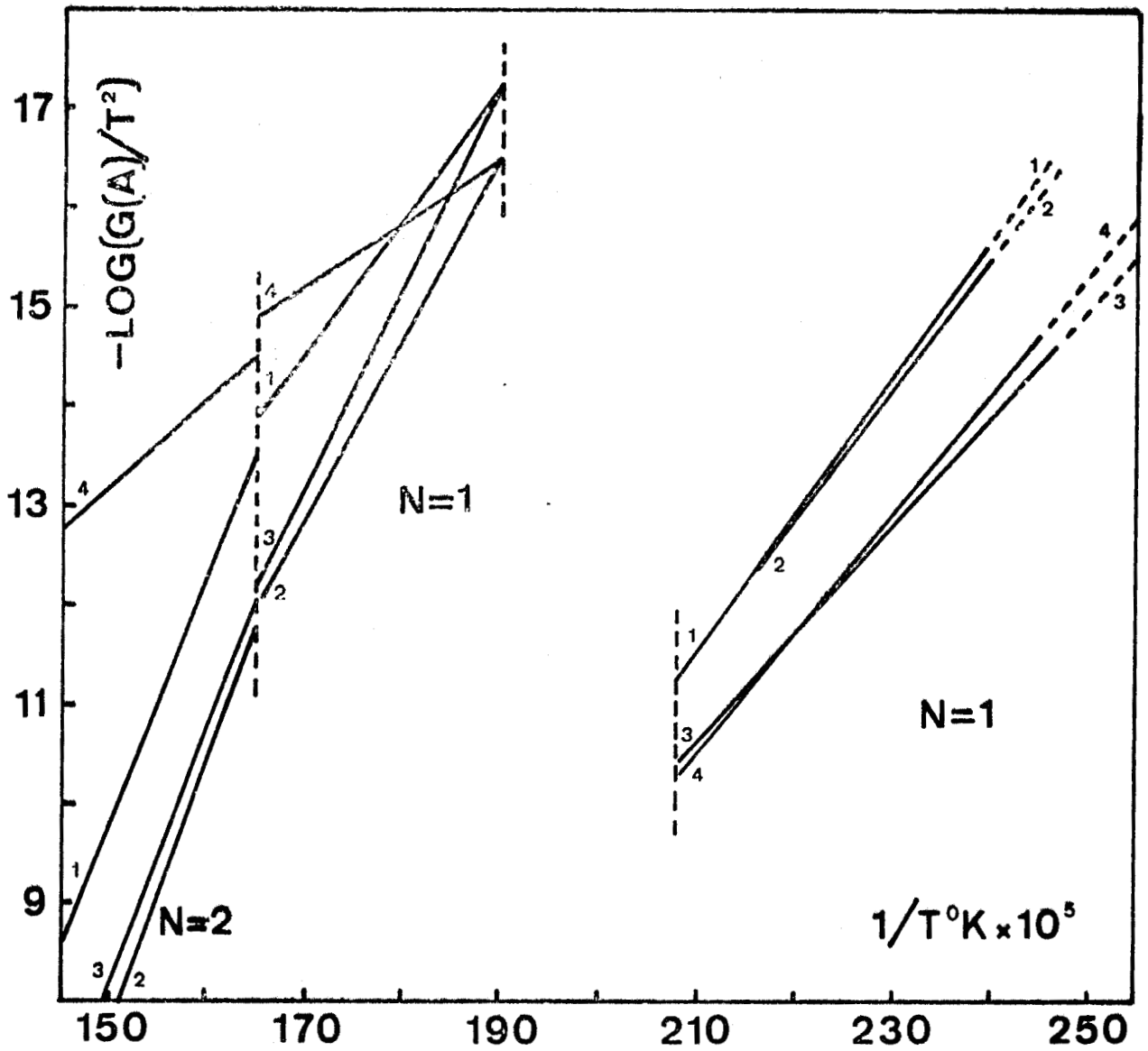


1 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	12 %	4 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	46 %
2 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	20,3 %	5 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	63 %
3 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	30 %	6 : P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	80 %

FIGURE III.12

Détermination des ordres de réaction et des énergies d'activation lors de la décomposition des P4VPH<sup>+</sup>-AAcr





1 : Copo ST/4VPH<sup>+</sup>-VMC

2 : P4VPH<sup>+</sup>-MeA

3 : P4VPH<sup>+</sup>-4VP

4 : P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC

FIGURE III.13

Détermination des ordres de réaction et des énergies d'activation lors des décompositions des P4VPH<sup>+</sup>-MeA, P4VPH<sup>+</sup>-4VP, copo ST+4VPH<sup>+</sup>-VMC, P2M5VPH<sup>+</sup>-VMC





Il apparaît ainsi que la réaction de rétrogradation est d'ordre 1, de même que la première phase de la dégradation finale, la seconde phase étant régie par un ordre 2. Il convient de noter que la réaction de rétrogradation a une énergie d'activation comprise entre 20 et 40 kcal et celle-ci ne semble pas influencée par la nature de la chaîne.

La figure III.12 donne la possibilité de tracer les courbes d'évolution des énergies d'activation des différentes réactions en fonction du taux de quaternisation et de greffage, ces courbes sont reproduites figure III.14.

Nous pouvons constater la discontinuité des courbes entre 46 et 63 %, phénomène déjà noté pour les P4VPH<sup>+</sup>-VMC (2), en particulier pour la réaction entraînant la perte de l'acide acrylique et la seconde phase de dégradation de la chaîne.

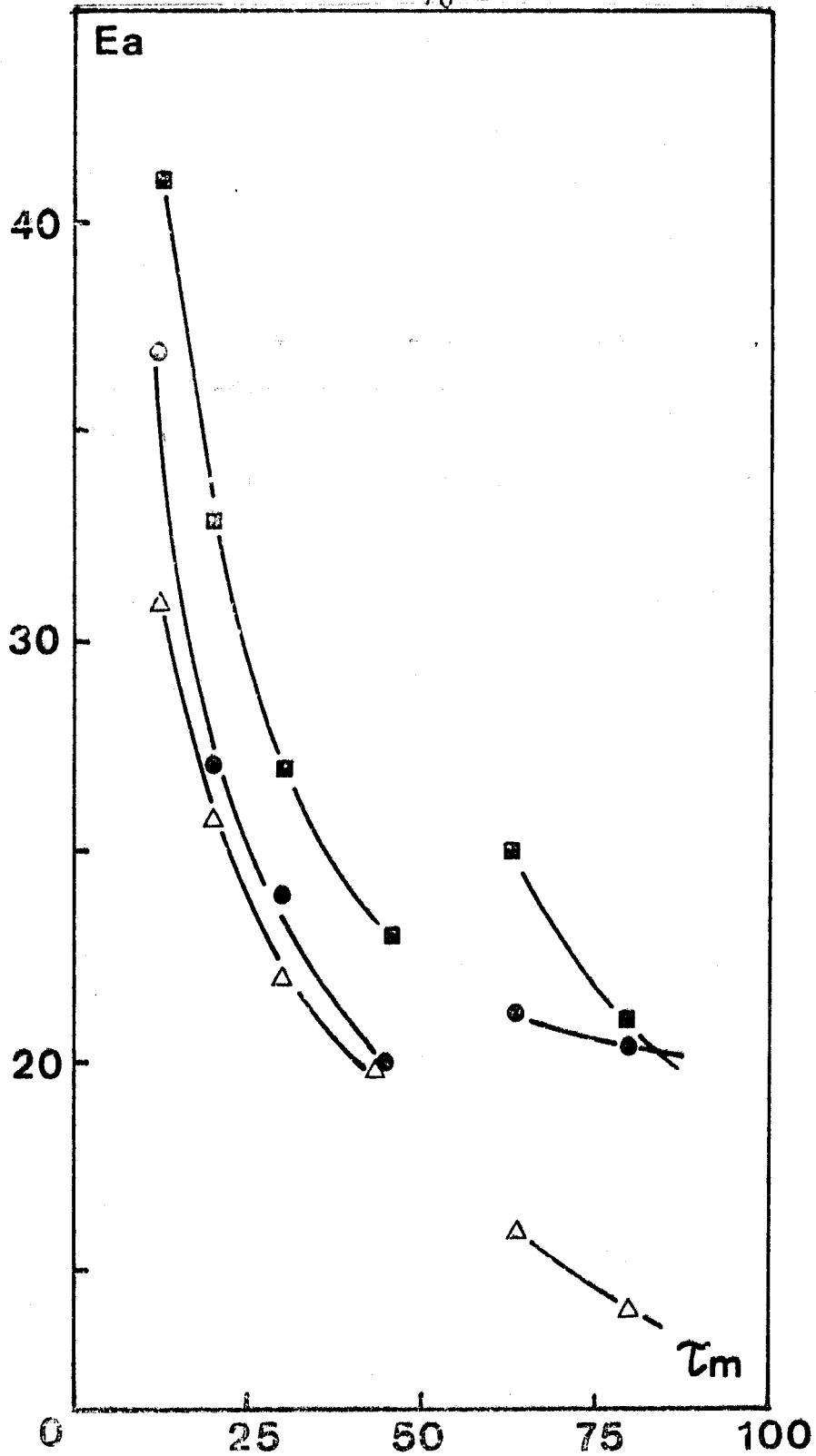
Par ailleurs le tableau III.4 reporte les énergies d'activation déduites des courbes de la figure III.13. Nous y faisons figurer celle des P4VPH<sup>+</sup>-AAcr et P4VPH<sup>+</sup>-VMC pour  $\tau_m = 50 \%$ .

	Ea de la réaction de rétrogradation en Kcal/mole
P4VPH <sup>+</sup> -AAcr	23
P4VPH <sup>+</sup> -4VP	25
P4VPH <sup>+</sup> -MeA	27
Copo ST/4VPH <sup>+</sup> -VMC	27
P2M5VP <sup>+</sup> -VMC	22
P4VPH <sup>+</sup> -VMC *	35 *

\* valeurs établies par L. MUTEAU (2)

TABLEAU III.4

Energies d'activation des réactions de dégradation des polymères précédemment étudiés (en Kcal/mole)



- réaction de rétrogradation ordre 1
- première partie de la dégradation ordre 1
- △ deuxième partie de la dégradation ordre 2

FIGURE 14

Energies d'activation (en Kcal/mole) des différentes réactions en fonction de  $\tau_m$  et  $\tau_g$  (en %)



La valeur notée pour la P4VPH<sup>+</sup>-VMC est en fait la somme des énergies concernant les deux phénomènes traduisant la rétrogradation dans ce cas particulier (9 kcal/mole pour le premier, 26 kcal pour le second) (2).

En confrontant la figure III.14 et le tableau III.4, il apparaît que les énergies d'activation varient avec les paramètres structuraux  $\tau_m$  et  $\tau_g$ , mais pour un  $\tau_m$  donné, celles-ci varient peu avec la nature de la chaîne.

Par ailleurs, nous avons mené l'étude cinétique de la réaction en thermogravimétrie isotherme pour la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à un  $\tau_m$  de 50 %, avec  $da/dt = K(1-\alpha)^n$  en posant  $n = 1$  (ordre déjà déterminé) et  $K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$  (constante de vitesse). Nous obtenons dans ces conditions  $E_a = 26$  Kcal/mole, valeur très voisine de celle déterminée précédemment (Tableau III.5 et Figure III.15).

T°K	K	Log K
453	$3,3 \cdot 10^{-3}$	- 5,7
433	$3,0 \cdot 10^{-3}$	- 5,8
413	$2,4 \cdot 10^{-3}$	- 6,0

TABLEAU III.5

K et Log K en fonction  
de T°K

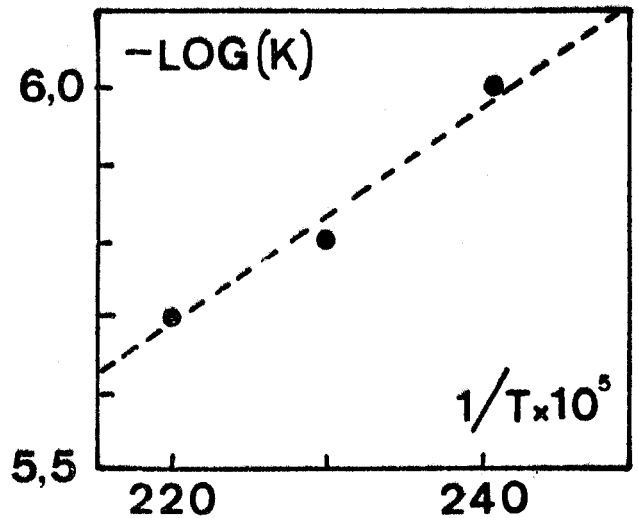


FIGURE III.15

Variation de Log K en fonction  
de  $1/T^\circ K$

Il apparaît donc une bonne similitude des ordres de réactions pour les différentes dégradations d'une part, et des énergies d'activation de la première réaction qui se traduit par la perte de l'éthylénique greffé d'autre part.

En ce qui concerne la destruction de la chaîne en deux étapes la figure III.14 indique que l'énergie d'activation est de plus en plus faible avec le taux de quaternisation et greffage qui traduit bien un affaiblissement de la résistance thermique.

Nous savons que la P4VP ou le polystyrène se dégradent en une seule phase ( $E_a = 50$  Kcal/mole pour la P4VP (1),  $E_a = 27,6$  à  $36,8$  Kcal/mole pour le PS (12) ), il est donc délicat de comparer les énergies d'activation des dégradations en deux phases de nos polymères. Notons cependant que les énergies d'activation de la seconde phase restent voisines de celle de la seconde phase de destruction de la P4VPH<sup>+</sup> à  $\tau_m = 50$  %, qui est de 36 Kcal/mole.

III.6 - ETUDE EN THERMOGRAVIMETRIE VRAIE DU PPD<sup>+</sup>MASH<sup>+</sup>-VMC

En ce qui concerne le PPD<sup>+</sup>MASH<sup>+</sup>-VMC, le processus d'analyse étant identique, nous constatons deux pertes de masse entre 130°C et 220°C et entre 220°C et 300°C, ensuite un palier entre 320 et 360°C, puis une nouvelle perte de masse entre 360° et 500°C, enfin une perte de masse faible et progressive entre 500° et 600°C pour laisser un résidu de 5 à 10 % du poids initial (Figure III.16).

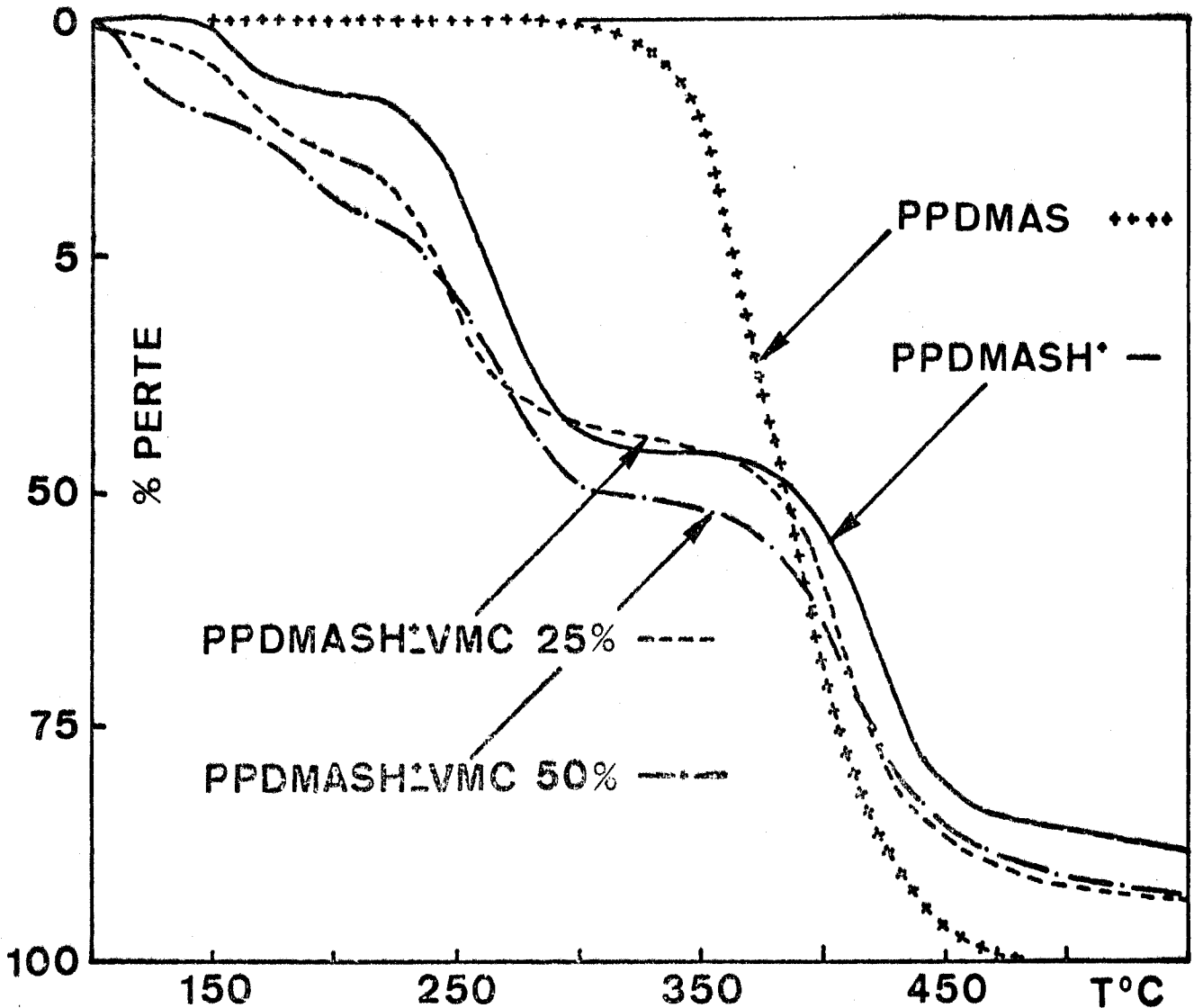


FIGURE III.16

Thermogrammes des PPD<sup>+</sup>MASH<sup>+</sup>, PPD<sup>+</sup>MASH<sup>+</sup>-VMC

Les fractions pondérales des constituants sont reportées dans le tableau III.6 avec les pertes de masse à 350 et 500°C.

