

# DÉGRADATION THERMIQUE DE MÉLANGES MISCIBLES ET IMMISCIBLES POLYESTER/POLYCHLORURE DE VINYLE

LOUISE GOULET et ROBERT E. PRUD'HOMME

Groupe de Recherches sur les Macromolécules, Département de Chimie, Université Laval, Québec 10,  
Québec, Canada G1K 7P4

(Reçu le 5 décembre 1985)

**Résumé** — La thermogravimétrie a été employée dans ce travail pour étudier la décomposition des mélanges poly(chlorure de vinyle)/poly(caprolactone), un mélange miscible, et poly(chlorure de vinyle)/poly(éthylène adipate), un mélange immiscible, à différentes compositions. Le comportement thermique de ces mélanges dépend de leur miscibilité et des interactions qui s'exercent entre leurs constituants. Deux types d'interaction sont propres aux mélanges miscibles: une diminution de la vitesse de déshydrochloruration du poly(chlorure de vinyle) en présence de polyesters et une modification de la structure des polyènes. De plus, le rendement de la dégradation des polyesters catalyse par l'acide chlorhydrique augmente avec l'immiscibilité des polymères.

## INTRODUCTION

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est un des polymères commerciaux les plus sensibles à la chaleur. Aussi, la dégradation thermique et la stabilisation de ce polymère ont-elles fait l'objet de nombreux travaux, comme le rapportent Minsker *et al.* [1], Mukherjee et Gupta [2] et Nagvi [3].

Mélangé à d'autres polymères, le PVC subit les mêmes réactions de dégradation qu'à l'état pur mais, dans la plupart des cas, sa vitesse de déshydrochloruration est modifiée [4, 5]. Il peut être stabilisé ou déstabilisé suivant le type d'interactions qui existent entre les constituants du mélange. Ainsi, le PVC est stabilisé lorsqu'il est mélangé au poly(méthacrylate de méthyle) [6], au poly(acrylate de méthyle) [7] et au polystyrène [8]. Dans ces mélanges, il se produit des transferts intermoléculaires de radicaux chlorure entre le PVC et l'autre constituant. Par conséquent, les radicaux chlorure sont moins disponibles pour activer la déshydrochloruration du PVC. Cette réaction doit alors être initiée à plusieurs reprises par des radicaux différents, ce qui diminue son rendement. Par contre, le PVC est déstabilisé lorsqu'il est mélangé au poly(acétate de vinyle) [9] et au polyacrylamide [7]. Ces polymères se dégradent en même temps que le PVC en libérant, respectivement, de l'acide acétique et de l'ammoniaque. Ces molécules diffusent hors de la phase où elles sont produites vers une phase voisine composée uniquement de PVC. Elles peuvent alors catalyser la déshydrochloruration de celui-ci, comme les acides et les bases le font généralement [4].

A l'exception d'une étude récente de Jachowicz *et al.* sur la décomposition du mélange polystyrène/poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde) [10], tous les travaux effectués dans le domaine de la dégradation des mélanges polymères ont porté sur des mélanges immiscibles. Un mélange est dit miscible lorsque ses constituants sont répartis uniformément, à l'échelle moléculaire ou quasi-moléculaire, dans la masse du mélange et immiscible lorsqu'ils forment chacun une

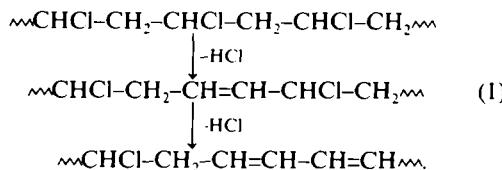
phase distincte. Nous reviendrons un peu plus loin sur ces définitions.

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse souvent utilisée dans la littérature pour évaluer la stabilité thermique des matériaux polymères. Récemment, nous avons voulu vérifier par cette méthode s'il existe une relation entre la miscibilité d'un mélange polymère chloré/polyester aliphatic et les interactions entre ses constituants lors de la décomposition [11]. Pour atteindre cet objectif, nous avons comparé les données thermogravimétriques de mélanges miscibles {PVC/poly(caprolactone) (PCL) [12], PVC/poly(butylène adipate) [12]}, à celles de mélanges immiscibles {PVC/poly(éthylène adipate) (PEA) [12], poly(éthylène chloré) 25% PCL [13]} pour différentes compositions. Par rapport aux travaux antérieurs, cette approche comparative est tout à fait nouvelle. Nous présentons ici les résultats relatifs aux mélanges PVC/PCL et PVC/PEA, et nous discutons du comportement thermique de ces mélanges en fonction de leur miscibilité, de leur composition et de la structure de leurs constituants.

## RAPPELS SUR LA DÉGRADATION THERMIQUE DU POLY(CHLORURE DE VINYLE) ET DES POLYESTERS ALIPHATIQUES

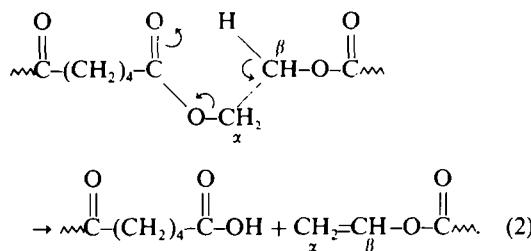
Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus concernant la dégradation des mélanges PVC/polyester, il convient de rappeler brièvement les principales étapes de la dégradation de leurs constituants pris séparément. Sous atmosphère inerte, le PVC se décompose habituellement en deux étapes [1, 2] qui correspondent chacune à une perte de masse en thermogravimétric. La première étape de cette décomposition consiste en une déshydrochloruration des macromolécules. L'acide chlorhydrique est systématiquement éliminé d'un motif de répétition adjacent à l'autre, le long de la macromolécule (mécanisme "zipper"), et chaque élimination est activée par la double liaison qui a été formée lors de

l'élimination précédente [réaction (1)] [1]:



