

Polymérisation Radicalaire du Pentadiène-1,3. IV. Détermination de la Composition et du "Run Number" des Copolymères de *Cis*- ou *Trans*-Pentadiène-1,3 et d'Acrylonitrile par Pyrolyse Éclair Couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse*

ALAIN PETIT[†] et JEAN NÉEL, *Laboratoire de Chimie-Physique
Macromoléculaire, C.N.R.S.-U.A. 494, E.N.S.I.C.-I.N.P.L.,
1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France*

Synopsis

This paper investigates the possibility of using the method of flash pyrolysis-gas chromatography for the quantitative determination of the composition of free-radically prepared *cis*- or *trans*-1,3-pentadiene-acrylonitrile copolymers and for evaluation of their comonomer sequence distributions in terms of the run numbers. The experiments (sample weight: 50 μg , pyrolysis time: 4 s) were carried out, under a flow of helium, at a thermolysis temperature ranging from 450 to 900°C with a Curie-point pyrolyzer. After discussion of the respective thermal behaviors of the poly(1,3-pentadiene), polyacrylonitrile, mixtures of these homopolymers, and various kinds of copolymers (radically or fully alternating samples), the pyrolysis-gas chromatographic characterization of the primary structure of copolymers was studied, between 500 and 800°C, through the quantitative treatment of the corresponding liberated monomers which appeared on the pyrograms. By applying the both-side boundary effect theory on the molar amounts of these degradation products, which depend both upon copolymer composition and triad sequence distributions in the chain, the relative values of the monomer formation probability constants were calculated. The composition and the run number of each pyrolyzed sample were then determined using these parameters. The analytical data obtained by means of the procedure suggested are in very good agreement with those predicted, from reactivity ratios, by the usual theory of copolymerization (terminal-unit model) and with the evaluations provided by the ¹³C-NMR spectroscopy.

INTRODUCTION

La polymérisation d'un couple de monomères permet d'accéder, en utilisant des techniques de synthèse appropriées, à une large gamme de produits doués de propriétés chimiques et physico-mécaniques très diversifiées dont la spécificité dépend de facteurs multiples mais maîtrisables (composition, degré moyen de polymérisation, microstructure) parmi lesquels la répartition des deux entités monomère dans l'enchaînement joue un rôle déterminant.¹⁻⁵

* Présenté en partie (Poster) au VI Convegno Italiano di Scienza delle Macromolecole, Pisa, Italia, 10-14 Octobre, 1983.

[†] A qui doit être adressée toute correspondance.

La connaissance de la distribution des séquences de comonomères revêt, du point de vue pratique, un intérêt considérable puisqu'elle permet d'en apprécier pleinement les effets sur les caractéristiques du matériau concerné et donc de pouvoir optimiser le procédé de fabrication pour atteindre les qualités visées. Elle est en outre indispensable sur le plan purement théorique, lorsqu'il s'agit d'identifier de manière décisive le schéma cinétique de la propagation qui contrôle la formation de l'enchaînement.⁶⁻⁸

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire haute résolution du proton (RMN ¹H), notamment grâce au développement des appareils opérant à haut champ (220-600 MHz) ou davantage encore celle du carbone ¹³C (RMN ¹³C) dont il convient de souligner que l'application directe aux polymères à l'état solide, bien qu'encore imparfaite, a progressé de façon spectaculaire au cours de la dernière décennie,⁹⁻¹² constitue actuellement l'un des moyens les plus puissants pour caractériser les structures macromoléculaires, comme l'atteste l'abondante littérature traitant de ce sujet.¹³⁻¹⁸

Cependant l'étude de certains copolymères reste difficile, voire impossible, à effectuer par cette technique ou par toute autre méthode d'analyse non destructive telle que la spectrométrie infrarouge, soit parce que les produits en question sont infusibles ou insolubles, soit parce que la complexité de leur structure entraîne la présence d'une multitude de signaux dont les interférences partielles ou totales limitent considérablement l'exploitation des spectres. Pour de tels matériaux, l'expérience montre que l'on peut toutefois obtenir des informations sur leur composition et même parfois leur structure en les pyrolysant rapidement (pyrolyse éclair) sous atmosphère inerte et en analysant par chromatographie en phase gazeuse (CPG), couplée éventuellement à la spectrométrie de masse (SM), les produits volatils ainsi libérés.¹⁹⁻²⁷ La pyrolyse éclair, qui est maintenant largement implantée en tant que méthode analytique de contrôle et de dosage des polymères industriels²⁵ notamment des caoutchoucs, est un outil pratique particulièrement bien adapté, sinon encore irremplaçable, pour résoudre un certain nombre de problèmes, concernant plus spécialement les thermodurcissables,^{21-23,28-30} les vulcanisats,^{21-23,31,32} et les combinaisons complexes (multipolymères^{21-23,25,33-35} ou composites^{21-23,36-38}).

Dans des conditions opératoires parfaitement contrôlées, la nature et l'abondance relative des espèces formées, lors de la pyrolyse, sont caractéristiques de la composition chimique et de la microstructure du polymère décomposé. Cette particularité a été ainsi mise à profit non seulement pour dénombrer les deux types d'unités monomère qui coexistent dans un copolymère, mais aussi pour en analyser la répartition le long de l'enchaînement.¹⁹⁻²⁴

L'étude de la distribution des deux co-résidus dans la chaîne, au moyen du couplage pyrolyse éclair-CPG, a suscité au cours des deux dernières décennies de nombreux travaux¹⁹⁻²³ parmi lesquels ceux de Tsuge et collaborateurs,³⁹⁻⁴⁷ qui ont fait oeuvre de pionniers dans ce domaine. Sur la base du concept de "boundary effect" ou "effet de frontière" introduit initialement par Wall,⁴⁸⁻⁴⁹ puis modifié ultérieurement par Shibasaki,⁵⁰ les auteurs japonais ont élaboré une théorie, fondée sur le concept de "both-side boundary effect," pour corrélérer les rendements relatifs en fragments caractéristiques (monomères ou oligomères: dimères, trimères) libérés par la thermolyse d'un copolymère de type vinylique aux proportions respectives des séquences correspondantes contenues dans l'enchaînement.⁴³ Ce modèle a été utilisé pour décrire la microstructure de

divers systèmes, en termes soit de "run number"⁴⁶ (nombre d'Harwood⁵¹ ou paramètre de séquençage), soit de concentration de diades^{41-44,47,52,53} ou de triades.^{44,45,47}

A l'issue de travaux consacrés à la copolymérisation, par voie radicalaire, du pipérylène ou pentadiène-1,3 (P) avec le nitrile acrylique (A), nous avons rapporté dans trois articles précédents⁵⁴⁻⁵⁶ les résultats que nous avons obtenus en déterminant par les techniques conventionnelles (analyse chimique, spectrométries IR, et de RMN ¹H ou ¹³C) la composition et la microstructure de produits synthétisés, en masse, à partir des deux couples de monomères *cis* (CP) ou *trans* (TP) pentadiène-1,3/acrylonitrile (A). Nous nous sommes proposés de dégrader thermiquement, par pyrolyse éclair, les échantillons ainsi préparés pour tenter d'établir une corrélation entre leur structure primaire bien caractérisée (en l'occurrence: composition et distribution des triades) et la composition de leur pyrolysats volatil, comme nous l'avons déjà réalisé avec succès dans le cas des polymères de pentadiène-1,3.^{57,58} L'objectif de ces expériences, outre leur intérêt purement scientifique, était de trouver une nouvelle méthode commode et rapide, d'analyse de ces matériaux qui ont été reconnus potentiellement utilisables⁵⁹ au même titre que les copolymères apparentés, industriellement importants, à base de butadiène ou d'isoprène dont seuls les premiers, à notre connaissance, ont fait l'objet d'études de ce type.^{20,60-62}

Dans le présent mémoire, après avoir décrit le comportement thermique, dans les conditions opératoires choisies, des différents types (homo- et copolymères) d'échantillons examinés, nous montrons comment en appliquant la théorie du "both-side boundary effect" de Tsuge et collaborateurs^{43,46} à la formation de chacun des deux comonomères A et P restitués par pyrolyse éclair de copolymères radicalaires pentadiène-1,3-acrylonitrile, d'un copolymère de référence régulièrement alterné et de mélanges des deux homopolymères, nous avons abouti à des formulations qui permettent soit de déterminer la composition de ces produits, soit d'évaluer le "run number" qui les caractérise. Les résultats ainsi obtenus ont été confrontés à la fois aux estimations expérimentales accessibles par RMN du ¹³C⁵⁶ et aux prévisions faites sur la base des valeurs trouvées pour les rapports de réactivité.⁵⁴

PARTIE EXPERIMENTALE

Polymères

Synthèse

Les copolymères radicalaires ont été préparés en polymérisant des mélanges contenant des proportions variables d'acrylonitrile (Aldrich, pureté > 99%) et de l'un ou l'autre des isomères *cis* ou *trans* du pentadiène-1,3, isolés à l'état pur par CPG préparative. Les réactions, effectuées en masse, ont été déclenchées à 50°C en présence de 2,2'-azobisisobutyronitrile (0.2% en mole/comonomères) et poursuivies jusqu'à un taux de conversion pondéral limité à environ 10%. Un copolymère régulièrement alterné a été synthétisé⁵⁴ sur la base du procédé décrit par Furukawa et collaborateurs.⁶³ Tous les protocoles opératoires que nous avons suivis pour préparer, purifier (réactifs et polymères) et analyser les échantillons de copolymères, faisant l'objet de cette étude, ont été décrits avec

précision dans le premier de cette série d'articles.⁵⁴ Les homopolymères associés, en l'occurrence le poly (pentadiène-1,3) (TP-M) et le polyacrylonitrile (PAN), ont été obtenus, respectivement, pour le premier, par polymérisation de la dioléfine *trans* dans les mêmes conditions que les copolymères⁵⁴ et, pour le second, par purification d'un produit d'origine commerciale (Aldrich: $\bar{M}_w = 485,000$, $\bar{M}_n = 92,000$), en le reprecipitant au méthanol à partir d'une solution dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) préalablement filtrée à travers une membrane microporeuse (Sartorius, 0.2 μm).

Caractérisation

La composition chimique des échantillons de copolymères, déterminée par microanalyse élémentaire de l'azote (ou par RMN ¹³C, Tableau V) et celle des mélanges générateurs correspondants sont rassemblées dans le Tableau I. En traitant ces données expérimentales par la relation de Kelen-Tüdös,⁶⁴ nous avons précédemment évalué⁵⁴ les rapports de réactivité qui caractérisent la copolymérisation (processus d'incorporation à "effet terminal"⁶⁵) de chacune des deux paires de monomères TP/A et CP/A: $r_{\text{TP}} = 0.114$, $r_{\text{A}} = 0.079$ et $r_{\text{CP}} = 0.188$, $r_{\text{A}} = 0.033$.

Les concentrations respectives des triades à motif central A ou P (configuration des unités diéniques P⁵⁵: 75-85% sont liées en 1,4 *trans* ou *cis* et 15-25% en 1,2 *trans* ou *cis*) ont été déterminées expérimentalement par RMN du ¹³C sur un appareil Jeol FX-100 travaillant en mode TF à 25 MHz. Les conditions opératoires dans lesquelles ont été enregistrés les spectres et l'exploitation des tracés obtenus ont été décrites dans un mémoire précédent.⁵⁶

TABLEAU I
Compositions Chimiques des Copolymères de Pentadiène-1,3 *Trans* ou *Cis* et d'Acrylonitrile (TPA-M et CPA-M, Respectivement) Préparés, en Masse, par Amorçage Radicalaire et des Mélanges Générateurs Correspondants

F_{A}^{a}	TPA-M ^b		CPA-M ^b	
	Echantillon	$P_1(\text{A})^{\text{c}}$	Echantillon	$P_1(\text{A})^{\text{c}}$
0.1	TPA-M1	0.336	CPA-M1	0.277
0.2	TPA-M2	0.400	CPA-M2	0.373
0.3	TPA-M3	0.459	CPA-M3	0.404
0.5	TPA-M4	0.490	CPA-M4	0.465
0.7	TPA-M5	0.529	CPA-M5	0.496
0.8	TPA-M6	0.569	CPA-M6	0.512
0.9	TPA-M7	0.620	CPA-M7	0.580
0.5	Alterné ^d	0.495		

^a Fraction molaire d'acrylonitrile dans le mélange générateur.

^b Rapports de réactivité pour le système TPA-M: $r_{\text{A}} = 0.079$, $r_{\text{TP}} = 0.114$ et pour le système CPA-M: $r_{\text{A}} = 0.033$, $r_{\text{CP}} = 0.188$.⁵⁴

^c Fraction molaire de motifs acrylonitrile incorporés dans le copolymère déterminée par analyse chimique (dosage de l'azote).

^d Copolymère alterné synthétisé selon la méthode de Furukawa et collaborateurs^{54,63} (cas particulier où $r_{\text{A}} = r_{\text{TP}} = 0$).

Pyrolyse

Méthodes Expérimentales

Les thermolyses éclair ont été réalisées au moyen d'un pyrolyseur à point de Curie haute puissance (2500 W) Modèle Fischer 9425 dont la cellule de pyrolyse était connectée directement à l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse, Intersmat IGC 16. L'échantillon était dégradé en le soumettant, sous atmosphère d'hélium pendant 4 s, à une température comprise entre 450 et 900°C (plus précisément: 450, 500, 600, 700, 800, ou 900°C). Pour éviter toute influence néfaste sur la précision et la reproductibilité des résultats, inhérente à des variations trop importantes de l'épaisseur des prises d'essai décomposées,^{22,66-69} celles-ci (50 µg) étaient soigneusement déposées sous forme d'un film mince sur un barreau droit ferromagnétique (85 × 0.5 mm) par évaporation de quelques microlitres d'une solution diluée dans le CHCl₃ (TP-M et copolymères) ou dans le DMF (PAN) suivie d'un séchage sous vide à 60°C. Les mélanges de TP-M et PAN, en proportions variables, ont été préparés en déposant successivement sur l'élément chauffant les quantités convenables (poids total: 50 µg) de chacun des deux homopolymères préalablement dissous dans le solvant approprié.