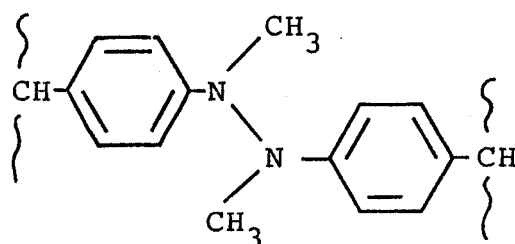
	VMC	HBr	PPDMAS	% perte à 220°C	% perte à 350°C
PPDMASH <sup>+</sup> -VMC $\tau_m = \tau_g = 25 \%$	9,5	10,9	79,6	17,3	45,1
PPDMASH <sup>+</sup> -VMC $\tau_m = \tau_g = 47 \%$	15,0	17,8	36,4	22,0	50,9
PPDMASH <sup>+</sup> $\tau_m = 50 \%$	-	21,6	78,4	7,9	45,3

TABLEAU III.6

Tableau de composition et des pertes des PPDMAH<sup>+</sup>-VMC

Il apparaît, cette fois, qu'il n'y a pas correspondance entre la fraction pondérale de VMC et une perte de masse à une température donnée. Nous avons fait figurer les résultats des analyses thermogravimétriques pour le PPDMAH et le PPDMAH<sup>+</sup> à un  $\tau_m$  de 50 % sur la figure III.16 et le tableau III.6, pour constater que le PPDMAH se dégrade en une seule étape sans laisser de résidu, et que le PPDMAH<sup>+</sup> subit les pertes de masse successives entre 130° et 200°C, puis entre 220° et 300°C et se dégrade entre 350° et 500°C en laissant un résidu de 8 % environ du poids initial à 650°C. Nous pouvons rapprocher ces résultats de ceux de la littérature en particulier ceux de STILL et al. (13) dont l'étude a porté sur le PPDMAH et le Poly(m aminostyrène)H<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> en thermogravimétrie vraie dans l'azote. La dégradation du PPDMAH de haut poids

moléculaire se déroule de façon identique; par contre pour le Poly(m aminostyrène) $H^+ Cl^-$  le palier à 300°C-340°C correspond à la perte de l'acide, alors que dans notre cas cette perte est nettement plus importante. On peut concevoir que le Poly(m aminostyrène) est plus stable que le PPDMAS. En effet le premier commence à se dégrader après 338°C (14), le second après 260°C (15) et dans le cas du PPD $MASH^+$ , nous aurions un début de dégradation du polymère simultanément à la perte de l'acide, expliquant le taux de perte de masse important à 350°C. Il faut noter par ailleurs que STILL et al avaient également remarqué dans des travaux antérieurs (16, 17) la propension de PPDAS à perdre des groupes méthyles pour donner du méthane et des radicaux pouvant se combiner et donner des structures du type réticulé :



Nous pouvons donc penser que les polymères du type PPD $MASH^+$  et PPD $MASH^+$ -VMC, plus fragiles que le polymère de base, perdent entre 130°C et 220°C l'éthylénique et une partie des groupes méthyles et des composés monomères ou dimères coupés de la chaîne par une scission  $\beta$  engendrée par la présence de radicaux. Les résidus laissés en fin de dégradation seraient sans doute les structures réticulées plus résistantes aux attaques thermiques.

### III.7 - CONCLUSIONS DE L'ETUDE EN THERMOGRAVIMETRIE

#### INTERPRETATION

Notre étude a permis de généraliser le comportement thermique des  $P4VPH^+-CH_2-CH_2-Z X^-$ . Nous pouvons voir en effet que la quaternisation et le greffage rendent la P4VP modifiée plus fragile vis-à-vis de l'attaque thermique, que le polymère d'origine.

Les noyaux pyridine de la P4VP ont un caractère basique marqué dû à l'important effet récepteur de proton du groupe azoté. La quaternisation par un acide fort mettant à profit cette caractéristique modifie électriquement le noyau pyridine. La désactivation du noyau augmente considérablement au moment de l'attaque électrophile du proton car la charge positionnée formée sur l'azote par protonation attire plus fortement les électrons. La fixation de l'éthylénique renforce sans doute cette désactivation du noyau à cause de l'effet attracteur du groupement  $\text{>C=O}$  présent dans nos greffons.

La désactivation des noyaux pyridines de la P4VP peut avoir des effets différents en fonction de la localisation, de la répartition de HBr et du greffon et du degré de substitution, et elle modifie le comportement du polymère.

Les résultats expérimentaux nous ont conduit à considérer les variations des énergies d'activation de la réaction d'élimination du greffon en fonction :

- de la proportion d'azote quaternisé  $\text{>N}^+$  dans la chaîne
- du nombre de voisin(s) que peut avoir un greffon quelconque.

Il apparaît pour nos polymères que ces deux effets sont regroupés puisque nous avons fixé  $\tau_m = \tau_g$  et qu'ils conditionnent donc la distribution de la macromolécule.



L'élimination d'un motif greffé est donc régie par les variables décrites ci-dessus. Si à un ensemble de motifs "i" possédant les mêmes variables, on associe une constante de vitesse d'élimination  $k_i$ , la proportion des motifs "i" par rapport à l'ensemble initial greffé G sur le polymère appelé  $\alpha_i$  nous avons donc :

(G = greffon)

$$\frac{d|G|_i}{dt} = k_i \cdot \alpha_i \cdot G$$

puisque nous avons établi l'ordre 1 pour la réaction d'élimination :

$$\frac{d|G|}{dt} = \sum_i (k_i \cdot \alpha_i \cdot G) = G \cdot \sum_i (k_i)$$

la vitesse de réaction est donc fonction linéaire du nombre de greffons de départ (lié à  $\tau_g$ ).

Nous avons pu établir que la réaction de rétrogradation, c'est-à-dire le départ de l'éthylénique greffé dans un même domaine de température avec retour à la P4VPH<sup>+</sup>, se généralisait bien pour les divers éthyléniques greffés sur la P4VPH<sup>+</sup>, et que l'on pouvait l'étendre à bon escient à un copolymère ST/4VP et à la P2M5VP ayant subi des traitements préalables similaires.

Nous pouvons classer les éthyléniques en fonction de leur propension à la rétrogradation traduite par la température de fin de dégreffage. Ce classement est donné par le tableau III.7.

Ce classement rappelle l'inverse de l'échelle de réactivité des diverses oléfines vis-à-vis de la P4VPH<sup>+</sup> établie par M.T. TAGHIZADEH (18).

Enfin l'extension de cette réaction de rétrogradation est justifiée par l'étude cinétique, les énergies d'activation de la réaction de dégreffage sont en effet proches et suivent le classement déjà indiqué (voir Tableau III.7).

Il convient de noter que seule la VMC se détache en deux phases, les autres oléfines se détachent en une seule réaction d'ordre 1.


Z	T°C	E <sub>a</sub> en Kcal/mole
- CONH <sub>2</sub> *	200 *	-
- COOH	200	23
- 	220	25
- COOCH <sub>3</sub>	230	27
- COCH <sub>3</sub>	260	35

TABLEAU III.7

Températures de dégreffage des divers éthyléniques ( $\tau_m = 50\%$ )

\* La température pour l'acrylamide n'a de sens que si l'on admet la réalité de dégreffage à la première perte de masse (Figure III.8).



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 - P. VERDAVAINE  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Lille (1980), n° 817.
- 2 - L. MUTEAU  
Mémoire CNAM, Lille (1979).
- 3 - S.L. MADORSKY, S. STRAUSS  
J. Res. Nat. Bur. Stand., 63A, 261 (1959).
- 4 - N. INAGAKI, R. SUGANUMA, K. KATSUURA  
European Polym. Journal, 14; 151 (1978).
- 5 - G. GEUSKENS, M. BORSU, E. HELLINCKX, C. DAVID  
Makromolek. Chem., 135, 235 (1970).
- 6 - P. VERDAVAINE, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN, C. LOUCHEUX  
European Polym. Journal, 16, 1055 (1980).
- 7 - L. MUTEAU, C. CAZE, C. LOUCHEUX  
European Polym. Journal, 16, 1063 (1980).
- 8 - F. HRABAK, I. MASARIK, K. BOUCHAL, M. SLAVICEK  
European Polym. Journal, 13, 509 (1977).
- 9 - STENHAGEN, ABRAHAMSON, Mac LAFFERTY  
Registry of Mass Spectral Datn. Wiley Interscience
- 10 - F. REMY, L. MUTEAU, C. CAZE, C. LOUCHEUX  
IUPAC Polymeric amines and ammonium salts, 295 (1980).
- 11 - A.W. COATS, J.P. REDFERN  
Nature, 201, 68 (1964).
- 12 - W.Y. WEN, J.W. LIN  
J. Appl. Polym. Sc., 22, 2285 (1978).
- 13 - R.H. STILL, P.B. JONES, A.L. MANSELL  
J. Appl. Polym. Sci., 13, 401 (1969).
- 14 - S. OPREA, R.H. STILL  
J. Appl. Polym. Sci., 20, 651 (1976).
- 15 - R.H. STILL, A. WHITEHEAD  
J. Appl. Polym. Sci., 20, 661 (1976).

- 16 - R.H. STILL, M.B. EVANS, A. WHITEHEAD  
J. Appl. Polym. Sci., 16, 3207 (1972).
- 17 - R.H. STILL, A. WHITEHEAD  
J. Appl. Polym. Sci., 16, 3223 (1972).
- 18 - M.T. TAGHIZADEH  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1980), n° 835.

C H A P I T R E    I V

AUTOINFLAMMATION - ETUDE DES MECANISMES

D'AUTOINFLAMMATION



#### IV.1 - PREAMBULE

La majorité des plastiques sont combustibles, ceci explique l'intérêt croissant que l'on doit accorder aux produits ignifuges (voir annexe). L'étude de l'ignifugation implique celle des phénomènes de combustion, ce qui représente un vaste champ de recherche.

La combustion des macromolécules, cas particulier de la combustion des solides, a donc été étudiée suivant deux types de méthodes : les tests d'inflammabilité à vocation légale (1) et les méthodes d'études fondamentales plus délicates, mais dont les renseignements peuvent conduire à une tentative d'interprétation des mécanismes d'inflammation.

Nous avons déjà mentionné dans un chapitre précédent une des caractéristiques essentielles pour une substance donnée et particulièrement pour un polymère : la température ou limite d'autoinflammation, température à partir de laquelle nous sommes susceptibles d'obtenir une inflammation spontanée. Connaître l'évolution de cette caractéristique est intéressant pour évaluer l'influence d'un produit ignifuge et ce type d'étude a été mené avec le polystyrène (2) et des polyvinylpyridines (3,4) par exemple.

Nous pouvons rappeler que le mécanisme de combustion a fait l'objet de nombreuses recherches (5) et de schémas (6), en particulier celui de YEH et al (7) que nous reproduirons figure IV.1.

En pyrolyse oxydante, après fusion et gazéification le polymère produit un mélange de gaz combustibles (étape 2). Ce mélange en présence d'oxygène produit la flamme si certaines conditions sont respectées (température, concentration...) (étape 4). Cette flamme produit des fumées (étape 5) et entretient le phénomène (étape 5'). L'étape 5 a fait l'objet des travaux de nombreux auteurs (8-10) en particulier sur les problèmes de toxicité des produits de combustion.

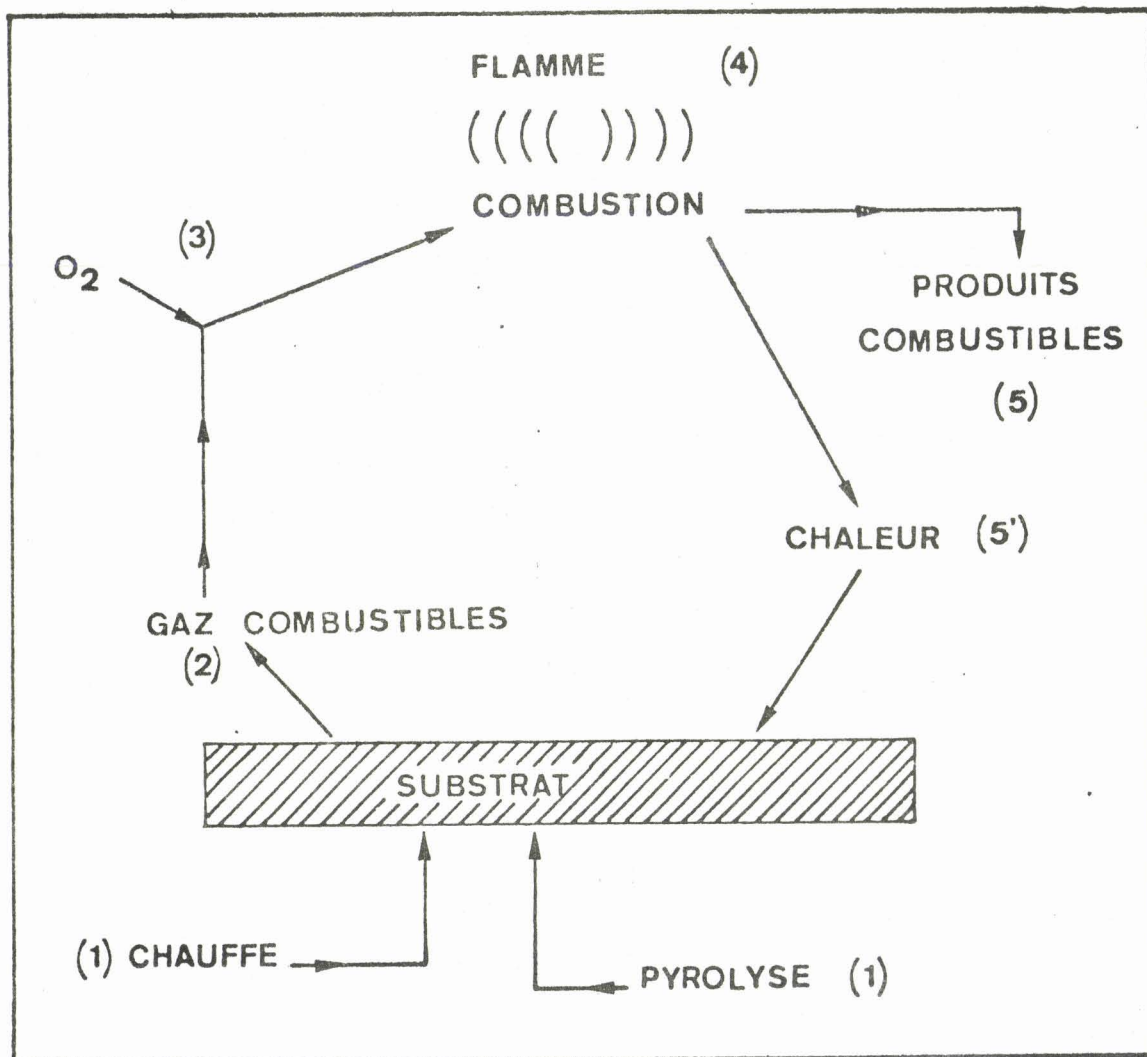


FIGURE IV.1

Schéma d'un polymère en feu

Nous pensons que l'inflammabilité dépend de la nature et de la concentration des gaz en mélange, produits par la pyrolyse oxydante. Aussi nous avons procédé dans ce chapitre à l'étude de l'étape 2 décrite ci-dessus, en en déterminant le domaine, c'est-à-dire les températures d'autoinflammation des polymères déjà décrits, et la nature des composés formés.

L'intérêt plus particulier de mener ces travaux sur nos polymères réside dans le fait qu'ils portent du brome dont l'importance dans les techniques d'ignifugation est grande (voir annexe) et les possibilités de greffage offrent sans doute des perspectives intéressantes dans ce domaine.



## IV.2 - TEMPERATURES LIMITES D'AUTOINFLAMMATION DES P4VPH<sup>+</sup>-AAcr ET P4VPH<sup>+</sup>-AM

### IV.2.a. Résultats expérimentaux

Nous avons décrit précédemment l'appareillage et le mode opératoire adopté. Nous rappellerons cependant que l'on détermine la température d'autoinflammation  $\theta_{ai}$ , en calculant la moyenne entre celle où nous obtenons la dernière flamme et celle où nous obtenons la réaction lente. Pour chaque taux de quaternisation et greffage, nous avons donc une température  $\theta_{ai}$ , nous pouvons tracer la courbe représentative de l'évolution de  $\theta_{ai}$  en fonction de  $\tau_m$  (dans notre cas  $\tau_m = \tau_g$ ). La figure IV.2 présente les courbes d'autoinflammation de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr et de la P4VPH<sup>+</sup>-AM que nous avons établies, celles de la P4VPH<sup>+</sup> et de la P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub> (P4VP quaternisée par le bromopropane) établies par P. VERDAVAINE (3), et celles de P4VPH<sup>+</sup>-VMC établie par L. MUTEAU (4).

### IV.2.b. Interprétation

Nous pouvons comparer ces différentes courbes, car nous trouvons le même nombre de carbones dans la chaîne latérale liée au cycle pyridinium entre la P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub> et les P4VPH<sup>+</sup>-AM, P4VPH<sup>+</sup>-AAcr et nous avons constaté les similitudes de comportement thermiques entre les P4VPH<sup>+</sup>-AAcr et P4VPH<sup>+</sup>-VMC (11).