De nombreuses publications résumées par Mukherjee et Gupta [2] ont montré que la réaction (1) est autocatalytique. L'acide chlorhydrique dégagé au cours de cette réaction induit des dipôles le long des macromolécules non dégradées provoquant ainsi leur déshydrochloruration. La nature exacte de ce mécanisme est cependant difficile à établir: il pourrait s'agir d'un mécanisme ionique ou radicalaire selon l'échantillon employé. Les polyènes résultant de la déshydrochloruration du PVC sont fragmentés dans la seconde étape de la dégradation.

Lüderwald *et al.* [14-16] ont étudié par spectroscopie de masse la dégradation de nombreux polyesters aliphatiques sous atmosphère inerte. Selon ces chercheurs, les PCL de masses molaires élevées [14], le PEA [15] et les polyesters en général, se dégradent suivant un processus de fragmentation statistique des macromolécules. Le mécanisme prédominant de cette fragmentation est donné par l'équation (2) en employant comme exemple le cas du PEA:



Ce mécanisme appelé "élimination-cis" est semblable à celui de la pyrolyse des esters et des polyesters aromatiques [17-19]. Comme la réaction (2) l'indique, la scission de la macromolécule est provoquée par l'élimination statistique d'un proton sur le carbone  $\beta$ , via la formation d'un état de transition cyclique. À des températures élevées, les insaturations et les groupements carboxyliques ainsi formés sont rapidement éliminés. La dégradation thermique de la PCL et du PEA est activée en outre par la rupture du lien CO-O et par un grand nombre de réactions secondaires [14, 15].

## PARTIE EXPÉIMENTALE

### Les polymères

La structure et les principales caractéristiques du PVC, de la PCL et du PEA employés sont mentionnées au Tableau 1.

### La préparation des mélanges

Les constituants des mélanges PVC/PCL et PVC/PEA ont été dissous suivant les proportions désirées, à la température ambiante, dans du tétrahydrofurane purifié. Les solutions sont ensuite demeurées à l'air ambiant pendant au moins une semaine dans un plat partiellement recouvert. Les films à demi séchés ainsi obtenus ont été placés dans une étuve sous vide, sans chauffage pendant deux semaines, puis à 50°

jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Tous les mélanges sont demeurés à l'air ambiant jusqu'à leur utilisation. Ils contiennent chacun entre 20 et 90% de polyester. Les pourcentages de polyester et de PVC rapportés dans cet article sont tous des pourcentages en poids.

### Les appareils

Les mesures calorimétriques ont été effectuées sur un analyseur enthalpique différentiel DSC-4 de Perkin Elmer, étalonné avec de l'indium. Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ont été enregistrées au milieu du saut de capacité calorifique et les températures de fusion ( $T_f$ ), à la fin de la courbe de fusion. Une vitesse de chauffe de 40 min<sup>-1</sup> a été utilisée dans tous les cas. Sur l'appareil DSC, les échantillons ont d'abord été refroidis à -150° pendant 10 min. Une première courbe a alors été enregistrée en chauffant jusqu'à 110°. L'échantillon a ensuite été trempé à -150° et de là, un nouvel enregistrement a été effectué. Les  $T_f$  sont mesurées à partir du premier enregistrement et les  $T_g$  à partir du deuxième.

Les thermogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TGS-2 de Perkin Elmer. Deux microprocesseurs complètent le système, l'un pour contrôler la température de la fournaise (le "System-4"), et l'autre pour enregistrer et traiter les données des analyses thermiques (le module "3600-TADS"). Les porte-échantillons employés sont en platine. Un thermocouple Pt/Pt-Rh a été placé à environ 1 mm au-dessous du porte-échantillon pour mesurer à chaque instant la température des échantillons.

### Les conditions expérimentales

Les thermogrammes ont été enregistrés dans les conditions suivantes: gaz vecteur, azote; débit du gaz vecteur, 45 ml min<sup>-1</sup>; intervalle de température, 50-650°; vitesse de chauffe (VC), 7 ou 20° min<sup>-1</sup>; masse des échantillons ( $M$ ), 3-7 mg.

Pour enregistrer les thermogrammes d'un mélange à différentes compositions, une même vitesse de chauffe et des masses semblables d'échantillon ont été employées. Ces paramètres (VC et M) figurent sur chacun des thermogrammes présentés. Les températures mesurées sont précises à  $\pm 5$  et l'erreur sur les pourcentages de la masse résiduelle est estimée à  $\pm 0.5\%$ . Des essais préliminaires ont été effectués pour s'assurer que les polymères employés (PVC, PCL et PEA) demeurent stables à 50° et que l'aspect polyènes (460-540°). La même observation peut être faite à partir des thermogrammes du PVC et du PEA illustrés à la Fig. 2.

### L'analyse thermogravimétrique

Une comparaison des thermogrammes du PVC et de la PCL purs comme celle présentée à la Fig. 1 montre que la dégradation du polyester (340-480°) survient entre la déshydrochloruration du PVC (280-400°) et la dégradation des polyènes (460-540°). La même observation peut être faite à partir des thermogrammes du PVC et du PEA illustrés à la Fig. 2.