Analyse des Produits de Dégradation

Après thermolyse, les divers fragments entraînés dans la fraction volatile du pyrolysat étaient séparés par CPG, soit sur une colonne en acier inoxydable (8 × 2.2 mm d.i.) garnie de Chromosorb 750 (80/100 mesh) imprégné de 4% d'un cyanosilicone (XE-60) et chauffée de façon isotherme à 70°C, soit par passage dans une colonne, de mêmes dimensions, remplie de Chromosorb P (60/80 mesh) imprégné de 20% de β,β'-oxydipropionitrile, maintenue à 35°C et traversée, tout comme la précédente, par un courant d'hélium dont le débit était réglé à 35 mL/min. Cette seconde colonne a été utilisée spécifiquement pour reconnaître les hydrocarbures élués jusqu'aux deux pentadiènes-1,3 isomères (fraction C₁-C₅).

Les produits de thermodégradation apparaissant sur le pyrogramme, détectés par ionisation de flamme, ont été identifiés par comparaison de leur durée de rétention avec celle d'espèces connues, complétée, pour confirmation, par spectrométrie de masse dont les analyses ont été réalisées par couplage direct de la cellule de pyrolyse et d'un ensemble CPG-SM (Pye Unicam-Shimadzu LKB 2091).

Les substances de référence étaient des produits commerciaux, à l'exception des cyclodimères du pentadiène-1,3 (notés D) et des composés d'addition cyclique, formés entre le diène *trans* et le nitrile acrylique, que nous avons synthétisés, par réaction thermique de Diels-Alder, en nous fondant sur des travaux antérieurement décrits dans les articles référencés^{70,71} pour les premiers et numérotés^{72,73} pour les seconds. La recherche spécifique de ces derniers (méthyl-3 cyano-4/ou-5 cyclohexène-1), dans les produits de pyrolyse des copolymères, a été conduite en chromatographiant le mélange volatil libéré par passage dans la première colonne décrite précédemment (contenant le support imprégné de XE-60) chauffée, pour la circonstance, à 110°C.

Les aires des pics chromatographiques ont été mesurées au moyen d'un intégrateur numérique LTT 4400. La valeur du coefficient de réponse molaire relative caractéristique de chacun des couples A/P et D/P, pour le détecteur à ionisation de flamme, a été déterminée ($f_A/f_P = 0.480$; $f_D/f_P = 2.05$) à l'aide de mélanges étalon en solution dans le toluène ou le mésitylène, respectivement.

RESULTATS ET DISCUSSION

Observations Préliminaires sur le Comportement Thermique des Matériaux Étudiés

Pour illustrer les diverses questions traitées dans ce paragraphe, nous avons reproduit, à titre d'exemples et pour comparaison sur les Figures 1, 3, et 4, quelques pyrogrammes obtenus en décomposant, par thermolyse éclair, les échantillons les plus typiques du point de vue composition ou microstructure parmi ceux que nous avons examinés. Il s'agit en l'occurrence:

- (a) Des deux homopolymères: le poly(pentadiène-1,3) (TP-M) et le polyacrylonitrile (PAN).
- (b) D'un mélange TP-M/PAN contenant globalement des proportions molaires équivalentes de chacun des motifs monomère P et A [notées $P_1(P)$ et $P_1(A)$, respectivement].
- (c) Des deux copolymères de composition limite dans le domaine couvert par les échantillons que nous avons synthétisés: CPA-M1, $P_1(A) = 0.277$ et TPA-M7, $P_1(A) = 0.620$ (Tableau I).
- (d) De deux copolymères équilibrés: CPA-M5, $P_1(A) = 0.496$ et l'échantillon régulièrement alterné qui nous sert de référence, $P_1(A) = 0.495$ (Tableau I).

Pyrolyse du Poly(pentadiène-1,3)

Dans deux notes précédentes, où nous avons déjà abordé cette question,^{57,58} il a été rapporté que la décomposition thermique sous atmosphère inerte, par thermolyse éclair à 500°C, des polymères du pentadiène-1,3 fournit un pyrolysât dont la fraction volatile est constituée pour la plus grande part de diène monomère (Fig. 1, pic P: 77.5% de l'aire totale du pyrogramme de TP-M), accompagné d'un mélange complexe de dimères cycliques (Fig. 1, ensemble cumulé des pics D: 16% de l'aire totale du pyrogramme de TP-M) qui se confondent, pour la plupart, avec les espèces de structure cyclohexénique di- ou trisubstituée par des groupements méthyle, vinyle, ou propényle (Fig. 1: TP-M) que l'on peut former par cycloaddition de Diels-Alder au départ d'une paire de molécules de pentadiène-1,3.^{70,71} Ces observations expérimentales sont tout à fait en accord avec ce que l'on connaît bien désormais au sujet du comportement thermique, abondamment étudié, des polymères apparentés du butadiène^{21-23,60,74} et de l'isoprène.^{21-23,75-78}

A l'issue de mesures effectuées dans des conditions de pyrolyse parfaitement contrôlées sur des échantillons, synthétisés en présence d'amorceurs de type Ziegler-Natta, contenant uniquement des unités liées en 1,4 *cis* ou 1,2 *trans* dénombrées par spectrométrie infrarouge et par RMN ¹H, nous avons mis en

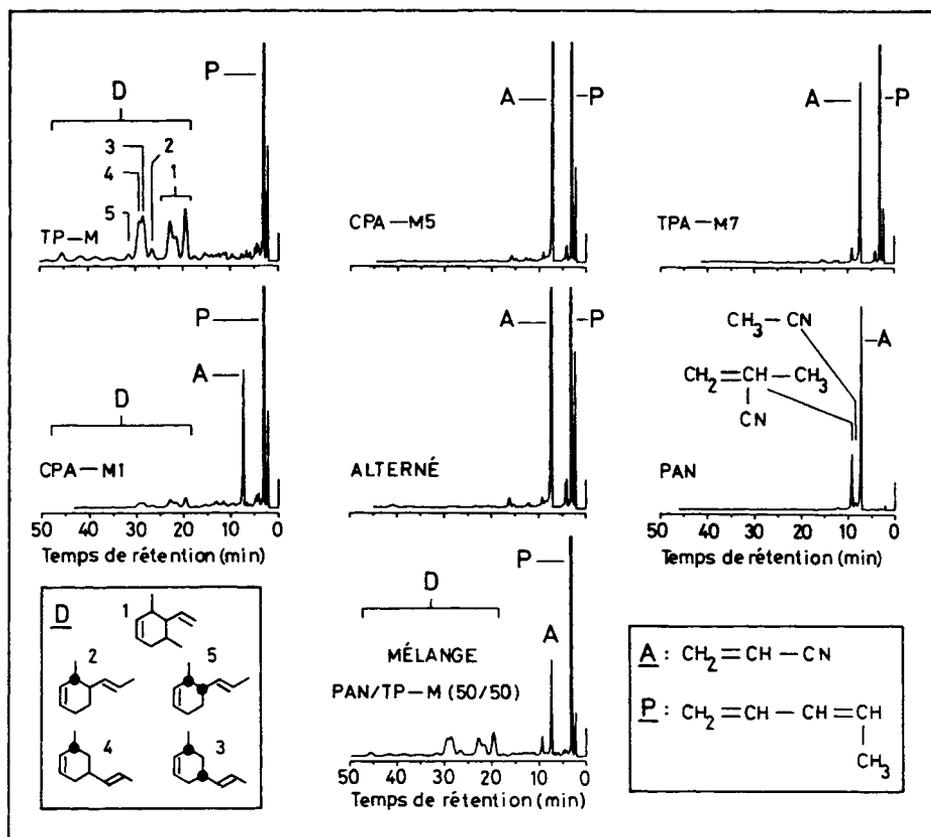


Fig. 1. Chromatogrammes (colonne XE-60 chauffée à 70°C) des produits volatils libérés par la pyrolyse éclair, à 500°C, du poly(pentadiène-1,3) (TP-M), du polyacrylonitrile (PAN), d'un mélange de ces deux homopolymères (TP-M/PAN) équimolaire en chacun des deux motifs monomère et de copolymères *cis* ou *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile. Fraction molaire d'acrylonitrile dans les copolymères (Tableau I): CPA-M1 (0.277), CPA-M5 (0.496), alterné (0.495), TPA-M7 (0.620). Pics chromatographiques: P (pentadiène-1,3 *cis* et *trans*), A (acrylonitrile), D (dimères cycliques de P), CH_3-CN (acétonitrile), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CN}$ (méthacrylonitrile).

évidence que le rendement relatif en dimères (exprimé par le rapport, aire des pics D/aire totale du chromatogramme) est directement proportionnel à la fraction cumulée (évaluée par RMN ^{13}C) des diades homogènes 1,4-1,4 et des hétéroséquences 1,4-1,2 contenues dans l'échantillon dégradé⁷⁹: L'expérience montre qu'à l'instar de celle du 1,2-polybutadiène,^{60,74} la thermolyse du 1,2-*trans*-poly(pentadiène-1,3) ne provoque l'émission d'aucun dimère caractéristique et que le pyrolysat volatil est constitué essentiellement par du monomère.⁵⁷

Compte tenu de ces résultats, il est clair que les cyclodimères récupérés ne peuvent provenir de réactions de dimérisation thermique s'effectuant entre molécules de dioléfine rétrocedées par "dégrafage" de la chaîne au cours de la pyrolyse^{80,81} ou encore entre celles-ci et les doubles liaisons rejetées en position latérale dans les résidus incorporés en 1,2, suivies d'une dépolymérisation.⁷⁷

On peut rendre compte de leur formation (Fig. 2) qui résulte manifestement de la cyclisation de deux unités 1,4 et 1,4 ou 1,4 et 1,2 consécutives dans l'en-

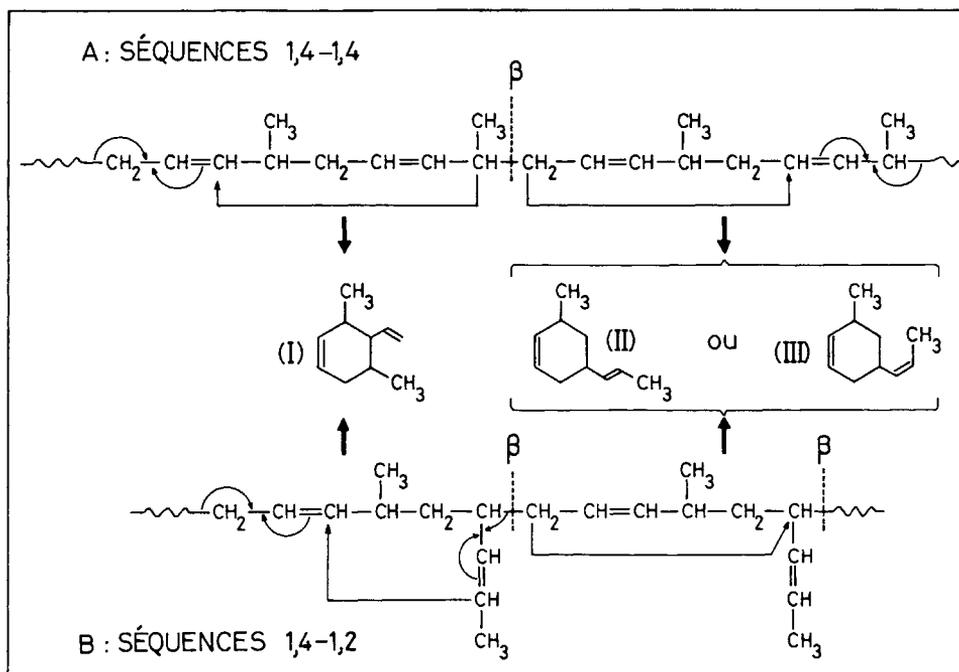


Fig. 2. Pyrolyse du poly(pentadiène-1,3): mécanismes de formation des dimères par cyclisation des séquences homogènes 1,4-1,4 (schéma A) ou des hétérodiades 1,4-1,2 (schéma B). (I) diméthyl-3,5 vinyl-4 cyclohexène-1 (quatre stéréoisomères *cis/trans*); (II) méthyl-3 *trans* propényl-5 cyclohexène-1 (deux stéréoisomères *cis/trans*); (III) méthyl-3 *cis* propényl-5 cyclohexène-1 (non détecté dans les produits de thermolyse).

chaînement en se fondant sur des mécanismes analogues à ceux qui ont déjà été proposés pour interpréter la production des dimères libérés lors de la thermolyse du polyisoprène.^{75-78,81} Ces processus de formation sont basés sur une scission homolytique des jonctions thermolabiles C—C, situées en position β des liaisons éthyléniques, suivie d'une cyclisation [éventuellement précédée d'un réarrangement du radical allylique,⁷⁸ Fig. 2(B)] par réaction du centre radicalaire ainsi créé avec un carbone trigonal contenu dans une unité diénique adjacente (réaction de rétropropagation). Notons que l'on peut aussi envisager [Fig. 2(B)], comme source de dimères, la cyclisation d'une diade isolée (biradical) par double scission en β dans la chaîne.^{77,81}

Rappelons qu'en nous appuyant sur ces mêmes mécanismes réactionnels, nous avons pu lors d'une étude antérieure⁵⁸ imputer la formation, parfois très importante (jusqu'à 40% de l'ensemble de la fraction dimère) lorsqu'il s'agit de poly(pentadiène-1,3) d'origine anionique, des cyclodimères stéréoisomères du type méthyl-3 propényl-4 cyclohexène-1 (Fig. 1, TP-M) à l'existence dans l'enchaînement de jonctions irrégulières 4,1-1,4 (addition "queue-queue") dont la fréquence est faible dans le polydiène synthétisé par voie radicalaire.⁵⁵

