

INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE CHAÎNE SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU POLYSTYRÈNE

M. Swistek, N. Ben Ismail, D. Nicole*
Laboratoire d'Étude des Systèmes Organiques et Colloïdaux

Trois échantillons de polystyrène standard de différents degrés de polymérisation et d'indice de polydispersité proche de l'unité ont été pyrolysés à 350°C. La masse moyenne en nombre, la quantité d'oligomères et de styrène formés ont été déterminés par chromatographie par perméation de gel. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la fréquence des principaux mécanismes radicalaires dépendait de la longueur de la chaîne macromoléculaire du polystyrène initial.

The experimental works consist of a serie of pyrolysis at 350°C on three polystyrene standard samples with various molecular weight (Mn) and a polydispersity index close to unity. We have monitored the evolution of Mn as well as the quantity of oligomers and styrene formed during the pyrolysis using the Gel Permeation Chromatography. From this investigation, we can show that the main mechanisms are on the dependance of the macromolecular lenght of the initial polymer.

INTRODUCTION

Bien que les mécanismes de décomposition thermique du polystyrène aient déjà été identifiés^{1,2}, de nombreuses incertitudes demeurent, concernant notamment les mécanismes d'initiation (au hasard, en bout de chaîne, dépendant du mode de synthèse du polymère...) ou de terminaison (recombinaison, dismutation...) qui se produisent au cours du traitement thermique^{3,4}. En effet dans la plupart des cas les échantillons de polystyrène utilisés sont des produits

industriels hétérogènes ayant une distribution de masse très large. Afin de mieux connaître l'origine des molécules obtenues nous avons utilisé trois échantillons de polystyrène monodispersés de longueur de chaîne différente en se plaçant à une température de 350°C où la vitesse de décomposition thermique est lente. De telles études doivent permettre de mieux appréhender le processus de dépolymérisation dans le but d'optimiser les conditions opératoires du recyclage chimique des matières plastiques.

EXPERIMENTAL

Les polystyrènes standards (notés PS) sont des produits commerciaux (Interchim) synthétisés par polymérisation anionique (PS1 : Mn = 994 500, I = 1,10 ; PS2 : Mn = 166 000, I = 1,06 ; PS3 : Mn = 41 200, I = 1,06). Chaque échantillon (100 mg) est introduit dans un microréacteur⁵ sous 40 atm. d'azote, celui-ci est ensuite placé dans un bain de sable fluidisé à 350 °C pendant un temps approprié puis refroidi. Les masses moyennes en nombre et en poids sont mesurées par CPG sur un appareil Knauer : débit (THF), 1 ml/min ; détecteur, réfractomètre différentiel ; colonnes Mixte B, diamètre interne 7,5 mm - longueur 30 cm - taille des pores 10 µm. La courbe de calibration obtenue en utilisant des polymères étalons est tracée à partir d'un polynôme du 3^{ème} degré.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les chromatogrammes CPG des pyrolysats de polystyrène présentent les mêmes caractéristiques et comportent trois

Tableau 1 : Résultats des expériences de pyrolyse des trois échantillons de polystyrène standard CPG

Polystyrène	PS 3				PS 2				PS 1			
	Mn	% L	% O	% S	Mn	% L	% O	% S	Mn	% L	% O	% S
0	41200	100	0	0	166000	100	0	0	994500	100	0	0
20	32300	94.7	3.0	2.3	59700	98.4	1.1	0.5	125300	98.6	1.1	0.3
40	28100	82.0	15.9	2.1	47200	93.4	5.8	0.8	58300	92.0	5.3	2.7
60	23700	83.7	11.4	4.9	32200	84.0	12.5	3.5	47100	88.5	7.1	4.4
80	22000	75.3	22.0	2.7	20100	73.8	16.8	9.4	29600	83.6	11.5	4.9
150	17200	59.0	34.1	6.9	10100	48.9	37.5	13.6	12900	55.0	30.1	14.9

(L : Lourds, O : Oligomères, S : Styrène)

régions bien distinctes quelque soit le temps de réaction (Figure 1). Tout d'abord, un premier massif représentant le polystyrène non dégradé et/ou partiellement dégradé de masse moyenne relativement importante (lourds) ; vient ensuite un massif représentant les oligomères (notamment di-, tri- et tétramères) puis un dernier pic représentant les composés légers, notamment le styrène.