Les thermogrammes du mélange PVC/PCL contenant 20, 50 et 80% de polyester sont illustrés à la Fig. 1. D'après cette Figure, ils présentent tous un changement de courbure aux environs de 370°. Les thermogrammes du PVC et de la PCL purs (Fig. 1) montrent que cette température correspond simultanément à la fin de la déshydrochloruration du PVC et au début de la dégradation de la PCL. Le changement de courbure des thermogrammes du mélange PVC/PCL, tel qu'illustré à la Fig. 1, indique donc qu'aux environs de 370°, la première étape de la dégradation du mélange, soit la déshydrochloruration du PVC, s'achève et qu'alors commence la seconde étape de sa dégradation, soit la décomposition de la PCL. D'autre part, chaque thermogramme du mélange PVC/PCL illustré à la Fig. 1 montre une diminution continue de la masse de résidu à partir de 490°.

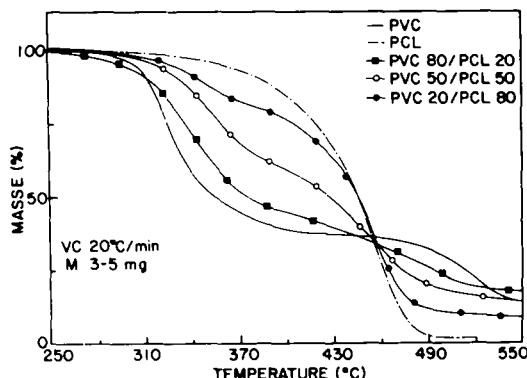


Fig. 1. Thermogrammes du PVC, de la PCL et du mélange PVC-PCL à différentes compositions.

c'est-à-dire après la dégradation du polyester. Selon nous, cette perte de masse aux températures élevées correspond à la troisième étape de la dégradation du mélange PVC-PCL, soit à la décomposition des polyènes.

Nous avons analysé de la même manière le thermogramme du mélange PVC:PEA contenant 80% de polyester (Fig. 2). En effet, ce thermogramme permet d'identifier aisément les trois étapes de la dégradation du mélange PVC:PEA. D'une part, son point d'infexion aux environs de 340 °C différencie entre elles les première et seconde étapes de la dégradation, c'est-à-dire la déshydrochloruration du PVC et la décomposition du PEA. D'autre part, une diminution continue de la masse de résidu à partir de 420 °C correspond à la dégradation des polyènes dans ce mélange. Par contre, les thermogrammes du mélange PVC:PEA contenant 20 et 50% de PEA, tels qu'ils sont illustrés à la Fig. 2, ne permettent pas d'identifier aussi aisément les différentes étapes de la dégradation du mélange. D'après la Fig. 2, la forme de ces thermogrammes n'est pas appropriée pour différencier entre elles les deux premières étapes. Nous expliquerons un peu plus loin les phénomènes qui modifient l'allure de ces thermogrammes.

A partir de ces données, nous avons divisé l'intervalle de température des thermogrammes des mélanges PVC:PCL et PVC:PEA (50-650 °C) en trois parties, comme l'indique le Tableau 2. Le premier intervalle de température ( $T_1$ ) correspond exclusivement à la déshydrochloruration du PVC, le second ( $T_2$ ) principalement à la dégradation du polyester et le troisième ( $T_3$ ) exclusivement à la décomposition des polyènes. Les températures inférieures et supérieures de l'intervalle  $T_2$  représentent respectivement le début et la fin

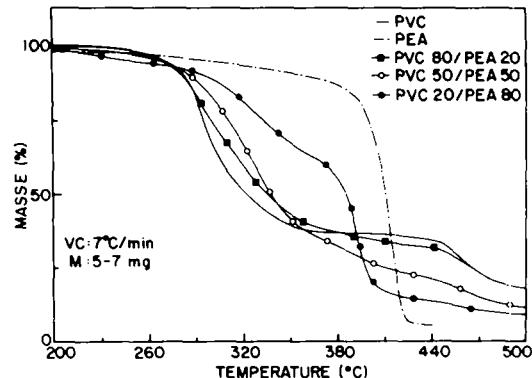


Fig. 2. Thermogrammes du PVC, du PEA et du mélange PVC:PEA à différentes compositions.

de la dégradation du polyester. Chaque intervalle est analysé séparément dans la prochaine section.

## RÉSULTATS

### Diagramme de phase

La miscibilité (ou l'immiscibilité) des mélanges polymères peut être établie d'après des mesures de leurs températures de transition vitreuse ( $T_g$ ). Un mélange présentant à chaque composition une seule  $T_g$  à une température intermédiaire entre celles de ses composants purs est considéré comme miscible; un mélange donnant lieu à deux  $T_g$  à une certaine composition est considéré comme immiscible. Il suffit donc d'observer deux  $T_g$  à une seule composition pour déterminer l'immiscibilité d'un mélange. Par ailleurs, un mélange miscible peut être semi-crystallin et par conséquent hétérogène, la miscibilité étant définie uniquement par rapport à la fraction amorphe. Dans ce cas, il se produit généralement une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ) en fonction de la composition du mélange.

Le diagramme de phase des mélanges PVC:PCL et PVC:PEA est illustré à la Fig. 3. Dans le cas des mélanges PVC:PCL, une seule valeur de  $T_g$  a été observée à chaque composition analysée. L'augmentation de la  $T_g$  des mélanges en fonction de leurs compositions n'est cependant pas régulière.

