

Greffages Mecanochimiques sur le Polychlorure de Vinyle.

I. Polymérisations amorcées par le Malaxage

ALAIN GUYOT et ALAIN MICHEL, *C.N.R.S. Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon-Villeurbanne, France*

Synopsis

The grafting of methyl methacrylate and of methacrylic esters on poly(vinyl chloride) by mechanicochemical synthesis can be performed in the Brabender Plastograph. These monomers possess sufficient intermolecular plasticizing power to bring the poly(vinyl chloride)-monomer system into the viscoelastic state required for the formation of free radicals by homolytic scission of polymeric chains. Nevertheless several other monomers (among them the styrene) have interstructural plasticizing ability and can be grafted by mechanicochemical synthesis by addition of an intermolecular plasticizer or a monomer of the first class (methyl methacrylate). Also, except for basic monomers, the monomers stabilize poly(vinyl chloride) during the mastication, probably because they act as free-radical scavengers.

INTRODUCTION

Parmi les différentes méthodes de greffage susceptibles de permettre des modifications variées des propriétés d'une substance macromoléculaire, le greffage par voie mécanochimique présente le grand avantage, *a priori*, de pouvoir être effectué en même temps que la mise en oeuvre du matériau, dans les machines telles que les mélangeuses internes, les machines d'injection ou les machines d'extrusion. Le greffage peut être obtenu soit par malaxage de plusieurs polymères différents qui sont alors greffés mutuellement les uns sur les autres, soit par malaxage d'un polymère en présence d'un ou plusieurs monomères. Des ouvrages récents^{1,2} traitent les aspects généraux de ces problèmes qui ont été particulièrement étudiés à propos des matériaux élastomères. Ceresa³ a montré que des polymérisations pouvaient être effectuées avec succès par malaxage en présence de matières plastiques telles que le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle ou le polychlorure de vinyle, si les conditions de température et de plastification étaient choisies de telle sorte que la matière malaxée soit amenée à un état de viscoélasticité convenable.

L'objet du présent mémoire est de décrire des essais de polymérisation d'un certain nombre de monomères par malaxage en présence de polychlorure de vinyle (PCV) effectués dans le plastographe Brabender. On sait que cet

appareil est habituellement utilisé pour mettre au point des formulations avant d'effectuer des mises en oeuvre sur des machines industrielles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériaux

Le polymère utilisé est un produit commercial Péchiney-St. Gobain, procédé masse; son nombre limite de viscosité est de 78 unités cgs. Dans quelques expériences, un polymère de même provenance, mais de masse moléculaire plus élevée ($\eta = 96$ cgs), ou encore des fractions provenant des résidus d'extraction à l'acétone bouillant ou au dioxane à des températures comprises entre 25 et 38°C, ont été utilisés. Les solvants (tétrahydrofurane, THF), plastifiants (phtalate de dioctyle, DOP), générateur de radicaux libres (péroxyde de benzoyle), ou stabilisants (maléate de dibutyl étain), utilisés dans certaines expériences, sont des produits commerciaux. Les monomères, produits commerciaux, sont distillés et conservés sous atmosphère d'azote avant emploi.

Les mélanges mis en oeuvre sont effectués par malaxage manuel dans un mortier, sauf ceux comportant du THF; ce solvant est introduit directement dans la chambre de mastication au moyen d'une seringue.

Plastographe

Le plastographe est l'appareil commercial Brabender modèle B/1. Il est équipé d'un malaxeur pour matériaux durs de 30 ml qui comporte une circulation de fluide thermorégularisé dans un appareil indépendant, un thermocouple dont la soudure affleure la paroi dans la chambre de mastication, et un dispositif de chargement; celui-ci est constitué par un cylindre haut de 14 cm surmontant une plaque qui serre une pièce de Téflon épousant la forme de la trémie du malaxeur. Des feuilles de polytétrafluoréthylène assurent l'étanchéité. A l'intérieur du cylindre coulisse un piston qui permet de pousser le mélange dans la chambre de mastication et de l'y maintenir sous une certaine pression, un joint torique assure l'étanchéité cylindre-piston. La durée du chargement est de l'ordre de 1 min. Sauf mention spéciale, la température du fluide de thermorégularisation est fixée à 15°C.

Caratérisation des Copolymères

Les mélanges sont dissous dans le THF, précipités et lavés par le méthanol, puis séchés sous vide à température ambiante. Une étude viscosimétrique est effectuée en solution dans le THF à 25°C dans un appareil à écoulement capillaire de type Ubbelohde. Le dosage du chlore permet d'estimer la quantité de monomère greffée sur le polymère.

