

ETUDE DE LA COMPATIBILITE DES SYSTEMES BINAIRES CONSTITUES PAR LE POLYCHLORURE DE VINYLE ET POLYACETATE DE VINYLE—IV

L'INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE SUR LA COMPATIBILITE DU SYSTEME PVC/PVAc

CORNELIA VASILE et I. A. SCHNEIDER

Institut de Chimie Macromoléculaire "P. Poni", Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, Jassy,
Roumanie

(Reçu le 12 novembre 1970)

Résumé—A l'aide des méthodes thermogravimétrique-cinétique et l'examen microscopique en contraste de phase on a établi l'influence de la masse moléculaire sur la compatibilité dans l'état solide du système PVC/PVAc. Pour les rapports extrêmes de mélanges 80 PVC/20 PVAc et 20 PVC/80 PVAc, le système présente un comportement complètement différent, la passage se faisant par des mélanges d'une stabilité thermique plus élevée vers des mélanges d'une stabilité thermique plus basse respectivement que celles que l'on peut calculer par la loi de l'additivité. Compte tenu des résultats obtenus pour les différentes systèmes on a essayé de classer les mélanges polymériques solides.

DANS nos travaux antérieurs⁽¹⁾ on a établi par différentes méthodes d'étude en phase solide le comportement des coprécipités binaires constitués par le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyacétate de vinyle (PVAc) et nous avons mis en évidence l'existence de deux rapports de mélange avec un degré élevé de compatibilité: 80 PVC/20 PVAc et 20 PVC/80 PVAc. L'étude de ce système a été complétée ultérieurement par des mesures viscométriques effectuées en solution dans le cyclohexanone, et on a établi les relations qui existent entre la solubilité mutuelle des deux polymères et la masse moléculaire, la température et la proportion du polyacétate de vinyle dans le mélange.⁽²⁾

Dans le présent travail, on a utilisé deux des méthodes les plus efficaces pour la détermination de la compatibilité: la thermogravimétrie-cinétique et la microscopie en contraste de phase et on a apporté de nouvelles preuves concernant l'influence de la masse moléculaire sur la compatibilité dans l'état solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Nous tenons à souligner la différence qui existe entre les matériaux utilisés dans ce travail et ceux que nous avons utilisés dans le travail antérieur,⁽¹⁾ ainsi que nous le verrons ultérieurement, les différences observées dans le comportement des systèmes peuvent être expliquées par ces différences. Le PVAc utilisé dans le travail antérieur avait une masse moléculaire de $\bar{M}_w = 485\,000$ et un taux en groupes acétates de 85 pour cent; au contraire le PVAc utilisé ici a une $\bar{M}_w = 170\,000$ et un taux en groupes d'acétate de 100 pour cent. On a employé des échantillons de PVC de la Société SHELL fractionnés avec différentes masses moléculaires: PVC 1 ($\bar{M}_n = 22\,000$); PVC 3 ($\bar{M}_n = 36\,000$); PVC 5 ($\bar{M}_n = 54\,000$) et PVC-SHELL non-fractionnée ($\bar{M}_n = 52\,000$); de plus un PVC-émulsion Vipla avec $\bar{M}_n = 64\,000$. Le PVC utilisé antérieurement avait une $\bar{M}_n = 40\,000$. Le teneur en chlore est un peu plus bas que le teneur théorétique et sa valeur diminue en même temps que la masse moléculaire.

L'étude thermogravimétrique a été effectué pour les films de mélanges d'une épaisseur approximativement constante en utilisant le procédé décrit antérieurement.^(1,3)

Les photos microscopiques en contraste de phase des mélanges ont été réalisés sur des films obtenus à partir de solutions dans le tétrahydrofurane et déposés en couche monomoléculaire en employant la technique du "frottis"; l'élimination du solvant était effectuée par chauffage à 50° à l'étuve à vide pendant 24 h. On a utilisé un microscope IOR avec un grossissement de 600 × ou 400 × avec un filtre verte.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La Fig. 1 représente l'aspect général du diagramme de phases obtenu par la méthode thermogravimétrique-cinétique en coordonnées d'énergie d'activation apparente pour la première étape de la dégradation thermique. La courbe correspond à tous les mélanges étudiés (systèmes PVC de différentes masses moléculaires/PVAc)