Tableau 1. Caractéristiques des polymères utilisés

Polymère	Abréviation	Structure	Origine	$\bar{M}_n^*$ (kg mol <sup>-1</sup> )
Poly(chlorure de vinyle)	PVC	$(-\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$	Shawinigan Chemicals	80
Poly(caprolactone)	PCL	$(\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_5-\text{O})_n$	Aldrich Chemicals	36
Poly(éthylène adipate)	PEA	$(\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-)_n$	Eastman Kodak	26

\*Masse molaire moyenne en poids.

Tableau 2. Intervalles de température choisis pour l'étude des thermogrammes des mélanges PVC/polyester

Intervalle	Phénomène observé	Mélange	
		PVC:PCL	PVC:PEA
$T_1$	Déshydrochloruration du PVC	50-340	50-370
$T_2$	Dégradation du polyester	340-480	370-435
$T_3$	Décomposition des polyènes	480-650	435-650

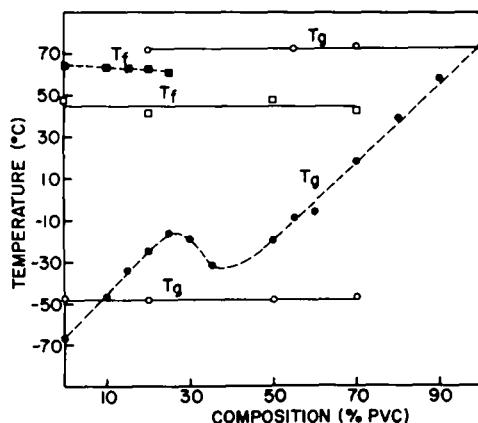


Fig. 3. Diagramme de phase des mélanges PVC/PCL (■, ●) et PVC/PEA (□, ○).

Cette irrégularité est due au fait que la composition nominale du mélange soit utilisée en abscisse; la PCL cristallise dans le mélange aux basses compositions en PVC, enrichissant la phase amorphe du mélange en PVC, ce qui donne lieu aux augmentations de  $T_g$  observées. Par contre, la  $T_f$  de la PCL décroît régulièrement avec l'augmentation du pourcentage de PVC dans les mélanges. Selon les critères énoncés précédemment, ces mesures de  $T_g$  et  $T_f$  indiquent donc clairement que le mélange PVC/PCL est miscible, en accord avec les résultats de la littérature [20]. Par contre, à toutes les compositions étudiées, deux  $T_g$  sont observées dans le mélange PVC/PEA, démontrant ainsi son immiscibilité [12]. Dans les études qui suivent sur la dégradation des mélanges PVC/PCL et PVC/PEA, il faudra constamment garder à l'esprit la nature différente de ces deux mélanges, le premier étant miscible, et le second immiscible.

#### Intervalle $T_f$

Quelques courbes thermogravimétriques représentatives des mélanges PVC/PCL et PVC/PEA sont données, respectivement, aux Figs 1 et 2. Tel qu'indiqué au Tableau 2, trois intervalles de

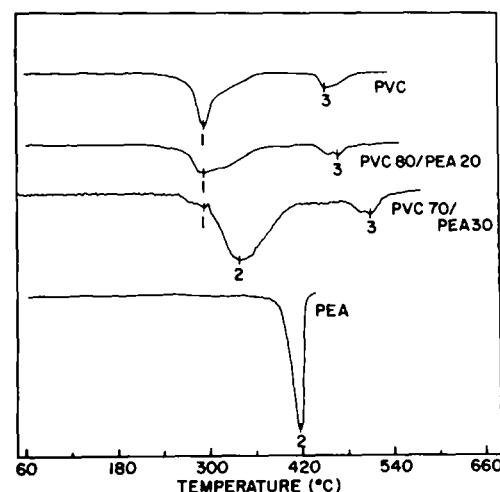


Fig. 5. Dérivées des thermogrammes du PVC, du PEA et des mélanges PVC/PEA contenant 20 et 30% de polyester.

décomposition ( $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ ) s'y dégagent nettement. Cependant, ces courbes se prêtent mal à une interprétation quantitative et nous avons préféré utiliser leurs dérivées.

La Fig. 4 présente la dérivée des courbes thermogravimétriques des mélanges PVC/PCL sur tout l'intervalle de composition et la Fig. 5 la dérivée de ces mêmes courbes pour les mélanges PVC/PEA. On remarque que le minimum associé à la déshydrochloruration du PVC (minimum 1) dans les mélanges PVC/PCL est déplacé graduellement, passant de 325° pour le PVC pur à 356° pour le mélange PVC/PCL contenant 50% de polyester (Tableau 3). Par contre, dans le cas des mélanges PVC/PEA, le minimum 1 demeure aux environs de 295° comme pour le PVC pur (Tableau 3).

