

Etude cinétique de la dégradation thermique d'un copolymère de cyanure de vinylidène et de cyanovinylacetate

M. Raihane, N. Laleque, B. Boinon *

*Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Saint-Etienne, 23, rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne Cédex 2, France*

Received 18 July 1994; accepted 3 February 1995

Résumé

L'étude cinétique de la dégradation thermique d'un copolymère entre le cyanure de vinylidène et le cyanovinylacétate a été réalisée par thermogravimétrie et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les fractions volatiles sont essentiellement l'acide éthanoïque en grande quantité et le monomère CVA en quantité moindre. Un modèle cinétique basé sur une réaction d'élimination comportant un caractère autocatalytique marqué permet de bien simuler les courbes expérimentales, selon la loi

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha + C)(A - \alpha)$$

où A et C sont des constantes variant avec la température. L'énergie d'activation de la réaction est de $129.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ et le facteur préexponentiel est de $1.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$.

Kinetics of thermal degradation of a copolymer of vinylidene cyanide with cyanovinylacetate

Abstract

The kinetics of the thermal degradation of a copolymer of vinylidene cyanide and cyanovinylacetate has been investigated by thermogravimetric analysis and GC-MS coupling.

* Corresponding author.

The volatile compounds evolved are chiefly ethanoic acid and CVA monomer in minor amounts. A kinetic model of an elimination reaction, with a strongly autocatalytic character, allows a very good fit of the experimental data with the theoretical curves. The kinetic law is

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha - C)(A - \alpha)$$

where A and C are constants for every temperature. The activation energy has been found to be $129.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the pre-exponential factor is $1.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: GC-MS; Kinetics; Thermal degradation; TGA; Vinylidene cyanide-cyano-vinylacetate copolymer

1. Introduction

Depuis que les propriétés piezoélectriques du copolymère de cyanure de vinylidène (VCN) et de l'acétate de vinyle ont été mises en évidence [1], plusieurs travaux ont été développés pour synthétiser des copolymères à base de VCN. Ce monomère réagit avec un grand nombre de monomères donneurs d'électrons tels que le styrène [2], le méthacrylate de méthyle [3] et les esters vinyliques [4] pour donner des composés piezoélectriques ou pyroélectriques [5] parfaitement alternés.

Par ailleurs, certains copolymères à base du VCN intéressent depuis peu le domaine de l'optique non linéaire. C'est le cas du copolymère VCN-4-acétoxystyrène hydrolysé et substitué par des colorants sur le groupe hydroxyle [6], ou encore le copolymère VCN-4-chlorométhylstyrène [7].

Les propriétés électriques des matériaux étant directement liées à la nature et au nombre de dipôles non centrosymétriques, la copolymérisation du VCN avec de nouveaux monomères captodatifs tels que le cyanovinylacétate (CVA) et le méthacrylonitrile (MAN) en proportion équimolaire a été étudiée [8]. La microstructure des produits résultants a été également décrite, montrant ainsi que ces copolymères sont alternés et terminés par des homoséquences du CVA ou MAN. Ceci pourrait être attribué aux effets répulsifs entre les monomères porteurs des groupements nitriles et le copolymère en formation.

Le présent travail décrit l'étude du comportement thermique d'un copolymère du VCN et CVA noté P(VCN-CVA).

La dégradation thermique du poly (cyanure de vinylidène) PVCN a été étudiée par Grassie and McGuchan [9]. La décomposition commence vers 160°C [10]. L'étude d'une série d'échantillons du PVCN obtenus selon des techniques de polymérisation différentes montre que les pertes de masse varient entre 35 et 95% et sont fonction de la méthode de polymérisation et de la pureté des polymères. Le processus majeur de dégradation de l'homopolymère PVCN est la dépolymérisation, mais en présence d'impuretés, le mécanisme de cyclisation, dû aux réactions de réarrangement du groupement nitrile favorisées par l'élimination de l'acide cyanhydrique, devient compétitif avec le processus de dépolymérisation.

Tout récemment, la décomposition thermique du poly (cyanovinylacétate) PCVA en programmation de température sous débit d'azote a été décrite [11]. Sa décomposition

début à 255°C (3% de perte) et la perte de masse en fin de dégradation est de 66%. L'analyse des fractions volatiles à 200, 300 et 600°C montre qu'à basse température, les principaux produits sont l'acide acétique et le monomère CVA. En revanche, à haute température, l'acide cyanhydrique fait son apparition à côté des deux composés cités auparavant. La spectroscopie IR des résidus issus de cette décomposition laisse supposer que l'élimination de l'acide acétique entraîne des phénomènes de cyclisation conduisant à des imines.