Nous pouvons distinguer deux parties dans chaque courbe, d'abord la valeur de  $\theta_{ai}$  décroît avec l'augmentation de  $\tau_m$ , puis après un minimum variable, cette valeur augmente avec  $\tau_m$  suivant une courbe possédant deux pentes successives. Nous constatons que les maxima de  $\theta_{ai}$  ont des valeurs moins élevées que celles correspondant aux maxima pour les P4VPH<sup>+</sup>-VMC ou P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>. Par ailleurs, nous pouvons voir dans tous les cas pour les valeurs élevées de  $\theta_{ai}$ , que nous avons une variation linéaire avec  $\tau_m$ . Enfin il faut remarquer que la grande

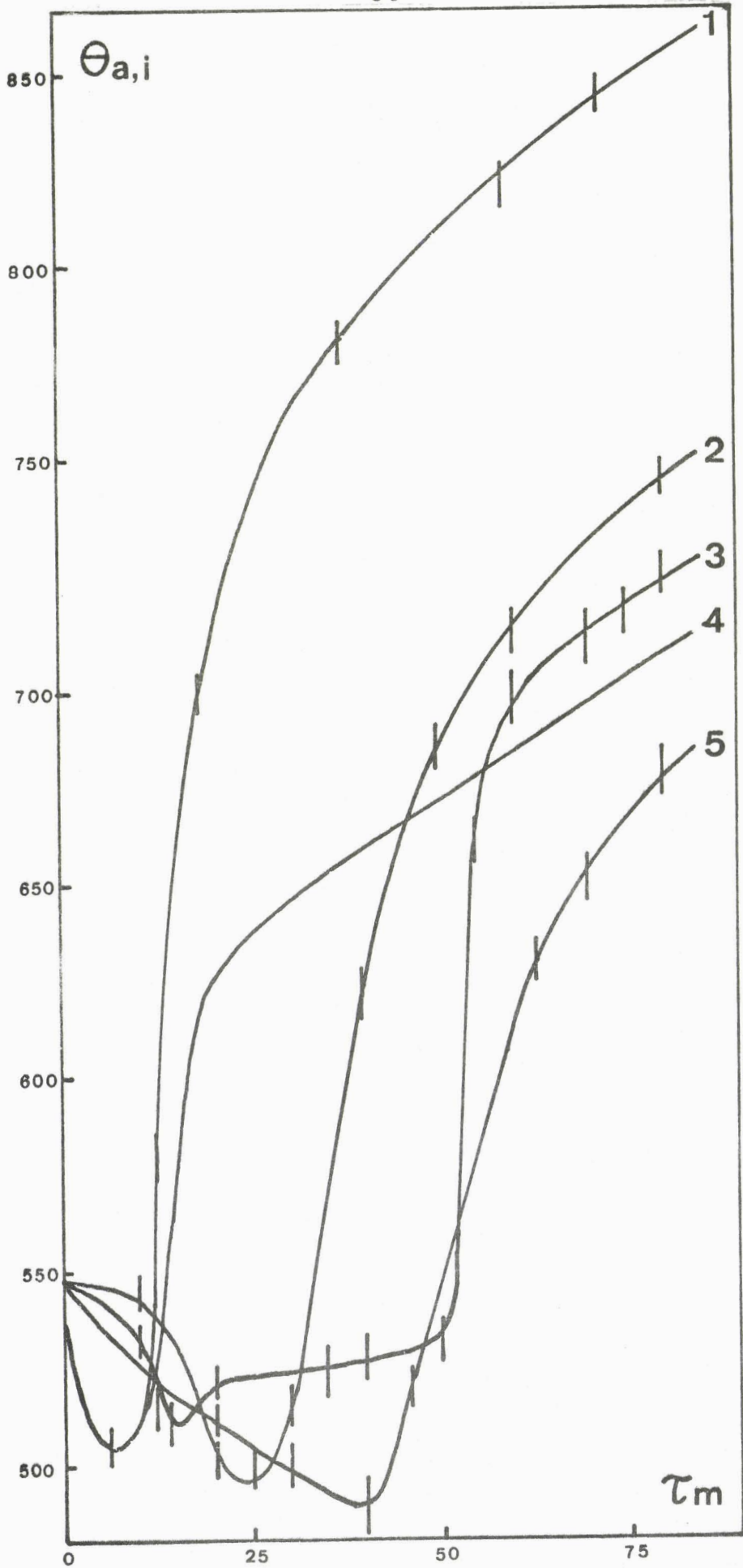


FIGURE IV.2  
Courbes d'autoinflammation des P4VPH<sup>+</sup> (1), P4VPH<sup>+</sup>-VMC (2)  
P4VPH<sup>+</sup>-AM (3), P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub> (4), P4VPH<sup>+</sup>-AAc $\alpha$  (5)

différence entre ces courbes consiste en un glissement des minima de  $\theta_{ai}$  vers les valeurs élevées du  $\tau_m$  : pour les P4VPH<sup>+</sup>-AM à  $\tau_m = 15$  %, pour la P4VPH<sup>+</sup>-VMC à  $\tau_m = 30$  % et pour la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr à  $\tau_m = 43$  %. D'autre part nous remarquerons l'allure particulière de la courbe d'autoinflammation de la P4VPH<sup>+</sup>-AM, celle-ci présente en effet un palier après la température  $\theta_{ai}$  minimum que l'on ne retrouve pas dans les autres courbes.

A ce point de nos travaux, il est intéressant de rapprocher les résultats décrits ci-dessus de ceux exposés pour la thermogravimétrie. En tenant compte du fait que les deux études portent l'une sur une réaction globale, l'autoinflammation, l'autre sur des réactions successives, la thermogravimétrie, se déroulant en atmosphère différente (air et azote) dans des domaines de température différents. Ainsi nous avons pu constater la réaction de rétrogradation à température modérée qui libère donc les éthyléniques préalablement greffés et dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup>-VMC, à des températures légèrement supérieures, nous avons simultanément apparition de dérivés bromés (CH<sub>2</sub>Br...) (4). L'étude thermogravimétrique des P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub> a fait apparaître la présence de HBr au cours de la dégradation (3). Nous pouvons donc penser qu'à haute température, nous avons un passage très rapide en phase gazeuse de ces éthyléniques et des dérivés bromés qui peuvent donc jouer un rôle essentiel dans le mécanisme d'autoinflammation.

En particulier, une attention particulière doit être apportée au rôle des dérivés bromés, inhibiteur ou promoteur, suivant les conditions. Il a été montré (12) que HBr à des concentrations de 0,25 % ou le pentabromophenylalkyl ester dans le polystyrène, entraînent une baisse de la température d'autoinflammation, quant à CH<sub>2</sub>Br, il garde une action promotrice jusqu'à des concentrations de 5 % (13). Les effets contraires des dérivés bromés ont été également mis en évidence dans le cas de combustion des polymères (14, 15) dans d'autres études.

L'influence des éthyléniques serait certainement très grande et la comparaison des différentes courbes avec celle de la P4VPH<sup>+</sup>-C<sub>3</sub> montre le glissement des minima de  $\theta_{ai}$  déjà noté et donc peut-être un rôle promoteur des éthyléniques plus prononcé et qui viendrait entrer également en compétition avec celui des dérivés bromés.

#### IV.3 - ANALYSE DES GAZ EMIS PAR PYROLYSE

La complexité des phénomènes constatés et les difficultés d'interprétation rencontrées nous ont conduit à nous intéresser à la nature des gaz qui provoquent l'auto-inflammation, suivant l'idée déjà citée que l'inflammation dépend de ces gaz produits par la pyrolyse juste avant l'inflammation elle-même. Nous avons donc adopté le dispositif Pyrolyseur-Chromatographe Phase Gaz-Spectrographe de Masse décrit au chapitre II pour réaliser l'analyse des gaz émis.

Nous avons mené les pyrolyses dans les conditions suivantes :

- le polymère est chauffé directement dans l'air à pression atmosphérique

- la température de pyrolyse est choisie juste en-dessous de la limite d'autoinflammation, par exemple nous avons pyrolysé la P4VP à 510°C, sa température d'autoinflammation étant de 540-550°C (3,4).

- le temps de pyrolyse est déterminé de telle sorte que la gazéification soit totale.

##### IV.3.a. Analyse des gaz émis par la P4VP par pyrolyse

Pour réaliser cette analyse, nous avons adopté les conditions suivantes :

###### Conditions de pyrolyse :

Température : 510°C

Temps de pyrolyse : 30 s

###### Conditions chromatographiques :

Colonne de 1,4 m imprégnée à 10 % de SE 30 sur chromosorb WHMDS

Colonne de 2 m, imprégnée à 30 % de XE 60 sur chromosorb WAW

Gaz vecteur : azote sous 1 bar  
                  hélium sous 0,5 bar (couplage avec  
                  spectrographe de masse)

T°C injecteur et détecteur : 220°C

T°C four : 70°C et 220°C avec la SE 30 (isotherme)  
          90°C avec la XE 60 (isotherme)

Sensibilité 10

Atténuation sur chromatographe : 4

Les premiers essais ont été faits avec la colonne SE 30, dans des conditions isothermes de 70° à 340°C. Nous avons constaté que la meilleure séparation des pics était obtenue à 70° et 220°C, et 5 pics ou massifs ont été enregistrés (Figure IV.3). Ces pics ont été identifiés par spectrométrie de masse, nous avons donc :

- la 4 méthylpyridine (4MeP) (pic 2)
- la 4 vinylpyridine (4VP) (pic 3)
- la 4(2 propen)pyridine (4(2 Pr)P) (pic 4)

Puis, en utilisant la colonne XE 60, nous avons caractérisé les composants du massif 1 (pics 1 et 1' du chromatogramme XE 60, Figure IV.3).

Ces pics correspondent à :

- l'acétone (pic 1)
- l'acroléine (pic 1')

dont les spectrogrammes et ceux des autres produits sont reportés Figure IV.4. Le produit lourd (masse > 200 d'après le spectrographe de masse) correspondant au pic 5 n'a pas pu être identifié.

Les analyses chromatographiques donnent les quantités relatives des différents produits qui sont reportées dans le tableau IV.1.

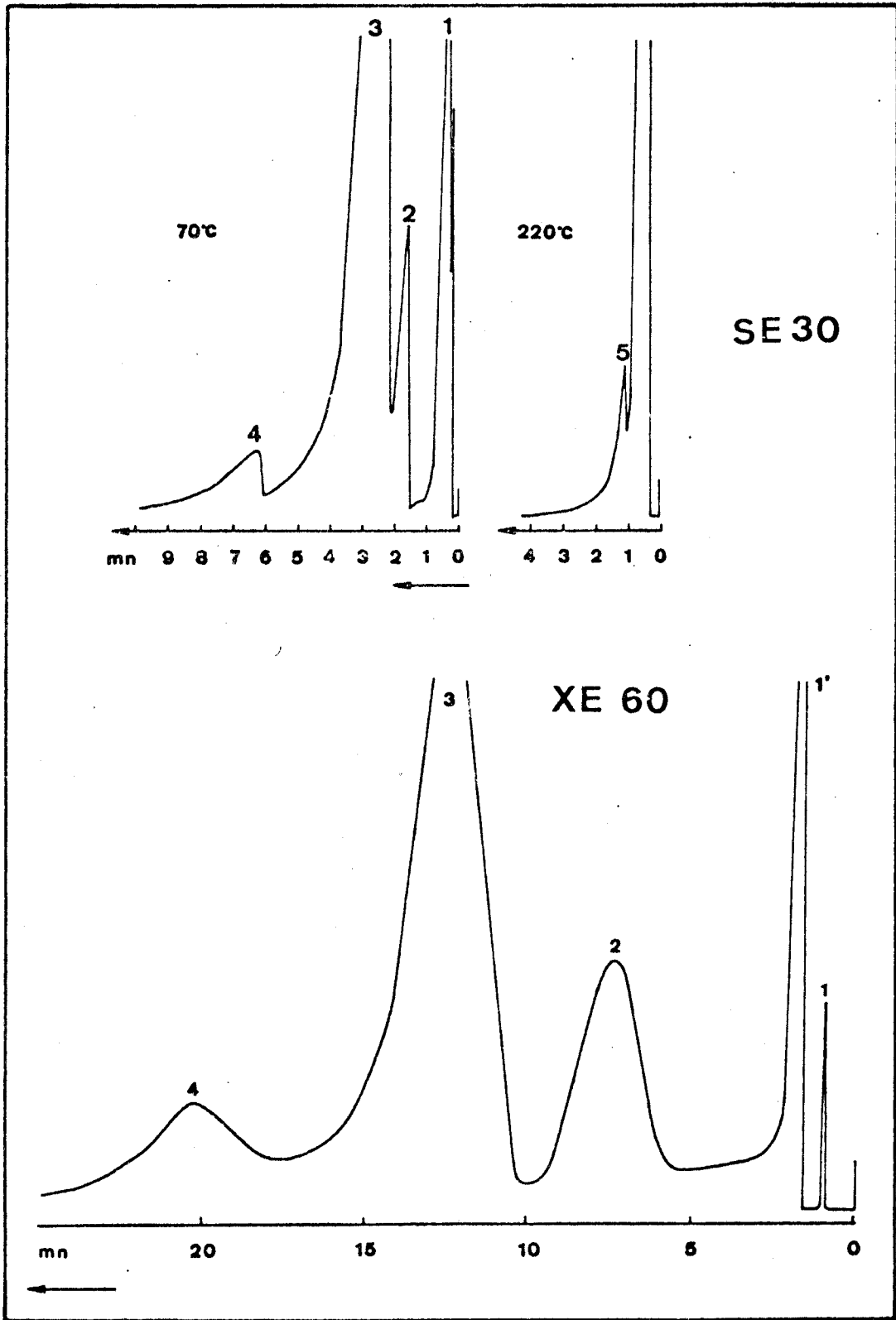


FIGURE IV.3  
Chromatogrammes de la P4VP pyrolysée



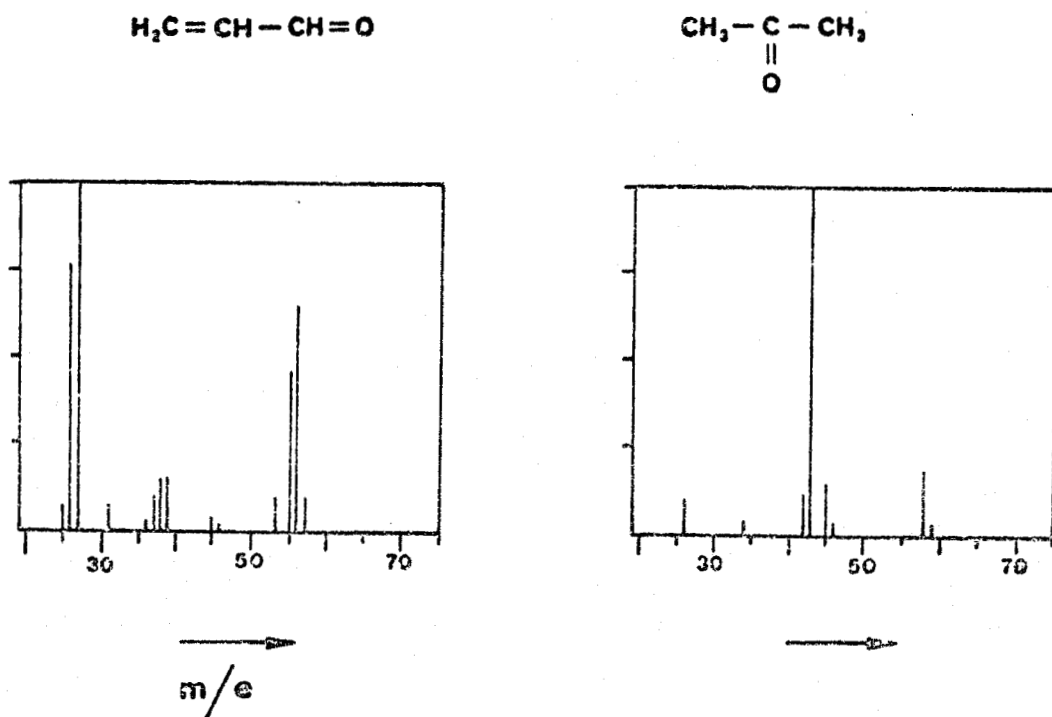
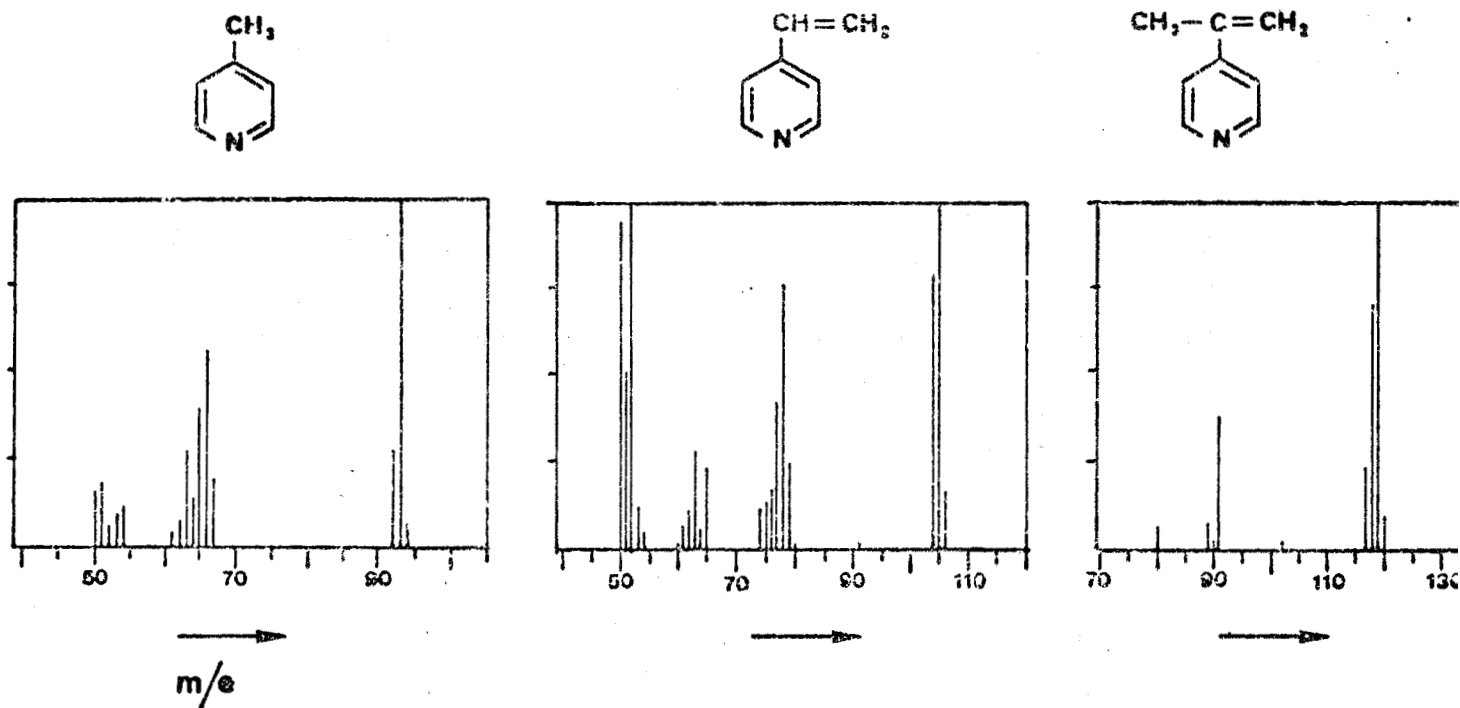


FIGURE IV.4

Spectrogrammes des pics 1, 1', 2, 3, 4





N° des pics	Colonne Température	Temps de rétention en mn	Produit	Kf	Concentration relative en % en	
					Poids	Moles
1	XE 60 90°C	1,5	Acetone	1,4	0,4	0,9
1'		3,4	Acroléine	1,4	7,9	14,0
2	SE 30 70°C	2,8	4 MeP	1,0	2,8	2,9
3		4,2	4VP	1,0	85,3	80,0
4		11,0	4(2Pr)P	0,8	1,6	1,3
5	SE 30 220°C	1,1	inconnu	* 1,0	2,0	0,9

\* Dans le cas du produit inconnu (de masse supérieure à 200) la valeur du Kf est arbitraire.

