

Greffages Mecanochimiques sur le Polychlorure de Vinyle. II. Étude des Copolymères Greffés

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

Synopsis

The copolymers obtained by mastication of poly(vinyl chloride) (PVC) in presence of methyl methacrylate and styrene monomers, and their fractions, were studied by using infrared spectroscopy, NMR, and flash pyrolysis. The degree of alternation between vinyl chloride and methyl methacrylate or styrene units is very low, and the copolymers are heterogeneous in composition. The results suggest that the mastication medium involves three kinds of domains: the inner part of the elementary grains of PVC is very slightly penetrated by the monomers. The polymerization initiated by the polymeric free radicals created by the rupture of bonds, begins in the surface layers of the grains and cause the formation of a true copolymer which accounts for 5-10% of the material. Light radicals arising from transfer reaction migrate into the third external domain which consists practically entirely of pure monomers and initiate polymerization.

INTRODUCTION

Parmi le grand nombre de copolymères obtenus par malaxage du polychlorure de vinyle (PCV) en présence de divers monomères dans un plastographe Brabender et dont la préparation a fait l'objet de l'article précédent,¹ il a paru intéressant de sélectionner les composés à base de méthacrylate de méthyle d'une part et de styrène d'autre part. Le premier monomère est un plastifiant intermoléculaire du PCV dès que la température atteint 70°C et polymérise aisément dans ces conditions, tandis que le second ne polymérise pas lorsqu'il est employé seul parce qu'il n'est qu'un plastifiant interstructural.

L'étude des copolymères binaires polychlorure de vinyle-méthacrylate de méthyle (PCV-PMMA) et des copolymères ternaires polychlorure de vinyle-styrène-méthacrylate de méthyle a été entreprise pour déterminer l'efficacité du greffage et préciser les mécanismes d'action et de fixation des monomères sur la chaîne de PCV.

Ces copolymères sont comparés à ceux obtenus par copolymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle et du chlorure de vinyle, et également aux produits de l'action du méthacrylate de méthyle sur le PCV en l'absence de toute contrainte mécanique.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le polymère et les monomères de départ, les opérations de malaxage et la purification des composés polymères ont été décrits dans l'article précédent.¹ La caractérisation des copolymères a été effectuée en utilisant les techniques suivantes: analyse centésimale, pyrolyse éclair, fractionnement, spectroscopie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dosages

Le chlore a été dosé selon la méthode de Carius par minéralisation en présence d'un excès de nitrate d'argent.

Pyrolyse

Les pyrolyses sont effectuées à l'aide d'un appareil pyromatik Fischer à filament de platine chauffé par effet Joule à des températures où la décomposition des échantillons est totale: 450°C pour les systèmes PCV-PMMA et 540°C pour les polymères ternaires PCV-PMMA-polystyrène. Le polymère (10 µg), en présence de 10% de poly- α -méthylstyrène, est déposé sur le filament par évaporation du THF dans lequel il était en solution. Le poly- α -méthylstyrène qui se dépolymérise quantitativement entre 300 et 600°C est utilisé comme étalon interne et permet d'éliminer les erreurs dues à l'irréproductibilité des prises d'essais.

Après la pyrolyse, les produits de dégradation sont entraînés et séparés sur la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse remplie de Chromosorb W imprégné de 10% en poids de Ucon Polar 50 HB/2000 et chauffé à 100°C. La détection par ionisation de flamme ne permet pas de doser l'acide chlorhydrique provenant de la dégradation du PCV mais elle permet par contre de mettre en évidence la formation de benzène, toluène ainsi que les monomères méthacrylate de méthyle et styrène.

Fractionnement

Deux types de fractionnement ont été effectués: extraction par le benzène et partition fractionnée par le mélange eau-acétone 50/50 en volume.

Extraction par le Benzène. Chaque copolymère est traité par un excès de benzène pendant 24 heures à 20°C et sous agitation. Une fraction soluble FS est isolée. Une seconde extraction ne permet d'obtenir qu'une quantité négligeable de produit soluble. Le produit insoluble est dissous dans le THF et précipité par le benzène, de nouveau une partie très faible du matériau reste en solution et la fraction insoluble FI est séparée.