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse

2.1.1. Préparation du copolymère

Le cyanure de cinylidène VCN a été synthétisé selon la méthode décrite par Bogomolova et al. [12], par une réaction de pyrolyse du 1,1-3,3-tétracyanopropane. Le cyanovinylacétate (CVA) est un composé commercial (Aldrich), distillé avant utilisation. Le copolymère de CVA et de VCN est préparé à partir d'un mélange des ces deux monomères en présence de 2,4-dichloroperoxyde de benzoyle (2% en poids) (Schéma 1).

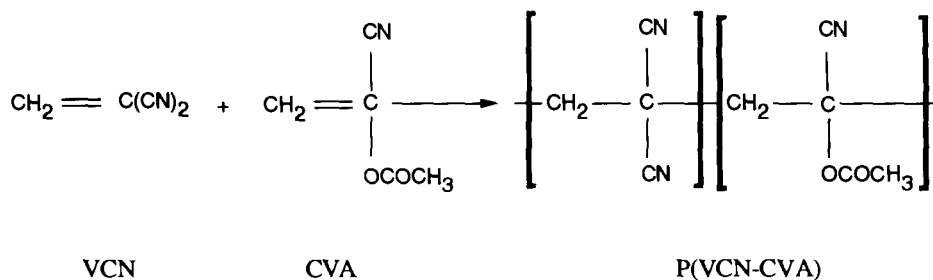
L'ensemble est dissous dans un minimum de benzène anhydre, purgé à l'azote, introduit dans un tube scellé et porté à 45°C pendant 24 h. Le contenu du tube est solubilisé dans le diméthylformamide, puis précipité dans le méthanol. Le copolymère est filtré et séché sous vide. Le rendement de la copolymérisation est de l'ordre de 40%.

2.1.2. Caractérisation du copolymère

Le comportement thermique du copolymère P(VCN–CVA) a été enregistré sur un calorimètre différentiel DSC 92 Setaram en programmation de température à raison de 10°C min⁻¹. Le produit présente une température de transition vitreuse T_g de 150°C.

La masse moyenne en poids M_w a été mesurée par diffusion de lumière, le solvant utilisé étant le diméthylformamide. La masse M_w est de 2.3×10^5 .

L'analyse élémentaire du P(VCN–CVA) (%C, 54.32; %H, 4.54; %N, 13.00; %O, 27.60) montre que les taux d'incorporation de CVA et VCN, calculés sur la base du pourcentage d'oxygène, sont respectivement de 95 et 5%.



Scheme 1

Le spectre RMN ^{13}C du copolymère a été réalisé au moyen d'un appareil de type Bruker AC 200 à la fréquence de 50.3 MHz dans le DMSO deutérié et à la température de 100°C. Les conditions d'analyse sont: angle 80°; temps d'acquisition 1.3 s pour 32 kilomots; largeur de bande 12.2 kHz; nombre de passages 8000. L'acétyl acétate de chrome est employé comme agent relaxant. L'analyse du spectre est conforme aux résultats obtenus par Monthéard et al. [8], pour un copolymère P(VCN-CVA)(50/50). L'incorporation des deux monomères a pu être déterminée à partir des surfaces relatives aux carbones des groupements nitriles du CVA et du VCN dans le spectre RMN ^{13}C . Le pourcentage d'incorporation du CVA a une valeur de 95.7%, en accord avec les résultats obtenus par analyse élémentaire (95% d'incorporation). L'examen du spectre RMN ^{13}C montre trois pics correspondant à la résonance du CN du CVA, qui peuvent être expliqués en considérant les trois triades du CVA notées mm, mr ou rm et rr [8].

Le spectre IR du polymère a été obtenu à l'aide d'un appareil IRTF Biorad de type FST-7R, en réflexion diffuse. On relève les bandes suivantes: ν (cm^{-1}) (3045, C-H; 2250, CN; 1768, C=O; 1212, C-O).

2.2. Etude de la dégradation thermique

La perte de masse du copolymère a été suivie au moyen d'une thermobalance G70 Setaram en programmation de température ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) et en régime isotherme sous un débit d'hélium de 31 h^{-1} sur des échantillons de 20 mg. Ceux-ci sont préchauffés à 200°C avant d'être portés à la température de l'isotherme à raison de $99^\circ\text{C min}^{-1}$. La valeur moyenne du temps de stabilisation de la température est de 5 min environ.

