

ETUDE DE LA PYROLYSE A TEMPERATURE MODEREE DES ACIDES POLYACRYLIQUE ET POLYMETHACRYLIQUE

F. X. ROUX, R. AUDEBERT et C. QUIVORON

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire de l'Université de Paris VI,
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005, Paris, France

(Received 18 January 1973)

Résumé—Des échantillons d'acide polyacrylique et polyméthacrylique, soigneusement purifiés, ont été pyrolysés en atmosphère non oxydante entre 160 et 240°.

Le comportement thermique de ces polymères a été étudié par thermogravimétrie, par spectroscopie infra-rouge, par dosage protométrique du pyrolysate et surtout par une méthode chromatographique qui permet d'analyser les produits de décomposition et de préciser simultanément leur cinétique de formation.

Dans les deux cas, l'examen des cinétiques de formation des produits volatils de pyrolyse montre qu'il y a compétition entre une réaction de déshydratation et une réaction de décarboxylation. Les deux réactions ne sont pas indépendantes. La déshydratation est la réaction principale et même presque exclusive pour l'acide polyméthacrylique, mais son importance décroît quand la température augmente. La formation de faibles quantités de monomère a été notée dans le cas de l'acide polyméthacrylique.

LA NATURE des Produits de pyrolyse des mono- et des polyacides carboxyliques varie, d'une façon notable, avec leur structure. Ainsi, les diacides saturés en C_2 et C_3 se décomposent vers 140–180° avec formation d'un monoacide et dégagement de gaz carbonique.⁽¹⁾ Dans le cas des dérivés en C_4 et C_5 , la réaction essentielle est une déshydratation conduisant à l'anhydride intramoléculaire. Pour les diacides en C_6 et C_7 , une cétone cyclique apparaît avec élimination d'eau et de gaz carbonique. Une formation d'oxyde de carbone peut être, par ailleurs, observée dans certains cas.⁽²⁾ Pour des substances macromoléculaires comme l'acide polyacrylique ou l'acide polyméthacrylique, une dépolymérisation peut, en outre, être envisagée.

La pyrolyse de ces deux polymères a déjà été étudiée soit par des techniques spectroscopiques, soit par des techniques de type thermogravimétrique, soit en associant ces deux méthodes et en s'aidant éventuellement de la chromatographie en phase gazeuse ou de la spectrométrie de masse pour analyser les composants volatils.⁽³⁻¹⁰⁾ Les résultats publiés restent cependant fragmentaires et les interprétations données sont parfois contradictoires.

Nous avons effectué, dans le présent travail, l'étude de la pyrolyse des acides polyacrylique et polyméthacrylique, entre 170 et 230°. La nature et la cinétique de formation des produits volatils de pyrolyse a pu être établie. Le résidu de pyrolyse a été examiné par spectroscopie et a également fait l'objet d'un dosage protométrique après hydrolyse alcaline.

TECHNIQUES UTILISEES

Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouges ont été effectués avec un appareil Perkin-Elmer, modèle 257, par pastillage des échantillons dans le bromure de potassium.

Spectroscopie ultra-violette

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre "Cary", modèle 15. Le coefficient d'extinction moléculaire de l'acide acrylique en solution aqueuse est $\epsilon = 1,04 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ l.mole}^{-1}$ à $\lambda = 192,5 \text{ nm}$ (maximum d'absorption), celui de l'acide polyacrylique (ramené à la masse molaire du motif de répétition): $\epsilon = 103 \text{ cm}^{-1} \text{ l.mole}^{-1}$ à $\lambda = 204,5 \text{ nm}$. Sous ces conditions, l'examen de la densité optique d'un échantillon de polymère, mis en solution aqueuse, permet d'affirmer que la concentration en poids d'acide acrylique dans le polymère purifié est inférieure à 0,01 pour cent. Il en est de même des échantillons d'acide polyméthacrylique utilisés (monomère $\epsilon = 8600$ à $\lambda_{\text{max}} = 202,5 \text{ nm}$; polymère $\epsilon = 190$ pour $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$).

Dosage protométrique

Un dosage protométrique doit permettre de vérifier que les échantillons initiaux ne sont pas décarboxylés et ne contiennent pas des traces de solvants organiques ou d'eau, ce qui se traduirait par un défaut par rapport au nombre de fonctions carboxyliques théoriquement dosables.

