



Étude par pyrolyse-éclair de la microstructure de copolymères propène-butène

Jean-Claude Verdier

► To cite this version:

Jean-Claude Verdier. Étude par pyrolyse-éclair de la microstructure de copolymères propène-butène. Génie des procédés. Université Claude Bernard Lyon I, 1973. Français. NNT : . tel-01086573

HAL Id: tel-01086573

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01086573>

Submitted on 24 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée

Devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude VERDIER

Licencié ès Sciences

Ingénieur E.S.C.I.L.

" ÉTUDE PAR PYROLYSE - ÉCLAIR DE LA MICROSTRUCTURE DE COPOLYMÈRES PROPÈNE-BUTÈNE "

Soutenue le 24 Février 1973 devant la Commission d'Examen

MM. G. VALLET

Président

C. EYRAUD

A. GUYOT

H. GRUSECK-LUTZ

} Examineurs

A un bon diche
au long cours -
Par son à de (in) condition
mon diche cours
ne sera pas long -
A nicolement -

27-

THÈSE

Présentée

Devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude VERDIER

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.S.C.I.L.

" ÉTUDE PAR PYROLYSE - ÉCLAIR DE LA MICROSTRUCTURE DE COPOLYMÈRES PROPÈNE-BUTÈNE "

Soutenue le 24 Février 1973 devant la Commission d'Examen

MM. G. VALLET

Président

C. EYRAUD

A. GUYOT

H. GRUSECK-LUTZ

} Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ

2e Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3e Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences
U.E.R des Techniques de Réadaptation	N. agrégé
U.E.R de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences
U.E.R d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur EPS agrégé
U.E.R des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A Monsieur le Professeur PRETTE
Correspondant de l'Institut

En hommage respectueux et reconnaissant

A Monsieur GUYOT

Directeur de Recherches au C.N.R.S.

En témoignage de ma sincère admiration
et de ma très vive reconnaissance.

CE TRAVAIL EST DEDIE A LA MEMOIRE DE MON FRERE

AVANT - PROPOS

Les travaux exposés dans le présent mémoire ont été effectués dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne, de 1966 à 1970.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de cet Institut, notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos travaux, après avoir été un maître exemplaire.

Nous remercions Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

Monsieur le Professeur G. VALLET, Directeur du Centre Technique du Cuir, qui a été un de nos initiateurs à la Chimie Macromoléculaire et nous a généreusement hébergé dans son service à la Faculté, a bien voulu nous faire l'honneur de présider ce jury. Nous le prions de trouver ici le témoignage de notre vive et respectueuse reconnaissance.

Monsieur A. GUYOT, Directeur de Recherche au C.N.R.S. a assuré notre formation en recherche macromoléculaire avec une patience de tous les instants. Il nous a fait bénéficier de son expérience et de son dynamisme. Ses précieux encouragements nous ont aidé à surmonter des difficultés nombreuses et à aboutir dans un travail qu'il a su diriger judicieusement grâce à l'étendue de ses connaissances, scientifiques tant qu'humaines. Il restera pour nous un modèle.

Nous remercions Monsieur le Professeur C. EYRAUD pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de faire partie de ce jury. Nous remercions également Monsieur H. GRUSECK-LUTZ, Responsable du Bureau des Projets de la société ELF-ERAP, qui a bien voulu prendre une précieuse partie de son temps pour juger ce travail.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à la société ELF-ERAP, que nous remercions pour le profond désintéressement avec lequel elle a soutenu matériellement nos travaux. Nous exprimons notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à Messieurs DELAPALME, BOULITROP et VERNET pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu nous témoigner.

Nos très vifs remerciements vont à Messieurs LAGOUTTE et GRUSECK-LUTZ qui nous ont toujours largement ouvert les portes de leur laboratoire du Centre de Recherches de Solaize, auprès duquel nous avons trouvé un appui technique décisif ; nous n'oublierons pas les amitiés que nous avons pu lier au cours de nos séjours en ce laboratoire. Nous remercions en particulier Messieurs SARTEUR , AUDOYNAUD et SOULA. Nous sommes également reconnaissant envers Monsieur PANARIS, Ingénieur SNPA, qui s'est chargé de la réalisation des mesures de chromatographie de partition sur gel, et Monsieur HUC, du Centre technique du Cuir, qui a aimablement prêté son concours à une étude de diffraction des rayons X, à laquelle ont contribué Messieurs DECROIX, DOUILLARD et DUMONT.

Nous remercions aussi Messieurs GRAILLAT et MERMOZ, qui ont eu la charge de la synthèse des échantillons et exprimons notre vive reconnaissance à Madame GARY pour sa précieuse collaboration à la mise en forme de ce mémoire.

Enfin, que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'assurance de notre amicale sympathie, en même temps que nos remerciements pour l'excellente ambiance qu'ils ont toujours su faire régner.

I N T R O D U C T I O N

La pyrolyse, dont on a fait remonter l'origine jusqu'à l'époque des alchimistes, est une des plus anciennes méthodes d'identification au service de la chimie, particulièrement de la chimie organique. La dégradation thermique d'une substance dans des conditions appropriées conduit à la formation d'un mélange de produits plus légers ; nature et répartition des constituants du pyrolysats sont caractéristiques de la substance initiale et permettent de l'identifier par la méthode des "empreintes digitales". L'identification de ces constituants eux-mêmes permet à son tour soit d'établir le mécanisme de dégradation, connaissant la structure de départ (on pyrolysera des substances simples et bien connues), soit d'obtenir des renseignements sur une structure complexe, en supposant connu le mécanisme de dégradation. La première application de cette méthode au domaine des polymères remonte à 1860, lorsque WILLIAMS (1) a identifié l'isoprène parmi les produits de la dégradation thermique du caoutchouc naturel. Le test bien connu "de l'allumette" permet également de constater, par l'odeur, la formation de styrène par pyrolyse de polystyrène.

KEULEMANS (2, 3) et DHONT (4) ont remarqué qu'il y a une relation simple entre la nature d'un hydrocarbure et la composition de son pyrolysats. De même, pour les polymères synthétiques, nature et proportion des produits de pyrolyse sont, dans des conditions identiques, caractéristiques de la nature et de la structure du polymère mis en jeu (5-9). Par ailleurs, ce type de dégradation produit des effets moins complexes et mieux associés à la structure de la molécule initiale que ne le font les dégradations mécanochimique et photochimique. Mais les pyrolysats de polymères restent le plus souvent des mélanges extrêmement complexes, alors que l'efficacité et la précision de leur analyse déterminent la qualité et la quantité des informations que l'on peut espérer. Cet obstacle a pu être surmonté grâce aux progrès récents de la chromatographie en phase gazeuse, d'où le développement considérable, depuis une dizaine d'années, des techniques de chromatographie pyrolytique appliquée aux polymères faisant appel, le plus souvent, à la pyrolyse "éclair" (flash-pyrolysis). Il s'agit en effet d'une méthode supplémentaire d'investigation des polymères, applicable à des substances non fusibles et non solubles, et la seule qui permette en principe d'identifier et doser toute microstructure de la molécule, aussi rare soit-elle, alors que les méthodes usuelles, spectroscopiques surtout (R. M. N., I. R., U. V...) ne donnent en général accès qu'à la valeur moyenne des différents motifs structuraux, ou manquent de sensibilité. Ainsi, si on peut espérer réaliser un dosage de composition de copolymères d'éthylène avec une autre alpha-oléfine par résonance magnétique protonique en mesurant le rapport CH_2/CH_3 , ce n'est pas le cas pour les copolymères propène-butène par exemple, la méthode manquant de sensibilité au moins dans les domaines de composition extrêmes, car l'incrément du rapport CH_2/CH_3 est trop faible. Les deux motifs structuraux sont trop proches l'un de l'autre. On peut, par contre, espérer les distinguer l'un de l'autre par chromatographie pyrolytique, et même

doser les divers types d'enchaînements en étudiant les squelettes carbonés des fragments lourds obtenus, ce qui donne accès à la distribution des séquences au sein du copolymère. Cette dernière possibilité fait de la chromatographie pyrolytique une méthode extrêmement puissante pour l'étude des copolymères : il est en effet, particulièrement intéressant de connaître la distribution des séquences qui détermine notamment les propriétés physiques du matériau en question.

Or le but de l'étude qui fait l'objet du présent mémoire était d'élucider la structure de copolymères de propène et de butène-1, et notamment de déterminer la distribution de séquences au sein de ces copolymères, de façon à savoir si cette distribution correspondait ou non à ce qu'on pouvait déduire des mesures de cinétique de polymérisation, et à obtenir des renseignements sur la distribution et le type d'activité des sites polymérisants du système catalytique. L'intérêt du recoupement des résultats de l'étude cinétique se doublait de celui d'une possibilité de détermination directe (ultérieurement) de la distribution des séquences au sein d'un copolymère propène-butène quelconque. En effet, la synthèse de ce type de copolymères a le plus souvent pour but d'introduire quelques unités propène au sein du polybutène de façon à en accélérer la transformation de forme cristalline II (instable dans le temps à température ambiante), en forme I (stable) (voire à induire une cristallisation directement sous forme I), sans en altérer les excellentes propriétés physiques. L'intérêt de ces copolymérisations est de faciliter la "rentabilisation" de l'excédent de butène des coupes C₄ de raffinage du pétrole.

En fonction des objectifs de cette étude, il a donc été décidé que la technique principale d'investigation des copolymères propène-butène qu'on voulait caractériser serait la chromatographie pyrolytique après pyrolyse-éclair. Le plan de travail s'est alors articulé comme suit :

- une étude bibliographique portant à la fois sur l'évolution des techniques de chromatographie pyrolytique, sur l'influence des divers facteurs expérimentaux, sur les mécanismes de pyrolyse des polymères et sur les applications aux polyoléfines, a permis de déterminer dans quelles conditions on pouvait espérer arriver au résultat envisagé,

- on a ensuite mis au point les diverses techniques de pyrolyse, d'analyse des pyrolysats, d'identification et de dosage des produits de pyrolyse, et de caractérisation des échantillons par diverses méthodes physico-chimiques,

- les échantillons à soumettre à l'étude par chromatographie pyrolytique ont été caractérisés du point de vue de leurs masses molaires par chromatographie de partition sur gel (G. P. C.) ; on les a, en outre, soumis à l'analyse par spectrométrie infra-rouge, leur cristallinité a été déterminée qualitativement et quantitativement par diffractométrie X, enfin on a examiné leur comportement en analyse enthalpique différentielle,

- à partir des données bibliographiques, on a pu prévoir quels seraient les produits de pyrolyse caractéristiques de la distribution des séquences, et dans quelles conditions ; on s'est attaché à repérer et doser ces produits dans les chromatogrammes des pyrolysats. On a alors comparé les résultats de ce dosage à ceux du calcul, à partir des données cinétiques, des probabilités des séquences correspondantes au sein du copolymère.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A - EVOLUTION TECHNIQUE DU COUPLAGE PYROLYSE-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

1 - Pyrolyse en vase clos et couplage indirect, "en statique".

a - Le premier travail important dans le domaine de l'étude par chromatographie en phase gazeuse des produits de pyrolyse des polymères est dû à DAVISON, SLANEY et WRAGG (10), et illustre bien cette première étape de la technique : le couplage est discontinu, l'analyse du pyrolysat se faisant par prélèvement dans une enceinte où a lieu la dégradation, et transfert au chromatographe.

Il y a donc tous les problèmes inhérents au transfert. Par contre, la pyrolyse peut être rapide, lente ou étagée, avoir lieu dans toute atmosphère au choix, en présence ou non de ses propres produits, qu'on peut laisser accumuler ou évacuer à mesure.

Reprise par HASSLAM et JEFF (9), LEGHISSA et CARAZZOLO (11), DE ANGELIS et al. (12), et plus récemment par FEUERBERG et WEIGEL (13), REGINATO (14, 15) et TSUCHIYA et SUMI (16-19), elle est maintenant pratiquement abandonnée en ce qui concerne l'étude des polymères, mais garde toute sa valeur pour l'étude des mécanismes de dégradation.

b - La méthode dite "de l'ampoule", apparentée à la précédente tend à résoudre le problème du transfert du pyrolysat au chromatographe : ce transfert semi-direct, est instantané et porte sur la totalité du pyrolysat (d'où une moindre consommation de matière). En effet, on réalise la pyrolyse dans une petite ampoule scellée, placée en tête de colonne, dans le courant de gaz vecteur. En fin de pyrolyse, on casse l'ampoule avec un piston.

Le transfert est amélioré et on a encore le choix de l'atmosphère, mais il peut se produire des réactions secondaires dans l'ampoule, et il est difficile de contrôler les conditions de chauffage (trop lent) et de température. Cette méthode qui a essentiellement les caractères d'une technique de contrôle a été assez peu utilisée (20-22, 35). Son principal intérêt réside en ce qu'il s'agit de la seule méthode de couplage direct qui permette d'étudier un produit qui serait agressif vis à vis du chromatographe, et dont le pyrolysat ne le serait pas, ou de réaliser la pyrolyse sous n'importe quelle atmosphère.

L'appareillage mis au point par WANDEL et TENGLER (21) a été l'objet d'un développement commercial sous une forme pratique, le pyrolyseur apparaissant non seulement comme instrument de dégradation thermique, mais comme un microréacteur accessoire du chromatographe.

2 - Pyrolyse "in line" et couplage direct "en dynamique".

La première grande étape de l'évolution de la technique de chromatographie pyrolytique a consisté à faire balayer la cellule de pyrolyse, de façon continue, par le courant de gaz vecteur du chromatographe, en espérant éviter les réactions secondaires, par évacuation des produits de la pyrolyse primaire, seuls analysés. Le pyrolyseur se trouvant ainsi en tête d'une colonne à hautes performances, son volume mort doit être aussi faible que possible, de même que la durée de la pyrolyse doit être la plus courte.

a - La technique du "four de pyrolyse" a été introduite par RADELL et STRUTZ (23) qui ont réalisé le premier couplage direct entre pyrolyse et chromatographie en phase gazeuse.

Le four de pyrolyse est en général un tube ou une nacelle placé dans un manchon chauffant, en tête de colonne, et parcouru par le gaz vecteur ; il est le plus souvent en quartz ou en pyrex, pour minimiser l'influence des parois. Le chauffage est donc indirect, et il y a d'importants gradients thermiques au sein d'un échantillon pourtant très réduit du fait du transfert total du pyrolysats ; la température réelle de pyrolyse n'est ni connue exactement, ni constante. Par contre, les conditions expérimentales sont parfaitement reproductibles.

Il s'agit là d'une méthode encore imparfaite, mais simple et très sûre. Elle a été fréquemment reprise (24-35) et a même été adoptée comme méthode standard par le National Bureau of Standards. Elle a cependant tendance à être délaissée.

b - Le couplage direct pose, on l'a vu, le problème de la vitesse de chauffage et de pyrolyse. Des tentatives de solution ont fait appel soit à l'énergie radiante (36), soit au chauffage par pertes diélectriques ou décharge en régime d'arc ou d'effluve (37-40). Ces méthodes, d'une mise au point délicate, n'ont guère connu de développement, car ou bien la dégradation n'est plus uniquement thermique, ou bien les produits primaires peuvent, à leur tour, subir une dégradation secondaire et parasite.

3 - Méthodes modernes de pyrolyse -Pyrolyse-éclair-.

Le pyrolyseur étant en tête de colonne dans le courant de gaz vecteur, on a été amené à rechercher une diminution de la durée de pyrolyse, soit une augmentation de la vitesse de chauffage ; d'où l'idée d'améliorer le contact thermique, et de minimiser les gradients de température, en déposant l'échantillon directement sur l'élément chauffant.

a - La méthode de pyrolyse éclair sur filament a été introduite en 1959 par BARLOW, LEHRLE et ROBB (41-45). Très souvent reprise (35, 41-73), elle a été la plus classique des méthodes de chromatographie pyrolytique à des fins analytiques.

En fait, le "filament" est constitué par une résistance

(en général une spirale ou un ruban de platine) chauffée par simple effet JOULE. On a commencé par insérer un grain de polymère entre deux spires ou dans un repli du ruban. Il est très vite apparu qu'il y avait des gradients thermiques trop intenses au sein de l'échantillon et que seul un même opérateur de contrôle, suivant un lot homogène et de granulométrie constante, pouvait obtenir des résultats d'une reproductibilité satisfaisante. Aussi en est-on venu à réaliser un contact thermique plus intime en déposant l'échantillon à partir de l'état liquide, dissous ou fondu (wire coating) ; la diminution de masse d'échantillon conséquente était rendue possible par les progrès de la chromatographie, et on en est arrivé à traiter des quantités de polymère inférieures au microgramme.

BARLOW, LEHRLE et ROBB ont constaté que le résultat de la pyrolyse dépendait de la position de l'échantillon sur le filament, ce qui a été confirmé par des films de filaments en cours de chauffage : il peut y avoir, dans certains cas, des écarts de 150°C d'un bord à l'autre du filament.

Pour augmenter puissance et vitesse de chauffage, BARLOW, LEHRLE et ROBB ont mis au point un système à décharge de condensateur, connu sous son nom anglais de "booster", et qui permet de maintenir une intensité suffisante à travers le filament bien que sa résistance augmente au cours du chauffage (42).

Ce type de pyrolyseur à filament a donné naissance d'une part à de nombreux prototypes de laboratoire (41-46, 67-69), le plus souvent sous forme d'une simple cellule en verre dans laquelle est soudée une résistance de platine, d'autre part à quelques appareils commerciaux, sous forme de sondes à insérer dans l'injecteur du chromatographe (on risque de dégrader l'échantillon avant la pyrolyse même) et sans contrôle de température (il faut pour chaque sonde, procéder à un étalonnage au moyen de sels de points de fusion connus).

b - La technique de pyrolyse "étagée" (par pyrolyse éclair) a été mise au point et développée par BARLOW, LEHRLE et ROBB (42) et VOIGT (48-52) : elle consiste à réaliser consécutivement sur un même filament, et avec un même échantillon, plusieurs pyrolyses à des températures croissantes ; on peut ainsi soit déterminer, à partir de quelle température un produit commence à se dégrader (l'analyse chromatographique est très sensible), soit étudier les résidus successifs des pyrolyses.

VOIGT et la firme FISCHER-LABORTECHNIK ont ainsi mis au point un appareil qui est commercialisé, le PYROMATIK, qui est le plus évolué des pyrolyseurs à filament : son volume mort est très réduit (1 à 2 cm³), un thermocouple soudé à même le filament permet d'en contrôler la température (un relais permet même d'enregistrer le signal linéaire de température), le chauffage est accéléré par un "booster", la température de pyrolyse de chaque "étage" est préréglable, la durée de pyrolyse aussi, ainsi que l'intervalle de passage automatique d'un étage à l'autre ; élément chauffant et cellule

peuvent prendre diverses formes, et l'introduction d'un nouvel échantillon n'impose plus d'ouvrir le circuit de gaz vecteur du chromatographe. Cet appareil est très efficace et très souple d'emploi, mais souffre toujours de la lenteur du chauffage par effet JOULE : si on préaffiche une température de pyrolyse de 600°C , elle n'est atteinte dans les meilleurs cas qu'au bout de 3 secondes environ ; la dégradation risque donc, non seulement de commencer, mais de se dérouler à une température inférieure (le temps de demi-réaction est de l'ordre de la microseconde vers $500-600^{\circ}\text{C}$ (89) pour le polystyrène par exemple). La nécessité de pyrolyser, comme on verra, des échantillons de masse si possible inférieure au microgramme, et d'analyser des mélanges complexes conduit à l'emploi de colonnes capillaires, pour lequel le volume mort du PYROMATIK est encore trop important, à moins de faire appel à un système complexe de division de débit (qui risque de "distordre" les concentrations).

c - La technique de pyrolyse H. F. à contrôle par point de CURIE, mise au point par SIMON et GIACOBBO (74-78) fait encore appel à un filament, dont le mode de chauffage fait toute l'originalité de la méthode : ce filament est en effet confectionné dans un alliage ferromagnétique, et chauffé par les courants induits dans un champ à haute fréquence. Les propriétés ferromagnétiques de l'alliage disparaissent au-delà de sa température de CURIE, qui représente donc la température de régime de la pyrolyse. On peut changer de température de pyrolyse en changeant d'alliage (on a un éventail non continu de possibilités). Figure 1a.

SIMON et GIACOBBO ont étudié l'influence des différents paramètres et porté leur choix sur des filaments cylindriques de 20 mm de longueur et 0,5 mm de diamètre et un oscillateur H. F. de 2 500 W à 0,45 MHz . Ceci permet à un filament de fer (point de CURIE à 770°C) d'atteindre 770°C en 30 ms (150 ms si son diamètre est de 1 mm, figure 1b) et de rester à cette température à 1°C près ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), la puissance de chauffage diminuant très brutalement au-delà du point de CURIE et réaugmentant très vite en-deçà (avec un bâtonnet de 1 mm de diamètre, il y a excédent de chauffage et la température de régime n'est pas constante, figure 1b). Sous cette forme, cet appareil est également commercialisé par la firme FISCHER-LABORTECHNIK, la durée d'impulsion étant soit fixée à 1 s (d'où une standardisation des résultats), soit variable, de 0,5 à 5 s. En général, vu la puissance du chauffage, la durée de 1 s est amplement suffisante au point de vue rendement, ce qui permet une injection quasiponctuelle. Un autre avantage de ce type d'appareil réside dans son très faible volume mort (5 à $10\mu\text{l}$), qui permet le couplage direct avec une colonne capillaire.

D'autres pyrolyseurs font appel au chauffage par induction H. F. et au contrôle de régime par point de CURIE, notamment un appareil PHILIPS et un appareil FISCHER-LABORTECHNIK, mais ne doivent pas être confondus avec le pyrolyseur SIMON : en effet, la faible puissance de leurs oscillateurs H. F. (30 W et 50 W) ne permet pas une mise en régime très rapide.

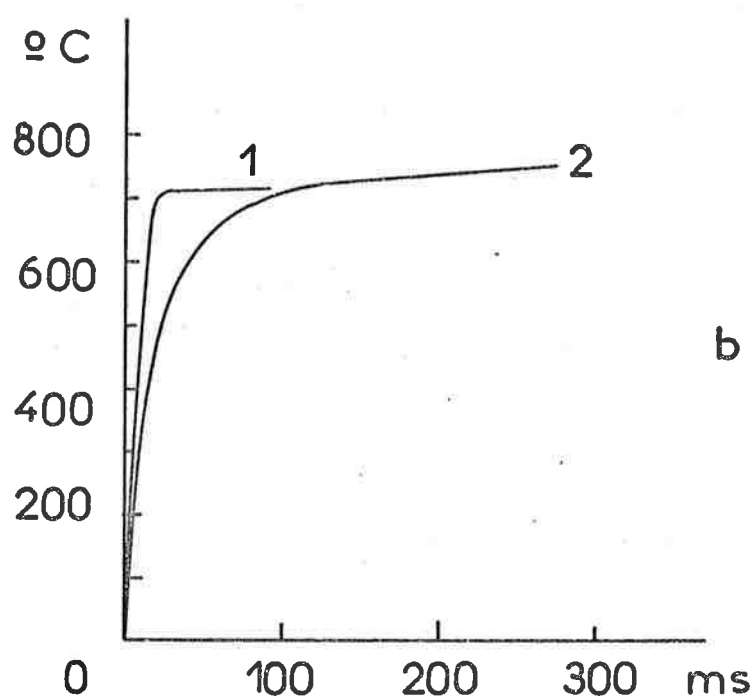
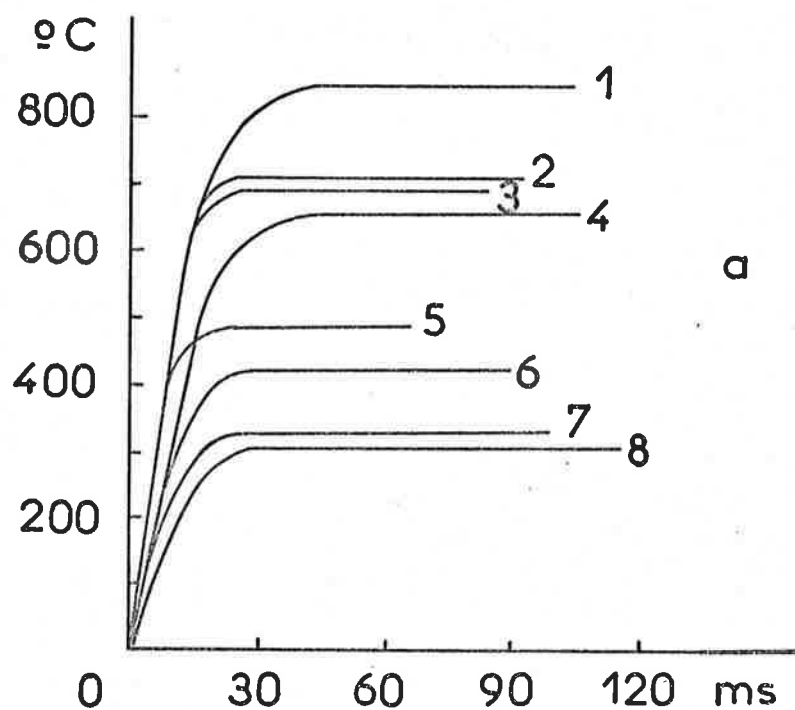


Figure 1

Pyrolyse H. F. système SIMON - a) Profils de température et points de CURIE de divers filaments (20 mm, $\varnothing$ 0,5-0,6 mm) ; 1 : Co-Ni (60-40 %) ; 2 : Fe (Zn) ; 3 : Fe ; 4 : Co-Ni (33-67 %) ; 5 : Ni-Fe (60-40 %) ; 6 : Ni-Cr-Fe (51-1-48 %) ; 7 : Ni-Fe (45-55 %) ; 8 : Ni.
b) Influence du diamètre du filament (cas de Fe) ; 1 : 0,5 mm ; 2 : 1 mm.

Cette technique de pyrolyse H. F. à contrôle par point de CURIE, qui réalise vraiment une pyrolyse éclair dans des conditions satisfaisantes, est maintenant très fréquemment employée (35, 66, 74-83).

d - Les derniers développements des techniques de pyrolyse éclair font maintenant appel à la dégradation sous l'effet d'un rayonnement laser (84-87). On obtient des diagrammes caractéristiques et reproductibles (88), mais dépendant de la focalisation sur l'échantillon (86) et composés de produits légers (84, 88) donc sans relation simple avec la structure de départ.

B - INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

La principale difficulté de mise en oeuvre de la chromatographie pyrolytique réside dans le fait que les résultats sont fonction d'un grand nombre de paramètres expérimentaux, dont il n'est pas toujours possible d'isoler l'influence. Le contact thermique entre l'échantillon et l'élément chauffant a une influence déterminante sur le résultat de la pyrolyse ; d'autres facteurs influent à la fois sur la pyrolyse et sur l'analyse.

1 - Facteurs influant sur le seul résultat de la pyrolyse.

a - C'est bien évidemment à la "température de pyrolyse", à la température de régime, qu'on pense en premier lieu : en général, si elle est élevée, elle favorisera la formation de fragments légers. Il convient donc de choisir, en fonction du but poursuivi, une température optimale, ou plutôt un domaine de température optimal, car la température de l'échantillon est généralement différente de celle qu'on a programmée.

b - En effet, la dimension de l'échantillon, son épaisseur, a une grande importance : les polymères étant médiocres conducteurs de la chaleur et le chauffage étant brutal, il crée des gradients de température au sein de l'échantillon ; la dégradation n'a pas lieu à une température uniforme en tous points. Par ailleurs, une plus grande épaisseur augmente les effets de diffusion des produits primaires de pyrolyse à travers le matériau, d'où des rétentions de produits et des réactions secondaires. Ainsi VASSALO (90) a constaté que la vitesse de dégradation du polypropène à 260° C augmente quand l'épaisseur passe de 0,5 à 0,05 mm ; de même d'après GRASSIE (92), la vitesse (apparente) de dépolymérisation du polyméthacrylate de méthyle dépend de la taille des grains, sauf s'ils ont un diamètre inférieur à 0,3 mm. Pour BARLOW, LEHRLE et ROBB (43) qui eux, travaillaient en dynamique et non plus en statique comme les précédents, la pyrolyse du même polyméthacrylate de méthyle n'est reproductible que si l'épaisseur de l'échantillon ne dépasse pas 250 Å. Cette valeur n'est qu'indicative et donne un ordre de grandeur. Mais si on la rapproche de celle de 0,3 mm déterminée par GRASSIE en statique, on constate que les effets de diffusion sont sûrement très faibles par rapport à ceux des gradients thermiques :

en effet le chauffage est beaucoup plus rapide et brutal par la méthode dynamique, et la valeur de l'épaisseur limite est beaucoup plus faible, ce qui doit être dû à l'établissement de gradients thermiques plus intenses, les effets de diffusion étant à priori du même ordre dans les deux cas (et correspondant à la valeur de 0,3 mm). L'épaisseur limite doit donc être fonction de la vitesse et de la puissance de chauffage.

c - L'allure de la caractéristique de chauffage (courbe donnant la température du filament en fonction du temps) a donc une grande importance. Si le chauffage n'est pas assez rapide, la dégradation risque de commencer à une température très inférieure à la valeur programmée, mais se fera de façon sensiblement homogène, les gradients thermiques au sein de l'échantillon étant réduits ; si le chauffage est suffisamment rapide, ces gradients sont plus importants et la pyrolyse est moins homogène, mais se fait au moins dans le domaine programmé. Il faut donc chauffer le plus rapidement possible des couches très minces de produits.

d - La minimisation des gradients thermiques amène à une autre notion, celle de puissance de chauffage : il ne suffit pas que le filament monte très vite en température, encore faut-il qu'il puisse transmettre à l'échantillon une puissance suffisante pour le chauffer à la même vitesse. Sur ce point, le meilleur compromis semble être réalisé par le système SIMON : contact intime entre échantillon et filament, très grande vitesse de montée en température, grande puissance de chauffage et régulation très "fine". Sur les pyrolyseurs H. F. de faible puissance (30-50 W), cette puissance de chauffage est insuffisante : la caractéristique est beaucoup plus "aplatie", d'où des durées de pyrolyse supérieures.

e - La position même de l'échantillon revêt une importance certaine, surtout dans le cas des fours de pyrolyse, mais aussi dans celui des appareils à filaments, puisque comme on a vu, la température d'un filament n'est pas homogène. Dans le cas d'un PYROMATIK, on déposera l'échantillon de préférence sur la tête du thermocouple.

f - La nature et l'état des matériaux constitutifs du support de pyrolyse peuvent avoir une influence soit sur le contact thermique (état de surface), soit sur le mécanisme même de pyrolyse par d'éventuels effets catalytiques ; le cas le moins favorable est ici celui du pyrolyseur H. F. SIMON, puisque changer de température de pyrolyse revient à changer la nature de l'alliage ferromagnétique du support.

Dans le même ordre d'idées, la nature et l'état des parois de la cellule de pyrolyse peuvent intervenir, ne serait-ce qu'en condensant certains produits de pyrolyse.

g - Enfin l'histoire de l'échantillon peut revêtir une importance toute particulière dans le cas des polymères, qu'il y aura lieu de purifier des résidus catalytiques ou radicaux préexistants (du fait d'une amorce de dégradation photochimique par exemple) ;

cette purification risque par contre d'entraîner la perte de certaines fractions.

2 - Facteurs influant sur le résultat de la pyrolyse et sur l'analyse.

a - La masse de l'échantillon intervient sous plusieurs aspects, dont celui de l'épaisseur qui a été examiné plus haut. Par ailleurs, à épaisseur égale, une masse supérieure impose un plus grand étalement sur un support dont la température n'est pas homogène, et une plus grande puissance de chauffage.

La nécessité de travailler sur des microéchantillons impose de recourir à un détecteur très sensible et, bien souvent, à l'analyse chromatographique sur colonne capillaire (imposée parfois aussi par la complexité des mélanges à analyser). Si l'échantillon par contre est lourd (par exemple pour étudier l'influence de son épaisseur), on peut dépasser la capacité d'une colonne capillaire et être amené soit à se servir d'un diviseur de débit (avec distorsion des concentrations), soit à faire l'analyse sur colonnes remplies (avec perte de résolution et de sensibilité).

b - L'atmosphère dans laquelle se déroule la pyrolyse joue un rôle par sa nature, sa pression et éventuellement le débit du gaz vecteur. Le rôle de sa nature est évident, puisque cette atmosphère peut être oxydante par exemple ; sous hydrogène, il peut y avoir hydrogénolyse et non plus seulement pyrolyse. Pour un même type d'atmosphère, ces effets dépendront aussi de la pression. Cette pression aura aussi une influence sur les vitesses de pyrolyse (effet de volatilisation). S'il n'y a pas hydrogénolyse, une atmosphère d'hydrogène permettra une hydrogénation ultérieure du pyrolysat (pour simplification de l'analyse).

Dans le cas de la méthode dynamique surtout, nature de l'atmosphère et débit ont un effet thermique non négligeable. Pour un débit de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ et toutes choses égales par ailleurs, la température de régime d'un filament (à effet JOULE) est abaissée de 100 à 200°C quand on passe de l'azote à l'hydrogène ; on observe un effet similaire, quoique moindre quand on augmente le débit d'un gaz donné. Or, nature et débit du gaz vecteur doivent rester compatibles avec la qualité de la résolution et de la détection chromatographiques.

c - La durée de pyrolyse influe sur le rendement en fragments, et en dynamique, sur la résolution chromatographique, dont la qualité sera d'autant meilleure que l'injection du pyrolysat sera plus "ponctuelle", moins étalée dans le temps (donc la durée de pyrolyse réduite).

d - Les caractéristiques géométriques du pyrolyseur ont aussi une certaine importance, pour la méthode dynamique surtout : le volume mort doit être minimal, le balayage par le gaz vecteur, facile, et l'évacuation des produits, rapide ; la forme de la chambre de pyrolyse ne doit pas perturber l'écoulement des gaz, et doit

autant que possible limiter les phénomènes de condensation aux parois.

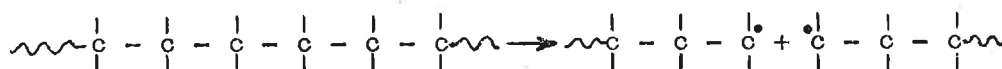
C - APPLICATION AUX POLYMERES.

1 - Mécanismes de dégradation des polymères hydrocarbonés.

La dégradation thermique des polymères hydrocarbonés qui, selon MADORSKY (6) présente certaines similitudes avec le "cracking" des hydrocarbures lourds, se fait suivant un processus radicalaire en chaîne. Ceci a été confirmé par un certain nombre d'études sur la dégradation thermique d'hydrocarbures plus ou moins légers (2-4, 93-98).

a - Amorçage.

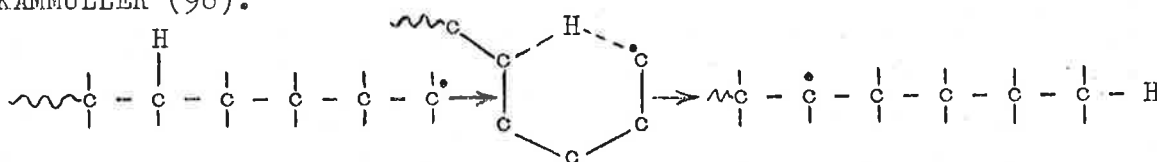
On admet (46, 91-92) que quand l'apport d'énergie thermique atteint un certain niveau, il y a rupture homolytique du squelette carboné, préférentiellement en des points thermolabiles dus à des irrégularités de structure (ramifications, points d'oxydation, impuretés des monomères):



Ces radicaux libres initiaux peuvent, soit se recoupler, soit propager une réaction en chaîne. La pyrolyse suppose une température telle que la vitesse de la propagation soit supérieure à celle du couplage.

b - Les trois mécanismes de propagation possibles sont de deux types : le "processus aléatoire" se propage par transfert intra ou intermoléculaire d'hydrogène, et le "processus de dégraffage", par coupure homolytique en β de proche en proche.

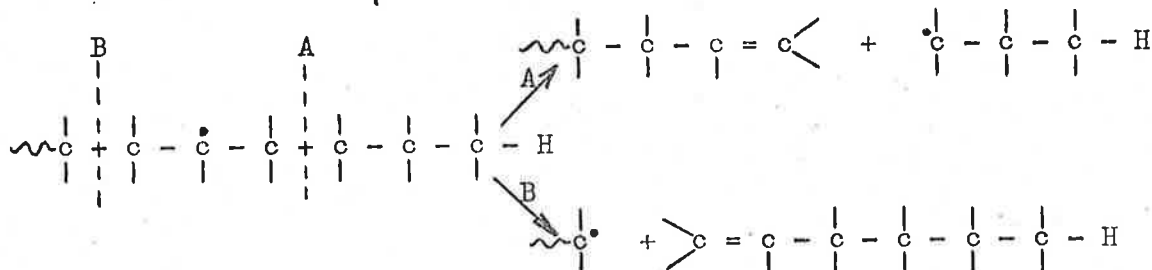
α - Le transfert intramoléculaire se produit le plus souvent sur le cinquième atome de carbone du macroradical avec formation d'une structure intermédiaire cyclique à six atomes, selon un mécanisme analogue à celui de "back biting" proposé par ROEDEL (99) pour expliquer la ramification des chaînes de polyéthylène en croissance ; ce mécanisme de dégradation a été mis en évidence sur les hydrocarbures, par KOSSIAKOFF et RICE (97), et GROB et KAMMULLER (98).



Ceci suppose que le cinquième atome de carbone possède un hydrogène suffisamment mobile et accessible, et en fait, dans certains cas, le transfert peut se faire sur le quatrième ou le sixième carbone, comme l'a prouvé l'identification de certains

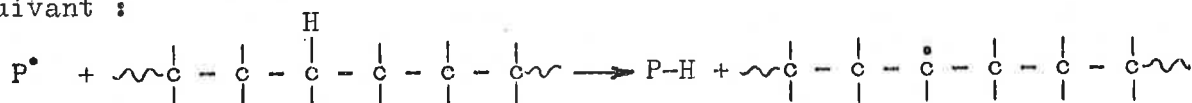
produits de pyrolyse (19).