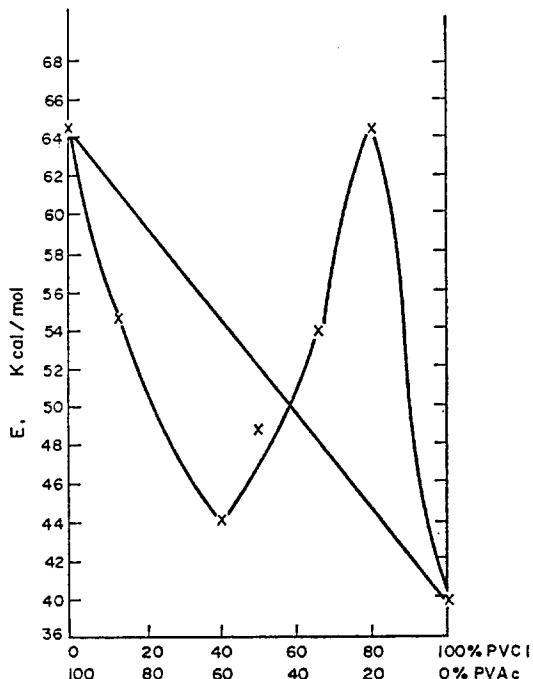


FIG. 1. Variation de l'énergie d'activation de la première étape de la dégradation thermique en fonction de la composition du système PVC 1/PVAc.

On peut constater l'existence de trois domaines caractéristiques. Le premier domaine correspond à une déviation $\Delta E > 0$ pour un rapport du mélange de 80 PVC/20 PVAc; le deuxième domaine $\Delta E \approx 0$ correspond aux mélanges qui se trouvent entre les limites 60–40 PVC/40–60 PVAc et enfin un troisième domaine avec $\Delta E < 0$, pour le rapport du mélange 20 PVC/80 PVAc. Les différences de solubilité mutuelle déterminées par la variation de la masse moléculaire peuvent être mis en évidence par l'évaluation de la déviation ΔE des rapports de mélange qui correspondent aux domaines citées ci-dessus. Ces différences sont présentées dans le Tableau 1.

On peut conclure de ces données que la compatibilisation par association moléculaire (avec $\Delta E > 0$) augmente quand la masse moléculaire diminue; au contraire pour les mélanges ayant une stabilité thermique plus basse, la déviation $\Delta E < 0$ reste approximativement constante et est indépendante de la variation de la masse molé-

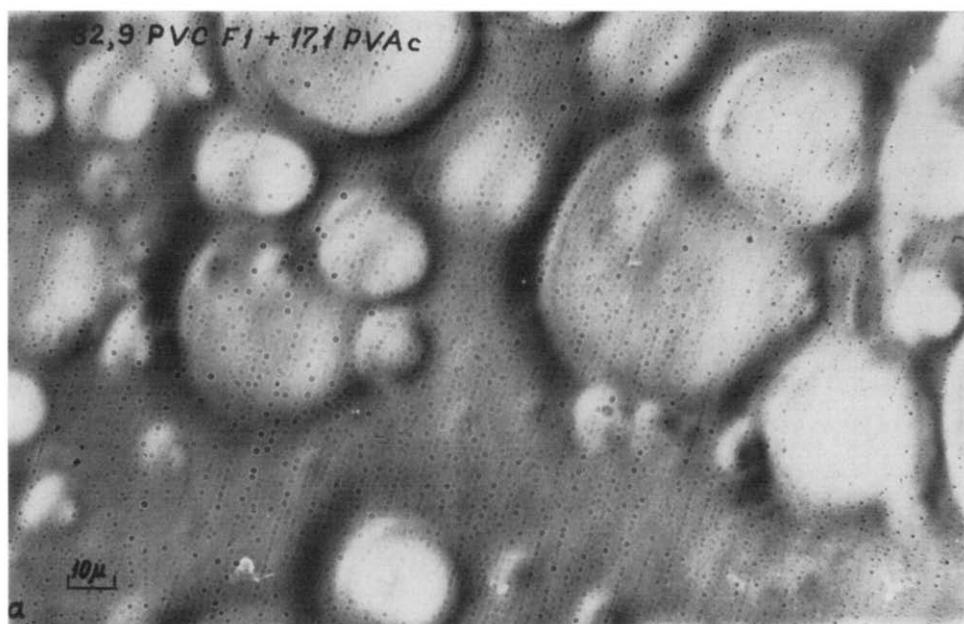


FIG. 2(a)