Les fractions volatiles recueillies à froid dans de l'azote liquide ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (Sigma 300 Perkin-Elmer, colonne DB 5, gaz vecteur: hélium, programmation de température de 40°C (15 min) à 320°C (20 min) à raison de 8°C min^{-1}), couplée à la spectrométrie de masse (spectromètre de masse VG 70F source à 200°C, courant d'émission 100 μm , impact électronique 70 eV). Un intégrateur couplé au détecteur à ionisation de flamme a été utilisé pour déterminer les surfaces des pics chromatographiques.

Les résidus obtenus après dégradation thermique du copolymère en régime isotherme aux températures de 226, 253 et 282°C ont été étudiés par IRTF en réflexion diffuse, dans les mêmes conditions que le copolymère.

3. Resultats

3.1. Dégradation thermique en programmation de température

Le thermogramme en programmation de température est représenté par la Fig. 1. La réaction de décomposition se déroule en seule étape. Le produit commence à se décomposer vers 222°C (avec 0.7% de perte de masse) et montre un maximum de vitesse au voisinage de 295°C. La perte de masse en fin de dégradation est de 63% à 500°C.

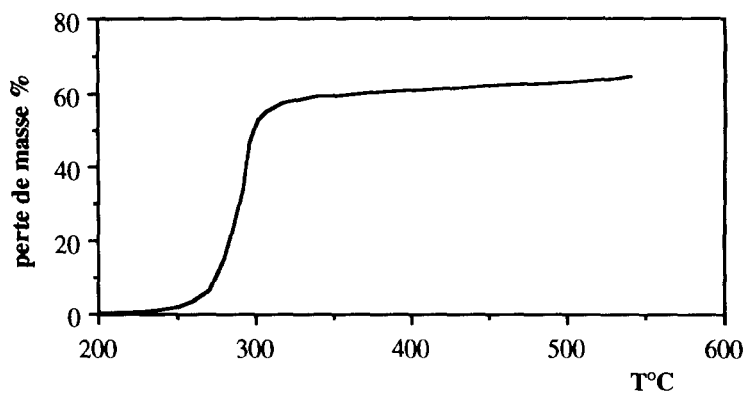


Fig. 1. Thermogramme de décomposition en programmation de température ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) du P(VCN-CVA) sous hélium (31 h^{-1}).

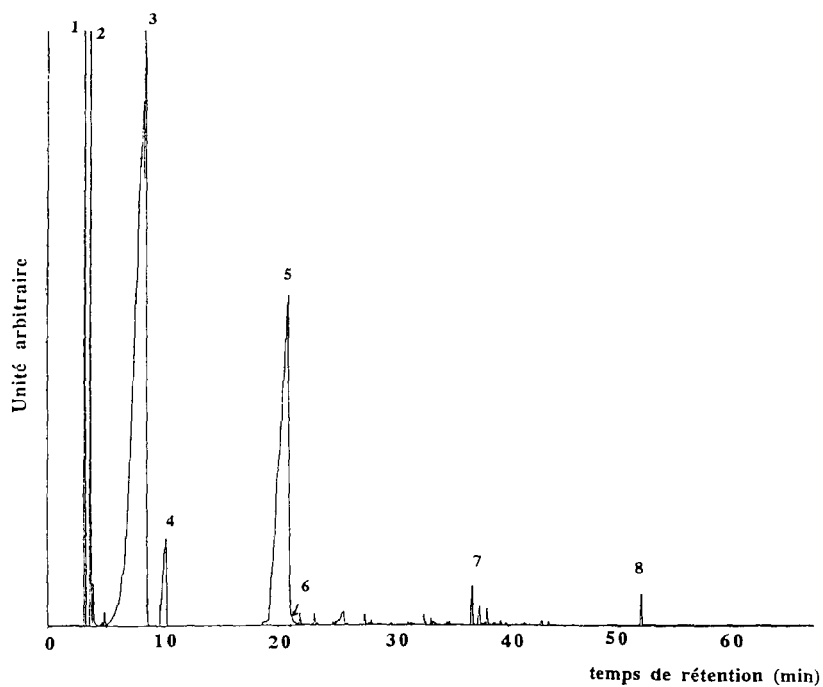


Fig. 2. Chromatogramme par GC-MS des fractions volatiles obtenues lors de la décomposition du P(VCN-CVA) à 282°C .