Le nouveau radical, interne et non plus terminal (donc moins mobile) évolue, lui, par coupure homolytique de la chaîne principale en β . Il y a deux possibilités :

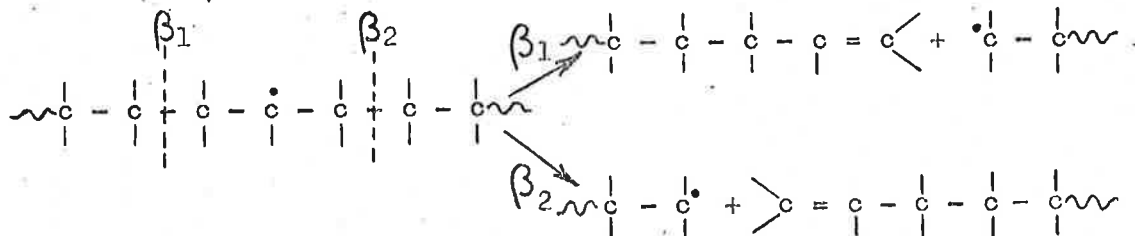


Le mécanisme B permet ainsi d'"extraire" du polymère, dans le cas où la polymérisation se fait en 1-2, directement une triade, un "trimère", sans en altérer la structure, et de régénérer un macroradical terminal, agent de propagation. Le mécanisme A est d'un moindre intérêt, les radicaux légers formés continuant à réagir pour donner des produits dont la nature n'a pas de lien simple avec la structure de départ.

β - Le schéma du transfert intermoléculaire est le suivant :

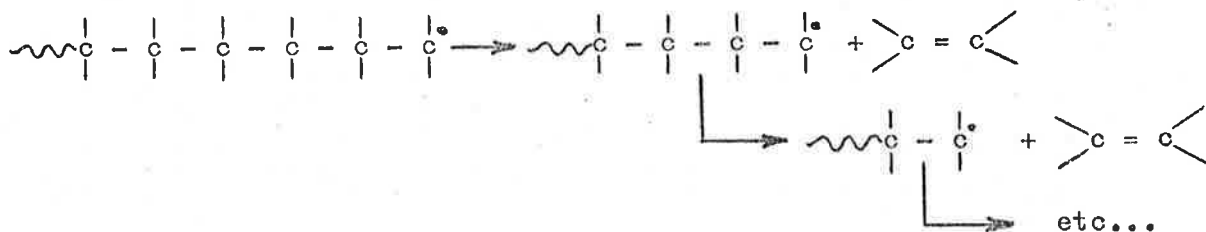


Le nouveau radical interne évolue à son tour par coupure en β :



d'où une autre génération de radicaux terminaux qui peuvent à leur tour subir l'un quelconque des trois types de transfert. La nature et l'encombrement stérique des substituants peuvent avoir une influence sur l'orientation du processus.

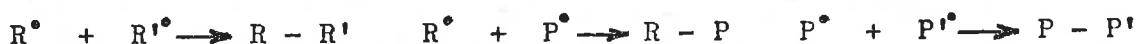
γ - Le troisième mécanisme consiste en une série de coupures en β de proche en proche, selon un schéma inverse de celui de la polymérisation :



Ce processus dit de dépolymérisation ou de dégrafage ("unzipping process"), quand il a lieu, se caractérise (toujours dans le cas de la polymérisation en 1-2) par son rendement élevé en monomère, rendement limité seulement par la formation de faibles quantités de dimères et trimères, et par la limite de volatilité des résidus de chaînes (voir tableau 1). Ce mécanisme intéresse particulièrement les polymères entièrement substitués comme le polytétrafluoréthylène (le transfert d'hydrogène est alors impossible) et, à un degré moindre, des produits comme le polyméthylstyrène et le polyméthacrylate de méthyle (voir tableau 1).

c - La terminaison peut se faire :

soit par couplage :



soit par disproportionnement :



d - Dans le cas général, le mécanisme réel correspond à la superposition de ces processus élémentaires qui sont en compétition les uns avec les autres, avec souvent des vitesses spécifiques du même ordre de grandeur. Suivant le but de l'étude envisagée, on recherchera expérimentalement le domaine de température où le rendement en produits correspondant à tel ou tel mécanisme est maximal.

Il a été constaté (46) que :

- le "processus aléatoire" par transfert d'hydrogène est favorisé par la présence de carbones tertiaires (dont l'hydrogène est plus mobile) ou de substituants électrophiles ;

- si le monomère comporte un carbone quaternaire, il y aura préférentiellement dégrafage, et ce d'autant plus que l'encombrement de ce carbone quaternaire est important (voir tableau 1) ;

- la stabilisation par résonance et une forte énergie de liaison du monomère favorisent thermodynamiquement sa formation par dégrafage (voir tableau 1) ;

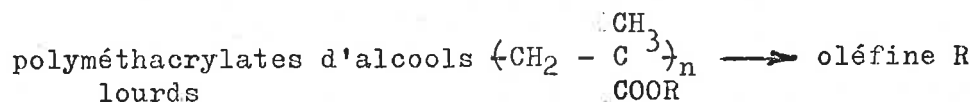
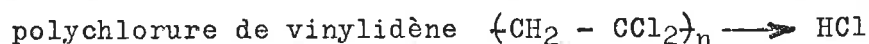
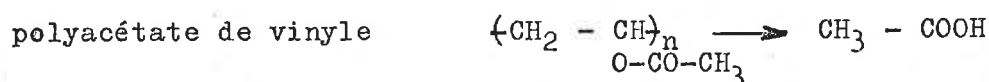
- la longueur de la chaîne macromoléculaire peut, pour des raisons de mobilité, favoriser le processus aléatoire jusqu'à une certaine valeur, à partir de laquelle le dégrafage deviendra prépondérant (100) ;

- dans certains cas, si on effectue une pyrolyse ménagée, il n'y a pas rupture, mais "déshabillage" de la chaîne :

Monomères	Rend ^t %	Ea kcal.mole ⁻¹
Styrène	42 [*] - 65	
Métaméthylstyrène	45 [*]	
α-deutérostyrène	70 [*]	
α-méthylstyrène	95 [*]	9,5
Tétrafluoroéthylène	95 [*]	
Trifluorophényléthylène	75 [*]	
Trifluorochloréthylène	28 [*]	
Trifluoroéthylène	1 [*]	~ 20
Ethylène	~ 1	~ 20
Acrylonitrile	1	~ 20
Méthacrylonitrile	~ 85	
Méthacrylate de méthyle	> 90	10 - 13

Tableau 1

Rendement en monomère du processus de dégrafage en fonction de la nature du monomère (* d'après -46-) et énergie d'activation correspondante E_a .



2 - Etude de la dégradation des polyoléfines.

Dans les années 50, un certain nombre d'études, dues notamment à MADORSKY, WALL, STRAUSS, SIMHA et GRASSIE, ont abouti à une somme d'hypothèses et de conclusions relatives au mécanisme de pyrolyse des polyoléfines. Ces résultats sont incomplets, la seule possibilité technique résidant, à l'époque, dans la méthode en statique. Des progrès notables ont été réalisés depuis l'apparition de la méthode dynamique et de la pyrolyse "éclair", qui sont à la base de la grande majorité des travaux actuels, essentiellement pour les études de structure des polyoléfines (32-34, 39, 46-52, 66, 68-69, 79-84, 88) ; une autre tendance actuelle consiste à reprendre la méthode statique, très améliorée par les progrès de la technique moderne, mais pour étudier le mécanisme de la pyrolyse (14-19) plutôt que la structure du polymère.

a - C'est le polyéthylène qui a suscité le plus d'intérêt ; mais sa nature même fait que c'est le processus aléatoire qui est prépondérant, pratiquement à toute température, dans un mécanisme de dégradation très complexe (16, 17, 31, 33, 39, 46, 47, 50, 68, 69, 81-83, 101, 102...).

Les principaux résultats, essentiellement empiriques, ont été obtenus par DEUR-SIFTAR (33) qui, en utilisant un four de pyrolyse entre 500 et 600° C, (après avoir remarqué que c'est dans ce domaine que les pyrolysats de polyéthylènes, haute et basse densité présentent le plus de différences) a défini deux "indices de butène", à partir des pics de produits légers, et constaté que l'un varie linéairement en fonction de la densité de l'échantillon. L'autre indice permet le dosage d'un mélange de polyéthylènes de densités différentes. Ces résultats présentent un gros intérêt sur le plan du contrôle industriel, en permettant des mesures de densité beaucoup plus rapides que par le passé. Sur le plan fondamental, aucune corrélation n'a été établie entre "indices de butènes", structure du polymère et mécanisme de pyrolyse.

VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (68-69) ont étudié la ramification du polyéthylène, en simplifiant l'analyse par hydrogénation "in line" des pyrolysats, et en ne considérant que les seuls squelettes carbonés. Les résultats obtenus par pyrolyse-éclair de polyéthylènes

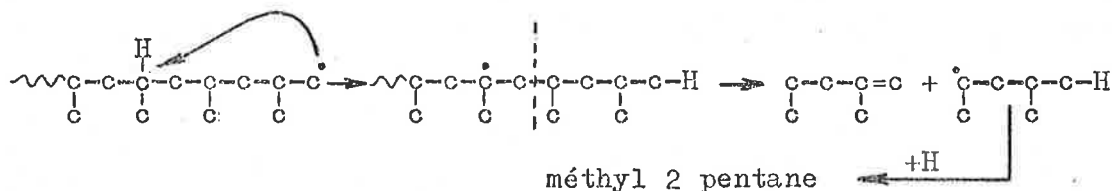
linéaires, et de copolymères (avec le propène, le butène -1, l'hexène -1 et l'octène -1) modèles de polyéthylène à ramifications courtes, sont en accord avec les résultats obtenus par spectrométrie infra-rouge et irradiation. On retiendra essentiellement que l'augmentation du taux de ramification entraîne une élévation du rendement en iso-alcanes (après hydrogénation). VAN SCHOOTEN suppose que le transfert intramoléculaire se fait en 1-5, voire en 1-6 ou 1-3, mais on pense maintenant qu'il peut se faire également en 1-4 (19).

CANTOW et al. (81) ont aussi étudié la ramification, mais à partir de fragments lourds, en partant du principe que la chaîne principale se coupera préférentiellement au voisinage des points de ramification. Les longueurs des fragments obtenus correspondraient donc aux distances entre deux ramifications de la chaîne, et il suffit d'étudier la répartition des n-alcanes, les pyrolysats étant, ici aussi, hydrogénés.

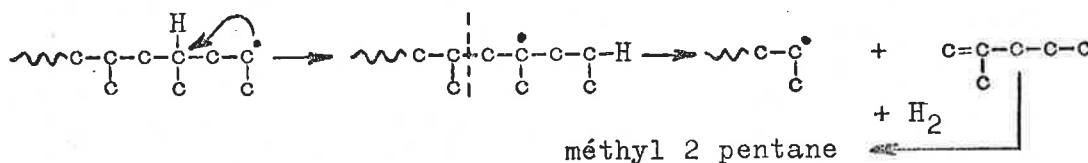
Dans le cadre de l'étude du polyéthylène et de sa ramification, entre aussi celle de certains copolymères, dont les copolymères éthylène-propène (31, 47, 69, 82, 101-102). NENCINI (101-102), par une méthode de couplage direct entre pyrolyse et spectrométrie de masse, a constaté que les quantités de n-butane et n-pentane dans le pyrolysats sont respectivement proportionnelles aux nombres de séquences EP ou PE et PP ; ceci s'explique par l'intervention du transfert intramoléculaire 1-5 du type KOSSIAKOFF-RICE (97). La prépondérance des produits volatils (essentiellement n-butane et n-pentane) dans le pyrolysats est aussi en faveur du transfert intramoléculaire, puisque, comme l'a constaté GRASSIE (92), le transfert intermoléculaire donne principalement des produits lourds. CANTOW et al. (82) de leur côté, constatent que le mécanisme global de pyrolyse (à 770° C. en H. F.) des copolymères éthylène-propène correspond à la superposition de l'amorçage aléatoire en ce qui concerne les séquences polyéthyléniques, et de l'amorçage préférentiel sur les carbones tertiaires des séquences polypropéniques.

Enfin, la méthode statique a permis à TSUCHIYA et SUMI (16-17) d'étudier la dégradation du polyéthylène et du polyméthylène, modèle de linéarité.

b - Le polypropène a lui aussi été l'objet de nombreux travaux (19, 34, 39, 47, 50, 66, 68, 80, 83). VAN SCHOOTEN (66) a pyrolysé six échantillons commerciaux de provenances diverses et n'a pas observé de différences. Le rendement important en méthyl 2 pentane, l'amène à supposer que dans le cas du radical primaire, le transfert intramoléculaire 1-6 prend une certaine importance.



On touche là à un des inconvénients de l'hydrogénation, car ce même méthyl 2 pentane peut provenir d'un transfert intramoléculaire 1-3 du radical secondaire.



De même, dans le cas du transfert 1-5 suivi de coupure β en 6-7, on observe la formation de diméthyl 2-4 heptane, sans faire de différence entre le radical primaire (formation de diméthyl 4-6 heptène 2) et le radical secondaire (formation de diméthyl 2-4 heptène 1).

Plus récemment TSUCHIYA (19) a repris ce genre d'étude, mais par la méthode statique et en comparant les pyrolysats hydrogénés et non hydrogénés. Il a constaté que le principal produit de pyrolyse à avoir le même squelette carboné que le méthyl 2 pentane observé par VAN SCHOOTEN (66) est le méthyl 2 pentène 1, formé par transfert 1-3 du radical secondaire, transfert favorisé par la mobilité de l'hydrogène concerné ; ce type de mécanisme peut se propager tout au long de la chaîne sans altération.

Jusqu'ici les résultats les plus prometteurs sont ceux de NOFFZ, BENZ et PFAB (80), qui hydrogénaient éventuellement les pyrolysats, après pyrolyse H. F. à 770° C. Ils ont constaté que les intensités de certains pics des pyrogrammes variaient en fonction de la tacticité du polymère étudié ; les produits correspondants seraient, d'après la spectrométrie de masse, des oléfines diastéréoisomères issues d'enchaînements analogues de séquences de tacticités différentes. Il y aurait là une possibilité de mesure de la tacticité.

DIMBAT (64) a également tenté de déterminer la tacticité du polypropène, par la méthode dynamique, mais en hydrogénant les pyrolysats. Cette étude porte non seulement sur les diastéréoisomères, mais aussi sur les produits comportant 3 atomes de carbone asymétriques. Si leur séparation a pu être apparemment réalisée. DIMBAT s'est heurté à des difficultés encore insurmontables, lorsqu'il s'est agi d'identifier :

diméthyl 4-6 nonane	triméthyl 4-6-8 undécane
triméthyl 2-4-6 nonane	tétraméthyl 2-4-6-8 undécane
tétraméthyl 2-4-6-8 nonane	pentaméthyl 2-4-6-8-10 undécane

L'examen de divers types de polypropène a permis de lever certaines indéterminations, malgré des résultats aberrants provenant de la possibilité de racémisation pendant la pyrolyse (ou l'hydrogénation).

c - Les autres homopolymères ont été beaucoup moins étudiés. Les principaux résultats relatifs au polybutène sont encore dus à VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (68) : comme pour le polypropène, le transfert 1-5 est majoritaire et le rendement en monomère est supérieur à ce qu'on observe pour le polyéthylène (la substitution implique une gêne stérique pour le transfert 1-5).

REGINATO (14, 15) a étudié par la méthode statique les produits et le mécanisme de la dégradation thermique du polyméthyl 4 pentène 1. D'après lui, le transfert intramoléculaire par backbiting est prépondérant (entre 300 et 350° C), et surtout a lieu de préférence sur les atomes d'hydrogène tertiaires, tandis que les hydrogènes secondaires sont aussi concernés, mais dans une faible mesure. Le radical secondaire se propagerait ainsi le long de la chaîne par transfert 1-3, 1-5 ou 1-7 et coupure β 4-5, 6-7 ou 8-9 ; le radical primaire subirait, lui, un transfert 1-4 ou 1-6 sur un hydrogène tertiaire, redonnant un radical secondaire qui propage la réaction.

Enfin, signalons que TSUCHIYA et SUMI (18) ont, toujours par méthode statique, fait l'étude de la dégradation thermique du polyisobutène.

d - Les copolymères d'alpha-oléfines sont assez délaissés. La plupart des travaux portent sur les copolymères éthylène-propène, de par leur intérêt en tant qu'élastomères industriels, et parce qu'on les considère comme des modèles de polyéthylène à ramifications courtes. C'est à ce dernier point de vue qu'ont été étudiés les copolymères éthylène-butène-1, éthylène-hexène-1 et éthylène-octène-1, certains copolymères éthylène-butène-1 étant préparés par hydrogénation de polybutadiènes (enchaînements 1-2 et 1-4).

VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (69) sont par ailleurs les seuls à avoir exploré le domaine des copolymères propène-butène-1, pour lesquels ils ont surtout mis au point la prévision des produits de pyrolyse caractéristiques des divers types d'enchaînements ; leurs prévisions ne sont cependant pas en très bon accord avec l'expérience.

e - En conclusion, les résultats obtenus par étude des polyoléfines ne sont, par rapport aux possibilités, que très partiels, du fait de la complexité des problèmes à résoudre. A première vue, on est frappé par le caractère disparate des diverses conditions d'étude. En fait, certaines tendances se dessinent en fonction du but poursuivi :

- les études de mécanisme de dégradation se font en général par la méthode statique, à des températures relativement basses, 300 à 400° C (14-19) ;

- les structures sont étudiées par la méthode dynamique (et par diverses techniques de pyrolyse éclair) ; tant qu'il suffit pour mener à bien ces études (de tacticité ou de distribution

dans les copolymères) d'avoir accès à des triades trimères, tous les auteurs travaillent entre 500 et 600° C (33, 34, 50, 66, 68, 69) domaine où le transfert intramoléculaire 1-5 (qui donne des "trimères") est prépondérant dans l'étape de propagation de la dégradation ; dans d'autres cas, on travaillera à plus haute température (770° C) pour minimiser le transfert et "casser" directement la chaîne en ses points faibles (79-83), de façon à obtenir paradoxalement des fragments plus lourds, en conservant leur structure initiale.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PYROLYSE.

1 - Appareillage.

On a utilisé deux pyrolyseurs à filament, à chauffage à effet JOULE pour l'un, par induction H. F. pour l'autre.

a - L'appareil à effet JOULE était un PYROMATIK, système VOIGT, de marque FISCHER-LABORTECHNIK, monté selon le schéma de la figure 2. On a constaté qu'il y avait parfois condensation des fractions lourdes des pyrolysats sur les parois de la cellule qu'on a été amené à chauffer extérieurement.

b - Le pyrolyseur H. F., système SIMON, lui aussi de marque FISCHER-LABORTECHNIK, était installé selon le schéma de la figure 3.

Dans un deuxième temps, ce montage a été modifié conformément à la figure 4a : volumes morts et risques de fuites sont diminués, et on peut coupler pyrolyseur et colonne capillaire sans diviseur de débit. Le capillaire de transfert a mêmes sections que le tube de colonne, son chauffage est indépendant, et un "té-union" permet des injections de référence. Sur la figure 4b, ce capillaire sert de microréacteur d'hydrogénation, d'où la présence de deux "tés-unions", en aval et en amont du microréacteur, pour l'injection de composés modèles.

2 - Protocole expérimental.

a - Préparation des échantillons.

Quel que soit le pyrolyseur, on a déposé les échantillons à partir de solutions, de façon à pyrolyser des couches minces. Les polymères ont été uniformément dissous dans la décaline à 150° C, à raison de 150 mg pour 5 cm³ pour les essais sur PYROMATIK, et de 50 mg dans 5 cm³ pour la pyrolyse H. F. La reproductibilité des essais à plus d'un an d'intervalle sur la même solution a prouvé que les fréquents séjours à 150° C n'entraînaient pas de dégradation notable.

Pour déposer le film, on trempait à deux ou trois reprises la tête de thermocouple du PYROMATIK ou le filament ferromagnétique dans la solution chaude, et on laissait sécher deux heures à l'air en position horizontale, éventuellement devant un épiradiateur ou sous pression réduite. Puis on réinsérait le filament dans la cellule de pyrolyse et on terminait le séchage sous courant de gaz vecteur, (on peut alors éventuellement suivre ce séchage par chromatographie).

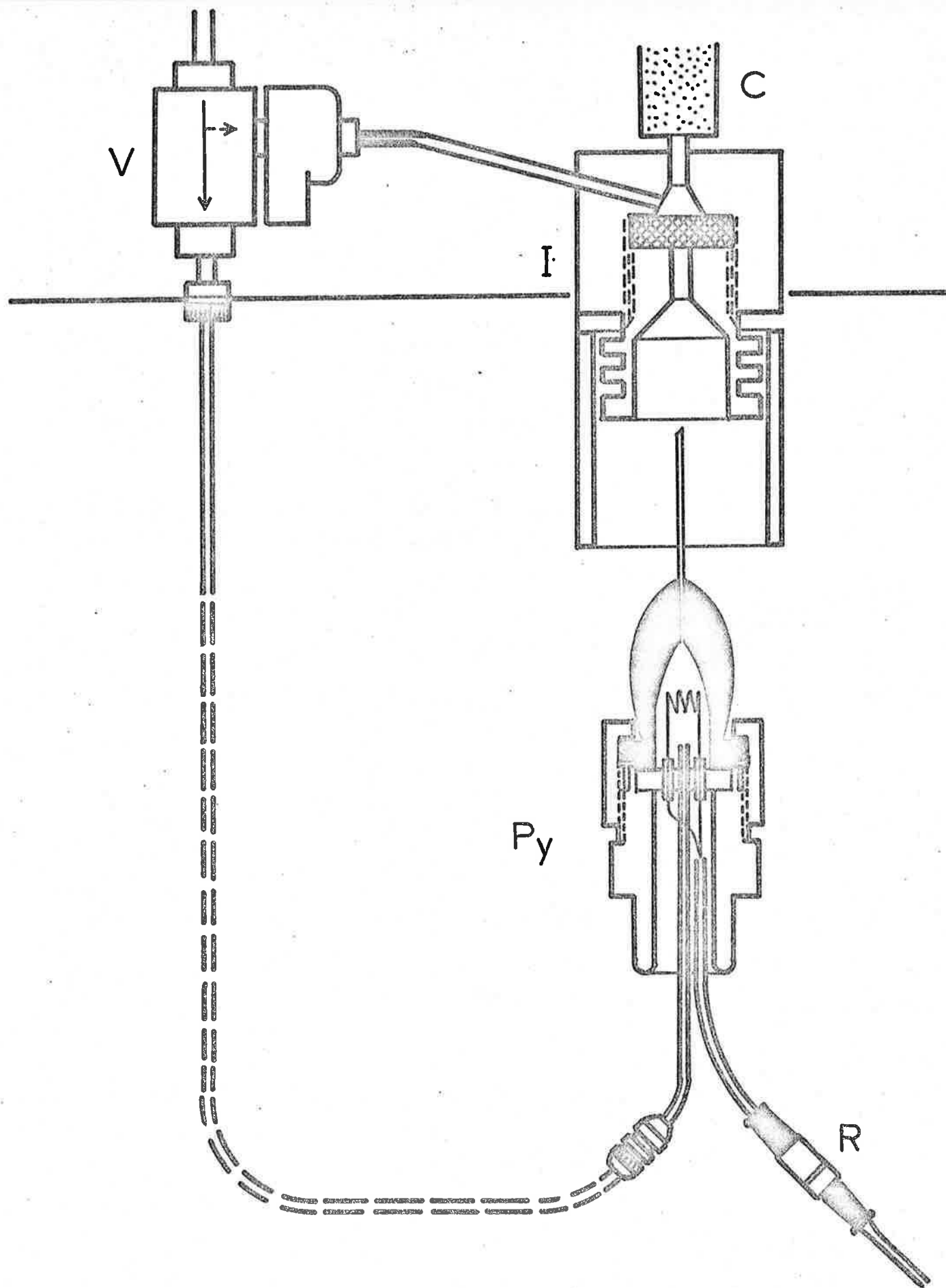


Figure 2

Schéma de montage du PYROMATIK - V : vanne électromagnétique à 3 voies de dérivation du gaz vecteur ; Py : tête de pyrolyse ; R : raccordement à l'unité de commande et contrôle ; I : bloc d'injection du chromatographe ; C : colonne analytique.

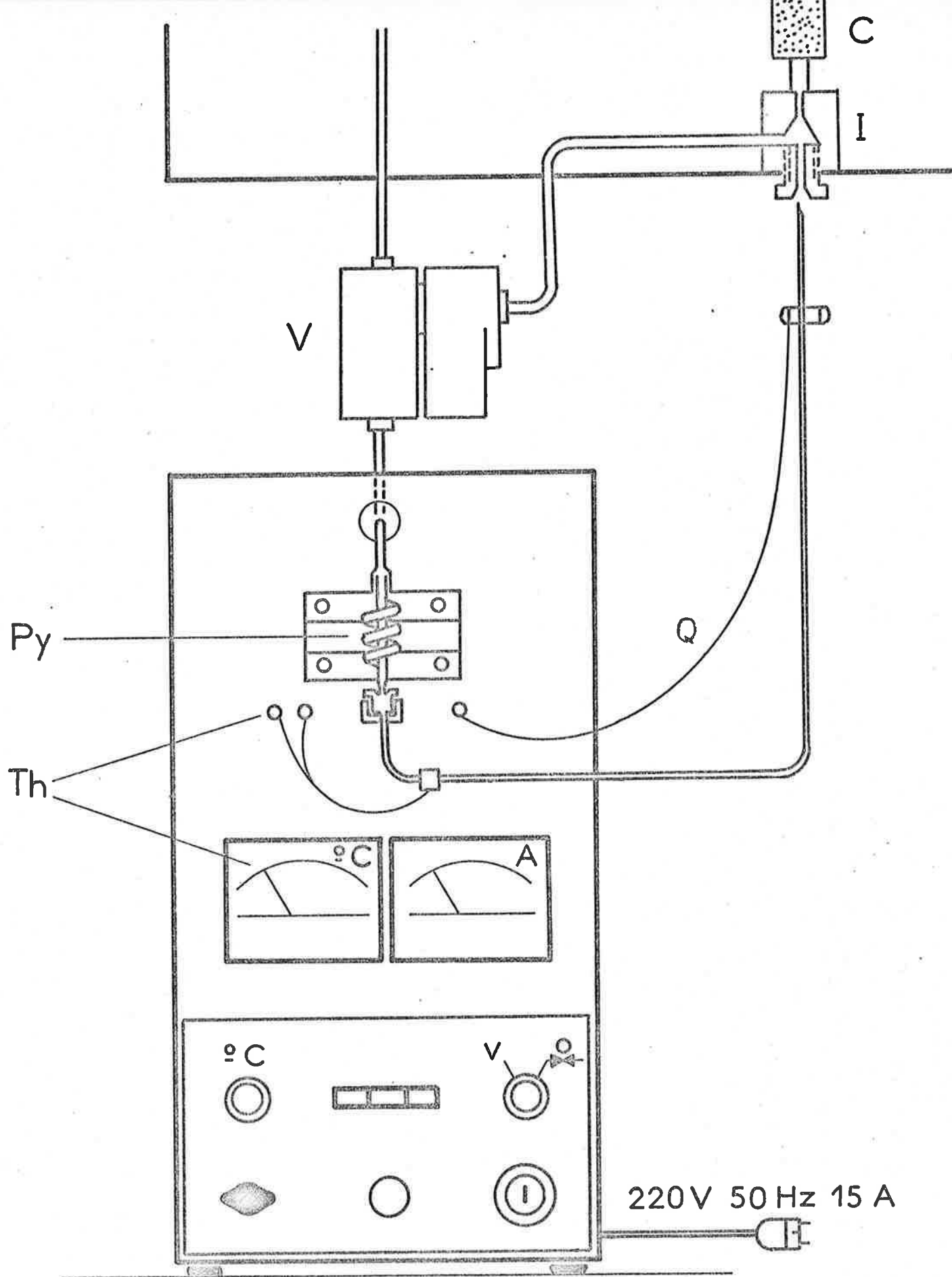


Figure 3

Schéma de montage d'origine du pyrolyseur SIMON - V : vanne électromagnétique à 3 voies de dérivation du gaz vecteur ; Py : cellule de pyrolyse ; Th : thermocouple de contrôle de la température du capillaire de raccordement, chauffé par effet JOULE par Q ; I : bloc d'injection du chromatographe ; C : colonne analytique.

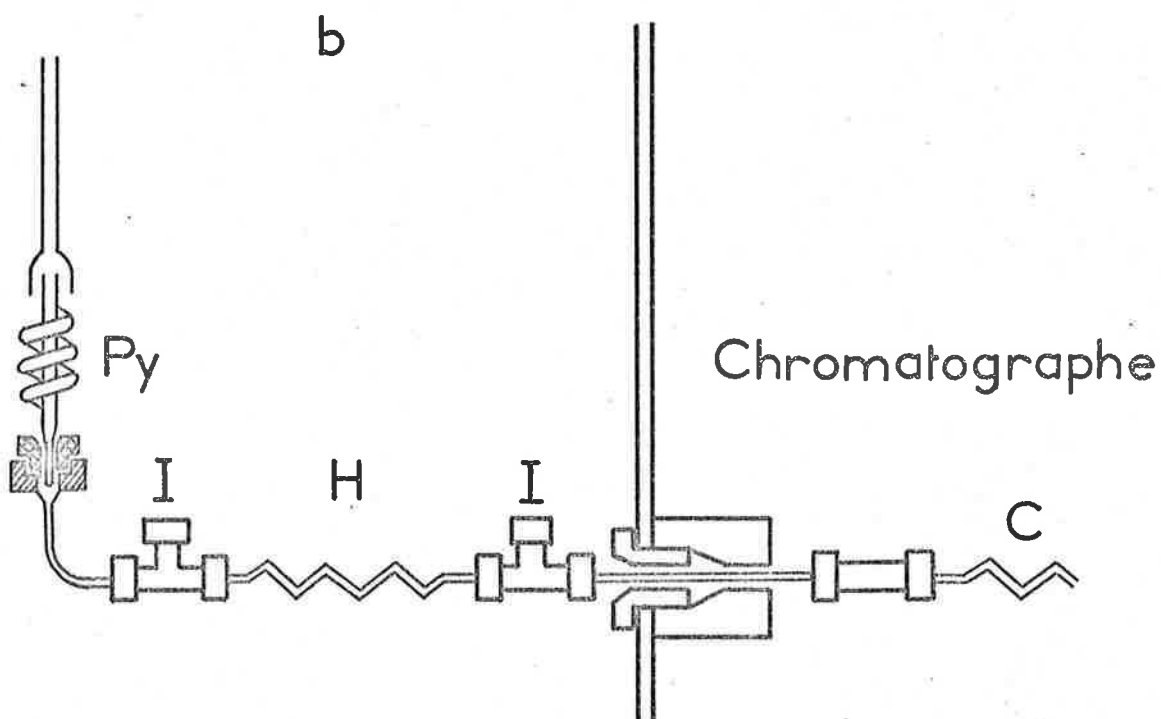
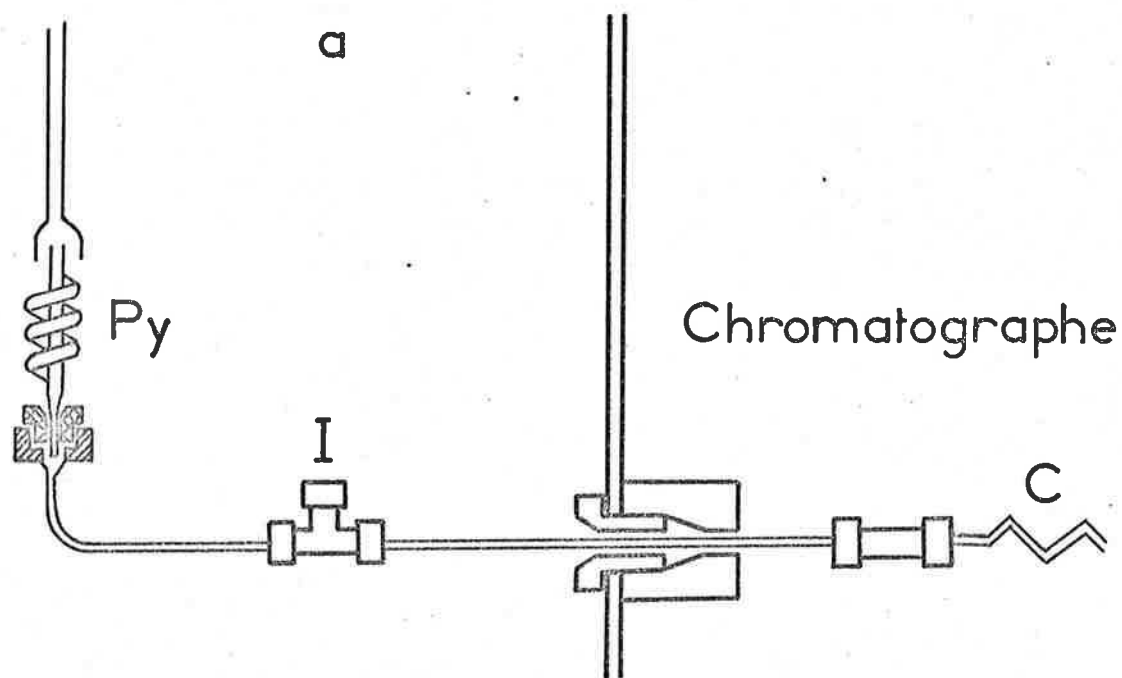


Figure 4

Schéma restreint de couplage direct du pyrolyseur SIMON - a) cas ordinaire ; b) avec possibilité d'hydrogénation des pyrolysats. Py : cellule de pyrolyse ; I : injecteur de référence (té-union) ; C : colonne analytique ; H : réacteur d'hydrogénation à chauffage indépendant.

b - Conditions de pyrolyse.

Le PYROMATIK a été utilisé pour les essais préliminaires de recherche du domaine optimal de températures de pyrolyse. La durée d'impulsion était parfois de 10 s, le plus souvent de 6 s (minimum possible), le chauffage étant alors plus rapide (conditions plus proches de celles de la pyrolyse H. F.), et l'injection moins "étalée". Sitôt l'injection effectuée, la cellule de pyrolyse était mise hors circuit du gaz vecteur du chromatographe, et démontée pour nettoyage et nouveau garnissage.

La pyrolyse H. F. avait (de construction) une durée uniforme de 1 s. Les barreaux ferromagnétiques, d'un diamètre de 0,5 mm, avaient 20 mm de longueur. Ont été utilisés les alliages suivants : Fe (770° C), Ni-Fe 60-40 % (510° C), Ni-Fe 48-52 % (480° C) et surtout Co-Ni 33-67 % (610° C), et Ni-Fe 70-30 % (600° C), les essais sur PYROMATIK ayant montré que la zone optimale de température théorique de régime pour la formation de fragments "trimères" caractéristiques de la structure (soit optimale pour le mécanisme de transfert intramoléculaire 1-5) se situait entre 500 et 600° C, ce qui est en accord avec les données extérieures (33, 34, 50, 51, 66, 68, 69).

B - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES PYROLYSATS.

1 - Chromatographe.

a - L'appareil qui a été utilisé est un modèle 810 de la marque F & M (HEWLETT-PACKARD) équipé d'un double détecteur à ionisation de flamme pour le travail "en double colonne", d'un enregistreur HONEYWELL, type Elektronik 15, et d'un four à programmation linéaire de température de - 65° C à + 300° C.

b - Les réglages généraux ont été fixés comme suit :

- température d'injecteur	200° C
- température de détecteur	300-330° C
- tension de polarisation des électrodes	135 V
- débit de gaz vecteur (N ₂ ou He) <u>au détecteur</u>	30 cm ³ mn ⁻¹
- débit d'hydrogène <u>au détecteur</u>	30 cm ³ mn ⁻¹
- débit d'air au détecteur	240 cm ³ mn ⁻¹

2 - Colonnes analytiques.

Etant donné la complexité des mélanges à analyser, confirmée par l'analyse sur colonnes classiques des pyrolysats par effet JOULE,

il a fallu recourir à l'analyse sur colonne capillaire.

Deux types de colonnes capillaires ont été utilisés.

a - Dans un premier temps, les pyrolysats ont été analysés sur une colonne très voisine de celles qu'avaient déjà utilisées NOFFZ et al. (79, 80) pour l'analyse de pyrolysats de polypropène, et CANTOW et al. (81, 82) pour l'étude de polyéthylène et copolymères éthylène-propène (tous deux se servaient d'un pyrolyseur H. F. système SIMON et d'une colonne capillaire ou macrocapillaire de polyphényléther). Aussi a-t-on choisi une colonne capillaire "à couche" dont les caractéristiques sont les suivantes :

- tube en acier inoxydable
- diamètres du tube : extérieur 1,56 mm (1/16")
intérieur $\sim 0,5$ mm (2/100")
- longueur 100 m environ (300')
- phase stationnaire : polyphényléther O S 124

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

- débit à la sortie : azote ou hélium $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$
hydrogène $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$
- température initiale 50°C
- vitesse de programmation $2^\circ \text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$
- isotherme finale 20 à 30 mn à 180°C

Le gaz vecteur était ordinairement l'azote. L'hélium a été imposé par les nécessités du couplage direct avec la spectrométrie de masse, l'hydrogène, par celles de l'hydrogénation "in line" des pyrolysats. La séparation obtenue est pratiquement la même dans les trois cas.

La vitesse de programmation de température de $2^\circ \text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$ est faible ; elle est due à l'enroulement très serré de la colonne (qui crée des gradients de température), lui-même imposé par le fait que, pour les travaux de couplage avec la spectrométrie de masse, la colonne devait pouvoir se loger dans un four PERKIN-ELMER F-11. Les gradients de température seront d'autant moins importants que la vitesse de chauffage sera réduite ($2^\circ \text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$ constitue la limite de l'appareillage).

La figure 5 donne une idée de la résolution obtenue.

Cette colonne a permis l'étude de la fraction $\text{C}_8 - \text{C}_{15}$ des pyrolysats, et en particulier de la fraction $\text{C}_9 - \text{C}_{12}$ qui comprend les produits de pyrolyse caractéristiques de la structure du polymère.