À côté de ces processus "idéaux" de fragmentations en monomères et dimères, on doit admettre qu'il existe aussi la possibilité de ruptures du squelette hydrocarboné à d'autres endroits qu'en β des doubles liaisons, ainsi que de réactions secondaires diverses et de dégradation à un stade plus poussé que celui de la

molécule de monomère. Ces multiples phénomènes, mal connus, qui sont d'autant plus favorisés que la microstructure de l'enchaînement est moins régulière et surtout que la température de thermolyse est plus élevée, expliquent la présence dans la fraction volatile du pyrolysate de très nombreux produits annexes (6-7% de l'aire totale du pyrogramme de TP-M à 500°C, Fig. 1) dont la séparation est malaisée et parmi lesquels nous avons pu identifier, par CG-SM dans des conditions opératoires précisées précédemment (se reporter au paragraphe

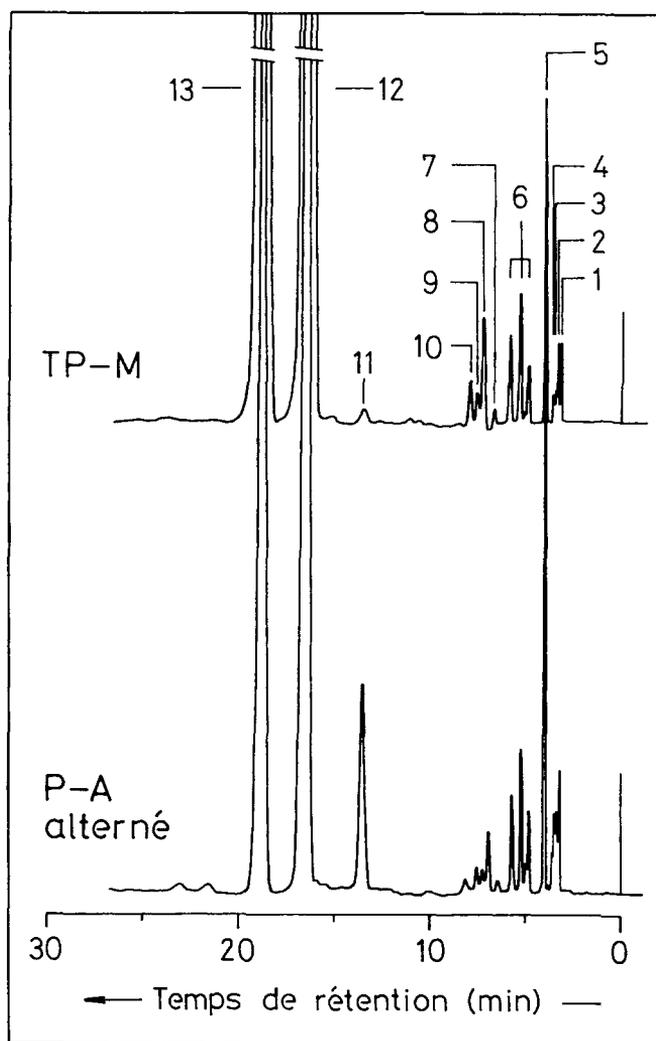


Fig. 3. Chromatogrammes (colonne β,β' -oxydipropionitrile chauffée à 35°C) de la fraction volatile C_1-C_8 libérée par la pyrolyse éclair, à 500°C, du poly(pentadiène-1,3) (TP-M) et du copolymère alterné pentadiène-1,3-acrylonitrile (P-A). (1) CH_4 (méthane); (2) C_2H_6 (éthane); (3) C_2H_4 (éthylène); (4) C_3H_8 (propane); (5) C_3H_7 (propylène); (6) C_4H_8 ; (7, 8, 10) C_5H_{10} ; (9) C_4H_6 (butadiène-1,3); (11) C_5H_8 (isoprène); (12) C_5H_8 (*trans*-pentadiène-1,3); (13) C_5H_8 (*cis*-pentadiène-1,3).

“Analyse des Produits de Dégradation”), les fragments les plus légers (C_1-C_5) dont nous avons reproduit le chromatogramme sur la Figure 3.

Il convient de signaler ici qu'en analysant la fraction C_1-C_5 libérée par des échantillons de microstructure très différenciée,⁷⁹ nous avons observé que la pyrolyse éclair du poly(pentadiène-1,3) restitue le diène monomère sous ses deux formes isomères *trans* (TP) et *cis* (CP) (Fig. 3) dans un rapport molaire, noté $\Delta(\text{TP})/\Delta(\text{CP})$, dont la valeur est quasiment indépendante de l'origine du matériau décomposé ($1.7 < \Delta(\text{TP})/\Delta(\text{CP}) < 1.8$ à 500°C) et, en outre, très peu sensible à la température choisie pour effectuer la pyrolyse puisqu'à 900°C on trouve que ce même rapport $\Delta(\text{TP})/\Delta(\text{CP})$ est compris entre 1.6 et 1.7.

Pyrolyse du Polyacrylonitrile

En raison de sa singularité, le comportement thermique du polyacrylonitrile (PAN), matériau utilisé industriellement comme précurseur des “fibres de carbone,” a suscité de nombreux travaux. Les expériences conduites à des températures comprises entre 400 et 800°C ont permis d'identifier et de doser un certain nombre de produits volatils qui résultent de sa pyrolyse, incluant en particulier l'ammoniac, l'acide cyanhydrique, et divers mononitriles organiques parmi lesquels l'acrylonitrile, l'acétonitrile, le méthacrylonitrile, le propionitrile, et le vinylacétonitrile sont généralement cités comme étant les plus abondants.^{68,82-87} En outre en analysant le pyrolysats dans des conditions de séparation chromatographique appropriées, quelques auteurs ont révélé qu'il se forme également, en proportions relatives importantes, voire très majoritaires aux basses températures, des fragments plus lourds correspondant à des dimères ou des trimères du nitrile acrylique.^{41,43,47,84,87}

Malgré les nombreuses investigations menées sur la décomposition thermique du PAN, on constate, en confrontant les mémoires publiés sur la question, qu'il subsiste néanmoins des points de désaccord, concernant la nature et le rendement relatif des produits dégagés, inhérents principalement aux différences parfois fondamentales entre les techniques expérimentales mises en oeuvre pour étudier ce phénomène, mais provenant peut-être aussi des caractéristiques spécifiques des échantillons examinés (origine, microstructure, masse moléculaire).⁸⁴

Pour notre part, la thermolyse du PAN radicalaire conduite à 500°C, dans les conditions opératoires énoncées précédemment (se reporter à la “Partie Expérimentale”) nous a fourni le pyrogramme présenté en exemple sur la Figure 1. Conformément à des résultats antérieurs,⁸⁷ on observe que le pyrolysats volatil élué est constitué principalement par de l'acrylonitrile monomère (Fig. 1, PAN: le pic A occupe environ 70% de l'aire totale du chromatogramme) accompagné de méthacrylonitrile et d'acétonitrile dont les signaux chromatographiques correspondants représentent, respectivement, 25 et 5% de l'aire totale limitée par le pyrogramme. Cette dernière croit rapidement avec l'élévation de la température de pyrolyse: multipliée par un facteur 5 lorsque celle-ci varie de 500 à 900°C. Ce phénomène, qui traduit un accroissement important du rendement en substances volatiles, notamment en monomère, correspond à une augmentation de la contribution des processus de fragmentation homolytique de l'enchaînement au détriment des réactions d'hétérocyclisation des groupements nitrile latéraux.^{68,84} Simultanément, on observe que l'élévation de la température

affecte également la distribution de l'éluat: ainsi à 900°C les fractions respectives (aires des pics) d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile, et d'acétonitrile deviennent dans l'ordre voisines de 81.5, 12, et 6.5%. Par contre, même à cette haute température, la décomposition de la prise d'essai ne provoque pas l'émission d'une proportion plus grande des fragments, non identifiés, de forte volatilité que l'on décèle au début du pyrogramme (Fig. 1, PAN: temps de rétention de l'ordre de 2 min).

Pyrolyse des Mélanges de Poly(pentadiène-1,3) et de Polyacrylonitrile

En pyrolysant, selon le protocole opératoire adopté dans le présent travail, un mélange de poly(pentadiène-1,3) et de polyacrylonitrile en proportions quelconques, on constate (Fig. 1, mélange 50/50 en unités monomère P/A) que le chromatogramme des produits volatils élués correspond très exactement, du point de vue qualitatif, à la superposition des pyrogrammes caractéristiques des deux homopolymères (absence de pic nouveau). C'est également vrai sur le plan quantitatif puisque les rendements relatifs des fragments spécifiquement libérés par la thermolyse du TP-M ou du PAN (Fig. 1, D et P pour le premier et A, méthacrylonitrile, et acétonitrile pour le second) conservent des valeurs respectives constantes quelle que soit la composition du mélange examiné et tout à fait identiques à celles qui sont déterminées à partir des pyrogrammes de chacun des deux homopolymères thermodégradés séparément.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence que la pyrolyse éclair des mélanges TP-M/PAN n'est accompagnée d'aucun effet secondaire: il n'y a pas d'influence de la décomposition de l'un des matériaux sur celle de l'autre. Ils prouvent, en outre, que les variations de poids des deux homopolymères dans les diverses combinaisons étudiées (poids total de la prise d'essai: 50 μ g) n'affectent pas de façon sensible les processus de pyrolyse mis en jeu.⁶⁹

Il résulte de ce comportement, comme nous le verrons plus en détail dans la suite, que la valeur du rapport molaire des deux comonomères A et P récupérés par pyrolyse éclair, à une température donnée, d'un mélange binaire poly(pentadiène-1,3)/polyacrylonitrile est directement proportionnelle à celle du rapport homologue des fractions molaires de motifs A et P qui y sont contenus.

Pyrolyse des Copolymères Pentadiène-1,3-Acrylonitrile

L'examen des pyrogrammes des copolymères (CPA-M1, CPA-M5, alterné, et TPA-M7) rassemblés dans la Figure 1, suscite quelques commentaires.

En premier lieu, il apparaît dans tous ces chromatogrammes que l'ensemble cumulé des deux comonomères A et P libérés constitue la fraction principale du pyrolysat volatil et que la production des cyclodimères du pentadiène-1,3, notée $\Delta(D)$, est très faible (CPA-M1: $\Delta(D)/\Delta(P) = 0.046$; TP-M: $\Delta(D)/\Delta(P) = 0.10$), voire nulle lors de la pyrolyse du copolymère alterné ou des produits d'origine radicalaire dès qu'ils contiennent, comme CPA-M5 ou TPA-M7 (Fig. 1, Tableau I), un taux molaire de motifs acryliques supérieur à environ 45%.

Etant donné que la copolymérisation radicalaire d'un mélange binaire de pentadiène-1,3 et d'acrylonitrile conduit à des enchaînements macromoléculaires où la distribution des deux types de résidus A et P est fortement alter-

née,^{54,56} il s'avère tout à fait naturel que le rendement en dimères (D) émis par thermolyse de ces produits soit minime, si l'on se reporte aux divers processus qui concourent à leur formation basée exclusivement, comme nous l'avons précédemment suggéré [se reporter au paragraphe "Pyrolyse du Poly (pentadiène-1,3)"] sur la cyclisation de deux unités diéniques (1,4 et 1,4 ou 1,4 et 1,2) consécutives dans l'enchaînement. Compte tenu de ces observations, il nous a semblé alors légitime de rechercher, si en contrepartie il ne se formait pas à partir des hétérodiades PA, des "cyclodimères hybrides" de structure identique à l'un ou l'autre de ceux (méthyl-3 cyano-4/ou 5 cyclohexène-1) qui résultent d'une réaction de Diels-Alder entre l'isomère *trans* du diène et le nitrile acrylique.^{72,73} A cette fin, nous avons effectué quelques expériences spécifiques (se reporter au paragraphe "Analyse des Produits de Dégradation"), conduites notamment sur le copolymère alterné, qui n'ont pas révélé clairement la présence, tout au moins en quantité importante, des produits en question dans les pyrolysats.

En analysant les pyrogrammes (Fig. 1) qui caractérisent respectivement l'échantillon TPA-M7, copolymère le plus riche en résidus A (62%) dans la série étudiée, et CPA-M5 de composition équibinaire, on a constaté que le léger excédent (12%) d'acrylonitrile incorporé dans le premier provoque un accroissement très marqué de la quantité de méthacrylonitrile dégagée lors de sa pyrolyse. Ainsi la valeur du rapport des aires des pics du couple méthacrylonitrile/acrylonitrile qui est égale à 0.065, pour CPA-M5, s'accroît de plus du double (0.135) dans le cas de TPA-M7. Pour le polyacrylonitrile ce même rapport s'élève à 0.375, tandis qu'il s'abaisse à environ 0.04 dans le cas du copolymère alterné. Ce phénomène, déjà observé dans une étude du même type consacrée à des systèmes butadiène-acrylonitrile,⁶⁰ est imputable à l'augmentation très rapide, dès que le taux de comonomère A contenu dans l'enchaînement PA devient majoritaire, de la fréquence des diades homogènes AA⁵⁶ reconnues comme précurseurs essentiels des molécules de méthacrylonitrile libérées.^{60,68}

Dans la Figure 3, où sont superposés les chromatogrammes des fragments légers (hydrocarbures C₁-C₅) qui sont produits au cours de la pyrolyse éclair, à 500°C, du poly (pentadiène-1,3) et du copolymère alterné, on constate que la composition de chacun des deux éluats est très voisine, à l'exception d'une substance dont le signal chromatographique (pic 11, temps de rétention: 13.5 min) précède celui qui correspond à la forme *trans* du diène monomère (TP). Compte tenu de sa masse moléculaire ($M = 68$, déterminée par spectrométrie de masse) et de sa durée de rétention, nous pensons qu'il s'agit d'isoprène sans pouvoir toutefois justifier clairement sa formation en quantité nettement plus importante lors de la dégradation thermique des copolymères (en particulier de l'alterné) qu'au cours de celle du polydiène. Il convient de signaler ici que nous avons par ailleurs trouvé également de l'isoprène, en proportion notable, dans les chromatogrammes des produits volatils libérés par la thermolyse de certains polymères du pentadiène-1,3 synthétisés par d'autres voies (amorçage Ziegler-Natta notamment⁷⁹). On notera pour clore l'étude de cette fraction particulière de l'éluat, que la pyrolyse des copolymères restitue aussi la dioléfine monomère sous ses deux configurations *trans* (TP) et *cis* (CP) (Fig. 3) dans un rapport molaire qui, mesuré à 500°C sur le pyrogramme du copolymère

alterné, est $\Delta(TP)/\Delta(CP) = 1.85$, comparable au rapport homologue compris entre 1.7 et 1.8 qui caractérise le polydiène.