Les dosages en retour des solutions salines de polymère donnent les résultats les plus reproductibles. Nous avons utilisé la technique mise au point par Segain⁽¹⁹⁾ et Monjol:⁽¹¹⁾ les titrages ont été réalisés à l'aide de pH mètres "Tacussel TS 6" ou "Minisis" à affichage numérique, permettant l'un et l'autre une lecture des pH à 0,01 unité près. Les solutions salines de polymère sont de concentration sensiblement 10^{-3} N en polymère et 10^{-1} N en chlorure de sodium. Elles sont introduites dans une cellule à double paroi thermostatée à $25 \pm 0,01^\circ$, munie d'un agitateur magnétique, où elles subissent un barbotage permanent d'azote, exempt de gaz carbonique. Les additions de liqueur titrée 1 N, soude ou acide chlorhydrique, sont faites à l'aide d'une microburette de 0,2 ml graduée en 0,0002 ml. L'électrode de mesure est en verre, celle de référence au calomel. La reproductibilité des dosages réalisés avec cet appareil est de l'ordre de 1 pour cent.

Thermogravimétrie

La cinétique globale des réactions de décomposition des produits a été étudiée à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eynaud, en opérant sous atmosphère d'azote ou sous vide ($5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$). Les échantillons de polymère pesaient de 25 à 30 mg. Nous avons effectué des essais isothermes et dynamiques. Pour les expériences isothermes réalisées à température comprise entre 160 et 240° , un dispositif particulier à la thermobalance utilisée,⁽¹²⁾ nous a permis de placer rapidement la nacelle dans le four stabilisé en température (à $\pm 0,25^\circ$) sans que l'atmosphère intérieure de la thermobalance en soit modifiée. Au bout de 5 min, la température de la nacelle diffère de la température de stabilisation, de moins de 1° .

Chromatographie en phase gazeuse

Les études chromatographiques ont été effectuées avec un appareil Intersmat, modèle IGC 15. Nous avons mis au point un dispositif simple, aisément adaptable sur tous les appareils de chromatographie en phase gazeuse et qui présente, sur la

thermogravimétrie, le gros avantage de permettre simultanément l'analyse des produits légers de pyrolyse et la mesure directe de leur vitesse de formation.⁽¹³⁾

Dans cet appareillage, dont le fonctionnement est décrit en détail par ailleurs,^(13,14) l'échantillon à étudier est placé dans l'injecteur du chromatographe, utilisé en tant que four à pyrolyse.

Le gaz inerte qui balaye en permanence l'échantillon et entraîne les produits légers de pyrolyse, traverse une vanne à gaz. Ce montage permet d'effectuer des prélèvements périodiques. Les divers constituants du mélange sont séparés sur une colonne chromatographique. Les aires des pics chromatographiques ainsi obtenues sont proportionnelles aux vitesses de formation des produits correspondants, au moment du prélèvement. Un étalonnage chromatographique préalable permet de calculer en valeur absolue les vitesses de dégradation. Par exemple, la pyrolyse d'un échantillon de masse connue de carbonate acide de sodium permet l'étalonnage pour l'eau et le gaz carbonique. Ces composés se forment en effet, en quantité équimoléculaire, par simple chauffage du sel au-delà de 100°.

ORIGINE DES ECHANTILLONS ET PURIFICATION

De nombreux auteurs ont souligné la difficulté d'obtenir des échantillons d'acides polyacrylique et polyméthacrylique, anhydres et exempts de solvants organiques.⁽¹⁸⁾ Par chauffage entre 100 et 200°, les substances adsorbées se dégagent généralement assez rapidement⁽⁷⁾ mais dans les expériences décrites par certains auteurs celles-ci peuvent représenter jusqu'à 30 pour cent de la masse totale de substance volatile formée ce qui rend bien difficile les interprétations cinétiques relatives à la pyrolyse qui se produit simultanément. Nous nous sommes ainsi efforcés de mettre au point une technique de purification et de contrôle des acides polyacrylique et polyméthacrylique.

L'acide polyacrylique a été obtenu par polymérisation radicalaire (amorceur: azobisisobutyronitrile), à 104°, dans l'éther butylique. Le produit brut isolé est purifié par mise en solution suivie d'une précipitation dans un non solvant (couples méthanol-acétate d'éthyle et méthanol-chloroforme). Le polymère ainsi obtenu est traité par de la soude aqueuse 1 N en excès. L'acide polyacrylique est régénéré au moyen d'une résine Dowex X 12 et le polymère est isolé par lyophilisation. Il est finalement séché à température ambiante sous 10^{-5} mm de mercure pendant une nuit.