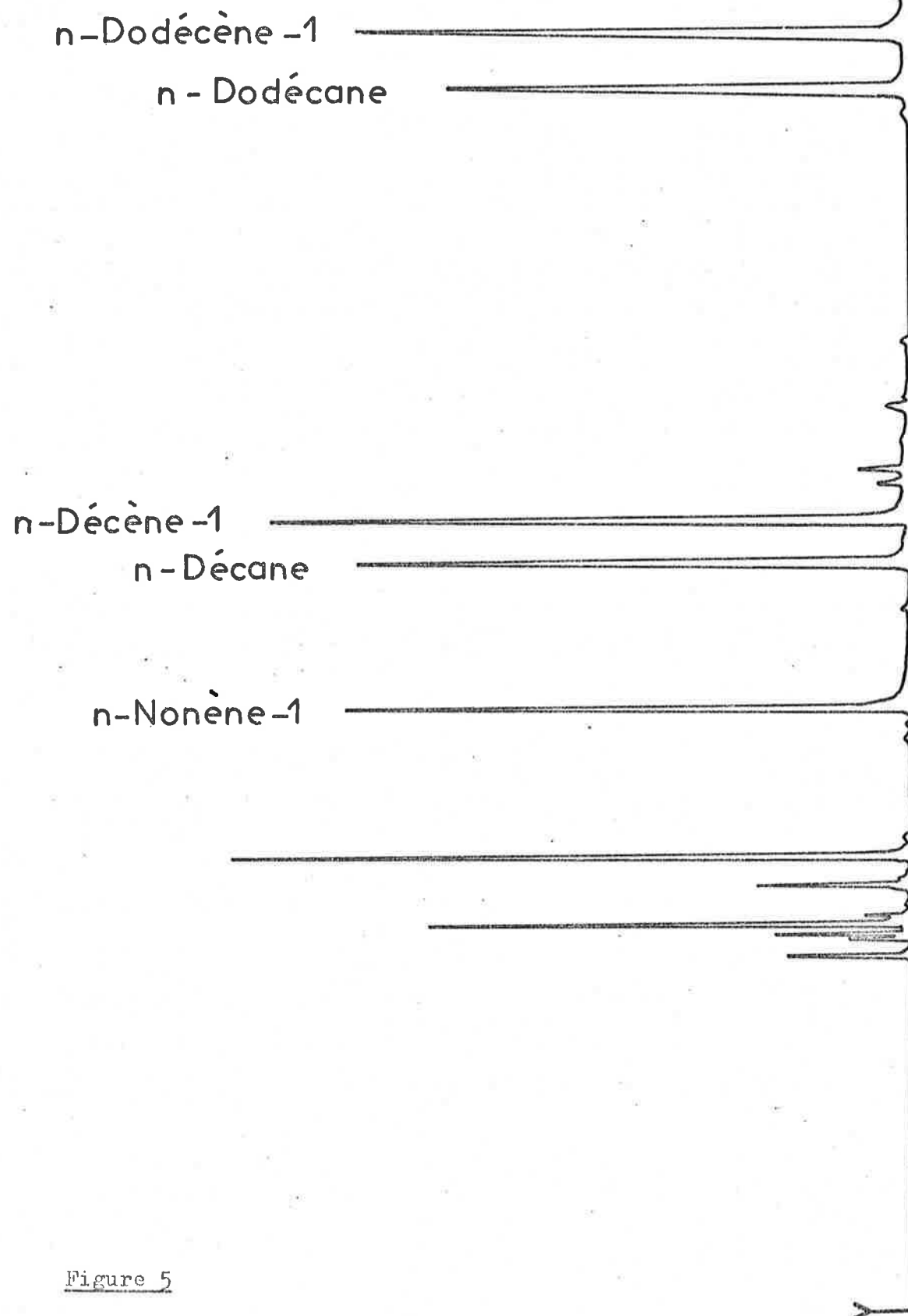


Figure 5

Exemple de la résolution de la colonne capillaire de polyphényléter (conditions d'analyse décrites dans le texte).

b - C'est une colonne capillaire en verre, remplie d'alumine qui a permis de mener à bien l'étude de la fraction légère des pyrolysats. Les caractéristiques et les conditions d'emploi en sont les suivantes :

- longueur	12 m
- diamètres du capillaire : extérieur	2 mm
intérieur	1 mm
- gaz vecteur	hélium
- débit en sortie de colonne	$4 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$
- température initiale	50° C
- vitesse de programmation	$4^\circ \text{ C.mn}^{-1}$
- température finale isotherme	220° C

On a choisi l'hélium comme gaz vecteur, parce que l'azote a une viscosité trop grande et présentait un risque d'absorption, et que les essais d'analyse sous hydrogène se sont soldés par un échec (manque total de reproductibilité).

La figure 6 donne une idée de la résolution obtenue.

c - Comme la colonne d'alumine risquait d'être colmatée par les produits lourds, on lui a adjoint une précolonne, constituée par 1 m de tube capillaire inoxydable ($1/16'' \times 2/100''$, soit $1,56 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$) sur les parois duquel on a déposé du caoutchouc silicone GE SE 30 en faisant circuler une solution dans le chlorure de méthylène ; cette précolonne fonctionnait à température ambiante, pendant 190 à 230 s, de façon à réaliser une "coupure" entre C_8 et C_9 . Une vanne de commutation LOENCO, à tiroir plan, permettait alors de mettre la précolonne en purge par inversion de flux ("back-flush").

3 - Particularités de montage. (figure 7)

Pour les analyses sur colonne capillaire, on a été amené à modifier les circuits de gaz du chromatographe, en sorte de conserver de façon simple et économique le réglage optimal de débits au détecteur.

a - Tout d'abord, et dans tous les cas, une vanne à aiguille BROOKS, type ELF 1 802 (E, figure 7), placée entre le régulateur de la voie A et la cellule de pyrolyse P_y introduit un supplément de perte de charge qui permet au régulateur de débit R_A , (conçu pour maintenir sous les pressions courantes en tête de colonne, un débit constant de l'ordre de 20 à $50 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$ et plus), de contrôler un débit de 2 à $4 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$.

b - Pour les analyses sous azote ou hélium (figure 7a), le gaz vecteur de la voie B, à la sortie du régulateur R_B est renvoyé

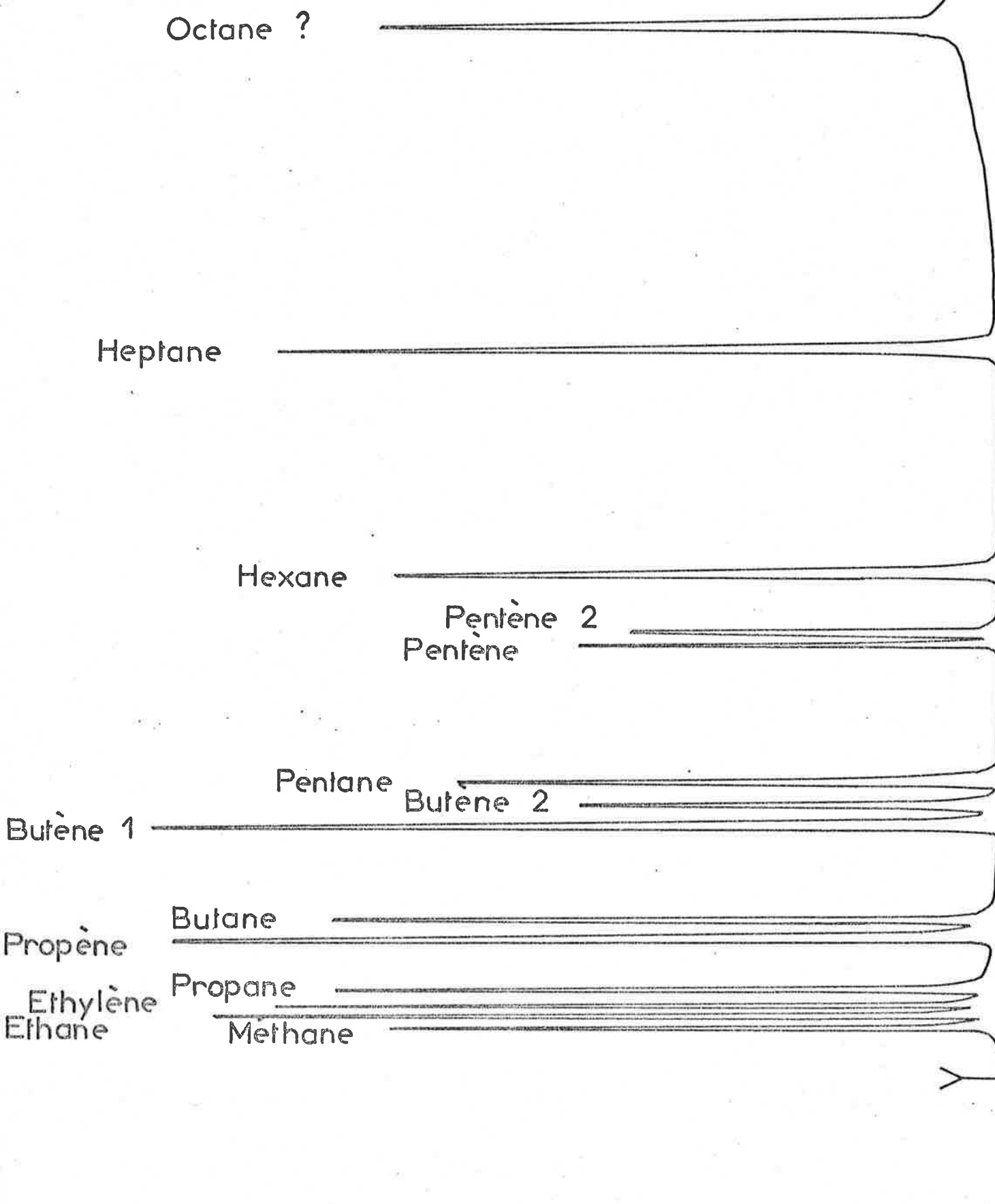


Figure 6

Exemple de la résolution obtenue sur la colonne capillaire d'alumine
(conditions d'analyse décrites dans le texte).

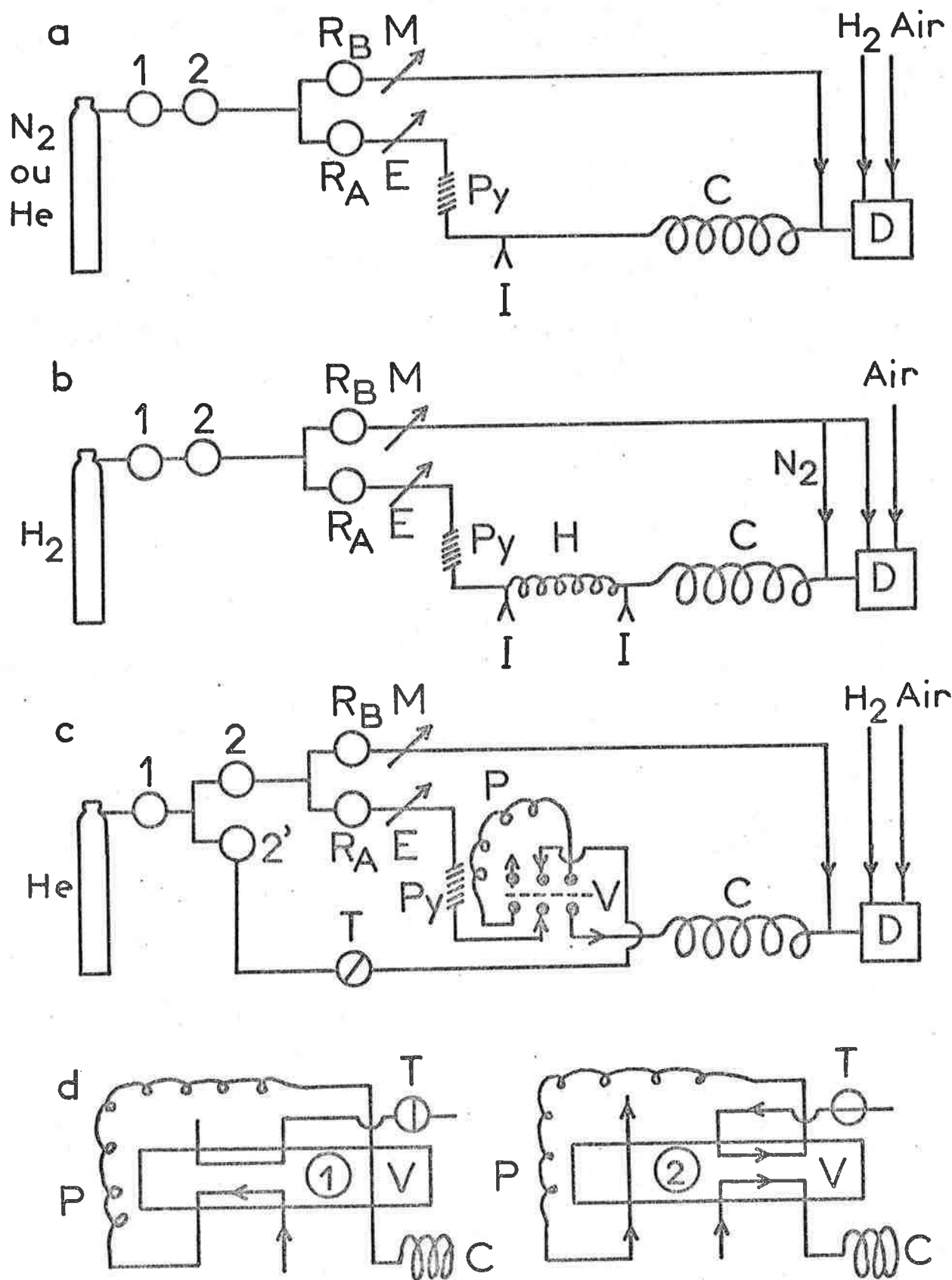


Figure 7

Schéma de modification des circuits de gaz vecteur du chromatographe -
a) pour analyse sur colonne capillaire ; b) pour analyse sur colonne capillaire après hydrogénation des pyrolysats ; c) pour analyse sur précolonne et colonne capillaires ; d) schéma de commutation de précolonne par vanne à tiroir plan (1 : "échantage" sur précolonne ; 2 : purge de la précolonne et analyse de la fraction de tête).
1, 2, 2' : étages de détente ; R_A et R_B : régulateurs de débit des voies A et B ; E et M : vannes de réglage à aiguilles Elf et Millimite ; Py : cellule de pyrolyse ; H : microréacteur d'hydrogénation ; I : tésumions (injecteurs de référence) ; P : précolonne ; T : vanne tout ou rien (à bille) ; V : vanne à tiroir plan ; C : colonne ; D : détecteur.

au détecteur par le circuit de gaz auxiliaire, à travers une perte de charge artificielle, en l'occurrence une vanne à aiguille HOKÉ, Millimite (M), destinée à simuler une colonne (pour que le régulateur travaille dans des conditions satisfaisantes); le débit de cet appoint est réglé de façon à compléter à $30 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$ le débit en sortie de colonne. Pour éviter tout refoulement des effluents par le gaz d'appoint, cet appoint se fait en amont de la sortie de colonne; la colonne est alors enfoncée jusqu'au sein du bloc de détection, en aval de l'arrivée du circuit auxiliaire (par la même occasion, on réduit les volumes morts entre colonne et détecteur).

c - Dans le cas de l'analyse sous hydrogène (figure 7b), l'appoint en gaz vecteur se fait selon le même principe, mais en utilisant les voies du circuit ordinaire d'hydrogène, pour ne pas perturber les caractéristiques géométriques de la flamme; le débit de cet appoint est égal au complément à $30 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$ du débit en sortie de colonne. Les effluents sont repris, comme dans le cas précédent, par un courant d'azote amené par le circuit d'auxiliaire, au débit de $30 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$.

d - Enfin, les analyses sur la colonne capillaire d'alumine (figure 7c) reprennent le premier montage. La purge éventuelle de précolonne est commandée par une vanne à bille T placée sur un "piquage" de gaz vecteur entre les deux premiers étages (1 et 2) de détente. La figure 7d donne le principe de commutation de la vanne à tiroir plan qui permet d'inverser le débit dans la précolonne P.

C - IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS DE PYROLYSE:

Une fois les produits de pyrolyse séparés, il convient d'identifier au moins les produits qui correspondent aux principaux pics.

1 - Chromatographie.

La chromatographie permet dans certains cas, d'identifier un produit à partir, soit de son temps, soit de son indice de rétention.

a - La méthode des indices de rétention n'a pas été retenue, les indices n'étant définis que pour des analyses isothermes.

b - La méthode de repérage sur deux colonnes différentes a été écartée à cause de la complexité des mélanges à analyser et de son caractère onéreux.

c - Restait la méthode de comparaison des temps de rétention avec ceux de composés modèles injectés un à un; mais les produits de dégradation prévisibles n'étaient pas disponibles à l'état pur dans le commerce. De plus, le très grand nombre d'isomères possibles pour une monooléfine en C_9 , C_{10} , C_{11} ou C_{12} aurait rendu la méthode aléatoire autant que coûteuse.

L'injection de composés connus a cependant permis, dans un

premier temps, d'établir pour la colonne capillaire de polyphényl'éther un repérage sommaire en fonction de la condensation en carbone (voir figure 5), et de constater qu'une n-alpha-oléfine est éluee nettement après la n-paraffine correspondante ; un hydrocarbure est élué d'autant plus vite qu'il est plus ramifié.

2 - Spectrométrie de masse.

Du fait de l'insuffisance des méthodes chromatographiques, on a eu recours au couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, comme l'avaient déjà fait, entre autres, SIMON et al. (78, 103-105), BRUNNEE (106), HENNEBERG (107) et NOFFZ et al. (79, 80). Cette technique, maintenant courante, constitue pratiquement le seul moyen d'identifier les micro-quantités de produits inhérentes à la pyrolyse et à l'analyse sur colonne capillaire.

a - Appareillage.

Les pyrolyses ont été réalisées sur le pyrolyseur SIMON, et les analyses sur l'une ou l'autre des colonnes capillaires ; le montage du couplage pyrolyse-chromatographie est resté inchangé. Le chromatographe était un F 11 de PERKIN-ELMER, dont seul le four était utilisé. Le spectrographe de masse était un appareil KRUPP-M. A. T. type ATLAS CH 4, équipé pour le balayage rapide, avec un enregistreur rapide UV HONEYWELL 508 VISICORDER, et un marqueur de masse. C'est la source d'ions du spectrographe de masse qui servait de détecteur chromatographique.

b - Montage.

Dans le cas de l'analyse sur la colonne capillaire de polyphényl'éther, le débit de gaz vecteur (hélium pour le couplage) ne dépassait pas $2 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$; on a donc pu adopter le principe du "couplage direct" (103), qui consiste à raccorder la sortie de la colonne directement à l'entrée du spectrographe, (type de montage très simple mais qui peut s'avérer néfaste pour la longévité de la colonne).

Pour les essais sur la colonne capillaire d'alumine, le débit de $4 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ dépassait la capacité du groupe de pompage du spectrographe. Il a donc fallu, pour éviter de "casser le vide", monter un séparateur d'hélium entre la colonne et le spectrographe. Ce type de montage entraîne un risque de distorsion des concentrations ; ceci ne constituait pas un gros inconvénient, le résultat recherché étant purement qualitatif.

c - Conditions expérimentales.

Le spectrographe de masse travaillait en balayage rapide ; ce balayage était déclenché au moment où le pic à identifier arrivait à son maximum. Les réglages étaient les suivants :

- S. E. V.

2 k V

- température de la source

220° C

- énergie de bombardement 70 eV ou 13 eV
- balayage 18 soit 1 seconde par décade
- vitesse d'enregistrement 500 mm.seconde⁻¹

d - Résultats.

On obtient dans ces conditions (70 eV) des spectres dont un exemple est donné par la figure 8 ; on y reconnaît par exemple, les pics de masses 41 et 55, caractéristiques des oléfines. Le dernier pic, par ordre de masses croissantes, donne une mesure de la masse du produit considéré (c'est le "pic moléculaire"). Ces spectres ont permis de déterminer la fonction (paraffine, oléfine...) des composés ; dans le cas de l'étude des fractions légères, il a été possible, après avoir "ordonné" ces spectres par ordre d'intensité décroissante des pics, d'identifier les composés d'après les tables de référence A.P.I.

Comme prévisible, les principaux produits lourds (fraction C₉-C₁₂) n'ont pu être identifiés, par manque de spectres de référence dans ce domaine. On a cependant pu établir que les pics principaux de cette fraction correspondaient tous à des monooléfines. Les "pics moléculaires" n'étant pas toujours très nets, on a eu recours, pour confirmation, à la technique des spectres "basse tension" réalisés avec une énergie de bombardement de 13 eV seulement. La sensibilité est alors bien moindre, mais les hydrocarbures ne sont plus "fragmentés" : la molécule de masse M perd seulement un électron, et le spectre se réduit au pic unique correspondant à M⁺(pic de masse). Il a été ainsi possible de vérifier les valeurs de masse molaire précédemment déterminées.

3 - Hydrogénation des pyrolysats.

a - Le microréacteur d'hydrogénation est inspiré de celui qu'ont décrit NOFFZ et PFAB (79). Il s'agit en fait d'un tube capillaire en acier inoxydable, d'une longueur de 50 cm et de diamètres intérieur et extérieur respectivement de 0,5 mm et 1,58 mm, dans lequel on a fait circuler, après dégraissage par le tétrachlorure de carbone, deux fois 2 cm³ d'une solution aqueuse de H₂ Pt Cl₆ à 0,56 g Pt par litre. Le capillaire a ensuite été séché à l'hélium, puis porté à 400° C pendant 5 heures sous courant d'hydrogène de façon à obtenir un dépôt de platine réduit. Ce microréacteur a été monté entre la cellule de pyrolyse et la colonne analytique, et muni d'un système de chauffage indépendant.

b - Conditions expérimentales.

Le principe du microréacteur d'hydrogénation imposait l'emploi de l'hydrogène comme gaz vecteur et n'a été adopté qu'après avoir établi que, tous réglages restant inchangés, la résolution chromatographique était conservée par l'adoption d'un débit en sortie de colonne de 1,5 cm³.mn⁻¹. Débit et pression étant ainsi imposés par l'analyse, des injections de mélange de n-paraffines et n-alpha-oléfines en amont et en aval du microréacteur ont permis

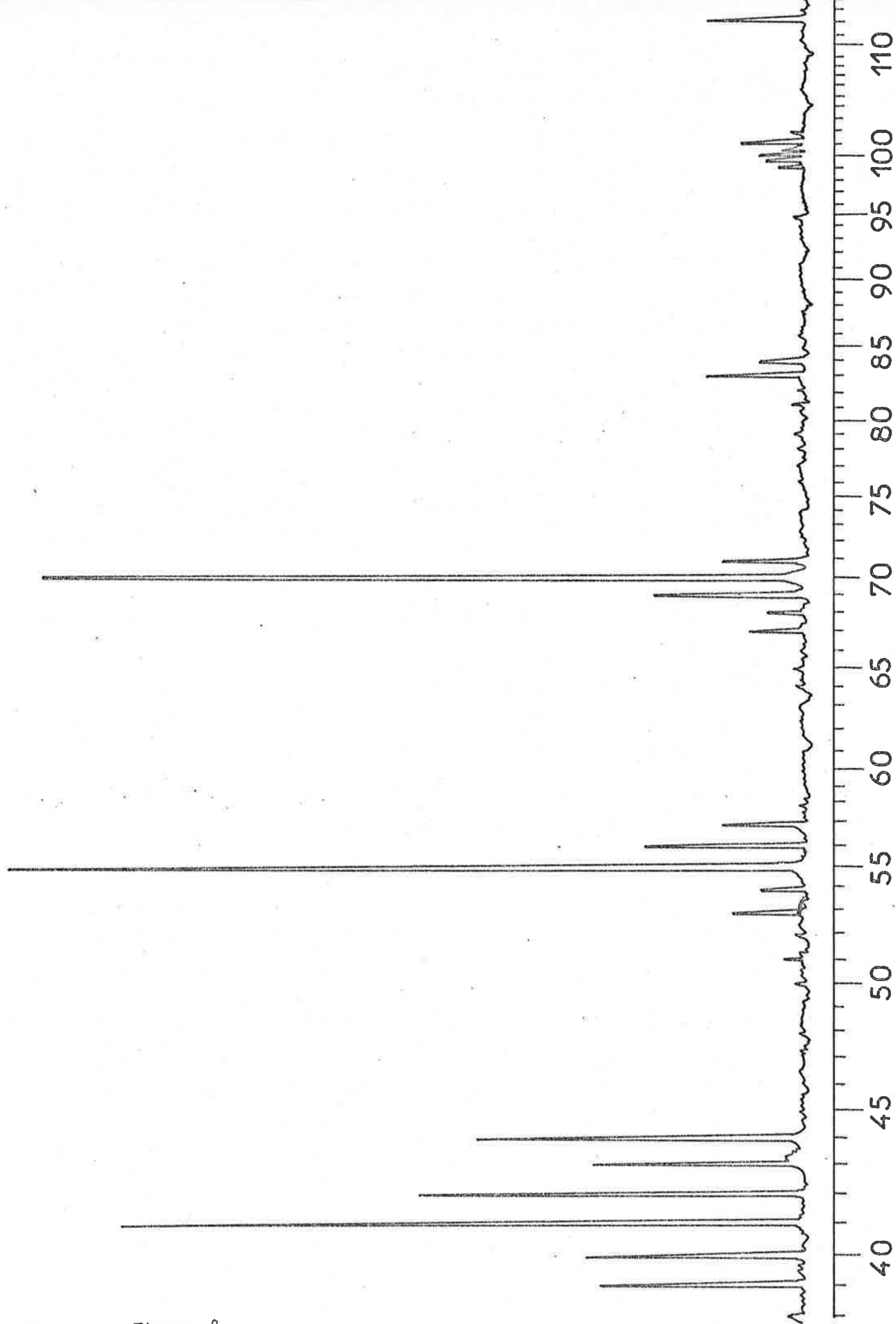


Figure 8

Exemple de spectre de masse (70 eV) d'un octène (pic H).

de vérifier que l'hydrogénation était quantitative (figures 5 et 9) à une température de 140° C, le "temps de contact" étant de :

$$\frac{\pi.25.10^{-4}}{4} .50. \frac{60}{1,5} \sim 3,9 \text{ s}$$

C'est dans ces conditions qu'il a été procédé à l'hydrogénation des pyrolysats.

4 - Dosage des produits de pyrolyse.

a - Principe.

Le dosage des divers produits de pyrolyse après séparation était assuré par un intégrateur électronique digital AEROGRAPH, type 471, monté entre le détecteur et l'enregistreur du chromatographe. La valeur affichée, obtenue directement par intégration du signal, était directement proportionnelle à la concentration du produit responsable du pic ; la correction de facteur de réponse n'a pas été jugée nécessaire, car les produits se sont révélés être presque tous des monooléfinés, de condensations en carbone voisines.

b - Discussion.

Il est important, pour éviter des généralisations trop hâtives, d'avoir au moins une estimation du rendement de la pyrolyse. En effet, pour NOFFZ et PFAB (79), la somme des masses des produits de pyrolyse séparés (et détectés) correspondait à environ 25 % de la masse de polymère mise en jeu ; les 75 % restants se répartissent, selon ces mêmes auteurs, en 50 de produits non volatils bloqués sur les parois de la cellule de pyrolyse, et 25 perdus dans le capillaire de transfert et la colonne.

Il était délicat de déterminer la masse de l'échantillon par pesée. On a cependant pu estimer, de façon très approximative que le trempage fixait sur le barreau ferromagnétique 0,5 à 1 µl de solution ; cette solution contenant 10 µg de polymère par microlitre (50 mg pour 5 cm³), on soumettait donc à la pyrolyse 5 à 10 µg de polymère. Des injections de référence ont montré que à 20 µg correspondait, sur l'intégrateur, une valeur de 2 200 000 unités arbitraires. La somme des surfaces des pics C₁-C₁₂ des pyrogrammes, estimée dans les mêmes conditions, varie en général entre 200 000 et 400 000, ce qui correspond sensiblement à 2 à 4 µg. Le rendement du couplage "pyrolyse + analyse" serait donc de l'ordre de 40 %, pour une pyrolyse H. F. à 600° C pendant 1 s, mais de l'ordre de 70 à 80 % à 770° C (H. F., 1 s ; total de 600 000 à 900 000).

Parmi ces 40 %, les "trimères" C₉-C₁₂ ne représentent qu'une fraction d'un tiers environ : 34 % pour le polypropène, 31 % pour le polybutène, la légère différence pouvant être due au fait que le polybutène a un peu plus tendance à dépolymériser que le polypropène. La fraction C₁-C₈ analysée sur la colonne capillaire d'alumine correspond donc à 60-70 % des 40 %, soit à 25-30 % du polymère initial.

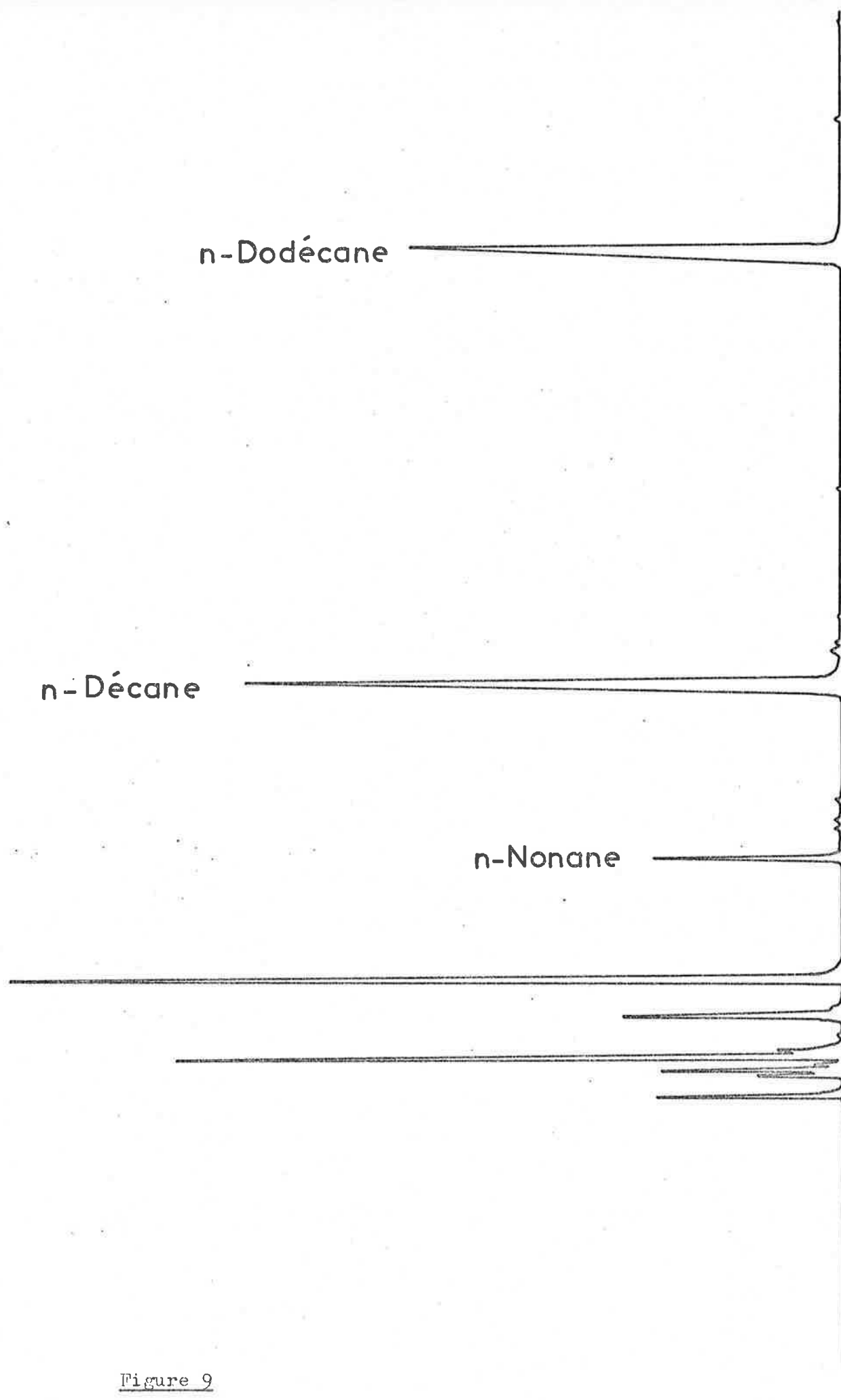


Figure 9

Analyse du même mélange que pour la figure 5, après injection en amont du microréacteur d'hydrogénation, pour en vérifier l'efficacité.

A 770° C par contre, la fraction C_1-C_8 représente 85 % de la fraction analysée, soit 60 à 70 % de l'échantillon.

D - SYNTHESE DES POLYMERES.

1 - Principe.

Les polymères ont été préparés selon les méthodes décrites par R. LAPUTTE (108, 109). La cinétique de polymérisation était suivie par chromatographie en phase gazeuse, selon une méthode mise au point au laboratoire (110).

Il s'est avéré qu'il y a parfois une certaine incertitude quant à la situation initiale (110) car la réaction démarre si-tôt les monomères introduits, tandis qu'il faut attendre une dizaine de minutes pour laisser s'établir l'équilibre entre phases liquide et gazeuse, et pouvoir effectuer le premier prélèvement. Il s'ensuit un risque d'imprécision sur la mesure des vitesses initiales et des taux de réactivité.

2 - Les divers échantillons.

Ont été ainsi préparées quatre séries principales de polymères, dont chacune correspond à un système catalytique donné. Toutes les synthèses ont été effectuées à la température de 60° C.

a - La série baptisée A correspond au système catalytique $AlEt_2I/TiCl_3 = 1$. En principe, les polymères de cette série doivent être²relativement très stéréoréguliers, et être les plus cristallins.

b - La série B, la plus importante, est composée de produits à priori semi-cristallins, préparés avec le système catalytique $AlEt_3/TiCl_4 = 2$.

c - Les produits de la série B', issus de polymérisations avec le système $AlEt_3/TiCl_4 = 3$, sont en principe un peu plus stéréoréguliers et cristallins que ceux de la série B, et moins que ceux de la série A. Leur étude a pour but d'examiner quelle est l'influence de la variation du rapport Al/Ti sur la structure et la cristallinité des produits obtenus.

d - Enfin le système $AlEt_3/VOC13 = 2,5$ a été utilisé pour synthétiser les polymères de la série C, à priori les moins cristallins, et même presque totalement amorphes.

e - Le tableau 2 donne une liste récapitulative, par série, de ces produits. On a porté successivement dans les diverses colonnes :

- la référence courante de l'échantillon,
- sa teneur en butène (en pourcentage molaire), déduite des analyses chromatographiques du milieu réactionnel,
- le rapport molaire propène/butène, $\bar{Y} = P/B$ correspondant.

Référence	% mol. Butène-1	$\bar{Y}$	Référence	% mol. Butène-1	$\bar{Y}$
A ₁			B' ₁		
A ₂	33,7	1,97	B' ₂	34,6	1,89
A ₃	56,5	0,77	B' ₃	70	0,428
A ₄	82	0,22	B' ₄	83,7	0,195
A ₅ S [*]	100		B ₅	100	
A ₅ I [*]	100				
			C ₁		
B ₁			C ₂	30	2,33
B ₂	19,2	4,21	C ₃	38,2	1,62
B ₃	28,5	2,51	C ₄	58	0,725
B ₄	45,5	1,2	C ₅	62	0,613
B ₅₀	52	0,923	C ₆	84,3	0,186
B ₆	55,5	0,8	C ₇	100	
B ₇	62,3	0,605			
B ₅	63,5	0,575			
B ₈	81,8	0,222			
B ₉	100				
[*] Fractions soluble S et insoluble I dans l'heptane du milieu (49,5 %) (50,5 %) réactionnel (60° C)					

Tableau 2

Liste récapitulative et caractéristiques de composition des polymères et copolymères propène-butène étudiés. (Les conditions de synthèse sont précisées dans le texte)

E - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.

Quatre techniques ont été mises en oeuvre pour cette caractérisation :

- les distributions de masses molaires et les masses molaires moyennes correspondantes ont été, sauf impossibilité, déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) ;

- la spectrométrie infra-rouge a fait l'objet d'un essai de dosage de composition des copolymères ;

- la structure des parties cristallines et le taux de cristallinité des divers échantillons ont été déterminés par étude de la diffraction des rayons X ;

- enfin, l'analyse enthalpique différentielle (microcalorimétrie différentielle) a permis de préciser, compléter, et confirmer les résultats de diffractométrie X et de situer, le cas échéant, les points de transition vitreuse et les points de fusion cristalline.

1 - Estimation de masse molaire par chromatographie par perméation de gel.

a - Les polymères ont été dissous à raison de 0,25 % dans le trichlorobenzène, pour être analysés (fractionnés) sur les 5 colonnes de STYRAGEL ($10^7 \text{ \AA}$, $10^6 \text{ \AA}$, $10^5 \text{ \AA}$, $10^4 \text{ \AA}$, $10^3 \text{ \AA}$) d'un appareil de marque WATERS, type 100, à détection réfractométrique. La température d'analyse était de 135° C . Pour des raisons d'ordre technique, cette température n'était pas rigoureusement constante, d'où une certaine incertitude sur la ligne de base.

Ont été ainsi étudiés les homo- et copolymères des séries B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) et C ($\text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3 = 2,5$) et les deux fractions A5 S et A5 I du polybutène A5. Les autres polymères de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$) et ceux de la série B' ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$) n'ont pu être traités, car leurs "solutions" colmataient les filtres de l'appareil.

b - La figure 10a donne un exemple des courbes différentielles de distribution ainsi obtenues ; on y observe l'existence d'une double distribution. L'analyse est arrêtée au "top" d'élution 56 dans tous les cas, car c'est à partir de là que sont susceptibles d'apparaître les impuretés du solvant.

Pour le point courant i d'une de ces courbes, l'abscisse est proportionnelle au volume d'élution, et l'ordonnée h_i à la concentration c_i en molécules de masse M_i à l'instant considéré. Le volume d'élution V_i est lié à la masse molaire M_i ; une courbe d'étalonnage établie dans les mêmes conditions, à partir de 3 fractions de polyéthylène de masses connues, permet de faire correspondre à chaque valeur du volume d'élution, soit à chaque top, une valeur de masse molaire M_i ; cette correspondance est donnée par la figure 10b.

