

## ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE COPOLYMERES: COMPARAISON DE MELANGES DE POLYMERES, DE COPOLYMERES SEQUENCES, STATISTIQUES ET ALTERNES A BASE DE STYRENE ET DE METHACRYLATE DE METHYLE

N. HURDUC, C. N. CAȘCAVAL et I. A. SCHNEIDER

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Iassy, Iassy, Roumanie

et

G. RIESS

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse, France

(Reçu le 2 janvier 1975)

**Résumé**—On a comparé la dégradation thermique de copolymères statistiques, alternés et séquencés à base de styrène (S) et de méthacrylate de méthyle (MMA) à celle de mélanges d'homopolymères correspondants de même composition. Ces produits ont été étudiés par analyse thermogravimétrique différentielle en régime dynamique (DTG), par analyse thermique différentielle (DTA), ainsi que par pyrolyse suivie de chromatographie gazeuse à différentes températures. Dans ce dernier cas on analyse les proportions respectives de S, de MMA et de dimères du styrène. On a déterminé par ailleurs les températures de début de décomposition ( $T_d$ ), des maximum de décomposition ( $T_m$ ), ainsi que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  de la dégradation.

A l'aide de ces techniques il devient possible de distinguer les différents types de copolymères, notamment les copolymères statistiques et alternés d'une part et les copolymères séquencés d'autre part. Ces analyses permettent en plus la distinction entre mélanges d'homopolymères et copolymères séquencés, par suite de l'influence du degré de dispersion d'une phase dans l'autre sur le comportement thermique. Contrairement aux copolymères statistiques et alternés, qui ont un comportement caractéristique, on note pour les copolymères séquencés et pour les mélanges d'homopolymères une superposition plus ou moins marquée des mécanismes de dégradation des homopolymères correspondants.

Il est connu que la dégradation thermique de polymères s'effectue suivant la structure, soit par coupures de chaînes avec formation possible de monomère, soit par élimination le long de la chaîne de molécules de faible masse comme par exemple d'HCl ou de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans le cas du PVC ou du poly(acétate de vinyle). Cette réaction peut être suivie par la coupure de la chaîne principale au cours d'une étape ultérieure de la dégradation thermique [1]. Il est bien évident que ceci constitue des cas limites et qu'une superposition des deux mécanismes de dégradation est possible, l'importance relative des deux phénomènes étant fonction de la température.

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un des polymères caractéristiques qui subit pendant la dégradation thermique une dépolymérisation en reformant le monomère avec un rendement de l'ordre de 98 pour cent. Le polystyrène (PS) conduit à un rendement en monomère de 45 pour cent et à la formation de quantités importantes de dimères et de trimères par suite de réactions de transfert intramoléculaire sur les atomes d'hydrogène tertiaire [1-3]. D'après nos propres études de pyrolyse suivie de chromatographie en phase gazeuse, le rendement total en monomère, dimère plus trimère se situe dans le cas du PS au-dessus de 82 pour cent [4].

Bien qu'il reste un certain nombre de contradictions dans la littérature concernant notamment le

mécanisme de la dégradation thermique du PS, on peut admettre la prédominance d'une réaction de dépolymérisation, qui est favorisée dans le cas du PMMA par la présence de doubles liaisons terminales formées par réaction de disproportion au cours de la polymérisation [1, 2, 5]. On peut donc considérer que les deux homopolymères PS et PMMA ont un comportement similaire pendant la dégradation, bien que le PMMA ait une thermostabilité moindre en raison de la présence des doubles liaisons terminales. Ainsi dans les deux cas on a une réaction de dépolymérisation en chaîne suivant un mécanisme de "fermeture éclair" qui conduit à la formation de monomères.

Les copolymères statistiques de styrène et de méthacrylate de méthyle ont été étudiés par Grassie et Farish [6] en dégradation isotherme et par McNeill [7] selon une méthode d'analyse thermique de volatilisation (TVA) non isotherme en utilisant une vitesse de chauffage de 10 /min. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion que le comportement thermique des copolymères se situe entre celui des homopolymères correspondants. Grassie et Farish attribuent ce phénomène à une diminution des groupes labiles terminaux dans le copolymère par rapport au PMMA. McNeill en plus n'exclut pas un effet de blocage des unités styrène dans le copolymère.