L'étude par spectroscopie infrarouge confirme la structure attendue, en particulier, l'absence des bandes d'absorption caractéristiques de fonctions anhydride. L'examen par spectroscopie ultra-violet permet de conclure à l'absence de monomère résiduel. Les dosages protométriques et l'analyse élémentaire sont satisfaisants.

Analyse élémentaire:	C	H	O
Théorique	50,02	5,59	44,42
Calculé	50,00	6,00	44,18

La viscosité intrinsèque du polymère en solution dans le dioxanne permet de lui attribuer⁽¹⁶⁾ une masse moléculaire moyenne viscosimétrique de 66.000.

L'acide polyméthacrylique a été obtenu par polymérisation du monomère à 87°, en présence de peroxyde de benzoyle. Le traitement du produit brut est identique à

celui subi par l'acide polyacrylique. Les examens spectroscopiques et protométriques confirment la structure attendue.

Analyse élémentaire.

	C	H	O
Théorique	55,80	7,02	37,17
Calculé	55,75	7,25	36,98

La viscosité intrinsèque du polymère, déterminée à 26° dans le méthanol⁽¹⁷⁾ permet de lui attribuer une masse moléculaire moyenne viscosimétrique de 26.000.

La technique d'étude chromatographique proposée permet également de vérifier avec beaucoup de sensibilité, l'absence de toute trace de solvant organique. Nous avons pu montrer ainsi que la lyophilisation du polymère était une étape indispensable de sa purification. La Fig. 1 montre, en effet, qu'après 6 mm de chauffage à 192°; l'analyse d'un échantillon d'acide polyméthacrylique, purifié uniquement par mise en solution et reprécipitation dans un non solvant, puis "séché" pendant 12 heures à température ambiante sous un vide de 10^{-5} mm de mercure, révèle des traces de tous les composés organiques utilisés lors de sa synthèse et de sa purification.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Acide polyacrylique

L'appareillage chromatographique mis au point au cours du présent travail, a permis de montrer que les deux seuls composants légers de pyrolyse observés entre 160 et 240° sont l'eau et le gaz

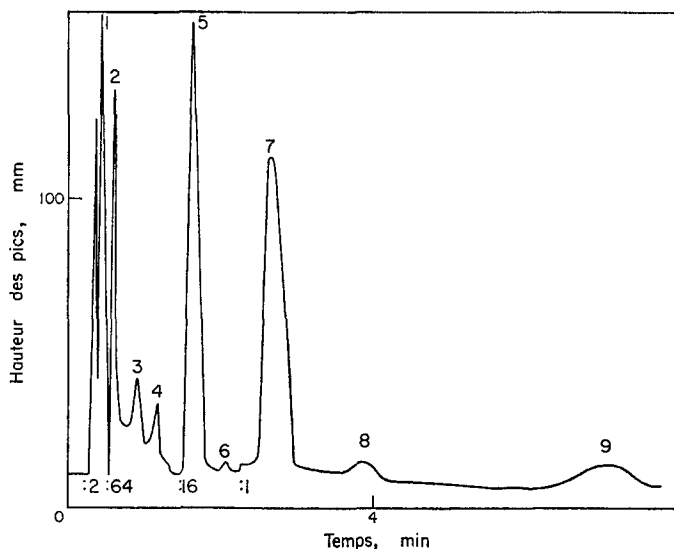


FIG. 1. Chromatogramme des produits de pyrolyse d'un acide polyméthacrylique non lyophilisé. Produits de dégradation: 1. Gaz carbonique; 2. Eau; 9. Acide méthacrylique. Solvants utilisés au cours de la préparation du polymère: 3. Méthanol; 4. Ethanol; 5. Ether éthylique; 6. Chloroforme; 7. Acétate d'éthyle; 8. Ether butylique.

carbonique. A aucun moment la formation d'oxyde de carbone ou d'acide acrylique n'a été détectée. Au-delà de 240°, le chromatogramme comporte des pics complémentaires correspondant à des espèces chimiques non identifiées.