RESULTATS ET DISCUSSION

Étude préliminaire du Malaxage du Polychlorure de Vinyle

Dans cette étude effectuée toujours en l'absence de monomère, on a fait varier la composition du mélange PCV-plastifiant, la nature du plastifiant (DOP ou THF), la proportion de capteur de radicaux (thiophénol) et enfin la température du fluide de thermorégularisation, ainsi que la durée de l'opération. Les indications concernant ce paramètre et les résultats obtenus sont reportés dans la Tableau I. Par ailleurs, la Figure 1 illustre le plastogramme, ainsi que les variations de température, dans le cas du mélange le plus simple PCV-DOP sans autres additifs. Le pic de gélification est atteint au bout de 29 min et le palier de consistance au bout de 40 min. Après le maximum correspondant au pic de gélification, la température oscille dans de larges limites avec une tendance continue à l'augmentation. Les frottements exercés par le malaxage provoquent un échauffement de plus en plus intense et les deux facteurs sont responsables de la gélification qui rend le mélange plus fluide et contribue à diminuer l'intensité des frottements. Au palier de consistance un état de régime plus ou moins stable s'établit. L'état de régime est atteint très rapidement en présence de THF qui, bon solvant du PCV diffuse dès la température ordinaire. La température reste alors stable ou s'élève de manière très continue, le polymère est alors relativement peu coloré et les variations de viscosité faibles, mais négatives. En présence de DOP seul, la gélification est obtenue d'autant plus vite que la quantité de plastifiant est plus faible et surtout que la température est plus élevée. La consistance également

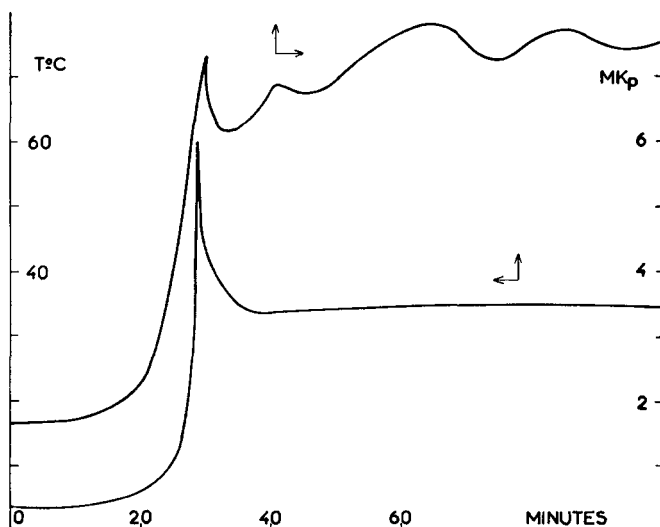


Fig. 1. Plastogramme d'un mélange PCV-DOP (Tableau I, IA): consistance et température en fonction du temps.

TABLEAU I

No.	PCV, g	DOP, ml	THF, ml	ArSH, %	T, °C fluide	Durée opé- ration, min	Pic de gélification		Palier		$\frac{\Delta\eta}{\text{egs}}$	Aspect du polymère
							Temps, min	Temp, °C	Consistance mK _p	Temp, °C		
I-A	20	8	0	0	15	100	29	72	3,4-3,5	62-78	—	Noir réticulé
I-B	20	8	0	1	0	47	27	70	4,5	60-70	+3,5	Brun noir
I-C	20	8	0	0,5	15	100	11	74	3,3-3,4	62-78	+32	Noir soluble
I-D	20	8	0	1	40	48	8	96	3,25	80-88	+5	"
I-E	20	8	0	1	82	60	0,5	118	2,6	116-117	+1	"
I-F	20	10	0	0,2	15	85	45	76	3,55	64-69	+3	"
I-G	20	5	0	0,2	15	56	16	76	4,25	76-84	+30	"
I-H	21	0	6	0,2	15	60	0,5	70	3,90	68-73	-7,5	Jaune marron
I-I	20	1	5	0,2	15	40	0,5	79	4,0	78-79	-4	Marron clair
I-J	21	0	5	0	15	40	<1	75	4,15	75-76	+3,6	Blanc

décroit si la température s'élève ou si la teneur en plastifiant est plus forte. A l'état de régime elle reste relativement stable, au contraire de la température qui oscille beaucoup plus, sauf si elle est assez élevée. Dans tous les cas aussi, le polymère est noir, donc dégradé et il est même réticulé en l'absence de capteur de radicaux. Les variations de viscosité intrinsèque sont positives et assez dispersées: elles dépendent à la fois de la consistance et de la teneur en thiophénol.