Une comparaison de la dégradation thermique de mélanges d'homopolymères et de copolymères de

même composition a été effectuée par Grassie *et al.* [8] et par Jacović et Milošević [9]. Certains autres auteurs ont également abordé le problème de la dégradation thermique soit de copolymères [10, 11], soit de différents mélanges d'homopolymères [12, 13] ou encore de mélanges d'homopolymères et de copolymères séquencés [14].

En première approximation, il apparaît pour les mélanges d'homopolymères des réactions de dégradation pratiquement indépendantes, mais qui peuvent être influencées dans une certaine mesure par le degré de dispersion d'une phase dans l'autre [14]. Pour les copolymères statistiques se manifeste l'influence de la répartition des séquences qui est liée à la composition du copolymère et il devient ainsi possible de distinguer entre un copolymère statistique et un mélange d'homopolymères de même composition.

Cette influence de la répartition des séquences est également apparue dans l'étude comparative de Wallish [11] effectuée sur des copolymères statistiques et séquencés d'acrylate d'éthyle et de méthacrylate de méthyle. Comme la structure des copolymères analysés par Wallish n'a pas été établie de façon certaine, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la structure sur la dégradation thermique en utilisant différents types de copolymères styrène-méthacrylate de méthyle bien caractérisés. Nous avons ainsi comparé des copolymères statistiques, alternés et séquencés aux mélanges d'homopolymères correspondants de même composition.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

La préparation des homopolymères et des copolymères séquencés a été décrite par ailleurs [15, 16]. Rappelons simplement qu'ils ont été obtenus par polymérisation anionique, en utilisant le phényl isopropyl potassium comme promoteur dans le cas des homopolymères et le tétramère de l'*x* méthylstyrène disodé comme promoteur difonctionnel pour la préparation des copolymères triséquencés. Le copolymère statistique a été préparé par polymérisation radicalaire à 60° dans le toluène en limitant le taux de

conversion à 16 pour cent pour éviter une polydispersité en composition. Les copolymères alternés ont été obtenus en polymérisant le MMA complexé par  $\text{ZnCl}_2$  en présence de styrène. La présence d'une certaine proportion de copolymère statistique et de copolymère riche en MMA peut être évitée en utilisant dans la copolymérisation le complexe ternaire  $\text{MMA-ZnCl}_2\text{-THF}$  [17, 18]. Deux types de mélanges PS-PMMA ont été réalisés, l'un par mélange mécanique des polymères sous forme de poudres fines, l'autre par coprécipitation à partir d'une solution benzénique.

Les caractéristiques de ces différents polymères sont données dans le Tableau 1.

On remarque que les copolymères ont des compositions similaires et dans la mesure du possible des masses moléculaires voisines.

Comme méthodes d'étude de la dégradation thermique on a utilisé la thermogravimétrie dynamique (non isotherme) et la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

Pour la thermogravimétrie (TG) on a mis en oeuvre des quantités de produits sous forme de poudres de l'ordre de 15–20 mg et la vitesse de chauffage est de 12,4°/min. La dégradation thermique à l'air est suivie à l'aide d'un dérivatographe MOM-Budapest avec enregistrement simultané de la perte en poids (TG), de sa dérivée (DTG), de l'analyse thermique différentielle (DTA) et de l'augmentation de température.

Des conditions de travail standard étaient maintenues rigoureusement étant donné qu'il est bien connu que la forme des thermogrammes peut dépendre des conditions opératoires [19, 20]. Seule la gamme de sensibilité de l'enregistreur a pu être variée d'une analyse à l'autre.

Pour la pyrolyse on a utilisé 0,3 mg de produit déposé dans un petit creuset en platine maintenu par le fil pyrolyseur. La dégradation est opérée sous atmosphère d'argon qui sert de gaz vecteur dans le pyrolyseur monté sur un chromatographe Siemens L 400 avec une détection FID.

L'analyse chromatographique est effectuée à l'aide d'une colonne (longueur 2 m, diamètre intérieur 3 mm) garnie de Chromosorb W (80–100 mesh) imprégné de 15 pour cent d'huile de silicone SE 52. La température de la colonne est programmée entre 60 et 200° avec une vitesse de chauffe de 7°/min. L'argon, avec un débit de sortie de 20 cm<sup>3</sup>/min, sert de gaz vecteur.