La vitesse de déshydratation décroît régulièrement alors que la vitesse de décarboxylation présente un maximum (voir Fig. 2). Ce phénomène a été observé dans toute la gamme de températures étudiée,

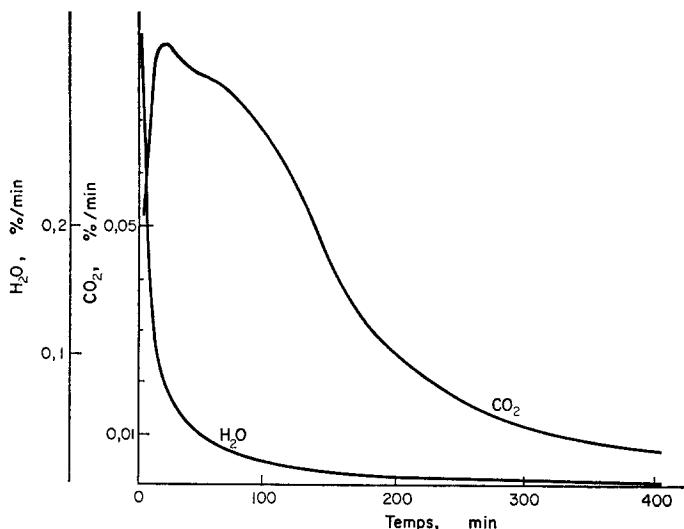


FIG. 2. Pyrolyse de l'acide polyacrylique à 204°.

mais l'importance de la décarboxylation au terme de la pyrolyse croît légèrement avec la température (Tableau 1).

Nous avons effectué des études thermogravimétrique isothermes sous atmosphère d'azote (Thermobalance Ugine-Eynaud). Elles permettent d'accéder à la vitesse globale de dégradation. En additionnant les vitesses de formation d'eau et de gaz carbonique telles qu'elles sont déduites des mesures chromatographiques, on doit retrouver la cinétique globale de la réaction. Les vitesses totales mesurées selon les deux méthodes ne diffèrent pas sensiblement sauf pour des températures de pyrolyse élevées (supérieures à 220°) ou des substances volatiles autres que l'eau et le gaz carbonique se forment si bien que la vitesse de dégradation mesurée par thermogravimétrie est supérieure à celle déduite des essais chromatographiques.

TABLEAU 1

Température de pyrolyse	169	188	203	238
Pourcentage de motifs carboxyliques déshydratés (%)	93	86	84	81

Les pyrolysats obtenus se présentent sous la forme d'une poudre blanche lorsque la température de réaction est de l'ordre de 160°. Quand cette température s'accroît, on recueille finalement un agglomérat rigide dont la teinte d'abord jaunâtre devient brune vers 240°.

Par rapport au produit de départ, le spectre infrarouge du pyrolysats fait apparaître de nouvelles bandes d'absorption à 1040 cm^{-1} , 1765 et 1810 cm^{-1} .

Si on suppose que les seules substances volatiles sont l'eau et le gaz carbonique, il est possible par thermogravimétrie de calculer, à partir de la perte de poids observée après pyrolyse complète, le pourcentage de motif de répétition de la chaîne macromoléculaire où les fonctions carboxyliques ont disparu. La même détermination peut être effectuée par dosage protométrique des résidus de pyrolyse après hydrolyse alcaline. Le pourcentage des motifs décarboxylés ainsi mesuré varie pratiquement linéairement avec la température entre 174 et 245° passant de 2 pour cent à environ 30 pour cent. L'évolution va bien dans le même sens que celle qui est observée par chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, des écarts sensibles entre les diverses méthodes de mesures apparaissent pour les températures faibles (170°) ou supérieures à 220°. Dans ces domaines, thermogravimétrie et protométrie

sont des méthodes peu sûres. En effet, aux températures les plus basses il n'est pas certain que la pyrolyse soit terminée même après plusieurs jours de réaction (et les courbes thermogravimétriques sont difficiles à extrapoler à un temps de réaction infini), ce qui provoque une sous-estimation de la décarboxylation. Au contraire, l'existence de réactions de dégradation complexes (produits volatils autres que H_2O et CO_2 ; résidus colorés et insolubles en milieu alcalin) qui surviennent aux températures de pyrolyse élevées, aboutit alors à une estimation par excès de la décarboxylation.

2. Echantillons d'acide polyméthacrylique

Dans le domaine de température où nous avons effectué les pyrolyses (160–205°), l'eau est le constituant essentiel des produits volatils observés. Les quantités de gaz carbonique et d'acide méthacrylique formés augmentent légèrement avec la température.

Il apparaît, après étalonnage avec le carbonate acide de sodium et avec des solutions eau-acide méthacrylique de proportion connue, que chacune de ces réactions—décarboxylation et formation de monomère—ne concerne au plus qu'un motif de la chaîne macromoléculaire sur cent. La formation d'oxyde de carbone n'a pas été observée.