Ces résultats montrent que le mélange reste assez hétérogène, parce que le DOP diffuse mal dans le PCV; des méthodes optiques montrent que cette diffusion est lente tant que la température est inférieure à 110°C environ. Le thiophénol ne réagit pas alors suffisamment vite avec les radicaux de rupture qui ont le loisir de provoquer une dégradation plus ou moins poussée le long de la chaîne qui les porte. Cette dégradation est mise en évidence par la coloration (forte absorption entre 220 et 460 m μ) et est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Elle s'accompagne d'une réticulation qui se traduit soit par l'insolubilisation du polymère, soit par l'augmentation de la viscosité intrinsèque. Cependant, quelques expériences effectuées avec des fractions de polymère de plus haute masse moléculaire, font apparaître au contraire des diminutions de viscosité. Dans tous les cas, la chromatographie liquide sur gel perméable montre que la polydispersité du polymère est augmentée par le traitement de malaxage. Cet élargissement est visible aussi bien du côté des grandes masses moléculaires, ce qui traduit le processus qui conduit finalement à la réticulation, que du côté des faibles masses, ce qui est la conséquence des ruptures de chaînes provoquées par l'effort mécanique exercé (Fig. 2). Il convient de remarquer que la dégradation reste toujours limitée car la teneur en chlore du polymère ne diminue jamais de façon appréciable. En présence de THF, la coloration reste faible; on peut en déduire que les radicaux de rupture sont neutralisés du fait d'une meilleure diffusion du thiophénol; il est aussi possible que le THF lui-même joue le rôle de capteur de radicaux. De toute façon, les scissions l'emportent alors sur la réticulation et le nombre limite de viscosité du polymère a plutôt tendance à baisser. En l'absence de thiophénol, la coloration ne se développe pas, mais la viscosité augmente et la dégradation n'est donc pas totalement inhibée.

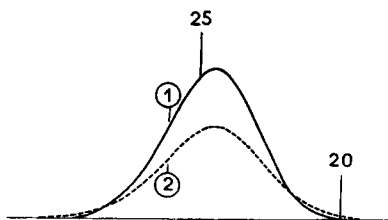


Fig. 2. Courbes de chromatographie sur gel perméable: (1) polymère commercial; (2) polymère malaxé en présence de DOP.

Malaxage du PCV en Présence de Styrène

Avec des mélanges contenant seulement du PCV (20 g) et du styrène (8 ml), les plastogrammes présentent toujours la même allure: le pic de gélification est atteint après 1 ou 2 min, puis le palier de consistance se maintient très stable, de même que la température. Après malaxage, le mélange paraît homogène et reste pratiquement incolore. Le taux de polymérisation reste très faible, de l'ordre de 2-3%. Il peut atteindre 7% si la température du fluide de thermorégularisation est abaissée à -10°C . Le nombre limite de viscosité diminue toujours un peu (8-15%) et cette diminution est d'autant plus forte que le nombre limite de viscosité du polymère mis en oeuvre était plus élevé.

L'échec relatif de la polymérisation du styrène peut être dû à diverses causes: présence d'oxygène dans l'appareillage, inefficience des radicaux de rupture vis à vis du styrène, incompatibilité du styrène et du PCV.

Bien que l'étanchéité de l'appareillage ne soit pas parfaite, la quantité d'oxygène présente dans l'appareillage au départ, ou qui s'y introduit au cours du malaxage, ne doit pas être très importante. En effet, si l'on rajoute au mélange une petite quantité de peroxyde de benzoyle (0,2 g), le taux de polymérisation du styrène atteint 70% après 40 min. La Figure 3 illustre cette expérience, et montre que la polymérisation s'accompagne d'une augmentation de la consistance. Cependant, l'allure de la courbe de consistance semble indiquer l'existence d'une période d'induction.