Tableau 1. Caractéristiques des polymères

Polymères	Structure	Taux de styrène (mole %)	$\bar{M}_n$	Remarques
PS 47		100	47.000	Polymère anionique polydispersité 1,10
PMMA 44		/	52.000	Polymère anionique polydispersité 1,12
Poly(MMA-co-S) 3	Statistique	55	~ 80.000	Polymère radicalaire
Poly (MMA-alt-S) 2	Alterné	50		Copolymère à partir du complexe MMA- $\text{ZnCl}_2$ -THF
Poly(MMA-alt-S) 1	Pratiquement alterné	54		Copolymère à partir du complexe MMA- $\text{ZnCl}_2$ (peut contenir une faible proportion de copolymère statistique et de copolymère riche en MMA)
Poly(MMA-b-S) 5	Triséquencé MMA-S-MMA	56	90.000	Copolymère séquencé anionique
Poly(MMA-b-S) 4	Triséquencé MMA-S-MMA	39	100.000	Copolymère séquencé anionique
PS-PMMA 1	Mélange	50		Mélange mécanique (mélange des poudres)
PS-PMMA 2	Mélange	50		Mélange par coprécipitation à partir d'une solution benzénique

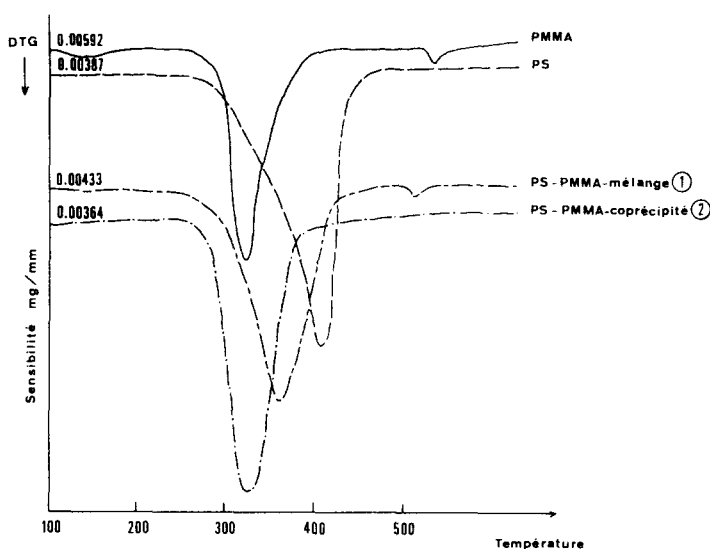


Fig. 1. Analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) du polystyrène (PS), du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et des mélanges de PS-PMMA (mélange 1 et mélange coprécipité 2).

## RESULTATS—DISCUSSION

### (1) Analyse DTG et DTA

Les thermogrammes ont été enregistrés dans les conditions définies précédemment. Comme les prises d'échantillon peuvent différer du point de vue masse et que des domaines de sensibilité différents ont pu être utilisés lors de l'enregistrement on a indiqué sur les courbes de DTG la sensibilité de déviation en mg/mm. Pour les courbes de DTA cette sensibilité est exprimée en °/mm.

*Comparaison d'homopolymères et de mélanges d'homopolymères.* Les thermogrammes DTG et DTA correspondants sont donnés dans les Figs. 1 et 2. Il apparaît tout de suite que le PS est plus thermostable que le PMMA et que les mélanges d'homopolymères ont un comportement intermédiaire. Il est cependant à noter qu'il existe une différence de comportement suivant la technique de préparation du mélange. Ainsi

le mélange obtenu par coprécipitation, qui présente un degré de dispersion plus important d'une phase dans l'autre, a un large pic en DTG pour une température similaire à celle du PMMA. Pour le mélange mécanique des poudres de polymère le pic est intermédiaire entre celui du PS et du PMMA.

Un comportement similaire apparaît pour les courbes de DTA (Fig. 2), sur lesquelles on trouve deux pics pour les mélanges de polymères. Le mélange obtenu par coprécipitation montre encore dans ce cas un important pic situé dans le même domaine de température que pour le PMMA.

Pour le mélange mécanique des poudres, le pic correspondant au PS est plus prononcé, mais subit un léger décalage par rapport au pic du PS.