Les expériences ont montré que le profil des pyrogrammes des copolymères se modifie assez fortement avec la température de pyrolyse (Fig. 4, exemple de CPA-M5). La production des hydrocarbures très légers augmente rapidement avec l'élévation de ce paramètre. A 900°C, la proportion de ces produits devient très importante par suite de l'accroissement de la fréquence des réactions de cracking à un stade plus poussé que celui de la molécule de pentadiène-1,3. Il en résulte, outre un abaissement significatif du rendement relatif en diène monomère contrairement à celui du nitrile acrylique, une diminution importante de la résolution du chromatogramme dans la région d'éluion de P (Fig. 4, entre 0 et 4 min), conduisant, par voie de conséquence, à une moindre précision des mesures. A l'opposé, en opérant à des températures de pyrolyse inférieures à 500°C (essais réalisés à 450°C), on franchit le seuil sous lequel la prise d'essai (50 µg) n'est plus entièrement volatilisée au terme des 4 s (durée maximum)

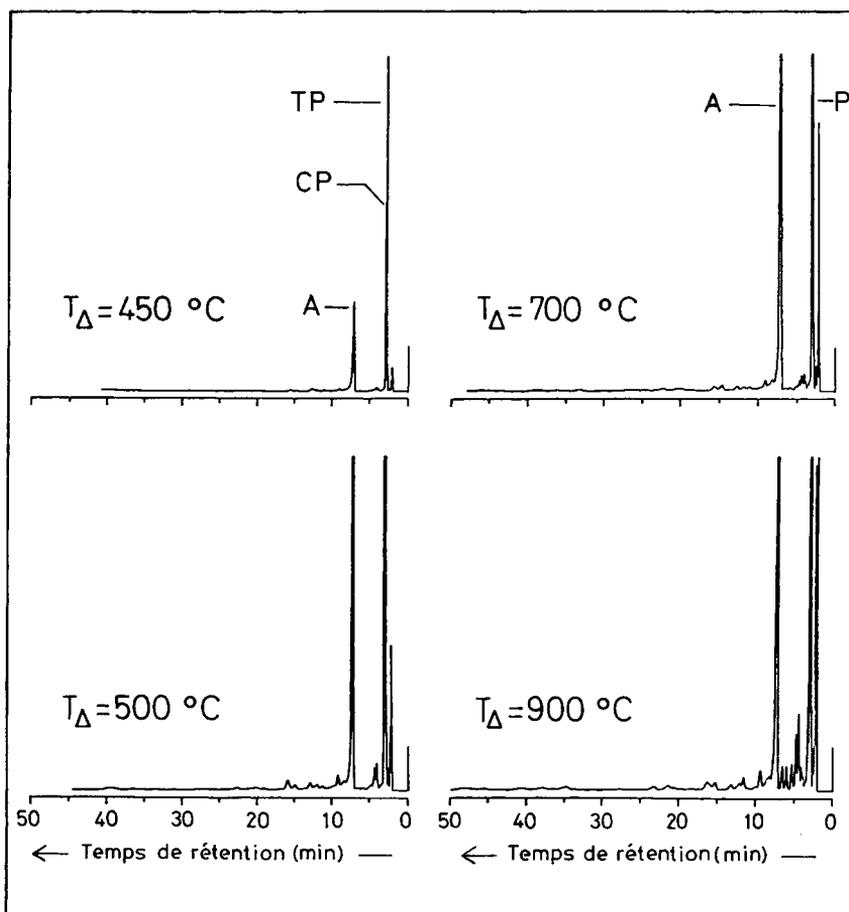


Fig. 4. Influence de la température de pyrolyse (T_{Δ}) sur le profil du pyrogramme (colonne XE-60 chauffée à 70°C) d'un copolymère radicalaire pentadiène-1,3-acrylonitrile: exemple de l'échantillon équilibré CPA-M5. (TP) *trans*-pentadiène-1,3; (CP) *cis*-pentadiène-1,3; (P) pentadiène-1,3 (*cis* + *trans*); (A) acrylonitrile.

pendant lesquelles est maintenue la température choisie. A 450°C, l'ensemble cumulé des pics du chromatogramme, dans lequel n'apparaissent quasi-exclusivement que les signaux correspondant aux deux comonomères (Fig. 4), présente une aire très réduite (3-6 fois plus petite, selon la composition du copolymère, que celle évaluée à 500°C) qui résulte de la conjonction de deux phénomènes: dégradation incomplète de l'échantillon (prouvée en effectuant une double pyrolyse de la même prise d'essai) et accroissement du rendement en fragments lourds (formation favorisée à basse température²²) non élués dans les conditions de séparation chromatographique utilisées. Des observations du même type ont été rapportées dans un article antérieur consacré à la pyrolyse, effectuée dans des conditions semblables aux nôtres, de copolymères styrène-acrylonitrile pour lesquels le rendement en monomères a été trouvé insignifiant tant que la température de dégradation n'excédait pas 480°C.⁸⁸

D'une façon générale, le choix de la température de pyrolyse est fonction du but poursuivi. Il s'agit, en l'occurrence, d'élaborer une méthode d'analyse de la structure primaire (composition et distribution des séquences) des copolymères PA sur la base des quantités de comonomères restituées par leur thermolyse. Aussi nous nous sommes attachés à conduire les expériences à plusieurs températures, fixées entre 500 et 800°C compte tenu des remarques énoncées précédemment, afin de comparer les données obtenues et d'examiner s'il existe éventuellement, dans cet intervalle, une température optimale ou au contraire inadéquate pour atteindre les informations recherchées.

Etude du Rapport Molaire des Monomères Régénérés par Pyrolyse

Les quantités de moles $\Delta(A)$ et $\Delta(P)$ de chacun des comonomères A et P libérées par décomposition thermique d'un poids donné d'échantillon (copolymère ou mélange des homopolymères) contenant ces deux entités dans des proportions molaires respectives $P_1(A)$ et $P_1(P)$ peuvent s'exprimer par des relations du type

$$\Delta(A) = \frac{1}{f_A} S_A = k_A N_M P_1(A) \quad (1)$$

$$\Delta(P) = \frac{1}{f_P} S_P = k_P N_M P_1(P) \quad (2)$$

dans lesquelles S_A et S_P sont les aires occupées par les pics chromatographiques correspondant aux monomères A et P restitués dont les facteurs de réponse molaire pour le détecteur à ionisation de flamme sont respectivement f_A et f_P ; N_M désigne le nombre total de moles d'unités monomère A et P pyrolysées; k_A et k_P sont des coefficients (probabilités d'émission des espèces A ou P) qui traduisent l'amplitude du processus de dépolymérisation de l'enchaînement: ils dépendent non seulement de la microstructure du matériau examiné, mais aussi des conditions opératoires dans lesquelles est conduite la pyrolyse (type d'appareillage et paramètres expérimentaux).

En divisant membre à membre les eqs. (1) et (2), on élimine en particulier le terme N_M , difficile à estimer avec une bonne précision en raison des très

faibles quantités de produit déposées sur l'élément chauffant, et on aboutit ainsi au rapport molaire

$$\frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} = \frac{1}{0.480} \frac{S_A}{S_P} = \frac{k_A}{k_P} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} \quad (3)$$

dont on peut atteindre aisément la valeur numérique en se référant au pointé expérimental correspondant S_A/S_P évalué directement sur le pyrogramme. Nous en avons étudié l'évolution en fonction de la température de pyrolyse (T_Δ) d'une part et de la composition chimique des divers échantillons examinés d'autre part.

Influence de la Température de Pyrolyse

Cet effet est illustré sur la Figure 5 où sont rassemblés, pour comparaison, les tracés qui représentent la variation, en fonction de la température de thermolyse, du rapport molaire $\Delta(A)/\Delta(P)$ (Tableau II) des monomères libérés par la décomposition des divers copolymères radicalaires et alternés que nous avons synthétisés, ainsi que les diagrammes homologues correspondant à quelques mélanges des deux homopolymères (TP-M et PAN) dont le domaine de composition en unités A et P se superpose à celui couvert par la gamme d'échantillons de copolymères étudiés: $P_1(A)/P_1(P)$ variant entre 30/70 et 60/40.

L'examen comparatif de ces graphiques permet d'en dégager les quelques remarques suivantes:

- (i) Entre 500 et 800°C, la valeur numérique du rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ (Tableau II), pour un copolymère de composition donnée, ne subit pas de

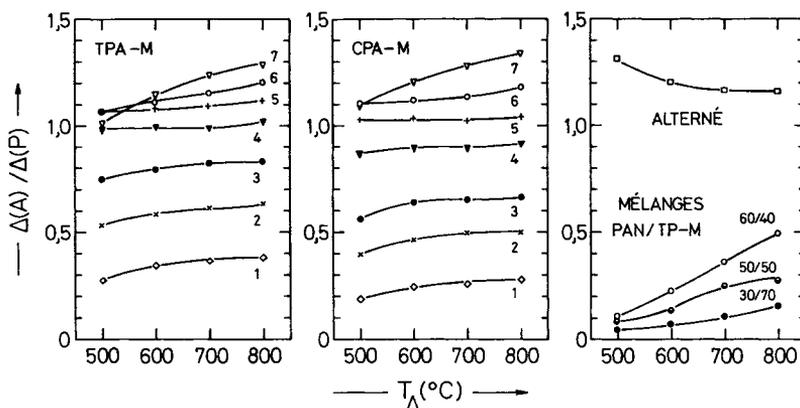


Fig. 5. Influence de la température de pyrolyse (T_Δ) sur la valeur du rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ des quantités molaires de monomères A (acrylonitrile) et P (pentadiène-1,3) libérées par les copolymères radicalaires acrylonitrile-pentadiène-1,3 *trans* ou *cis* (TPA-M ou CPA-M, respectivement), un copolymère régulièrement alterné et des mélanges des deux homopolymères (PAN/TP-M). Les numéros 1-7 indexés aux courbes correspondent aux différents échantillons TPA-M et CPA-M étudiés (Tableau I); les rapports 60/40, 50/50, et 30/70 désignent la composition molaire, en motifs monomère A/P, des mélanges pyrolysés.

TABLEAU II
 Rapport molaire $\Delta(A)/\Delta(P)$ des Monomères A et P Restitués par Pyrolyse Éclair, entre 500 et 800°C, des Copolymères de *Trans*- ou *Cis*-Pentadiène-1,3 et d'Acrylonitrile Préparés, en Masse, par Voie Radicalaire (TPA-M et CPA-M, Respectivement) et d'un Échantillon de Référence Régulièrement Alterné

<i>Trans</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile					<i>Cis</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile				
Echantillon ^a	$\Delta(A)/\Delta(P)$				Echantillon ^a	$\Delta(A)/\Delta(P)$			
	500°C	600°C	700°C	800°C		500°C	600°C	700°C	800°C
TPA-M1	0.276	0.347	0.368	0.382	CPA-M1	0.188	0.244	0.257	0.278
TPA-M2	0.533	0.587	0.614	0.633	CPA-M2	0.394	0.462	0.496	0.499
TPA-M3	0.749	0.796	0.827	0.830	CPA-M3	0.560	0.639	0.651	0.661
TPA-M4	0.986	0.992	0.990	1.021	CPA-M4	0.863	0.895	0.893	0.912
TPA-M5	1.071	1.086	1.092	1.120	CPA-M5	1.029	1.031	1.024	1.040
TPA-M6	1.064	1.115	1.156	1.207	CPA-M6	1.102	1.119	1.135	1.181
TPA-M7	1.014	1.146	1.240	1.283	CPA-M7	1.091	1.204	1.279	1.336
Alterné	1.313	1.203	1.168	1.161					

^a Composition reportée dans le Tableau I.

variation très marquée avec l'évolution de la température de pyrolyse, à l'opposé de ce qui se produit dans le cas des mélanges d'homopolymères (PAN/TP-M). Ainsi, en passant de 500 à 800°C, le rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ estimé sur le pyrogramme respectif des trois mélanges contenant 60, 50, et 30% de résidus A est multiplié, dans l'ordre, par 4.3, 3.5, et 3.7: à comparer aux facteurs multiplicatifs homologues qui, pour l'ensemble des copolymères étudiés, s'échelonnent entre 1 et 1.5. Ces résultats très différenciés témoignent de l'influence prépondérante exercée par la microstructure du matériau sur son comportement thermique. Ils s'accordent tout à fait, dans le cas des mélanges, avec ce qui a déjà été rapporté sur la thermodécomposition du PAN^{68,84,85,87} d'une part et sur celle des polymères de diène d'autre part (pentadiène-1,3,⁷⁹ butadiène,^{87,89} isoprène,^{66,77,90} à savoir que: si la quantité de monomère libérée (rendement de la récupération) par la pyrolyse du premier est nettement plus faible que celle restituée par la décomposition thermique des seconds [d'où $\Delta(A)/\Delta(P) \ll 1$], en revanche elle augmente beaucoup plus rapidement avec l'élévation de la température de dégradation (Fig. 5).

- (ii) Dans le cas d'un copolymère radicalaire équilibré, la valeur du quotient de $\Delta(A)/\Delta(P)$ demeure quasiment constante, proche de l'unité, dans tout l'intervalle de température exploré (Tableau II, Fig. 5: TPA-M4 et CPA-M5). Par contre, le comportement thermique de l'échantillon de référence strictement alterné se distingue de celui des équilibrés radicalaires, eux-mêmes de structure hautement alternée,^{54,56} par une baisse, entre 500 et 700°C, de la cote du rapport molaire $\Delta(A)/\Delta(P)$. Cette évolution singulière, vraisemblablement imputable à la microstructure de la chaîne sans que l'on puisse pour autant en préjuger la cause exacte, est inverse de celles que l'on observe (Fig. 5) pour tous les échantillons étudiés (copolymères et mélanges PAN/TP-M).

- (iii) L'allure générale de chacun des tracés (TPA-M1 à TPA-M7 et CPA-M1 à CPA-M7) est spécifique de la composition du copolymère auquel il correspond (Tableau I).