Les diminutions de viscosité observées montrent que des scissions de chaînes se produisent et que les radicaux de rupture ne conduisent pas à la

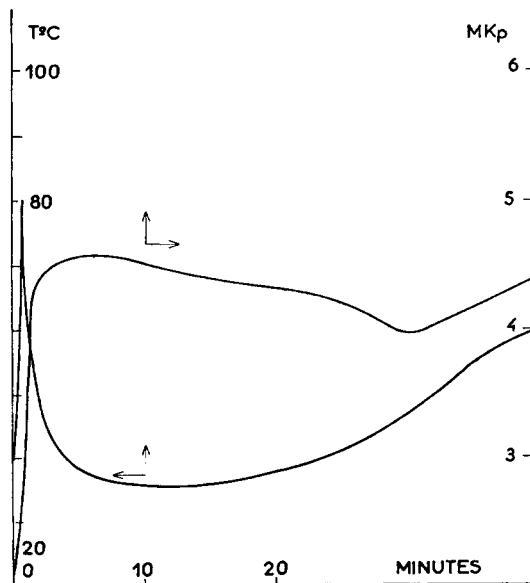


Fig. 3. Plastogramme d'un mélange PCV (21 g)-styrène (8 ml) contenant 1% de peroxyde de benzoyle.

réticulation qui serait la conséquence d'un processus de déshydrochloruration. L'absence de coloration du polymère indique d'ailleurs qu'un tel processus ne se développe pas. Les radicaux de rupture sont donc captés. Ils peuvent alors conduire à des radicaux inactifs vis à vis du styrène monomère; il faudrait alors qu'après capture l'électron célibataire du radical soit porté par le noyau benzénique de la molécule de styrène. Une telle hypothèse est peu vraisemblable car les dérivés ortho, méta et para méthylstyrène conduisent au même résultat que le styrène; l'efficacité du vinylmésitylène vis à vis de l'inhibition du processus de coloration est à peine inférieure, mais cela peut être expliqué aussi bien par une moins bonne compatibilité de ce monomère avec le PCV. En effet la gélification n'est obtenue dans ce cas qu'après trente minutes de malaxage au lieu d'une à trois minutes avec le styrène, et la température de régime est aussi plus élevée.

La compatibilité du styrène est apparemment bonne puisque la gélification est obtenue rapidement et que la consistance en régime n'est pas très élevée. Par ailleurs, l'observation à la loupe en lumière polarisée montre que, dès 30 ou 35°C, le styrène diffuse rapidement dans les grains de PCV. Cependant, ces caractéristiques peuvent ne pas être suffisantes pour lui conférer un bon pouvoir plastifiant. En effet, Kargin et ses collaborateurs⁴ distinguent les deux types de plastification intermoléculaire et interstructurale: dans le premier cas la compatibilité du plastifiant et du polymère est bonne parce que l'interaction entre le plastifiant et les groupes actifs des chaînes polymères est supérieure à l'interaction polymère-polymère; dans le second cas, le plastifiant se place dans les espaces interstitiels entre les structures secondaires telles que les microsphérolites ou les granules élémentaires dont l'agglomération constitue les grains de PCV, mais ils ne pénètrent pas à l'intérieur même des granules. Il est vraisemblable que le styrène se comporte en plastifiant interstructural. Sa présence empêche plutôt une gélification parfaite du mélange. Il a été remarqué à ce sujet que s'il est possible d'obtenir des plaques transparentes en travaillant à la calendre et à la presse un mélange PCV-styrène, l'allongement à la rupture de telles plaques est quatre fois plus faible que celui que l'on observe avec une plaque résultant d'un mélange classique à base de DOP. En conséquence le mélange PCV-styrène n'est pas dans un état viscoélastique convenable pour que le malaxage puisse provoquer la formation d'un grand nombre de radicaux de rupture. Ceux-ci résultent essentiellement de frottements entre granules élémentaires et se trouvent probablement à la surface de ces granules. Leur nombre augmente légèrement si le malaxage est plus efficace, ce qui se produit si la température du fluide de thermorégularisation est abaissée.

L'addition de DOP n'apporte pas d'amélioration car ce composé ne pénètre à l'intérieur des grains de PCV que si la température est assez élevée. On observe en outre, que, en gonflant la surface des grains, il empêche la pénétration du styrène. En revanche, l'addition de 10% de THF permet de porter le taux de conversion à 10%, le fluide étant à -10°C,

au bout de 140 min. Si la teneur en THF augmente le taux de conversion peut atteindre 20%. Le THF, solvant du PCV, se comporte évidemment comme plastifiant intermoléculaire, et permet en outre la diffusion du styrène dans la masse des granules élémentaires.

Malaxage du PCV en Présence de Méthacrylate de Méthyle

L'observation visuelle montre que le méthacrylate de méthyle (MMA) diffuse rapidement dans le PCV lorsque la température atteint 70–75°C. Il est également possible de dissoudre le PCV dans le MMA bouillant. Ce monomère est donc un plastifiant intermoléculaire. Ceresa³ a montré que sa polymérisation par malaxage en présence de PCV était plus rapide que celle des autres monomères.