Nous constatons ainsi que le PVC est stabilisé au cours de sa déshydrochloruration dans les mélanges PVC/PCL mais qu'il conserve la même stabilité qu'à l'état pur dans les mélanges PVC/PEA. C'est donc dire qu'il n'y a pas d'interaction entre le PVC et le PEA, le PVC conservant son profil de dégradation habituel, et les minima des courbes (dérivées) de dégradation demeurant inchangés, à l'erreur d'expérience près, quelle que soit la composition de ce mélange. Cette observation est en accord avec l'immiscibilité du PEA dans le PVC, tel que discuté en relation avec la Fig. 3, avec formation de deux phases distinctes, l'une ne contenant que du PEA et l'autre ne contenant que du PVC. D'autre part, il y

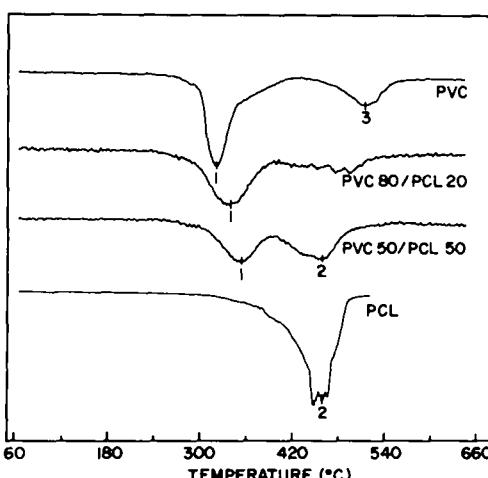


Fig. 4. Dérivées des thermogrammes du PVC, de la PCL et des mélanges PVC/PCL contenant 20 et 50% de polyester.

Tableau 3. Température du minimum des dérivées des thermogrammes du PVC et des mélanges PVC/PCL et PVC/PEA au cours de l'intervalle  $T_f$  (minimum 1)

Composition (% polyester)	Température (°C ± 5)	
	PVC/PCL	PVC/PEA
0	325	294
20	343	295
30	—	295
40	351	298
50	356	299
60	356	298

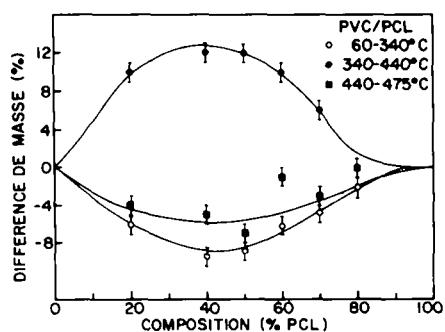


Fig. 6. Différences entre les pertes de masse des mélanges PVC/PCL et des polymères individuels au cours des intervalles  $T_1$  et  $T_2$ .

a interaction entre le PVC et la PCL puisque les minima des courbes (dérivées) de dégradation pour l'intervalle  $T_1$  se déplacent en fonction de la composition du mélange. Cette observation est aussi en accord avec la miscibilité de la PCL avec le PVC, ces deux polymères formant un mélange intime, à l'échelle moléculaire ou quasi-moléculaire.

L'analyse des pertes de masse des mélanges PVC/PCL entre 60 et 340 souligne également la stabilisation du PVC déjà mise en évidence par les dérivées des thermogrammes de décomposition. Ces pertes de masse sont présentées à la Fig. 6 sous la forme de différences entre les pertes de masse mesurées expérimentalement et celles calculées pour un mélange sans interaction en supposant que la perte de masse doit alors être directement proportionnelle à la fraction de PVC dans le mélange. Dans le cas des mélanges PVC/PCL, ces différences sont négatives et de l'ordre d'environ 10% aux compositions intermédiaires. Les pertes de masse du PVC au cours de la déshydrochloruration sont donc inférieures à celles prévues lorsqu'il n'y a pas d'interaction avec le polyester. Une courbe analogue a été tracée à partir des pertes de masse du mélange PVC/PEA entre 230 et 300° (Fig. 7). Nous verrons à la section suivante pourquoi nous limitons momentanément l'intervalle  $T_1$  à 300°, plutôt que de poursuivre jusqu'à 370°. Dans ce cas, les différences obtenues sont nulles, ce qui confirme que la déshydrochloruration du PVC dans ce mélange est analogue à celle du PVC pur, comme si le PEA n'était pas présent.

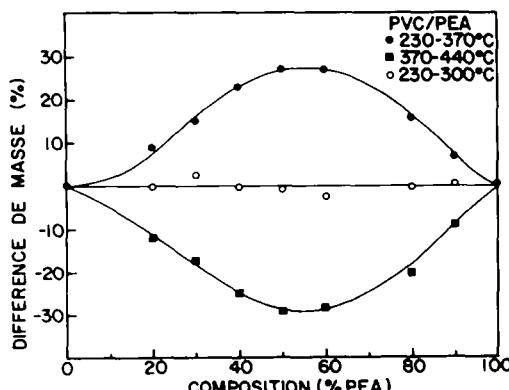


Fig. 7. Différences entre les pertes de masse des mélanges PVC/PEA et des polymères individuels au cours des intervalles  $T_1$  et  $T_2$ .