Influence de la Composition et de la Microstructure de l'Échantillon

Les résultats de cette étude sont présentés dans les Tableaux II et III et portés sous forme graphique dans la Figure 6 pour chacune des quatre températures (500, 600, 700, 800°C) auxquelles ont été conduites les expériences.

L'observation de ces diagrammes démontre clairement que le rapport molaire $\Delta(A)/\Delta(P)$ des deux comonomères A et P régénérés par pyrolyse ne dépend pas uniquement de leur taux respectif dans l'échantillon thermolysé mais aussi de la façon dont ils sont distribués dans les enchaînements.

Ainsi le comportement thermique des mélanges PAN/TP-M, assimilables à des copolymères biséquencés de microstructure identique poly(A)-poly(P), est caractérisé par le fait qu'il y a proportionnalité directe entre la valeur de $\Delta(A)/\Delta(P)$ et celle du rapport $P_1(A)/P_1(P)$ des fractions molaires d'unités monomère A et P contenues dans la prise d'essai. En effet, comme l'indique l'examen de la Figure 6, les relevés expérimentaux obtenus en pyrolysant ces matériaux ont pu être rassemblés sur des tracés rectilignes, positionnés par la méthode des moindres carrés (facteur de corrélation linéaire très proche de l'unité, Tableau III) dont la valeur de la pente q [k_A/k_P dans l'éq. (3)] augmente rapidement, conformément avec ce que nous avons déjà mentionné (se reporter à (i) dans le paragraphe "Influence de la Température de Pyrolyse"), en fonction de l'élévation de la température de dégradation (multipliée par 3.9 lorsque T_Δ croît de 500 à 800°C, Tableau III).

En revanche, dans le même intervalle de composition, on constate (Fig. 6) que la pyrolyse des copolymères radicalaires fournit des données analytiques très différentes dont la distribution de type sigmoïde (k_A/k_P varie avec chaque échantillon) prouve manifestement que la répartition des deux résidus A et P le long de l'enchaînement exerce une influence profonde sur le rendement en chacun des monomères. Ce rôle très important de la microstructure, qui curieusement n'a pas été signalé dans des études antérieures du même type^{60,62} consacrées à des systèmes analogues (copolymères radicalaires butadiène-ac-

TABLEAU III
Pente (q) du Tracé Rectiligne (Fig. 6) $\Delta(A)/\Delta(P) = qP_1(A)/P_1(P)$ Représentatif dans l'Approximation des Moindres Carrés, de la Variation du Rapport Molaire $\Delta(A)/\Delta(P)$ des Monomères A et P Libérés par Pyrolyse Éclair des Mélanges de Poly(pentadiène-1,3) et de Polyacrylonitrile en Fonction du Rapport des Fractions Molaires $P_1(A)/P_1(P)$ des Unités A et P Qu'ils Contiennent.

T_Δ (°C) ^a	q	f^b
500	0.077	0.994
600	0.137	0.995
700	0.239	0.999
800	0.304	0.993

^a Température de pyrolyse.

^b Facteur de corrélation linéaire.

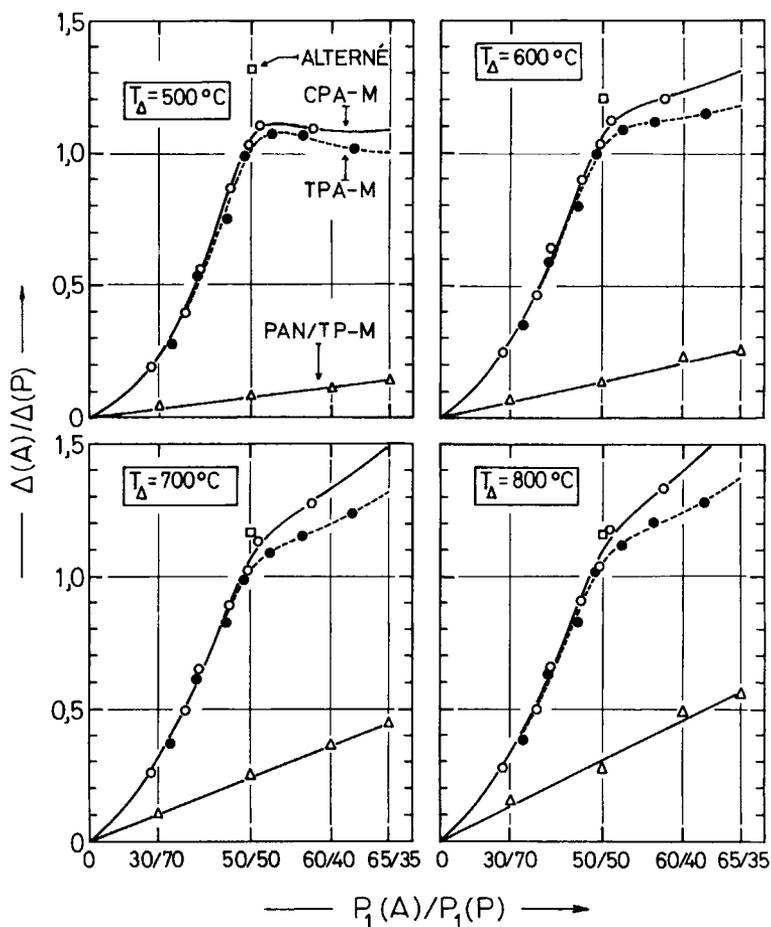


Fig. 6. Variation du rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ des quantités molaires de monomères A (acrylonitrile) et P (pentadiène-1,3) libérées par pyrolyse éclair, conduite entre 500 et 800°C, de copolymères radicalaires *trans*- ou *cis*-pentadiène-1,3-acrylonitrile (TPA-M et CPA-M, respectivement), d'un copolymère alterné et de mélanges (PAN/TP-M) des deux homopolymères en fonction du rapport des fractions molaires $P_1(A)/P_1(P)$ des deux unités A et P incorporées dans les échantillons dégradés. Relevés expérimentaux: (○) CPA-M; (●) TPA-M; (□) alterné; (△) mélange d'homopolymères. Courbes (—) et (----): distributions calculées par éq. (9); droite (—): distribution calculée par éq. (11).

rylonitrile), apparaît ici particulièrement évident quand on compare, à la composition équilibrée (Fig. 6, $P_1(A)/P_1(P) = 50/50$), la valeur du rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ correspondant aux trois types de matériaux (copolymères radicalaires et alternés, mélanges d'homopolymères) que nous avons étudiés. On conçoit assez bien qu'à l'équimolécularité, le rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ atteigne sa cote maximale pour l'échantillon régulièrement alterné car, dans ce cas, la formation du comonomère A n'est plus perturbée par les divers processus (réactions d'hétérocyclisation des groupes nitrile ou production de dimères AA et de trimères AAA^{47,84}) qui sont très favorisés lors de la pyrolyse de blocs homogènes poly(A) et abaissent donc considérablement le rendement de la dépolymérisation.

En nous fondant sur cette dernière observation, nous pensons pouvoir interpréter le décalage, certes souvent faible mais systématique, que l'on remarque (Fig. 6) entre les deux distributions de points expérimentaux qui caractérisent, pour l'une, les copolymères radicalaires CPA-M préparés à partir du *cis* pentadiène-1,3 et, pour l'autre, les produits homologues TPA-M issus du diène *trans*. En effet si on adopte comme indice d'alternance de l'enchaînement, la valeur du produit des rapports de réactivité associés à chaque couple de monomères CP/A et TP/A, respectivement $r_{CP}r_A = 0.006$ et $r_{TP}r_A = 0.009$, il est naturel de trouver qu'à composition strictement équivalente, la cote du pointé $\Delta(A)/\Delta(P)$ soit plus élevée lorsque l'échantillon décomposé est du type CPA-M dont la structure est légèrement plus alternée ($r_{CP}r_A < r_{TP}r_A$) que celle de son homologue TPA-M.

En conclusion, il ressort de l'ensemble des considérations précédentes que la probabilité d'émission d'une molécule de monomère P ou A, lors de la pyrolyse éclair des copolymères PA, dépend fortement de la nature de son environnement immédiat dans la chaîne, donc tout particulièrement du type de la séquence trimère dont elle constitue l'unité centrale. Ceci se conçoit aisément puisque le processus de dépolymérisation implique nécessairement la rupture homolytique des liaisons covalentes connectant le motif précurseur -A- ou -P- aux deux résidus qui l'encadrent. Cet "effet de frontières" ou "both-side boundary effect" dont la théorie a été développée puis appliquée essentiellement par Tsuge et collaborateurs^{41-44,46,47} est imputable aux différences entre les énergies de dissociation des jonctions C—C reliant les unités monomère incorporées dans l'enchaînement.⁵⁰ En conséquence l'amplitude de ce phénomène est sensible à la température de thermolyse comme l'atteste l'examen comparatif des diagrammes rassemblés dans la Figure 6.

Nous avons ainsi traité, sur la base de ce concept, nos données analytiques (Tableaux I, II, et III) afin d'établir des corrélations entre les rendements en comonomères et la structure primaire du copolymère dégradé.

Caractérisation des Copolymères

Evaluation des Constantes de Probabilité de Formation des Comonomères

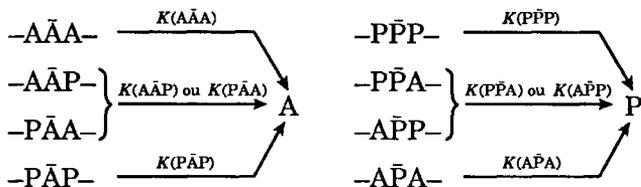
D'après la théorie de Tsuge et collaborateurs,^{43,46} les quantités molaires $\Delta(A)$ et $\Delta(P)$ de monomères A et P qui sont restituées par la pyrolyse, conduite dans des conditions opératoires données, d'un échantillon de copolymère constitué de N_M moles d'unités A et P peuvent s'exprimer par des relations du type

$$\Delta(A) = N_M [K(A\bar{A}A)P_3(AAA) + 2K(A\bar{A}P)P_3(AAP) + K(P\bar{A}P)P_3(PAP)] \quad (4)$$

$$\Delta(P) = N_M [K(P\bar{P}P)P_3(PPP) + 2K(P\bar{P}A)P_3(PPA) + K(A\bar{P}A)P_3(APA)] \quad (5)$$

dans lesquelles les termes $P_3(XXX)$ sont les concentrations respectives des triades XXX (X étant A ou P) et où les coefficients $K(X\bar{A}X)$ ou $K(X\bar{P}X)$ désignent les constantes de probabilité de formation, à partir des triades, des monomères A et P. Ces paramètres, qui traduisent l'amplitude de "l'effet de

frontières" en décrivant l'aptitude d'une séquence trimère à libérer son propre résidu central \bar{A} ou \bar{P} sous forme d'une molécule de monomère, correspondent pour chacune des deux entités A et P, aux trois éventualités suivantes:



On peut obtenir des formulations de $\Delta(A)$ ou $\Delta(P)$, du même type que les relations (1) et (2), dans lesquelles apparait la composition du copolymère décomposé exprimée en fraction molaire $P_1(A)$ ou $P_1(P)$, telles que

$$\Delta(A) = N_M P_1(A) [K(\bar{A}\bar{A}\bar{A})P_{\bar{A}\bar{A}}^2 + 2K(\bar{A}\bar{A}\bar{P})P_{\bar{A}\bar{A}}P_{\bar{A}\bar{P}} + K(\bar{P}\bar{A}\bar{P})P_{\bar{A}\bar{P}}^2] \quad (6)$$

$$\Delta(P) = N_M P_1(P) [K(\bar{P}\bar{P}\bar{P})P_{\bar{P}\bar{P}}^2 + 2K(\bar{P}\bar{P}\bar{A})P_{\bar{P}\bar{P}}P_{\bar{P}\bar{A}} + K(\bar{A}\bar{P}\bar{A})P_{\bar{P}\bar{A}}^2] \quad (7)$$

en introduisant, dans les éqs. (4) et (5), les quatre paramètres $P_{\bar{A}\bar{A}}$, $P_{\bar{P}\bar{A}}$, $P_{\bar{A}\bar{P}}$, $P_{\bar{P}\bar{P}}$ qui correspondent aux probabilités conditionnelles pour que l'extrémité active $\sim A^*$ ou $\sim P^*$ d'un macroradical en croissance fixe une molécule de monomère A ($P_{\bar{A}\bar{A}}$, $P_{\bar{P}\bar{A}}$) ou de comonomère P ($P_{\bar{A}\bar{P}}$, $P_{\bar{P}\bar{P}}$).^{7,8}

En substituant, dans (6) et (7), ces probabilités par leur expression^{7,8} en fonction des taux de réactivité r_A et r_P et du rapport $x = F_A/F_P$ des fractions molaires des deux monomères dans le mélange générateur (modèle de copolymérisation à "effet terminal"^{7,8}),

$$P_{\bar{A}\bar{P}} = \frac{1}{1 + r_A x} = 1 - P_{\bar{A}\bar{A}} \quad \text{et} \quad P_{\bar{P}\bar{A}} = \frac{1}{1 + r_P/x} = 1 - P_{\bar{P}\bar{P}} \quad (8)$$

on trouve en divisant membre à membre les deux équations ainsi obtenues que le rapport des quantités molaires $\Delta(A)/\Delta(P)$ des monomères A et P libérés par la thermolyse d'un copolymère AP est lié à sa composition par la relation

$$\frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} = \frac{P_1(A)}{P_1(P)} \left[\frac{x + r_P}{1 + r_A x} \right]^2 \underbrace{\left[\frac{K(\bar{A}\bar{A}\bar{A})r_A^2 x^2 + 2K(\bar{A}\bar{A}\bar{P})r_A x + K(\bar{P}\bar{A}\bar{P})}{K(\bar{P}\bar{P}\bar{P})r_P^2 + 2K(\bar{P}\bar{P}\bar{A})r_P x + K(\bar{A}\bar{P}\bar{A})x^2} \right]}_{k_A/k_P} \quad (9)$$

dans laquelle le produit des deux facteurs entre crochets est l'expression, en fonction de la composition x du mélange générateur, du coefficient k_A/k_P de l'éq. (3) dont la valeur, dans des conditions opératoires données, traduit, comme nous l'avons montré précédemment (Fig. 6), l'influence exercée par la distribution des unités A et P dans l'enchaînement.