3.2. Caractérisation des fractions volatiles

Les fractions volatiles ont été identifiées par couplage GC-MS. Le chromatogramme obtenu est illustré sur la Fig. 2. L'identification des composés volatils est donnée dans le Tableau 1.

Nous avons observé deux types de produits:

a) des composés majoritaires tels que:

* l'acide acétique obtenu à partir d'une réaction d'élimination le long de la chaîne principale, comme cela a été observé lors de la pyrolyse du poly (acétate de vinyle) [14].

* le CVA résultant d'une réaction de dépolymérisation due à une rupture de la chaîne principale. Ce monomère a également été identifié parmi les fractions volatiles du PCVA [11].

b) des produits en faible quantité comme l'acétonitrile, le diacétamide, l'acétate de vinyle, l'acétaldéhyde et l'acétamide. La formation de ce dernier peut être due à une condensation de l'acide acétique sur l'acétonitrile, phénomène observé lors de l'étude de la pyrolyse du poly (méthylcyanure de vinylidène-co-acétate de vinyle) [15].

Parmi les produits identifiés en faible quantité, on note aussi la présence d'un composé dont le spectre de masse est le même que celui du 2,2-dicyano éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CN})_2$) et qui s'explique par des réactions de transfert intramoléculaire et intermoléculaire similaires à celles de la formation de l'éthylbenzène lors de la pyrolyse du polystyrène [16–18].

La formation de l'acétate de vinyle à partir de CVA est probablement due à une rupture de la liaison C–CN, suivie d'une réaction de transfert intramoléculaire comme

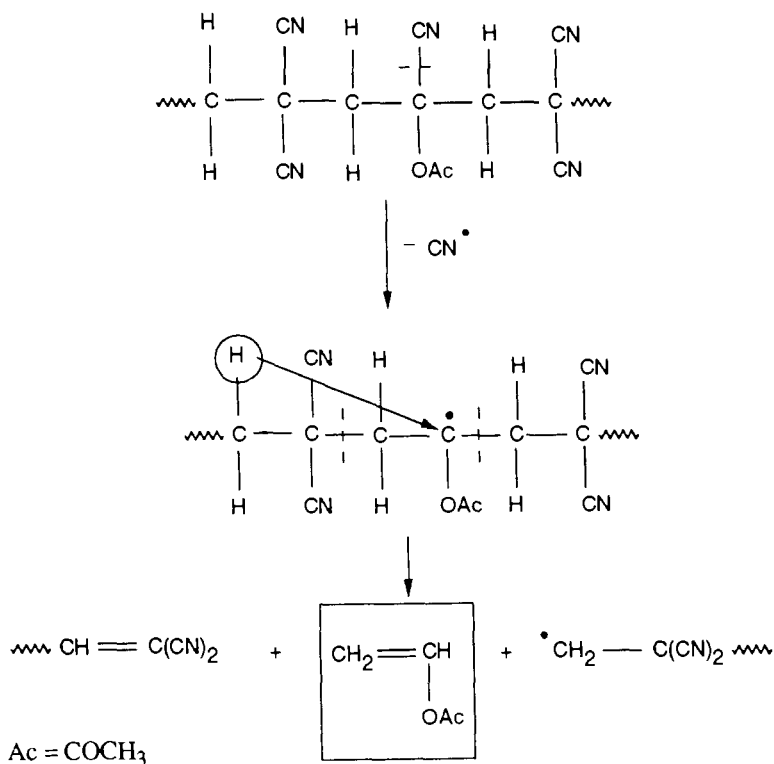
Tableau 1

Identification des fractions volatiles issues de la dégradation thermique du P(VCN–CVA) à $T = 282^\circ\text{C}$

GC n°pic	Identification ^a	% Surface	m/z des principaux fragments
1	CH_3CN (acétonitrile)	2.6	41(100); 40(50); 39(20); 38(12)
2	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$ (acétate de vinyle)	7.3	43(100); 42(100); 86(9)
3	CH_3COOH (acide acétique)	57.8	43(100); 45(80); 60(77)
4	CH_3CHO (acétaldéhyde)	3	43(100); 42(29); 41(10); 44(9)
5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{OCOCH}_3$ (cyanovinylacétate)	26	43(100); 42(15); 10(13); 52(5); 111(1)
6	$\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$ (acétamide)	Traces	59(100); 44(85); 43(50); 42(30)
7	Composé non identifié	Traces	
8	Composé non identifié	Traces	