Partition fractionnée. Chaque copolymère est mis en solution à 1% dans le tétrahydrofurane (THF). Selon la méthode de Boyer² la solution est répartie en fractions de 10 cm³ dans douze récipients où l'addition d'un volume croissant du mélange eau-acétone provoque la précipitation d'une partie de plus en plus importante de polymère. Chaque fraction pré-

cipitée est laissée 24 heures à 20°C puis séparée de la solution par centrifugation, lavée au méthanol et séchée sous vide jusqu'à poids constant.

Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouges sont obtenus avec un appareil Perkin-Elmer 125. L'échantillon à analyser se présente sous forme de films préparés à partir d'une solution de copolymère dans le THF, ou bien est incorporé dans une pastille de bromure de potassium (KBr). Tous les films sont mis dans le méthanol 24 heures et séchés sous vide à poids constant pour éliminer toutes traces de THF.

Résonance magnétique nucléaire

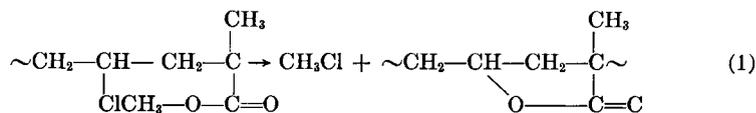
Les spectres RMN sont obtenus à 60 Mcps à l'aide d'un appareil Varian DA-60-IL sur des solutions à 10% en poids du copolymère dans l'*o*-dichlorobenzène à 140°C. La référence interne est l'hexaméthylidisiloxanne.

RESULTATS

Etude des Copolymères binaires PCV-PMMA

Copolymères bruts. Le Tableau I donne les analyses comparées d'un produit (I) obtenu par malaxage d'un mélange PCV (72%)—MMA (28%) et d'un copolymère (II) obtenu par copolymérisation radicalaire d'un mélange CV (92%)—MMA (8%) dans le dichloroéthane à 65°C et arrêtée à un taux de conversion des monomères de 12%. Les compositions sont déduites des dosages en admettant pour chacun de ces deux produits la formule globale $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_x-(\text{MMA})_y$.

La dernière colonne du tableau indique le pourcentage de MMA obtenu par pyrolyse éclair pratiquée dans des conditions qui conduisent à un rendement voisin de 100% pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pur. Le produit I se comporte comme le mélange des deux homopolymères PCV et PMMA. En revanche la pyrolyse du produit II ne donne que 1% de MMA et en accord avec les résultats de Zutty et Welch,³ elle conduit à la formation d'une quantité importante de chlorure de méthyle due à une réaction de lactonisation intéressant deux unités MMA et CV adjacentes.



Le copolymère radicalaire présente donc un fort degré d'alternance. Le diagramme de pyrolyse du copolymère I ne comporte pas de chlorure de méthyle décelable. Ces résultats montrent que le MMA incorporé dans le PCV lors des opérations de malaxage se trouve sous forme de longues séquences. Il faut remarquer cependant que le chlorure de méthyle aurait pu être éliminé lors des opérations de malaxage. En effet cette élimination

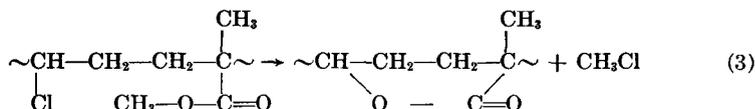
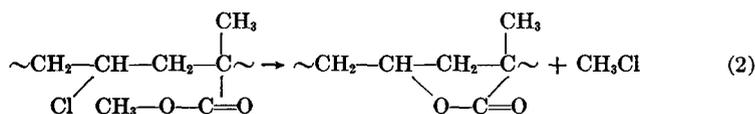
TABLEAU I

Echantillon	C, %	O, %	Cl, %	H, %	MMA, %			Pyrolyse
					Dosage C	Dosage O	Dosage Cl	
I	43,05	7,75	45,0	5,64	21,6	24,2	20,4	25
II	45,35	9,45	37,55	5,86	32,1	29,5	33,5	1,0

est assez facile. Zutty et Welch indiquent qu'elle est complète à 150°C. Il a été montré⁴ en outre, dans une expérience de thermogravimétrie en montée linéaire de température à 1,3°C/min sur le produit II qu'il y avait une perte de poids sans départ d'acide chlorhydrique entre 120 et 200°C.