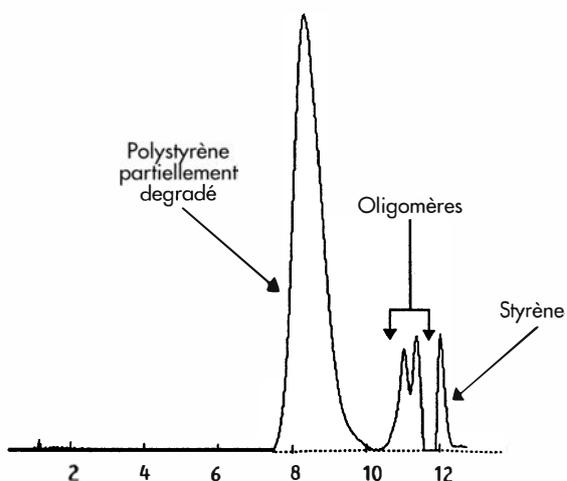
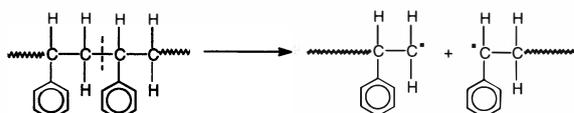


Figure 1 : Exemple de chromatogramme CPG après pyrolyse d'un polystyrène

Les résultats (Tableau 1) montrent une diminution importante de la masse moyenne en nombre des produits lourds durant les 20 premières minutes de réaction quelque soit l'échantillon de polystyrène considéré. Parallèlement, peu de composés légers sont observés. Cette diminution est due aux réactions d'initiation pouvant se produire au hasard dans la chaîne macromoléculaire pour donner des radicaux primaires R_i^{\cdot} et secondaires R_{ii}^{\cdot} .



Lorsque la durée du traitement thermique augmente, les radicaux évoluent et le milieu réactionnel est le siège de nombreuses réactions^{6,7} :

– d'une part, des réactions de dépropagation par rupture de la liaison située en position β des radicaux ; la teneur en styrène ainsi formé peut être déterminée par CPG puisqu'il a été montré par RMN (pics à 5,2 et 5,6 ppm) que sur le pyrolysats de PSI à 80 min. de réaction, les autres composés légers (toluène, éthylbenzène...) étaient à l'état de traces^{8,9,10}.

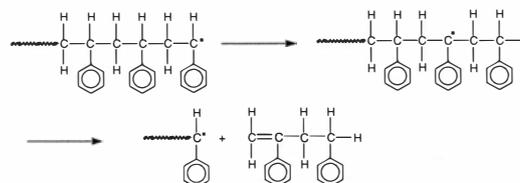
Dans cette région sont également observables les protons oléfiniques des oligomères. On remarque que le pourcentage en poids de styrène est sensiblement le même dans les trois séries d'expériences. Cependant ce résultat n'est pas significatif puisque le nombre de moles de polystyrène initial dans les trois séries d'expériences est très différent. Pour pouvoir effectuer une comparaison, il faut exprimer ces valeurs en nombre de moles de styrène formé par chaîne

macromoléculaire, ce qui revient à définir le rapport

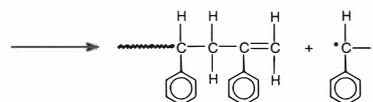
$$R = \frac{\text{Nombre de mole de styrène}}{\text{Nombre de mole de polystyrène initial}}$$

Pour l'échantillon PSI, $R = 1430$; cela signifie que l'on forme 1430 molécules de styrène pour une molécule de masse moléculaire 994500. Le même calcul pour les deux autres échantillons de polystyrène montre qu'il n'y a seulement que 260 molécules de styrène pour le polymère PS2 et plus que 36 molécules pour PS3. On constate donc que le nombre de molécules de styrène formées dépend du degré de polymérisation du polystyrène initial. Ceci est dû au fait que les polymères de haut poids moléculaire subissent un nombre de rupture de chaîne plus important donc que le nombre de radicaux formés est supérieur à celui obtenu dans le cas d'un polystyrène de faible masse. L'évolution de ces radicaux par des réactions de dépolymérisation va aboutir à la formation d'une quantité plus importante de styrène. Ces quantités sont mesurables uniquement si l'on emploie un polystyrène de degré de polydispersité très voisin de 1.

– d'autre part, des réactions de transfert intramoléculaires à partir notamment des hydrogènes situés sur les carbones tertiaires qui sont les plus labiles et qui conduisent à un nouveau radical pouvant subir une coupure en position β soit à gauche pour former soit un macro-radical et un oligomère, comme par exemple :



soit à droite avec formation d'une macro-oléfine et d'un radical « léger » pouvant conduire au toluène :



Les oligomères possédant plus de 4 unités styrène (tétramères) n'étant pas détectés dans le spectre CPG, on peut donc conclure que le transfert devient négligeable lorsque l'hydrogène est trop éloigné (position supérieure à 7) du centre actif.