*Comparaison d'homopolymères et de copolymères.* Les thermogrammes des copolymères sont donnés par les Figs. 3 et 4. Un comportement caractéristique apparaît pour les différents copolymères. Les copo-

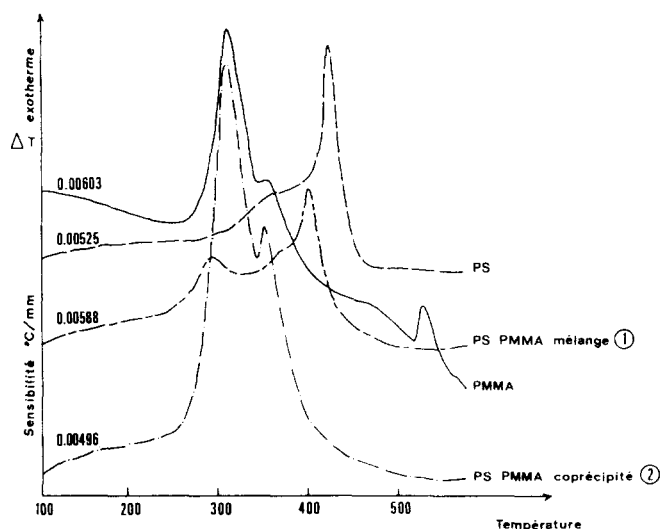


Fig. 2. Analyse thermique différentielle (DTA) du PS, du PMMA et des mélanges PS-PMMA

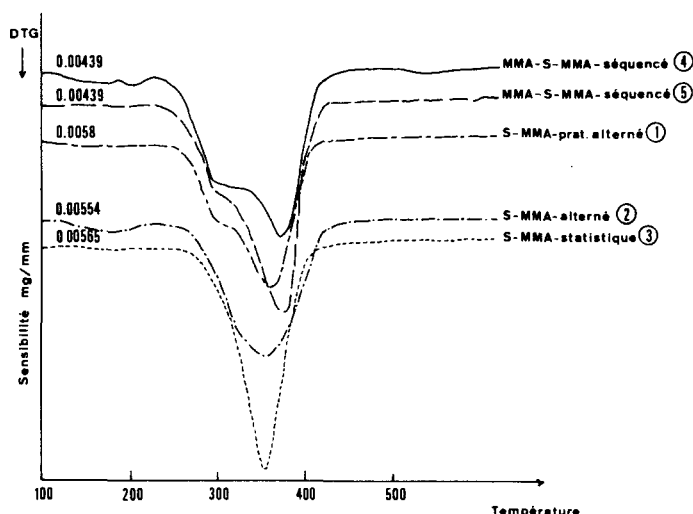


Fig. 3. Analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) des copolymères (statistiques, alternés et séquencés).

lymères séquencés présentent ainsi sur les courbes DTG, les deux pics caractéristiques des homopolymères. De même le "copolymère pratiquement alterné", poly(MMA-alt-S) 1, présente deux pics vraisemblablement en raison de la présence d'une certaine proportion de copolymère statistique et/ou de copolymère riche en MMA [17].

Pour le copolymère alterné et le copolymère statistique, on note en DTG comme pour les mélanges d'homopolymères un seul pic, qui semble indiquer que la dégradation s'opère pour les copolymères en une seule étape et que pour les mélanges d'homopolymères on assiste au moins partiellement à une superposition des phénomènes de dégradation.

Les courbes de DTA par contre indiquent qu'il est possible de distinguer les copolymères statistiques et alternés des mélanges d'homopolymères. Il est à noter également que la courbe de DTA du copolymère séquencé présente une certaine ressemblance avec celle du mélange d'homopolymères coprécipités, bien que le pic PMMA soit moins marqué dans le premier cas.

Un comportement caractéristique en DTA est à noter par ailleurs pour le copolymère statistique dont

la dégradation, bien qu'étant effectuée en présence d'air, se déroule de façon endotherme contrairement à la dégradation des homopolymères et de leurs mélanges qui s'opère de façon exotherme.

Ce caractère exotherme diminue en passant du copolymère séquencé au "copolymère pratiquement alterné" et au copolymère alterné. Dans ce dernier cas le pic exotherme est précédé d'un pic endotherme, qui seul subsiste pour le copolymère statistique.