#### Intervalle $T_2$

Les données thermogravimétriques des mélanges PVC/PEA indiquent que d'importants changements cinétiques interviennent au cours de la décomposition du PEA incorporé dans ces mélanges immiscibles, plutôt qu'analysé à l'état pur. Les thermogrammes présentés à la Fig. 2, montrent en effet que la masse résiduelle des mélanges PVC/PEA au cours de l'intervalle  $T_2$  (plus précisément entre 360 et 420°) demeure inférieure à celles de leurs constituants purs. D'après ces thermogrammes, l'intensité du phénomène dépend de la composition initiale des mélanges. L'intervalle  $T_2$  étant normalement associé à la dégradation du PEA, une quantité inférieure de résidus dès le début de cet intervalle signifie que le PEA est décomposé au cours de l'intervalle  $T_1$ , du moins partiellement. D'ailleurs, les dérivées de ces thermogrammes (Fig. 5) montrent que deux minima se produisent au cours de l'intervalle  $T_1$ ; le minimum 1 correspond à la déshydrochloruration du PVC, comme nous l'avons vu précédemment, et le minimum 2 qui est vraisemblablement lié à la décomposition du PEA. La Fig. 7 vient corroborer cette interprétation en montrant qu'au terme de l'intervalle  $T_1$  (230-370°), les pertes de masse du mélange sont plus importantes que celles attendues pour un mélange sans interaction (différences positives). D'après cette courbe, une certaine déstabilisation du PEA se manifeste, quelle que soit la composition initiale des mélanges. La Fig. 7 souligne également que les excédents de masse décomposée sur l'intervalle  $T_1$  sont compensés sur l'intervalle  $T_2$  (370-440°) par une diminution analogue de la perte de masse du mélange en fonction de sa composition. Donc, au terme de ces deux premiers intervalles, la perte totale de masse encourue par les mélanges PVC/PEA est exactement celle prévue sur la base de la règle d'additivité des mélanges. D'autre part, au premier abord, les thermogrammes des mélanges PVC/PCL ne présentent aucune particularité pour l'intervalle  $T_2$ . Selon la Fig. 1, la masse résiduelle des mélanges demeure intermédiaire entre celles du PVC et de la PCL.

D'autre part, les dérivées des thermogrammes analysés (Fig. 4) ne mettent pas en évidence que le minimum 2 s'est déplacé en température comme c'est le cas pour les mélanges PVC/PEA. Au contraire, cette Figure montre que le minimum 2 demeure aux environs de 460° pour les mélanges comme pour la PCL pure. Par contre, en mesurant précisément les pertes de masse des mélanges au cours de la première (340-440°) et de la seconde moitié de l'intervalle  $T_2$  (440-475°), il apparaît que celles-ci sont, respectivement, supérieures et inférieures à celles prévues en l'absence d'interaction. Ces résultats sont présentés à la Fig. 6 sous la forme de différences positives et négatives entre les pertes de masse réelles et prévues.

La PCL est donc déstabilisée lors de la décomposition des mélanges PVC/PCL. Cependant, le PEA l'est davantage dans les mélanges PVC/PEA puisque ses températures de dégradation se sont largement déplacées vers les basses températures contrairement à celles de la PCL, tel qu'indiqué aux Figs 4 et 5.

#### Intervalle $T_1$

Les polyènes résultant de la déshydrochloruration du PVC ont une stabilité thermique exceptionnelle

dans les mélanges PVC/PCL et PVC/PEA. Les thermogrammes de ces mélanges (Figs 1 et 2) montrent en effet qu'indépendamment de leurs compositions initiales, il demeure toujours une quantité plus importante de résidus à la fin de la dégradation que ce qui est attendu en supposant une simple additivité du phénomène de dégradation, tenant compte de la composition des mélanges.

En comparant les masses résiduelles de chaque mélange, il ressort cependant que la stabilité thermique des polyènes est plus grande dans les mélanges PVC/PCL que dans les mélanges PVC/PEA. Ainsi, d'après les Figs 1 et 2, nous pouvons constater, par exemple, que par rapport à la masse résiduelle du PVC pur, il reste davantage de résidus après la dégradation du mélange PVC/PCL contenant 20% de polyester qu'après celle du mélange PVC/PEA de même composition. Il en est de même aux autres compositions de ces mélanges. Les dérivées des thermogrammes du mélange PVC/PCL (Fig. 4) indiquent d'ailleurs l'absence du minimum 3 entre 450 et 550°, intervalle associé normalement à la dégradation des polyènes. La décomposition de ces derniers est donc grandement générée sinon complètement évitée dans les mélanges PVC/PCL.

Par ailleurs, le profil de dégradation des polyènes demeure inchangé dans le mélange PVC/PEA, et ceci quelle que soit sa composition initiale. La Fig. 5 montre en effet que le minimum 3 reste situé pour toutes les compositions aux environs de 470° comme pour le PVC pur. Apparemment, la dégradation des polyènes dans ce mélange se produit à peu près comme dans le PVC pur, sauf que la réaction y est moins complète.

#### DISCUSSION ET CONCLUSIONS

En plus des résultats exposés ci-dessus, nous avons par ailleurs analysé les thermogrammes des mélanges PVC/poly(butylène adipate) (PBA) (miscible) et des mélanges poly(éthylène chloré) 25% (PEC)/PCL (immiscible) pour des conditions expérimentales semblables [11]. Nous avons constaté une grande similitude de comportement thermique entre les mélanges PVC/PCL et PVC/PBA d'une part, et les mélanges PVC/PEA et PEC/PCL d'autre part. Par conséquent, nous croyons que la miscibilité (ou l'immiscibilité) des mélanges PVC/polyester est un facteur prépondérant quant à leur comportement en cours de dégradation. Nous allons donc analyser les résultats présentés à la section précédente pour les mélanges PVC/PCL et PVC/PEA dans cette perspective.