– enfin par des réactions de transfert intermoléculaires, les radicaux formés réagissant avec des hydrogènes appartenant à d'autres chaînes macromoléculaires.



Si la réaction a lieu à proximité de la fin de la chaîne, on est ramené aux transferts intramoléculaires et les produits obtenus sont identiques à ceux observés précédemment. Si le transfert a lieu sur un carbone éloigné de la fin de la chaîne

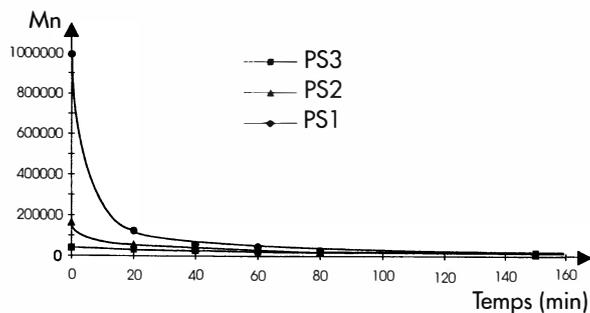


Figure 2 : Variation de la masse moyenne en nombre de la fraction lourde des échantillons de PS1, PS2 et PS3 en fonction du temps de pyrolyse.

et par coupure ultérieure en position β à gauche ou à droite il y a production d'un radical secondaire et d'un composé oléfinique de masse moléculaire élevée.

La figure 2, qui représente la variation de Mn en fonction du temps de pyrolyse montre que la masse moléculaire des trois polystyrènes tend vers une asymptote correspondant approximativement à une masse moléculaire de 130 000 pour les trois polymères. Un tel comportement a été constaté à plusieurs reprises. En particulier, Ide et coll.⁽¹¹⁾ constatent qu'il n'est pas possible sans catalyseur de dégrader un polystyrène en dessous d'une masse de 5000 pour des températures allant de 300°C à 500°C. Leur conclusion est que les transferts intermoléculaires qui sont de plus en plus rares statistiquement au fur et à mesure que la masse moyenne en nombre du polymère décroît ne sont plus suivis de β -scissions mais conduisent plutôt à la formation d'oléfines internes. Les mécanismes majoritaires sont les réactions de dépolymérisation et les transferts intramoléculaires qui aboutissent à la formation de styrène et d'oligomères.

CONCLUSION

Ce travail a donc montré qu'il était possible de donner une image assez représentative des mécanismes radicalaires lors du processus de pré-dépolymérisation du polystyrène grâce à l'emploi d'un polymère standard de faible indice de polydispersité. Une telle représentation peut donc aider à mieux comprendre les paramètres influençant la dégradation (nature de la synthèse du polymère, longueur de chaîne) aussi bien que ceux provenant des conditions expérimentales et de la présence éventuelle d'un catalyseur.

* **M. Switek, N. Ben Ismail, D. Nicole**

Laboratoire d'étude des systèmes organiques et colloïdaux, UA CNRS 406, Faculté des sciences, Université H. Poincaré, Nancy I, BP 239, F-54506 Vandœuvre-les-Nancy, France

Bibliographie

1. Luderwald, I., Vogl, O., Makromol. Chem., 180, (1979), 2295.
2. Kaminski, W., Menzel, Y., Sinn, H., *Matériaux et Techniques*, 4, (1978), 146.
3. Ohtani, H., Yuyama, T., Tsuge, S., Plage, B., Schulten, H. R., Eur. Polym. J., 26, 8, (1990), 893.
4. Cameron, G. G., Kerr, G. P., Eur. Polym. J., 4, (1968), 709.
5. Meyer, D., Nicole, D., Delpuech, J. J., Fuel Process. Techn., 12, (1986), p.255.
6. De Amorim, S. P., thèse, Université de Lyon I, 1981.
7. Lehrle, R. S., Peakman, R. E., Robb, J. C., Eur. Polym. J., 18, (1982), 517.
8. Switek, M., Nicole, D., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, sous presse.
9. Chien, J. C., Kiang, J. K. L., *Stabilization and degradation of polymers*. Allara D. L. & W. L. Hawkins, Advance in Chemistry Series, 169, (1978) 175.
10. Cascaval, G. N., Strauss, S., Brown, D. W., Florin, R. E., J. Polym. Sci. Symp., 57, (1976), 81.
11. Ide, S., Ogawa, T., Kuroki, T., J. of Applied Polymer Science, 29, (1984), 2561.