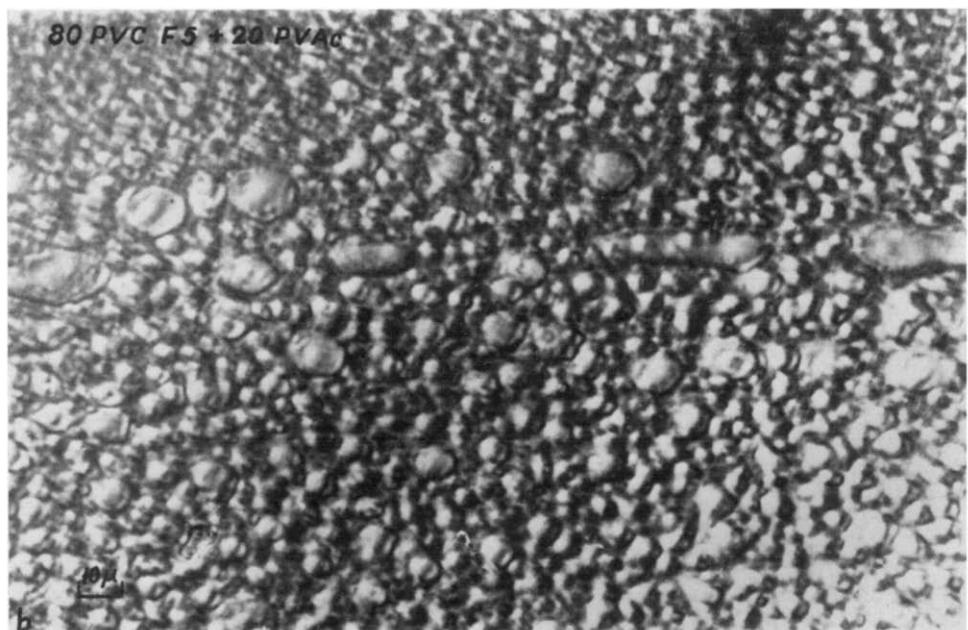
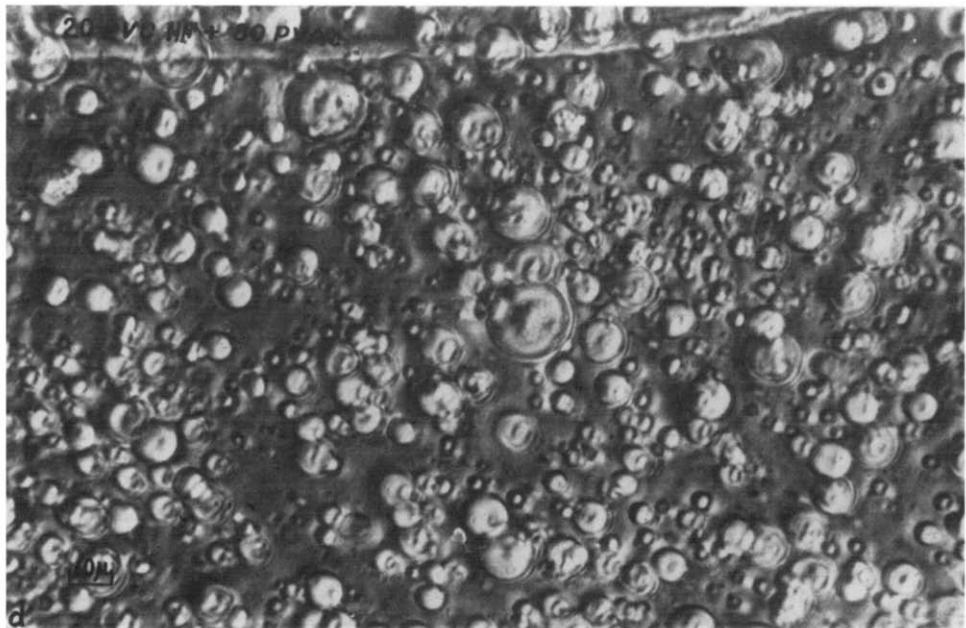