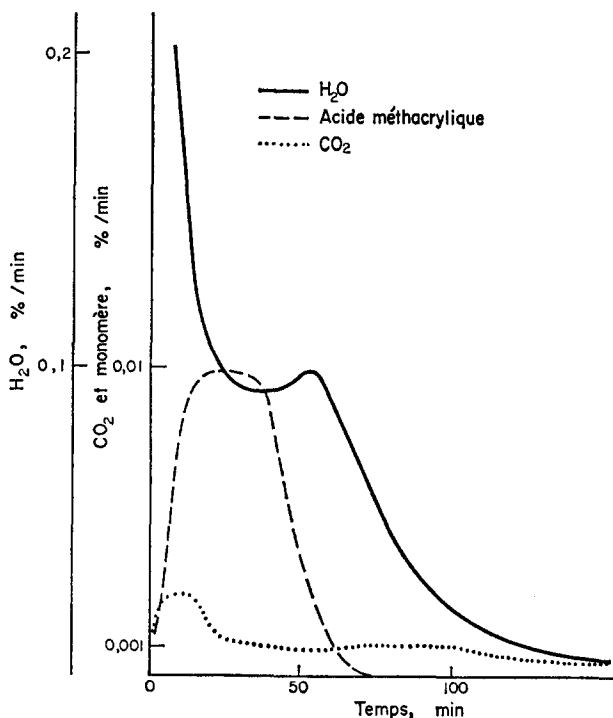


FIG. 3. Pyrolyse de l'acide polyméthacrylique à 197°.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux fournis par la thermogravimétrie: entre 170 et 210° la fraction volatile est sensiblement constante et représente environ 12,5 pour cent du poids de l'échantillon. Ce pourcentage atteint pour cent 14,5 à 240° (il serait de 10,5 pour cent si l'anhydride se formait exclusivement).

Les cinétiques de formation d'eau, de gaz carbonique et d'acide méthacrylique, observées à 197°, sont représentées sur la Fig. 3. Les vitesses de formation de gaz carbonique et d'acide méthacrylique, nulles ou faibles au début de l'expérience, passent par un maximum. La vitesse de déshydratation décroît rapidement avec le degré d'avancement de la pyrolyse mais la courbe présente ensuite un maximum (qui peut n'être qu'un épaulement à certaines températures).

Les résidus de pyrolyse, qui ont pu être analysés, sont des agrégats très résistants.

L'étude par spectroscopie infrarouge montre l'apparition de bandes à 1000, 1740 et 1810 cm^{-1} (voir Fig. 4).

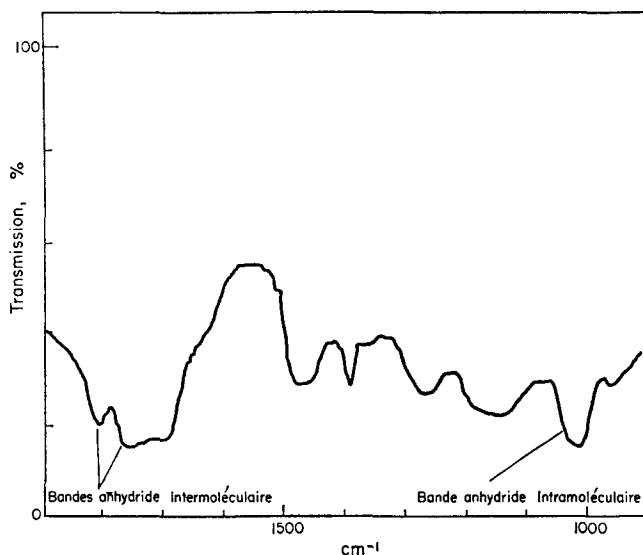


FIG. 4. Spectre infra-rouge d'un pyrolysât d'acide polyméthacrylique.

La microanalyse d'un résidu d'une pyrolyse effectuée à 193° donne une bonne correspondance entre l'analyse élémentaire trouvée et calculée pour un produit répondant à la formule brute de l'anhydride polyméthacrylique ($C_8H_{10}O_3$)_n, calc. % C 62,32, H 6,54, O 31,14—trouvée % C 62,44, H 6,61, O 30,95.

Le microdosage du produit d'hydrolyse alcaline des résidus obtenus à 190 et 240°, montre que respectivement 94,5 et 89 motifs sur cent ont pu être déshydratés, puis hydrolysés.