#### *Interactions des polyesters dans la dégradation du PVC*

D'après les résultats obtenus, le PVC est stabilisé dans les mélanges miscibles au cours des deux étapes de sa décomposition (déshydrochloruration et dégradation des polyènes). Les changements cinétiques qui interviennent lors de la déshydrochloruration du PVC sont probablement provoqués par une diminution du taux des réactions d'élimination qui sont catalysées par l'acide chlorhydrique. Il est possible en effet que la dispersion du PVC dans les mélanges miscibles, telle qu'illustrée à la Fig. 8, et la diffusion rapide des gaz diminuent les probabilités

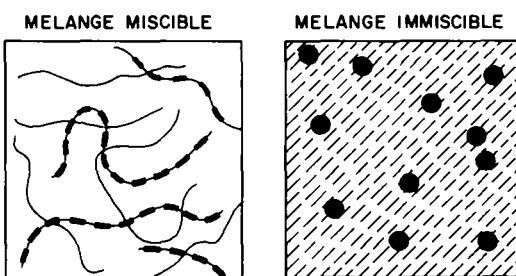


Fig. 8. Schémas représentant la structure des mélanges miscibles et immiscibles.

de rencontre entre les molécules de PVC et d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, une catalyse de la déshydrochloruration par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons décrite précédemment, est défavorisée.

Henson et Hybart [21] ont aussi expliqué la stabilisation du PVC dans des mélanges miscibles à hautes teneurs en plastifiant par une diminution du rendement de l'autocatalyse de la déshydrochloruration, telle que nous l'avons décrite. D'après leurs résultats, la stabilité du PVC ne dépend pas du plastifiant employé. Le PVC a le même profil de dégradation lorsqu'il est mélangé au dioctyle phthalate, au benzoate d'éthyle, au nitrobenzène, à la benzophénone, au triphényle phosphate et au tricrésyle phosphate. La stabilisation du PVC dépend plutôt de la composition de ces mélanges. Les changements cinétiques concernant la déshydrochloruration du PVC sont donc provoqués par la dilution de ce polymère à l'échelle moléculaire dans les mélanges miscibles et non pas par des interactions spécifiques entre le PVC et le plastifiant, du type interactions dipolaires, qui dépendent de la nature chimique du plastifiant. D'ailleurs, selon Onozuka et Asahina [22], les interactions dipolaires agissent en général comme agents déstabilisateurs du PVC en modifiant la répartition du nuage électronique des liaisons carbone-chlore.

Il nous apparaît donc peu probable que le PVC soit stabilisé dans les mélanges miscibles PVC/polyester par des interactions dipolaires. D'autre part, il est également peu vraisemblable que le PVC soit stabilisé par une interaction avec un produit de la dégradation des polyesters puisqu'il est le seul polymère à se décomposer à des températures inférieures à 340°.

D'autres polymères peuvent subir des effets de dilution comme ceux décrits pour le PVC dans les mélanges miscibles PVC/polyester. Selon Jachowicz *et al.* [10], il se produit en effet des phénomènes analogues au cours de la décomposition sous atmosphère inerte du polystyrène (PS) dans les mélanges miscibles PS/poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde) (PPO). Le PS est stabilisé en présence du PPO car les minima des courbes thermogravimétriques (dérivées) correspondant à la décomposition du PS sont déplacés vers les hautes températures. Jachowicz *et al.* ont conclu que le mécanisme de la décomposition du PS dans ces mélanges est différent de celui du PS pur. Il est bien établi que le PS pur se décompose en partie par des coupures statistiques mais surtout par des mécanismes "zipper" impliquant des transferts intra et intermoléculaires de protons. Jachowicz *et al.* ont

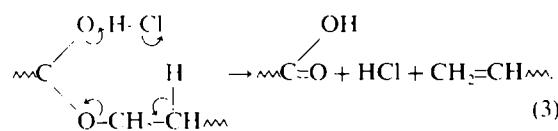
montré que l'homogénéité des mélanges PS/PPO élimine complètement les transferts intermoléculaires et défavorise les transferts intramoléculaires de protons. La miscibilité des mélanges PS/PPO, comme celle des mélanges PVC/polyester, a pour effet de diminuer les probabilités de rencontre entre le polymère en décomposition et les espèces pouvant participer à cette décomposition (proton dans le cas du PS, acide chlorhydrique dans le cas du PVC).

Habituellement, des chaînes voisines de PVC peuvent se lier entre elles au cours de la déshydrochloruration et former des polyènes de structure complexe [2]. Cependant, dans les mélanges miscibles, la dispersion des constituants à l'échelle moléculaire, ou quasimoléculaire, fait en sorte que les macromolécules chlorées sont éloignées les unes des autres par celles des polyesters à un degré qui dépend de la composition du mélange. Les polyesters peuvent donc nuire à la formation de liaisons entre les macromolécules chlorées et, conséquemment, modifier la structure des polyènes et leur stabilité thermique, comme nous l'avons observé. A partir des seules données thermogravimétriques, il est cependant difficile de préciser davantage l'influence des polyesters sur la structure des polyènes sans avoir analysé celle-ci par des techniques complémentaires.

Dans les mélanges immiscibles, le PVC n'est pas dissous dans la masse du polyester (Fig. 8). Le taux de déshydrochloruration du PVC et la structure des polyènes varient donc peu par rapport à ceux obtenus à partir du PVC pur parce que la dégradation du PVC se produit à l'intérieur de domaines composés uniquement, ou presque uniquement, de molécules de PVC. Dans ces mélanges, l'acide chlorhydrique peut catalyser la déshydrochloruration comme il le fait dans un échantillon de PVC pur et les polyènes sont formés sans l'intervention des polyesters, sauf aux frontières des phases.