Par ailleurs le spectre infra-rouge effectué sur le copolymère II chauffé 15 min à 150°C sous azote permet de déceler une bande d'absorption à 1773 cm⁻¹ caractéristique des γ -butyrolactones (Fig. 1). Le spectre infra-rouge du produit I avec ou sans traitement thermique préalable à 150°C ne comporte ni cette bande, ni celle à 1794 cm⁻¹ caractéristique des lactones en C⁵.

On peut donc conclure que le nombre de radicaux provenant de la rupture mécanique dans les chaînes PCV, et efficaces vis à vis de la polymérisation du MMA est très faible puisque les deux types de radicaux qui se forment par cette rupture devraient après polymérisation et élimination de CH₃Cl conduire à la formation des deux types de lactones suivantes:



Le spectre infra-rouge du copolymère I comporte également une bande à 1060 cm⁻¹ caractéristique des séquences de MMA syndiotactique de longueur supérieure à trois unités.⁶ Cette bande est absente du spectre du copolymère II.

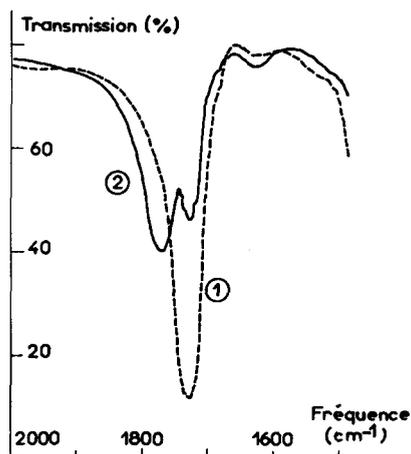
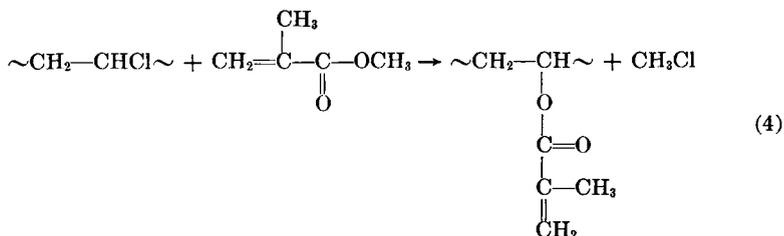


Fig. 1. Spectres infra-rouges du copolymère II obtenus par polymérisation radicalaire du CV et du MMA: (1) copolymère; (2) copolymère chauffé 15 min à 150°C.

L'étude du spectre RMN du produit I (Fig. 2) montre également que le MMA est en longues séquences qui ont été formées par un mécanisme radicalaire. En effet les protons du groupement α -méthyle sont représentés par un groupe de trois pics à $8,75\tau$, $8,85\tau$ et $8,95\tau$ correspondant aux triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques et d'après lesquels on peut calculer une probabilité σ d'enchaînement isotactique égal à 0,24 qui est caractéristique des polymérisations radicalaires du méthacrylate de méthyle.⁷ Les protons du groupe méthoxy sont caractérisés par une raie unique à $6,5\tau$ comme pour les homopolymères radicalaires. On observe en outre (Fig. 2, spectre 2) un déplacement des pics des groupements α -méthyle et méthoxy du copolymère II par rapport à ceux du copolymère I. Ce déplacement est caractéristique de courtes séquences MMA dans le copolymère II.

Par ailleurs on observe un déficit des protons du groupe méthoxy par rapport aux protons du groupe α -méthyle qui est deux fois supérieur au déficit que l'on observe dans le PMMA pur. Ceci pourrait correspondre à la fixation d'un certain nombre d'unités MMA sur la chaîne du polymère par une réaction d'élimination de chlorure de méthyle selon la réaction (4).