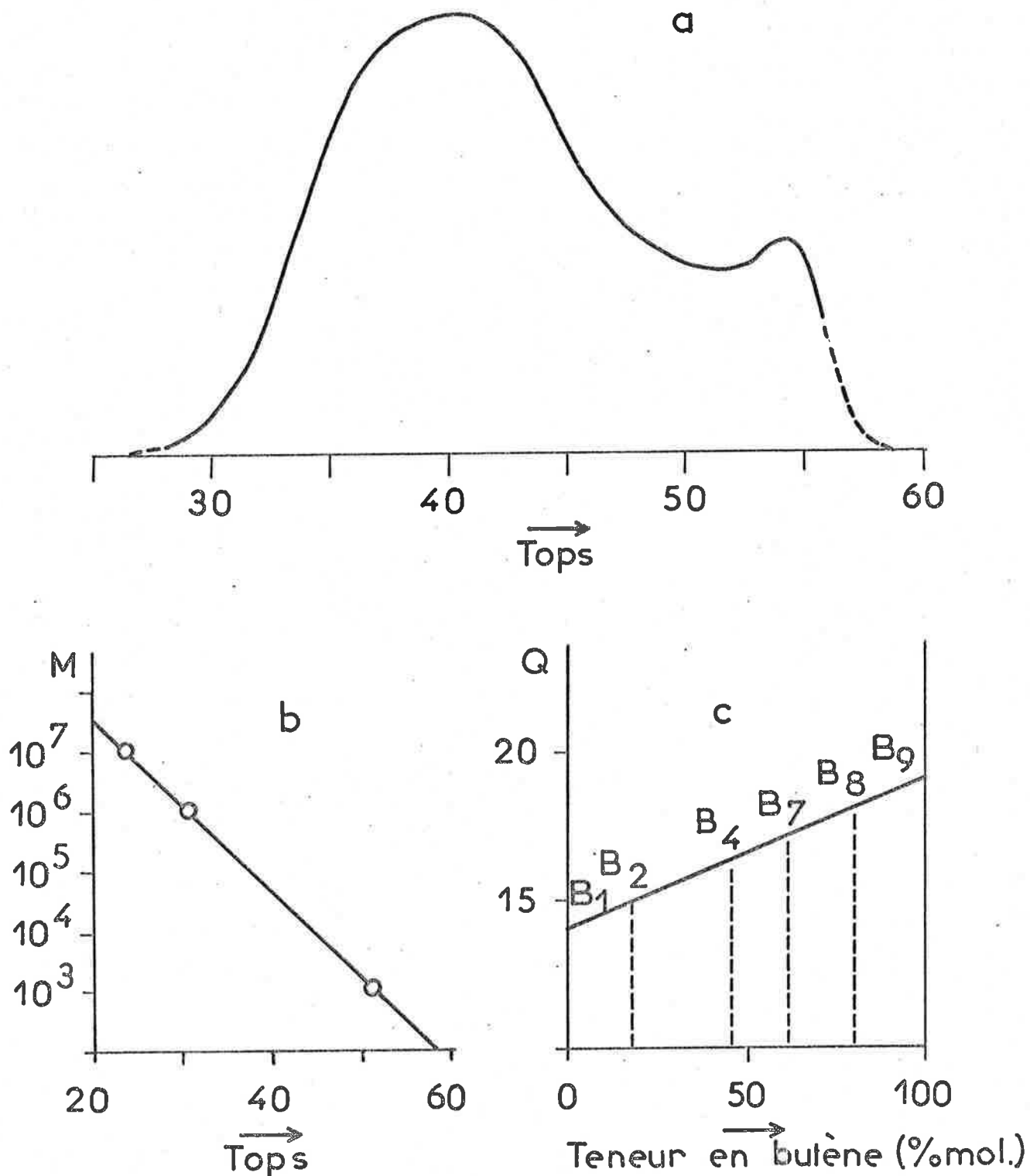


Figure 10

Chromatographie de partition sur gel - a) diagramme-type (polypropène C_1 $AlEt_3/VoCl_3 = 2,5$) - b) courbe d'étalonnage établie à partir de trois fractions de polyéthylène et permettant de relier le volume d'élution (ou nombre de "tops") à la masse molaire - c) variation du facteur Q en fonction de la composition de l'échantillon.

Or, les masses molaires moyennes en nombre et en poids d'un polymère sont respectivement définies par les expressions :

$$\overline{Mn} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\sum ni Mi}{\sum ni} \quad \overline{Mp} = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\sum ni Mi^2}{\sum ni Mi}$$

ni étant le nombre, par unité de volume, de molécules de masse Mi présentes à la concentration $Ci \equiv hi$, soit :

$$Ci = ni Mi$$

Si i est suffisamment grand :

$$\overline{Mn} \approx \frac{\sum ni Mi}{\sum ni} = \frac{\sum Ci}{\sum \frac{Ci}{Mi}} \quad \overline{Mp} \approx \frac{\sum ni Mi^2}{\sum ni Mi} = \frac{\sum Ci Mi}{\sum Ci}$$

On mesure donc, à partir des diagrammes expérimentaux :

$$\overline{Mn} = \frac{\sum hi}{\sum \frac{hi}{Mi}} \quad \overline{Mp} = \frac{\sum hi Mi}{\sum hi}$$

Mais étant donné la nature de l'étalonnage, les masses moyennes ainsi mesurées seraient celles d'un polyéthylène. Il convient encore de faire une correction, relative au facteur d'étalonnage Q qui représente la masse molaire par unité de longueur de chaîne. Le système de chromatographie par perméation de gel effectuée en effet, une sélection non pas en fonction de la masse molaire, mais en fonction du volume hydrodynamique, lui-même dépendant des dimensions de la molécule et de sa configuration.

Le facteur Q , ayant une valeur essentiellement hypothétique (et qui varie considérablement suivant les auteurs), les mesures de masses qui ont été ainsi réalisées, en supposant Q égal à 11, 14 et 19 respectivement pour le polyéthylène, le polypropène et le polybutène, n'ont qu'une valeur comparative. Dans le cas des copolymères, on a admis que la valeur du facteur Q était donnée par une combinaison linéaire de la forme $14x + 19y$, x et y étant respectivement les fractions molaires de propène et de butène. (figure 10c).

2 - Dosage par spectrométrie infra-rouge.

L'étude par spectrométrie infra-rouge a été envisagée dans un but de dosage de composition des copolymères, et non d'étude de structure cristalline.

a - Les mesures ont été réalisées sur un appareil de marque PERKIN-ELMER, modèle 257. Pour éliminer à priori une éventuelle influence de la cristallinité, les polymères étaient fondus

dans une cellule chauffante portée à 160° C. Les échantillons étaient soigneusement dégazés avant l'analyse ; leur épaisseur était de 0,1 mm. La figure 11 donne un exemple de spectre enregistré dans ces conditions.

b - L'interprétation des spectres est basée essentiellement sur un travail de HAYASHI et OHNO (111) qui ont déterminé les fractions de propène et de butène dans des copolymères (préparés avec le système catalytique $\text{AlEt}_3 / \text{TiCl}_3 = 1,5$) à partir des bandes d'absorption à 770 cm^{-1} (polybutène) et 971 cm^{-1} (polypropène). Cette méthode est à priori aléatoire et devrait être en échec sur des copolymères alternés, car les bandes considérées sont caractéristiques de longues séquences homopolymères. De plus, FOLT, SHIPMAN et KRIMM (112) ont émis des réserves après avoir constaté que l'absorption à 971 cm^{-1} , associée vraisemblablement à un mode de vibration du squelette dans des chaînes hélicoïdales, disparaît totalement dans le cas d'un polypropène totalement atactique.

Les calculs de dosage eux-mêmes ont été faits selon la méthode des extinctions compensées décrite par PIRLOT (113) ; on appelle extinction compensée la différence entre l'extinction à la fréquence de mesure et l'extinction à une fréquence de référence ν_0 .

$$D_c = D(\nu) - D(\nu_0)$$

Si I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise, on a :

$$D_c = \text{Log} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} - \text{Log} \frac{I_0(\nu_0)}{I(\nu_0)}$$

ou :

$$D_c = \text{Log} \frac{I(\nu_0)}{I(\nu)} - \text{Log} \frac{I_0(\nu_0)}{I_0(\nu)}$$

En principe, pour un appareil à double faisceau, le terme

$\text{Log} \frac{I_0(\nu_0)}{I_0(\nu)}$ devrait être nul. Cependant, comme il est difficile

de nettoyer parfaitement les cellules et que la ligne de 100 % du spectromètre n'est pas absolument linéaire, il est bon de vérifier périodiquement le terme

$\frac{I_0(\nu_0)}{I_0(\nu)}$ et d'apporter éventuellement les corrections nécessaires.

Les nombres d'ondes de référence utilisés sont respectivement 930 cm^{-1} pour la mesure à 971 cm^{-1} et 700 cm^{-1} pour la mesure à 770 cm^{-1} .

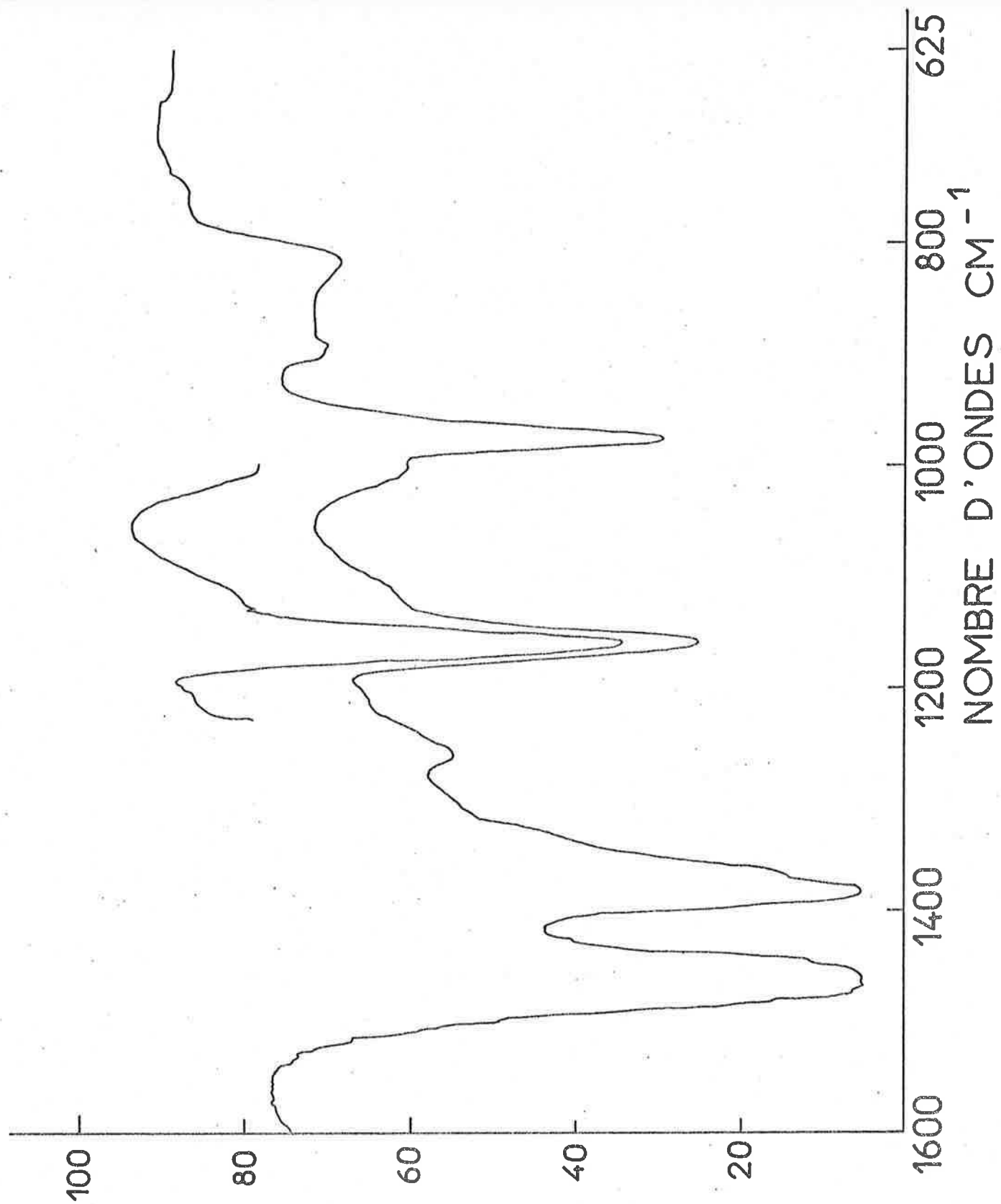


Figure 11

Spectre infra-rouge du polypropène C1 ($\text{AlEt}_3/\text{VoCl}_3 = 2,5$).

3 - Etude par microcalorimétrie différentielle.

a - L'analyse enthalpique différentielle des échantillons a été réalisée sur un microcalorimètre adiabatique, différentiel, à compensation de puissance, de marque ARION, type CPC 600 (licence C. E. A.).

En pratique, l'adiabaticité est obtenue en travaillant sous pression suffisamment réduite (10^{-3} Torr) pour que les interactions thermiques avec l'environnement de la tête de mesure puissent être considérées comme négligeables. L'appareil mesure la différence ΔP entre les puissances à fournir à la cellule de référence et à la cellule de mesure pour leur faire suivre le programme de température imposé.

b - Chaque échantillon après avoir été scellé dans un petit container en aluminium, était chauffé une première fois, selon une programmation linéaire de température à raison de $2^{\circ} \text{C.mn}^{-1}$, depuis la température ambiante jusqu'à 420°K (polybutènes) ou 450°K (polypropènes et copolymères), de façon à obtenir une fusion complète sans dégradation. Cette température atteinte et maintenue pendant 15 minutes, l'appareil était ouvert, et la tête de mesure trempée aussitôt, et maintenue 10 minutes, dans l'azote liquide ; l'appareil était alors refermé et le tube laboratoire rempli d'hélium (bon conducteur de la chaleur) et trempé à son tour dans l'azote liquide ; une fois l'équilibre à 80°K réalisé et le tube laboratoire à nouveau évacué, un second cycle était mis en route, de 80°K à 420°K ou 450°K , toujours à raison de $2^{\circ} \text{C.mn}^{-1}$.

On obtient ainsi des thermogrammes de deux sortes :
les diagrammes "de première fusion" ne comportent qu'un ou plusieurs pics de fusion ;
les diagrammes "après trempe" sont, eux, plus complexes, car on y observe en général :

- un décalage (un déplacement) de la ligne de base qui correspond à un changement de chaleur spécifique à la température T_G de transition vitreuse (de 2e ordre) du polymère ;

- un pic exothermique dû à la recristallisation du matériau trempé dans le cas où la trempe a été suffisamment rapide (cas des polymères dont la vitesse de cristallisation n'est pas trop grande) ;

- enfin un pic (éventuellement multiple) endothermique de fusion des domaines cristallins.

Un diagramme de ce genre est donné à titre d'exemple, sur la figure 12.

c - Il est possible, connaissant la masse d'un échantillon, de calculer son taux de cristallinité. En effet, l'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité d'énergie absorbée ou libérée par

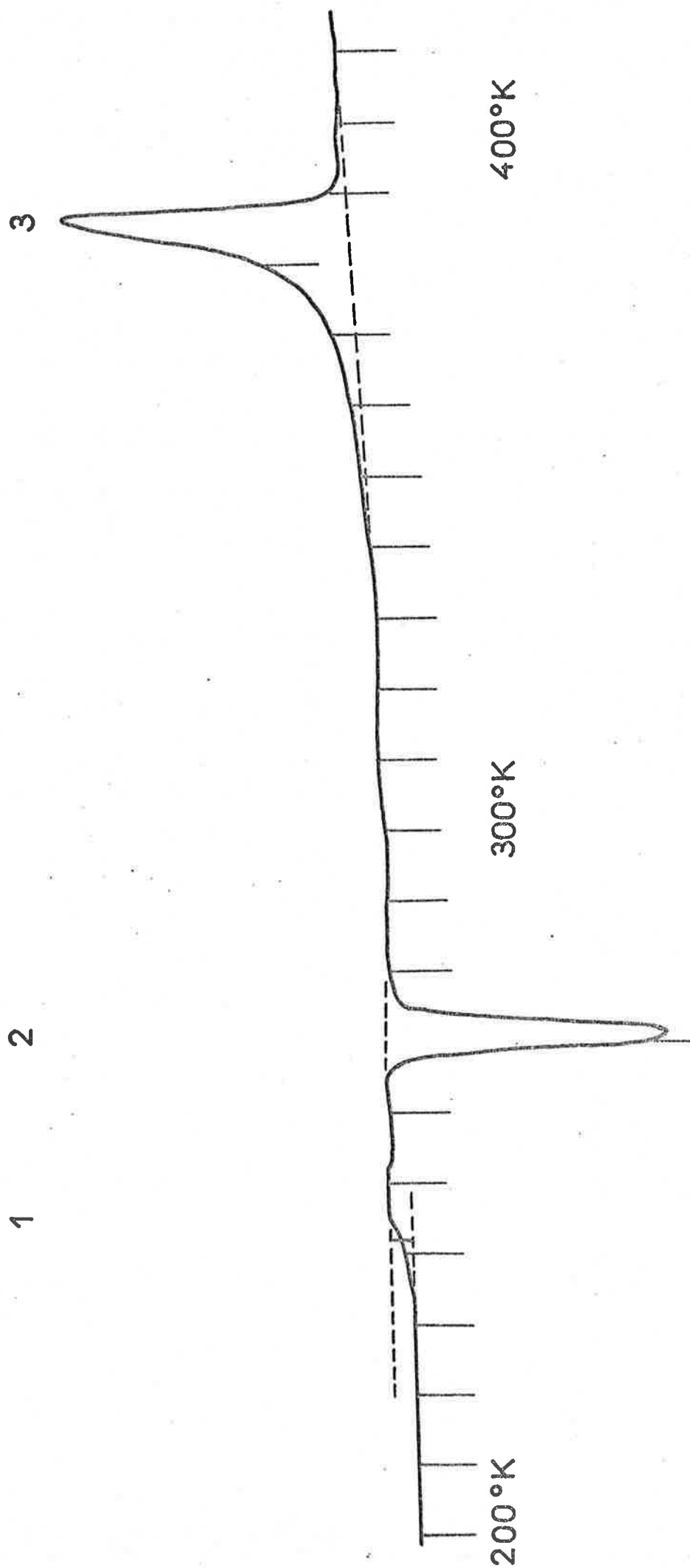


Figure 12

Exemple de diagramme obtenu par microcalorimétrie différentielle après fusion et trempe (polybutène A5S, $\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3=1$). On observe successivement en 1: une transition de second ordre (transition vitreuse); 2: un pic endothermique de recristallisation; 3: un pic exothermique de fusion.

le phénomène correspondant. Les diagrammes ont été enregistrés sur une sensibilité telle que 1 cm en ordonnée correspond à 1 m W (ce qui est matérialisé par un "top" de 1 m W tous les 10°) ; la vitesse de déroulement du papier est de 2,5 mm.mn⁻¹ ; 1 cm en abscisse correspond à 240 s, d'où le facteur de correspondance :

$$1 \text{ cm}^2 \equiv \frac{10^{-3} \times 240}{4,18} = 57,4 \cdot 10^{-3} \text{ cal}$$

Donc, si un phénomène se traduit, pour un échantillon de m mg, par un pic d'une surface de S cm² (surface qu'on mesure par planimétrie directe), l'enthalpie massique correspondante est donnée par :

$$\Delta H = \frac{57,4 \times S}{m} \text{ cal.g}^{-1}$$

Dans le cas des homopolymères, on obtient l'enthalpie "molaire" liée au phénomène, $\Delta H'$, exprimée en cal.mole⁻¹, en multipliant la valeur de l'enthalpie massique par la masse molaire du motif structural, soit 42 pour le polypropène et 56 pour le polybutène.

Le taux de cristallinité de l'échantillon s'obtient alors en faisant le rapport de cette enthalpie molaire à celle du cristal pur. Cette dernière valeur sera prise dans la littérature. Dans le cas présent, on a estimé ces taux de cristallinité à partir des pics endothermiques de fusion des diagrammes "de première fusion" de façon à obtenir des valeurs qu'on puisse comparer (à histoire thermique égale) à celles qui auront été calculées à partir des diffractogrammes X.

Pour le polypropène, les valeurs de la chaleur de fusion du cristal pur idéal données dans la littérature varient, selon FRANK (114, p 59) et KIRSCHENBAUM et al. (115), dans de très larges mesures, de 15,4 à 62 cal.g⁻¹. Cependant, toujours selon FRANK (114), la valeur la plus sûre semble être celle de 59 (± 8) cal.g⁻¹, mesurée par NATTA et al. (116) par calorimétrie combinée avec la mesure du taux de cristallinité par diffraction des rayons X. Nous nous en tiendrons donc à cette valeur de 59 cal.g⁻¹ soit 2 480 cal.mole⁻¹ d'autant que les techniques employées pour la déterminer sont les mêmes que celles dont il est ici question.

Pour le polybutène, on a utilisé les valeurs d'enthalpie de fusion données par RUBIN (117) : 974 cal.mole⁻¹, mesurée par calorimétrie par WILSKI et GREWER (118), pour la forme II et une valeur de 800 cal.mole⁻¹ pour les formes I' et III : cette dernière correspond à ce qui a été mesuré de plus bas sur le polybutène (119) ; en effet, le chiffre de 1 550 cal.mole⁻¹ donné par DANUSSO et GIANOTTI (120) pour la forme III semble bien élevé pour une forme à bas point de fusion. Les domaines de fusion des formes I' et III étant identiques, on peut admettre que les enthalpies de fusion sont, au moins en première approximation, les mêmes. Pour la forme I, l'enthalpie molaire de fusion est de l'ordre de 1 500 cal.mole⁻¹ (117, 118, 120).

4 - Diffraction des rayons X.

a - La diffraction des rayons X a été étudiée sur un appareil de marque SIEMENS Type Cristalloflex 4, dont le monochromateur était réglé sur la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre. On s'est fixé comme domaine d'investigation la région comprise entre $2\theta = 8^\circ$ et $2\theta = 30^\circ$, les caractéristiques des polypropènes et polybutènes se situant entre $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$. Les spectres obtenus par la méthode "par réflexion" étaient, pour des raisons de commodité, (il s'agissait de procéder à une simple caractérisation et non à une étude approfondie) enregistrés en continu, au rythme de $1^\circ.mn^{-1}$ (en 2θ), ce qui limitait la durée d'un essai (et la dégradation éventuelle de l'échantillon). La sensibilité de détection était suivant le besoin de

2.10^5 ou 1.10^5 coups pour la pleine échelle, la fente de source ayant une ouverture de 1° , et celle du compteur étant de 0,1 mm. Exceptionnellement, l'étude des échantillons B_4 et B_{50} très peu

cristallins a été faite avec une vitesse de $0,5^\circ mn^{-1}$ et une sen-

sibilité de 1.10^4 coups (le compteur avait entretemps vu baisser considérablement sa sensibilité). Autre exception, il a été procédé à une mesure pour confirmation sur l'échantillon B'_4 sur un

appareil identique, mais selon la méthode "du pas à pas", et "par transmission".

Les échantillons étaient obtenus par pressage (à $6 kg.cm^{-2}$, pendant 5 mn) du polymère dans l'alvéole d'un support en plexiglas ou en aluminium.

b - La figure 13a donne un exemple des spectres obtenus pour le polypropylène (E1).

c - Pour compléter les résultats purement qualitatifs donnés par l'allure et la disposition des pics des diffractogrammes, on a procédé à une estimation du taux de cristallinité des échantillons, à partir des mesures par planimétrie directe des surfaces S_a et S_c correspondant respectivement au fond continu amorphe et aux pics de diffraction ; le taux de cristallinité est donné par la formule :

$$\tau \% = 100 \frac{S_c}{S_c + S_a}$$

Ici encore, il s'agit d'une estimation et non d'une étude détaillée de la cristallinité.

d - Cette mesure des surfaces S_a et S_c pose le problème de la définition et du tracé du fond continu correspondant à la partie amorphe de l'échantillon. Dans tous les cas, on a limité cette surface S_a par la ligne de base, qui prend appui sur deux points, à $2\theta = 8^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$ du diffractogramme, comme l'ont

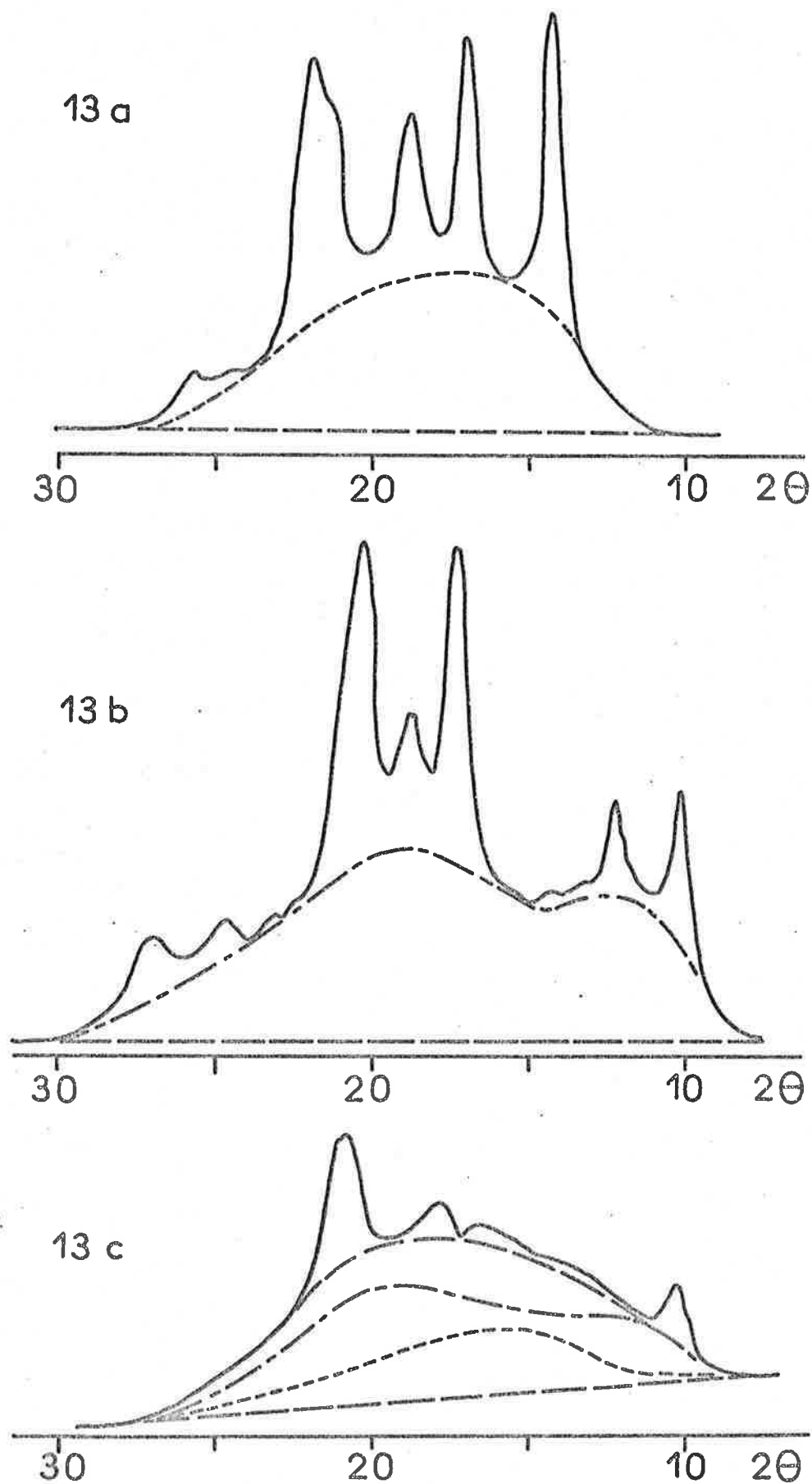


Figure 13

Diffractogrammes X et exemples de tracé du fond continu - a) Polypropène B'₁ ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$) ; b) Polybutène B₉ ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) ; c) Copolymère B₄ (45% C₄, $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$).

proposé NATTA et al. (122) (voir figure 13), et par un tracé proposé par ces mêmes auteurs, repris par WEIDINGER et HERMANS (123) pour le polypropène, et caractérisé comme suit :

- maximum situé à $2\theta = 16,3^\circ$, à un niveau égal à celui du raccordement entre les deux premiers pics ($2\theta = 14^\circ$ et $2\theta = 17^\circ$)

- hauteur du halo à $2\theta = 14,8^\circ$ égale à 0,9 fois la hauteur à $2\theta = 16,3^\circ$

- raccordements à la ligne de base vers $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 26^\circ$

Pour les polybutènes, le tracé est plus délicat. Le fond amorphe présente deux maxima, l'un à $2\theta = 12^\circ$, l'autre à $2\theta = 19,4^\circ$, comme l'ont constaté ZANNETTI et al. (124). (figure 13b)

Nous avons tracé la limite supérieure de cette zone amorphe par analogie avec celle du polypropène :

- premier maximum pour $2\theta = 12^\circ$, d'ordonnée égale à celle du pied du pic à $2\theta = 10^\circ$

- minimum intermédiaire à $2\theta = 15^\circ$, d'ordonnée égale au produit de la précédente par 0,9 (ordonnée relative 0,9)

- second maximum à $2\theta = 19,4^\circ$ d'ordonnée relative au moins égale à 1,2

- raccordements à la ligne de base à $2\theta = 8^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$

Ces proportions sont surtout respectées dans le cas des polybutènes relativement peu cristallins et des copolymères qui contiennent entre 80 et 100 % de butène. Dans le cas des polybutènes A_5 les plus cristallins, la sensibilité de 2.10^5 rendue

nécessaire par l'importance de la cristallinité a "écrasé" le fond amorphe et rendu son tracé délicat.

Pour les copolymères enfin (figure 13c), l'allure du fond continu amorphe correspond à une combinaison linéaire des deux types précédemment décrits, ce qui correspond bien aux constatations de superposition des deux types de cristallinité, sans apparition de pics nouveaux, comme l'a signalé COOVER. Pour les faibles teneurs en butène, le fond continu ressemble à celui d'un polypropène, mais un peu "gonflé" vers les hautes valeurs de 2θ , par le maximum à $19,4^\circ$ (le plus important) de la partie polybuténique. Passé 50 % de butène, le tracé à adopter pour le fond continu correspond à celui d'un polybutène, dont le maximum à $19,4^\circ$ est légèrement surélevé, et le minimum à 15° , dissimulé par la superposition du maximum à $16,3^\circ$ correspondant à la partie polypropénique.

CHAPITRE III

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES COPOLYMERES

A - CHROMATOGRAPHIE DE PARTITION SUR GEL.

La chromatographie de partition sur gel permet de se faire une idée de la masse molaire moyenne, et de la distribution des masses molaires d'un polymère. Le but ici recherché était de voir de quelle façon et dans quelle mesure la masse molaire dépendait de la composition du copolymère dans une série donnée et, à composition égale ou voisine, de la nature du système catalytique de synthèse.

1 - Résultats qualitatifs.

On a rassemblé sur les figures 14 et 15 les courbes analytiques obtenues, qui donnent, de par leur allure, des renseignements d'ordre qualitatif.

a - Pour ce qui est des variations en fonction de la composition, il y a similitude entre les séries B et C, en ce sens que, de part et d'autre de l'équicomposition, les courbes ont une allure voisine de celles des homopolymères correspondants. On observe par ailleurs un "glissement" vers les faibles masses à l'approche de l'équicomposition.

On notera l'efficacité du fractionnement à l'éther pour le polybutène B₉ (la fraction insoluble présente une distribution unique et reserrée de masses élevées, tandis que la fraction soluble conserve une double distribution riche en basses masses) et à des degrés moindres, pour les copolymères B₈ et B₇.

Enfin, dans le cas du polybutène A₅, le "fractionnement" par solubilité dans l'heptane (à 60° C) du milieu réactionnel, conduit, lui aussi, à un rétrécissement et à un déplacement vers les masses élevées de la courbe de distribution de la fraction insoluble.

b - L'influence de la nature du système catalytique est claire : les produits de la série C sont les plus riches en masses peu élevées, ceux de la série A en sont pratiquement exempts et sont très riches en masses élevées.

Les courbes de la série B sont caractérisées par la présence de deux maxima, ce qui traduit l'existence d'une double distribution. Pour la série C (sauf C₁) il semble y avoir une triple distribution ; mais ceci ne saurait être affirmé, à cause de la très grande incertitude sur la ligne de base (cf. pointillés sur la figure 15). La seule certitude concerne ici l'exaltation du maximum de faible masse, la distribution pouvant être éventuellement bi-modale.

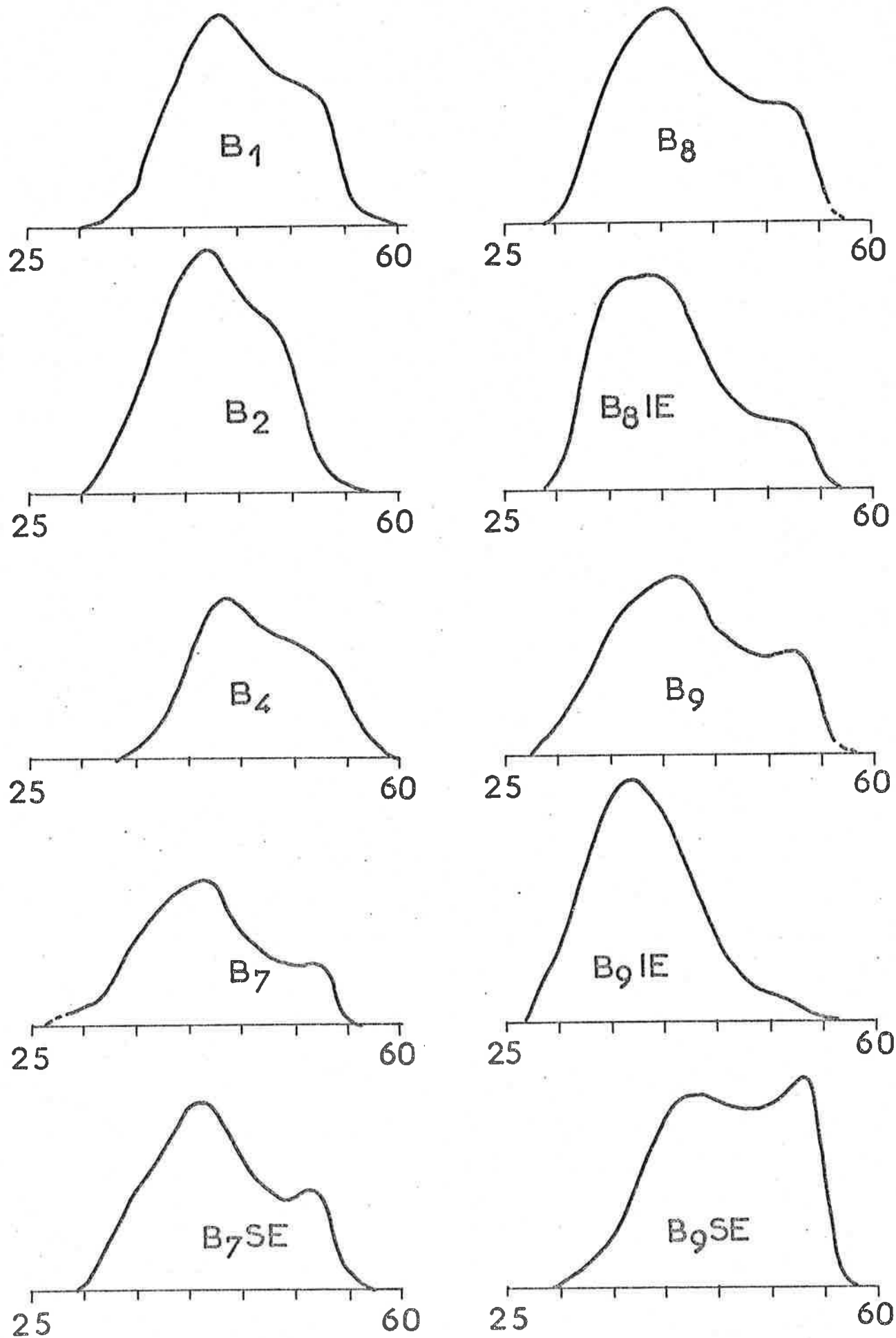


Figure 14

Chromatogrammes par perméation de gel. des échantillons de la série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$).

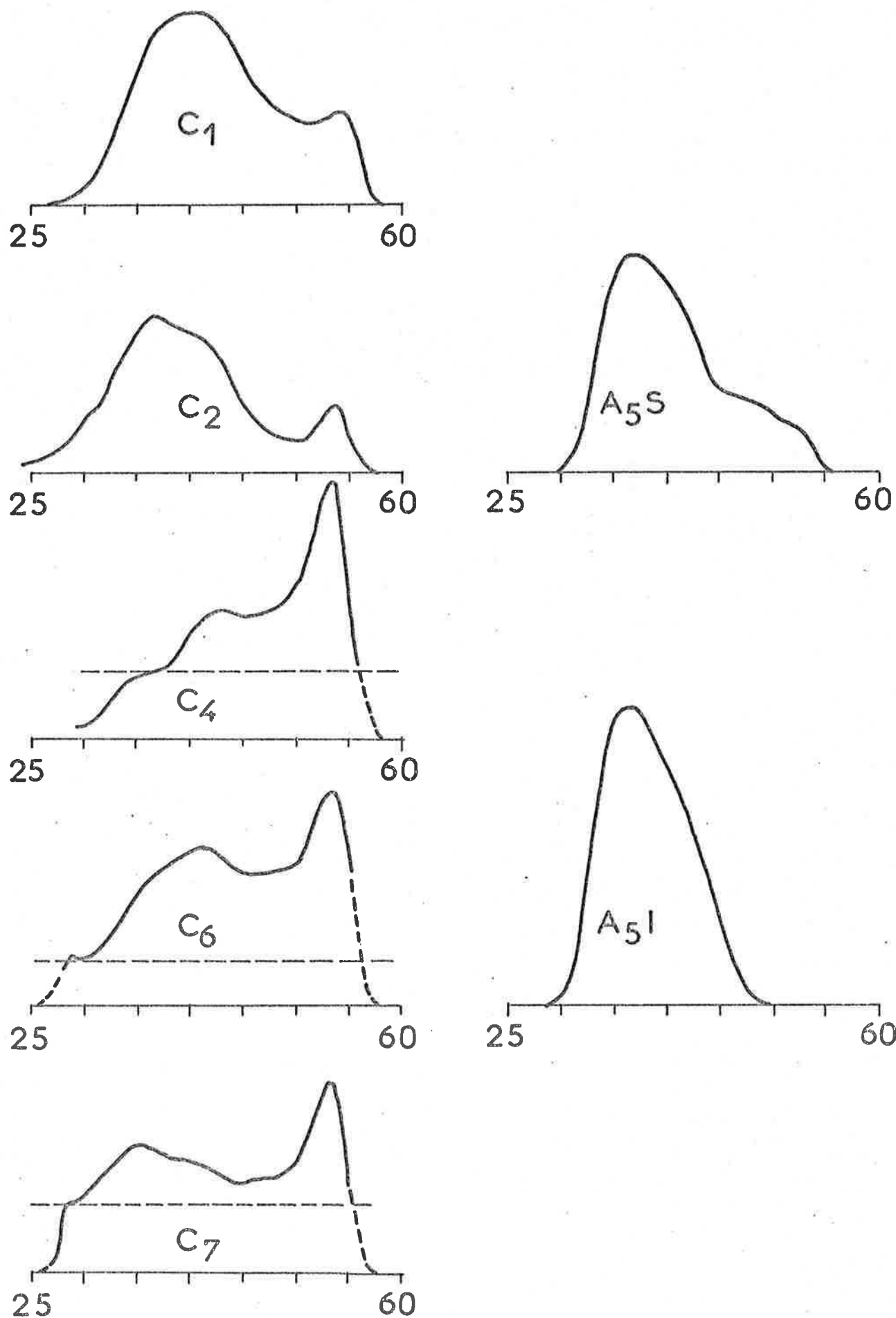


Figure 15

Chromatogrammes par perméation de gel des échantillons des séries A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$) et C ($\text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3 = 2,5$).