^a Par comparaison avec les données spectrales de la Ref. [13].

le montre le schéma suivant



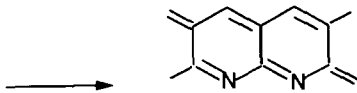
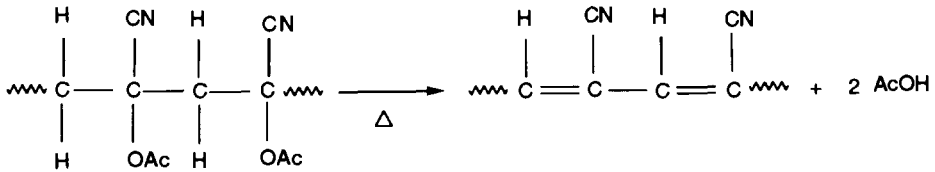
3.3. Caractérisation des résidus

Dans cette étude, les spectres IRTF des résidus du copolymère dégradé aux températures de 226, 253 et 282°C, sont comparés (Fig. 3).

Le spectre IR du résidu de copolymère dégradé à 226°C indique la présence du groupement C=O à 1752.8 cm⁻¹, C-O à 1212 cm⁻¹ et montre l'apparition de bandes de vibration à 2216 (intense) et 1575.2 cm⁻¹ correspondant respectivement à des groupements C≡N fixés sur une chaîne aliphatique conjuguée et à des motifs C=C et/ou C=N aromatiques [19] (provenant de réactions possibles de cyclisation). Sur les spectres IR du copolymère dégradé à 253 et 282°C, on note une diminution des bandes de vibration des liaisons C=O et C-O, ainsi qu'une augmentation de la bande relative aux groupements C=C et C=N.

L'exploitation de ces résultats nous permet d'affirmer que la dégradation du copolymère s'accompagne d'un départ partiel d'acide acétique conduisant à une chaîne conjuguée, éventuellement suivi d'une réaction de cyclisation menant à une forme imine, phénomènes qui s'intensifient lorsque la température de dégradation augmente (dans le domaine de température étudié). Ces réactions de cyclisation s'effectuent essentiellement sur les homoséquences du CVA (95% du copolymère), comme cela a été

observé lors de la dégradation thermique du PCVA [11] et du poly (acrylonitrile) [20].



Ac = COCH₃.

L'analyse élémentaire du résidu de la dégradation du copolymère à 282°C (%N, 21.15; %O, 11.15) traduit une diminution nette du pourcentage d'oxygène et une augmentation marquée du pourcentage d'azote. Ces résultats s'associent à ceux obtenus par analyse des fractions volatiles.

3.4. Etude cinétique en régime isotherme

L'étude cinétique globale de la décomposition thermique est réalisée en déterminant la variation de la perte de masse en fonction du temps, en maintenant la température constante. Ces études isothermes ont été réalisées aux températures suivantes: 226, 234, 241, 253, 272 et 282°C. Nous avons défini la conversion α comme étant le rapport des pourcentages de la perte de masse m au temps t (%m_t) et de celle à un temps infini (%m_∞)

$$\alpha = \frac{\% m_t}{\% m_\infty}$$

Sur la Fig. 4, nous avons représenté les courbes α en fonction du temps. Ces courbes présentent une allure sigmoïde marquée. La Fig. 5 donne les courbes de vitesse de volatilisation dα/dt en fonction de α. On observe une augmentation puis une diminution de la vitesse, après passage par une valeur maximale (dα/dt)_m correspondant à une conversion α_m dont la valeur passe de 0.3 à 0.45 quand la température augmente. Pour des valeurs de α comprises entre 0 et 0.8–0.9, l'allure générale de ces courbes est une parabole d'équation

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha + C)(A - \alpha) \tag{1}$$

Si on prend en compte la nature des principaux produits volatils, ces courbes traduisent une élimination principalement de l'acide éthanoïque, et une dépolymérisation dans une moindre proportion. A l'examen des courbes dα/dt en fonction de α, il semble que la cinétique de dégradation soit plus proche du modèle élimination avec mécanisme autocatalytique que l'on peut observer dans la dégradation du polyacétate de vinyle [14] ou du poly (méthylcyanure de vinylidène-co-acétate de vinyle) [15], que du modèle dépolymérisation observé dans le cas du polystyrène [21].