FIG. 2(b)

FIG. 2(a,b). Aspect des films des systèmes : (2a) 80 PVC 1/20 PVAc; (2b) 80 PVC 5/20 PVAc.



(c)



(d)

FIG. 2(c,d). Aspect des films des systèmes: (2c) 50 PVC 5/5 PVAc; (2d) 20 PVC suspension SHELL non-fractionné/80 PVAc.

TABLEAU 1. VARIATION DE ΔE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE ET DE LA MASSE MOLECULAIRE

Système polymérique Rapport de mélange	ΔE			PVC suspension non-fractionnée PVAc	PVC-émulsion Vipla PVAc
	PVC 1/PVAc	PVC 3/PVAc	PVC 5/PVAc		
80/20	+12,83	+2,76	-0,11	-1,88	-0,14
40/60	-10,7	-7,0	-9,11	-7,3	-7,6
20/80	-9,2	-13,35	-9,6	-9,6	-13,9

culaire le mélange ayant la valeur de ΔE la plus grande en valeur absolue constitue le mélange le plus compatible. On peut constater qu'il s'agit du mélange 20 PVC/80 PVAc.

Si l'énergie de liaison qui conditionné la compatibilisation reste toujours identique, indépendamment de la masse moléculaire, cela signifie que le rôle de la masse moléculaire intervient seulement dans la quantité de substance qui est utilisée pour assurer l'adhésion entre les phases; celle-ci augmente quand la masse moléculaire se diminue, comme on peut le voir d'après l'étude microscopique. D'après la variation du ΔE en fonction de la masse moléculaire pour le mélange 80 PVC/20 PVAc, on peut affirmer que le nombre d'associations diminue quand la masse moléculaire des composants du mélange augmente; ces résultats concordent bien avec les résultats obtenus antérieurement lors de l'étude du comportement en solution de mêmes systèmes polymériques.⁽²⁾

La méthode microscopique nous fournit des renseignements supplémentaires. Ainsi, les Figs. 2 a-d représentent les photos caractéristiques des mélanges 80 PVC 1/20 PVAc; 80 PVC 5/20 PVAc; 50 PVC 5/50 PVAc et 20 PVC suspension SHELL non-fractionnée/80 PVAc; dans lesquelles on peut constater que l'aspect du mélange varie beaucoup selon la masse moléculaire considérée et selon le rapport du mélange.

Au premier examen des photos on constate que pour les masses moléculaires les plus basses, le rapport entre les phases visible sur les photos est différent du rapport initial des composants (Fig. 2a). Ainsi, dans le cas du mélange 80 PVC 1/20 PVAc (Fig. 2a) le rapport entre les phases est 55,2 phase 1/44,8 phase 2. Ce résultat démontre qu'une partie des composants se présente comme un système mixte. Ce désaccord entre la composition des mélanges et celui des phases diminue lorsque la masse moléculaire du PVC s'élève. Dans le cas des systèmes pour lesquelles ces déviations sont plus grandes (systèmes contenant le PVC 1 ou le PVC 3) le rapport entre les phases microscopiques s'approche de la composition du mélange pour les rapports entre les composants qui se rangent dans le domaine d'incompatibilité soit respectivement 50-40 PVC/50-60 PVAc.

Pour apprécier le degré de compatibilité nous avons évalué des courbes de distribution des particules pour les rapports de mélanges pour lesquels les échantillons ont l'aspect d'une dispersion (semblable à celui représenté sur le Fig. 2b) et qui sont représentés sur la Fig. 3.