L'équation (9) établie pour une répartition statistique (loi de Mayo-Lewis⁶⁵) des deux entités monomère se simplifie considérablement dans le cas d'un enchaînement régulièrement alterné ou, à l'opposé, s'il s'agit d'un mélange des deux homopolymères. En effet, en se référant aux deux expressions (6) et (7),

on aboutit pour ces deux structures particulières aux formulations réduites suivantes:

$$\frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} = \frac{K(\overline{P\bar{A}P})}{K(\overline{A\bar{P}A})} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} = \frac{K(\overline{P\bar{A}P})}{K(\overline{A\bar{P}A})} \quad \text{copolymère alterné} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} = \frac{K(\overline{A\bar{A}A})}{K(\overline{P\bar{P}P})} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} \quad \text{mélange des homopolymères} \quad (11)$$

où les valeurs des rapports $K(\overline{P\bar{A}P})/K(\overline{A\bar{P}A})$ et $K(\overline{A\bar{A}A})/K(\overline{P\bar{P}P})$ des constantes de probabilité de formation sont directement accessibles expérimentalement (pente de la droite pour les mélanges: q , Tableau III).

En nous fondant sur les trois relations (9), (10), et (11) et les données rassemblées dans les Tableaux I, II, et III, nous avons, pour chacune des températures auxquelles ont été effectuées les mesures, optimisé, par la méthode d'approximation des moindres carrés, les valeurs numériques relatives des six constantes $K(\overline{X\bar{X}X})$, exprimées en pourcentages dans le Tableau IV.

Comme on peut le constater en examinant la Figure 6, l'introduction dans l'éq. (9) des paramètres $K(\overline{X\bar{X}X})$ calculés selon cette procédure, conduit à des tracés $\Delta(A)/\Delta(P)$ vs. $P_1(A)/P_1(P)$ qui coïncident bien avec les distributions de relevés expérimentaux correspondantes (Tableaux I et II).

La lecture du Tableau IV montre qu'il y a, dans l'ensemble, un accord tout à fait satisfaisant entre les valeurs obtenues en traitant séparément les résultats analytiques relatifs aux deux séries d'échantillons TPA-M et CPA-M de copolymères étudiés: les quelques écarts observés peuvent être imputés à la légère différence de microstructure de l'ensemble de la fraction diénique (proportions relatives de motifs P liés en 1,4 *cis* ou *trans* et en 1,2 *cis* ou *trans*) contenue dans le copolymère selon qu'il est issu du couple TP/A ou CP/A.⁵⁵ En conséquence, nous avons pour les calculs, effectués dans la suite, utilisé les valeurs moyennes de ces constantes de probabilité de formation dont nous avons tracé sur la Figure 7, pour mieux les visualiser, les évolutions respectives en fonction de la température de pyrolyse.

Etude de la Composition Chimique

Sur la base des résultats précédents, nous nous sommes attachés à élaborer une méthode d'analyse qui permette de déterminer aisément, dans tout l'intervalle de composition, celle d'un échantillon quelconque de copolymère radicalaire *cis* ou *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile, en mesurant simplement, sur le pyrogramme, le rapport des quantités de comonomères qu'il restitue lors de sa fragmentation thermique.

A cette fin, nous avons transformé l'équation qui lie la composition de l'enchaînement dégradé à celle de son pyrolysate, d'un emploi peu commode écrite sous la forme (9), en procédant aux changements de variables qui s'imposent pour aboutir à une fonction dont le tracé correspondant soit, à l'instar de la courbe d'incorporation, inscrit dans un diagramme carré de composition.

Pour cela on utilise, comme variable caractéristique de la composition du mélange de monomères P et A régénérés, le taux molaire d'acrylonitrile (A) qu'il contient, noté $\Pi(A)$ et défini par la relation:

TABLEAU IV
 Constantes de Probabilité de Formation (en %) de l'Acrylonitrile (A) et du Pentadiène-1,3 (P) Libérés par les Triades à Motif Central \bar{A} ou \bar{P} au Cours de la
 Pyrolyse Éclair des Copolymères de Pentadiène-1,3 *Trans* ou *Cis* et d'Acrylonitrile (TPA-M et CPA-M, Respectivement)

T_{Δ} (°C) ^a	K (A $\bar{A}\bar{A}$)			K (A $\bar{A}\bar{P}$)			K (P $\bar{P}\bar{P}$)			K (P $\bar{P}\bar{A}$)			K (A $\bar{P}\bar{A}$)					
	K_T^b	K_C^c	K_M^d	K_T^b	K_C^c	K_M^d												
500	3.6	3.9	3.75	1.85	3.35	2.6	15.2	14.4	14.8	47.0	50.3	48.65	21.35	16.75	19.05	11.0	11.2	11.1
600	5.2	5.3	5.25	5.3	7.1	6.2	17.0	16.4	16.7	38.1	38.5	38.3	21.05	19.45	20.25	13.4	13.2	13.3
700	8.4	8.0	8.2	6.75	9.15	7.95	16.8	16.5	16.65	35.1	33.3	34.2	19.05	19.45	19.25	13.9	13.6	13.75
800	9.5	9.4	9.45	6.5	10.0	8.25	17.7	16.9	17.3	31.2	30.8	31.0	21.4	19.2	20.3	13.8	13.7	13.75

^a Température de pyrolyse.

^b Valeur déterminée sur la base des données relatives aux copolymères TPA-M.

^c Valeur déterminée sur la base des données relatives aux copolymères CPA-M.

^d Valeur moyenne de la constante de probabilité de formation du monomère A ou P: $K_M = (K_T + K_C)/2$.

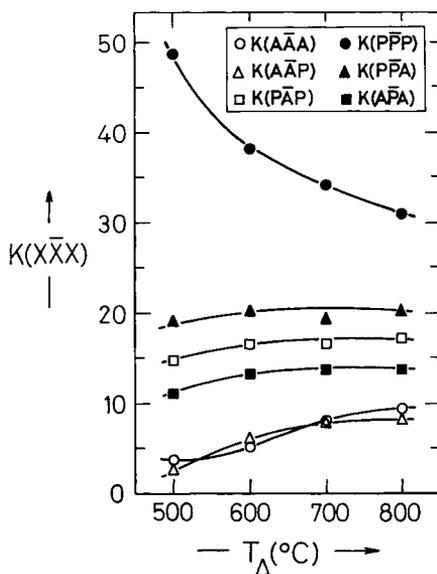


Fig. 7. Influence de la température de pyrolyse (T_{Δ}) sur la valeur relative (en %) des constantes de probabilité de formation, notées $K(X\bar{X}X)$ où X est A ou P, de l'acrylonitrile (A) et du pentadiène-1,3 (P) libérés par les triades, centrées en A ($X\bar{A}X$) ou P ($X\bar{P}X$), contenues dans les copolymères de pentadiène-1,3 et d'acrylonitrile.

$$\Pi(A) = \frac{\Delta(A)/\Delta(P)}{1 + \Delta(A)/\Delta(P)} \quad (12)$$

dans laquelle, pour parvenir à l'équation recherchée, on exprime le rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ en fonction de la seule fraction molaire $P_1(A)$ de résidus acryliques, incorporés dans le matériau pyrolysé, en substituant dans l'éq. (9) les variables $P_1(P)$ et x par les relations

$$P_1(P) = 1 - P_1(A) \quad \text{d'où} \quad \frac{P_1(A)}{P_1(P)} = \left[\frac{1}{P_1(A)} - 1 \right]^{-1} \quad (13)$$

$$x = \frac{1 - 2P_1(A) - \{4P_1(A)[1 - r_A r_P][P_1(A) - 1] + 1\}^{1/2}}{2r_A[P_1(A) - 1]} \quad (14)$$

Cette formulation (14) du rapport $x = F_A/F_P$ correspond à la racine physiquement acceptable de l'équation de copolymérisation de Mayo-Lewis.^{7,65}

Ainsi la fonction $\Pi(A)$ vs. $P_1(A)$, qui est parfaitement déterminée quand les rapports de réactivité et les constantes de probabilité de formation des comonomères sont connus, peut être utilisée pour tracer la courbe qui, dans le diagramme carré de composition, décrit l'évolution du titre $\Pi(A)$ du mélange de monomères récupéré en fonction de la composition $P_1(A)$ de l'échantillon décomposé.

Nous avons reproduit, sur la Figure 8, les graphes en question pour chacune des deux séries de produits TPA-M et CPA-M pyrolysés entre 500 et 800°C. Pour comparaison nous y avons représenté également les tracés homologues

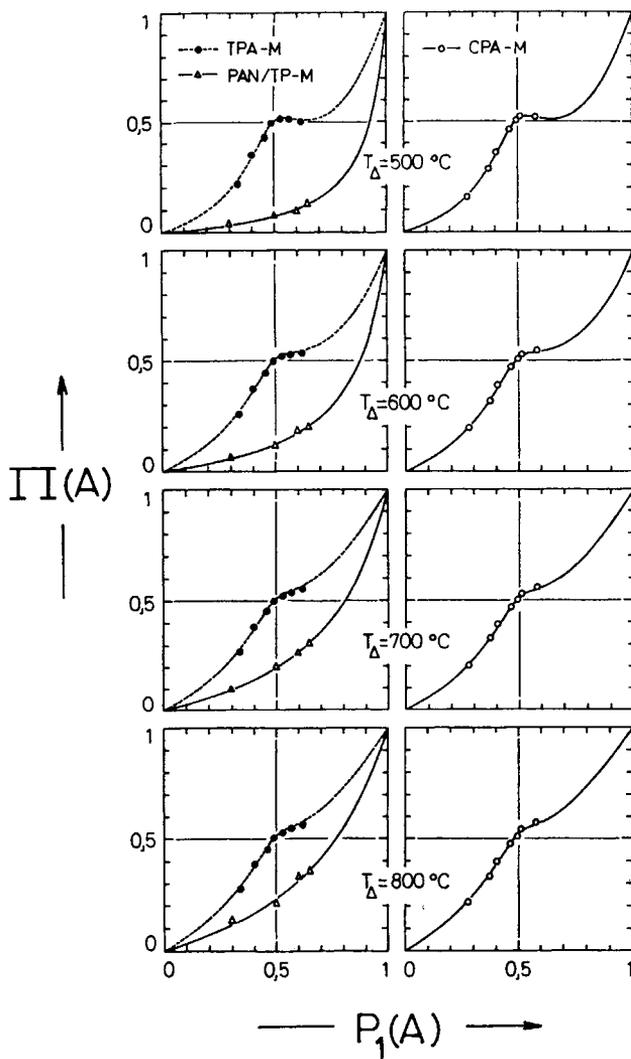


Fig. 8. Variation du taux molaire d'acrylonitrile $\Pi(A)$, contenu dans la fraction monomère restituée par pyrolyse éclair des copolymères radicalaires *cis* ou *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile (CPA-M et TPA-M, respectivement) et des mélanges (PAN/TP-M) des deux homopolymères, en fonction de la fraction molaire $P_1(A)$ de motifs acrylonitrile incorporés dans les échantillons dégradés. Relevés expérimentaux: (O, ●, Δ). Courbes (—) et (----): distributions calculées en combinant les éqs. (9), (12), (13), et (14) pour les copolymères et (11), (12), et (13) pour les mélanges d'homopolymères. T_Δ = température de pyrolyse.

qui caractérisent les mélanges d'homopolymères, positionnés en combinant les éqs. (11), (12), et (13).

D'une façon générale, on constate que les relevés expérimentaux se superposent bien sur les courbes calculées. Cette observation permet de confirmer que ces dernières ou les équations correspondantes sont effectivement utilisables pour doser, avec une bonne précision par pyrolyse éclair, la composition des copolymères radicalaires PA, à l'exception toutefois des diagrammes construits

ou des fonctions $\Pi(A)$ vs. $P_1(A)$ établies pour $T_\Delta = 500^\circ\text{C}$ dont le double changement de pente dans l'intervalle de composition compris entre environ 0.5 et 0.7 (Fig. 8) conduit, dans cette région, jusqu'à trois solutions $P_1(A)$ possibles pour une même cote $\Pi(A)$.

Les valeurs numériques de $P_1(A)$, trouvées en traitant par les équations (9), (12), (13), et (14) les données expérimentales (Tableau II) fournies par la pyrolyse à 600, 700, ou 800°C des échantillons étudiés, s'accordent dans l'ensemble de façon très satisfaisante. Elles ont été regroupées dans le Tableau V afin d'en permettre la confrontation avec les résultats que nous avons antérieurement obtenus⁵⁴ soit par microdosage de l'azote, soit par RMN du carbone ¹³C.

Détermination du "Run Number"

Le "run number" (R) ou paramètre de séquençage, qui a été introduit par Harwood et Ritchey⁵¹ pour caractériser commodément la distribution des séquences de comonomères dans un enchaînement copolymère, représente le nombre moyen de séquences homogènes (blocs constitués de résidus identiques) pour 100 unités monomère consécutives.