TABLEAU IV.1

Résultats de la pyrolyse oxydante de la P4VP  
(4VP comme standard interne)

#### IV.3.b. Effets des différents paramètres

Pour assurer le bien-fondé de nos résultats il était nécessaire de connaître l'influence de certains facteurs :

##### a - Influence du poids du produit pyrolysé

Le poids de l'échantillon variait de 0,1 à 1 mg. Le tableau IV.2 montre l'évolution des concentrations relatives des composants du mélange gazeux en fonction du poids de l'échantillon. Nous pouvons conclure que les résultats ne dépendent du poids de l'échantillon pyrolysé dans le domaine de poids considéré. Pour un échantillon de 1 mg, la quantité d'air disponible dans l'enceinte est suffisante pour une combustion complète, et le volume de la tête de pyrolyse permet donc bien la pyrolyse oxydante.

Poids de l'échantillon en mg	pic 1	pic 2	pic 3	pic 4	pic 5
0,1	11	0,9	84	2,1	2
0,2	10	0,7	86,3	1	2
0,5	8,2	1,1	86,6	2,1	2
0,51	6	2,6	87	2,4	2
0,7	6	2,8	87,2	2	2
0,75	5,9	2,8	86,9	2,4	2
0,92	6	2,5	87,3	2,2	2
1	6	2,6	87,3	2,1	2

TABLEAU IV.2

*Evolution des surfaces relatives des pics en fonction du poids de l'échantillon (colonne SE 30 à 70°C)*

*b - Influence du temps de pyrolyse*

Nous pouvons programmer le temps de pyrolyse de 0 à 500 (voir chapitre II), mais il est possible d'obtenir un temps plus long en répétant immédiatement l'opération. La figure IV.5 montre que les pourcentages relatifs des différents pics sont constants au-delà de 20 secondes, en-deçà la pyrolyse n'est pas totale (ceci pouvant être contrôlé visuellement).

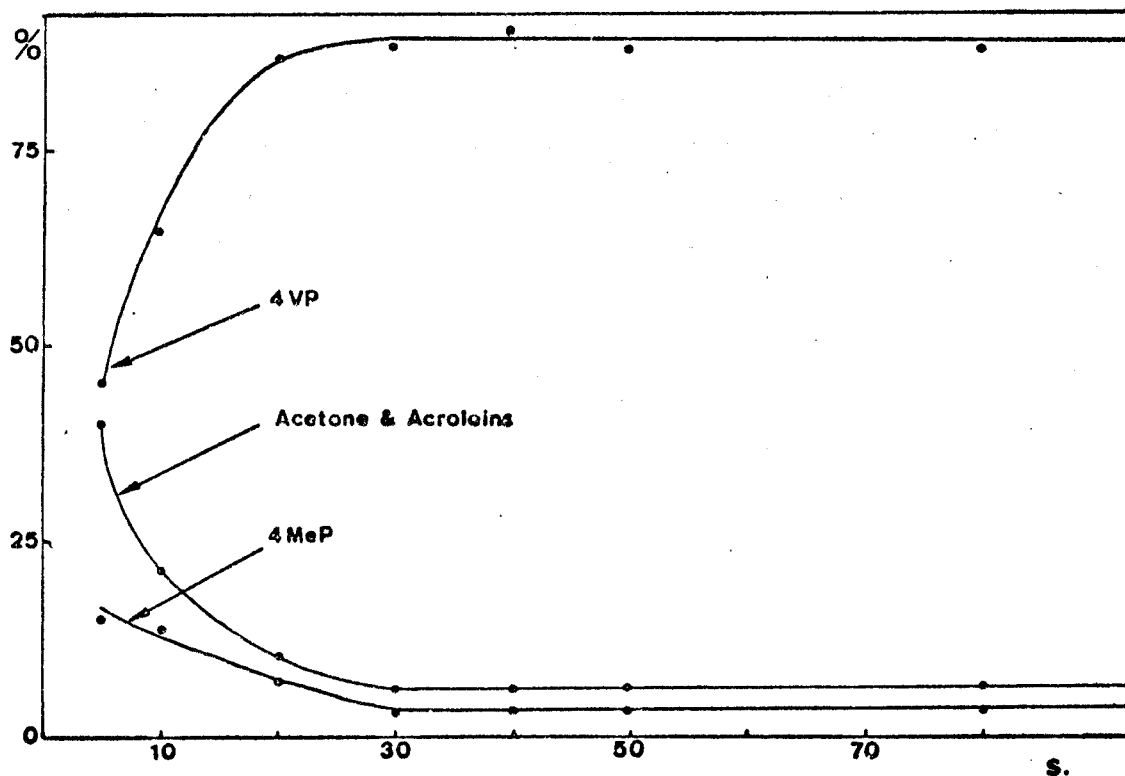


FIGURE IV.5

Evolution des pourcentages en fonction du temps de pyrolyse

c - Influence de l'atmosphère

Dans les mêmes conditions de pyrolyse et chromatographiques, mais en purgeant l'air de la tête, nous avons procédé à une pyrolyse sous azote. Le chromatogramme obtenu dans ce cas présente les pics de la 4VP (99 %) et 4 MeP (1 %). Ceci nous permet de penser que nous observons la dépolymérisation de la P4VP dans l'azote. Ces résultats sont en bon accord avec les études sur la dégradation thermique de la P4VP sous azote (3, 16).

d - Influence de la température de pyrolyse

D'après les chromatogrammes obtenus, nous pouvons constater l'existence de quatre domaines :

- 150° à 300°C - pas de pics donc pas de décomposition
- 300° à 400°C - 3 pics : pic n° 1 (1 %), 4 MeP (2 %),  
4 VP (97 %) domaine de dépolymérisation
- 400° à 500°C - 5 pics : pic n° 1 (6 %), 4 MeP (2,9 %),  
4 VP (87 %), 4(2Pr)P (2,1 %),  
pic n° 5 (2 %) domaine de la pyrolyse oxydante
- au-delà de 550°C - 8 pics entre 0 et 10 mn  
domaine de la flamme.

Pour le dernier domaine, nous pensons que la modification du chromatogramme est due à l'inflammation du polymère. Il est possible de déterminer la température d'autoinflammation avec cette technique, mais cette détermination est peu précise (écart de 50°C).

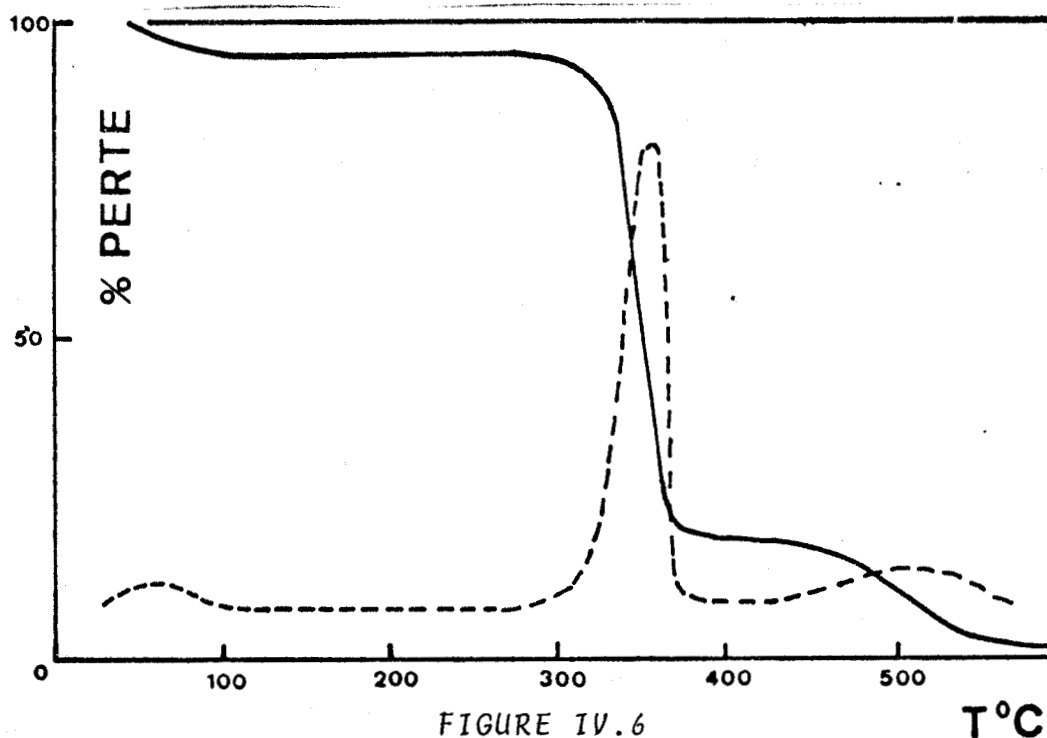
IV.3.c. Comportement de la 4VP en pyrolyse dans l'air

En déposant sur le filament de la 4VP liquide, nous avons procédé aux pyrolyses à différentes températures. Entre 150° et 400°C les chromatogrammes montrent 3 pics attribués à la 4VP (97 %), la 4 MeP (2 %), et un composé léger non identifié (1 %). Au-delà de 400°C nous observons le même comportement pour la 4VP que pour la P4VP, c'est-à-dire 5 pics attribués aux mêmes composés et dans les mêmes proportions et au-delà de 600°C nous retrouvons 8 pics entre 0 et 10 mn.

IV.3.d. Comparaison de l'influence de la température de pyrolyse avec l'analyse thermogravimétrique dans l'air

Cette comparaison est intéressante, en effet comme le montre la figure IV.6 qui représente le thermogramme de la P4VP dans l'air (17), nous observons une première perte de masse

entre 350° et 375°C et une seconde après 450°C, la totalité du polymère ayant disparu après 600°C. Nous pouvons donc penser que la première étape correspond à la copolymérisation comme il a été vu en étudiant l'influence de la température de pyrolyse.



*Thermogramme de la P4VP dans l'air  
% de perte en fonction de la température*

IV.3.e. Analyse des gaz émis par les P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr par pyrolyse - Résultats qualitatifs

Les études préliminaires faites avec la P4VP, nous avons procédé aux analyses des P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr. La figure IV.7 présente les chromatogrammes types obtenus avec les deux colonnes dans les mêmes conditions que précédemment après pyrolyse.

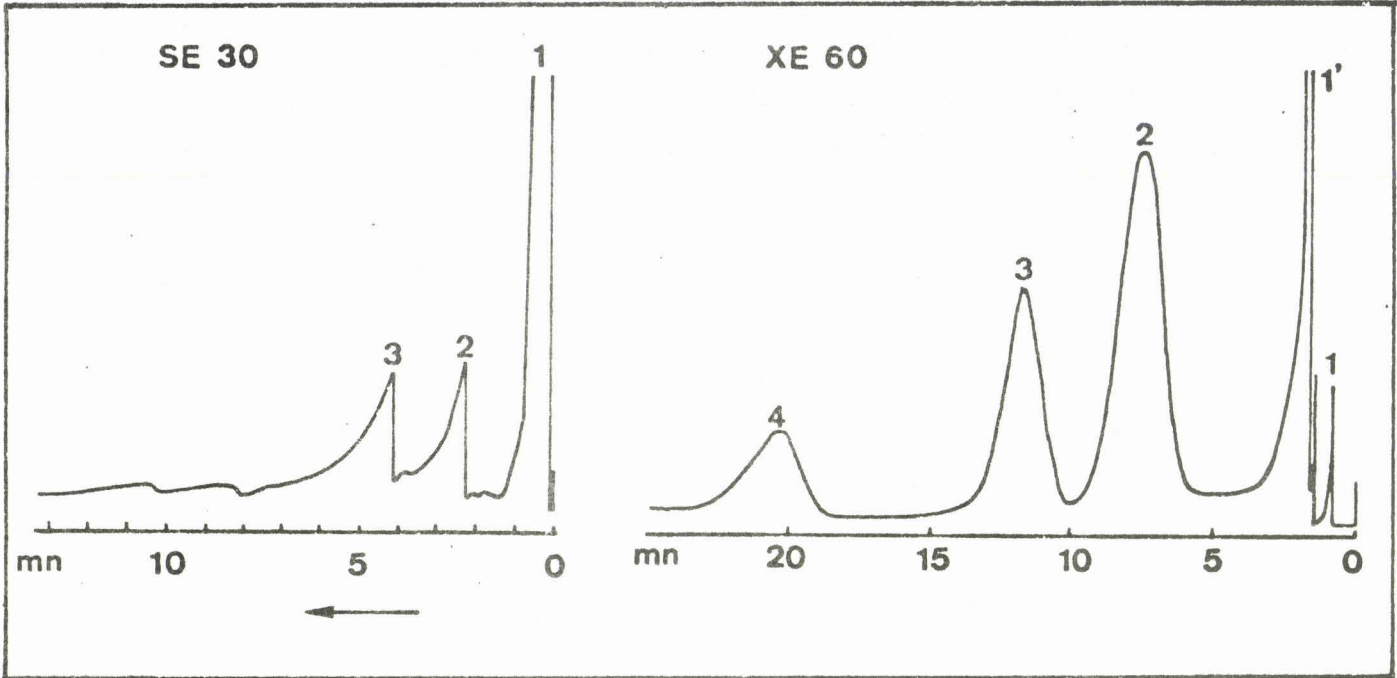


FIGURE IV.7

Exemples de chromatogrammes après pyrolyse  
de la  $P4VPH^+$  ou  $P4VPH^+-AAcr$

La caractérisation en spectrographie de masse, nous  
a permis d'identifier :

1) pour la  $P4VPH^+$

- l'acétone
- le bromométhane
- le bromoéthane
- l'acroléine
- la 4 MeP
- la 4 VP
- la 4(2Pr)P

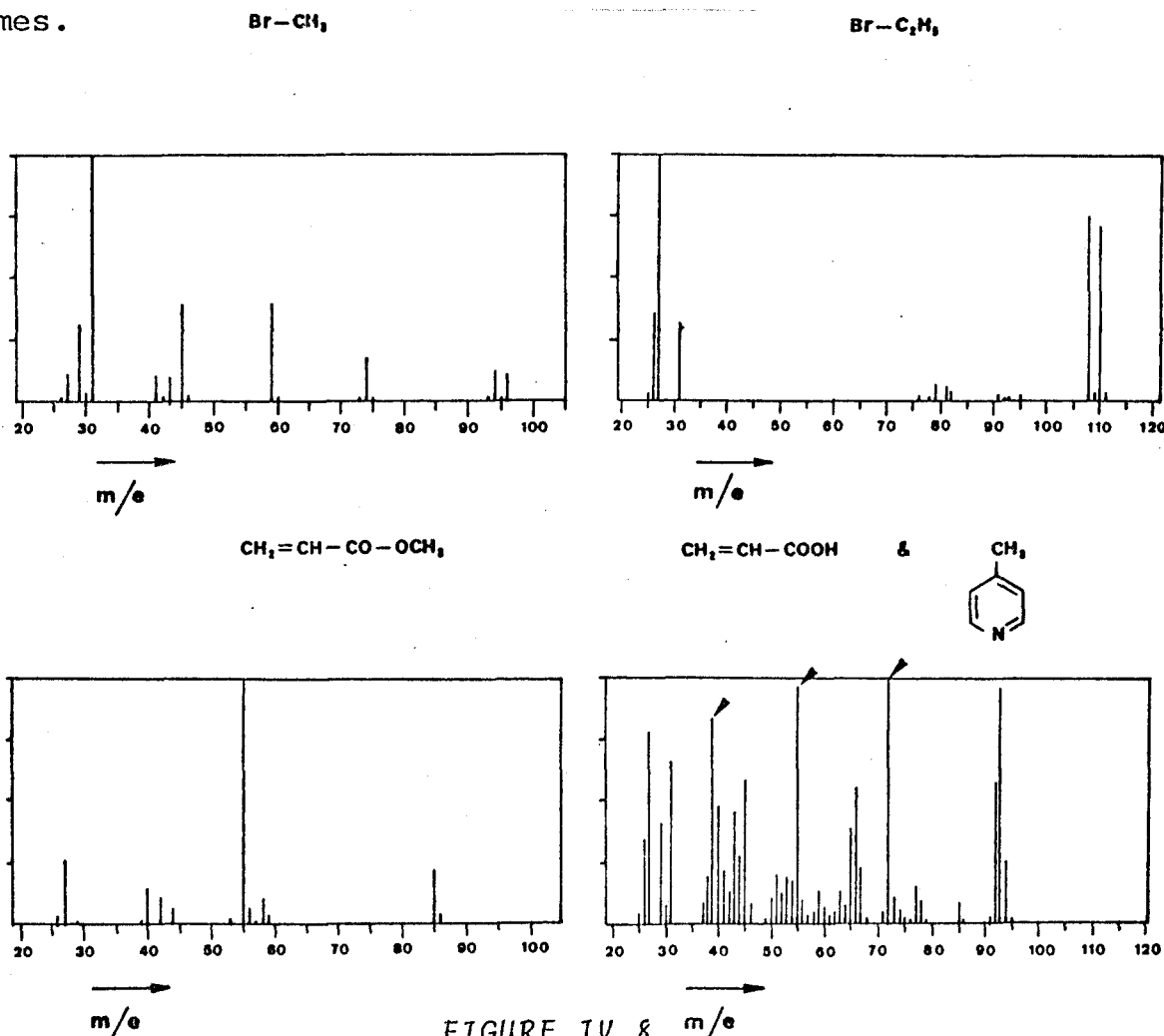
(le composé inconnu détecté pour la P4VP se retrouve égale-  
ment).