Nous avons mesuré la viscosité réduite de résidus de pyrolyse dans la soude 1 N. La valeur trouvée pour $T_{pyr} = 171^\circ$, $\eta = 57,7 \text{ dl.g}^{-1}$ est égale, aux erreurs expérimentales près, à la valeur obtenue dans les mêmes conditions, pour l'acide polyméthacrylique avant pyrolyse.

DISCUSSION DES RESULTATS

Acide polyacrylique

Pour une température donnée, le rapport des vitesses de formation d'eau et de gaz carbonique varie avec le degré d'avancement de la pyrolyse (Fig. 3). Par ailleurs, l'importance relative de la décarboxylation croît avec la température. Dans ces conditions, il n'est pas possible de définir une énergie d'activation pour la réaction globale de dégradation pas plus que l'attribution d'un "ordre" à cette réaction ne peut refléter un mécanisme. Dans un travail récent Lleras et Combet⁽⁹⁾ ont pu montrer que l'énergie d'activation "apparente" varie avec le degré d'avancement de la pyrolyse. Ces mêmes auteurs, qui soulignent la difficulté d'exploitation de ce paramètre sur le plan de l'interprétation des mécanismes de pyrolyse, proposent un ordre de réaction voisin de deux.

Lorsqu'on porte la vitesse de déshydratation en fonction du degré d'avancement de cette réaction, on obtient le faisceau de courbes représenté sur la Fig. 5. Un tel diagramme permet aisément d'apprécier si la réaction possède un ordre d'après le sens défini pour les réactions homogènes à volume constant, c'est à dire si la vitesse v de réaction peut s'écrire $v = k(1 - y)^n$ ou y est le degré d'avancement de la pyrolyse. On constate bien que, dans le cas présent, la réaction n'a pas d'ordre. Toutefois, la

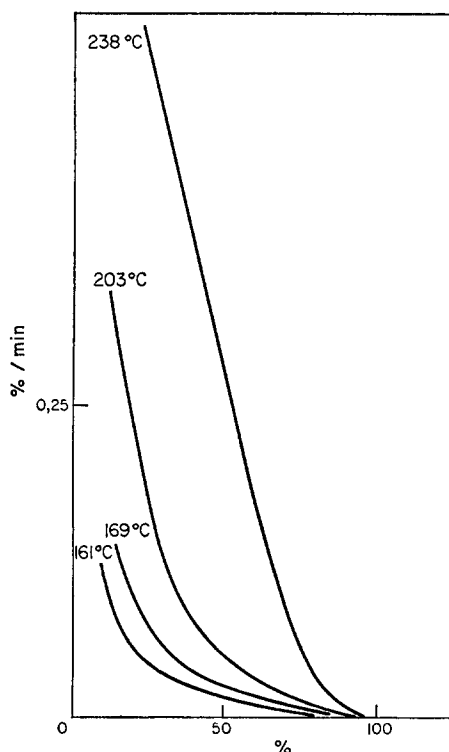


FIG. 5. Vitesse de déshydratation de l'acide polyacrylique en fonction du pourcentage en poids de substance volatile.

cinétique se rapproche de celle d'une réaction d'ordre 2 pour des degrés d'avancement supérieurs à 0,5.

Eisenberg *et al.*,⁽⁷⁾ en opérant entre 140 et 170°, ont attribué un ordre 1 à la réaction, résultat qu'ils ont justifié pour les faibles degrés d'avancement, en supposant que l'anhydride se forme à partir de groupements carboxyliques vicinaux, associés pour la plupart par liaison hydrogène. Il semble bien, en effet, que les acides polyacrylique et polyméthacrylique soient presque complètement engagés dans des liaisons hydrogène à l'état solide.⁽¹⁵⁾ Les réactions entre groupements carboxyliques vicinaux jouent certainement un rôle important puisque les critères de solubilité et les examens spectroscopiques⁽⁷⁾ montrent, qu'au début de la pyrolyse, c'est l'anhydride intramoléculaire de type glutarique qui se forme préférentiellement (l'absorption infrarouge est caractéristique d'une structure d'anhydride cyclique à 6 chaînons.^(3,5)