Réf. ^{ce}	% mol. C ₄	Q	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	R
B ₁		14	46 150	3 160	14,62
B ₂	19,2	14,95	88 850	7 600	11,7
B ₄	45,5	16,3	29 900	2 880	10,4
B ₇	62,3	17,1	199 700	8 570	23,3
B ₇ S.E.	"	17,1	133 000	5 840	22,75
B ₈	81,8	18,15	150 400	5 480	27,4
B ₈ I.E.	81,8	18,15	235 000	9 040	26
B ₉	100	19	232 000	5 090	45,6
B ₉ S.E.	100	19	73 100	3 210	22,8
B ₉ I.E.	100	19	503 000	25 500	19,7
A ₅ S	100	19	214 600	12 520	17,12
A ₅ I	100	19	309 500	73 300	4,23

Tableau 3

Masses molaires moyennes en poids $\overline{M}_p$ et en nombre $\overline{M}_n$ et valeurs du rapport $R = \overline{M}_p/\overline{M}_n$ obtenues par dépouillement des diagrammes G. P. C.
S. E. = fraction soluble dans l'éther éthylique,
I. E. = fraction insoluble dans l'éther éthylique.

2 - Résultats quantitatifs.

On trouvera dans le tableau 3 les valeurs expérimentales des masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ et en poids $\overline{M}_p$, et du rapport $R = \overline{M}_p/\overline{M}_n$, calculées pour les seuls produits A5 et B ; en effet, l'incertitude de ligne de base sur les diagrammes de la série C aurait enlevé tout sens au résultat du calcul.

a - Dans l'ensemble, la valeur élevée du rapport R dénote une large dispersion de la distribution des masses, ce qui n'est pas surprenant pour des polymères préparés par catalyse ZIEGLER-NATTA. A l'intérieur de la série B, la valeur de R décroît puis réaugmente à mesure que la teneur en butène augmente ; le minimum de R correspondrait à l'équicomposition.

b - Le fractionnement a tendance à faire diminuer la valeur de R, donc à restreindre la dispersité, et ce dans les deux fractions. C'est surtout le cas pour le polybutène (B_9) pour lequel le fractionnement est le plus efficace. Les valeurs de R correspondant aux deux fractions de B_9 (fractionnement par solubilité dans l'éther éthylique bouillant) sont du même ordre de grandeur ; dans le cas du polybutène A5 par contre, le fractionnement "naturel" par solubilité dans l'heptane du milieu réactionnel (60° C) conduit à des valeurs de R très différentes l'une de l'autre : 17 pour la fraction soluble (valeur proche de celles des fractions B), 4,25 pour la fraction insoluble.

B. - SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE.

La méthode décrite au chapitre précédent était censée permettre de déterminer la composition des copolymères.

1 - Résultats expérimentaux et commentaires.

a - Les résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le tableau 4, où on trouvera successivement les valeurs des extinctions à 145 cm^{-1} et 772 cm^{-1} et des extinctions compensées à 970 cm^{-1} et 770 cm^{-1} , la valeur $\bar{Y}$ du rapport molaire propène/butène déterminée à partir des données cinétiques (tableau 2), la valeur Z du rapport :

$$\frac{D_{970}}{D_{770}} = Z = f(\bar{Y})$$

selon la méthode de HAYASHI et OHNO (111), et la valeur Z'

$$Z' = \frac{D_{1145}}{D_{772}}$$

qui, selon TOSI et al. (125), permet de calculer une valeur

Réf	ce	% mol.C4	$\bar{Y}$ = $\frac{P}{B}$	Z' = $\frac{D_{1145}}{D_{772}}$	$\frac{1}{Z'}$	Y' = $f(Z')$	Z = $\frac{D_{970}}{D_{770}}$	$\frac{1}{Z}$
A ₁				23,7	0,0422	33,4	26,5	0,0378
A ₂		33,7	1,97	2,67	0,374	3,44	1,75	0,572
A ₃		56,5	0,77	1,05	0,952	1,14	0,573	1,747
A ₄		82	0,22	0,884	1,27	0,908	0,525	1,905
B' ₁							18	
B' ₂		34,6	1,89	0,552		0,437	0,229	
B' ₂		34,6	0,428	0,635		0,554	0,212	
B' ₄		83,7	0,195	0,368		0,176	0,09	
B' ₅		100					1,027	
B ₁				5,03		6,78	164	
B ₂		19	4,26	3,46		4,56	2	
B ₃		28,5	2,51	4,79		6,45	1,98	
B ₄		45,5	1,2	1,125		1	0,335	
B ₅		63,5	0,575	0,598		0,5	0,1925	
B ₈		81,8	0,222	0,462		0,309	0,34	
B ₉		100		0,266		0,312	0,1625	
C ₁							27,6	
C ₂		30	2,33	8,92		12,3	3,86	
C ₄		58	0,725	1,137		1,265	0,45	
C ₆		84,3	0,186	0,692		0,635	0,6	
C ₇		100		0,272		0,04	0,177	

Tableau 4

Résultats de l'analyse par spectrométrie infra-rouge selon les méthodes décrites par TOSI et al. (125) pour Z' et Y' , et par HAYASHI et OHNO (111) pour Z - cf. figure 16 -.

expérimentale, Y , du rapport molaire propène/butène, dans le cas où la concentration molaire en propène est comprise entre 5 % et 25 %, d'après l'expression :

$$Z' = 0,705 Y + 0,244$$

Ce second principe de calcul n'est à priori applicable qu'aux échantillons A_4 , B_8 , B'_4 et C_6 ; il ne saurait être étendu à l'ensemble des échantillons, car il apparaît alors des "inversions" (la valeur de Z' ne varie pas uniformément en fonction de $\bar{Y}$).

b - En ce qui concerne les quatre échantillons dont la teneur molaire en propène est inférieure à 25 %, les valeurs de Y calculées à partir des diagrammes IR, selon la relation de TOSI, sont nettement supérieures aux valeurs correspondantes de $\bar{Y}$:

A_4	$Y = 0,908$	$\bar{Y} = 0,22$	B'_4	$Y = 0,176$	$\bar{Y} = 0,195$
B_8	$Y = 0,309$	$\bar{Y} = 0,222$	C_6	$Y = 0,635$	$\bar{Y} = 0,186$

Dans le cas du copolymère B'_4 les deux valeurs sont relativement proches : mais la précision des mesures est loin d'être satisfaisante, comme le montrent les deux mesures sur B'_2 . On notera cependant que pour les deux systèmes catalytiques à base de $TiCl_4$ les valeurs de Y et $\bar{Y}$ sont du même ordre, ce qui n'est pas le cas pour les séries A et C (A_4 et C_6).

c - Par ailleurs, la valeur de Z ne varie uniformément dans le même sens que $\bar{Y}$ que dans le cas de la série A ($AlEt_2I/TiCl_3 = 1$), chacune des autres séries présentant au moins une inversion ou une anomalie. Ceci est à rapprocher du fait que les polymères étudiés par HAYASHI et OHNO étaient préparés avec un système catalytique ($AlEt_3/TiCl_3 = 1,5$) très voisin de celui de la série A. Si comme HAYASHI et OHNO, on porte $1/Z$ en fonction du pourcentage molaire en butène-1, on obtient pour la série A une courbe "en S" qui présente une partie pratiquement linéaire entre 30 et 55 % (figure 16a) ; de même pour $1/Z'$.

2 - Discussion.

Cette technique de spectrométrie infra-rouge semble donc peu appropriée au dosage de composition des copolymères propène-butène. Deux causes sont possibles à cet échec.

a - La première est la possibilité de formation d'oligomères pendant la polymérisation, qui fait que la composition du polymère (recueilli par précipitation) n'est pas exactement telle que le laisserait supposer la consommation des monomères. Cette oligomérisation a été étudiée par LAPUTTE (108). Pour les systèmes catalytiques $AlEt_3/TiCl_4$ le rendement en oligomères passe par un minimum pour $Al/Ti = 2$, tandis qu'il est pratiquement nul pour le système du type A ; d'autre part (d'après l'analyse par spectrométrie infra-rouge), la fraction soluble dans l'éther (donc essentiellement amorphe) d'un copolymère est plus riche en butène-1 que

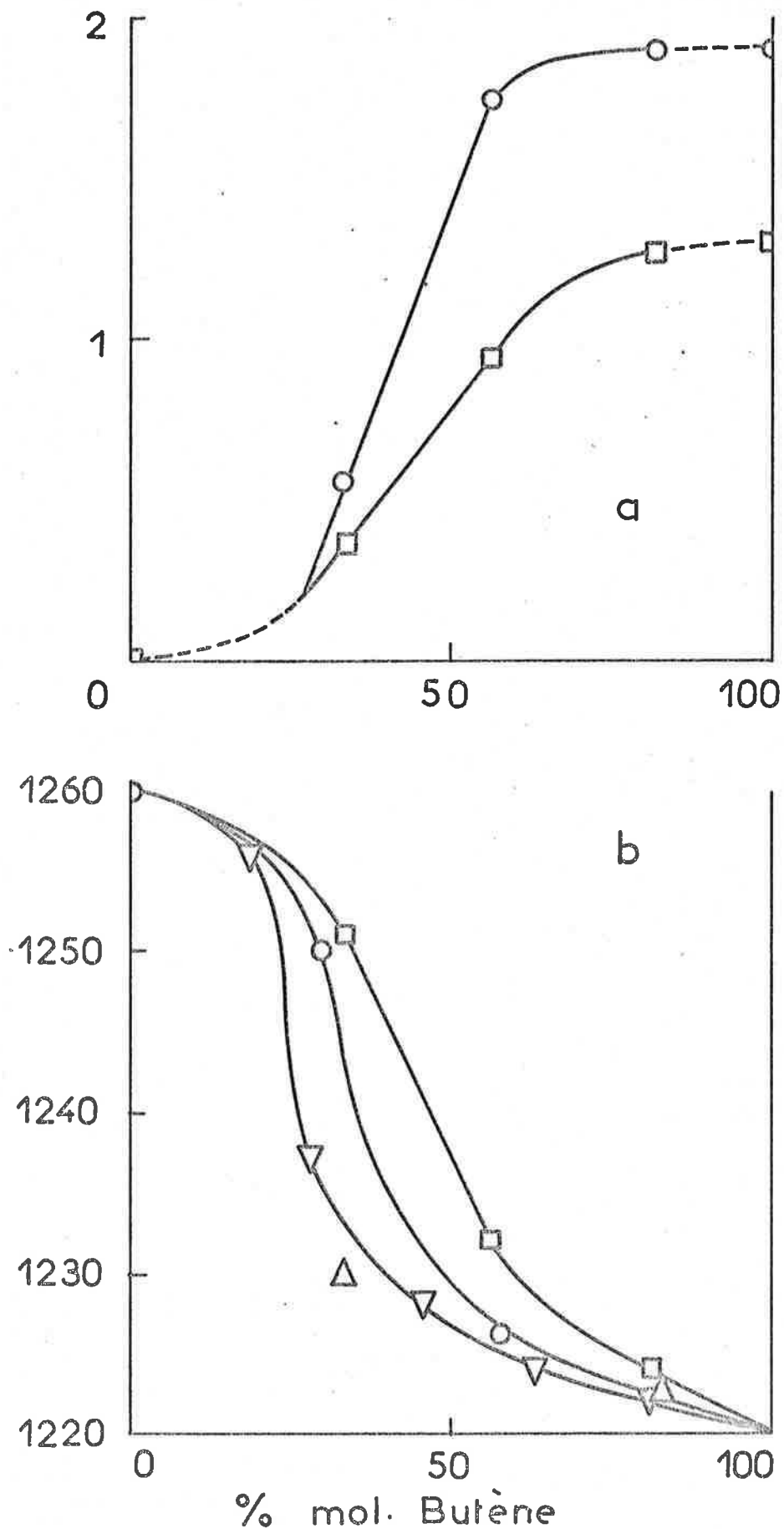


Figure 16

Spectrométrie infra-rouge - a) variations de $1/Z = D_{770}/D_{970}$ (0 d'après 111) et $1/Z' = D_{772}/D_{1145}$ (□ d'après 125) en fonction de la composition des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$) d'après le tableau 4 ; b) déplacement de la bande entre 1260 et 1220 cm^{-1} en fonction de la composition des échantillons : □ série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$), △ série B' ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$), ▽ série B ($\text{AlEt}_2/\text{TiCl}_3 = 2$), ○ série C ($\text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3 = 2,5$).

la fraction insoluble dans l'éther. La fraction soluble correspondant, en principe, aux masses les plus faibles, il est logique de penser que les oligomères sont encore plus riches en butène. Donc, du fait de l'oligomérisation, on devrait obtenir ici une mesure par défaut de la teneur en butène par rapport à la valeur $\bar{Y}$ mesurée par chromatographie. Or, dans presque tous les cas, on obtient une valeur par excès, ceci même dans le cas de la série A (oligomérisation nulle).

En fait, la fraction soluble dans l'éther correspond à la partie atactique du polymère ; or FOLT, SHIPMAN et KRIMM (112) ont constaté que la bande d'absorption à 971 cm^{-1} , vraisemblablement associée à un mode de vibration du squelette dans des chaînes hélicoïdales, disparaît totalement dans le cas d'un polypropène atactique. Donc rien ne prouve que fraction soluble et oligomères soient plus riches en butène, puisque ce fait a été "établi" par spectrométrie infra-rouge précisément.

b - L'autre cause tient au principe même de la méthode préconisée par HAYASHI et OHNO : en effet la bande à 970 cm^{-1} (qui, on vient de le voir, peut ne pas apparaître dans un polypropène atactique) est, quand elle existe, caractéristique de l'homopolymère, donc probablement de longues séquences P_n ; de même la bande à 770 cm^{-1} est caractéristique du polybutène, donc de longues séquences B_n . Ainsi il s'agit a priori plus d'une méthode de dosage de mélanges d'homopolymères que de dosage de composition de copolymères, dans lesquels le taux d'alternance plus ou moins élevé va, de pair avec un raccourcissement des séquences P_n ou B_n . Ces courtes séquences ne peuvent former d'hélice d'où, suivant les hypothèses de FOLT et al., un "amortissement", voire une disparition de la bande à 970 cm^{-1} . De plus, nous avons pu constater que le polybutène présente encore une légère absorption à 971 cm^{-1} , et ce, dans chacune des séries étudiées.

Le choix de la bande à 971 cm^{-1} à des fins de dosage semble donc pour le moins aléatoire. On pourrait essayer d'étalonner la méthode comme l'ont fait HAYASHI et OHNO, à partir de mélanges de polypropène et de polybutène ; mais ceci n'aurait que peu de sens du fait de l'alternance dans les copolymères.

c - Enfin, HAYASHI et OHNO, toujours eux, font état de l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique du copolymère, à 1240 cm^{-1} . Nous n'avons pu observer cette bande ; par contre les quatre polypropènes A_1 , B_1 , B'_1 et C_1 présentent chacun une bande peu intense à 1260 cm^{-1} et les quatre polybutènes A_5 , B_9 , B'_5 et C_7 une légère absorption à 1220 cm^{-1} . Pour les compositions intermédiaires, la fréquence d'absorption se déplace plus ou moins progressivement de 1260 à 1220 cm^{-1} à mesure que la teneur en butène augmente, comme en rend compte la figure 16b ; on remarquera que les courbes relatives aux séries B et B' sont extrêmement voisines, surtout si on tient compte de la précarité de la mesure ; la courbe C se détache des deux précédentes, moins cependant que la courbe A. Par ailleurs, le déplacement de 1260 jusqu'aux alentours de 1240 cm^{-1} s'accompagne d'une diminution

de l'intensité de l'absorption ; cette intensité, quasiment nulle vers $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ réaugmente en cours du déplacement vers $1\ 220\ \text{cm}^{-1}$. On aurait donc affaire, non pas à une seule, mais à deux bandes, caractéristiques vraisemblablement des homopolymères : leur déplacement traduirait la déformation des structures homopolymères par copolymérisation (insertion d'unités comonomères dans la structure homopolymère) ; leur diminution d'intensité jusqu'à l'annulation traduirait, elle, la diminution de longueur des séquences homopolymères, jusqu'à ce que ces séquences soient trop courtes pour qu'on puisse les mettre en évidence par spectrométrie infra-rouge (les effets "de bord" masquant ceux de la séquence).

d - Signalons toutefois que COOVER et al. (121) ont utilisé l'analyse par spectrométrie infra-rouge pour le dosage de composition de copolymères propène-butène, après étalonnage à l'aide d'échantillons contenant du propène marqué au ^{14}C . Ils utilisaient les bandes à $770\ \text{cm}^{-1}$ (caractéristique du POLYBUTENE) et selon la composition $810\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ pour le POLYPROPENE, selon que le copolymère contenait moins ou plus de 30 % de butène. Ils ne font malheureusement état ni des conditions expérimentales exactes, ni d'aucune courbe d'étalonnage.

C - DIFFRACTION DES RAYONS X.

L'étude des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée dans le double but de déterminer leur structure et d'évaluer leur taux de cristallinité. Les diffractogrammes ont été rassemblés sur les figures 17 et 18 ; les résultats d'estimation de taux de cristallinité sont, eux, condensés dans le tableau 5, auquel correspond la figure 19 qui traduit l'évolution de ce taux en fonction de la composition du polymère.

1 - Echantillons de la série A.

a - Le diagramme du polypropène A_1 (figure 17f) présente des pics à $2\theta = 13,9^\circ\ 16,8^\circ\ 18,6^\circ$ et un doublet à $2\theta = 21,1 - 21,7^\circ$; Ces valeurs sont à rapprocher de celles qu'avaient mesurées NATTA et al. (122, 126) :

2θ expérimental	13,9	16,8	18,6	21,1 - 21,7
2θ d'après (122)	14,0	17,0	18,8	21,2 - 21,9
Indice hkl d'après (122)	110	040	130	111 $\left\{ \begin{array}{l} 13\ \bar{1} \\ 041 \end{array} \right.$
I_{hkl} d'après (122)	2	1	0,8	2
I_{040}				

Les rapports d'intensité entre les divers pics sont du même ordre de grandeur. Si par ailleurs, on se réfère aux travaux de TURNER-JONES, AIZLEWOOD et BECKETT (127), on constate que la fraction cristalline du polymère en question est sous la forme alpha, décrite aussi par NATTA (122, 126, 128) forme monoclinique du polypropène

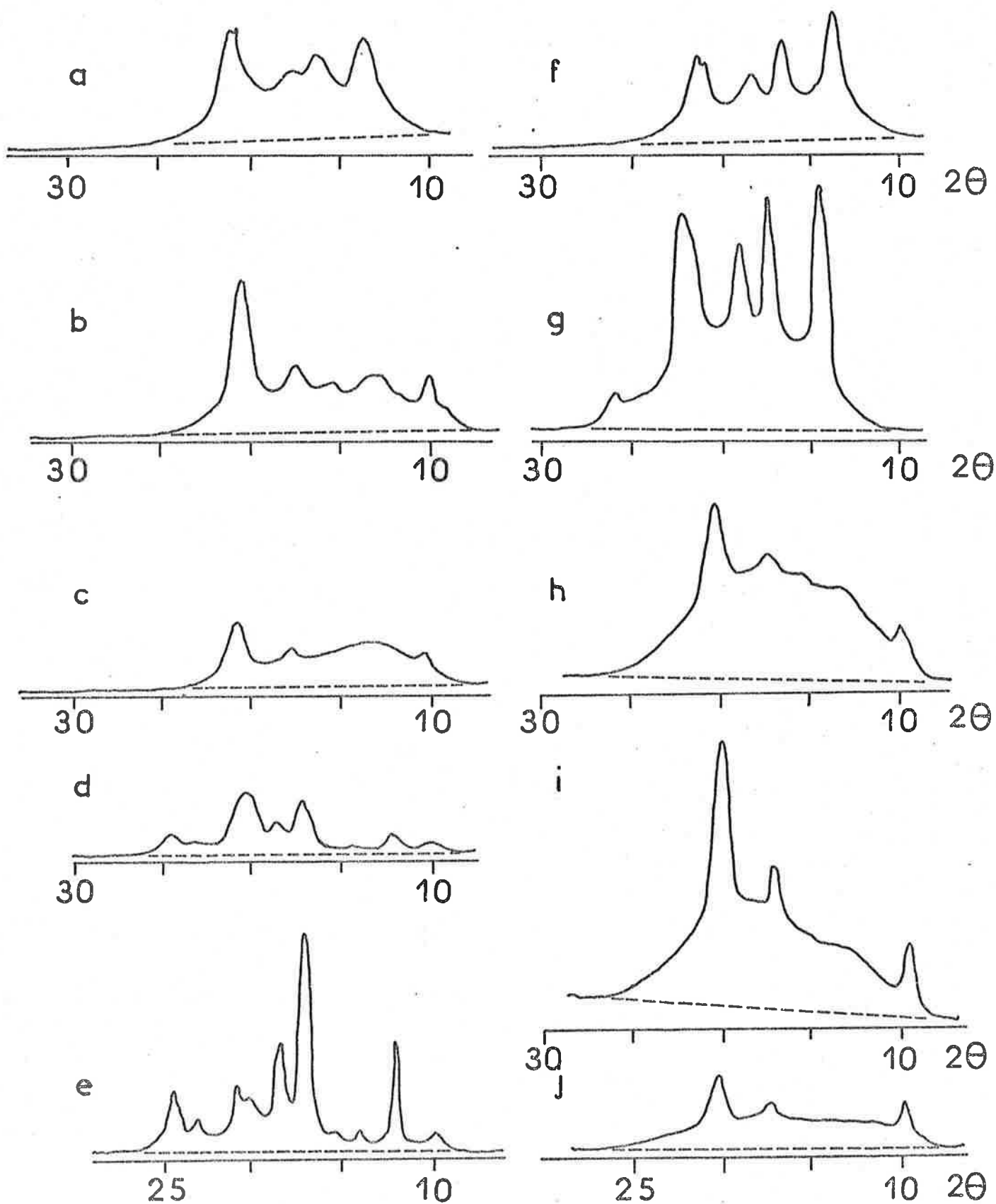


Figure 17

Diffractogrammes X des échantillons des séries A ($\text{AlEt}_2\text{I/TiCl}_3 = 1$) et B' ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$) ; a : A_2 (33,7 % C_4) ; b : A_3 (56,5 % C_4) ; c : A_4 (82 % C_4) ; d : A_5S (100 % C_4) ; e : A_5I (100 % C_4) ; f : A_1 (0 % C_4) ; g : B'_1 (0 % C_4) ; h : B'_2 (34,6 % C_4) ; i : B'_3 (70 % C_4) ; j : B'_4 (83,7 % C_4).

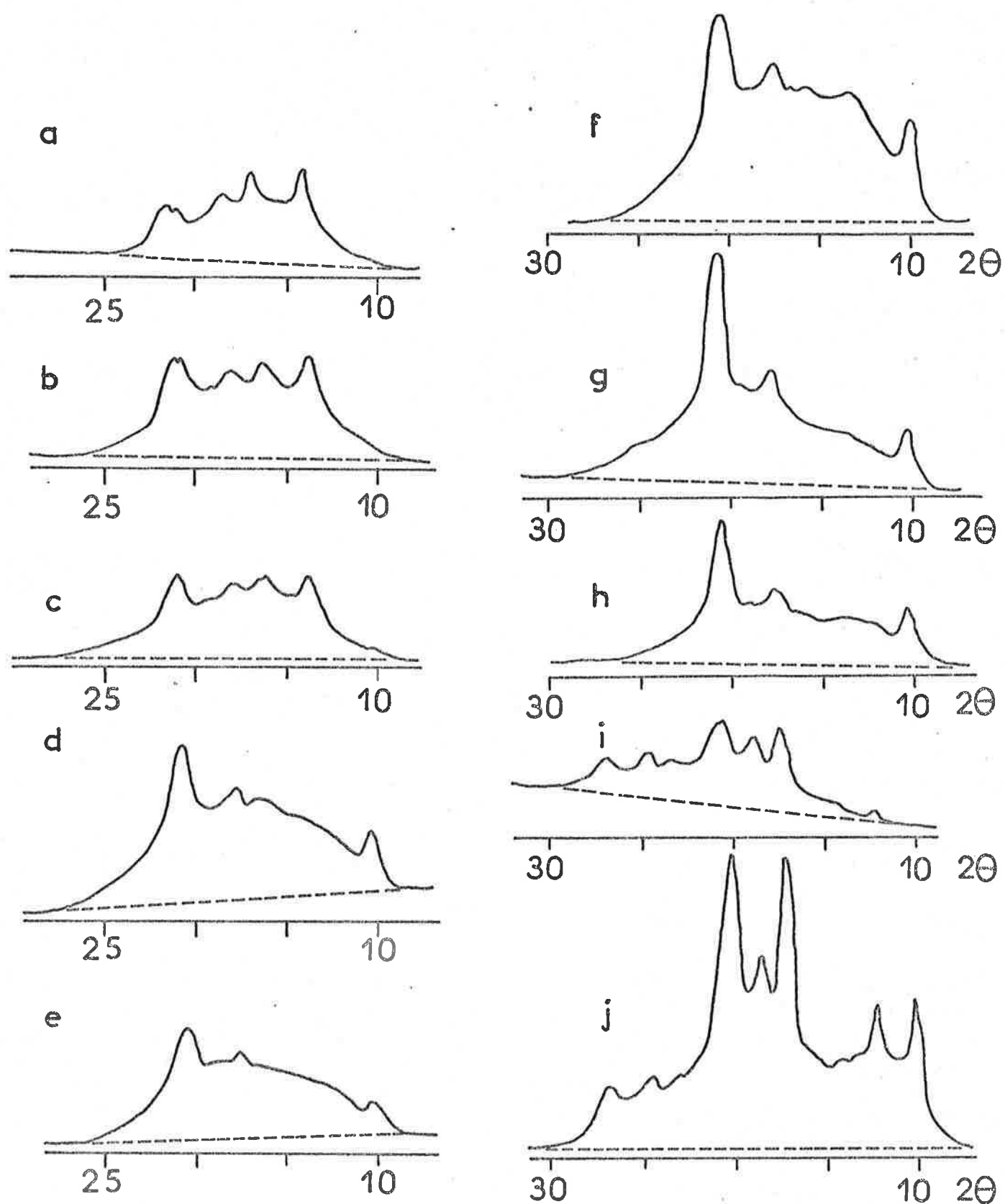


Figure 18

Diffractogrammes X des échantillons de la série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) ;
a : B₁ (0 % C₄) ; b : B₂ (19,2 % C₄) ; c : B₃ (28,5 % C₄) ; d : B₄ (45,5 % C₄) ;
e : B₅ (51,3 % C₄) ; f : B₆ (55,5 % C₄) ; g : B₇ (62,3 % C₄) ; h : B₈ (63,5 % C₄) ;
i : B₈ (81,8 % C₄) ; j : B₉ (100 % C₄).

isotactique. Toujours d'après NATTA et CORRADINI (128), la maille élémentaire comprend 12 unités monomères réparties en 4 chaînes ; les paramètres de cette maille sont les suivants :

$$a = 6,65 \text{ \AA} \quad b = 20,96 \text{ \AA} \quad c = 6,50 \text{ \AA} \quad \beta = 99^\circ 26'$$

ce qui correspond, selon la théorie, à une densité (calculée) de 0,936 (pour une valeur expérimentale de 0,91 -128-). La période de répétition de 6,50 Å le long de l'axe C a conduit à conclure à une conformation hélicoïdale du type 3_1 (3 monomères par tour d'hélice), ce qui correspond au minimum de contrainte stérique : les angles des liaisons entre atomes de carbone du squelette sont "distordus" de $109,5^\circ$ à $114,5^\circ$.

b - L'échantillon A_2 (33,7 % de butène-1), présente un diffractogramme tout à fait similaire (figure 17a), mais le fond continu est plus important et l'intensité relative des deux premiers pics est plus faible ; on note par ailleurs l'esquisse de pics à $2\theta = 10,5^\circ$, $17,6^\circ$ et $20,5^\circ$, caractéristiques du polybutène sous forme I ou I' (117, 129-132), et dont l'intensité reste très faible. Les motifs butène doivent donc être, en majorité, soit dans la partie amorphe, soit inclus dans un réseau de polypropène monoclinique, les séquences polybuténiques assez longues pour permettre la formation de domaines cristallins propres étant en nombre très restreint.

c - La poursuite de l'évolution dans le même sens conduit au diagramme (figure 17b) du copolymère A_3 (56,5 % de butène-1). Les pics caractéristiques de la forme I ou I' du polybutène sont beaucoup plus nets. Le pic à $2\theta = 14^\circ$ prend la forme d'un doublet, dont l'origine s'explique par la superposition du pic $2\theta = 13,9^\circ$ caractéristique du polypropène alpha et du pic $2\theta = 14,2^\circ$ caractéristique de la forme III du polybutène (124, 133-135). Cette fois cependant, l'essentiel de la cristallinité est dû au polybutène. Il semble que les valeurs de 2θ des pics de la forme alpha du polypropène soient légèrement minorées par rapport aux valeurs mesurées pour A_1 : ceci peut s'expliquer par une moindre organisation des domaines cristallins correspondants, due à la diminution de la longueur moyenne des séquences Pn.

d - Dans le cas du copolymère A_4 (82 % de butène, figure 17c), on observe essentiellement les pics ($2\theta = 10^\circ$, $17,6^\circ$, $20,5^\circ$) du polybutène I ou I', et un pic étalé aux environs de $2\theta = 14^\circ$, dû sans doute à la distribution des tailles de cristallites de polypropène mal définies.

e - De la comparaison des diffractogrammes des fractions A_5 , S et A_5 , I (fractionnement par solubilité dans l'heptane du milieu réactionnel à 60° C), il ressort que les pics de diffraction X sont les mêmes, aux intensités près (figure 17d et e) ; la différence d'intensité était prévisible, la fraction soluble étant a priori plus riche en chaînes atactiques et de basses masses, qui se prêtent peu et mal à cristallisation. Rappelons d'abord brièvement les caractéristiques de diffraction X des quatre formes possibles du polybutène (117, 136) :

I	I'	II	III
$2\theta = 10^\circ$ Intense	$2\theta = 10,1^\circ$	$2\theta = 11,7^\circ$ Intense	$2\theta = 12,2^\circ$ Intense
$2\theta = 17,4^\circ$ Moyenne	$2\theta = 17,6^\circ$	$2\theta = 16,7^\circ$ Faible	$2\theta = 14,2^\circ$ Faible
$2\theta = 20,5^\circ$ Très intense	$2\theta = 20,5^\circ$	$2\theta = 18,6^\circ$ Très intense	$2\theta = 17,1^\circ$ Intense
			$2\theta = 18,6^\circ$ Moyenne

Les maxima des deux diffractogrammes (A_5 S et A_5 I) ont donc été attribués comme suit :

A_5 I		A_5 S
$2\theta = 10^\circ$ faible	I ou I'	10° faible
$12,2^\circ$ intense	III	$12,3^\circ$ faible
$14,2^\circ$ faible	III	$14,3^\circ$ très faible
$17,2^\circ$ intense +	III	$17,4^\circ$ moyenne
$18,7^\circ$ intense	III	$18,6^\circ$ faible
$20,5^\circ$ moyenne	I ou I'	$20,7^\circ$ moyenne
$21,1^\circ$ moyenne -	III	très faible
$23,2^\circ$ faible		$23,3^\circ$ très faible
$24,5^\circ$ moyenne		$24,6^\circ$ faible

On remarque que le pic d'intensité moyenne $2\theta = 17,4^\circ$ (forme I) ou $17,6^\circ$ (forme I') n'apparaît pas clairement, sans doute masqué par le pic intense $2\theta = 17,2^\circ$ de la forme III. La technique ici mise en oeuvre ne permet par ailleurs pas de distinguer forme I et forme I'. Il est intéressant de noter que la fraction insoluble, précipitée spontanément à 60° C, est beaucoup plus riche en forme III, forme qui peut s'obtenir par précipitation du polybutène à partir de diverses solutions (117, p 40). Ce résultat est à rapprocher de ceux qu'avaient obtenus HOLLAND et MILLER (133), à partir de solutions de polybutène dans l'acétate d'amyle : si le polymère était cristallisé à 58° C à partir de solutions préparées à 90 ou 120° C,

Référence	% mol. Butène	Sam cm2	Scr cm2	Sam + Scr cm2	$\tau_x = \frac{\text{Scr}}{\text{Scr} + \text{Sam}}$ %
A ₁		23,2	16,2	39,4	41
A ₂	33,7	26,7	14,5	41,2	35,2
A ₃	56,5	26,7	13,3	40	33,3
A ₄	82	13,1	11,4	24,5	46,5
A ₅ S	100	7,1	8,8	15,9	55,3
A ₅ I	100	14,5	20,8	35,3	59
B' ₁		50	32	82	39
B' ₂	34,6	53	18	71	25,4
B' ₃	70	52,3	19,9	72,2	27,6
B' ₄	83,7	16,7	8,9	25,6	34,8
B ₁		23,7	8,6	32,3	26,6
B ₂	19	36,6	11,8	48,4	24,4
B ₃	28,5	30,2	8,8	39	22,5
B ₄	45,5	54	8,7	62,7	13,9
B ₆	55,5	78,7	13,4	92,1	14,5
B ₇	62,5	52	13,5	65,5	20,6
B ₅	63,5	36,7	10	46,7	21,4
B ₈	81,8	24	9,5	33,5	28,4
B ₉	100	79	39	118	33
B ₅₀	52	41,8	4,4	46,2	9,5

Tableau 5

Résultats de l'estimation des taux de cristallinité par planimétrie des diffractogrammes X (cf figure 19).

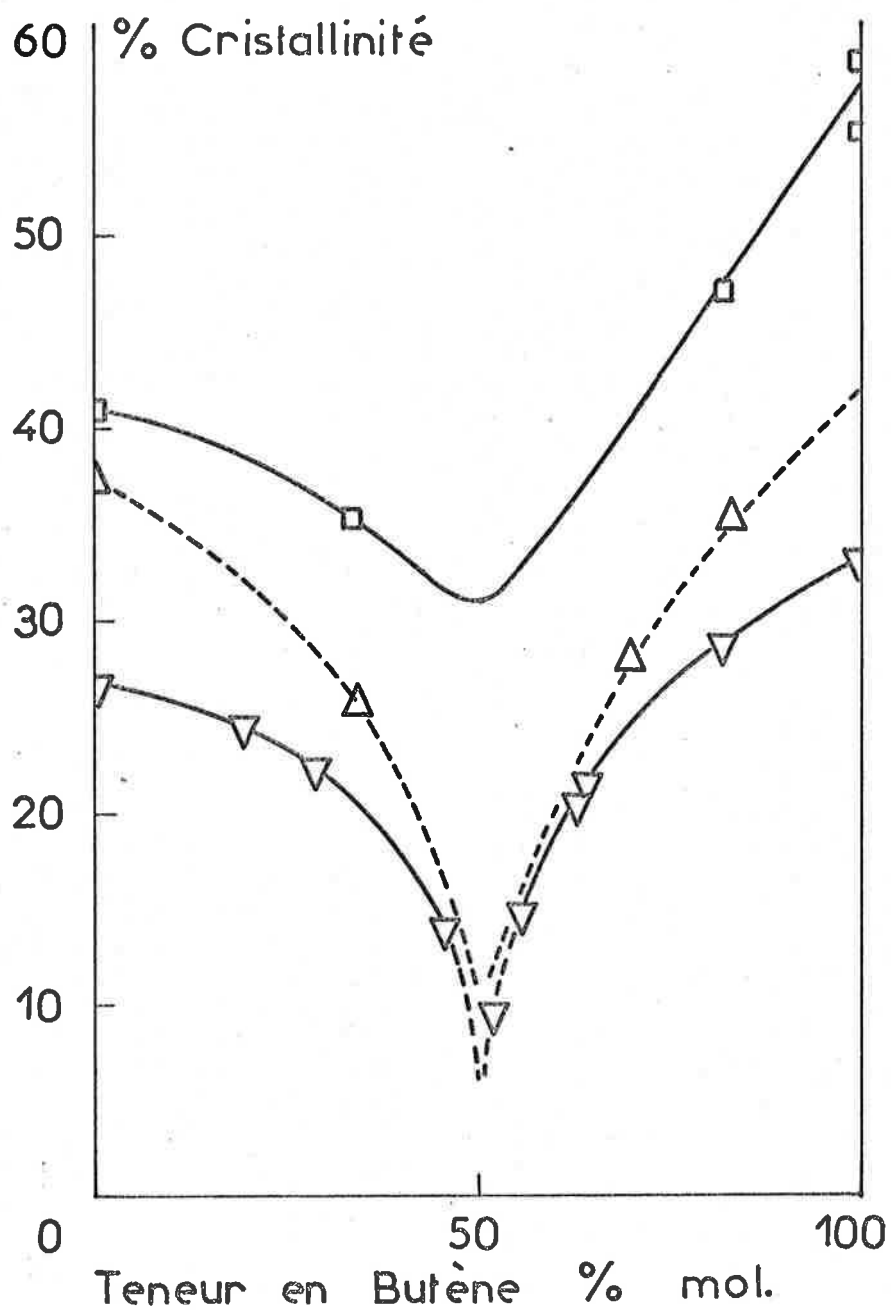


Figure 19

Variation du taux de cristallinité τ_x estimé par planimétrie des diffractogrammes X en fonction de la composition des échantillons :
 □ série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_4 = 1$), Δ série B' ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$), ∇ série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$). Cf. tableau 5.

ils obtenaient uniquement la forme III ; la cristallisation à 22° C, elle, donnait 95 % de forme III et 5 % de forme II à partir d'une solution préparée à 120° C, et 100 % de forme I' à partir d'une solution préparée à 90° C. La partie cristalline de la fraction A₅ I, précipitée (et sans doute cristallisée pour la plus grande part) à 60° C dans l'autoclave est essentiellement composée de forme III, la température de 58-60° C étant vraisemblablement optimale pour la cristallisation sous forme III quelle que soit la solution de départ. La partie cristalline de la fraction A₅ S, précipitée et cristallisée à température ambiante contient relativement peu de forme III, et une quantité notable de forme I', ou de forme I venue de la conversion de forme II. La présence de forme I ou I' dans A₅ I traduit sans doute l'achèvement de la cristallisation à température ambiante.

f - On trouvera dans le tableau 5 les valeurs des taux de cristallinité, estimés par la méthode précédemment décrite. On constate que chacun des deux polybutènes A₅ I et A₅ S (respectivement 59 % et 55 %) est plus cristallin que le polypropène A₁ (40 %). Le taux de cristallinité passe par un minimum de l'ordre de 30 % à l'équicomposition (figure 19).