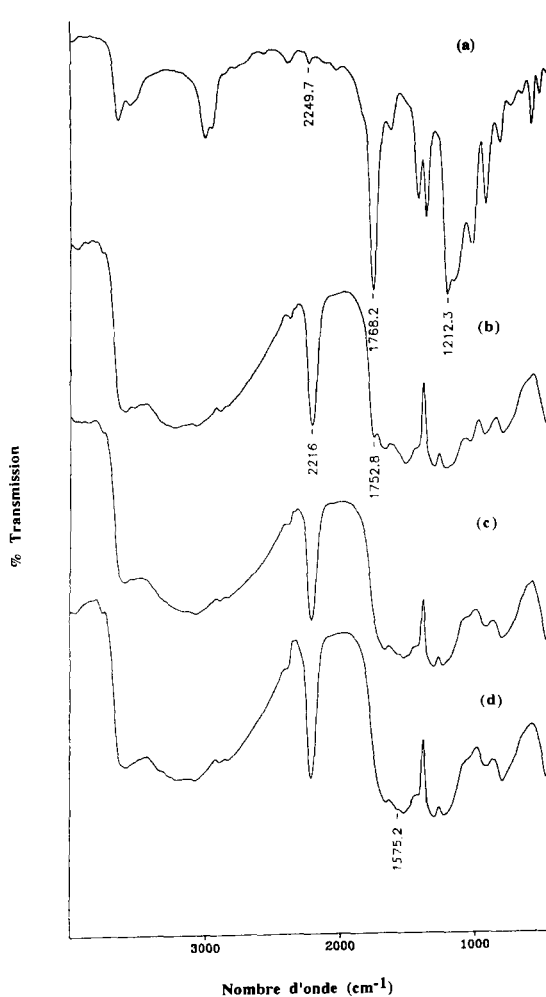


Fig. 3. Spectres IR du copolymère (a), dégradé à: (b) 226°C; (c) 253°C; (d) 282°C.

Selon le mécanisme d'élimination, cette réaction peut, soit se faire au hasard et la vitesse est proportionnelle au nombre de sites restants soit $k_1(1 - \alpha)$, soit se faire par autocatalyse et la vitesse est proportionnelle au nombre de sites restants et au nombre de petites molécules libérées soit $k_2\alpha(1 - \alpha)$.

La vitesse totale est alors

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) + k_2\alpha(1 - \alpha) \quad (2)$$

expression dans laquelle k_1 et k_2 ont la dimension d'une constante de vitesse d'une réaction d'ordre 1. L'expression précédente peut se mettre sous la forme

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + \alpha \right) (1 - \alpha) \quad (3)$$

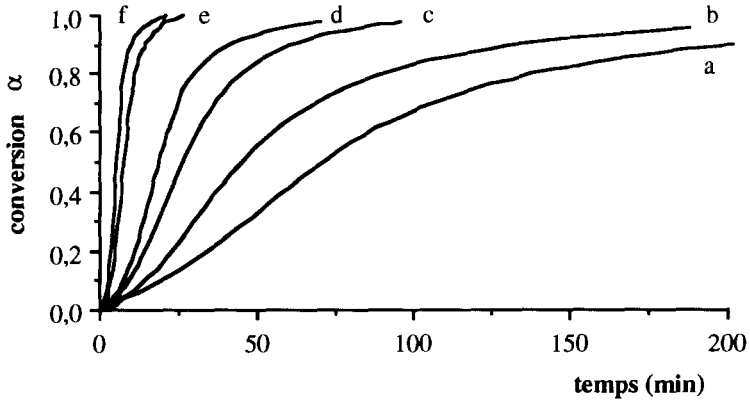


Fig. 4. Courbes du taux de conversion α en fonction du temps t lors de la décomposition du P(VCN-CVA) en régime isotherme à: (a) 226°C; (b) 234°C; (c) 241°C; (d) 253°C; (e) 272°C; (f) 282°C.