2) pour la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

Les 8 composés cités pour la P4VPH<sup>+</sup>, mais aussi :

- l'acrylate de méthyle
- l'acide acrylique

Il faut noter que l'acide acrylique n'est détecté qu'à l'état de traces dans le spectrogramme de la 4 MeP comme il est indiqué sur la figure IV.8 qui regroupe les divers spectrogrammes.



BUS  
LILLE

Spectrogrammes des composés issus de la pyrolyse  
des P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

IV.3.f. Analyse des gaz émis par les P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr par pyrolyse. Résultats quantitatifs

En regroupant les résultats obtenus par intégration des pics des chromatogrammes de chaque polymère en utilisant les deux colonnes, et après détermination des coefficients de réponse, nous déduisons la composition du mélange gazeux critique pour chaque P4VPH<sup>+</sup> ou P4VPH<sup>+</sup>-AAcr. Mais après les pyrolyses, il restait des résidus solides. Nous nous sommes donc attachés à évaluer les quantités relatives de ces résidus par rapport aux masses d'échantillons, ainsi que le pourcentage de brome restant dans ces résidus solides. Nous avons pour cela réalisé des pyrolyses de masses d'échantillons plus grandes dans un four de type ADAMEL et pratiqué une minéralisation des résidus pour rechercher le brome, le pourcentage de brome étant ensuite mesuré par potentiométrie. La comparaison entre la différence entre la quantité de brome présente initialement dans le polymère et celle déterminée dans le résidu avec la quantité de brome déterminée par CPG est attribuée à la présence d'HBr non détecté par notre technique mais mis en évidence dans des cas similaires (3).

Le tableau IV.3 montre les pourcentages relatifs des différents composés obtenus avec la P4VPH<sup>+</sup>, le tableau IV.4 les résultats concernant la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr.

Les résultats ont été reportés sur la figure IV.9 qui montre l'évolution des pourcentages en fonction de  $\tau_m$ . Nous pouvons voir immédiatement que, au même  $\tau_m$ , il y a correspondance entre la valeur de  $\theta_{ai}$  la plus basse et la plus grande quantité de produits oxydés.

D'autre part, nous avons reporté l'évolution du pourcentage de résidu (par rapport à la masse initiale de l'échantillon) en fonction de  $\tau_m$ , il apparaît pour les plus basses valeurs de  $\theta_{ai}$ , les plus faibles quantités relatives de résidu et ainsi les plus grandes quantités relatives de mélange gazeux (Figure IV.10).



	$\tau_m$	0.05	0.08	0.10	0.15	0.25	0.50	0.80
	Kf							
acétone	1.4	6.0	15.7	15.4	12.3	9.8	5.8	3.4
bromométhane	1.4	1.6	1.6	1.7	4.3	11.0	15.9	16.8
bromoéthane	1.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
acroléine	1.4	31.8	68.8	66.8	53.9	42.7	25.4	19.7
4 MeP	1	8.4	1.0	2.1	9.8	8.6	13.4	12.8
4 VP	1	50.8	12.1	11.7	14.8	18.3	24.6	25.4
4(2Pr)P	0.8	0.5	-	0.2	2.6	7.6	5.6	4.9
Inconnu	1*	0.7	0.5	0.4	0.6	0.7	0.7	0.7
<hr/>								
HBr		0.1	0.2	1.3	1.5	1.0	8.2	15.8

\* Kf arbitraire

TABLEAU IV.3

Pourcentages relatifs (en moles) des différents composés obtenus après pyrolyse de la P4VPH<sup>+</sup>

	$\tau_m$	0.12	0.20	0.30	0.40	0.46	0.63	0.70	0.80
	Kf								
acétone	1.4	9.2	10.3	12.1	14.7	14.7	11.7	8.9	2.4
bromométhane	1.4	2.6	5.8	6.2	5.6	5.7	7.5	10.5	19.8
bromoéthane	1.4	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.9
acroléine	1.4	41.5	44.9	53.0	64.3	63.9	50.8	38.7	10.7
acrylate de méthyle	1.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3
4 MeP	1	17.9	13.9	9.8	5.7	6.1	10.5	13.7	24.8
4 VP	1	25.3	22.5	16.5	8.3	7.3	11.8	18.1	32.9
4(2Pr)P	0.8	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-
Inconnu	1	0.7	0.6	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
<hr/>									
HBr		2.3	1.4	1.4	0.5	1.3	6.6	8.7	7.3

TABLEAU IV.4

Pourcentages relatifs (en moles) des différents composés obtenus après pyrolyse de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr



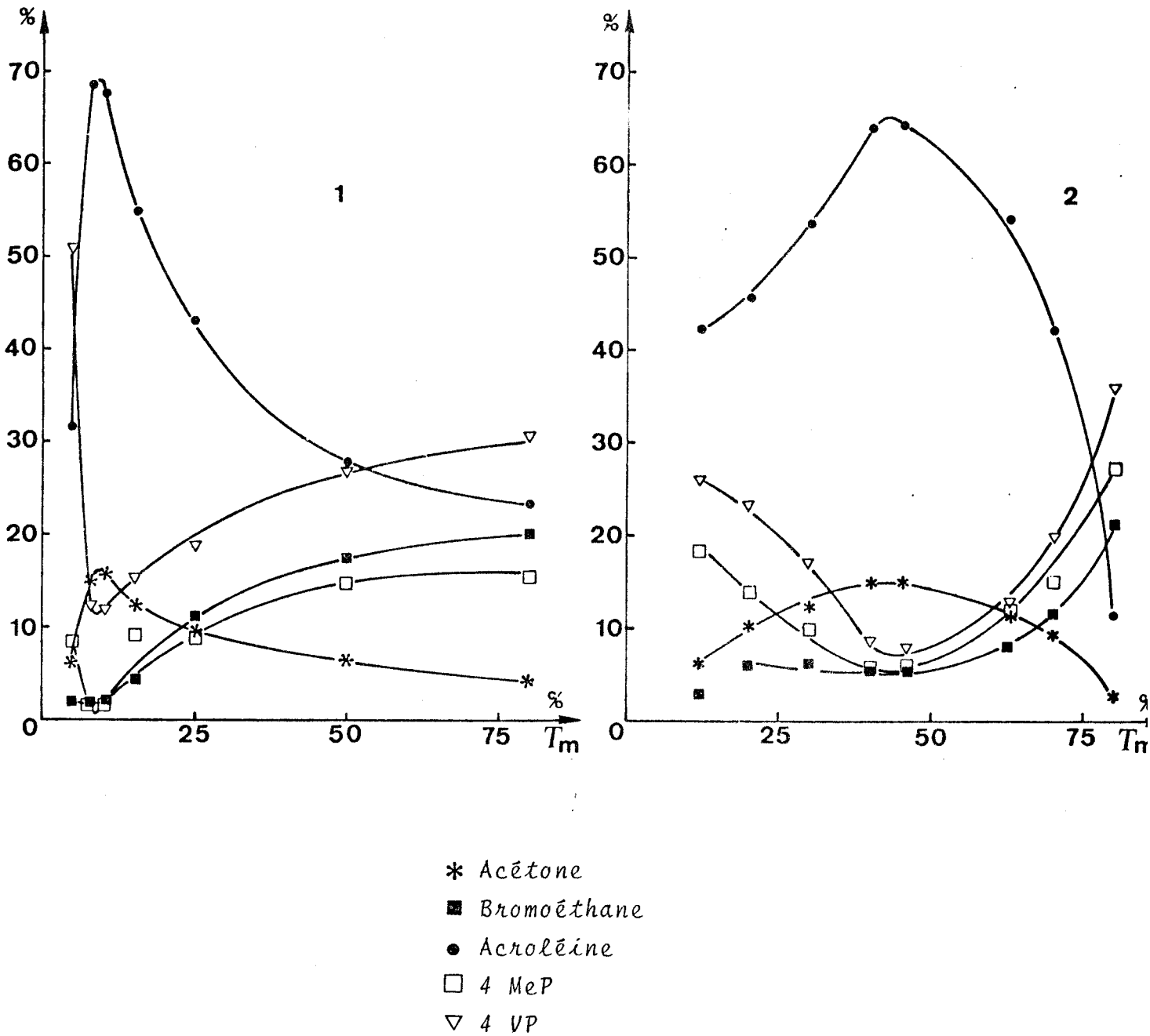


FIGURE IV.9

Evolution des pourcentages en moles en fonction de  $\tau_m$   
 P4VPH<sup>+</sup> (1) et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr (2)



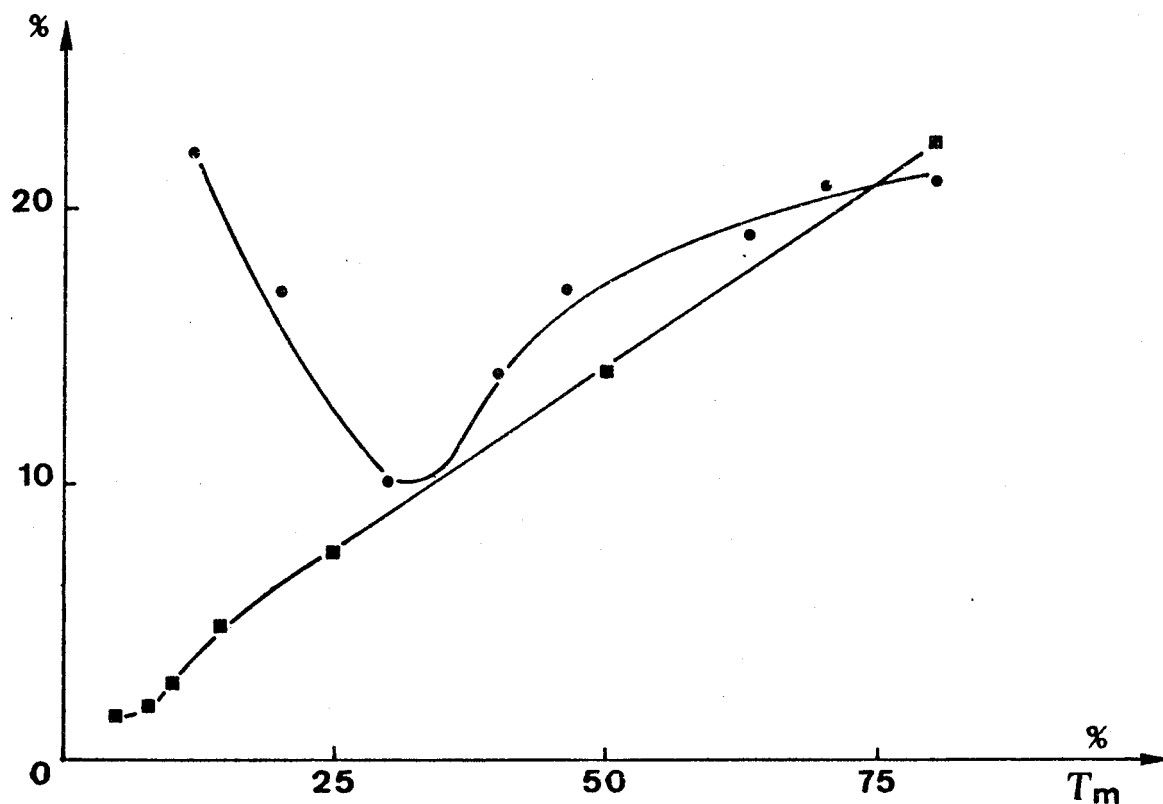


FIGURE IV.10  
Variation des pourcentages de résidu en fonction de  $\tau_m$   
( ■ P4VPH<sup>+</sup>, ● P4VPH<sup>+</sup>-AAcr)

Dans le tableau IV.5 et sur la figure IV.11 est présentée l'évolution des quantités relatives en masse de brome dans la phase gazeuse (bromométhane et bromoéthane) et dans la phase solide (résidu). On peut constater que les faibles valeurs de  $\theta_{ai}$  apparaissent pour les plus grands pourcentages de brome dans le résidu solide et les valeurs les plus élevées avec le plus grand pourcentage de dérivés bromés dans le mélange gazeux.



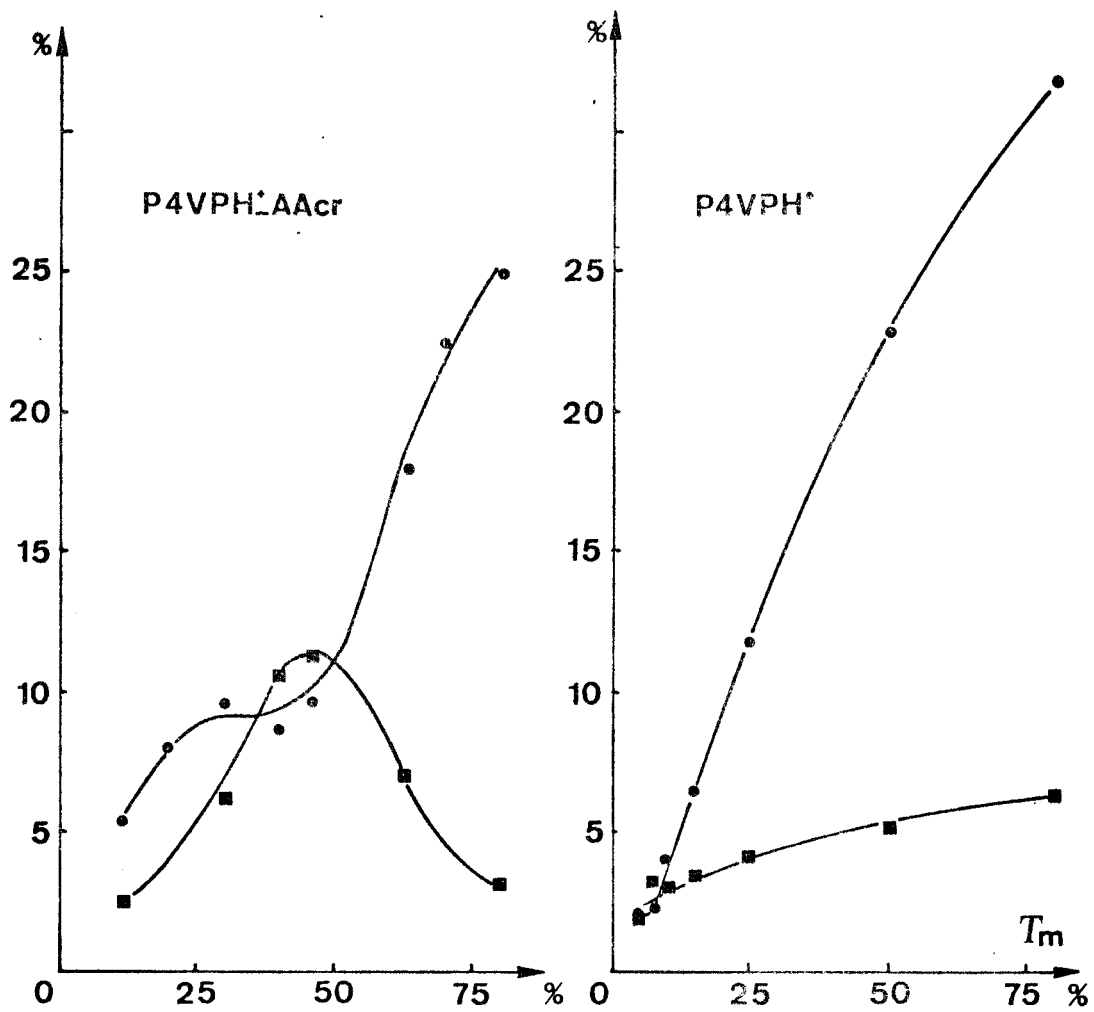


FIGURE IV.11

Variation des quantités de dérivés bromés dans  
(■ le résidu solide, ● le mélange gazeux)