La description qualitative fait apparaître la superposition, dans les copolymères, de deux types de cristallinité, polypropénique et polybuténique, sans apparition de pic nouveau (et caractéristique du copolymère). Le chevauchement de pics d'intensités faibles et dont les proportions sont mal connues a priori, n'a pas permis de séparer ces deux types de cristallinité et de mesurer la contribution de chacun à la cristallinité totale.

Par contre, dans les deux fractions A₅ si on admet qu'on peut affecter aux deux séries de pics relatives aux deux formes, le même coefficient, on peut obtenir par planimétrie une estimation de proportion entre les deux formes, bien qu'il soit difficile de faire la part du recouvrement entre les pics $2\theta = 17,1^\circ$ (forme III) et $2\theta = 17,4$ ou $17,6^\circ$ (forme I ou I').

Le dernier doublet, $2\theta = 23,5^\circ$ et $2\theta = 24,8^\circ$ a été attribué à la forme III (124, p 736). Ainsi :

$$\text{pour A}_5 \text{ S} \quad \frac{S(\text{III})}{S(\text{I ou I'})} = \frac{4,9}{3,95} = 1,25$$

$$\text{pour A}_5 \text{ I} \quad \frac{S(\text{III})}{S(\text{I ou I'})} = \frac{18,6}{2,4} = 7,75$$

Donc, la proportion entre forme III et forme I ou I' serait environ six fois plus grande dans A₅ I que dans A₅ S.

2 - Polymères des séries B et B'.

a - Du point de vue qualitatif, on n'observe aucun fait nouveau par rapport à la série A. Les deux polypropènes B₁ (figure 18a) et B'₁ (figure 17g) sont sous la forme alpha bien caractérisée. La partie cristalline du polybutène B₉ (figure 18j) est, elle, constituée par un mélange de forme III et de forme I ou I' dont on a pu, comme pour A₅ estimer approximativement les proportions :

$$\frac{S \text{ (III)}}{S \text{ (I ou I')}} = \frac{16,9}{20,6} = 0,82$$

La forme III est donc légèrement minoritaire.

Pour les compositions intermédiaires, la partie cristalline passe progressivement de la forme polypropénique à la forme polybuténique, en passant par la superposition des deux (B₃, B₄, B'₂, figure 17h, 18c et d). On constate que le pic $2\theta = 10^\circ$ caractéristique de la forme I ou I' du polybutène n'est pas visible sur le diagramme de B₂ (19 % de butène, figure 18b) et apparaît (très faiblement) sur le diffractogramme de B₃ (28,5 % de butène, figure 18c) ou (plus intense) sur celui de B'₂ (34,6 % de butène, figure 17h). Cette apparition s'accompagne d'une altération du diagramme de la forme polypropénique due au chevauchement de certains pics. Ce fait est à rapprocher de ce qu'on observe pour A₂ (33,7 % de butène, figure 17a), où le pic $2\theta = 10^\circ$ apparaît, mais sans qu'on note d'altération sensible de la structure polypropénique, si ce n'est un "renversement" du doublet $2\theta = 21,2 - 21,9^\circ$, dû sans doute à un chevauchement avec la caractéristique du polybutène I ou I' : $2\theta = 20,5^\circ$.

Remarquons que, à partir de B₄ dans la série B (figure 18) et de B'₂ dans la série B' (figure 17), tous les diffractogrammes sont essentiellement du type polybuténique, les caractéristiques du polypropène ayant des intensités très faibles pour des teneurs en butène supérieures à 30 %. Le copolymère B₈ (82 % butène, figure 18i) dont la partie polybuténique cristalline est sous forme III (pics $2\theta = 12,3^\circ$ et $14,2^\circ$, et absence de diffraction pour $2\theta = 10^\circ$), constitue un cas particulier.

b - L'aspect quantitatif est traduit dans le tableau 5 et sur la figure 19. Comme dans le cas de la série A, le taux de cristallinité diminue, puis réaugmente quand la teneur en butène varie de 0 à 50 %, puis de 50 à 100 %. Ici aussi, les polybutènes ont des taux de cristallinité supérieurs à ceux des polypropènes correspondants et, sur la figure 19, les branches "polybuténiques" des courbes sont plus pentues que les branches "polypropéniques".

A composition égale, quelle qu'elle soit, les polymères de la série B' ont des taux de cristallinité plus élevés que ceux de la série B, et moins élevés que ceux de la série A ; ceci correspond aux prévisions et traduit l'influence du système catalytique.

Par contre, la diminution de taux de cristallinité à l'équicomposition est beaucoup plus forte pour les séries B et B' que pour la série A ; les minima des séries B et B' sont proches l'un de l'autre, mais l'incertitude quant à leur position exacte est grande, et on a tracé les arcs de courbes voisines de l'équicomposition en pointillés sur la figure 19. Cependant dans le cas de la série B, on peut penser que la valeur minimale du taux de cristallinité (copolymère -50-50) est de l'ordre de 5 à 10 %, la valeur mesurée (à la limite des possibilités de la technique) pour le copolymère B₅₀ (51 % de butène) étant de 9,5 %. Cette forte diminution de cristallinité s'explique par une régression de longueur moyenne des séquences homopolymères du fait de la copolymérisation, donc la diminution du nombre de séquences cristallisables, d'un type ou de l'autre.

Dans le cas de la série A, au contraire, le minimum est beaucoup moins marqué (figure 19), et le taux de cristallinité décroît beaucoup moins vite quand la teneur en butène passe de 0 à 50 %. Or selon SCHNECKO et al. (137) qui ont étudié des systèmes catalytiques $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ il y aurait à la surface du solide catalytique des sites actifs très facilement accessibles pour le propène, et très difficilement pour le butène-1 ; il y aurait donc très peu de copolymérisation, les séquences type polypropène resteraient assez longues, même pour des "teneurs" en butène relativement élevées, ce qui permet d'expliquer la subsistance de l'allure polypropénique du diffractogramme pour A₂ par rapport à B'₂ ; ainsi la diminution du taux de cristallinité traduirait essentiellement la diminution de longueur des chaînes de polypropène. Dans cette hypothèse, et comme le butène-1 est consommé pendant la polymérisation, et ce, pratiquement, sans oligomérisation (108), on est conduit à admettre que le butène-1 est polymérisé sur un autre type de sites actifs. Ceci est étayé par le fait que la branche polybuténique de la courbe A est très tendue, pratiquement linéaire, et que son prolongement passe sensiblement par l'origine (figure 19). On pourrait aussi penser qu'il y a copolymérisation "en blocs" sur les mêmes sites actifs : mais la différence de cristallinité entre polypropène et polybutène serait difficile à expliquer ; dans le premier cas, au contraire, les sites actifs vis à vis du butène-1, seraient plus spécifiques, ce qui rejoint les conclusions de SCHNECKO, LINTZ et KERN (138). La polymérisation du butène-1 se fait donc sans doute essentiellement sur des sites spécifiques ; le fait que l'extrapolation de la branche polybuténique ne passe pas exactement par l'origine traduirait le fait qu'une fraction (faible) du butène-1 entre, tout de même, en compétition avec le propène sur les sites difficilement accessibles au butène-1, d'où une copolymérisation partielle dont le produit serait du type $\text{Pn} - \text{B} - \text{Pn}' - \text{B} - \text{Pn}''$ ($n, n', n'' \gg 1$).

Enfin, remarquons que les valeurs de 37 et 41 % des estimations de cristallinité de B'₁ et A₁ sont relativement élevées pour des polypropènes qui n'ont subi aucun traitement thermique particulier (123, p110 et 111).

D - MICROCALORIMETRIE DIFFERENTIELLE.

Cette étude a porté sur tous les polymères de la série A et, pour des raisons d'ordre technologique, sur les seuls homopolymères des séries B et C.

1 - Résultats.

a - On a rassemblé les résultats d'ordre qualitatif dans le tableau 6, où on trouvera successivement :

- les positions des maxima des pics endothermiques de première fusion,
- le cas échéant, la température de transition vitreuse T_G mesurée sur le diagramme de chauffage après trempe (figure 12),
- la température du maximum du pic exothermique de recristallisation (après trempe),
- les positions des maxima des pics endothermiques de fusion après trempe.

b - Le tableau 7 donne les éléments quantitatifs qui permettent une estimation des taux de cristallinité :

- la valeur absolue de l'enthalpie molaire de première fusion, ΔH_{f1} mesurée comme on a vu précédemment,
- l'enthalpie molaire de fusion ΔH_f du cristal pur idéal (d'après la littérature),
- le taux de cristallinité τ_1 , correspondant au rapport entre les deux valeurs précédentes,
- l'enthalpie molaire de deuxième fusion (après trempe) ΔH_{f2}
- le taux de cristallinité correspondant $\tau_2 = 100 \times \Delta H_{f2} / \Delta H_f$

A priori, seules les valeurs de τ_1 peuvent être comparées aux estimations de taux de cristallinité à partir des diffractogrammes X, les échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique avant l'étude par diffraction X.

2 - Commentaires.

a - Le maximum du pic de première fusion du polypropène A1 est atteint à 438,4° K, le phénomène s'étalant de 395 à 447° K (figure 20a) ; cette valeur de la température de fusion correspond à celles dont il est fait état dans la littérature (114 p 59, 139), soit 449° K au maximum (pour un échantillon pratiquement totalement cristallin), le processus de fusion s'amorçant dès 393° K. Il faut également tenir compte de l'influence de la vitesse de chauffage,

Réf.	% mol. C ₄	Première fusion			T _g °K	Maximum de recristal- lisation °K	Deuxième fusion		
		domaines °K	maxima °K				domaines °K	maxima °K	
A ₁	0	396-446	438,5	-	-	-	390-446	439	
A ₂	33,7	312-426	337 ² , 360, 398	254	268	268	330-425	400	
A ₃	56,5	320-370	341	250	275	275	310-370	330 et 351	
A ₄	82	330-366	354	245	280	280	310-323 330-365	315, 357	
A ₅ S	100	340-373 378-392	370 388	242	271	271	340-395	387	
A ₅ I	100	348-395	361, 371, 390	242	269	269	360-395	389	
B ₁	0	370-447	438	-	-	-	395-446	437	
B ₉	100	348-375 380-385	369 383	242	279	279	364-385	381	
C ₁	0	315-370 390-435	340 428	261	275	275	390-435	427	
C ₄	58	313-362 425-445	340 440						
C ₇	100	320-350 350-380	346 368	242	282	282	330-374	361	

Tableau 6

Résultats qualitatifs obtenus par microcalorimétrie différentielle.
Voir les figures 20, 21, et 23.

Référence	% mole.C ₄	m (mg)	Δ_{HF1} cal. mole ⁻¹	Δ_{HF} cal. mole ⁻¹	τ_1 %	Δ_{HF2} cal. mole ⁻¹	τ_2 %
A ₁	0	27,5	1 000	2 480	40,5	966	39
A ₅ S	100	27,5	444	800	55,5	552	69
A ₅ I	100	27,5	479	800	60	585	73,2
B ₁	0	40,5	642	2 480	26	-	-
B ₉	100	27,5	280	800	35	-	-
G ₁	0	30	233	2 480	9,4	249	10
C ₇	100	28	287	1 700	17	285,5	16,8

Tableau 7

Estimation des taux de cristallinité d'homopolymères à partir des mesures des enthalpies molaires de première fusion Δ_{HF1} et de fusion après trempe Δ_{HF2} par microcalorimétrie différentielle et des valeurs Δ_{HF} données par la littérature.

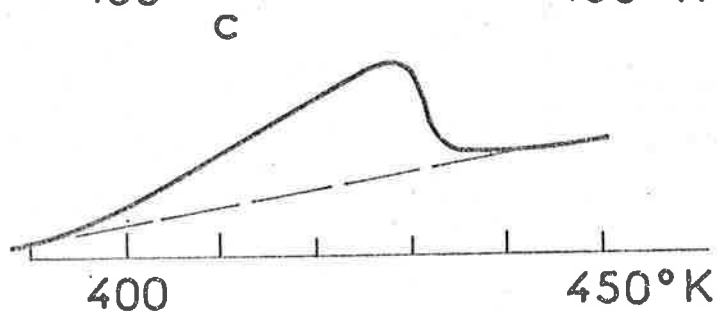
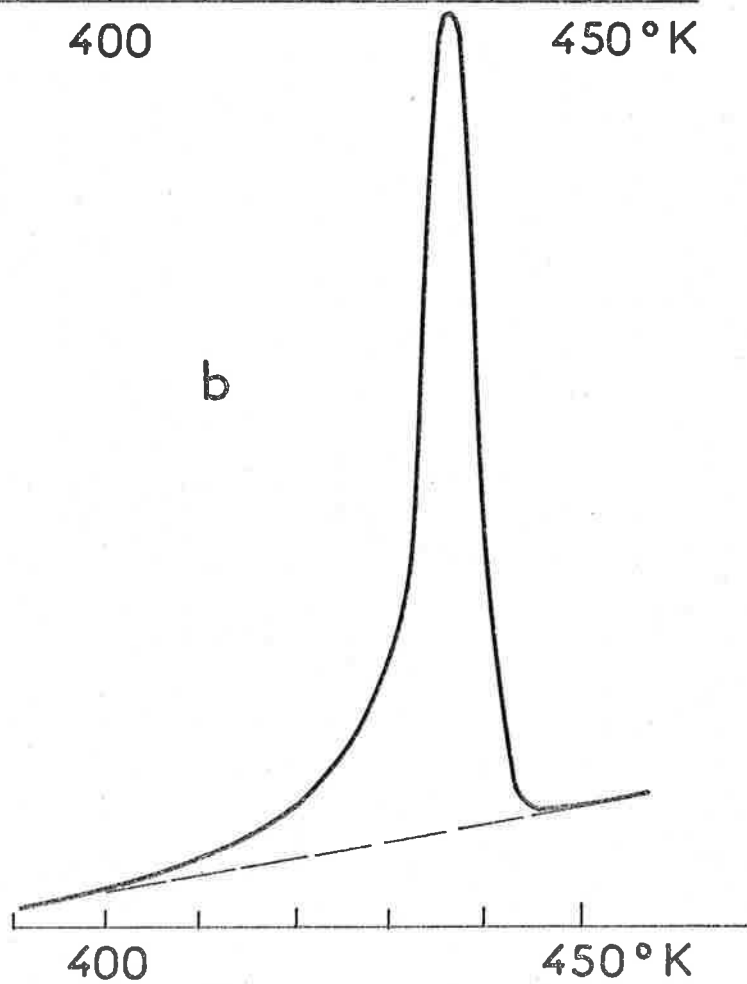
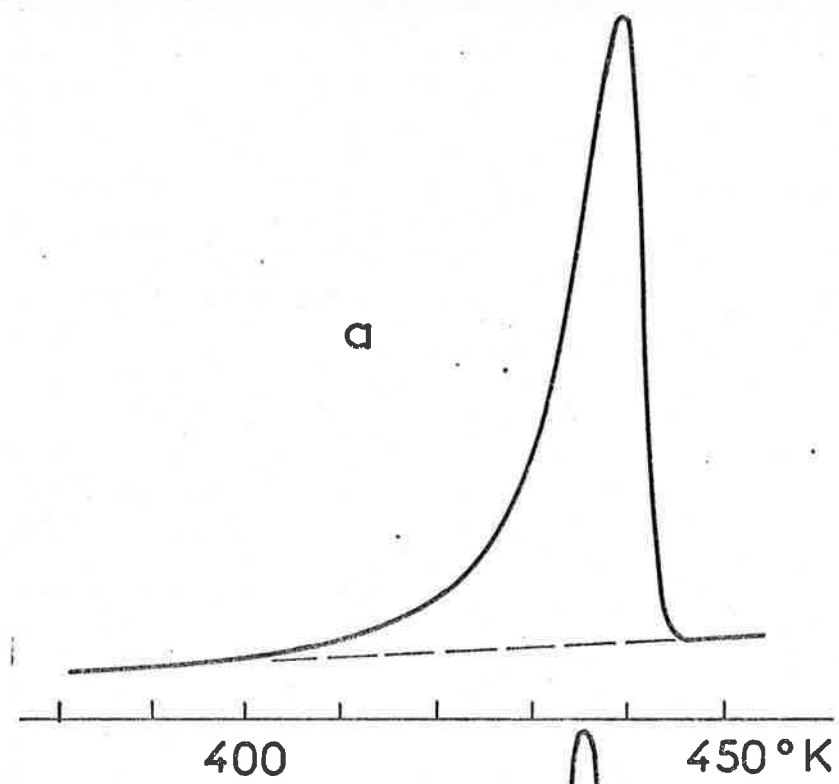


Figure 20

Thermogrammes de première fusion de polypropène ; a : A₁ (AlEt₂I/TiCl₃ = 1) 27,5 mg ; b : B₁ (AlEt₃/TiCl₄ = 2) 65,5 mg ; c : C₁ (AlEt₃/VOCl₃ = 2,5) 27,5 mg.

qui est de $2^{\circ}.\text{mn}^{-1}$ pour les essais dont il est question : si cette vitesse est de $4^{\circ}.\text{mn}^{-1}$, le maximum de fusion de A_1 a lieu à 442°K (toutes conditions égales par ailleurs, notamment la masse de l'échantillon). Après trempe, on n'observe ni transition vitreuse, ni recristallisation, ce qui montre que la trempe n'est pas assez brutale pour empêcher une recristallisation très rapide. Le maximum de la deuxième fusion est atteint, lui aussi, à $438,4^{\circ}\text{K}$; le domaine de cette fusion s'étendant de 390 à 446°K , la cristallinité n'a donc pratiquement pas varié. L'estimation du taux de cristallinité conduit à une valeur de $40,5\%$ pour la première fusion.

Le maximum de première fusion de B_1 (figure 20b) se situe à 438°K , celui de la fusion après trempe à 437°K ; le domaine de fusion, lui, passe de $370-447^{\circ}\text{K}$ à $395-446^{\circ}\text{K}$, après trempe, donc se resserre, d'une façon qui traduit la disparition des cristallites de petite taille et la diminution du nombre des plus grosses. Le point de première fusion est proche de celui de A_1 alors que l'estimation du taux de cristallinité de B_1 ($25,9\%$) est nettement inférieure : ceci peut s'expliquer par le fait qu'au sein de l'échantillon B_1 plus lourd ($65,5\text{ mg}$ au lieu de $27,5$) les gradients thermiques sont plus importants, d'où un léger retard à la fusion. Pour B_1 on n'observe non plus après trempe, ni transition vitreuse, ni recristallisation.

La première fusion de C_1 (figure 20c) s'étale entre 380 et 440°K , et présente un maximum à $427,5^{\circ}\text{K}$; ce domaine de température n'est pas plus large que les précédents, mais se situe légèrement plus bas, ce qui traduit un décalage de la distribution de tailles des cristallites "vers le bas", peut-être par cristallisation sous forme γ (140). L'estimation de taux de cristallinité est de l'ordre de 10% . Après trempe, on observe un point de transition vitreuse à $260-261^{\circ}\text{K}$, ce qui correspond aux valeurs couramment mesurées par dilatométrie, valeurs comprises entre -20°C et 0°C (114 p 62, 141) ; on observe également une recristallisation, maximale à $275-276^{\circ}\text{K}$. La deuxième fusion présente un maximum à $427,5^{\circ}\text{K}$.

On peut donc conclure que les points de fusion de ces polypropènes varient dans le même sens que leurs taux de cristallinité et leurs degrés d'organisation.

b - Pour les copolymères A_2, A_3, A_4 , on observe un abaissement des températures de fusion vers $340-350^{\circ}\text{K}$, pour un premier domaine ; une très faible fraction fond encore vers 400°K . Dans les trois cas, la trempe est suffisamment efficace pour freiner sinon arrêter la recristallisation, et il apparaît sur les diagrammes enregistrés après cette trempe un décalage de ligne de base dû à la transition vitreuse et un pic de recristallisation. Après trempe comme avant, les pics de fusion sont très peu nets et très étalés, ce qui traduit une large distribution des tailles de cristallites.

c - Les polybutènes B_9 et C_7 présentent des domaines de première fusion très voisins ($348-375^{\circ}\text{K}$ et $350-380^{\circ}\text{K}$ respectivement) ; il en va de même pour les maxima : 369 et 368°K .

Sur chacun des diagrammes, on note également la présence d'un très faible pic entre 380 et 390° K, dû à la fusion de forme II issue de la fusion de forme III. Après trempe, les deux polymères subissent une transition vitreuse à 242° K, B₉ recristallise à 279° K et C₇ à 282° K ; la deuxième fusion de B₉ diffère nettement de celle de C₇ au contraire de la première (domaine plus étroit et plus "élevé", maximum à une température plus élevée) ; ceci peut s'expliquer par la présence de forme III dans B₉ (mise en évidence par la diffractométrie X) : cette forme III à bas point de fusion, disparaît après la première fusion et se réarrange en forme II (qui évolue éventuellement, à son tour, en forme I).

d - Dans le cas des polybutènes A₅ S et A₅ I, la première fusion se traduit par deux pics endothermiques séparés par un pic exothermique (figure 21b et c). Cette allure est caractéristique des thermogrammes de fusion du polybutène sous forme III (117 p 43 et figure 21) : le premier pic endothermique correspond à l'effondrement, à la fusion, des domaines cristallins de la forme III ; il s'ensuit aussitôt une "restructuration", une réorganisation en cristallites de forme II, d'où le pic exothermique ; ces cristallites de forme II fondent à leur tour, provoquant le second pic endothermique.

Dans ces deux cas, comme d'ailleurs dans celui de B₉ on n'observe plus aucune fusion au-dessus de 395° K : les échantillons sont donc exempts de cristallite de forme I, dont la fusion intervient vers 400-410° K. La forme appelée I ou I' mise en évidence par diffraction X n'est donc pas la forme I, mais bien la forme I', "variété de forme I à bas point de fusion" (117 p 42) et dont, d'après RUBIN (117 p 42) le thermogramme est confondu avec celui de la forme III.

En s'appuyant sur les diffractogrammes X, on a pu attribuer l'épaulement à 366° K du thermogramme A₅ et le maximum à 362° K du diagramme A₅ I (figure 21b et c) à des cristallites respectivement parachevées et mal définies de forme I' ; parallèlement le maximum à 371° K de A₅ I correspondrait à des cristallites de forme III mieux formées que celles de A₅ S (maximum à 370° K).

Après trempe, les deux échantillons A₅ S et A₅ I donnent lieu à une transition vitreuse à 242° K, et recristallisent respectivement à 272° K et 269° K. Les pics de fusion, uniques et très étalés, culminent à 387° K pour A₅ S et 389° K pour A₅ I dont le domaine de fusion est plus restreint.

e - Pour être sûr que les signaux observés entre 385 et 390° K étaient bien dus à des cristallites de forme II, et non à des cristallites mal définies de forme I, on a fait subir divers traitements thermiques à un échantillon de polybutène A₅ I de façon à obtenir l'une, l'autre ou simultanément les deux formes (figure 22 α - δ), après une première fusion :

α - par remontée en température, 2 heures après que l'échantillon soit revenu à température ambiante par refroidissement

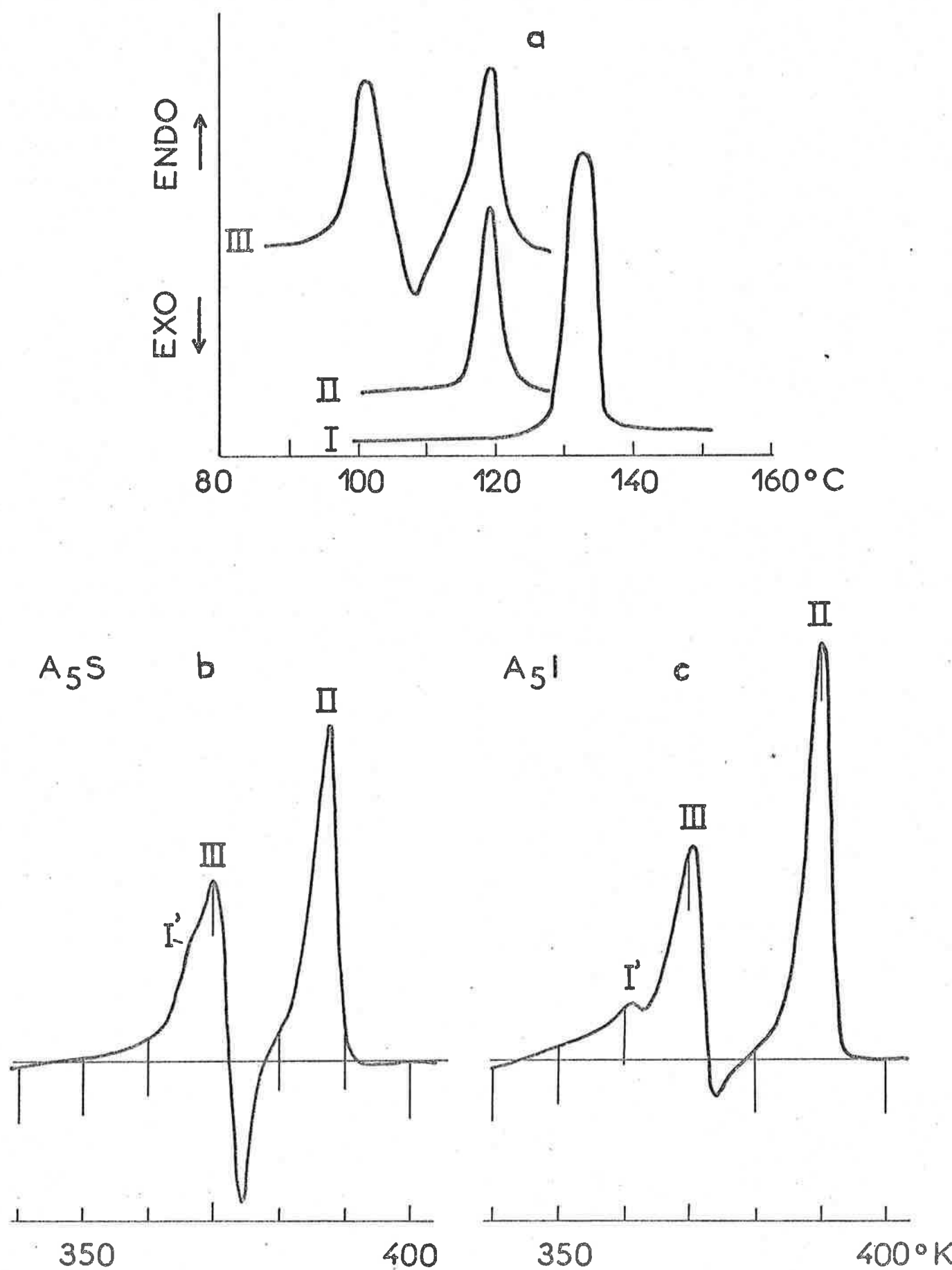


Figure 21

Thermogrammes de première fusion de polybutènes ; en haut : formes III, II et I d'après 117 ; au-dessous : échantillon A₅S et échantillon A₅I.

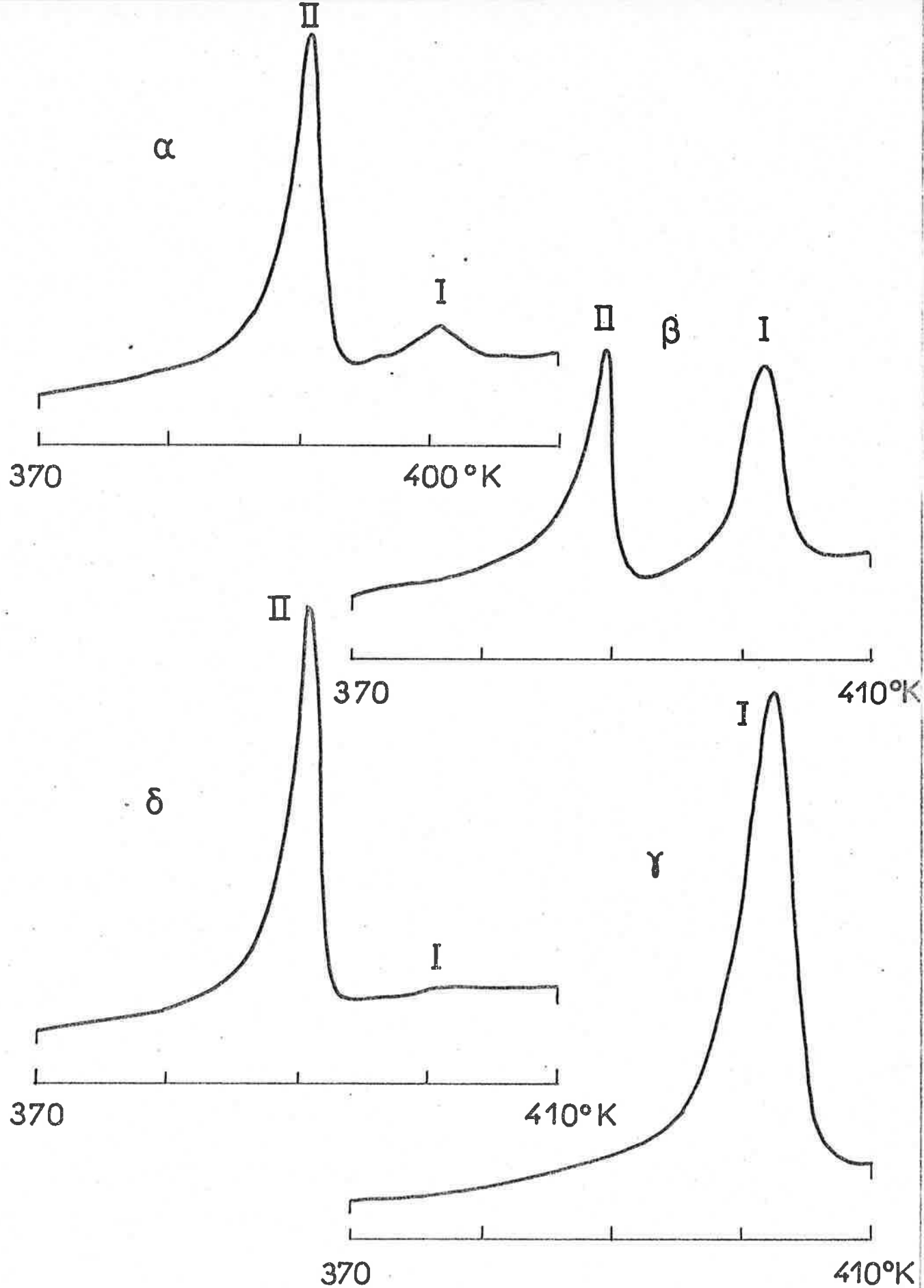


Figure 22

Thermogrammes de fusion de polybutène (A_5I) sous forme I et II selon l'état d'avancement de la transformation ; montée en température α : 2 heures après retour naturel à température ambiante après une première fusion ; β : 14 heures après refroidissement naturel après α ; γ : après un nouveau délai de six jours ; δ : sitôt revenu à température ambiante après γ .

naturel, on obtient un pic intense de fusion de forme II (maximum à 391° K) et un petit pic de fusion de forme I (maximum à 401° K) ;

β - lors d'une troisième montée, 14 heures après la précédente, la transformation de forme II en forme I est plus avancée ; les maxima se situent respectivement à $389,5^{\circ}$ K et 402° K : les cristallites de forme I ont donc grossi, et il semble que ce soit au détriment des plus grosses cristallites de forme II ; le pic de forme II s'est affiné, celui de forme I s'est élargi ;

γ - une quatrième montée en température après un nouveau délai de 6 jours montre que cette fois la transformation en forme I est totale (en fait, on a constaté, lors d'essais parallèles qu'elle l'était après 48 heures) : le pic de fusion unique est assez peu étalé (385 à 410° K) ; son sommet correspond à une température de 402° K ;

δ - enfin, une dernière montée, sitôt l'échantillon revenu à température ambiante après la fusion précédente, permet d'observer la fusion de la seule forme II, le sommet du pic étant situé à $390,8^{\circ}$ K.

Il ne peut donc y avoir interférence entre les fusions des formes I et II quels que soient leurs degrés d'organisation.

f - Enfin, à partir des résultats du tableau 6, on a représenté sur la figure 23, la variation de la température de transition vitreuse des polymères de la série A en fonction de la teneur en butène : cette variation est linéaire. L'extrapolation à une teneur nulle en butène laisse penser qu'une trempe plus efficace pourrait permettre de mesurer, pour le polypropène A₁ une valeur de T_g égale à 260° K.

Par ailleurs, on constate que tous les polybutènes A₅ S, A₅ I, B₉, C₇ ont le même point de transition vitreuse ; de plus, le polypropène C₁ présente un point de transition vitreuse à 260° K. On peut donc penser logiquement que la relation traduite par la figure 23 est valable pour les trois séries, c'est-à-dire quel que soit le système catalytique.

La valeur de T_g serait donc indépendante non seulement de la cristallinité du polymère (ce qui est normal, puisque la transition vitreuse a lieu en milieu totalement amorphe) mais aussi de sa stéréorégularité, puisque les systèmes catalytiques étudiés se différencient par leurs stéréospécificités.

3 - Corrélation avec les résultats de diffraction des rayons X - Discussion.

a - Les valeurs des estimations de taux de cristallinité des homopolymères mesurées par diffractométrie X (tableau 5) et par

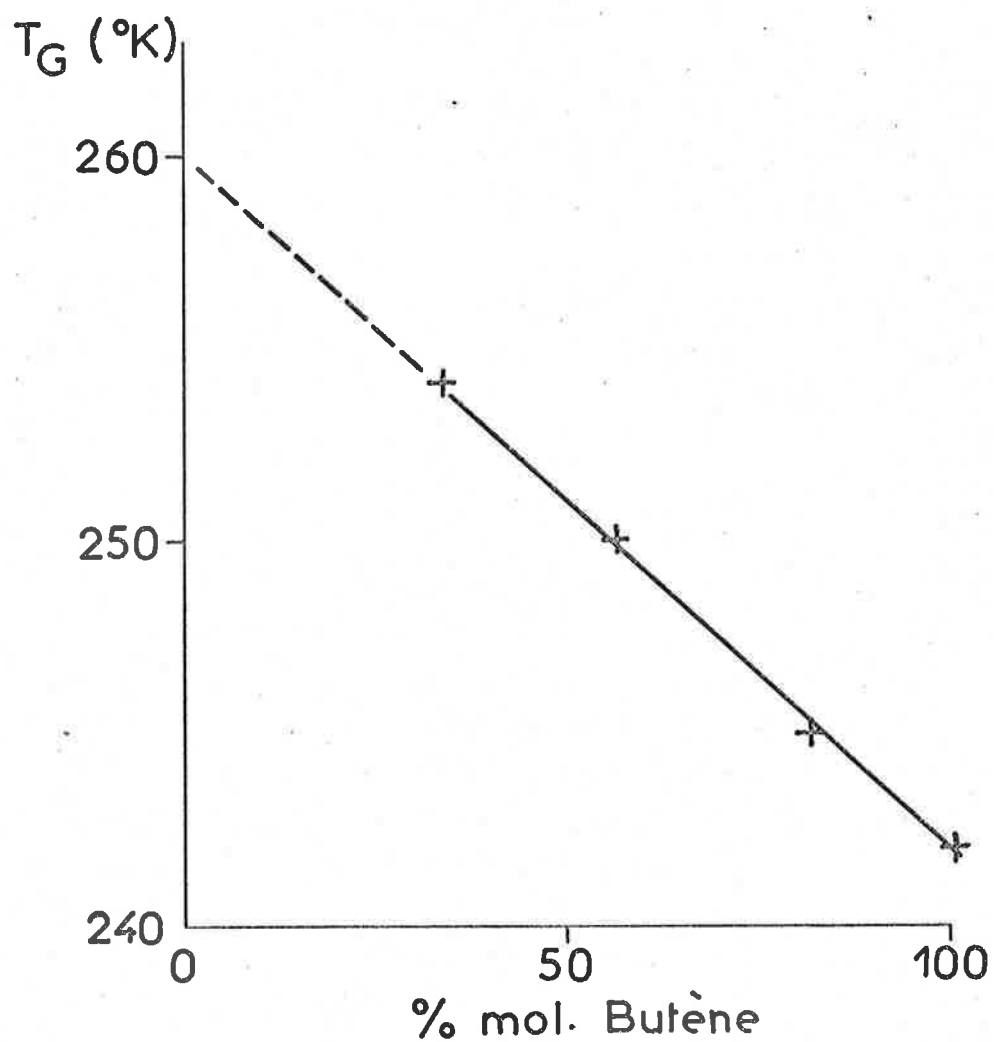


Figure 23

Variation de la température de transition vitreuse T_G des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$) en fonction de leur composition. cf. tableau 7.

microcalorimétrie différentielle (tableau 7) sont en excellent accord, bien au-delà de ce que peut laisser espérer la précision des mesures :

	A ₁	A ₅ S	A ₅ I	B ₁	B ₉
τ_x	41 %	55 %	59 %	26,6 %	33 %
τ_1	40,5 %	55,5 %	60 %	26 %	35 %

On retiendra surtout que les deux séries d'estimations varient dans le même sens et dans les mêmes proportions.