De ce résultat on peut déduire que le mécanisme de dégradation thermique à l'air se différencie de celui effectué sous vide. Dans le cas de la dégradation thermique sous vide, il est en effet admis que les réactions de dégradation du PS et du PMMA se déroulent de façon pratiquement indépendante, mis à part un effet stabilisant des unités styrènes incorporées dans du PMMA [6-8].

Il est connu qu'en thermogravimétrie non isotherme les paramètres cinétiques dépendent aussi bien du taux de volatilisation que de la vitesse de chauffe et dans ces conditions il est seulement possible d'accéder à des valeurs relatives de ces paramètres [21]. Ainsi selon Freeman et Carroll [22] on peut calculer des valeurs relatives de l'énergie d'activation

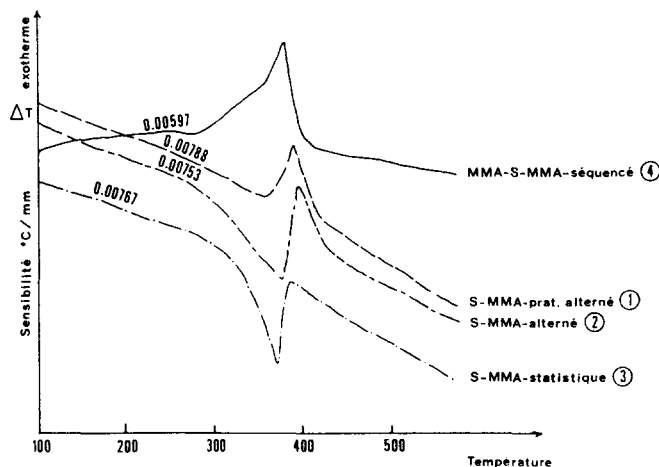


Fig. 4. Analyse thermique différentielle (DTA) des copolymères.

Tableau 2. Caractéristiques thermogravimétriques et thermoanalytiques des polymères

Polymères	DTA				DTG			$E_a$ Kcal/Mole
	$T_i$	$T_{m_1}$	$T_{m_2}$	$T_{m_3}$	$T_i$	$T_{M_1}$	$T_{M_2}$	
PS	275	—	360	424	268	—	408	44
PMMA	248	312	352	—	249	324	—	32,8
Poly(MMA-b-S) 4	260	—	350	—	240	291	375	32,5
Poly(MMA-b-S) 5	—	—	—	—	244	295	375	40,9
Poly(MMA-alt-S) 1	260?	—	352?*	385	246	298	368	55,5
Poly(MMA-alt-S) 2	255?	—	375*	395	254	353	—	52
Poly(MMA-co-S) 3	270	—	370*	—	262	352	—	59
PS-PMMA 1	245	290	363	400	251	358	—	32,5
PS-PMMA 2	245	310	350	—	254	324	—	35,6

Quantité de polymère 15–20 mg. Dégradation en présence d'air. Vitesse de chauffage: 12,4°/min.

\* Correspond à un pic endotherme.

$E_a$  (énergie d'activation apparente). En vue de comparer la thermostabilité de nos différents échantillons de polymère, nous avons indiqué ces valeurs dans le Tableau 2, où figurent également la température de début de décomposition ( $T_i$ ) et les températures des maximum de décomposition ( $T_{m_1}$ ) ( $T_{M_2}$ ).

Il est à remarquer qu'en dehors du PMMA, les points expérimentaux des autres échantillons se situent dans le diagramme de Freeman et Carroll sur deux droites de pentes différentes, conduisant à deux valeurs de  $E_a$  et qui correspondent respectivement aux taux de conversion faibles et aux taux de conversion élevés. Dans le tableau figurent uniquement les valeurs de  $E_a$  à taux de conversion faible, qui semblent être les plus caractéristiques de la thermostabilité des échantillons.

Les valeurs indiquées dans le Tableau 2 et notamment celles de  $E_a$  confirment l'effet stabilisant d'unités styrène incorporées dans le PMMA mentionné précédemment. Ce caractère se manifeste surtout pour les copolymères statistiques et alternés, pour lesquels les courbes de DTA semblent montrer par ailleurs que le mécanisme de dégradation thermique est nettement modifié, contrairement à certaines indications de la littérature [6–8].