$\tau_m$	% Br dans le polymère	Brome dans le résidu	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	HBr
0.05	3.7	2.1	1.5	0.1
0.08	5.7	3.2	2.2	0.3
0.10	7.0	3.0	2.3	1.7
0.15	10.2	3.5	4.9	1.8
0.25	16.0	4.2	10.8	1.0
0.50	27.9	5.2	14.2	8.5
0.80	37.7	6.3	14.3	17.1

P4VPH<sup>+</sup>

$\tau_m$	% Br dans le polymère	Brome dans le résidu	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	HBr
0.12	7.7	2.3	2.9	2.5
0.20	11.7	3.7	6.4	1.6
0.30	15.9	6.2	8.1	1.6
0.40	19.2	10.6	7.9	0.7
0.46	20.9	11.3	7.9	1.7
0.63	25.0	7.0	9.6	8.4
0.70	26.4	3.9	12.2	10.3
0.80	28.1	3.1	18.1	6.9

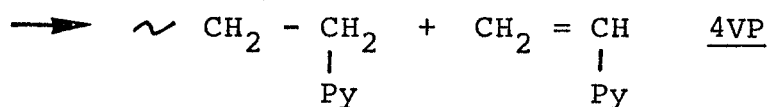
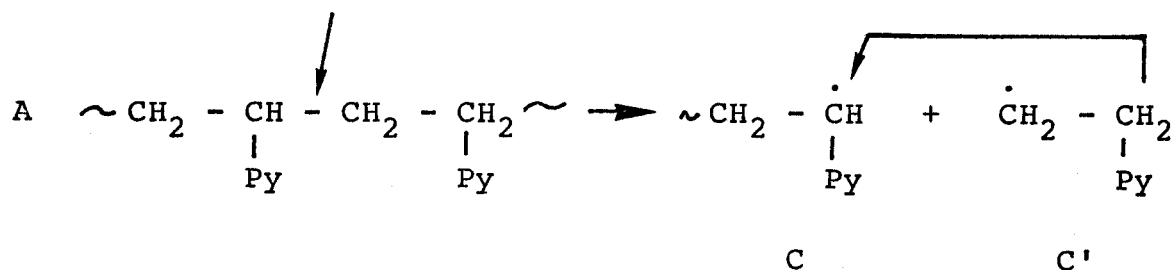
P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

TABLEAU IV.5

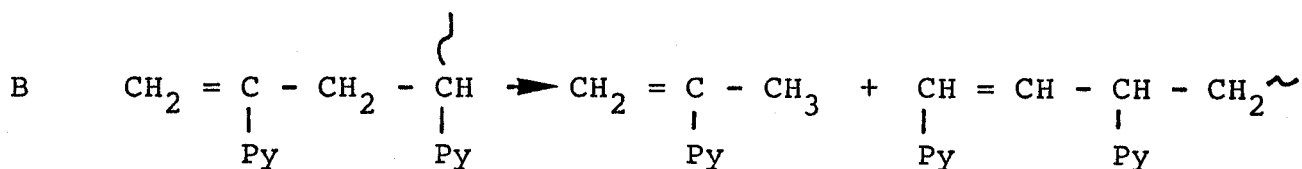
Pourcentages en poids des dérivés bromés dans la phase gazeuse et la phase solide





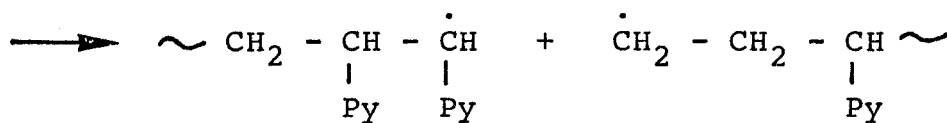
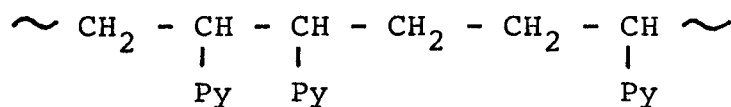


puis propagation le long de la chaîne

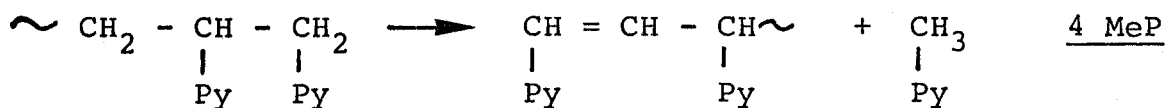


4(2 propen)pyridine

Les enchaînements tête à tête conduisent à la 4 MeP suivant le schéma :

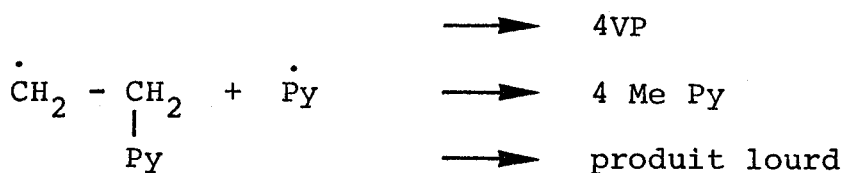
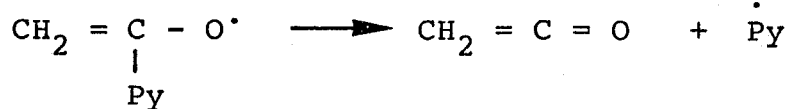


C

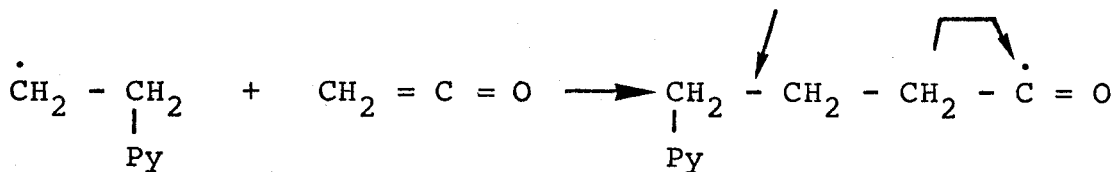




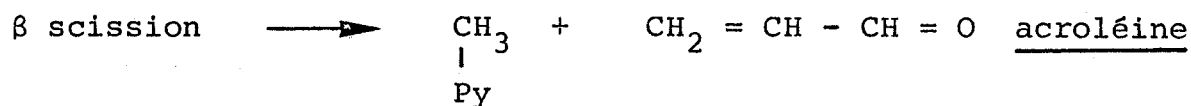




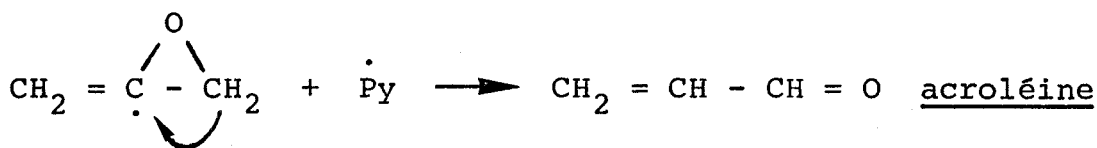
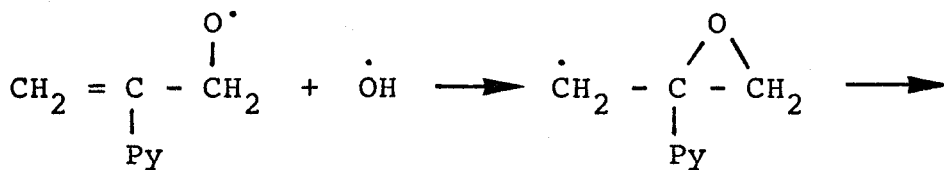
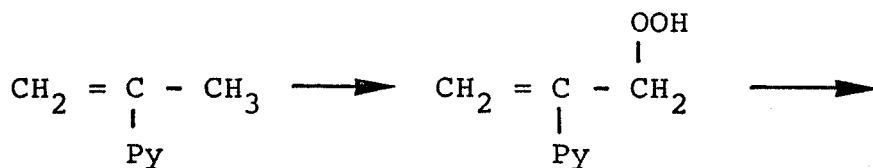
C' ou C''



C'

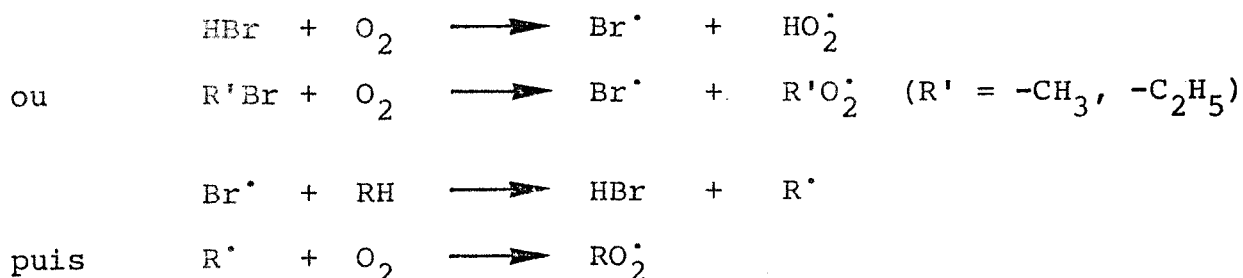


2) A partir de 4(2 propen)pyridine



Le schéma général peut être retenu dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup> et de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr mais la présence de brome et de l'acide acrylique modifie largement les proportions du mélange gazeux et les températures d'autoinflammation.

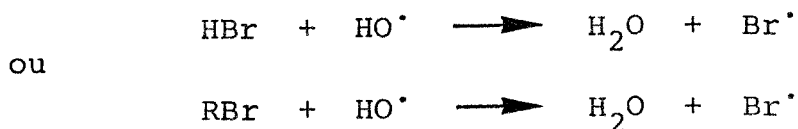
Nous avons déjà noté que la présence du brome a un double effet promoteur ou inhibiteur sur l'autoinflammation. Cet effet se combine ou entre en compétition avec les produits oxygénés. Les études sur le polystyrène (2) ont montré que l'introduction de faibles quantités de brome favorise la dépolymérisation et que pour les faibles concentrations, les effets CH<sub>3</sub>Br et HBr étaient identiques. Nous avons dans ce cas la réaction promotrice :



D'autre part pour HBr, dans le cas du polystyrène, l'effet inhibiteur apparaît au-delà de 5 %, mais CH<sub>3</sub>Br est encore promoteur (2), et en tout état de cause, l'effet sur l'inflammation, du brome inclus dans la chaîne est supérieur à celui de HBr gazeux (14). Dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup> on peut penser que ce seuil de 5 % se déplace à 8 % et à 40 % pour la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr.

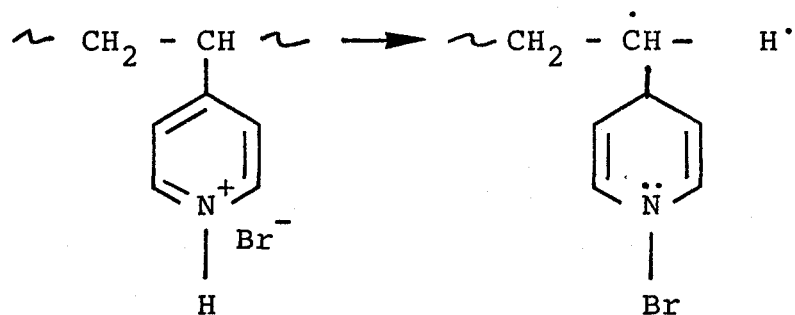
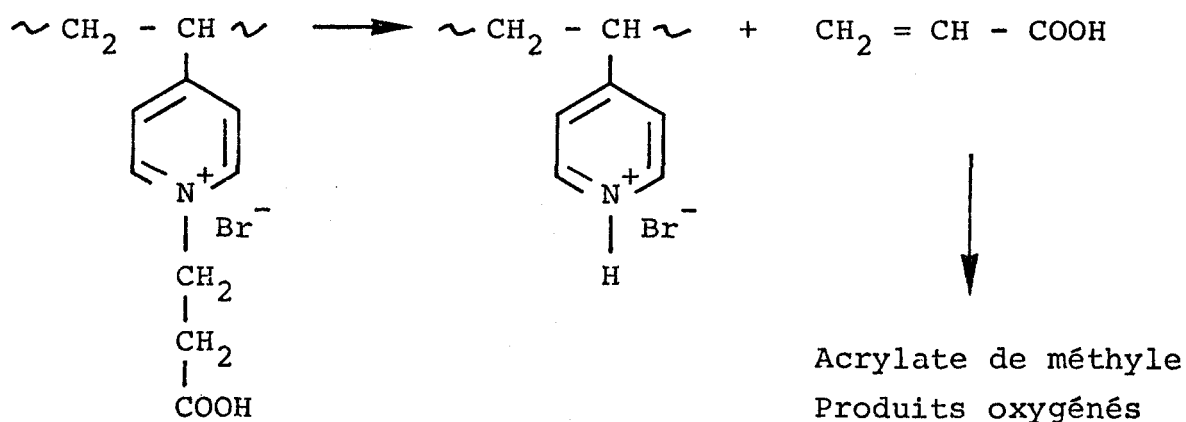
Le déplacement du minimum de  $\theta_{ai}$  de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr peut être dû à un plus fort pourcentage de CH<sub>3</sub>Br qui garde l'effet promoteur pour un  $\tau_m$  plus élevé.

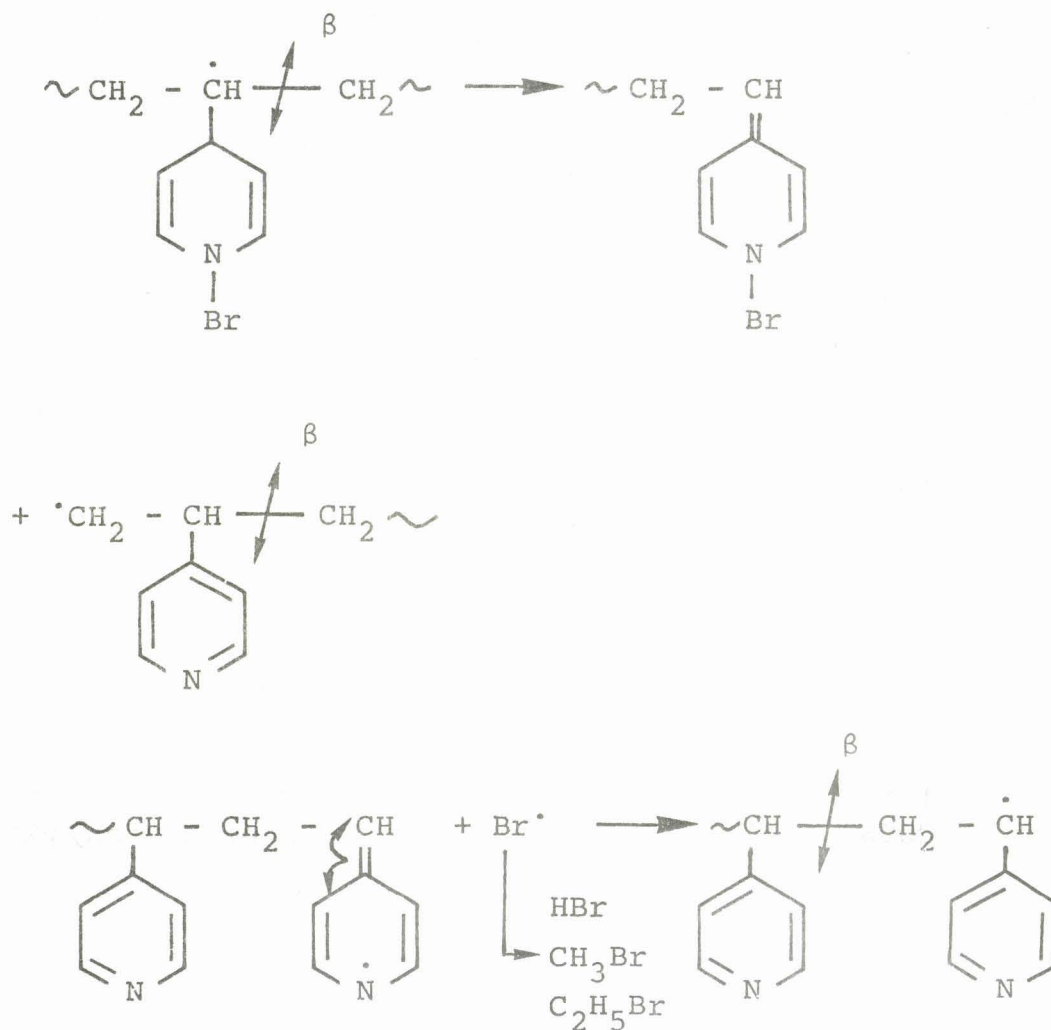
Au-delà de ces minima de  $\theta_{ai}$ , nous avons la réaction inhibitrice :



OH<sup>·</sup> très réactif est remplacé par Br<sup>·</sup> moins réactif.

L'apparition de HBr, CH<sub>3</sub>Br, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br produits dans les deux cas par la pyrolyse de P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr, est liée au mécanisme de déquaternisation et ce mécanisme, décrit par VERDAVAINE et al (3), et par CLARET et WILLIAMS (24) connu sous le nom de réarrangement de LADENBURG, peut être repris dans les deux cas, en effet l'acide acrylique se dégreffe entre 120 et 140°C (figure 8).





Toutes ces réactions peuvent expliquer la formation des différents produits détectés mais ne rendent pas complètement compte de la propension à l'autoinflammation des différents composés étudiés.