Dans les deux cas, la complexité des diagrammes (recouvrements de pics) n'a pas permis de séparer, pour les copolymères, les deux contributions, "polypropénique" et "polybuténique", à la cristallinité totale. Ainsi le taux de cristallinité de ces copolymères n'a pu être évalué à partir des essais microcalorimétriques, faute de savoir à quelle référence se reporter, en ce qui concerne l'enthalpie de fusion molaire ou massique.

b - D'un point de vue qualitatif, la corrélation entre les deux méthodes a permis de montrer qu'on ne rencontrait dans aucun des échantillons de cristallinité polybuténique correspondant à la forme I ; seules apparaissent les formes I' et III, nettement distinctes sur les diffractogrammes, ce qui a permis de les identifier sur les thermogrammes.

c - Les taux de cristallinité des polybutènes ont été évalués à partir des seuls pics de fusion des formes I' et III : il ne saurait en principe y avoir, dans l'échantillon, de forme II qui est instable et serait transformée en forme I. Le pic endothermique observé entre 380 et 390° K (figure 21b et c) correspondrait donc à la fusion de cristallites de forme II, d'où l'idée de doser la cristallinité sous forme III à partir du pic de fusion de forme II, et la cristallinité sous forme I' par différence avec le dosage de cristallinité totale. Mais l'interférence du pic exothermique de recristallisation empêche de déterminer l'aire du pic de fusion de forme II avec une précision suffisante.

CHAPITRE IV

EXAMEN DE LA STRUCTURE DES COPOLYMERES A TRAVERS LES RESULTATS DE CHROMATOGRAPHIE PYROLYTIQUE.

A - ETUDE DES PRODUITS DE PYROLYSE.

1 - Principe et fondements.

a - Le but poursuivi étant l'étude de la structure, et plus spécialement de la distribution des séquences, des copolymères propène-butène, il s'agissait d'obtenir par pyrolyse des fragments caractéristiques des enchaînements de séquences, donc des produits relativement lourds. Les fragments légers ne sauraient en effet être directement caractéristiques de ces séquences.

b - Pour pouvoir différencier les divers types d'enchaînements, il faut, comme l'a montré VAN SCHOOTEN (69) que les fragments considérés soient composés d'au moins trois motifs monomères soit, si P représente le motif propène et B le motif butène :

P - P - P	C ₉
P - B - P	C ₁₀
P - P - B ou B - P - P	C ₁₀
B - B - P ou P - B - B	C ₁₁
B - P - B	C ₁₁
B - B - B	C ₁₂

Il convient donc essentiellement d'analyser la fraction C₉ - C₁₂ des pyrolysats, ce qui simplifie relativement l'analyse. L'examen des produits de pyrolyse plus lourds n'a pas été envisagé, pour trois raisons, principalement :

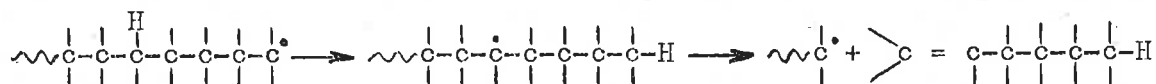
- d'une part, il y aurait eu des problèmes de transfert entre pyrolyseur et colonne, et d'analyse, du fait de la faible volatilité de ces produits ;

- d'autre part, il aurait été vraisemblablement impossible d'identifier ces produits lourds et multiramifiés ;

- enfin, les produits plus lourds que ces "trimères" se forment par des conjonctions aléatoires de ruptures de chaîne macromoléculaire, ou bien en fin de propagation de la chaîne radicalaire, leur nature étant alors avant tout une question de volatilité.

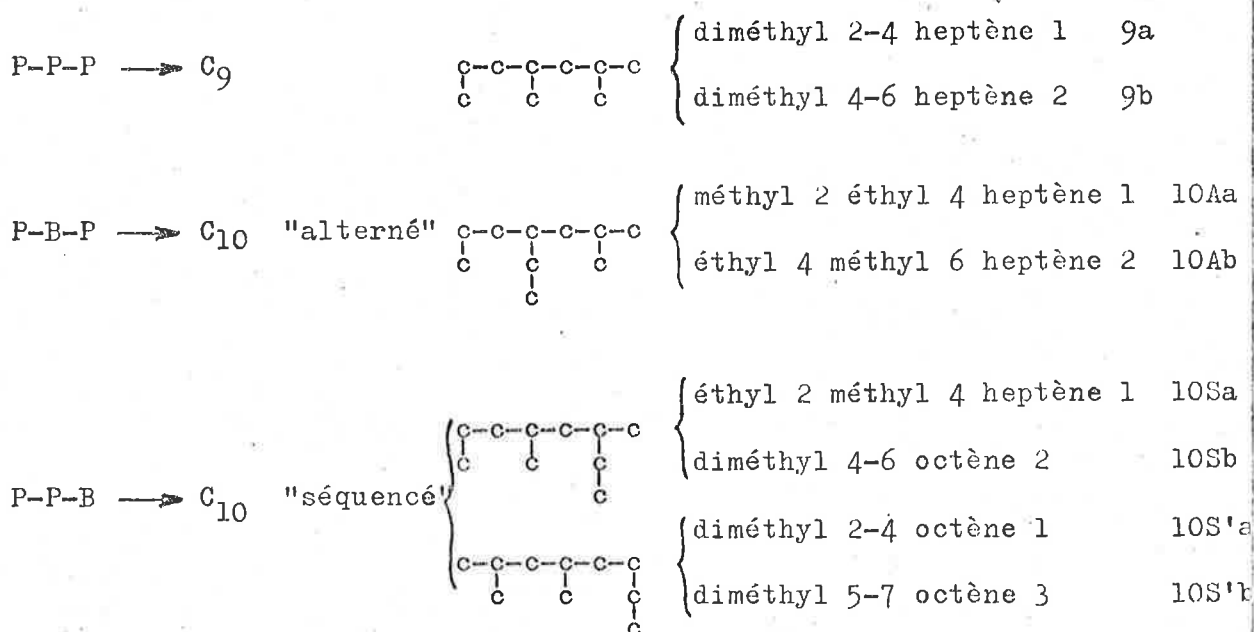
2 - Mécanisme et prévision des produits de pyrolyse.

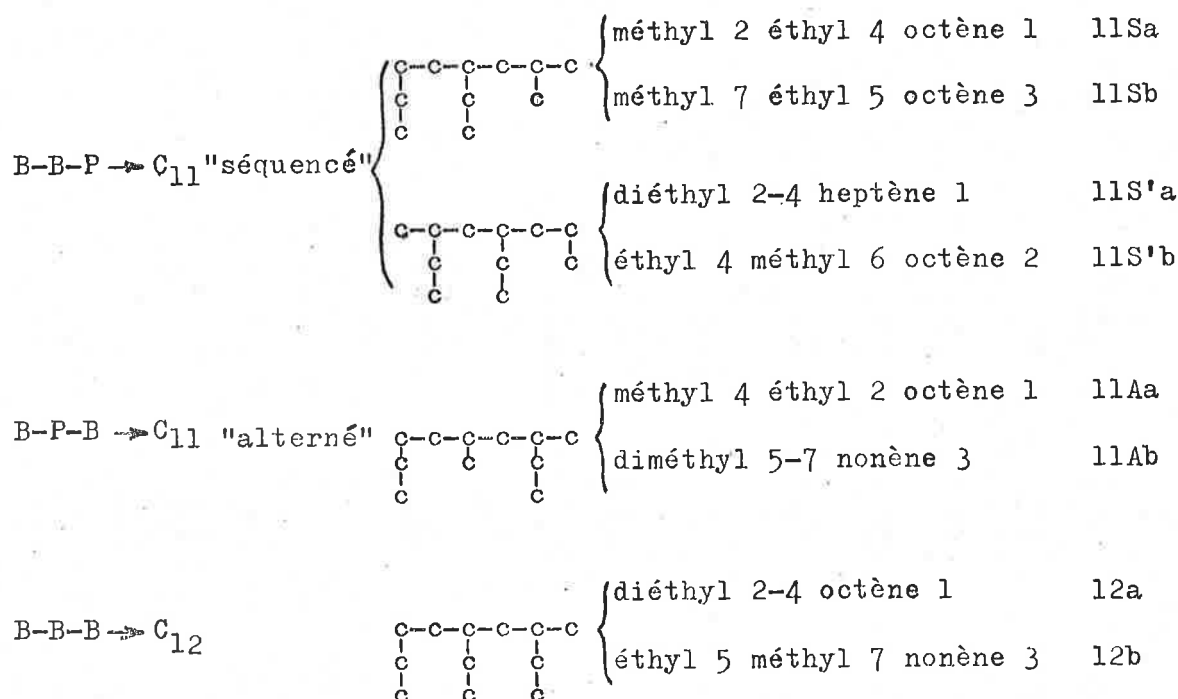
a - Les produits "trimères" de pyrolyse, qui comportent trois motifs monomères, sont formés principalement lors de l'étape de propagation de chaîne radicalaire par transfert intramoléculaire d'hydrogène en 1-5, selon le mécanisme de back-biting vu précédemment, suivi de coupure de la chaîne macromoléculaire en β par rapport au nouveau radical, en 6-7 par rapport au radical initial :



On constate que les produits ainsi formés sont tous des monooléfines. L'autre type de coupure en β possible, en 3-4 par rapport au radical initial, conduit pour sa part à la formation d'une macromolécule insaturée et d'un radical de moindre condensation en carbone qu'un "trimère" ; l'évolution logique de ce dernier radical consiste en une saturation, par capture d'hydrogène ou couplage, voire en la formation d'une oléfine légère par une réaction de disproportionnement.

b - Si donc on admet le mécanisme de transfert intramoléculaire 1-5 suivi d'une coupure en 6-7, et si on suppose que les monomères sont enchaînés "tête à queue", on peut prévoir la formation, à partir des diverses séquences, des produits suivants :





c - Ainsi, dans le domaine $\text{C}_9 - \text{C}_{12}$ le pyrogramme de polypropène devrait comporter essentiellement un doublet correspondant à deux monooléfines en C_9 et le pyrogramme de polybutène un doublet correspondant à deux monooléfines en C_{12} ; celui d'un mélange devrait être la superposition des deux précédents, celui d'un copolymère comportant en outre trois doublets correspondant à des monooléfines en C_{10} (C_{10} Aa et b, C_{10} Sa et b, C_{10} S'a et b) et trois doublets monooléfiniques C_{11} .

d - Il convient de remarquer que l'ensemble de ces produits prévisibles se subdivise en deux classes bien distinctes : tous les produits d'indice "a" sont des alpha-oléfines, tandis que les produits d'indice "b" correspondent à des oléfines internes. Or les alpha-oléfines sont formées par transfert d'un radical secondaire de type $\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$ (plus stable, donc moins réactif) sur un carbone tertiaire (hydrogène plus mobile), tandis que les oléfines internes résultent du transfert d'un radical primaire $\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (à priori plus réactif), sur un carbone secondaire (hydrogène moins mobile). S'il y a un sens préférentiel à la propagation par transfert intramoléculaire 1-5 (la coupure initiale donnant un radical secondaire pour un radical primaire), ce sens n'est pas évident à priori, mais on peut espérer arriver à le déterminer à condition de distinguer, par spectrométrie de masse par exemple, les alpha-oléfines des oléfines internes.

Il ne s'agirait toutefois, que d'une vérification, car TSUCHIYA et SUMI (19) ont déjà montré que le transfert intramoléculaire se fait AVANT TOUT sur un atome d'hydrogène tertiaire : en conséquence, un radical secondaire, $\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$ donne lieu au transfert 1-5 suivi de coupure (3 en 6-7, ce mécanisme se propageant de lui-même, tandis qu'un radical primaire $\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ évolue par transfert 1-4 ou 1-6 (sur un hydrogène tertiaire mobile), ce qui régénère un radical secondaire $\text{P}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$ lequel, à son tour, propage le transfert 1-5.

Si donc on suppose, comme il est logique, que la chaîne radicalaire de la réaction de dégradation par transfert intramoléculaire est suffisamment longue, la classe "a" formée des alpha-oléfinnes devrait être très largement prépondérante.

e - Mais tout ceci suppose des conditions de pyrolyse telles que le mécanisme supposé, transfert intramoléculaire 1-5 plus coupure en 6-7, ait un rendement optimal. Des essais préliminaires ont permis de constater que le rendement en fraction C₉ - C₁₂ du pyrolysats était maximal en programmant une température de 550-600° C sur le PYROMATIK à effet JOULE, et de 600 ou 610° C sur le pyrolyseur H. F. (cf p 20). Dans ces conditions, le mécanisme considéré a un rendement optimal mais n'est cependant pas prépondérant.

3 - Résultats descriptifs.

Les conditions de pyrolyse étant ainsi fixées, les premiers essais ont porté successivement sur :

- un polypropène,
- un polybutène,
- un mélange polypropène-polybutène (environ 50-50),
- un copolymère propène-butène de composition 36,5-63,5 %.

a - La figure 24a permet de constater que, dans le cas du polypropène, la fraction C₉ - C₁₂ du diagramme comporte essentiellement un pic principal, suivi à courte distance d'un pic beaucoup moins intense : ces pics seront appelés respectivement A et B. D'après l'étalonnage grossier de la colonne, ces pics A et B de par leur position, pourraient être des nonènes ramifiés correspondant aux produits prévus 9a et 9b.

b - Le pyrogramme de polybutène (figure 24b) laisse apparaître, dans le même domaine, principalement un pic intense, qu'on appellera G, suivi lui aussi d'un pic de bien moindre importance G'. Les positions de ces deux pics pourraient correspondre à celles de dodécènes ramifiés. On peut penser logiquement que G et G' sont les homologues respectifs de A et B, et donc représentatifs des produits 12a et 12b. On notera par ailleurs la présence d'une part d'un autre pic peu intense, qu'on appellera B', dont le temps de rétention est très voisin de celui du pic A, et qui donc pourrait être dû, lui aussi, à un nonène ramifié, d'autre part d'un pic un peu plus intense et de temps de rétention inférieur, qu'on désignera par la lettre H.

c - Le chromatogramme du pyrolysats d'un mélange d'homopolymères (figure 24c) correspond à la superposition des deux précédents : on y relève la présence des pics H, A, B', B, G et G', principalement, dans l'intervalle considéré. Ce fait est important en ce sens qu'il prouve qu'il n'y a pas, sur le plan qualitatif, d'influence de la pyrolyse d'un des polymères sur celle de l'autre (c'est également

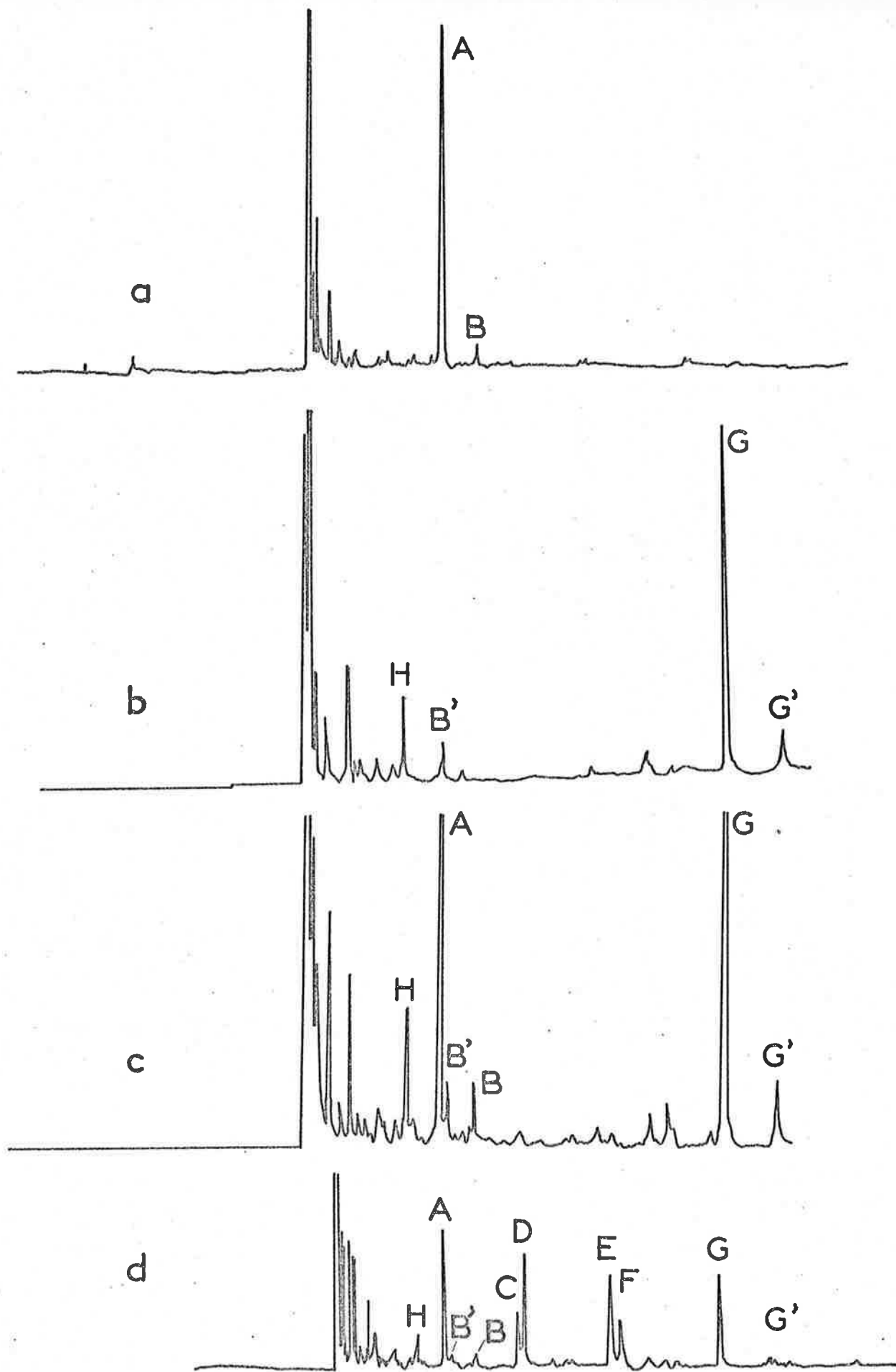


Figure 24

Pyrogrammes (H.F. 610°C sous azote) a : du polypropène B₁ (AlEt₃/TiCl₄ = 2) ; b : du polybutène A₅S (AlEt₂I/TiCl₃ = 1) ; c : du mélange B₁-A₅S (50-50) ; d : du copolymère B₄ (45,5 % C₄).

vrai sur le plan quantitatif).

d - Sur la figure 24d, qui correspond au pyrogramme d'un copolymère propène-butène 36,5-63,5 % mol., on note que subsistent les pics intenses principaux H, A, B', B, G et G', et qu'apparaissent principalement deux nouveaux doublets (dans le domaine C₉ - C₁₂) : C et D d'une part dont la position correspond à celle de décènes, E et F d'autre part qui de même façon pourraient être des undécènes. Il est logiquement tentant de rapprocher ces doublets C-D et E-F de A et de G, tous ces pics correspondant, conformément aux hypothèses énoncées précédemment, à des alpha-oléfines de la classe "a", les doublets C'-D' et E'-F', homologues de B et G' et correspondant à la classe "b" des oléfines internes, n'étant pas nettement visibles. La correspondance entre pics et produits prévus serait ainsi la suivante :

A	9a	B	9b
C } D }	10Aa, 10Sa, 10S'a	C' } D' }	10Ab, 10Sb, 10S'b
E } F }	11Aa, 11Sa, 11S'a	E' } F' }	11Ab, 11Sb, 11S'b
G	12a	G'	12b

le pic B' correspondant, dans le cas du polybutène, à un nonène produit du transfert intramoléculaire 1-4 suivi de coupure β en 5-6, du radical primaire P-CH₂.

Il est en tout cas essentiel de constater, de par l'apparition de deux principaux doublets nouveaux, que les produits étudiés sont réellement des copolymères. La subsistance des pics H, A, B', B, G et G' dénote toutefois l'existence d'une quantité non négligeable de séquences homopolymères d'ordre supérieur ou égal à 3.

e - Les pics mentionnés, et eux seuls, constituent les principaux pics du domaine C₉ - C₁₂ des pyrogrammes de tous les homo- et copolymères étudiés, quelle que soit la série. Seules les proportions varient.

4 - Essai d'identification et nature des principaux produits obtenus.

Ces premières constatations faites, il fallait essayer d'identifier de façon plus précise les principaux produits de pyrolyse.

a - Cet objectif a été partiellement atteint grâce à la mise en oeuvre du couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse dans les conditions vues précédemment, de façon à obtenir tantôt un spectre de masse complet, tantôt un simple pic moléculaire. C'est ainsi que :

- le pic H a pu être attribué à une oléfine (pics 41, 55... sous 70 eV) en C₈ (dernier pic 112 sous 70 eV, pic moléculaire 112 sous 13 eV) ; cf figure 8 ;

- les pics A et B' correspondent tous deux à des oléfines (pics 41 et 55 sous 70 eV) en C₉ (dernier pic 126 sous 70 eV, pic 126 sous 13 eV) ce qui confirme les hypothèses du paragraphe précédent ;

- le pic B, lui, correspond à une monooléfine C₁₀ (masse 140) ;

- de même façon, les pics C et D sont attribués à deux monooléfines de masse 140, soit de condensation en carbone C₁₀ ;

- les pics E et F correspondent à des undécènes ;

- le pic G représente un dodécène (M = 168).

On notera que parmi ces produits majoritaires de la fraction C₉ - C₁₂ des pyrolysats n'apparaissent ni paraffines (produits de couplage ou transfert de radicaux légers), ni dioléfines (produits de la conjonction de deux coupures de chaîne), mais seulement des monooléfines comme prévu. Par ailleurs, le pic B ne correspond pas au produit 9b (diméthyl 4-6 heptène 2), mais a été attribué au triméthyl 2-4-6 heptène 1 produit de transfert intramoléculaire 1-6 et coupure β 7-8 du radical primaire P- $\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Par analogie le pic G' du polybutène a été attribué au diéthyl 2-4 méthyl 6 octène 1 produit par le même mécanisme.

b - Sur les pyrogrammes de copolymères n'apparaissent que deux nouveaux doublets, alors qu'on pouvait en prévoir six. Si l'on admet l'hypothèse vue plus haut, selon laquelle la classe "a" est largement prépondérante, on devrait observer deux triplets nouveaux. Si X ou Y représente la valeur inconnue de l'indice A, S ou S' et y la valeur inconnue de l'indice a ou b, le doublet C-D par exemple peut correspondre soit aux produits 10 Xa et 10 Xb, soit à 10 Ay et 10 Sy, 10 Ay et 10 S'y, 10 Sy et 10 S'y. De même pour E et F. Dans le premier cas, contraire aux hypothèses admises sur la base des résultats de TSUCHIYA et SUMI, les deux produits ne diffèrent que par la position de la double liaison, alors que dans le second cas, ils se distinguent essentiellement par la structure de leurs squelettes carbonés. La question semblait, à priori, pouvoir être tranchée par le biais de l'hydrogénation des pyrolysats : après hydrogénation, le doublet devait dégénérer en un pic unique s'il y avait isomérisation de position de double liaison, et subsister s'il y avait isomérisation de structure carbonée. La démarche a alors été la suivante :

- on a pyrolysé sous azote (débit de 2 cm³.mn⁻¹) un copolymère, de façon à obtenir un diagramme de référence, représenté sur la figure 25a ;

- on a ensuite pyrolysé le même copolymère sous hydrogène (débit de 1,5 cm³.mn⁻¹, de façon à obtenir la même résolution), d'où le diagramme de la figure 25b. Le pyrogramme n'est pas modifié : il y a donc toujours bien pyrolyse, et non hydrogénolyse ou

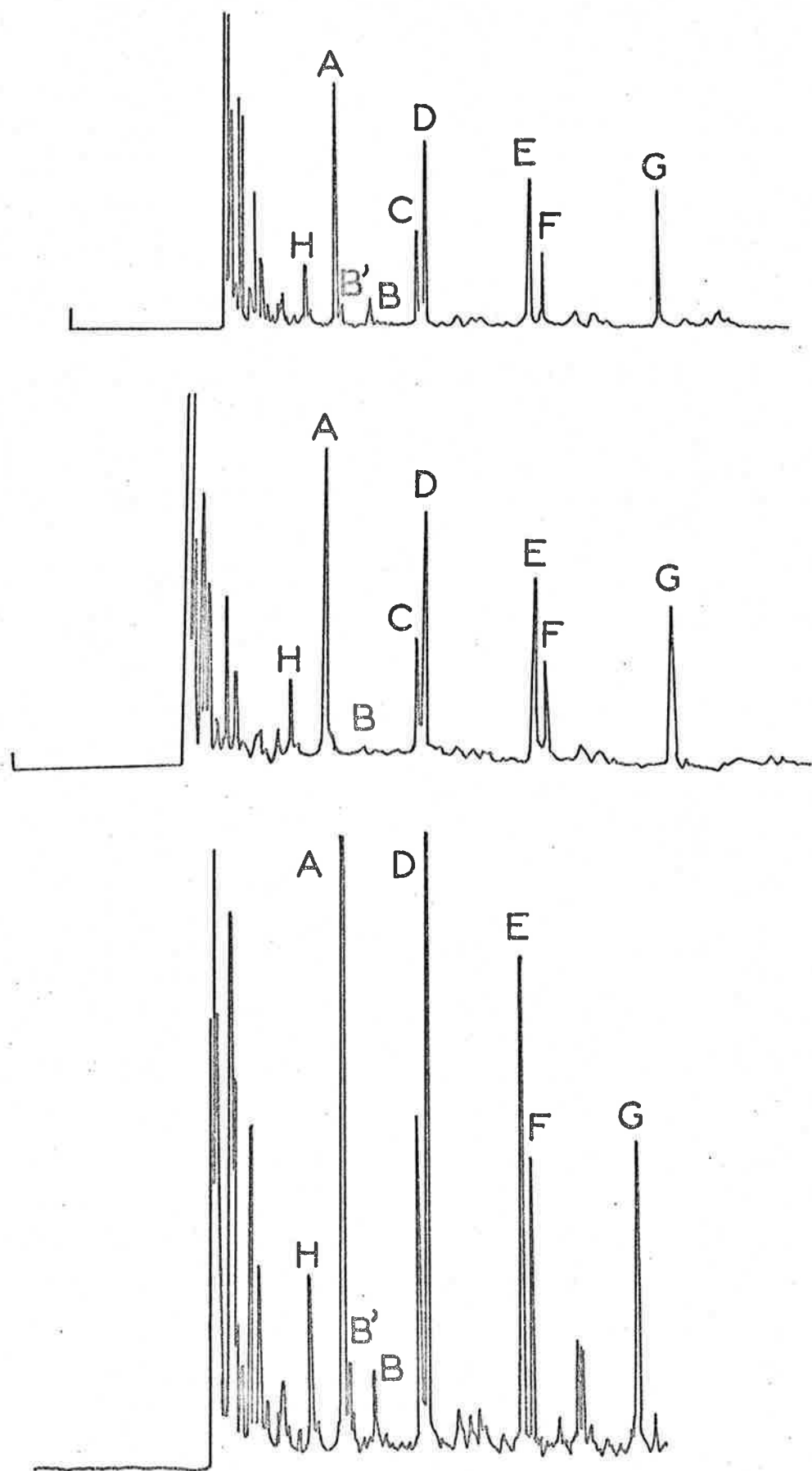


Figure 25

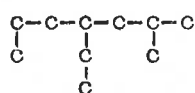
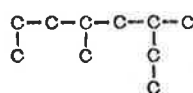
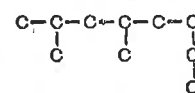
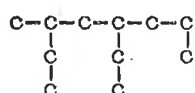
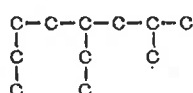
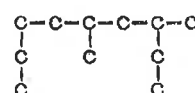
Pyrogramme (H.F. 600°C) du copolymère B₄ (45,5 % C₄) a : sous azote ;
 b : sous hydrogène ; c : sous hydrogène, avec hydrogénation du pyro-
 lysat avant analyse.

hydrogénation catalytique secondaire ;

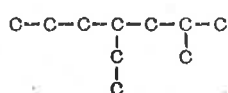
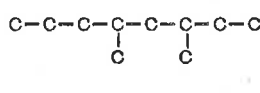
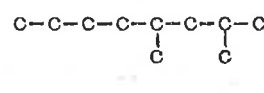
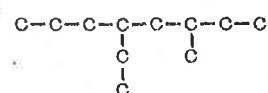
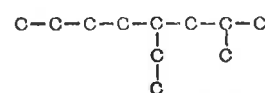
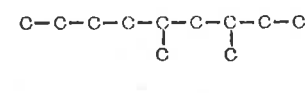
- enfin on a monté entre la cellule de pyrolyse et la tête de colonne le microréacteur d'hydrogénation déjà décrit, et on a procédé à la pyrolyse, sous hydrogène, du même copolymère, en hydrogénant le pyrolysât formé, d'où le diagramme de la figure 25c. Ce diagramme montre que, après hydrogénation, les deux doublets subsistent, mais sont décalés vers la gauche (ce qui est normal, la colonne "retenant" plus les oléfines) d'une distance compatible avec l'hydrogénation d'une double liaison carbone-carbone (cf fig 5).

En conclusion, il ressort de ces essais d'hydrogénation que les doublets sont provoqués non par une différence de position de double liaison, mais par une différence de structure du squelette carboné. En conséquence, les pics C et D (ou E et F) correspondent non pas à des produits de type 10 Xa et 10 Xb (ou 11 Xa et 11 Xb), mais à des composés de type 10 Xa et 10 Ya (ou 11 Xa et 11 Ya).

Les résultats d'hydrogénation des pyrolysats, en éliminant l'inconnue y, permettent cependant de franchir un pas supplémentaire à savoir, d'établir lequel des produits responsables d'un des doublets a une structure du type A, et lequel une structure du type S ou S', soit type Σ ($\Sigma = S$ ou S'). En effet, après hydrogénation, les nouveaux pics C^H , D^H , E^H , et F^H , dont l'analogie avec C, D, E et F est totalement conservée, correspondent tous à des paraffines soit, si on considère les prévisions, à :

10A^H10S^H10S'^H11S'^H11S^H11A^H

Selon la nomenclature internationale, ces paraffines ont les formules suivantes :

10A^H10S^H10S'^H11S'^H11S^H11A^H

On constate que les produits $10S^H$ et $10S'^H$ (de même $11S^H$ et $11S'^H$) ont des structures extrêmement voisines presque identiques, et qui se distinguent assez nettement de la structure de type A. D'autre part les ramifications de $10S^H$ et $10S'^H$ sont plus courtes que celles de $10A^H$, et celles de $11A^H$ plus courtes que celles de $11S^H$ et $11S'^H$. On peut donc penser logiquement qu'il y a un pic unique $10\Sigma^H$ et un pic unique $11\Sigma^H$, car il est très peu probable que, en l'état actuel de la technique, les produits $10S^H$ et $10S'^H$, ou $11S^H$ et $11S'^H$ puissent être séparés. La colonne analytique employée éluant un composé d'autant plus vite qu'il possède plus de ramifications courtes, le pic $10\Sigma^H$ doit précéder le pic $10A^H$, et le pic $11A^H$ précéder le pic $11\Sigma^H$. Comme l'incrément de temps de rétention dû à l'augmentation d'une unité de la condensation en carbone est très supérieur à l'incrément induit par une variation, somme toute légère, du taux de ramification (à condensation en carbone constante), la correspondance entre produits et pics doit être la suivante :

C^H	D^H	E^H	F^H
$10\Sigma^H$	$10A^H$	$11A^H$	$11\Sigma^H$

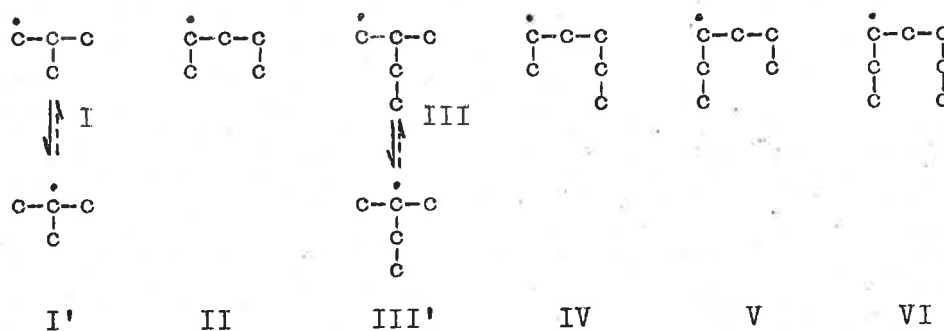
c - Donc, dans le pyrogramme obtenu par pyrolyse sous azote, les pics sont à attribuer comme suit, puisqu'on n'a à faire qu'à des alpha-oléfines :

C	éthyl 2 méthyl 4 heptène 1 ($10Sa$) + diméthyl 2-4 octène 1 ($10S'a$)	soit $10\Sigma a$
D	méthyl 2 éthyl 4 heptène 1 ($10Aa$)	
E	éthyl 2 méthyl 4 octène 1 ($11Aa$)	
F	méthyl 2 éthyl 4 octène 1 ($11Sa$) + diéthyl 2-4 heptène 1 ($11S'a$)	soit $11\Sigma a$

5 - Examen de la fraction "légère" des pyrolysats.

Il est apparu intéressant de pouvoir examiner la nature et la répartition des produits les plus légers du pyrolysats (fraction C_1 à C_8). Si comme on a vu, ces produits ne sont pas caractéristiques des enchaînements à étudier, certains d'entre eux sont les produits ou les sous-produits de certains mécanismes de pyrolyse et leur étude peut permettre de confirmer l'existence de ces mécanismes. Il est malaisé de prévoir la nature de ces produits légers, car on a déterminé empiriquement les conditions optimales pour la formation des "trimères", et on ne sait pas exactement quel est, dans ces conditions, le mécanisme prépondérant pour la formation des produits légers.

a - Dans le cas du mécanisme principal de formation des "trimères" par transfert intramoléculaire 1-5, la coupure en β en 6-7 (qui donne les "trimères") est en compétition avec la coupure β en 3-4 qui fournit, elle, un radical léger. Dans le cas des copolymères propène-butène, il se formerait les radicaux :



les radicaux primaires I et III subissant probablement une isomérisation en I' et III' tertiaires, donc plus stables. Si on suppose que le mode d'évolution le plus probable de tous ces radicaux consiste en une saturation par capture d'un atome d'hydrogène, il doit y avoir formation des paraffines suivantes :

I et I'..... isobutane
 II n pentane
 III et III'..... isopentane
 IV n hexane
 V n hexane
 VI n heptane

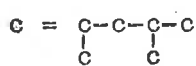
Il est donc impossible de faire une distinction entre les radicaux I et I', III et III' ou IV et V.

Si au contraire, l'évolution la plus probable de ces radicaux consiste en un couplage ou un disproportionnement entre eux, le nombre de possibilités est extrêmement grand et on peut seulement espérer constater empiriquement la prédominance éventuelle de l'un ou l'autre produit.

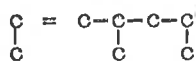
Enfin, ces radicaux légers peuvent continuer à évoluer par coupure β jusqu'à un stade de dégradation maximale, à partir duquel il y a à nouveau capture d'hydrogène ou couplage, d'où la formation de produits très légers, entre autres méthane, éthane, éthylène.

b - Mais le mécanisme de transfert intramoléculaire 1-5 n'est pas exclusif et, comme le signalent certains auteurs, il peut y avoir transfert intramoléculaire 1-4 ou 1-3, d'où la formation de produits plus légers que les "trimères".

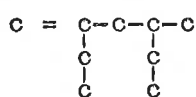
Dans un but de simplification, nous examinerons les produits de transfert intramoléculaire 1-4 et coupure β 5-6 dans le cas des seuls homopolymères :



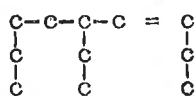
diméthyl 2-4 pentène 1



méthyl 4 heptène 2



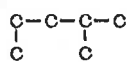
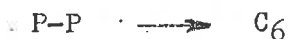
éthyl 2 méthyl 4 hexène 1

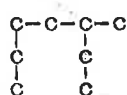


éthyl 5 nonène 3

En effet seuls les deux produits en C_8 et C_{11} sont caractéristiques respectivement des enchaînements P-P-P et B-B-B, les produits en C_7 et C_9 pouvant, eux, provenir aussi de séquences P-P-B et B-B-P. Dans le cas des homopolymères cependant, aucune confusion n'est possible.