Le plastogramme obtenu avec un mélange PCV (21 g) MMA (8 ml) est représenté par la courbe 1 de la Figure 4. Après le pic de gélification obtenu au bout de 5 minutes seulement, lorsque la température a atteint 65°C, on observe un palier *CD* de la consistance qui décroît ensuite jusqu'en *E* et remonte brusquement à une valeur élevée, tandis que la température (courbe 2) augmente lentement, puis finalement très vite aussi. Ces observations sont très reproductibles. La polymérisation commence en *B*, atteint 40% de conversion environ en *D*, 60% en *E*, et 90 à 100% en *F*. Le matériau obtenu finalement est dur et cassant. Le minimum de consistance provient probablement de ce que le monomère plastifie mieux un

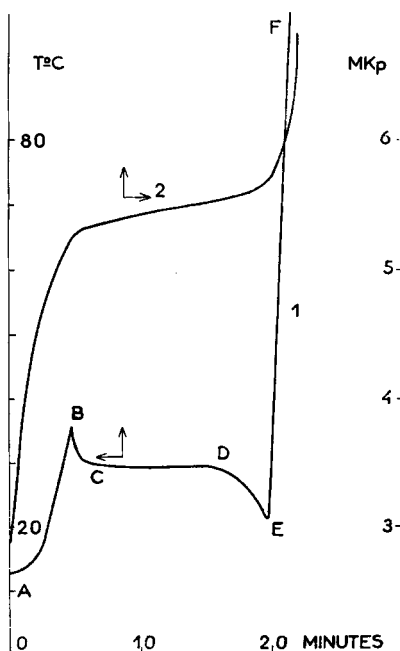


Fig. 4. Plastogramme de mélange PCV (21 g)-méthacrylate de méthyle (8 ml).

copolymère que le PCV pur. Il en résulte une augmentation du nombre de radicaux de rupture et une certaine accélération de la polymérisation lorsque la teneur en monomère diminue trop, la plastification tend à disparaître et l'augmentation de viscosité provoque l'accélération de la polymérisation, de même que l'augmentation de température. Si le mélange est malaxé après *F*, on observe la dégradation du polymère qui se colore, tandis que des vapeurs acides se dégagent.

L'addition de THF accélère la polymérisation qui est presque totale au bout de 10 min en *D* sur la courbe 1 de la Figure 5.

La Figure 6 illustre les phénomènes observés en présence de DOP. Le pic *CDE* de la courbe de consistance correspond à la polymérisation qui est complète en *E*. L'irrégularité des enregistrements traduit ensuite la mauvaise gélification observée autour de 80°C. Simultanément la coloration du produit se développe, comme dans le cas d'un mélange simple de PCV et de DOP.

Ces observations confirment l'effet stabilisant des monomères vis à vis de la déshydrochloruration provoquée par un traitement mécanique à température modérée.

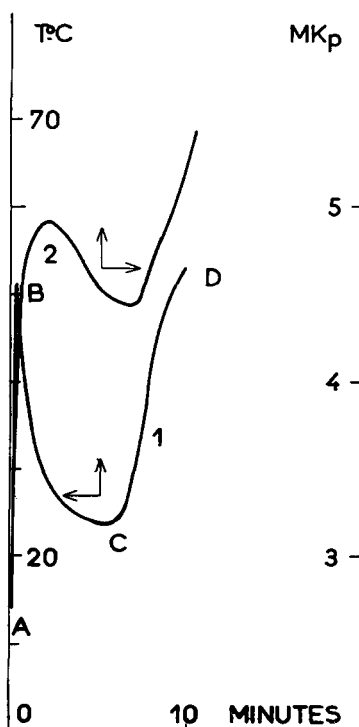


Fig. 5. Plastogramme d'un mélange PCV (21 g)-méthacrylate de méthyle (6 ml)-THF (5 ml).