Si on admet cette hypothèse, une telle réaction ne devrait pas nécessiter un travail mécano-chimique mais se produire simplement par chauffage du PCV en présence de MMA. Une telle expérience a été réalisée dans ce

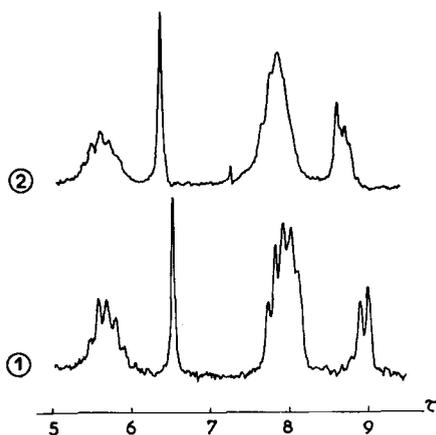


Fig. 2. Spectre RMN dans 1'-dichlorobenzène à 140°C : (1) spectre du copolymère I; (2) spectre du copolymère II.

but. Le PCV placé dans le MMA à ébullition se dissout rapidement et le polymère récupéré après 4 heures possède la composition centésimale suivante: carbone 38,64%, oxygène 1,4%, hydrogène 4,90% et chlore 55,96%, ce qui conduit à admettre qu'il contient 1,2 ou 4,3% de MMA selon que l'on se base sur le dosage du carbone et du chlore ou sur celui de l'oxygène. La pyrolyse éclair de ce produit donne 0,7% de MMA. Il est malheureusement impossible d'obtenir son spectre RMN de haute résolution à cause de sa mauvaise stabilité thermique. Mais la teneur relativement élevée de ce produit en oxygène implique que l'action du MMA a permis la fixation d'oxygène sous une forme autre que celle de l'unité MMA. La très mauvaise stabilité thermique de ce produit, par ailleurs légèrement coloré en jaune, pourrait être due à une déshydrochloruration partielle provoquée par l'action concomitante du MMA et de la chaleur, suivie d'une oxydation par l'air des doubles liaisons, éventuellement conjuguées, ainsi formées. Une telle action plus limitée pourrait se produire au sein du plastographe et rendre compte également de l'inversion des résultats relatifs à la teneur en MMA présente dans le copolymère radicalaire II par rapport au copolymère I lorsqu'on la déduit de l'analyse centésimale du carbone ou de l'oxygène.

Etude des Produits fractionnés. Les résultats de l'analyse des deux fractions FS et FI obtenues par extraction par le benzène du copolymère I sont reportés dans le Tableau II.

Les compositions de ces deux fractions sont très différentes et il s'agit en fait soit de PCV modifié soit de PMMA modifié.

La fraction FI est un véritable copolymère riche en unités CV. Son spectre IR comporte en effet la bande à 1730 cm^{-1} caractéristique du groupement ester du MMA. Sa teneur en MMA, de l'ordre de 7%, est cependant trop faible pour qu'apparaisse la bande à 1060 cm^{-1} caractéristique des séquences de MMA syndiotactique plus longues que trois unités.⁶ Mais l'absence de cette bande est peut être due également au fait que les unités MMA sont en très petit nombre; la pyrolyse éclair montre en effet que la quantité d'unités MMA est plus faible que la teneur en matériau différent du PCV. L'écart entre la teneur en MMA déterminée par pyrolyse et celle déduite des dosages de carbone ou d'oxygène vient peut être de ce que dans cette fraction une partie importante du MMA est fixée sur le PCV par la réaction (4).

La fraction FS qui contient 10% en poids de motifs chlorure de vinyle solubilisés par les motifs méthacrylate de méthyle est également un véritable copolymère car le PCV pur n'est pas soluble dans le benzène. Cette fraction de PMMA modifié contient des longues séquences d'unités MMA car dans son spectre infra-rouge la bande à 1060 cm^{-1} est très nette. Sa viscosité intrinsèque dans le benzène, égale à 130 unités cgs, correspond à un PMMA de masse moyenne $\bar{M}_v = 30000$.⁸

La Figure 3 illustre les courbes de fractionnement du PCV (courbe 1), d'un échantillon de PMMA (courbe 2), d'un mélange des deux homopolymères PCV-PMMA contenant 75% du premier et 25% du second

TABLEAU II
Composition des Fractions du Copolymère I

Frac- tion	% en poids	C, %	H, %	O, %	Cl, %	PCV, % (dosage Cl)			PMMA, %			Répartition, % ^a	
						Dosage Cl	Dosage C	Dosage O ₂	Dosage Cl	Dosage C	Dosage O ₂	Du PMMA	Du PCV
FS	20,3	57,77	7,72	29,49	5,20	9,2	90,8	89,7	92,1	90	87,2	2,2	130 ^b
FI	78	40,14	5,15	1,79	52,92	93,4	6,6	8,1	5,5	1,1	24,3	88,7	85 ^c

^a Les valeurs données dans cette colonne sont déduites du taux de Cl.