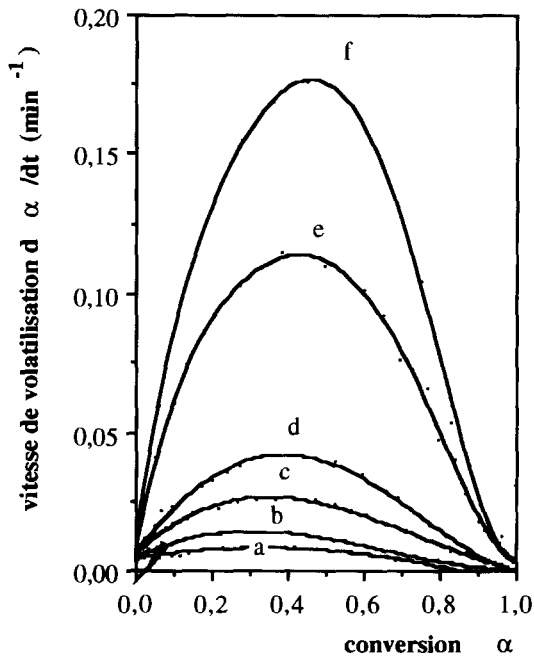


Fig. 5. Vitesse de variation du taux de conversion $d\alpha/dt$ en fonction du taux de conversion α du P(VCN-CVA) en régime isotherme à: (a) 226°C; (b) 234°C; (c) 241°C; (d) 253°C; (e) 272°C; (f) 282°C.

expression qui est tout à fait analogue à l'équation (1). La constante C est égale au rapport k_1/k_2 et le terme A représente la conversion maximale possible. Dans le cas du copolymère P(VCN–CVA), il semble que le terme A se situe entre 0.85 et 0.92 selon la température. L'intégration de la relation (1) conduit à

$$\ln \frac{\alpha + C}{A - \alpha} = k(A + C)t + \ln \frac{C}{A} \quad (4)$$

Les coordonnées de la vitesse maximale sont calculées par dérivation de la relation (1) et sont données par

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m = k \left(\frac{A + C}{2}\right)^2$$

et

$$\alpha_m = \frac{A - C}{2}$$

En estimant les valeurs de A et de α_m à partir des courbes $d\alpha/dt$ en fonction de α , on peut vérifier que la relation (4) est bien suivie dans le domaine de α compris entre 0.1 et 0.9. Nous obtenons en effet des droites dont la pente donne k_2 et l'ordonnée à l'origine donne C si on admet pour A la valeur extrapolée de la courbe $d\alpha/dt$ en fonction de α jusqu'à vitesse nulle. Tous les paramètres cinétiques sont rassemblés dans le Tableau 2.

Le terme C tend assez rapidement vers une valeur faible, voire nulle, dès que la température augmente. Dans ces conditions, la constante k_1 n'est pas calculable avec précision. Seul le mécanisme purement autocatalytique semble donc être prépondérant à haute température.

L'énergie d'activation se calcule à partir de la relation d'Arrhénius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Tableau 2

Paramètres cinétiques de la dégradation thermique du P(VCN–CVA) calculés selon le modèle autocatalytique (équation (4))

$T/^\circ\text{C}$	A	α_m	C (équation (4))	$k_2/(\text{min}^{-1})$ (équation (4))	Coefficient de corrélacion	$E_a/(\text{kJ mol}^{-1})$
226	0.85	0.33	0.18	0.030	0.9990	
234	0.87	0.33	0.13	0.058	0.9997	
241	0.87	0.37	0.11	0.116	0.9999	129.3
253	0.87	0.37	0.09	0.180	0.9993	
272	0.92	0.42	0.04	0.485	0.9997	
282	0.92	0.44	0.03	0.790	0.9999	

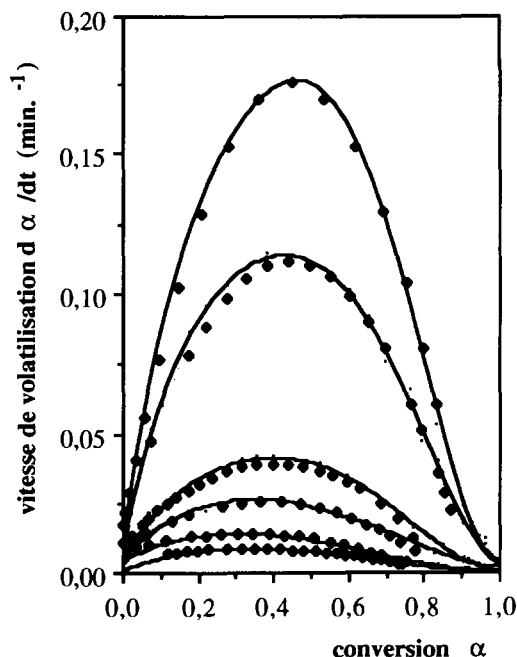


Fig. 6. Comparaison des courbes expérimentales (—) et théoriques (◆) donnant $d\alpha/dt$ en fonction de α , pour la dégradation isotherme du P(VCN-CVA).