Toutefois, des pontages entre chaînes par formation d'anhydride intermoléculaire ont certainement lieu également. Dans le domaine de température où nous avons opéré, les pertes de poids enregistrées par thermogravimétrie et l'aspect des spectres infrarouges des pyrolysats (disparition des bandes caractéristiques des fonctions OH) font supposer que le terme ultime de la dégradation est bien un dérivé exempt de fonctions oxhydriles et non pas un anhydride polyacrylique comportant encore 13,5 pour cent des fonctions carboxyliques initiales comme cela se produirait⁽⁹⁾ si les fonctions carboxyliques vicinales réagissaient statistiquement en donnant un

anhydride cyclique à 6 chaînons. Tout se passe comme si les fonctions carboxyliques pouvaient réagir selon deux processus: un processus rapide mettant en jeu deux fonctions voisines et un processus lent entre fonctions carboxyliques non nécessairement vicinales et susceptibles de conduire à des anhydrides intermoléculaires ou intramoléculaires à grand cycle. Ce dernier type de réaction serait notamment le seul mode de déshydratation susceptible de se produire dans le cas de fonctions carboxyliques isolées entre deux sites anhydride.

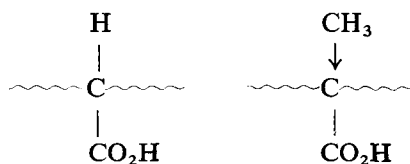
La réaction de décarboxylation n'est pas indépendante de la déshydratation sinon sa vitesse serait maximale au début de la pyrolyse. Il ne s'agit pas non plus de la décarboxylation de l'anhydride formé, réaction proposée par McGauch et Kottle⁽¹⁰⁾ à partir de 225°, car la vitesse de formation du gaz carbonique croîtrait avec le nombre de sites anhydride alors qu'elle diminue bien avant que celui-ci ait atteint sa valeur maximale. Par ailleurs, l'hydrolyse alcaline ne donnerait pas de fonctions acide ce que dément l'expérience. La cinétique observée s'interprète bien si on admet que seules les fonctions carboxyliques voisines d'une fonction anhydride sont susceptibles de se décarboxyler.

Enfin, il convient de noter que la pyrolyse de l'acide polyacrylique ne se limite pas à la simple formation d'anhydride accompagnée de la décarboxylation d'un faible pourcentage de fonctions carboxyliques, surtout au dessus de 240°. En effet, le pyrolysate prend une couleur de plus en plus foncée au fur et à mesure que la température augmente. Simultanément, des produits volatils autres que le gaz carbonique et l'eau sont détectés en chromatographie et la quantité de fonctions anhydride formées (dosables après hydrolyse alcaline) devient sensiblement inférieure à celle qu'on peut estimer d'après la perte d'eau observée.

Acide polyméthacrylique

La forme des courbes caractérisant la vitesse de déshydratation en fonction du degré d'avancement de la pyrolyse (voir Fig. 4) indique qu'il n'est pas possible de proposer un ordre pour cette réaction. L'évolution de la vitesse de formation d'eau ne peut pas être interprétée en faisant intervenir un mécanisme unique de déshydratation. Il est possible de rendre compte de l'existence d'un maximum si on admet, comme pour l'acide polyacrylique, que la déshydratation peut se produire selon deux processus et que les fonctions carboxyliques ont une aptitude à la déshydratation accrue lorsqu'elles sont voisines de fonctions anhydride.

Dans le cas des monoacides de faibles masses moléculaires, l'expérience montre que la facilité de décarboxylation diminue avec le caractère électrorépuulsif des substituants portés par l'atome de carbone en α du reste carboxylique. Pour les acides polyacrylique:



et polyméthacrylique:

le remplacement d'un atome d'hydrogène par un reste méthyle plus électrorépuulsif doit diminuer la tendance à la décarboxylation: c'est bien ce qui est effectivement constaté.