^b Solvant: Benzene.

^c Solvant: THF.

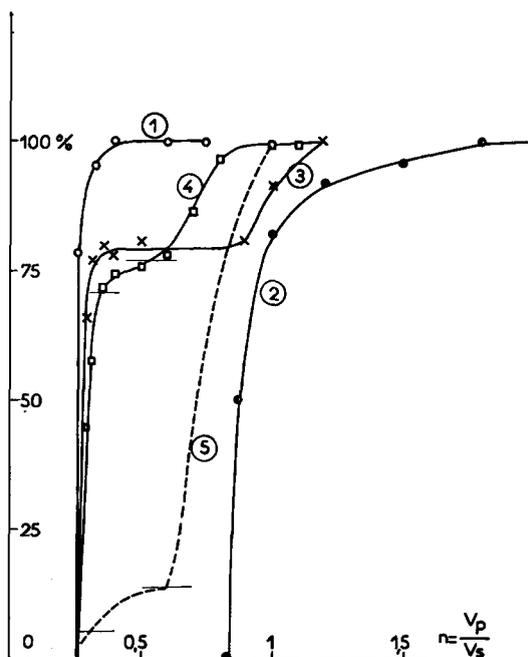


Fig. 3. Courbes de précipitation fractionnée donnant le poids de polymère précipité en fonction du rapport $n = V_p/V_s$ des volumes de précipitant et de solvant: (1) PCV commercial; (2) PMMA commercial; (3) Mélange des deux homopolymères PCV et PMMA; (4) copolymère I; (5) pourcentage de MMA contenu dans chaque fraction du copolymère I par rapport au MMA total.

(courbe 3) et du copolymère (courbe 4). Dans l'intervalle $n = 0,4-0,84$ la précipitation du PCV est complète lorsque celle du PMMA n'est pas encore amorcée. Par contre, la courbe 4 ne présente aucun palier dans cet intervalle et son allure permet de conclure à nouveau à la présence d'un véritable copolymère dans le produit I.

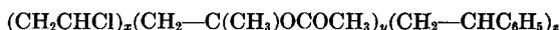
Par ailleurs les essais de pyrolyse mettent en évidence la présence de méthacrylate de méthyle dans chacune des fractions. La courbe 5 de la Figure 3 représente le pourcentage en poids de MMA recueilli sur chaque fraction par rapport au MMA total de l'échantillon.

L'examen des courbes 4 et 5 montre que le copolymère I contient en réalité trois fractions de composition distincte. Les fractions sont matérialisées sur les courbes par les traits horizontaux. Une première fraction est constituée par du PCV presque pur et ne contient que 1,4% de MMA (soit 5,5% du MMA total). Elle représente un peu plus de 70% de l'ensemble du produit. Elle correspond à la presque totalité de la fraction FI insoluble dans le benzène. La comparaison avec FI laisse supposer qu'elle contient une certaine quantité de matériau dérivé du MMA qui ne donne pas ce monomère par pyrolyse. Une seconde fraction, qui ne correspond qu'à 7% du poids de l'échantillon contient environ 72% de PCV et 28% de PMMA et correspond donc plus véritablement à un co-

polymère. La dernière fraction, qui correspond à un peu plus de 20% du poids est du PMMA presque pur ne contenant que 4 à 5% de PCV. Cette petite proportion de PCV suffit cependant à diminuer fortement sa solubilité par rapport à celle du PMMA pur.

Etude des Copolymères ternaires PCV-PMMA-Polystyrène

Les résultats de l'analyse centésimale et de l'étude par pyrolyse éclair de cinq copolymères ternaires de compositions variées, sont reportés dans le Tableau III. L'exploitation des résultats expérimentaux a été effectuée en supposant que ces copolymères répondent à la formule:



Il apparaît que les rapports MMA/styrène dans les copolymères sont voisins de ceux de la charge des monomères. Compte tenu du fait que les taux de réactivité de ces deux monomères en copolymérisation radicalaire sont voisins,⁹ ce résultat montre que la composition du mélange autour des macromolécules en croissance correspond à la composition de la charge. Ici encore, les rendements élevés en MMA de la pyrolyse éclair montrent que les monomères sont polymérisés sous forme de chaînes copolymères assez longues; le nombre d'unités MMA adjacentes aux unités CV est très petit et la pyrolyse ne conduit pas à la formation de chlorure de méthyle.