Il est en plus intéressant de noter que le copolymère statistique conduit à la valeur la plus élevée de  $E_a$ , ce qui semble indiquer qu'une structure trop régulière comme dans les copolymères alternés peut réduire la stabilité thermique.

Le fait que le "copolymère pratiquement alterné" poly(MMA-alt-S) 1 présente une valeur de  $E_a$  intermédiaire entre celle du copolymère alterné et le copolymère statistique, semble prouver la présence d'une certaine proportion de copolymère statistique en mélange avec du copolymère alterné.

Les copolymères séquencés présentent par contre un comportement qui semble résulter de la superposition des mécanismes de dégradation thermique des homopolymères correspondants et on peut noter une augmentation de  $E_a$  avec la teneur en styrène du copolymère.

Pour les copolymères séquencés, formant un système à deux phases, il semble également que la nature de la phase continue se répercute sur le mécanisme de dégradation thermique. En effet pour le copolymère séquence 4, ayant une teneur de 61 pour cent de PMMA et qui forme par conséquent

la phase continue, on note une valeur de  $E_a$  similaire à celle du PMMA homopolymère.

Pour les mélanges d'homopolymères apparaît en plus l'influence du degré de dispersion, étant donné que le mélange obtenu par coprécipitation conduit à la valeur la plus élevée de  $E_a$ .

Cette influence du degré de dispersion se confirme en plus par comparaison du mélange d'homopolymères PS-PMMA-2 et du copolymère séquencé 5, ayant une teneur similaire en styrène. On trouve en effet que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  du copolymère est supérieure à celle du mélange d'homopolymères, ce qui est en accord avec nos précédents résultats obtenus pour le système polystyrène-polyisoprène [14].

## (2) Etude par pyrolyse suivie de chromatographie en phase gazeuse

Les conclusions obtenues par analyse thermique DTG et DTA ont été confirmées par pyrolyse en atmosphère d'argon suivie de chromatographie en phase gazeuse.

Les Figs. 5 et 6 donnent respectivement les chromatogrammes des pyrolysats du PS et du PMMA, ainsi que du copolymère séquencé 5 et du copolymère statistique 3.

La comparaison de ces figures fait apparaître que le pyrogramme du copolymère séquencé peut être considéré comme la superposition des pyrogrammes du PS et du PMMA.

Le pyrogramme du copolymère statistique, qui est d'ailleurs similaire à celui du copolymère alterné, présente quelques modifications typiques par apparition des pics E et F, qui n'ont cependant pas pu être identifiés. Rappelons que toutes les précautions ont été prises pour assurer la reproductibilité des essais [4].

La différence dans le comportement thermique des copolymères apparaît ainsi en suivant à différentes températures la proportion de produits de scission principaux. Ces indications sont données dans le Tableau 3 où figurent la proportion de MMA, de styrène (S) et de 1-3 diphénylbutène-1 qui est le dimère du styrène (SD), déterminés d'après la surface des pics des pyrogrammes enregistrés à 325° et à 575°. Dans ce tableau nous avons également mentionné les rapports MMA/S et SD/S en les ramenant à une teneur constante en styrène dans les copolymères.

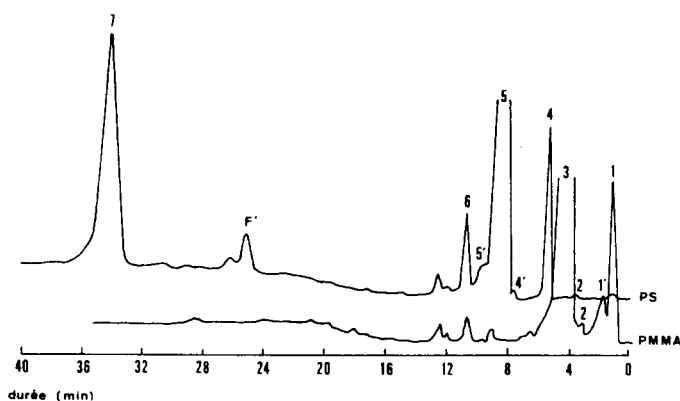


Fig. 5. Pyrogrammes des produits de dégradation du PS et du PMMA à 524°C; légende des pics: 1,1'-hydrocarbures légers; 2-benzène; 3-MMA; 4-toluène; 4'-éthylbenzène; 5-styrène; 5'-allylbenzène; 6- $\alpha$  méthylstyrène; 7-1,3 diphenylbutène 1 (dimère du styrène); E, F et F' produits non identifiés.