Il résulte de cette définition que si $P_2(AP)$ et $P_2(PA)$ désignent les fréquences respectives des hétérodiades AP et PA, il vient

$$R = 100[P_2(AP) + P_2(PA)] = 200P_2(PA) = 200P_2(AP) \quad (15)$$

TABLEAU V
Composition Chimique des Copolymères de Pentadiène-1,3 *Trans* ou *Cis* et d'Acrylonitrile:
Comparaison des Valeurs Déterminées par Analyse Chimique (Dosage de l'azote),
Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone ¹³C (RMN ¹³C) et Pyrolyse
Éclair Couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse

<i>Trans</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile						<i>Cis</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile					
Echan- tillon ^b	Analyse chimique	RMN ¹³ C ^c	$P_1(A)^a$			Echan- tillon ^b	Analyse chimique	RMN ¹³ C ^c	$P_1(A)^a$		
			Pyrolyse ^d						Pyrolyse ^d		
			600°C	700°C	800°C				600°C	700°C	800°C
TPA-M1	0.336	0.338	0.329	0.328	0.326	CPA-M1	0.277	0.289	0.271	0.273	0.275
TPA-M2	0.400	0.383	0.407	0.407	0.408	CPA-M2	0.373	0.367	0.370	0.373	0.368
TPA-M3	0.459	0.437	0.452	0.455	0.452	CPA-M3	0.404	0.397	0.417	0.415	0.413
TPA-M4	0.490	0.497	0.492	0.490	0.491	CPA-M4	0.465	0.457	0.467	0.465	0.465
TPA-M5	0.529	0.535	0.521	0.519	0.517	CPA-M5	0.496	0.506	0.493	0.492	0.489
TPA-M6	0.569	0.554	0.538	0.547	0.552	CPA-M6	0.512	0.544	0.522	0.527	0.530
TPA-M7	0.620	0.638	0.568	0.591	0.586	CPA-M7	0.580	0.617	0.618	0.604	0.603
Alterné	0.495	0.503									

^a Fraction molaire de motifs acrylonitrile incorporés dans le copolymère.

^b TPA-M1 à TPA-M7 et CPA-M1 à CPA-M7 préparés, en masse, par voie radicalaire; alterné synthétisé selon la méthode de Furukawa et collaborateurs.^{54,63}

^c Pour une description détaillée de la procédure suivie, se reporter à un article précédent.⁵⁴

^d Calculée au moyen des eqs. (9), (12), (13), et (14).

Ces relations indiquent clairement que la valeur du paramètre R est minimale ($R = 0$) pour un mélange d'homopolymères, tandis qu'elle est au contraire maximale ($R = 100$) dans le cas d'un copolymère régulièrement alterné. Entre ces deux situations limites, on peut aussi prévoir le "run number" d'un enchaînement statistique, dans tout schéma cinétique d'incorporation, d'après son expression en fonction des probabilités conditionnelles (P_{PA} et P_{AP}) d'addition des monomères, obtenue en écrivant les relations (15) sous la forme^{7,51}

$$R = 200 P_1(A) P_{AP} = 200 P_1(P) P_{PA} \quad (16)$$

d'où

$$R = 200 \frac{P_{AP} P_{PA}}{P_{AP} + P_{PA}} \quad (17)$$

rapport qui, combiné avec les formules (8), s'exprime dans le cas particulier du modèle à "effet terminal,"⁷ concernant précisément le couple pentadiène-1,3/acrylonitrile,^{54,56} par

$$R = \frac{200x}{r_A x^2 + 2x + r_P} \quad (18)$$

On sait, en outre, que les populations de triades à centre A ou P, contenues dans l'enchaînement, sont données, par exemple pour les premières nommées, par des expressions du type^{7,8}

$$P_3(AAA) = P_1(A) P_{AA}^2 = P_1(A) F_{AAA} \quad (19)$$

$$P_3(AAP) = P_3(PAA) = P_1(A) P_{AA} P_{AP} = P_1(A) F_{AAP} \quad (20)$$

$$P_3(PAP) = P_1(A) P_{AP}^2 = P_1(A) F_{PAP} \quad (21)$$

dans lesquelles F_{XAX} (X étant A ou P) désigne la fraction de triades centrées sur un motif A ($\sum F_{XAX} = 1$). Les mêmes définitions sont naturellement valables pour les triades à centre P.

Si on note R_f le "run fraction"⁷ qui est égal à un facteur 100 près au "run number," soit

$$R = 100 R_f \quad (22)$$

on peut écrire, en se référant aux relations (8) et (16), les formules

$$P_{AP} = \frac{R_f}{2P_1(A)} = 1 - P_{AA} \quad \text{et} \quad P_{PA} = \frac{R_f}{2P_1(P)} = 1 - P_{PP} \quad (23)$$

qui conduisent en les combinant avec les éqs. (19), (20), et (21) à des expressions reliant le paramètre de séquençage à la distribution des triades selon

$$F_{AAA} = P_{AA}^2 = \left[\frac{P_1(A) - R_f/2}{P_1(A)} \right]^2 \quad (24)$$

$$F_{AAP} + F_{PAA} = 2P_{AA}P_{AP} = \frac{R_f[P_1(A) - R_f/2]}{[P_1(A)]^2} \quad (25)$$

$$F_{PAP} = P_{AP}^2 = \frac{R_f^2}{4[P_1(A)]^2} \quad (26)$$

Par transformation des trois équations précédentes, on aboutit à

$$\begin{aligned} R_f &= 2P_1(A)[1 - (F_{AAA})^{1/2}] \\ &= P_1(A)[1 + (1 - 4F_{AAP})^{1/2}] = 2P_1(A)[F_{PAP}]^{1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

où, en remplaçant A par P et vice versa, on obtient des formulations symétriques du paramètre R_f en fonction des fractions de triades (PPP, PPA ou APP, APA) centrées sur un résidu diénique.

Ainsi sur la base des expressions (27) et de leurs homologues impliquant les séquences trimères à centre P, nous avons pu déterminer expérimentalement le "run number" des copolymères de *cis* ou *trans* pentadiène-1,3 et de nitrile acrylique en nous référant à des données acquises antérieurement sur la distribution des triades dans ces systèmes que nous avons étudiée par RMN du ^{13}C et décrite très en détail dans un mémoire précédent.⁵⁶ Les valeurs du paramètre R fournies par cette méthode sont reportées dans le Tableau VI.

En substituant, dans les relations (6) et (7), les probabilités conditionnelles par leur formulation respective (23) en fonction du "run fraction," on aboutit en faisant le quotient des deux équations ainsi obtenues au rapport

$$\frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} = \frac{P_1(P)}{P_1(A)} \left[\frac{\alpha R_f^2 + \beta R_f P_1(A) + \gamma [P_1(A)]^2}{\alpha' R_f^2 + \beta' R_f P_1(P) + \gamma' [P_1(P)]^2} \right] \quad (28)$$

dans lequel

$$\alpha = \frac{K(A\bar{A}A) + K(P\bar{A}P) - 2K(A\bar{A}P)}{4},$$

$$\alpha' = \frac{K(P\bar{P}P) + K(A\bar{P}A) - 2K(P\bar{P}A)}{4}$$

$$\beta = K(A\bar{A}P) - K(A\bar{A}A), \quad \beta' = K(P\bar{P}A) - K(P\bar{P}P)$$

$$\gamma = K(A\bar{A}A), \quad \gamma' = K(P\bar{P}P)$$

Il convient de remarquer ici que si $R_f = 0$, l'éq. (28) se réduit à la forme (11) qui décrit le comportement à la pyrolyse des mélanges d'homopolymères (Fig. 6).

Connaissant les grandeurs des paramètres α , β , γ , α' , β' , et γ' d'après les valeurs moyennes des constantes de probabilité de formation des monomères (Tableau IV), on peut ainsi résoudre numériquement l'éq. (28) du second degré

TABLEAU VI

Paramètre de Séquençage ou "Run Number" (R) des Copolymères Radicalaires de *Trans*- ou *Cis*-Pentadiène-1,3 et d'Acrylonitrile: Comparaison des Valeurs Déterminées Expérimentalement par RMN ^{13}C et Pyrolyse Éclair avec Celles Calculées dans le Modèle de Copolymérisation à Effet Terminal

Echantillon	<i>Trans</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile						<i>Cis</i> -pentadiène-1,3-acrylonitrile					
	R			R			R			R		
	Valeur ^a prévue	RMN $^{13}\text{C}^b$		Pyrolyse ^c			Valeur ^a prévue	RMN $^{13}\text{C}^b$		Pyrolyse ^c		
	R (XAX)	R (XPX)	600°C	700°C	800°C	Echantillon	R (XAX)	R (XPX)	600°C	700°C	800°C	
TPA-M1	65.9	64.9	66.0	65.3	65.1	64.6	CPA-M1	55.1	61.5	54.0	54.5	54.8
TPA-M2	80.8	73.5	74.7	79.9	80.0	80.0	CPA-M2	70.5	72.4	73.4	74.0	73.0
TPA-M3	87.0	83.6	83.0	87.3	87.8	87.3	CPA-M3	81.6	75.5	82.2	81.9	81.5
TPA-M4	91.2	91.0	91.0	91.2	91.1	91.2	CPA-M4	90.1	83.3	90.3	90.1	90.0
TPA-M5	89.6	88.8	88.0	90.4	90.6	90.7	CPA-M5	92.7	90.3	92.6	92.5	92.4
TPA-M6	85.3	84.6	86.1	88.6	87.4	86.8	CPA-M6	91.8	88.7	91.5	91.1	90.7
TPA-M7	73.4	78.2	72.4	84.2	80.3	81.1	CPA-M7	86.3	76.6	75.6	78.3	78.5
Alterné	100	97.0	98.0	98.2	98.0	96.0						

^a R calculé selon éq. (18) sur la base des données rassemblées dans le Tableau I.

^b R calculé selon les relations (22) et (27) en utilisant la valeur de $P_1(A)$ obtenue par RMN ^{13}C (Tableau V); chacune des deux données R (XAX) ou R (XPX) correspond respectivement à la moyenne des trois estimations [formules (27)] déduites du dosage⁵⁶ des triades à centre A (XAX) ou P (XPX).

^c R calculé selon les formules (22) et (29) en utilisant la valeur de $P_1(A)$ déterminée par pyrolyse (Tableau V); pour l'échantillon alterné: $P_1(A) = 0.5$ (moyenne des taux fournis par analyse élémentaire et RMN ^{13}C , Tableau V).

en R_f dont la solution, correspondant au paramètre de séquençage recherché, s'exprime par le rapport

$$\begin{aligned}
 R_f = P_1(A) \left[\beta - \beta' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} \right] - \left\{ [P_1(A)]^2 \left[\beta' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} - \beta \right]^2 \right. \\
 \left. - 4P_1(A)P_1(P) \left[\alpha' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} - \alpha \right] \times \left[\gamma' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} - \gamma \frac{P_1(A)}{P_1(P)} \right] \right\}^{1/2} \\
 \times \left\{ 2 \left[\alpha' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} - \alpha \right] \right\}^{-1} \quad (29)
 \end{aligned}$$

qui, compte tenu de l'éq. (11), se simplifie dans le cas d'un mélange des deux homopolymères en

$R_{f,\text{mélange}}$

$$= P_1(A) \left[\beta - \beta' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} \right] - \left| \beta' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} - \beta \right| / 2 \left[\alpha' \frac{\Delta(A)}{\Delta(P)} \frac{P_1(A)}{P_1(P)} - \alpha \right] \quad (30)$$

expression dont la valeur doit être nulle (cas où $\beta - \beta'[\Delta(A)/\Delta(P)] \geq 0$) ou très proche de zéro selon la précision expérimentale, ce que nous avons effectivement vérifié en nous fondant sur les données réunies dans les Tableaux III et IV.

Nous avons ainsi calculé le "run number" qui caractérise chacun des copolymères radicalaires et alterné que nous avons synthétisés en traitant par les eqs. (22) et (29) les données expérimentales (Tableaux II, IV, et V) qui leur correspondent. Les résultats obtenus pour les deux séries de copolymères TPA-M et CPA-M sont regroupés dans le Tableau VI dont la lecture révèle que, pour un échantillon donné, la valeur du paramètre de séquençage, R , déterminée selon cette procédure, est en accord satisfaisant d'une part avec l'estimation fournie, sur la base des relations (27), par la RMN du ^{13}C et d'autre part avec la prévision que l'on peut faire, en se référant à l'expression (18), dans le schéma cinétique de Mayo-Lewis, qui décrit la copolymérisation de ces deux couples de monomères. Il convient de préciser que les constantes $K(\text{X}\ddot{\text{X}}\text{X})$ et les rapports $\Delta(A)/\Delta(P)$ correspondant aux pyrolyses effectuées à 500°C (Tableaux II et IV) peuvent aussi être utilisés dans l'expression (29) pour calculer R_f .

A l'évidence, la confrontation des résultats rassemblés dans le Tableau VI démontre la validité de la formulation (29) et donc de la méthodologie que nous proposons pour évaluer le "run number" des copolymères de pentadiène-1,3 et d'acrylonitrile. En outre, cette façon de procéder est particulièrement séduisante sur le plan expérimental en offrant quelques avantages très appréciables sur la RMN du ^{13}C : quantité minimale de produit, protocole opératoire très simple, et rapidité des mesures.

La valeur numérique de R peut aussi être estimée graphiquement à l'aide d'un abaque tel que celui qui est présenté en exemple dans la Figure 9. Chacune des courbes R vs. $\Delta(A)/\Delta(P)$, qui y est reportée, a été calculée en choisissant

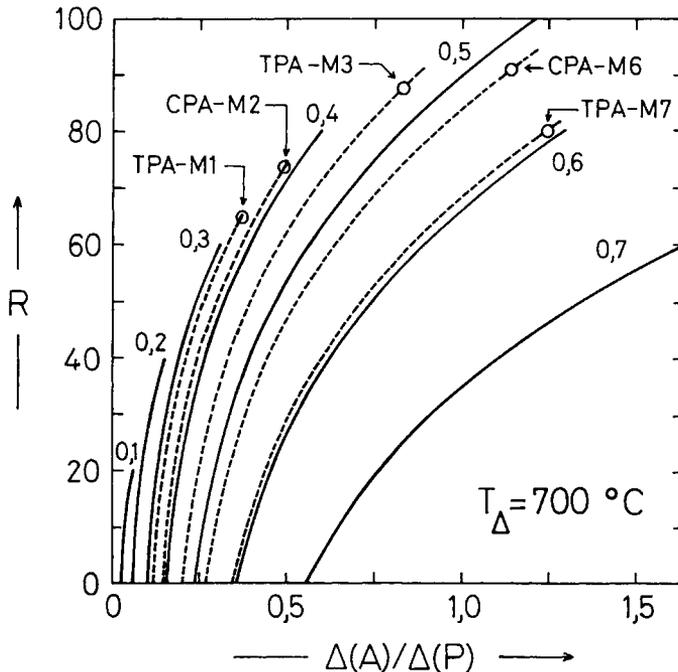


Fig. 9. Relation entre le "run number" R d'un copolymère pentadiène-1,3 (P)-acrylonitrile (A) de composition $P_1(A)$ donnée (0.1-0.7: indexée à chaque tracé) et le rapport $\Delta(A)/\Delta(P)$ des quantités molaires de monomères A et P dégagées lors de sa pyrolyse éclair conduite à 700°C . Chaque courbe (—) ou (---) est calculée sur la base des éqs. (11), (22), (29), et (31). Les tracés en traits discontinus et les pointés expérimentaux, marqués (O), correspondent, comme il l'est précisé dans la figure, à quelques-uns des échantillons étudiés dans le présent travail (Tableaux II et VI).

une valeur particulière, $P_1(A)$, de la composition et en utilisant les éqs. (29), (22), et (11) ainsi que les relations^{7,51}

$$R = 200[P_1(A) - P_2(AA)] = 200[P_1(P) - P_2(PP)] \quad (31)$$

avec, par définition, $0 \leq R \leq 100$ et où $P_2(AA)$ et $P_2(PP)$ sont les fréquences respectives des diades homogènes AA et PP.