La courbe A correspond à la composition 80 PVC SHELL non-fractionnée/20 PVAc et son aspect se maintient aussi pour les systèmes qui contiennent des PVC d'autres masses moléculaires. Dans les cas où cette distribution ne peut pas être

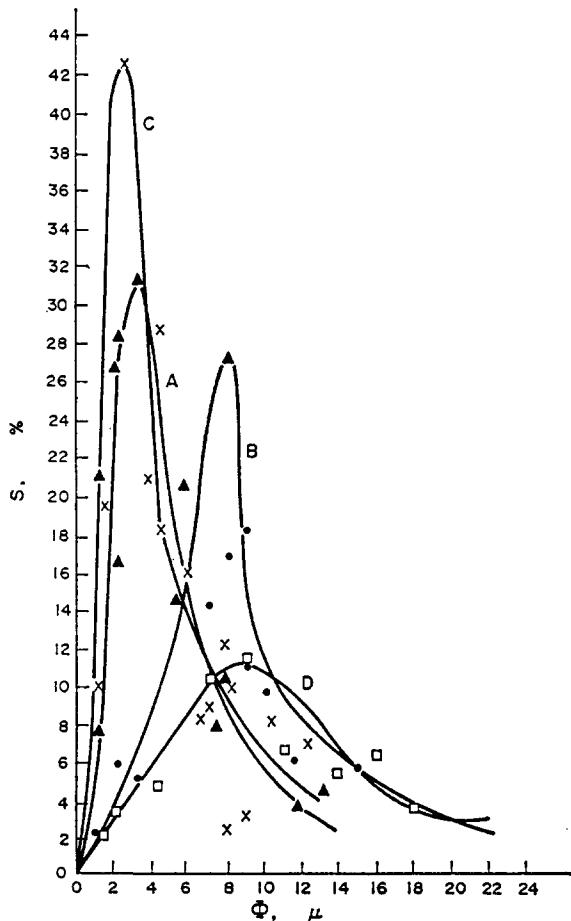


FIG. 3. Courbes des distribution des particules pour les systèmes: (A) 80 PVC/20 PVAc; (B) 20 PVC/80 PVAc (PVC-suspension SHELL); (C) 20 PVC émulsion Vipla/80 PVAc; et (D) 60 PVC-suspension/40 PVAc.

évaluer (parce que les échantillons ont l'aspect présenté dans la Fig. 2b, dans laquelle on ne peut pas distinguer de phase continue) nous avons déterminé le diamètre moyen des particules et nous avons trouvé qu'au maximum de la distribution les particules ont un diamètre compris entre 3,5 et 4,9 μ .

La courbe B est spécifique du deuxième maximum de compatibilité 20 PVC-suspension/80 PVAc (Fig. 2d), les particules correspondantes ayant des dimensions plus grandes, avec un diamètre de 8,2 à 10,4 μ . Les mélanges qui contiennent le PVC polymérisée en émulsion ont un comportement différent au maximum de compatibilité, les particules ayant un diamètre plus petit pour le même rapport de mélange d'approximativement 2,6 μ (courbe C).

Pour la composition 60 PVC/40 PVAc on a obtenu une distribution plus large des particules (courbe D), avec un diamètre moyen de 6,5 à 10,5 μ , celui-ci indique que ce système est intermédiaire entre les deux maxima de compatibilité et la distribution plus large indique une transition vers le domaine d'incompatibilité (50–40 PVC/50–60 PVAc). Dans ce domaine, les échantillons ont l'aspect présenté sur la Fig. 2c et par

consequence on ne peut pas évaluer une courbe de distribution. Un autre moyen pour apprécier la compatibilité consiste à comparer les dimensions de la zone de séparation des phases pour les différentes compositions (voir la Fig. 2c), sa largeur varie en fonction de la position du mélange par rapport au maximum de compatibilité. Cette zone est d'autant plus grande que les composants sont moins compatibles. Ses dimensions varient de 0 à 3 μ pour le rapport 80 PVC/20 PVAc; 1,5 à 3,8 μ pour le rapport 60 PVC/40 PVAc; 2,5 à 6 μ pour le rapport 50 PVC/50 PVAc et 6 à 18 μ pour le rapport 40 PVC/60 PVAc puis elles diminuent de nouveau à la valeur 0 à 8 μ pour le mélange 20 PVC/80 PVAc.