Dans l'interprétation des résultats relatifs aux copolymères obtenus avec une charge relativement riche en styrène il ne faut pas oublier que le taux de conversion est d'autant plus faible que la quantité de styrène introduite est plus forte.¹

L'extraction par le benzène permet d'isoler sur le copolymère une fraction soluble FS riche en MMA et styrène, et une fraction insoluble FI riche en PCV. Les fractions FS contiennent environ 10% de PCV et les fractions insolubles 90%. Le Tableau IV donne pour les trois copolymères TP II, TP IV et TP V les compositions de chaque fraction.

Les résultats des dosages semblent montrer que la répartition des unités MMA et styrène n'est pas toujours identique dans les deux fractions.

La Figure 4 illustre les courbes de précipitation fractionnée d'un mélange des trois homopolymères (courbe 1) et du copolymère ternaire TP I (courbe 2), tous les autres copolymères donnant des courbes analogues. Dans l'intervalle $n = 0,4-0,8$, la courbe 1 présente un palier alors que la précipitation continue pour le copolymère TP I. Dans les mêmes conditions, la précipitation d'un échantillon de polystyrène commercial est terminée pour $n = 0,5$. L'allure de ces courbes permet de conclure à la formation d'une fraction copolymère dans l'échantillon TP I.

L'étude de ces fractions par pyrolyse montre tout d'abord que la répartition des unités MMA et styrène reste analogue dans les différentes fractions. Ceci incline à penser que les écarts observés par dosage des fractions résultant de l'extraction par le benzène sont dus à des matériaux introduits dans le copolymère autrement que par polymérisation. Le fait que cet écart soit le plus important lorsque la charge contient plus de MMA

TABLEAU III

Echan- tillon	C, %	O, %	Cl, %	H, %	MMA/S charge	MMA, % (par O ₂)	S, % (par O, Cl, C)	MMA/S (par O, Cl, C)	MMA, % (pyrolyse)	S, % (pyrolyse)	MMA/S (pyrolyse)
TP I	44,39	6,35	43,26	5,47	9,3	19,8	3,3	6	22,5	3,5	6,4
TP II	43,32	4,20	47,20	5,45	3,9	13,2	3,6	3,6	16,0	5,8	2,7
TP III	44,06	3,76	46,05	5,35	1,9	11,7	6,3	1,8	12,5	8,2	1,5
TP IV	42,64	2,07	49,94	5,11	0,9	6,4	5,3	1,2	5,0	6,1	0,8
TP V	41,0	0,70	53,67	5,15	0,28	2,1	3,6	0,6	1,2	4,3	0,27

TABLEAU IV

Echantillon	Cl, %	C, %	O, %	PCV, % (par Cl)	PMMA, % (par O)	FS, % (par Cl, O, C)	MMA/S
TP II						24,7	2,6
FS	4,80	65,64	21,09	8,4	65,9	4	0,66
FI	50,20	39,62	0,91	88,7	2,8		
TP IV							
FS	5,81	73,33	13,53	10,2	42,3	47,7	0,8
FI	50,08	38,48	0,84	88,4	2,6	3,2	0,8
TP V							
FS	5,10	72,17	6,69	9,0	20,9	60,8	0,34
FI	53,14	38,58	0,3	93,9	0,9	2,1	0,40