dans laquelle k_0 est le facteur préexponentiel, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. La constante k_2 peut se mettre sous la forme

$$k_2 = 1.3 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{15560}{T}\right) (\text{min}^{-1})$$

Pour vérifier la validité des calculs, nous avons comparé les courbes $d\alpha/dt$ en fonction de α expérimentales à celles calculées à partir de l'équation (1) en utilisant les valeurs de k et C théoriques. Cette comparaison est donnée dans la Fig. 6. Nous pouvons observer le bon accord obtenu dans le domaine $0.1 < \alpha < 0.9$.

4. Conclusions

La dégradation thermique du P(VCN-CVA) se traduit essentiellement par la perte d'acide acétique par une réaction d'élimination et la perte de monomère du CVA par une réaction de dépolymérisation. Un modèle cinétique basé sur un mécanisme d'élimination purement autocatalytique traduit cependant parfaitement le phénomène dans un large domaine de conversion ($0.1 < \alpha < 0.9$). La constante de vitesse exprimée

en min^{-1} est donnée par la relation

$$k = 1.3 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{15560}{T}\right)$$

References

- [1] S. Miyata, M. Yoshikawa, S. Tasaku et M. Ko, *Polymer J.*, 12 (1980) 875.
- [2] Y. Inoue, K. Kawagushi, Y. Maruyama, Y.S. Jo, R. Chujo, I. Seo et M. Kishimoto, *Polymer*, 30 (1989) 698.
- [3] Y. Maruyama, Y.S. Jo, Y. Inoue, R. Chujo, T. Tasaka et S. Miyata, *Polymer*, 28 (1987) 1087.
- [4] Y. Inoue, K. Kawagushi, Y. Maruyama, Y.S. Jo, R. Chujo, I. Seo et M. Kishimoto, *Polymer*, 29 (1988) 144.
- [5] Eur. Pat. 0264240, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd., invs: M. Kishimoto, K. Nakajima et I. Seo, *Chem. Abstr.*, 109 (1988) 171102h.
- [6] U.S. Pat 5061760 (1991). Hoechst Celanese Co., invs: A. J. East et A.B. Contiatori, *Chem. Abstr.*, 117 (1992) 49861e.
- [7] Jap. Pat. 03287612 (1992), Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd., invs: M. Kishimoto, I. Seo et Y. Fujimoto, *Chem. Abstr.*, 116 (1992) 265249h.
- [8] J.P. Monthéard, A. Mesli, A. Belfkira, M. Raihane et Q.T. Pham, *Macromolecular Reports*, 31 (1994) 1.
- [9] N. Grassie et R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, 8 (1972) 243.
- [10] H. Gilbert, F.F. Miller, S.J. Averill, R.F. Schmidt, F.D. Steward et H.L. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1074.
- [11] H. Tanaka et H.K. Hall, *J. Macromol. Chem. Phys.*, 195 (1994) 2073.
- [12] L.I. Bogomolova, I.A. Gorker, S.A. Kotchekova et G.I. Mikhailov, *Metody Poluch Chem Reaktivov Prep.*, 18 (1969) 50, *Chem. Abstr.*, 76 (1969) 14964.
- [13] F.W. Mc Lafferty et D.B. Stauffer, *The Wiley-NBS Registry of Mass Spectra Data*, New York, 1989, Vol. 1.
- [14] J.M. Barrales-Rienda, M. Sanchez-Chaves, J.M. Mazon-Arechederra et F. Fernandez-Martin, *Polym. Deg. Stab.*, 21 (1988) 55.
- [15] B. Boinon, M. Raihane et J.P. Monthéard, *Polym. Deg. Stab.*, 43 (1994) 27.
- [16] M.T. Soussa Pessoa de Amorin, C. Bouster, P. Vermande et J. Veron, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 3 (1981) 19.
- [17] I.C. Mc Neill, M. Zulfiqar et T. Kousar, *Polym. Deg. Stab.*, 28 (1990) 131.
- [18] G. Audisio et F. Bertini, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 24 (1992) 61.
- [19] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman et Hall, Londres, 3ème édition, 1975, Vol. 1, Chap. 15.
- [20] N. Grassie et R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, 7 (1971) 1091.
- [21] C. Bouster, P. Vermande et J. Veron, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1 (1980) 297.