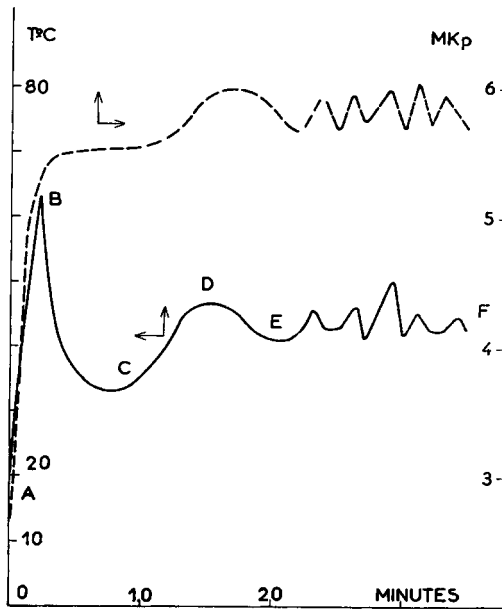


Fig. 6. Plastogramme d'un mélange PCV (21 g)-DOP (4 ml)-méthacrylate de méthyle (5 ml).

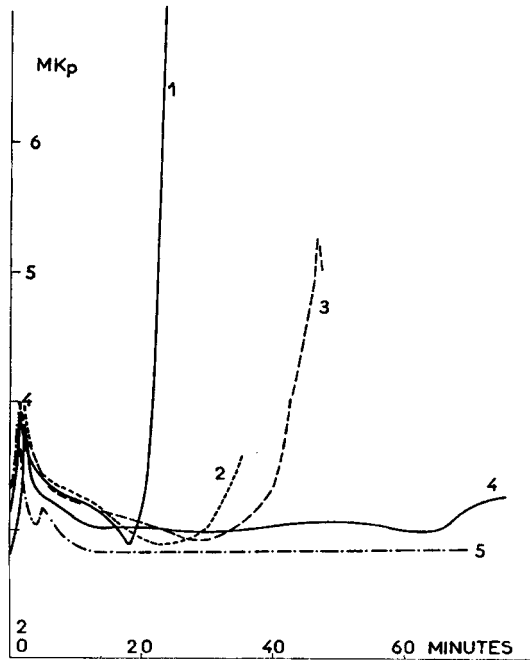


Fig. 7. Plastogramme de mélanges PCV-styrène-méthacrylate de méthyle: (1) styrène, 1 ml; (2) styrène, 2 ml; (3) styrène, 3 ml; (4) styrène, 4 ml; (5) styrène, 6 ml.

TABLEAU II
Malaxage de Systèmes Polychlorure de Vinyle-Méthacrylate de Méthyle-Styrène

No.	PCV, g	MMA, ml	Styrène, ml	Durée de l'opération, min	Abaisse 2° pic, min	Variation de température, °C	Conversion, % ^a	
							Styrène	MMA
TP-I	21	7	1	23	18	66 → 84	100	78
TP-II	21	6	2	35	23	68 → 57	60	57
TP-III	21	5	3	47	30	69 → 62	70	66
TP-IV	21	4	4	78	64	71 → 67	37	50
TP-V	21	2	6	90	—	71 → 69	16	29
VI ^b	20	0	8	90	—	66 → 70	7	0

^a Ces taux de conversion sont déduits de l'analyse centésimale (Cl, O₂, C).

^b La température du fluide de thermorégularisation pour cet essai était de 0°C.

Système PCV–Styrène–Méthacrylate de Méthyle

La composition des mélanges étudiés ainsi que les indications relatives aux variations de température et aux taux de conversion des monomères sont reportés dans le Tableau II tandis que la Figure 7 illustre les différents plastogrammes. Il convient de noter que l'introduction de 10% de styrène par rapport au MMA permet d'atteindre le pic de gélification plus rapidement et provoque la disparition du palier de consistance: cette dernière décroît jusqu'à son minimum avant l'augmentation brutale qu'accompagne la fin de la polymérisation. Cette augmentation est de plus en plus retardée et de moins en moins rapide au fur et à mesure que la proportion de styrène augmente, et elle n'est plus visible avec le dernier mélange pour lequel on remarque que l'addition d'une petite quantité de MMA à le même effet que l'addition de THF vis à vis de la polymérisation du styrène.

Les diminutions de température observées pour les mélanges intermédiaires confirment que le pouvoir plastifiant des monomères est plus fort vis à vis des copolymères que vis à vis du PCV pur.

Enfin, l'étude des copolymères montre que dans ces expériences, le styrène est polymérisé au même titre que le méthacrylate de méthyle.

Malaxage du PCV en Présence de divers Monomères

Un grand nombre de monomères ont été étudiés. Les compositions des mélanges, les caractéristiques des plastogrammes, les taux de polymérisation des monomères, et les observations relatives à la coloration ou à la viscosité des polymères ou copolymères, sont rassemblés dans les Tableaux III, IV, V et VI, relatifs respectivement aux monomères méthacryliques, acryliques, maléïques, et vinyliques divers.