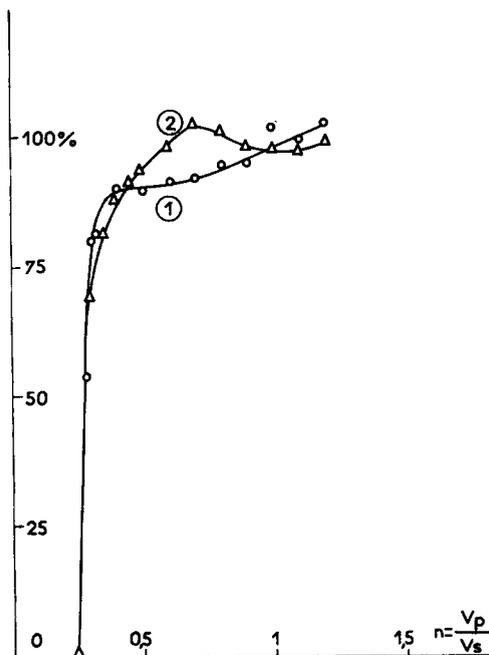


Fig. 4. Courbes de précipitation fractionnée du mélange des trois homopolymères (PCV = 80%, PMMA = 10%, polystyrène = 10%) et d'un copolymère ternaire: (1) mélange; (2) copolymère TPI.

pourrait indiquer qu'il s'agit du greffage de ce monomère sur le PCV par une réaction chimique.

Cette étude fait aussi apparaître une troisième fraction dans les copolymères qui contiennent donc, comme les copolymères binaires, une fraction A de PCV légèrement modifié, une fraction B de copolymère styrène-MMA contenant un peu de PCV et une troisième fraction C de véritable copolymère. Mais ici, c'est la fraction C qui précipite la dernière, tandis que la fraction B précipite immédiatement après la fraction A. Il est probable que les unités styrène sont responsables de ce comportement; en effet la précipitation du polystyrène s'effectue exactement dans le même domaine de composition du mélange solvant-précipitant que celle du PCV.

DISCUSSION

Les résultats précédents confirment tout d'abord que l'efficacité relativement faible des opérations de malaxage du PCV vis à vis de la polymérisation d'un grand nombre de monomères, est due au fait que la production des radicaux de rupture des chaînes de PCV est faible. En effet il n'y a pratiquement pas d'alternances dans le copolymère binaire et les monomères introduits sont polymérisés sous forme de longues chaînes. De plus la viscosité intrinsèque de la fraction la plus riche en PCV est très voisine de celle du PCV de départ.

La polymérisation ne peut atteindre un taux de conversion élevé que

lorsque le monomère possède un pouvoir de plastifiant intermoléculaire suffisant pour amener une partie au moins de la masse polymère dans un état de viscoélasticité propre à augmenter l'efficacité du malaxage; le méthacrylate de méthyle possède ce pouvoir lorsque la température est suffisamment élevée et, dans le plastographe Brabender, la gélification est obtenue lorsque la température atteint 70°C environ. Mais cette gélification apparemment bonne n'implique pas que le milieu soit devenu homogène. L'existence de trois fractions distinctes dans le copolymère obtenu après polymérisation partielle ou totale du ou des monomères, implique l'existence de trois types de domaines de compositions différentes dans la masse malaxée. Un premier type de domaines est constitué par du PCV presque pur dans lequel la pénétration des monomères est très faible. Dans un second type de domaines présents en quantité limitée existe un véritable mélange des réactifs introduits. Enfin le troisième type ne comporte pratiquement pas de PCV. Le PCV utilisé est un produit commercial polymérisé par le procédé masse et est donc très poreux. Mais il est cependant constitué, comme tous les PCV, par des granules résultant de l'agglomération de grains élémentaires. La gélification consiste essentiellement à désintégrer ces granules et c'est pourquoi elle peut être effectuée par des composés possédant seulement le caractère de plastifiant interstructural. Et lorsque le monomère possède également un pouvoir de plastifiant intermoléculaire, son action commence par être celle d'un plastifiant interstructural. Le refroidissement de la chambre de malaxage par le fluide de thermorégularisation, en abaissant la température de la masse, limite le pouvoir de plastification intermoléculaire du méthacrylate de méthyle. Il est alors normal que sa pénétration à l'intérieur des grains élémentaires ne soit pas complète. Le premier type de domaine est constitué alors par l'intérieur de ces grains élémentaires qui représente la plus grande partie du PCV engagé. La partie superficielle des grains, qui est réellement plastifiée, constitue le second type de domaines qui représente entre 5 et 10% de la masse malaxée et qui contient environ 30% de MMA. C'est dans ce type de domaines que naissent les premiers radicaux de rupture. Enfin le grain est entouré d'un milieu très riche en monomère qui constitue le troisième type de domaines. Par l'intermédiaire du domaine superficiel une petite quantité de PCV dissous dans le méthacrylate passe dans ce dernier, qui peut contenir également du copolymère formé dans le second et plus soluble dans le méthacrylate que le PCV pur.