Un comportement essentiellement différent de celui que nous avons observé antérieurement⁽¹⁾ est présenté par le mélange 20 PVC/80 PVAc pour lequel la compatibilité n'est plus caractérisée par des déviations positives, mais des valeurs négatives du ΔE . On retrouve donc un comportement semblable à celui du mélange PVAc'/copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle qui contient 20 pour cent groupes d'acétate. Ce comportement s'explique par l'introduction de groupes d'acétate dans la chaîne du polychlorure de vinyle pour obtenir le copolymère. Le polyacétate de vinyle utilisé antérieurement (PVAc') était partiellement hydrolysé et contenait 20 pour cent de groupes -OH qui facilitent la formation de liaisons d'hydrogène et sont la cause de l'augmentation de la stabilité thermique. L'absence de ces groupes dans le PVAc utilisé dans ce travail (PVAc nonhydrolysé) et la masse moléculaire plus basse de celui-ci sont à l'origine du comportement différent de ce mélange. Pour confirmer cette analogie de comportement on avait évalué la courbe de distribution de la phase dispersée pour le système 80 PVAc/20 copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, qui au point de vue thermique a été examiné dans le travail précédent.⁽¹⁾ En comparant la courbe de la Fig. 4 à celle des maxima de compatibilité évaluées antérieurement (80 PVC/20 PVAc' et 20 PVC/80 PVAc') (voir la Fig. 5 de la Ref.⁽¹⁾) on

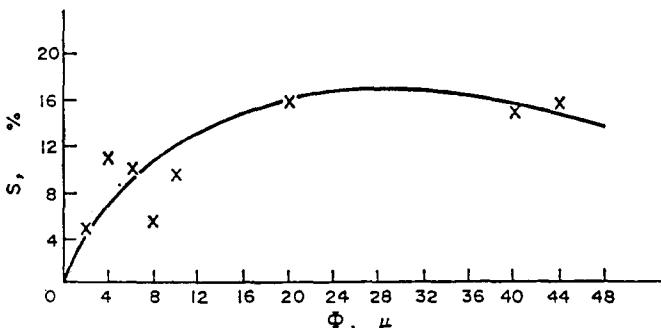


FIG. 4. Courbe de distribution des particules pour le système PVAc'/copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, rapport de mélange 80/20.

peut tirer la même conclusion que le diamètre moyen des particules est plus grand dans le cas des mélanges avec une stabilité thermique plus basse que celui qui correspond au maximum de la distribution des particules pour les mélanges dont la stabilité thermique est plus élevée (dans ce cas le diamètre est de 8 à 12 μ contre 8 μ pour le mélange 80 PVC/20 PVAc') et la distribution est plus large que dans le premier cas.

En tenant compte des résultats obtenus dans les travaux précédants sur la compatibilité d'autres systèmes polymériques^(3,4) et de ceux que nous avons obtenus pour les systèmes PVC/PVAc avec des masses moléculaires différentes du PVC, on peut classer les systèmes de polymères en quatre groupes:

(1) Les mélanges compatibles, semblables avec des solutions micromoléculaire au point de vue de l'homogénéité, mais comme la solubilité mutuelle des composants polymériques est plus réduite à cause de la grandeur des macromolécules, ce type de mélanges se trouve très rarement.

(2) Le cas opposé est constitué par les polymères incompatibles dont les deux composants ne peuvent pas coexister, le système se divise en deux phase et par conséquent on ne peut pas parler d'une solution des polymères. Malheureusement, ce cas est le plus fréquent en pratique et conforme aux règles établies théoriquement.⁽⁵⁾

(3) Une solution polymérique réelle peut être constituée par deux polymères qui possèdent des groupes fonctionnels capables d'interagir, l'interaction maximale se produit pour certaines compositions qui sont déterminées par la nature des groupes fonctionnels (1:1 dans le cas d'interaction par liaisons d'hydrogène), la polarité, la constante diélectrique du milieu, etc.