## *Interactions du PVC dans la dégradation des polyesters*

Les polyesters sont dégradés par une réaction appelée "élimination-cis" dont le mécanisme a été présenté plus tôt [réaction (2)]. Dans les mélanges étudiés, l'acide chlorhydrique dégagé par le PVC au cours de sa décomposition catalyse cette réaction de la manière suivante [23]:



Les polyesters sont ainsi déstabilisés quelle que soit la miscibilité des mélanges. Cependant, d'après les résultats obtenus, il apparaît que cette interaction est beaucoup plus intense dans les mélanges immiscibles.

Dans les mélanges miscibles, les deux polymères sont distribués uniformément dans toute la masse de l'échantillon. Les molécules d'acide chlorhydrique peuvent rencontrer tout au long de leurs parcours des macromolécules de polymère chloré et de polyester. Elles catalysent la décomposition du polyester selon la réaction (3) mais pas nécessairement celle du polymère chloré car à ces températures, celui-ci est,

en bonne partie, déjà dégradé. Dans l'ensemble, le pouvoir catalytique de l'acide chlorhydrique n'est pas utilisé complètement. Dans les mélanges immiscibles, ces interactions occasionnent des pertes de masse plus importantes parce que les espèces chlorés sont émises vers des domaines composés uniquement de polyester. Le rendement de la réaction (3) augmente de ce fait.

Dans l'ensemble, les analyses présentées dans ce travail montrent que la miscibilité des mélanges polymère chloré/polyester joue un rôle déterminant quant à la nature et à l'intensité des interactions entre leurs constituants. Certaines interactions sont propres aux mélanges miscibles parce qu'elles résultent de la dilution du polymère à l'échelle moléculaire. D'autres interactions, comme celle entre les polyesters et l'acide chlorhydrique, ont une intensité qui varie selon la miscibilité du mélange. Cette influence de la miscibilité des mélanges polymère chloré/polyester sur leur comportement à la dégradation thermique devrait s'exercer non seulement dans les cas extrêmes de miscibilité et d'immiscibilité, comme ceux analysés dans cet article, mais aussi dans des situations intermédiaires où la miscibilité n'est que partielle.

*Remerciements* Les auteurs remercient le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada et le Ministère de l'éducation de la Province de Québec, par le biais du programme FCAR, pour avoir financé cette étude. L.G. remercie également le Fonds Georges-Élie Amiot pour l'obtention d'une bourse en 1983-84.

## BIBLIOGRAPHIE

1. K. S. Minsker, V. V. Lisitsky, S. V. Kolesov et G. E. Zaikov, *J. Macromol. Sci.-Rev.* **C20**, 243 (1981).
  2. A. K. Mukherjee et A. Gupta, *J. Macromol. Sci.-Rev.* **C20**, 309 (1981).
  3. M. K. Nagvi, *J. Macromol. Sci.-Rev.* **C25**, 119 (1985).
  4. I. C. McNeill, *Dev'l. Polym. Degrad.* **1**, 171 (1977).
  5. M. Krzyszewski, J. Jachowicz et O. Vogl, *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices* (Edited by K. Sole), Vol. 2, pp. 373-382. MMI Press, New York (1980).
  6. I. C. McNeill et D. Neil, *Eur. Polym. J.* **6**, 143, 569 (1970).
  7. I. C. McNeill, N. Grassie, J. N. R. Samson, A. Jamieson et T. Straiton, *J. Macromol. Sci.* **A12**, 503 (1978).
  8. B. Dodson et I. C. McNeill, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 353 (1976).
  9. A. Jamieson et I. C. McNeill, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 387 (1974).
  10. J. Jachowicz, M. Krzyszewski et M. Mucha, *Macromolecules* **17**, 1315 (1984).
  11. L. Goulet, thèse de maîtrise, Université Laval (1984).
  12. R. E. Prud'homme, *Polym. Engng Sci.* **22**, 90 (1982).
  13. G. Bélorgey et R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 191 (1982).
  14. I. Lüderwald, *Makromolek. Chem.* **178**, 2603 (1977).
  15. I. Lüderwald et H. Urrutia, *Makromolek. Chem.* **177**, 2093 (1976).
  16. H. R. Kricheldorf et I. Lüderwald, *Makromolek. Chem.* **179**, 421 (1978).
  17. R. E. Adams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **20**, 119 (1982).
  18. R. M. Lum, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 203 (1979).
  19. Y. Sugimura et S. Tsuge, *J. Chromatogr.* **17**, 269 (1979).
  20. C. F. Hammer, *Polymer Blends* (Edited by D. R. Paul

- and S. Newman), Chap. 17. Academic Press, New York (1978).
21. J. H. L. Henson et F. J. Hybart, *J. appl. Polym. Sci.* **16**, 1653 (1972).
22. M. Onozuka et M. Asahina, *J. Macromol. Sci.-Rev.* **C3**, 235 (1969).
23. J. K. Sears et J. R. Darby, *The Technology of Plasticizers*, Chap. 7. Wiley-Interscience, New York (1982).

**Abstract**—Thermogravimetry has been used to study the decomposition of poly(vinyl chloride)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) miscible blends and poly(vinyl chloride)/poly(ethylene adipate) immiscible blends. The thermal behaviour of these blends is closely related to their miscibility and to the interactions between their components. Two types of interactions are specific to miscible blends: a decrease in the dehydrochlorination rate of poly(vinyl chloride) in the presence of polyesters and a structural modification of the polyenes. The rate of the degradation of polyesters catalyzed by hydrochloric acid increases with the immiscibility of the blend components.