Les monomères méthacryliques se comportent en plastifiants intermoléculaires et polymérisent assez aisément. A l'exception de l'acrylate d'éthyle-2-hexyle, les autres monomères ne sont que très peu transformés dans les conditions de l'expérience. L'addition de THF favorise cependant cette polymérisation. En revanche, l'addition de DOP retarde souvent la gélification en limitant la diffusion du monomère dans les espaces intergranulaires. Les diminutions de viscosité restent fort limitées, et d'une manière générale la coloration du polymère ne se développe que légèrement. Cependant, des exceptions notables sont constatées pour le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et les vinyl-2- ou 4-pyridines. Ces monomères possèdent un caractère basique et leur comportement vis-à-vis du PCV peut être expliqué selon les théories développées par Roth, Rempp, et Parrod.⁵ L'action d'une base conduit, selon sa force, à deux réactions: la réaction d'élimination d'hydracide [eq. (1)] et la réaction de substitution [eq. (2)].

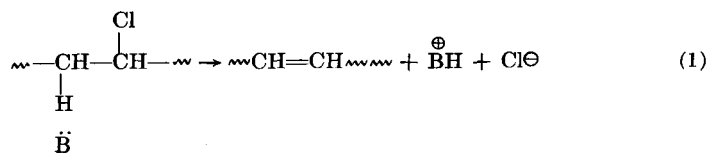


TABLEAU III
Malaxage du Polychlorure de Vinyle en Présence de Monomères Méthacryliques

Méthacrylate	Composition				Durée, min	Temps gel-ification, min	T, °C ^a	Conversion, %	Aspect du mélange
	PCV, g	Mono-mère, ml	DOP, ml	THF, ml					
Méthyle	21	8	0	0	22	5	66-96	90	Incolore
Méthyle	21	6	0	5	10	1	58-49-68	90	"
Méthyle	21	5	5	0	35	2	69-80	80	"
n-Butyle	20	8	0	0	35	8	74-59	81	Blanc laiteux
Heptyle	22	7	0	0	25	5	79-60	78	"
Allyle	20	5	6	0	25	9	65-70	91	"
Cyclohexyle	20	6	5	0	75	43	74-59	76	Incolore
Triéthylène glycol	22	5	0	5	7	1	65-77	100	Incolore présence de gel
Diméthyl-Aminoéthyle	22	7	0	0	23	3	82-84	<100	Noir réticulé

^a Variation de la température après la gélification du mélange.

TABLEAU IV
Malaxage de Polychlorure de Vinyle en Présence de Monomères acryliques

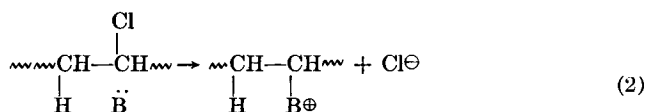
Acrylate	Composition				Durée, min	Temps gelifi- cation, min	Palier		Con- version, %	$\Delta\eta$, egs	Aspect du mélange
	Mono-						Consistance, mkp	T, °C			
	PCV, g	mère, ml	DOP, ml	THF, ml							
Méthyle	20	6	5	0	50	2	3,1-3,3	54	2	—	Incolore
Ethyle	22	5	5	0	30	1	3,4-3,3	66-68	0	-7	"
Ethyle	22	7	0	0	23	3	3,8-3,9	72-74	0	-5	"
n-Butyle	20	6	5	0	100	5	3,1-3,2	60	2	—	"
Heptyle	22	7	0	0	30	2	3,4	78-76	0	-1,8	Peu coloré
Heptyle	22	5	5	0	35	6	3,1-2,9	70-58	12	+0,3	Blanc laiteux
2-Ethylhexyle	22	7	0	0	35	3	3,5	79-83	19	-2	Jaune vert
2-Ethylhexyle	22	5	5	0	50	21	3,4-3,3	68-58	34	-6	Jaune marron
2-Ethylhexyle	22	5	0	4	30	1	3,2-3,0	72-78	24	-4	Blanc

TABLEAU V
Malaxage de Polychlorure de Vinyle en Présence de Monomères maléiques

Monomère	Composition				Durée, min	Temps gélification, min	Palier		$\Delta\eta$, cgs	Aspect du mélange
	PCV, g	Monomère, ml	DOP, ml	THF, ml			Consistance, mkp	T, °C		
Maléate de diéthyle	22	10	0	0	43	3	3,5-2,9	74-67	8	Brun
	22	7	5	0	73	10	2,8	62-50	2	Jaune
Maléate de diallyle	22	7	0	0	33	3	3,5	79-72	3	Blanc
	22	5	5	0	57	8,3	3,5	66-54	8	Jaune marron
Fumarate de diallyle	22	6	5	0	50	9	2,8	60-53	4	Incolore
	22	5	0	5	42	1	3,0	62-78	14	Jaune orange