(4) Le cas intermédiaire entre une solution idéale et une solution réelle, entre compatibilité et incompatibilité est constitué par une "pseudocompatibilité ou semi-compatibilité" qui est caractérisée par une adhésion favorable entre les phases due soit à une zone d'enchévêtements mixtes qui conditionne une coexistence plus prolongée entre les deux composants, soit plus simplement à une dispersion fine des particules des différentes phases.

Ce dernier cas est influencé par des paramètres tels que: la température, la concentration, la masse moléculaire, la nature, le nombre et l'arrangement des groupes fonctionnels, la composition du mélange, le mode de préparation du mélange⁽⁶⁾ ou des composants du mélange, qui déterminent des variations du nombre des associations, du degré d'association, et de l'énergie des liaisons entre les composants ou à la limite de séparation des phases, de la quantité du matériel qui existe dans la zone d'enchévêtements mixtes, de la compacité des enchévêtements et du degré de dispersion, qui à leur tour sont responsables du comportement physico-mécanique, thermique, de la coloration et d'autres propriétés des matériaux utilisées en pratique.

Il est évident que ces deux cas qui se produisent dans la pratique par la combinaison des composants incompatibles thermodynamiquement, peuvent être trouvés simultanément pour un même système polymérique. C'est le cas étudié par nous—système PVC/PVAc—pour lequel nous avons trouvé deux manières de réaliser la "semicompatibilité". Les poids de ces manières varient avec le rapport de mélange, la masse moléculaire et surtout avec le rapport, la nature et l'arrangement des groupes fonctionnels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. A. Schneider et C. Vasile, *Europ. Polym. J.* **6**, 687 et 695 (1970).
- (2) I. A. Schneider et C. Vasile *Makromolek. Chem.* **141**, 127 (1971).
- (3) C. Vasile, I. A. Schneider, N. Asandei et F. Sandru, *Makromolek. Chem.* **110**, 20 (1967).
- (4) C. Vasile, I. A. Schneider, S. Ioan et N. Asandei, *Angew. Makromol. Chem.* **B-6**, 24 (1969).
- (5) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. XIII. Cornell University Press, New York (1953).
- (6) I. N. Raztnskaya et B. P. Shtarkman, *Vysokomol. Soedn.* **V(3)**, 393 (1963).

Abstract—Using kinetic thermogravimetry and phase-contrast microscopy, a study has been made on the influence of molecular weight upon compatibility in the solid state for the system PVC/PVAc. For the extreme mixtures 80 PVC/20 PVAc and 20 PVC/80 PVAc, completely different behaviour is shown; the thermal stability of the former is much greater and that of the latter much less than would be expected on the basis of additivity. From the results for the various systems, an attempt is made to classify mixtures of solid polymers.

Sommario—Mediane metodi termogravimetrici-cinetici e microscopia in contrasto di fase, si è indagato sull'influsso del peso molecolare sulla compatibilità del sistema PVC/PVAc allo stato solido. Con rapporti di miscela pari a 80 PVC/20 PVAc e 20 PVC/80 PVAc si trova l'esistenza di una trasformazione da miscele con alta stabilità termica a miscele con bassa stabilità termica, e ciò a confronto della stabilità calcolata a partire dalla legge di additività.

Sulla base dei risultati ottenuti per i diversi sistemi, si è tentata una suddivisione delle varie miscele di polimeri allo stato solido.

Zusammenfassung—Der Einfluß des Molekulargewichts auf die Verträglichkeit des Systems PVC/PVAc im festen Zustand wurde mit Hilfe der thermogravimetrisch-kinetischen Methode und der Mikroskopie im Phasenkontrast untersucht. Für die Mischungsverhältnisse 80 PVC/20 PVAc und 20 PVC/80 PVAc findet man einen Übergang von Mischungen mit höherer zu Mischungen mit niedriger thermischen Stabilität, verglichen mit der aus dem Additivitätsgesetz errechneten Stabilität.

Aufgrund der für die verschiedenen Systeme erhaltenen Ergebnisse wurde eine Einteilung der festen Polymergemische versucht.