Les expressions (31) déterminent les bornes du paramètre de séquençage selon la composition en indiquant que, pour un taux donné $P_1(A)$ ou $P_1(P)$ en motifs A ou P, la valeur de R varie entre 0 [mélange des homopolymères: $P_1(A) = P_2(AA)$ et $P_1(P) = P_2(PP)$] et le double du pourcentage en motifs monomère minoritaires, situation limite dans laquelle la fréquence des jonctions AA ou PP est nulle.

CONCLUSION

Nous avons entrepris ce travail afin d'apprécier dans quelle mesure la pyrolyse éclair couplée à la chromatographie en phase gazeuse pouvait constituer une technique d'appoint utile aux méthodes d'investigations usuelles telles que

l'analyse élémentaire ou notamment les spectrométries infrarouge et de RMN pour caractériser les copolymères de *cis* ou *trans* pentadiène-1,3 et d'acrylonitrile, en fournissant des informations sur leur structure primaire aussi précises et reproductibles, tout en offrant en plus les avantages qui lui sont spécifiques sur le plan expérimental.

Au terme d'études préliminaires consacrées au comportement à la pyrolyse éclair des différents types d'échantillons—poly(pentadiène-1,3), polyacrylonitrile, mélanges de ces deux homopolymères, copolymères radicalaires, ou régulièrement alterné—qui ont servi de supports à ce travail, nous avons porté plus particulièrement notre attention sur l'évolution, en fonction de la composition et de la microstructure du matériau thermodégradé, du rapport molaire des deux comonomères régénérés qui constituent la fraction principale du pyrolysat volatil élué dans les conditions opératoires choisies pour conduire les expériences.

En nous fondant sur le concept de "both-side boundary effect" ou "effet de frontières" pour interpréter nos observations sur la formation du diène ou du nitrile acrylique au cours de la fragmentation thermique de la prise d'essai, nous avons élaboré un modèle mathématique de traitement des données permettant de calculer les constantes de probabilité de formation, à partir des triades, des deux comonomères.

Nous avons montré comment, sur la base de ces paramètres, on peut déterminer, par le calcul ou graphiquement, la composition et le "run number" de l'échantillon examiné en le pyrolysant à 600, 700, ou 800°C.

Les valeurs trouvées selon les procédures décrites coïncident bien avec les données homologues fournies par la RMN du carbone ^{13}C et les prévisions théoriques faites à partir des rapports de réactivité. Cette constatation prouve d'une part la validité du modèle que nous proposons et confirme d'autre part la fiabilité de la technique pour résoudre ces problèmes.

A en juger par les résultats obtenus, il apparaît donc finalement que la réalisation d'une telle étude sur les copolymères pentadiène-1,3-acrylonitrile, vraisemblablement transposable à d'autres systèmes, s'avère au bout du compte très profitable. En effet, elle permet de pouvoir obtenir ultérieurement des données analytiques précises sur la structure primaire de tout échantillon du système en question, dans un court laps de temps, en mesurant simplement sur un pyrogramme le rapport molaire des deux comonomères libérés par thermolyse éclair d'une prise d'essai de quelques dizaines de microgrammes.

Toutefois, il convient de souligner que si l'échantillon à analyser est d'origine inconnue, l'équation proposée pour doser sa composition n'est plus appropriée puisque sa résolution numérique nécessite en particulier la connaissance des valeurs des rapports de réactivité qui dépendent des conditions de synthèse. Mais en revanche la formulation du "run number," qui est strictement indépendante de ces paramètres cinétiques, demeure toujours utilisable après évaluation de la composition du copolymère au moyen d'une autre méthode.

Les auteurs expriment leurs plus vifs remerciements au Dr. R. Clément auquel ils doivent les programmes de calcul utilisés dans ce travail et à Monsieur J. M. Ziegler (Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté de Pharmacie de Nancy) pour l'aide précieuse qu'il leur a apportée dans les expériences où ils ont eu recours à la méthode de couplage entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

References

1. J. C. Bevington et J. R. Ebdon, *Makromol. Chem.*, **153**, 165 (1972).
2. N. W. Johnston, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **14**, 215 (1976).
3. D. B. Bailey et P. M. Henrichs, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3185 (1978).
4. S. H. Harris et R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1653 (1982).
5. B. Dumont, P. Berticat, et J. Guillot, *Angew. Makromol. Chem.*, **107**, 75 (1982).
6. M. Berger et I. Kuntz, *J. Polym. Sci. A*, **2**, 1687 (1964).
7. K. Ito et Y. Yamashita, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 2165 (1965).
8. J. L. Koenig, *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, Wiley, New York, 1980.
9. R. K. Harris, K. J. Packer, et B. J. Say, *Makromol. Chem. Suppl.*, **4**, 117 (1981).
10. F. A. Bovey, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1419 (1986).
11. A. P. Legrand, *J. Chim. Phys.*, **84**, 1203 (1987).
12. A.-J. Attias, B. Bloch, et F. Lauprêtre, *J. Chim. Phys.*, **84**, 1223 (1987).
13. F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic, New York, 1972.
14. J. Schaefer, *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, G. Levy, Ed., Wiley, New York, 1974, Vol. 1, p. 150.
15. J. C. Randall, *Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method*, Academic, New York, 1977.
16. W. M. Pasika, Ed., *Carbon-13 NMR in Polymer Science*, ACS Symposium Series No. 103, R. F. Gould, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1979.
17. F. A. Bovey, *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic, New York, 1982.
18. Y. E. Shapiro, *Bull. Magn. Reson.*, **7**, 27 (1985).
19. V. G. Berezkin, V. R. Alishoyev, et I. B. Nemirovskaya, *Gas Chromatography of Polymers*, Journal of Chromatography Library, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1977.
20. C. E. R. Jones et C. A. Cramers, Eds., *Analytical Pyrolysis*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1977.
21. W. J. Irwin, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **3**, 3 (1981).
22. W. J. Irwin, *Analytical Pyrolysis: A Comprehensive Guide*, Chromatographic Science Series, Vol. 22, J. Cases, Ed., Dekker, New York, Basel, 1982.
23. S. A. Liebman et E. J. Levy, Eds., *Pyrolysis and GC in Polymer Analysis*, Chromatographic Science Series, Vol. 29, J. Cases, Ed., Dekker, New York, Basel, 1985.
24. K. Neubecker, R. C. Schulz, et K.-E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **5**, 145 (1984).
25. S. T. Jones, *Analyst (London)*, **109**, 823 (1984).
26. D. O. Hummel, H.-J. Düssel, G. Czybulka, N. Wenzel, et G. Holl, *Spectrochim. Acta, Part A*, **41**, 279 (1985).
27. M. Sağlam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5719 (1986).
28. H. Nakagawa, S. Tsuge, et T. Koyama, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **12**, 97 (1987).
29. M. W. Raynor, R. M. Waring, et I. L. Davies, *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 104 (1987).
30. K. Torkos, J. Borossay, et G. Nagy, *J. Chromatogr.*, **364**, 113 (1986).
31. J. Xigao et L. Huiming, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **3**, 49 (1981).
32. H. Nakagawa, S. Tsuge, et K. Murakami, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **10**, 31 (1986).
33. H. Eustache, N. Robin, J. C. Daniel, et M. Carrega, *Eur. Polym. J.*, **14**, 239 (1978).
34. H. Ohtani, T. Asai, et S. Tsuge, *Macromolecules*, **18**, 1148 (1985).
35. J. M. Tulisalo, J. V. Seppala, et K. Hastbacka, *Macromolecules*, **18**, 1144 (1985).
36. K. V. Alexeeva et L. S. Solomatina, *J. Chromatogr.*, **364**, 105 (1986).
37. D. Noel, K. C. Kole, J. J. Hechler, A. Chouliotis, et K. C. Overbury, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **10**, 13 (1986).
38. N. E. Shadrina, A. V. Dmitrenko, V. F. Pavlova, et S. S. Ivanchev, *J. Chromatogr.*, **404**, 183 (1987).
39. S. Tsuge, T. Okumoto, et T. Takeuchi, *Makromol. Chem.*, **123**, 123 (1969).
40. H. Seno, S. Tsuge, et T. Takeuchi, *Makromol. Chem.*, **161**, 195 (1972).
41. Y. Yamamoto, S. Tsuge, et T. Takeuchi, *Macromolecules*, **5**, 325 (1972).
42. T. Okumoto, T. Takeuchi, et S. Tsuge, *Macromolecules*, **6**, 922 (1973).
43. T. Okumoto, S. Tsuge, Y. Yamamoto, et T. Takeuchi, *Macromolecules*, **7**, 376 (1974).
44. S. Tsuge, S. Hiramitsu, T. Horibe, M. Yamaoka, et T. Takeuchi, *Macromolecules*, **8**, 721 (1975).

45. S. Tsuge, T. Kobayashi, Y. Sugimura, T. Nagaya, et T. Takeuchi, *Macromolecules*, **12**, 988 (1979).
46. S. Tsuge, T. Kobayashi, T. Nagaya, et T. Takeuchi, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **1**, 133 (1979).
47. T. Nagaya, Y. Sugimura, et S. Tsuge, *Macromolecules*, **13**, 353 (1980).
48. L. A. Wall, *Analytical Chemistry of Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1962, Part II.
49. L. A. Wall et J. H. Flynn, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1157 (1962).
50. Y. Shibasaki, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 21 (1967).
51. H. J. Harwood et W. M. Ritchey, *J. Polym. Sci. B*, **2**, 601 (1964).
52. J. Kálal, J. Zachoval, J. Kubát, et F. Švec, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **1**, 143 (1979).
53. G. E. Gromova, A. Y. Lazaris, Z. V. Orlova, et S. M. Shmulovich, *Vysokomol. Soed., Ser. A*, **28**, 432 (1986).
54. A. Petit et J. Néel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 883 (1986).
55. A. Petit, M. T. Cung, et J. Néel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1093 (1988).
56. A. Petit, M. T. Cung, et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, **85**, 319 (1988).
57. A. Petit et J. Néel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, **299**, 795 (1984).
58. A. Petit et M. T. Cung, *Proceedings of the VI Convegno Italiano di Scienza delle Macromolecole*, Pisa, Italia, 10-14 Ottobre 1983, Vol. 2, p. 117.
59. S. I. Shkurenko, T. A. Barakova, G. A. Gabrielyan, et Z. A. Rogovin, *Khim. Volokna*, **4**, 35 (1977).
60. T. Shono, M. Tanaka, K. Terashita, et K. Shinra, *Bunseki Kagaku*, **21**, 326 (1972).
61. T. Shimonon, M. Tanaka, et T. Shono, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 359 (1978).
62. K. V. Alekseeva et L. S. Solomatina, *Kauch. Rezina*, **8**, 54 (1978).
63. J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, et N. Kataoka, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 1147 (1970).
64. T. Kelen et F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 1 (1975).
65. F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
66. J. Q. Walquer, *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 267 (1977).
67. J. Naveau, *J. Chromatogr.*, **174**, 109 (1979).
68. R. S. Lehrle, J. C. Robb, et J. R. Suggate, *Eur. Polym. J.*, **18**, 443 (1982).
69. T. P. Wampler et E. J. Levy, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **12**, 75 (1987).
70. Ch. Duschek, W. Höbold, W. Pritzkow, B. Rothenhäusser, H. Schmidt, W. Engler, D. Estel, H. G. Hauthal, J. Korn, et G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.*, **312**, 15 (1970).
71. J. A. Berson, P. B. Dervan, R. Malherbe, et J. A. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5937 (1976).
72. I. N. Nazarov, A. I. Kuznetsova, et N. V. Kuznetsov, *Zh. Obshch. Khim.*, **25**, 88 (1955).
73. K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka, et M. Ogawa, *Rev. Roum. Chim.*, **24**, 613 (1979).
74. T. S. Radhakrishnan et M. Rama Rao, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3197 (1981).
75. M. J. Hackathorn et M. J. Brock, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **8**, 617 (1970).
76. M. J. Hackathorn et M. J. Brock, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1295 (1972).
77. M. Galin-Vacherot, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1455 (1971).
78. M. Galin, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**, 873 (1973).
79. A. Petit, résultats non publiés.
80. J. L. Bolland et W. J. C. Orr, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **21**, 133 (1945).
81. S. L. Madorsky, *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1964, p. 219.
82. S. L. Madorsky, dans Ref. 81, p. 194.
83. A. R. Monahan, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 2391 (1966).
84. M. A. Galin et M. Le Roy, *Eur. Polym. J.*, **12**, 25 (1976).
85. Y. Tsuchiya et K. Sumi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 975 (1977).
86. H. Balard et J. Meybeck, *Eur. Polym. J.*, **14**, 225 (1978).
87. E. M. Anderson et I. Ericsson, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **3**, 35 (1981).
88. L. D. Turkova, S. I. Ganicheva, V. V. Nesterov, et V. G. Belen'kii, *Zh. Anal. Khim.*, **34**, 959 (1979).
89. T. Shono et K. Shinra, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 303 (1971).
90. A. Krishen, *Anal. Chem.*, **44**, 494 (1972).

Reçu 14 Février 1989

Accepté 13 Juillet 1989