De nombreux auteurs relient cette propension à l'indice d'oxygène (OI) (19, 25-27), cet indice d'oxygène est souvent mis en corrélation avec le taux de résidu après pyrolyse, lui-même lié à la présence ou l'absence d'halogènes dans le polymère, à la structure et la composition de la chaîne, (26) ainsi qu'à la température de pyrolyse (27).

Pour la P4VP seule, nous n'obtenons pas de résidu, en bon accord avec les résultats de la littérature (19)

$\tau_m$	$\theta_{ai}$	$1/\theta_{ai} \text{ } ^\circ\text{K}$	CO/(CB+CO)
0.05	505	1.28	0.954
0.08	505	1.28	0.978
0.10	510	1.27	0.964
0.15	660	1.07	0.916
0.25	740	0.98	0.810
0.50	850	0.93	0.560
0.80	855	0.88	0.411

P4VPH<sup>+</sup>

$\tau_m$	$\theta_{ai}$	$1/\theta_{ai} \text{ } ^\circ\text{K}$	CO/(CB+CO)
0.12	520	1.26	0.908
0.20	510	1.27	0.880
0.30	500	1.29	0.892
0.40	490	1.31	0.924
0.46	520	1.26	0.914
0.63	630	1.10	0.810
0.70	650	1.08	0.706
0.80	680	1.04	0.319

P4VPH<sup>+</sup>-AAcr

TABLEAU IV.6

Evolution de  $\theta_{ai}$  en fonction du rapport :

$$\frac{\Sigma \% \text{ composés oxydés}}{\Sigma (\% \text{ composés bromés} + \% \text{ composés oxydés})} = \text{CO}/(\text{CB}+\text{CO})$$



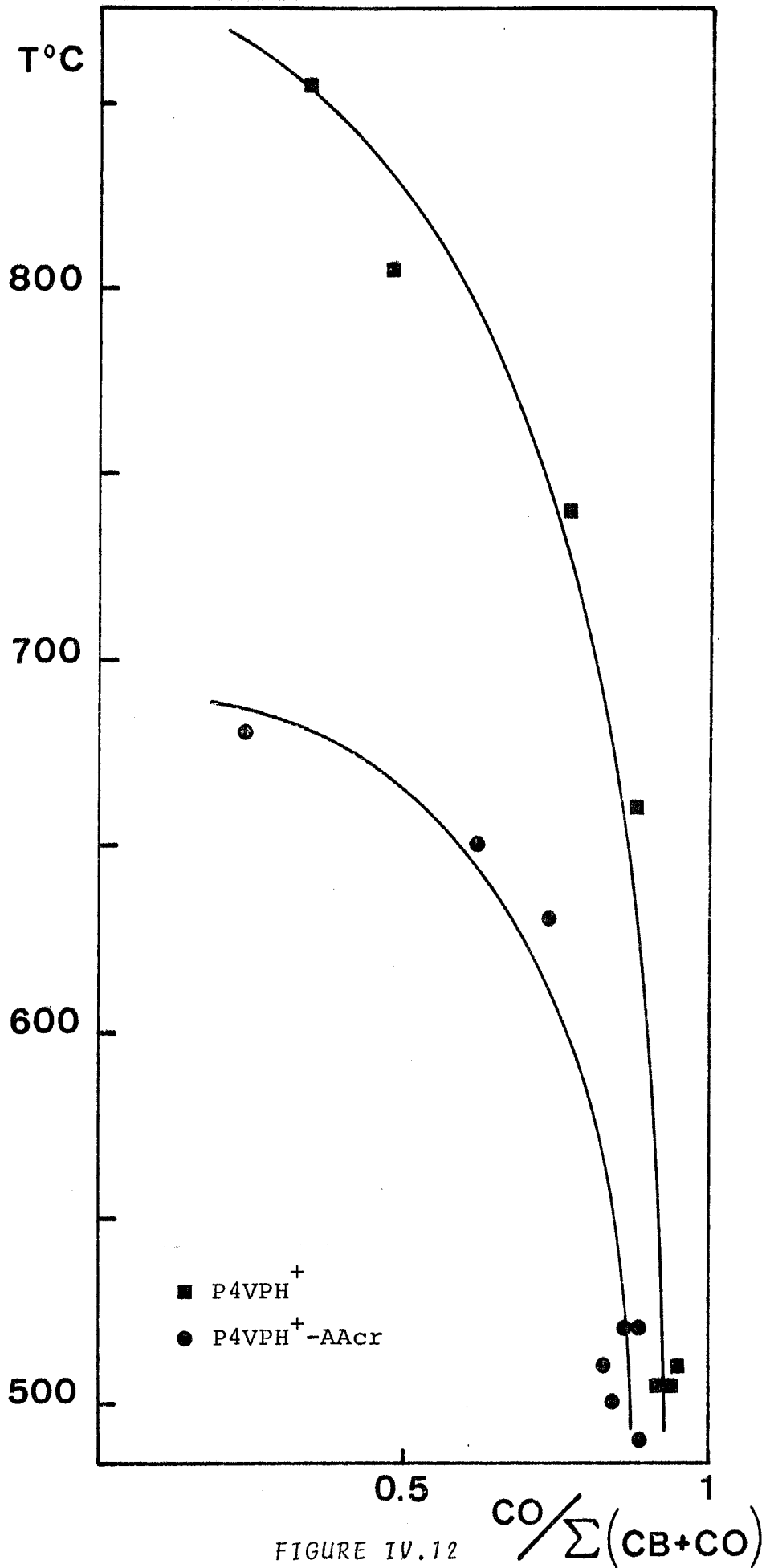


FIGURE IV.12

Evolution de  $\theta_{ai}$  en fonction du rapport  $\frac{CO}{(CB+CO)}$



puisque'elle ne porte pas de groupes -OH ni d'halogènes. Par ailleurs nous avons un taux de résidu variable avec les P4VPH<sup>+</sup> et P4VPH<sup>+</sup>-AAcr (Figure 6).

La température d'autoinflammation dépend de la composition de la phase gazeuse, comme on peut le constater sur la figure IV.12 et le tableau IV.6. On constate que  $\theta_{ai}$  est pour les deux séries une fonction parabolique de la variable définie comme le rapport de la somme des produits oxygénés et de la somme des produits oxygénés et bromés. La courbe concernant la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr se déduit de celle de la P4VPH<sup>+</sup> par une transformation de même axe et de coefficient 1/2. Nous nous trouvons donc devant un système complexe qui prouve cependant la liaison entre la composition de la phase gaz et l'inflammation.

#### IV.5 - CONCLUSIONS

La méthode adoptée a permis des observations qui précisent celles rapportées précédemment. Les relations complexes entre température d'autoinflammation et compositions de la phase gaz montrent bien la dépendance liant l'apparition de la flamme à la nature et aux proportions des gaz du mélange formé avant la flamme. La nature et les proportions de ces gaz dépendent de la structure de la chaîne originelle, l'inflammabilité est bien une propriété de la structure. Les produits oxygénés détectés semblent jouer le rôle promoteur essentiel. La quaternisation par HBr si elle rend la chaîne plus fragile pour de faibles taux de quaternisation, provoque un relèvement de  $\theta_{ai}$  assez important dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup>. Ceci est étayé par le fait que le taux de résidu est important pour un  $\tau_m$  élevé et que nous obtenons proportionnellement un taux important de produits bromés dans la phase gazeuse. Dans le cas de la P4VPH<sup>+</sup>-AAcr ce relèvement de  $\theta_{ai}$  est contrarié et on constate que le minimum de  $\theta_{ai}$  correspond au maximum de taux de cendres lié à un maximum de produits bromés dans les cendres, ce qui favoriserait l'action des produits oxygénés et l'action promotrice du brome. Par ailleurs le relèvement de  $\theta_{ai}$  peut être également contrarié par la libération du greffon éthylénique ici l'acide acrylique qui se détache aisément comme il a déjà été noté pour d'autres dérivés (4), le déplacement de la courbe d'autoinflammation vers les basses températures peut s'expliquer par l'apport d'oxygène fourni par l'acide acrylique qui augmente les possibilités de formation de produits oxygénés.

Les mécanismes chimiques complexes qui entraînent la formation des différents composés oxygénés et produits monomères sont divers et nombreux et les réactions se produisent certainement simultanément et parfois concurremment, ce qui entraîne la difficulté d'en tirer une règle générale.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 - Voir par exemple Tests 635-568-757 de l'ASTM (American Society for Testing and Materials) Tests 150/R 1210  
C.P. FENIMORE, F.J. MARTIN  
*Comb. and Flame*, 10, 135 (1966).
- 2 - C. BAILLET, L. DELFOSSE, S. ANTONIK  
*Fire and Materials*, 2, 133 (1978)  
L. DELFOSSE  
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Lille (1973),  
n° 265.
- 3 - P. VERDAVAINE, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN, C. LOUCHEUX  
*European Polym. Journal*, 16, 1055 (1980).
- 4 - L. MUTEAU, L. DELFOSSE, C. CAZE  
*European Polym. Journal*, 16, 1069, (1980).
- 5 - Voir par exemple  
R.G. BAUER  
*J. of Fire Retardant Chemistry*, 5, 200 (1978).
- 6 - C.P. FENIMORE, G.W. JONES  
*Conf. and Flame*, 10, 295, (1966).
- 7 - K. YEH, M.J. DREWS, R.H. BARKER  
*Preprints, ACS Div. of Organic Contings and Plastics  
Chemistry*, 30, 303 (1976).
- 8 - W.J. IRWIN  
*J. of Anal. and Applied Pyrolysis*, 1, 3 (1979).
- 9 - A. ALAJBERG, P. ARPINO, D. DEUR-SIFTAR, G. GUIOCHON  
*J. of Anal. and Applied Pyrolysis*, 1, 303 (1979).
- 10 - R. VUKOVIC, V. GNJATOVIC  
*J. of Polym. Science*, 8, 139 (1970).
- 11 - F. REMY, L. MUTEAU, C. CAZE, C. LOUCHEUX  
*IUPAC Polymeric Amines and Ammonium Salts*, 295 (1980).
- 12 - C. BAILLET, L. DELFOSSE, S. ANTONIK, M. LUCQUIN  
*C.R. Acad. Sci.*, 274, 196 (1972).

- 13 - C. BAILLET, L. DELFOSSE, S. ANTONIK  
*Fire and Mat.*, 2, 132 (1978).
- 14 - M.D. CARABINE, C.F. CULLIS, T.J. GROOME  
*Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 306, 41 (1968).
- 15 - M.D. CARABINE, C.F. CULLIS, T.J. GROOME  
*Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 324, 217 (1971).
- 16 - N. INAGAKI, R. SAGANUMA, K. KATSUURA  
*European Polym. Journal*, 14, 151 (1978).
- 17 - P. VERDAVAINE  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1980), n° 817.
- 18 - N.H. MARGOSSIAN  
*Actualité Chimique*, 5, 25 (1980).
- 19 - D.W. VAN KREVELEN  
*Polymer*, 16, 615 (1975).
- 20 - R.G. BAUER  
*J. of Chem. Soc.*, 5, 200 (1978).
- 21 - C.G. CAMERON, J.M. MEYER, I.T. MAC WALTER  
*Macromolecules*, 11, 696 (1978).
- 22 - Y. VEGAKI, T. NAKAGAWA  
*J. of Appl. Polym. Sci.*, 20, 1661 (1976).
- 23 - S. TSUGE, S. HIRAMITSU, T. MORIBE, M. YAMAOKA, T. TAKEUCHI  
*Macromolecules*, 8, 721 (1975).
- 24 - P.A. CLARET, G.M. WILLIAMS  
*J. of Chem. Soc. (C)*, 146 (1969).
- 25 - C.P. FENIMORE, F.J. MARTIN  
*Comb. and Flame*, 10, 135 (1966).
- 26 - D.W. VAN KREVELEN  
*Chem. Ing. Techn.*, 47, 19, 793 (1975).  
*J. of Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 31, 369 (1977).
- 27 - K. KISMORE, K. MOHAN DAS  
*Colloïd and Polym. Sci.*, 258, 95 (1980).

CONCLUSIONS GENERALES



Dans cette étude nous nous sommes proposés de généraliser une propriété intéressante des sels de polyamines tertiaires, c'est-à-dire la réaction de rétrogradation thermique. Nous avons pu montrer que cette généralisation se faisait dans des conditions satisfaisantes. Nous pouvons donc dire :

- 1) Les polyamines tertiaires quaternisées et greffées par addition de dérivés éthyléniques électrophiles perdent ce greffon par réaction thermique d'ordre 1 en une phase, en général, parfois deux.
- 2) La stabilité de ces polymères est fonction de la structure en particulier de la proportion d'azote quaternisée dans la chaîne et de la répartition des éthyléniques greffés. De façon générale tous les polymères étudiés commencent à se dégrader à des températures plus basses que celles de début de dégradation des polyamines de base.

Nous avons abordé ensuite l'étude des phénomènes d'autoinflammation de ces polymères dont les qualités de résistance à l'inflammation sont, a priori, intéressantes grâce à la présence de brome et d'azote, agents ignifugeants bien connus.

Nous avons pu établir que l'inflammation était directement liée à la composition qualitative et quantitative du mélange gazeux critique issu de la pyrolyse oxydante du polymère. Cette composition dépend de la structure de la chaîne originelle.

Les mécanismes chimiques qui entraînent la formation des différents composés sont nombreux et complexes et il est difficile d'en tirer une règle générale.

Le dispositif expérimental adopté a cependant permis de bien évaluer les différentes influences des composés liés à la chaîne originelle. On peut donc conclure qu'il serait sans doute bien adapté à l'étude des mécanismes d'actions des agents ignifugeants.



## A N N E X E S

I - COMPLEMENT DU CHAPITRE I EXEMPLE DE CALCUL DE $\tau_m$ ET $\tau_g$	1
II - COMPLEMENT DU CHAPITRE II COLONNES ET DETECTEUR EN CPG	2
III - COMPLEMENT DU CHAPITRE III	7
IV - COMPLEMENT DU CHAPITRE IV LES PRODUITS IGNIFUGES	14





I - COMPLEMENT DU CHAPITRE I - EXEMPLE DE CALCUL DE  $\tau_m$  ET  $\tau_g$

- Exemple de calcul sur P4VPH<sup>+</sup> à 50 % + CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>

Le dosage des Br<sup>-</sup> sur 61 mg de produit nécessite :

17,1 cm<sup>3</sup> de AgNO<sub>3</sub> N/100

donc il y a  $0,171 \cdot 10^{-3}$  moles de pyridine quaternisées dans 61 mg de produit.

Le dosage des cycles libres sur 59,2 mg de produit nécessite :

1,58 cm<sup>3</sup> de HClO<sub>4</sub> 0,103 N

donc il y a  $0,163 \cdot 10^{-3}$  moles de pyridine non quaternisées dans 59,2 mg de produit, soit  $(0,163 \cdot 10^{-3} \cdot 105) / 59,2 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 29$  % en masse.

Dans 61 mg de produit il y a :

$0,171 \cdot 10^{-3}$  moles quaternisées (m) soit 50,4 %  
 $0,168 \cdot 10^{-3}$  moles non quaternisées (n-m) soit 49,6 %

(m) représente l'ensemble des moles quaternisées par Br<sup>-</sup> qu'elles soient greffées ou non. On a donc :

$(0,171 \cdot 10^{-3}) (105+81) / 61 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 52$  % en masse.

Il reste donc  $100 - (29+52) = 19$  % en masse d'acrylamide ce qui donne :

$61 \cdot 0,19 \cdot 1 / 71 = 0,163 \cdot 10^{-3}$  moles greffées (m-p)  
soit 48 %

On obtient donc :

taux de quaternisation 50,4 %  
taux de greffage 48,0 %  
taux de cycles libres 49,6 %

## II - COMPLEMENT DU CHAPITRE II - COLONNES ET DETECTEUR EN CPG

### II.1. Remplissage des colonnes

Les opérations sont effectuées grâce aux échanges à travers un liquide ou un sel solide dispersé sur un support inerte.

Ce matériau actif ou inactif doit avoir une granulométrie parfaitement définie. Le diamètre des grains est de quelques dixièmes de millimètres et la granulométrie s'exprime en mesh car on utilise des produits d'origine américaine. Le tableau ci-dessous donne la correspondance en mesures métriques pour les granulométries les plus utilisées.

Dimension en Mesh	Diamètres extrêmes des mailles du tamis en microns
45 - 60	354 - 250
60 - 80	250 - 177
80 - 100	177 - 149
100 - 120	149 - 125
120 - 140	125 - 105

Les supports non actifs sont souhaitables ils nécessitent une désactivation qui peut être réalisée avant utilisation. Un bon support doit être inerte, de grande surface spécifique, de bonne résistance mécanique et bonne stabilité thermique, poreux pour une faible perte de charge, d'adsorption nulle vis-à-vis des solutés. On traite le support par un dérivé siliconé pour transformer les groupes hydroxylés libres en groupes silyles.

## II.2. La phase stationnaire

On distingue la chromatographie Gaz-Liquide et la chromatographie Gaz-Solide.

Dans le premier cas la phase stationnaire est un solvant lourd qui, à la température d'utilisation de la colonne est à l'état liquide et qui reste adsorbé sur le support.

Dans le second cas, il s'agit d'un sel solide, par exemple des complexes de nickel, de chrome, de cuivre, de rhodium (1-4), de résines (5), ou de polymères poreux réticulés (6,7).

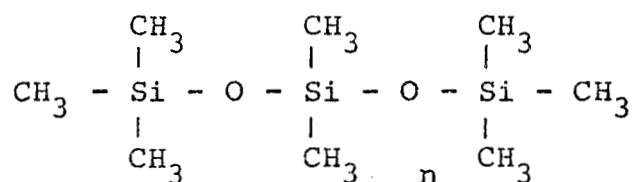
On peut définir la phase stationnaire par quatre caractéristiques :

- la température à laquelle elle est capable de dissoudre un soluté
- la température maximum qu'elle supporte, au-delà de laquelle elle est détruite ou éluée
- la polarité
- la structure chimique qui conditionne les trois facteurs précédents.