TABLEAU VI
Malaxage du Polychlorure de Vinyle en Présence de Monomères vinyliques

Monomère	Composition				Durée, min	Temps gélifi- cation, min	Palier		Aspect du mélange	
	PCV, g	Mono- mère, ml	DOP, ml	THF, ml			Consistance, mkp	T, °C		Conver- sion, %
2-Vinyl- pyridine	20	8	0	0	40	1	3,0	70-71	4	Brun soluble
4-Vinyl- pyridine	20	8	0	0	60	1	3,4-3,7	64-79-76	—	Brun insoluble
Acrylonitrile	20	6	4	0	50	5	3,2-3,1	60-64	6	Incolore
Méthacrylo- nitrile	20	8	0	0	50	7	3,4-3,3	58-60	2	Incolore
Acétate de vinyle	22	5	5	0	35	1	3,3-3,5	68-70	0	Incolore
Acétate de vinyle	22	5	0	5	30	1	2,9	58-62	3	Incolore
Vinyl-méthyle cétone	22	5	1	0	30	1	4,0	72-81	2	Jaune
N-Vinyle- pyrrolidone	22	5	5	0	30	1	3,0	55-50	0	Jaune



Si la base est forte, son affinité pour le proton l'emporte et la réaction d'élimination est prépondérante, tandis que si la base est faible, la réaction de substitution est favorisée.

Il semble que la 2-vinylpyridine provoque essentiellement la déshydrochloruration et donc la coloration. La 4-vinylpyridine la provoque également, mais doit en outre se substituer d'une manière appréciable. Il suffit alors que les doubles liaisons du monomère ainsi fixé réagissent pour provoquer la réticulation, et donc l'insolubilisation de l'ensemble. Le plastogramme présente en effet, outre le pic de gélification, un second pic qui traduit la polymérisation partielle du monomère. La formation de gel insoluble est remarquée, pour la même raison, avec le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, en même temps que la coloration. En revanche, avec le diméthacrylate de triéthylène glycol, c'est la réaction des deux doubles liaisons du monomère qui est responsable de la prise en gel partielle.

Signalons enfin que si le monomère est à la fois incompatible et très volatil, la gélification n'a pas lieu tant que le monomère ne s'est pas totalement échappé. C'est le cas de l'isoprène qui, cependant, polymérise très bien lorsqu'il est malaxé en présence d'un polymère avec lequel il est compatible, par exemple, le polyméthacrylate de méthyle.

CONCLUSION

Cette étude montre que le plastographe Brabender ne permet pas de distinguer aisément les deux types de plastifiants interstructuraux et intermoléculaires. La polymérisation des monomères ne s'effectue que s'ils possèdent le caractère de plastifiant intermoléculaire ou si l'on ajoute au système une quantité convenable de plastifiant de ce type. Il est en outre nécessaire que l'état de viscoélasticité du mélange s'ajuste de telle sorte qu'un nombre assez grand de radicaux de rupture soient formés. Une certaine autorégulation de la consistance du système s'établit en fonction de sa composition, de l'effort mécanique appliqué et de la température du fluide de thermorégularisation. Enfin, si les monomères qui possèdent un caractère basique provoquent la déshydrochloruration et donc la coloration du PCV, la plupart des autres possèdent une très bonne action stabilisante en captant les radicaux de rupture qui, autrement, amorceraient une réaction en chaîne de dégradation, analogue à la dégradation thermique.

Références

1. N. K. Barmboim, *Mechanochemistry of Polymers* traduit par R. J. Moseley, Ed., W. F. Watson, Maclaren, London 1964.
2. R. J. Ceresa, *Block and Graft Copolymers*, Butterworths, London, 1962, Chap. 5, p. 65.
3. R. J. Ceresa, Thèse, London, 1958.
4. V. A. Kargin, P. V. Kozlov, V. A. Asimova, et A. I. Anam'eva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **135**, 357 (1960).
5. J. P. Roth, P. Rempp, et J. Parrod, *Macromolecular Chemistry (J. Poly . Sci. C, 4)*, M. Magat, Ed., Interscience, New York, 1964, p. 1347.

Received September 9, 1968