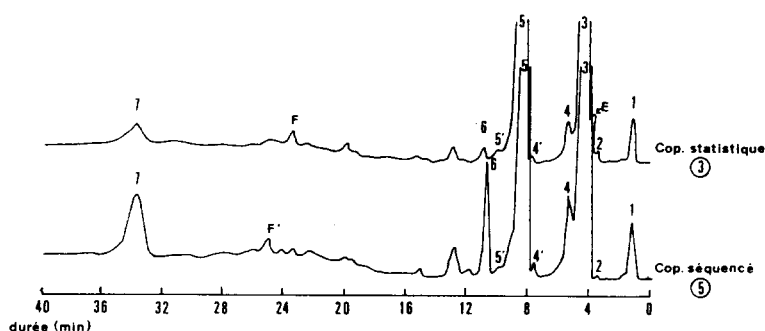


Fig. 6. Pyrogrammes des produits de dégradation du copolymère statistique 3 et du copolymère séquencé 5. L'attribution des pics est la même que pour la Fig. 5.

Une première constatation qui s'impose est que le rapport SD/S est nettement plus élevé pour les copolymères séquencés et les mélanges d'homopolymères que pour les copolymères statistiques et alternés. Les valeurs de SD/S qu'on peut noter à 575° semblent montrer un degré d'alternance relativement élevé même pour le copolymère statistique.

Par ailleurs, on peut encore noter le comportement particulier des copolymères à température de dégradation plus faible (325°) à laquelle le PS est peu dégradé. Comme les taux de conversion n'ont pas été

déterminés, on peut attribuer à ces résultats qu'une valeur comparative.

Il ressort cependant qu'il se forme nettement plus de styrène par rapport au MMA pour le copolymère alterné et le copolymère statistique que pour les copolymères séquencés et les mélanges d'homopolymères. Ceci confirme donc le comportement thermique caractéristique des copolymères alternés et statistiques. Il semble par conséquent que, pour ces copolymères statistiques et alternés, la dégradation thermique des unités MMA ne devient possible que si des unités

Tableau 3. Analyse par pyrolyse et chromatographie

Polymères	Pyrolyse à 325°					Surface des pics (mm <sup>2</sup> )					Pyrolyse à 575°				
	MMA	S	SD	MMA/S†	SD/S†	MMA	S	SD	MMA/S†	SD/S†	MMA	S	SD	MMA/S†	SD/S†
PS	—	—	—	—	—	—	772	395	—	0,51	—	—	—	—	—
PMMA	—	—	—	—	—	737	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Poly(MMA-b-S) 4	479	28	5	7,35	0,29	708	630	102	0,90	0,40	—	—	—	—	—
Poly(MMA-b-S) 5	360	124	25	3,37	0,35	680	760	173	1,01	0,40	—	—	—	—	—
Poly(MMA-alt-S) 2	500	631	32	0,79	0,10	526	565	20	1,00	0,065	—	—	—	—	—
Poly(MMA-co-S) 3	490	548	14	0,99	0,046	756	679	32	1,28	0,085	—	—	—	—	—
PS-PMMA 3*	390	9	—	36	—	657	577	72	0,91	0,31	—	—	—	—	—
PS-PMMA 4*	415	28	4	22,2	0,23†	545	668	182	0,98	0,45	—	—	—	—	—
Moyenne	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Mélanges d'homopolymères par coprécipitation: PS-PMMA 3—40% PS—60% PMMA; PS-PMMA 4—60% PS—40% PMMA.

† Rapport des surfaces des pics en ramenant à une teneur constante en styrène dans le copolymère ou dans le mélange.

Pyrolyses effectuées sous atmosphère d'argon pendant 30 sec.

S sont incorporées dans la chaîne. Par ailleurs, l'alternance des motifs S et MMA semble interrompre la chaîne cinétique de dégradation aussi bien du styrène que du MMA. Une nouvelle étape d'initiation serait ainsi nécessaire à chaque pas, ce qui nécessiterait un apport d'énergie supplémentaire. Une telle hypothèse permettrait d'expliquer le changement de mécanisme observé et la plus grande thermostabilité déduite des valeurs de  $E_a$  pour des copolymères statistiques et alternés.