La polymérisation commence évidemment dans le domaine superficiel mais, du fait des réactions de transfert, des radicaux légers peuvent migrer dans le domaine extérieur plus fluide et y amorcer la polymérisation du ou des monomères. La viscosité de ce milieu toujours homogène augmente progressivement et de nouveaux radicaux de rupture y naissent à leur tour. Ce processus devient de plus en plus prédominant et c'est ce qui explique la forte accélération de la polymérisation constatée lorsque le taux de conversion atteint environ 60%, et qui est mise en évidence par l'augmentation brutale de la consistance. Les ruptures de chaînes à l'intérieur du troisième

domaine limitent la masse moléculaire des polymères. Ceci explique que la masse moléculaire de la fraction FS du copolymère binaire riche en méthacrylate soit environ deux fois plus faible que celle que l'on pourrait attendre d'une polymérisation radicalaire de ce monomère dans les mêmes conditions de température et en l'absence de contraintes.

L'hétérogénéité de la répartition du méthacrylate de méthyle dans le PCV a été confirmée par des expériences spéciales décrites ci-dessous. Tout d'abord un mélange PCV-MMA a été préparé, identique à ceux utilisés normalement pour les expériences de malaxage. Il a été porté pendant 20 min à 70°C sans contraintes mécaniques. La poudre sèche obtenue a été désorbée à température ambiante sous une pression de 1 Torr dans une thermobalance jusqu'à poids constant: une partie du méthacrylate est ainsi évaporée. Pour extraire le reste, il est nécessaire d'élever la température. En montée linéaire à 0,6°C/min sous la même pression, la seconde désorption commence à 35°C et se poursuit jusqu'à 150°C. Dans une seconde expérience, du PCV a été mis en présence d'un excès de MMA à 70°C pendant 20 min, ce qui a provoqué sa dissolution partielle. La fraction insoluble qui se présente sous la forme d'un gel gonflé a été désorbée également sous une pression de 1 Torr à la température ambiante jusqu'à poids constant. Une seconde désorption de monomère est observée en montée linéaire à 0,6°C/min entre 65 et 200°C avant que ne commence la dégradation thermique du polymère. Ces expériences confirment la répartition du méthacrylate en deux domaines: un domaine extérieur au PCV d'où il est aisément extrait, et un domaine où il joue son rôle de plastifiant et où donc il est fortement retenu par le polymère. La répartition du MMA dans ces deux domaines dépend des conditions expérimentales mais la fraction fortement retenue reste toujours la plus faible. Des expériences analogues effectuées avec le styrène mettent également en évidence deux types de rétention mais le styrène le plus fortement retenu est en quantité relative plus faible et aussi plus facile à extraire malgré son point d'ébullition plus élevé.

Les auteurs tiennent à remercier M. Pham Quang Tho qui a effectué les spectres RMN et M. Grandaud pour de nombreuses analyses.

Références

1. A. Guyot et A. Michel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 917 (1969).
2. R. F. Boyer, *J. Polym. Sci.*, **8**, 73 (1952); *ibid.*, **9**, 197 (1952).
3. N. L. Zutty et F. J. Welch, *J. Polym. Sci. A*, **1**, 2289 (1963).
4. A. Michel, M. Bert et A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 945 (1969).
5. C. S. Marvel, E. D. Weil, L. B. Wakefield et C. W. Fairbanks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2326 (1953).
6. R. Schmolke, H. Herma et V. Grobe, *Faserforsch. Textiltech.*, **16**, 589, 1965.
7. F. A. Bovey et G. V. D. Tiers, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 139 (1963).
8. S. Krause, *Dilute Solution Properties of Acrylic and Methacrylic Polymers*, Part I, Revision I, Rohm et Haas Co., Philadelphia, Pa., Feb. 1961.
9. R. H. Wiley et E. E. Sale, *J. Polym. Sci.*, **42**, 479 (1960).

Received September 5, 1968