Le faible dégagement de monomère observé n'a pas donné lieu ici à une interprétation précise. Il ne s'agit pas de monomère résiduel adsorbé dans le polymère car la quantité d'acide méthacrylique dégagé diminuerait, dans ce cas, régulièrement au cours du temps alors que la vitesse passe, en fait, par un maximum (voir Fig. 4). De plus, l'examen par spectroscopie ultraviolette du polymère a montré l'absence de monomère résiduel. Certains mécanismes de décarboxylation faisant intervenir des radicaux libres, on pourrait penser que des coupures de la chaîne macromoléculaire se produisent, libérant ainsi le monomère, mais les études viscosimétriques ont montré que la pyrolyse ne s'accompagnait pas de diminution notable de la longueur moyenne des macromolécules.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*, p. 551. Benjamin, New York.
- (2) V. Grignard, *Traité de Chimie Organique*, Tome X. Masson, Paris.
- (3) Y. SAKAGUCHI, K. TAMADI, S. NOMURA et J. NISHINO, *Chem. high Polym.* **25**, 689 (1968).
- (4) Matsukaki, *J. Polym. Sci.* **A2**, 1105 (1964).
- (5) D. H. Grant et N. Grassie, *Polymer* **1**, 125 (1960).
- (6) G. Geuskens, E. Hellinckx et C. David, *Europ. Polym. J.* **7**, 561 (1971).
- (7) A. Eisenberg, T. Yokoyama et E. Sambalino, *J. Polym. Sci.* **7**, 1717 (1969).
- (8) S. Combet et J. Lleras, *C.r. Lond. Séanc. Acad. Sci., Paris* **270C**, 1280 (1970).
- (9) J. Lleras et S. Combet, *C.r. Lond. Séanc. Acad. Sci., Paris* **273C**, 1625 (1971); *J. Chim. phys.* **1972**, **69**, 1257 et 1626.
- (10) M. C. McGaugh et S. Kottle, *J. Polym. Sci.* **6A1**, 1243 (1968).
- (11) P. Monjol, Thèse Doct. Sci. Paris (1971).
- (12) R. Audebert, Thèse Doct. Sci. Paris (1967).
- (13) F. X. Roux et R. Audebert, *XIII International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Boston (1971); F. X. Roux, Thèse 3ème cycle, Paris (1971).
- (14) F. X. Roux et R. Audebert, *Analysis*, sous presse.
- (15) J. L. Koenig, A. C. Angood, J. Semen et J. B. Lando, *J. Am. chem. Soc.* **91** (26), 7250 (1969).
- (16) S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Laugier et P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* **14**, 451 (1952).
- (17) N. M. Wiederhorn et A. R. Brown, *J. Polym. Sci.* **8**, 651 (1952).
- (18) H. Mark et W. Gaylord, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1. p. 209. Interscience, New York (1964).
- (19) P. Segain, Thèse 3ème cycle, Paris (1968).

Abstract—High purity samples of polyacrylic and polymethacrylic acids have been pyrolysed between 160 and 240° in non-oxidative atmospheres. Thermal behaviours of these polymers have been studied by thermogravimetry, infra-red spectroscopy, acid titration of pyrolysates and particularly by a chromatographic method which allows analysis of products from polymer pyrolysis and specification simultaneously of the kinetics of their formation. In both cases, the kinetics of evolution of light products indicates a competition between dehydration and decarboxylation reactions. These two reactions are not independent. Dehydration is the main reaction and the nearly exclusive one for polymethacrylic acid but its importance decreases as the temperature is raised. Formation of small amounts of monomer has been noticed for polymethacrylic acid.

Sommario—Con temperature comprese tra 160 e 240° e in atmosfera non ossidante, si sono pirolizzati dei campioni di elevata purezza degli acidi poliacrilico e polimetacrilico. Si è studiato il comportamento termico di detti polimeri mediante termogravimetria, spettroscopia all'infrarosso, titolazione acida dei pirolisati e in particolare a mezzo di un metodo cromatografico che consente l'analisi dei prodotti della pirolisi e, contemporaneamente, la determinazione della cinetica della loro formazione. In entrambi i casi, la cinetica dell'evoluzione dei prodotti leggeri indica che vi è concorrenza tra la reazione di disidratazione e quella di decarbossilazione. Queste due reazioni non sono indipendenti. La disidratazione è quella principale e pressoché esclusiva per l'acido polimetacrilico, però la sua importanza diminuisce con l'aumentare della temperatura. Per l'acido polimetacrilico si è notata la formazione di una piccola quantità di monomero.

Zusammenfassung—Hochreine Proben von Polyacryl und Polymethacrylsäure wurden in nichtoxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 160 und 240° pyrolysiert. Das thermische Verhalten dieser Polymeren wurde untersucht durch Thermogravimetrie, i.r.-Spektroskopie, Säuretitration des Pyrolysates sowie insbesondere durch chromatographische Methoden, die eine Analyse der Pyrolyseprodukte gestatten und gleichzeitig Auskunft geben können über Kinetik die ihrer Bildung. In beiden Fällen zeigt die Kinetik der Entwicklung leichtflüchtiger Produkte, daß hier eine Konkurrenz zwischen Dehydrierung und Decarboxylierung vorliegt. Diese beiden Reaktionen laufen nicht unabhängig voneinander ab. Für Polymethacrylsäure ist die Dehydrierung die ausschließliche und Hauptreaktion, nimmt jedoch bei steigender Temperatur an Bedeutung ab. Bei Polymethacrylsäure werden kleine Mengen an Monomerem abgespalten.