Pour les copolymères séquencés au contraire, ainsi que pour les mélanges d'homopolymères, on peut considérer que les séquences ou les chaînes PS et PMMA se dégradent de façon plus ou moins indépendante, compte tenu de la faible proportion de styrène dans les produits volatils à 325°. Ceci confirme donc le caractère additif du comportement thermique déjà montré précédemment pour les copolymères séquencés et les mélanges d'homopolymères.

Il apparaît par conséquent que sur la base d'une analyse détaillée des thermogrammes et des pyrogrammes il devient possible de distinguer des copolymères de structures différentes ou encore des copolymères séquencés d'un mélange mécanique des homopolymères. Des conclusions intéressantes ont pu être tirées dès à présent quant au mécanisme de dégradation thermique de ces différents polymères, cependant des données plus précises pourraient être obtenues encore par ailleurs en identifiant tous les produits de pyrolyse.

**Remerciements** - Les auteurs tiennent à remercier MM. J. Periard et B. Cerciati d'avoir mis à leur disposition différents polymères.

## BIBLIOGRAPHIE

1. G. G. Cameron, *Natn. Bur. Stand. Spec. Publ.* **357**, 61 (1972).
2. S. L. Madorsky, *Thermal Degradation of Organic Polymers*, p. 27. Interscience, New York (1964).
3. G. G. Cameron et J. R. MacCallum, *J. Macromol. Sci.* **C1**, 327 (1967).
4. C. N. Cascaval, Dissertation, Institut de Chimie Macromoléculaire, Iassi, Roumanie (1974).
5. H. H. G. Jellinek et H. Kachi, *J. Polym. Sci.* **C23**, 87 (1968).
6. N. Grassie et E. Farish, *Europ. Polym. J.* **3**, 267 (1967).
7. I. C. McNeill, *Europ. Polym. J.* **4**, 21 (1968).
8. N. Grassie, I. C. McNeill et I. Cooke, *J. appl. Polym. Sci.* **12**, 831 (1968).
9. M. S. Jacovic et D. Milosevic, *J. Polym. Sci. Symp.* **42**, 1443 (1973).
10. D. Braun et R. Disselhoff, *Angew. Makromol. Chem.* **23**, 103 (1972).
11. K. L. Wallish, *J. appl. Polym. Sci.* **18**, 203 (1974).
12. A. Jamieson et I. C. McNeill, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 387 (1974).
13. M. Mucha et M. Kryszewski, *J. Polym. Sci. Symp.* **42**, 1313 (1974).
14. I. A. Schneider et G. Riess, *Rev. Roum. Chim.* **18**, 1685 (1973).
15. J. Periard, Thèse, Strasbourg (1968).
16. J. Periard et G. Riess, *Kolloid Z. Polym.* **248**, 877 (1971).
17. B. Cerciati, Thèse, Mulhouse (1973).
18. B. Cerciati et G. Riess, *Polym. Lett.* **10**, 897 (1972).
19. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam (1963).
20. I. A. Schneider, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseb.* **15**, 61 (1972).
21. I. A. Schneider, *Rev. roum. Chim.* **17**, 291 (1972).
22. E. S. Freeman et B. Carroll, *J. phys. Chem.* **62**, 394 (1958).

**Abstract** - The thermal degradations of styrene-methylmethacrylate (S-MMA) random, alternating and block copolymers were compared with that of homopolymer blends having same composition. These systems were examined by dynamic differential thermogravimetry, by differential thermoanalysis and by pyrolysis at different temperatures followed by gas chromatography. For the pyrolysis, the respective amounts of S, MMA and styrene dimer have been determined. The initial temperature and the maximum temperature of degradation have been determined as well as the apparent activation energy  $E_a$ .

With these techniques, it was possible to distinguish the types of copolymers, especially random and alternating copolymers on the one hand and block copolymers on the other. By these analyses, a distinction was also possible between block copolymers and homopolymer blends, due to the fact that the thermal behavior is also a function of the degree of dispersion of one phase in the other. In contrast to random and alternating copolymers, which have specific thermal behaviours, it was found that block copolymers and polymer blends show more or less a characteristic superposition of the degradation processes of the corresponding homopolymers.