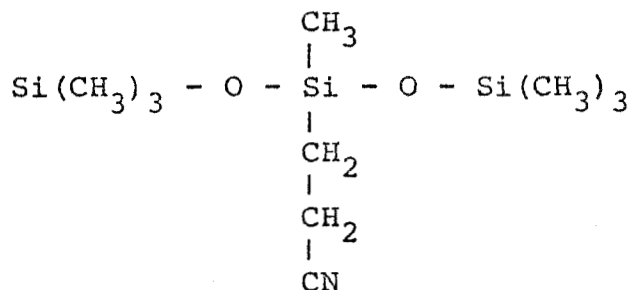
## II.3. La polarité

Quand un composé est analysé sur différentes phases stationnaires, chaque phase montre une interaction avec ce composé, qui lui est propre ; autrement dit le temps de rétention du composé variera d'une phase à l'autre. On dira donc que chaque phase possède une polarité différente en fonction d'un composé. On peut donc classer les phases en fonction de leur polarité vis-à-vis d'un composé de référence. La base de ce système est formée par les indices de

Kovats (par définition les valeurs attribuées aux n-alcanes sont égales à 100 fois le nombre d'atomes de carbone). Rohrschneider de son côté, a choisi une phase de référence considérée comme parfaitement apolaire, le squalane, à laquelle il a donné la spécificité 0 ; puis il a choisi 5 composés de référence : le benzène, l'éthanol, la méthyl-éthyl-cétone, le nitrométhane, la pyridine. Exemple de phases stationnaires : phases non polaires : les hydrocarbures (squalane, apiézon, asphalt), les silicones telle la colonne SE 30 que nous avons utilisée de formule :

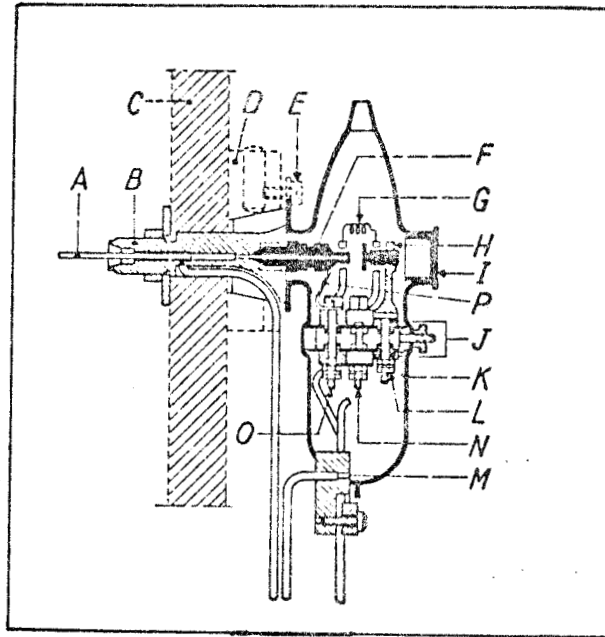


phases légèrement polaires : esters d'alcools lourds et de diacides (DNP Diphénylphthalate) ; ou moyennement polaires comme la colonne XE 60 que nous avons également utilisée de formule :



phases polaires : les polyéthylènes glycols lourds (carbowax), les polyesters (DEGS, Diéthylène glycol succinate).

II.4. Schéma du détecteur à ionisation de flamme



A colonne capillaire

B embase

C isolation thermique

D bloc chauffant

E vis de fixation

F brûleur

G spirale d'allumage

H électrode de collecte

I hublot

J isolateur électrique spécial

K grilles de diffusion

L connexion-câble de signal

M arrivée d'air

N allumage

O polarisation

P lame de contact de la polarisation





BIBLIOGRAPHIE

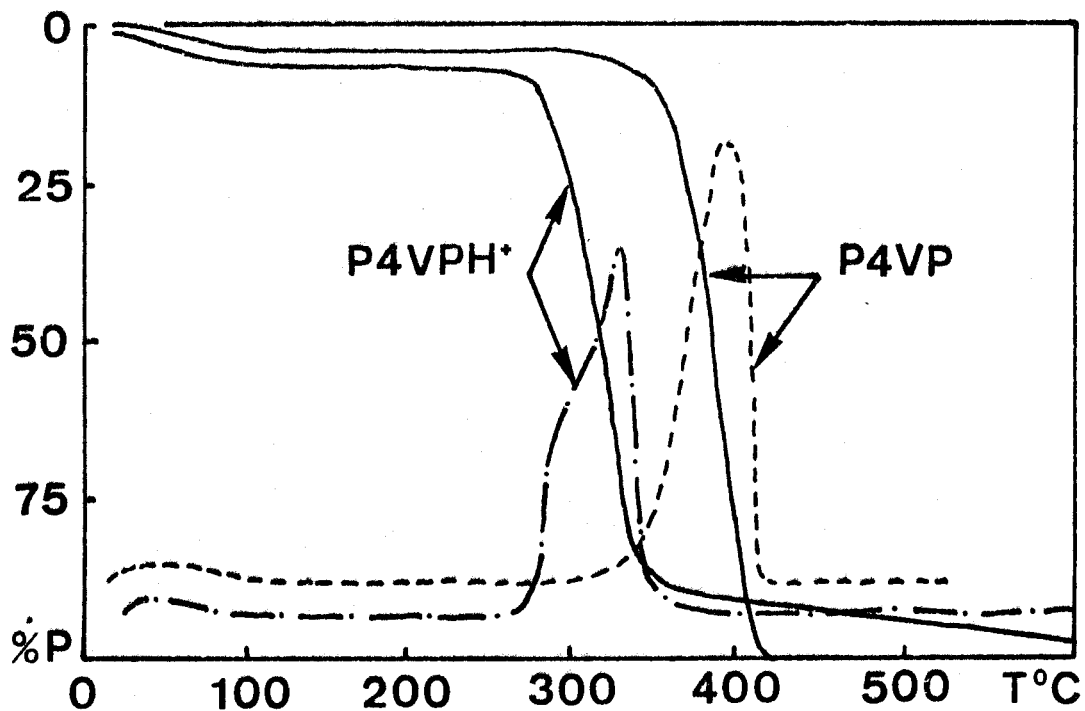
- 1 - R.T. PFLAUM, L.E. COOK  
*J. Chromatog.*, 50, 120 (1970).
- 2 - E. GIL-AV, V. SHURIG  
*Analytical Chemistry*, 43, 2030 (1971).
- 3 - W. SZCZPANIAK, J. NAWROCKI  
*J. Chromatog.*, 168, 89 (1979).
- 4 - W. SZCZPANIAK, J. NAWROCKI  
*J. Chromatog.*, 168, 97 (1979).
- 5 - R.F. HIRSCH, H.C. STÖBER, M. KOWBLANSKY, F.N. HUBNER,  
A.W. O'CONNELL  
*Analytical Chemistry*, 45, 2100 (1973).
- 6 - J.M. SOSA, R. HERNANDEZ, G. Mc BRAVER  
*J. Chromatog.*, 189, 169 (1980).
- 7 - M.S. WAINWRIGHT, J.K. HAKEN, D. SRISUKH  
*J. Chromatog.*, 198, 156 (1980).





### III - COMPLEMENT DU CHAPITRE III

#### III.1. Thermogrammes des P4VP et P4VPH<sup>+</sup> sous azote



#### III.2. - Méthodes d'étude cinétique

Les méthodes de traitement théorique des thermogrammes sont basées sur les relations de cinétique des réactions homogènes.

Les hypothèses de base sont :

- la vitesse de réaction est une fonction unique du taux de conversion  $\alpha$  et de la température :

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

- la fonction  $\phi(\alpha, T)$  est égale à 1
- la fonction  $f(\alpha)$  est de la forme  $\alpha^a (1-\alpha)^b$

- le facteur a dit d'homogénéité est nul  
le facteur b est l'ordre de réaction
- la fonction  $k(T)$ , constante de vitesse, obéit à une loi de type d'ARRHENIUS :

$$k(T) = A \cdot T^m \cdot e^{-E/RT}$$

A = facteur de fréquence      E = énergie d'activation

- l'exposant m est nul, ce qui donne :

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

- la température est choisie fonction unique du t et fonction linéaire du t.

On obtient donc la relation suivante :

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

avec :

- $\alpha$  = taux de conversion
- E = énergie d'activation
- A = facteur de fréquence
- q = vitesse de chauffage
- n = ordre de réaction

L'adéquation de ces méthodes aux données de l'analyse thermogravimétrique a fait l'objet de spéculations et études critiques nombreuses (2-5). Nous retiendrons quelques méthodes plus fréquemment employées :

la méthode différentielle de E.S. FREEMAN et B. CARROLL (6) qui transforme l'équation ci-dessus en :

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

les méthodes intégrales à simple approximation et H.H. MOROWITZ et G. METZGER (7) ou D.W. VAN KREVELEN (8), les méthodes intégrales utilisant une approximation par développement en série

de R.C. TURNER et M. SCHNITZER (9), ou de A.W. COATS et J.P. REDFERN (10). (Cette dernière méthode que nous avons utilisée est développée plus loin).

Enfin, nous noterons les méthodes utilisant des approximations numériques de l'intégrale :

$$A = \int_{T_1}^{T_2} e^{-E/RT} dt$$

et en particulier dans le cas d'une réaction du premier ordre (5).

Il est évident que la préoccupation des auteurs est de trouver la méthode la plus juste pour restituer le mécanisme réel, il a donc été fait usage des méthodes statistiques pour tester la corrélation existant entre les faits expérimentaux et les calculs (11). L. REICH et S.S. STIVALA (18) ont, à partir d'une combinaison des expressions de COATS et REDFERN et AVRAMI (18), testé quinze fonctions cinétiques possibles pour  $g(\alpha)$  en comparant les résultats à ceux obtenus avec la méthode classique du double logarithme (c'est-à-dire  $g(\alpha) = -\text{Log} |(1-\alpha)|^{1/N}$ ).

$$\text{Log} \left| \frac{g(\alpha)}{T^2} \right| = -\frac{E}{RT} + \text{Log} \left| \frac{A R P}{aE} \right|$$

Leurs résultats se sont révélés supérieurs mais ils nécessitent, bien sûr, de nombreux calculs et cette méthode présente l'inconvénient de ne pas donner d'emblée une solution satisfaisante même approchée.

Ces procédés de calculs qui nécessitent de nombreux essais et qui sont eux-mêmes longs, appellent, à l'évidence, l'usage de l'informatique (14, 15).

III.3. Méthode de COATS et REDFERN - Méthode de calcul pour l'estimation de l'énergie d'activation

Soit la réaction :



on peut exprimer la disparition de A par la relation 1 en posant :

$\alpha$  : fraction de A décomposée au temps t

n : ordre de la réaction

k : constante de vitesse définie par  $k = Ae^{-E/RT}$

A : facteur de fréquence

E : énergie d'activation de la réaction

a : vitesse de chauffage définie par  $a = \frac{dT}{dt}$  en  $\text{deg. min}^{-1}$

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

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = E e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dt = \frac{A}{a} e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad 2$$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad 3$$

le membre de droite n'a pas d'intégrale exacte, mais il est possible d'en obtenir une fonction approchée et nous avons alors :

$$\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{a} \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad 4$$

$$\text{Log} \left| \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right| = \text{Log} \left| \frac{A}{a} \cdot \frac{R}{E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right| - \frac{E}{RT} \quad 5$$

avec  $n \neq 1$

Si  $n = 1$  on a :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad 6$$

$$\text{Log} \left| \frac{-\text{Log}(1-\alpha)}{T^2} \right| = \text{Log} \left| \frac{AR}{ae} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \right| - \frac{E}{RT} \quad 7$$

L'ordre de réaction  $n$  est celui pour lequel on obtient la linéarité de :

$$-\text{Log} \left| \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right|$$

en fonction de  $1/T$ , la pente de cette droite est alors  $\frac{E}{R}$  et cela permet la détermination de l'énergie d'activation.

L'ensemble des calculs impliquant l'utilisation de formules 5 et 7 a été traité sur un microordinateur de type APPLE II PLUS 48 K, en utilisant le langage BASIC, suivant le programme :

```
1Ø REM COATS ET REDFERN
2Ø PRINT "NOMBRE DE DONNEES : M?"
3Ø INPUT M
4Ø DIM T(M)
5Ø DIM A(M)
6Ø DIM B(M)
7Ø DIM C(M)
8Ø FOR I=1 TO M
9Ø PRINT "QUELLES SONT LES VALEURS DE T ET A ?"
1ØØ INPUT T(I), A(I)
11Ø LET B(I) = 1/T(I)
12Ø PRINT "QUEL ORDRE N FIXEZ-VOUS ?"
13Ø INPUT N
14Ø IF N<>1 THEN 25Ø
15Ø LET C(I) = - LOG(LOG(1/(1-A(I)))/(T(I) 2))
16Ø LET C(I) = - LOG(((1/(1-A(I)))-1)/(T(I) 2))
17Ø PRINT B(I), C(I)
18Ø NEXT I
19Ø END
```

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. ZSAKO  
*J. Thermal Anal.*, 5, 239 (1973).
- 2 - G.G. CAMERON, J.D. FORTUNE  
*Europ. Polym. J.*, 4, 333 (1968).
- 3 - J.R. MACCALLUM, J. TANNER  
*Europ. Polym. J.*, 6, 907 (1970).
- 4 - R. AUDEBERT, C. AUBINEAU  
*Europ. Polym. J.*, 6, 965 (1970).
- 5 - W.Y. WEN  
*J. Thermal Anal.*, 10, 315 (1976).
- 6 - E.S. FREEMAN, B. CARROLL  
*J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
- 7 - H.H. MOROWITZ, G. METZGER  
*Anal. Chem.*, 35, 1464 (1963).
- 8 - D.W. VAN KREVELEN, C. VAN HEERDEN, F.J. HUNTJENS  
*Fuel*, 30, 253 (1951).
- 9 - R.C. TURNER, M. SCHNITZER  
*Soil.Sci.*, 93, 225 (1962).
- 10 - A.W. COATS, J.P. REDFERN  
*Nature*, 201, 68 (1964).
- 11 - J.M. GRIADO, J. MORALES  
*Thermochim. Acta*, 41, 125 (1980).
- 12 - L. REICH, S.S. STIVALA  
*Thermochim. Acta*, 34, 287 (1979).
- 13 - M. AVRAMI  
*J. Chem. Phys.*, 9, 177 (1941).
- 14 - W.Y. WEN, J.W. LIN  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2285 (1978).
- 15 - J.E. HOUSE  
*Thermochim. Acta*, 42, 369 (1980).





#### IV - COMPLEMENT DU CHAPITRE IV - LES PRODUITS IGNIFUGES

De nombreux produits peuvent être incorporés aux polymères pour améliorer leur comportement à la combustion : soit pour retarder ou empêcher leur inflammation en présence d'une flamme ou d'une source de chaleur, soit pour ralentir la vitesse de propagation de la combustion déjà amorcée, soit pour réduire la quantité de fumée émise, soit pour diminuer la corrosivité ou la toxicité des gaz de combustion. Ces effets très divers aux mécanismes différents sont obtenus en utilisant des familles de produits eux-mêmes utilisés séparément ou en association. Ces produits peuvent être minéraux ou organiques, ils peuvent être réactifs, susceptibles de se fixer chimiquement sur le polymère, ou de simples additifs.

Il n'est pas de classement rationnel de ces produits, de nature différente, ils ont aussi des actions très diverses et parfois simultanées aux mécanismes peu ou mal connus. Nous citerons par ordre d'importance décroissante en tonnage dans les industries des polymères (1) :

- le brome
- le phosphore (2)
- le chlore
- l'antimoine
- l'aluminium
- le bore

Comme nous retrouvons le premier dans nos polymères, nous y attacherons un peu plus notre attention. On rencontre le brome le plus souvent dans les simples additifs ignifugeants sous forme de dérivés organiques, aromatiques ou aliphatiques et plus rarement sous forme de dérivés ioniques.

### Dérivés organo-bromés aromatiques et aliphatiques

Parmi ceux-ci nous pouvons citer les plus répandus :

- le décabromodiphényloxyde
- l'octabromodiphényloxyde
- le pentabromodiphényloxyde
- le tétrabrobisphénol A (ignifugation des résines époxy des polyesters insaturés, des acryliques...)
- le tris (di bromopropyle) phosphate (ignifugation du polystyrène (3) ) cité pour mémoire puisque supprimé pour cause de toxicité
- le tétrabromophtalique anhydride (4)
- le dibromoneopentylglycol (4) (ignifugation du polyester)
- le (2,3 dibromopropyl) acrylate
- l'hexabromocyclodécane

etc...

### Dérivés bromés ioniques

Ils sont moins répandus que les précédents et les plus simples sont les bromures d'ammonium et de phosphonium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. LE FOLL  
SAFE ALCAN CIE Conference (1980).
- 2 - G. STURTZ  
Actualité chimique, 3, 30 (1979).
- 3 - N. INAGAKI, S. SAKURAI, K. KATSUURA  
J. Appl. Polym. Sci., 23, 2023 (1979).
- 4 - A. RAM, A. CALAHORRA  
J. Appl. Polym. Sci., 23, 797 (1979).

A consulter

- P.G. GODFREY, B.H. PICKOVER  
Informations Chimie, 141, 77 (1975).
- B.V. KRUTH  
Informations Chimie, 152, 141 (1976).
- Plastics Technology, 22, 51 (1976).
- Plastics Technology, 25, 269 (1979)
- Plastics Engineering, 35, 30 (1979).