Dans les mêmes conditions, le transfert intramoléculaire 1-3 suivi de coupure (3 4-5 conduirait à la formation des produits suivants :



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{méthyl 2 pentène 1} \\ \text{méthyl 4 pentène 2} \end{array} \right.$$


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{éthyl 2 hexène 1} \\ \text{méthyl 5 heptène 3} \end{array} \right.$$

c - La nature des composants de la fraction "légère" (C_1 - C_7) des pyrolysats a été déterminée par spectrométrie de masse couplée avec l'analyse sur colonne capillaire d'alumine. On a ainsi identifié (figure 26) :

- méthane
- éthane
- éthylène
- propane
- propène

- butène 2 (cis et trans)
- pentane
- pentènes 1 et 2
- hexane
- hexènes dont méthyl 2
pentène 1

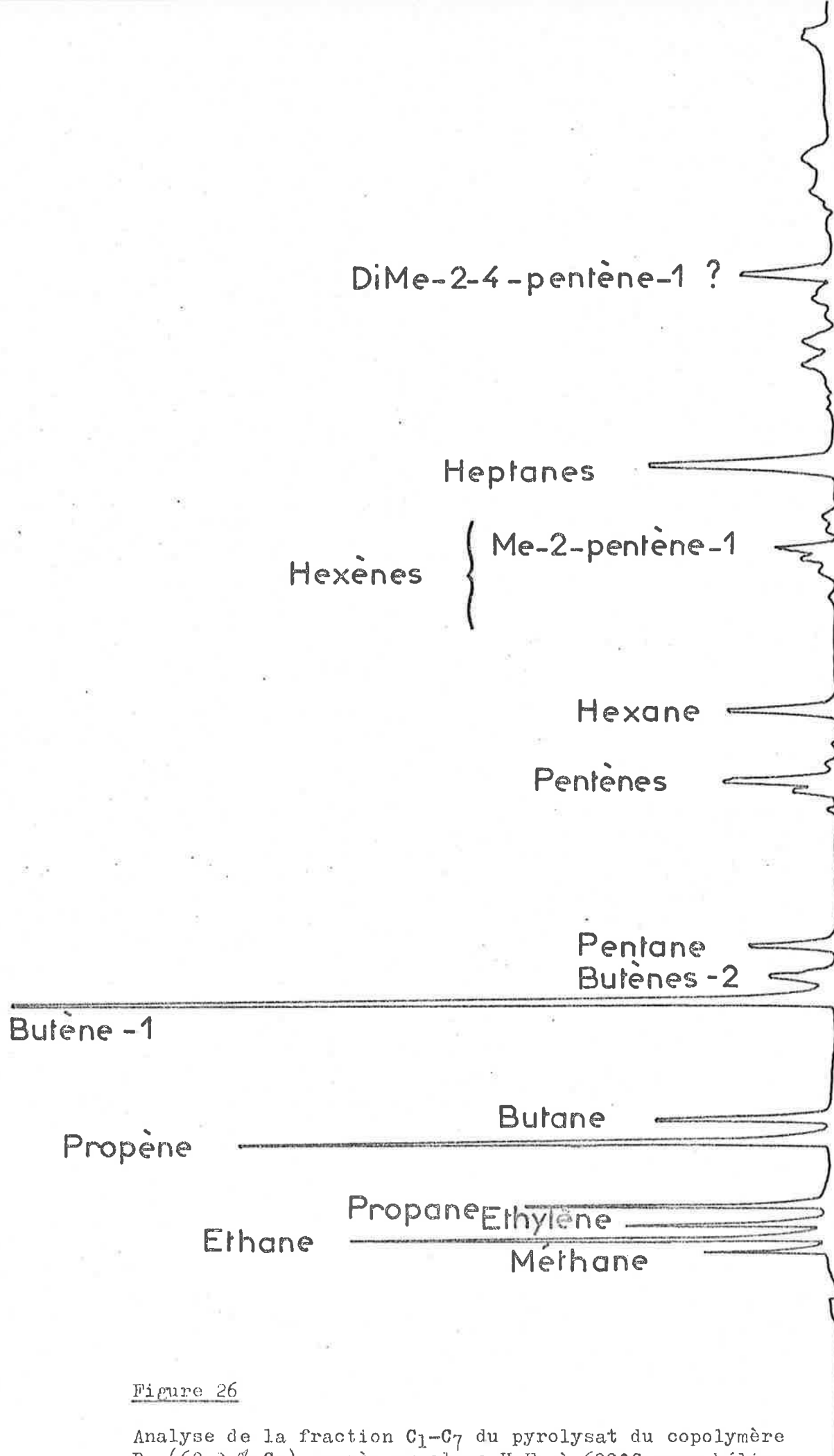


Figure 26

Analyse de la fraction C₁-C₇ du pyrolysats du copolymère B₇ (62,3 % C₄), après pyrolyse H.F. à 600°C sous hélium.

- butane

- heptane

- butène 1

- diméthyl 2,4 pentène 1

Ces produits se retrouvent pratiquement dans les pyrolysats de tous les polymères, mais en proportions très variables. Les dosages d'heptane et de diméthyl 2,4 pentène 1 sont rendus aléatoires par le fait que les pics correspondants peuvent éventuellement recouvrir des isomères.

d - On peut attribuer les pics B' et H du pyrogramme de polybutène de la figure 24b respectivement à l'éthyl 2 méthyl 4 hexène 1 produit par transfert 1-4 et coupure 5-6 du radical primaire et à l'éthyl 2 hexène 1 produit par transfert 1-3 et coupure 4-5 du radical secondaire. Le fait que sur le diagramme 24b il n'apparaisse pas de pic notable correspondant à un undécène (l'éthyl 5 nonène 3) confirme l'hypothèse selon laquelle le transfert 1-4 intéresse essentiellement les radicaux primaires. Le transfert 1-3, lui, doit avoir lieu essentiellement avec les radicaux secondaires d'où l'attribution du pic H à l'alpha-oléfine (éthyl 2 hexène 1).

On constate que l'analyse des produits légers a permis de repérer le méthyl 2 pentène 1 et le diméthyl 2-4 pentène 1, produits analogues pour le polypropène, issus respectivement de transfert 1-3 et coupure 4-5 du radical secondaire et de transfert 1-4 et coupure 5-6 du radical primaire.

Il se confirme donc que les radicaux primaires subissent un transfert 1-2 n et les radicaux secondaires un transfert 1-2 n + 1, ce qui régénère un radical secondaire.

6 - Dosage des produits de pyrolyse.

a - Les résultats de dosage de la fraction "lourde" des pyrolysats (C₉-C₁₂) sont résumés dans les tableaux 8 en ce qui concerne les pyrolyses sous hélium et 9 pour les pyrolyses sous azote. La similitude des résultats entre les produits B et B' a conduit à n'étudier complètement que la série B. Aucun résultat reproductible n'a pu être obtenu sur les copolymères de la série C, probablement à cause de leur hétérogénéité. On observera sur le tableau 9 que le rendement en trimères C₉ et C₁₂ du polypropène B₁ et du polybutène B₉ est trois fois plus faible par pyrolyse H. F. à 770° C que par pyrolyse H. F. à 600° C.

On constate que dans tous les cas le rendement en trimère C₁₂ (pic G) du polybutène est inférieur au rendement en trimère C₉ (A) du polypropène de la même série : ce fait peut être dû, soit à une plus grande stabilité thermique du polybutène (le rendement de la pyrolyse étant alors inférieur), soit à la dépolymérisation comme signalé par VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (68, 69), soit à des pertes au cours du transfert entre pyrolyseur et colonne (les dodécènes sont les produits les plus lourds de la fraction analysée).

En fait, le déficit en trimère C₁₂ est dû en partie aux

Réf. ce	% mol. Butène -1	C ₉ A %	C ₁₀ C+D %	C ₁₁ E+F %	C ₁₂ G %	C ₁₀ C %	C ₁₀ D %	C ₁₁ E %	C ₁₁ F %
A ₁		29,8							
A ₂	33,7	16,6	8,(05)	3	2,5	1,9	6,14	2,03	1
A ₃	56,5	8,02	7,9	7	4,5	1,97	5,92	4,3	2,72
A ₄	82	2,7	4,(06)	7,15	9	1,23	2,83	4,8	2,38
A ₅ S	100				21				
A ₅ I					24,1				

Tableau 8

Composition de la fraction C₉ - C₁₂ des pyrolysats des échantillons de la série A, exprimée en pourcentages des produits détectés. (Pyrolyse H. F. à 600° C sous hélium) - cf figure 27.

Référence	% mol. Butène	C ₉ A %	C ₁₀ (C+D) %	C ₁₁ (E+F) %	C ₁₂ G %	C ₁₀ C %	C ₁₀ D %	C ₁₁ E %	C ₁₁ F %
B ₁		32,1							
B ₁ (770°C)		9,5							
B ₂	19	17,5	5,9	1,66	2,3	1,5	4,4	1,05	0,6
B ₃	28,5	13,5	8,33	4	3,7	2,43	5,9	2,7	1,34
B ₄	45,5	7,6	9,5	8,3	5,4	3	6,5	5,3	3
B ₆	55,5	4,8	6,9	9,4	7,5	1,9	5	5,9	3,5
B ₇	62,3	3,25	4,5	8,7	10,1	1,4	3,1	5,5	3,2
B ₅	63,5	3,2	4,4	8,5	10,2	1,4	2,9	5,4	3,1
B ₈	81,8	0,8	1,13	4,66	18,1	0,425	0,7	3	1,67
B ₉	100	—			24,8				
B ₉ (770°C)	100				8,2				

Tableau 9

Rendements (exprimés en pourcentage des produits détectés) des principaux produits de la fraction C₉ - C₁₂ des pyrolysats (H. F. 610° C sous azote) des échantillons de la série B - cf figures 28 et 29.

Réf.	Total C ₁ -C ₇ unités arbitraires	Mé- thane %	Ethane %	Ethy- lène %	Pro- pane %	Pro- pène %	Bu- tane %	Bu- tène %	Pen- tane %	Mé- thyl %	dimé- thyl %	Hep- tane %
B ₁	186 000	2,8	7,9	2,6	4,3	42,7	1	4,4	13,6	8,2	2,1	2,6
B ₁ ^{b)}	493 500	5,5	4,7	10,3	3,9	43,8	0,8	4,4	2,8	2,2	-	-
B ₂	131 200	2,4	6,4	2,7	3,6	29,6	1	7,4	7,7	5,2	8,9	10,7
B ₇	158 400	2,6	7	3,6	5,2	13	3,7	26,7	3	1,8	4,5	10
B ₅	141 000	2,7	9	4	5,4	12	4,1	28,2	2,5	1,7	1,3	10,5
B ₈	167 730	2,6	9,2		5,36	7,8	4,9	32,6	1,3	3,3	-	10,3
B ₉	172 370	2,84	9,9	5,4	5,33	4,5	5,4	34,7	1,1	3,9	-	11,5
B ₉ ^{b)}	585 000	4,4	6,9	11,6	3,1	11,6	2,5	32,8	1,3	4,25	-	4,8
B ₁ ^{b)}	427 000	3,4	9	4,1	4,1	36,4	2	6,5	10,1	7,1	-	-
B ₁ ^{b)}	350 000	2,2	6,2	6,7	4,1	38	1,7	1,5	11,8	7,55	18,3	-
C ₁	300 000	2,8	7,1	2,7	4,4	34	2	4	11	6,2	6,7	-
C ₇	212 800	2,7	10,1	5,3	5,7	7,5	5,7	33,5	2,6	3,2	-	-

a) Possibilité d'interférence du pic avec celui d'un isomère - b) Pyrolyse H. F. à 770° C.

Tableau 10

Rendements en produits légers (exprimés en pourcentage de la fraction C₁-C₇) de divers échantillons par pyrolyse H. F. à 600° C (éventuellement 770° C) sous hélium - cf figure 30.

mécanismes parasites de transfert intramoléculaire 1-4 ou 1-3 : en effet, lors de la pyrolyse H. F. du polybutène B₉ à 600° C sous azote, le rendement en produit B' de transfert 1-4 du radical primaire est de 1,6 % (1,95 % pour le produit G' de transfert 1-5 du même radical), et le rendement en produit H de transfert 1-3 du radical secondaire est de 4,2 % ce qui ajouté aux 23,8 % du produit G représente un rendement de 28 % des produits détectés, contre 34 % environ pour le polypropène B₁. Or le rapport entre ces deux rendements est du même ordre que celui des rendements en monomères par pyrolyse H. F. à 600° C (34,8 % pour B₉, 42 % pour B₁) qu'on trouvera dans le tableau 10.

b - La figure 27 représente la variation des rendements en divers trimères (C₉ : pic A, C₁₀ : pics C et D, C₁₁ : pics E et F, C₁₂ : pic G) en fonction de la teneur en butène-1 lors de la pyrolyse H. F. à 600° C des échantillons de la série A (tableau 8) ; les résultats du tableau 9 relatifs aux produits de la série B (et B') sont transcrits de façon analogue sur la figure 28 ; les figures 29a et 29b, elles, représentent les variations d'intensité de chacun des deux pics C₁₀ (C et D) et C₁₁ (E et F) en fonction de la composition des échantillons de la série B. L'allure des courbes obtenues se rapproche de celle des courbes données par VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (69 p 572-573) pour des copolymères propène-butène, et par SENO, TSUGE et TAKEUCHI (142 p 204) pour des copolymères éthylène-propène.

On remarquera que dans le cas de la série B (figure 28) les courbes de variation des rendements en C₁₀ et C₁₁ sont sensiblement symétriques, ce qui n'est pas le cas pour la série A (figure 27).

Enfin, la figure 30 traduit, toujours en fonction de la teneur de l'échantillon en butène, la variation des rendements en produits légers (propène, n-butane, butène 1, n-pentane) des échantillons de la série B par pyrolyse H. F. à 600° C. Ici encore, les résultats sont en accord avec ceux de VAN SCHOOTEN et EVENHUIS (69), ce qui tend à confirmer que le mécanisme principal de pyrolyse est bien le transfert intramoléculaire 1-5.

c - En conclusion, les séries B et B' présentent le même comportement, et la série A s'en distingue. Lorsque la composition des copolymères varie, les rendements en trimères "homogènes" C₉ et C₁₂, caractéristiques des séquences homopolymères varient uniformément (croissance dans un cas, décroissance dans l'autre), tandis que les rendements en trimères mixtes C₁₀ et C₁₁ caractéristiques de la copolymérisation, passent par des maxima distincts mais voisins de l'équicomposition. De la figure 29, on retiendra que les rendements en trimères mixtes "alternés" du type P-B-P ou B-P-B sont nettement supérieurs (1,5 à 2 fois pour C₁₁ et 2 à 3 fois pour C₁₀) à ceux des trimères mixtes "séquencés" du type P-P-B ou B-B-P. Ceci tendrait à indiquer une distribution de type statistique des unités butène au sein du propène, c'est-à-dire une valeur faible, assez proche de 0, du taux de réactivité r_B du butène (143).

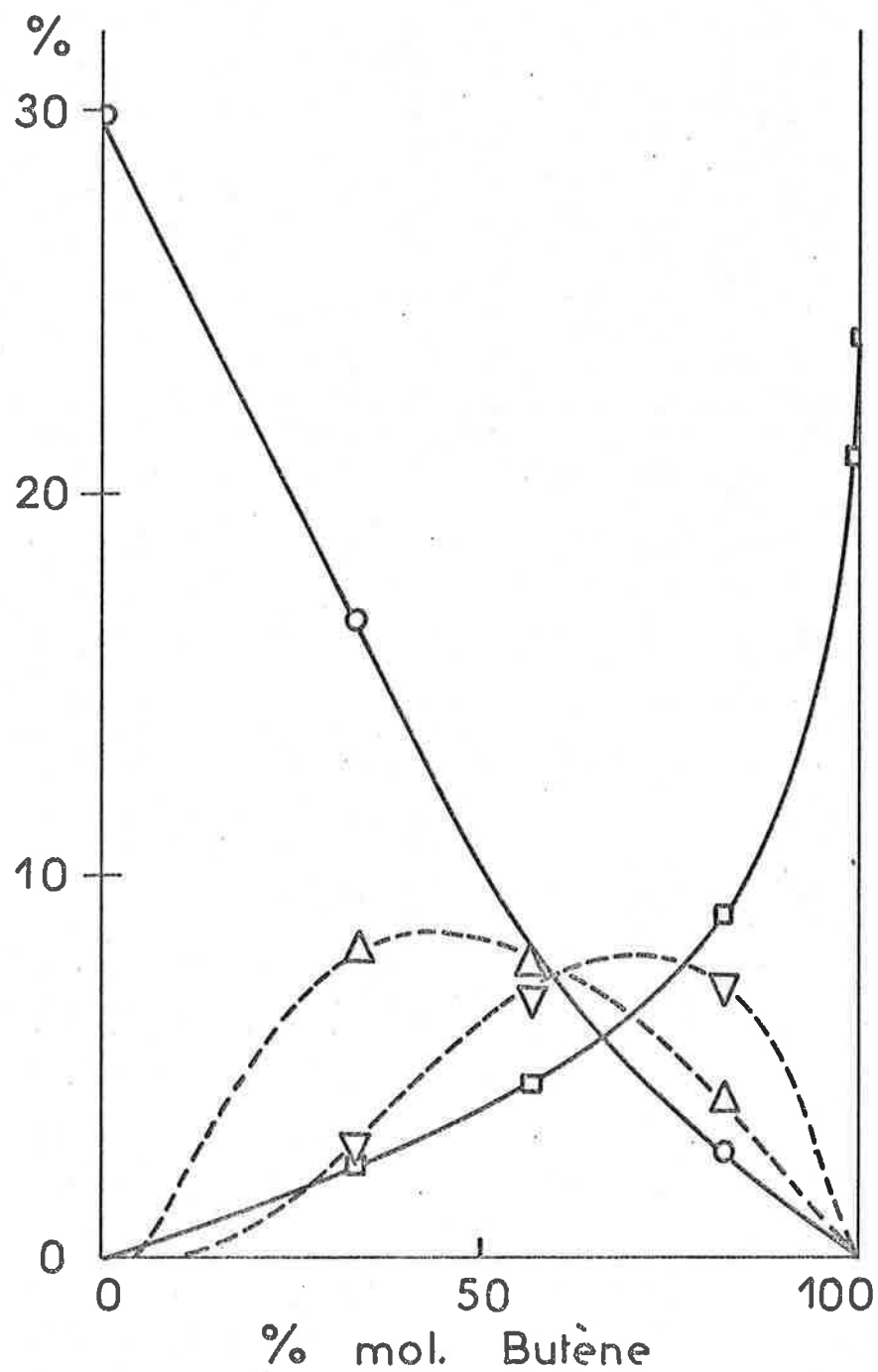


Figure 27

Rendements en divers trimères (O : C₉, A ; Δ : C₁₀, C+D ; ∇ : C₁₁, E+F ; $\square$: C₁₂, G) exprimés en pourcentage des produits détectés, des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$). Pyrolyse H.F. à 600°C sous hélium. Cf. tableau 8.

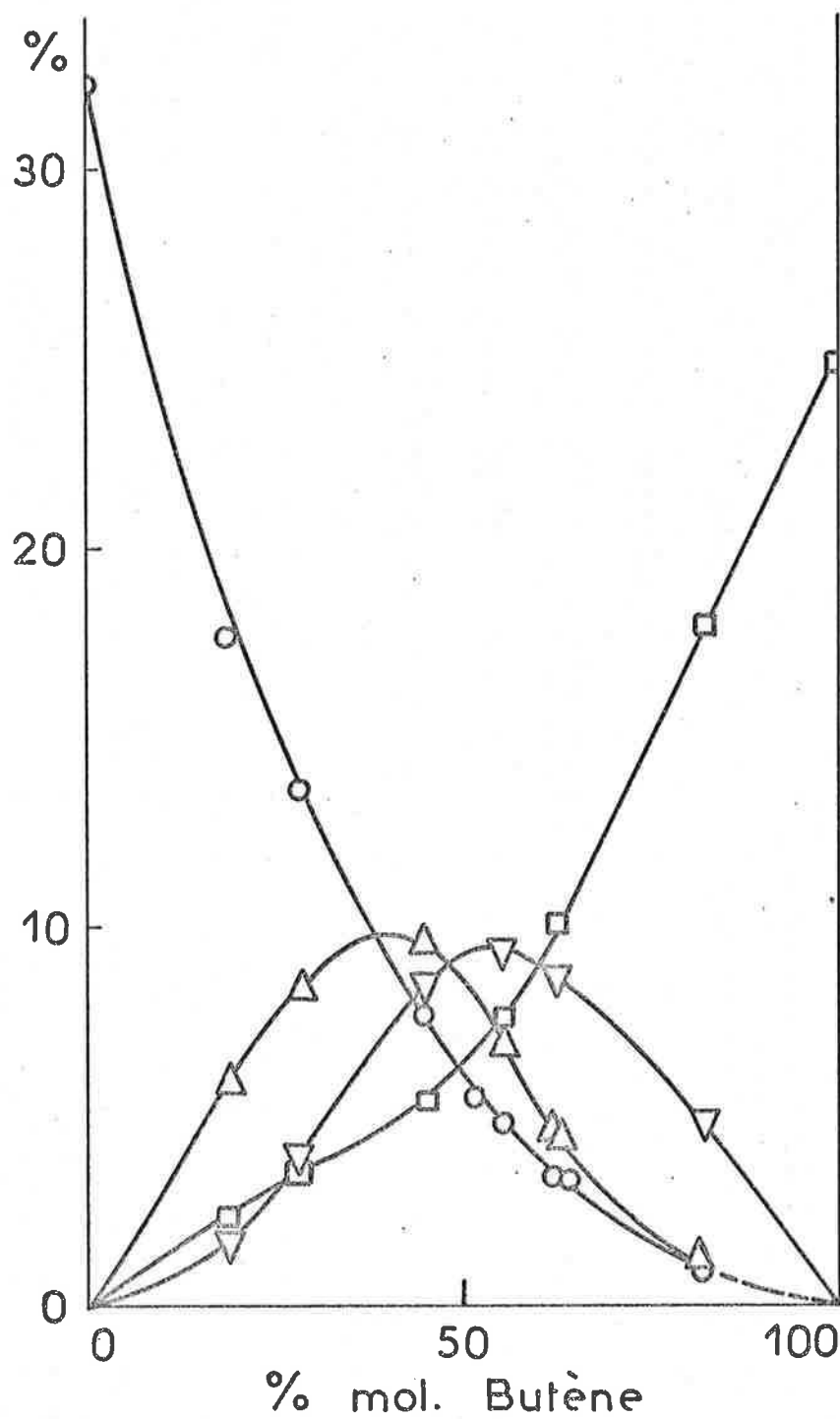


Figure 28

Rendements en divers trimères (○ : C₉, A ; △ : C₁₀, C+D ; ▽ : C₁₁, E+F ; □ : C₁₂, G) exprimés en pourcentage des produits détectés, des échantillons de la série B (AlEt₃/TiCl₄ = 2). Pyrolyse H.F. à 600°C sous azote. Cf. tableau 9.

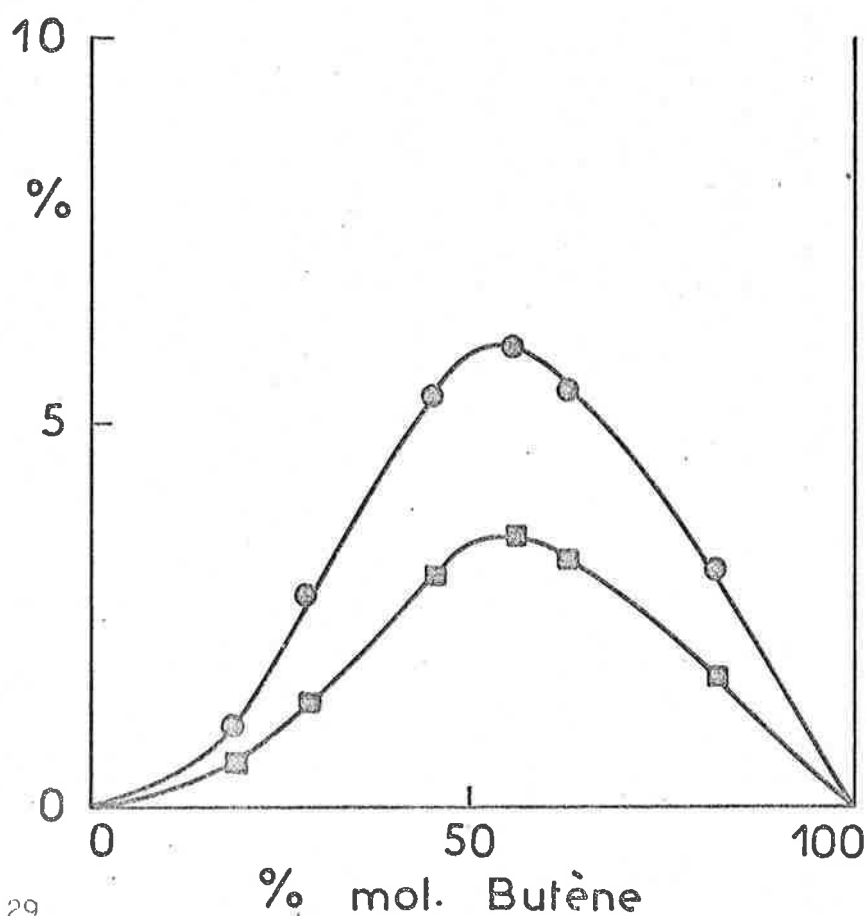
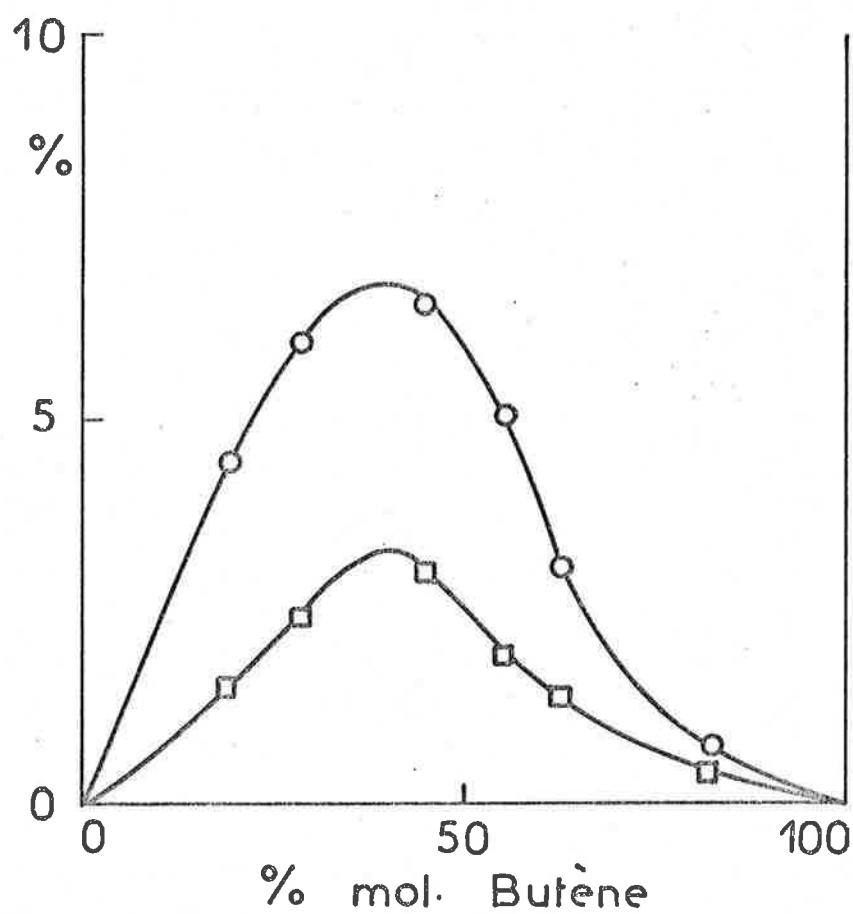


Figure 29

Rendements pyrolytiques (H.F. 600°C sous azote), exprimés en pourcentage du total des produits détectés, des échantillons de la série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$), en trimères $\square$:C (PPB) ; $\circ$: D (PBP) ; $\bullet$:E (BBP) ; $\blacksquare$: F (BBP). Cf. tableau 9.

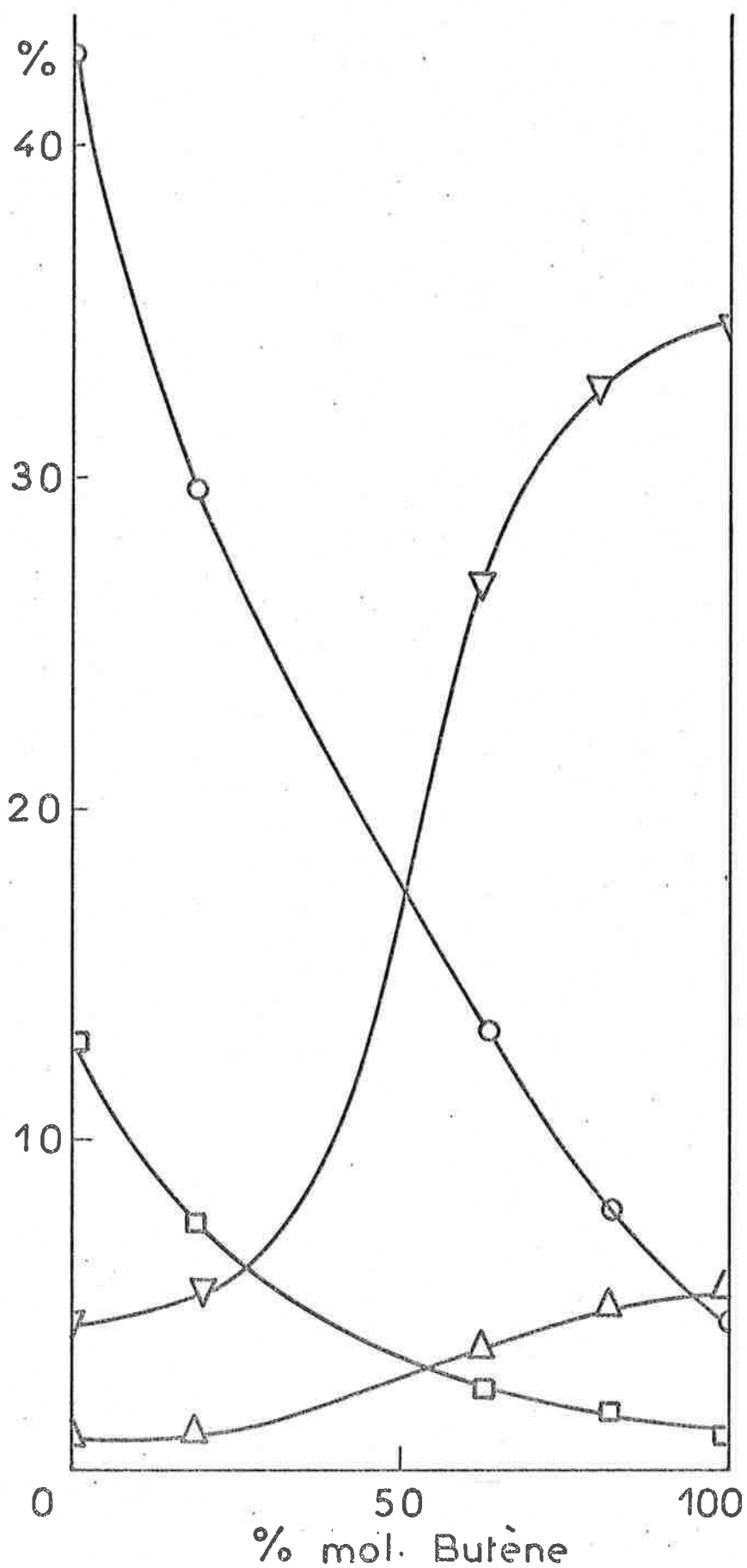


Figure 30

Rendements en divers produits légers (O : propène ; Δ : n-butane ; ▽ : butène-1 ; □ : pentane), exprimés en pourcentage de la fraction C₁-C₇ des échantillons de la série B soumis à une pyrolyse H.F. à 600°C sous 101mm. Cf. tableau 10.

B - CONFRONTATION ENTRE RESULTATS DE PYROLYSE ET CALCUL STATISTIQUE.

1 - Principe et hypothèses.

a - Les mécanismes de pyrolyse décrits dans la littérature permettaient de prévoir la formation de fragments "trimères" caractéristiques des enchaînements au sein du copolymère ; on a recherché des conditions expérimentales telles que le rendement de ces mécanismes soit maximal, et on a effectué un repérage des pics correspondants. Il s'agit maintenant d'examiner s'il y a corrélation entre la nature et la répartition des produits de pyrolyse et la structure du polymère initial, notamment sa composition et la distribution des séquences. Chacun des trimères étant caractéristique d'un type de séquence, on va rechercher si la répartition de ces produits est susceptible d'être décrite par une des lois statistiques classiques.

b - On s'appuiera sur les hypothèses suivantes :

- on suppose que le rendement en trimères est indépendant de la composition du copolymère, ce qui est sensiblement vérifié par l'expérience (cf tableau 11).

- on suppose une égale probabilité de coupure de toutes les liaisons carbone-carbone du squelette ;

- les produits de pyrolyse correspondant aux prévisions, on suppose que le mécanisme de pyrolyse correspond effectivement au modèle proposé : transfert intramoléculaire 1-5 majoritaire ;

- on suppose que la chaîne cinétique de la réaction de propagation du transfert intramoléculaire 1-5 est suffisamment longue pour que les rendements en trimères soient proportionnels à l'importance des structures correspondantes. Ainsi, si on désigne par $I(\Pi)$ l'intensité d'un pic Π du pyrogramme et $p(XYZ)$ la probabilité d'une séquence XYZ au sein du copolymère :

$$\frac{I(A)}{p(PPP)} = \frac{I(C)}{p(PPB)} = \frac{I(D)}{p(PBP)} = \frac{I(E)}{p(BPB)} = \frac{I(F)}{p(BBP)} = \frac{I(G)}{p(BBB)}$$

c - Or la copolymérisation du propène et du butène sur les catalyseurs du type ZIEGLER-NATTA suit les lois fondamentales de la copolymérisation et on peut calculer, sous certaines hypothèses, les probabilités des divers types de séquence ; la loi de distribution devrait alors être vérifiée en remplaçant la probabilité de chaque séquence par l'intensité du pic correspondant du pyrogramme.

2 - Calcul des distributions de séquences.

a - Le mode de calcul de la probabilité de présence d'une séquence est fonction du mécanisme de polymérisation. Reprenant les mêmes conventions que CHONG WHA PYUN (144), nous appellerons $p(P,B)$ la probabilité d'addition d'une molécule de butène, B, sur l'extrémité

Référence	%		Référence	%
A ₁	34		B ₃	32
A ₂	32		B ₄	35
A ₃	30		B ₅₀	33
A ₄	31		B ₆	35
A _{5S}	29		B ₇	32
A _{5I}	30,6		B ₅	34,5
B ₁	34		B ₈	32,5
B ₂	31		B ₉	31

Tableau 11

Pourcentage de la fraction C₉-C₁₃ des pyrolysats par rapport au total C₁-C₁₃.

Série A : pyrolyse H. F. à 600° C sous hélium ;

Série B : pyrolyse H. F. à 600° C sous azote.

d'une chaîne en croissance constituée par un motif propène, P, et p (PB) la probabilité d'existence d'une séquence PB au sein du copolymère ; x le rapport molaire propène/butène dans le mélange polymérisant et y la valeur instantanée du même rapport molaire dans le polymère naissant,

$$y = \frac{d(P)}{d(B)}$$

La probabilité d'addition d'un monomère sur l'extrémité de chaîne en croissance dépend bien sûr de la nature du monomère, mais peut aussi être fonction de la nature de la chaîne en croissance, en particulier de son extrémité. Nous examinerons les trois cas les plus simples :

- ou bien la nature du motif terminal de la chaîne en croissance n'a aucune importance, et la répartition des séquences au sein du polymère correspond à une distribution de MARKOV d'ordre 0, dite aussi de BERNOUILLI ;

- ou bien la nature du motif terminal est déterminante pour l'orientation de la polymérisation (cas du "modèle à effet terminal") et il s'ensuit une distribution de MARKOV d'ordre 1 ;

- ou bien encore l'orientation de la réaction dépend de la nature non seulement du motif terminal, mais aussi du motif précédent (phénomène connu sous le nom d'"effet pénultième"), et la distribution de séquences correspond à une statistique de MARKOV d'ordre 2.

b - Premier cas : hypothèse d'une distribution "bernouillienne".

Dans ce cas, les taux de réactivité des deux monomères sont inverses l'un de l'autre :

$$\begin{aligned} p(P, P) &= p(B, P) = p(P) & k_{PP} &= k_{BP} = k_P \\ r_P &= \frac{k_{PP}}{k_{PB}} = \frac{k_{BP}}{k_{BB}} = \frac{1}{r_B}, & r_P \cdot r_B &= 1 \\ p(B, B) &= p(P, B) = p(B) & k_{BB} &= k_{PB} = k_B \end{aligned}$$

La probabilité de présence d'une séquence P_n de n motifs propène est alors :

$$p(P_n) = [p(P)]^n \quad \text{pour une séquence non bornée}$$

$$p(BP_nB) = [p(P)]^n [p(B)]^2 \quad \text{pour une séquence bornée}$$

Les probabilités des diverses séquences trimères non bornées sont donc :

$$p(PPP) = [p(P)]^3$$

$$p(PPB) = p(PBP) = [p(P)]^2 p(B)$$

$$p(BBP) = p(BPB) = [p(B)]^2 p(P)$$

$$p(BBB) = [p(B)]^3$$

De ces expressions, il ressort que :

$$\frac{p(PPP)}{p(BBB)} = \left[\frac{p(P)}{p(B)} \right]^3$$

$$\frac{p(PPB)}{p(BBB)} = \frac{p(PPP)}{p(BBP)} = \frac{p(PPP)}{p(BPB)} = \frac{p(PBP)}{p(BBB)} = \left[\frac{p(P)}{p(B)} \right]^2$$

$$\frac{p(PBP)}{p(BPB)} = \frac{p(PPB)}{p(BBP)} = \frac{p(P)}{p(B)}$$

$$\frac{p(PPP)}{p(PPB) + p(PBP)} = \frac{p(BBB)}{p(BBP) + p(BPB)} = \frac{1}{2} \frac{p(P)}{p(B)}$$

c - Hypothèse d'une copolymérisation avec effet terminal.

Dans le cas où la loi de copolymérisation correspond au modèle à effet terminal, $r_P \cdot r_B \neq 1$:

$$p(P,P) = \frac{r_P x}{1 + r_P x} \quad p(P,B) = \frac{1}{1 + r_P x} \quad p(B,B) = \frac{r_B}{r_B + x}$$

$$p(B,P) = \frac{x}{r_B + x}$$

Il est encore vrai que :

$$y = \frac{p(P)}{p(B)} \quad p(P) + p(B) = 1 \quad p(P) = \frac{y}{1 + y} \quad p(B) = \frac{1}{1 + y}$$

La probabilité de présence d'une séquence P_n de n motifs structuraux P est alors :

$$p(P_n) = p(P) \cdot [p(P, P)]^{n-1} = \frac{y}{1+y} \left[\frac{rpx}{1+rpx} \right]^{n-1} \quad \text{pour une séquence non bornée}$$

$$p(BP_nB) = p(B) \cdot p(B, P) \cdot [p(P, P)]^{n-1} \cdot p(P, B) \quad \text{pour une séquence bornée}$$

C'est ainsi que :

$$p(P_3) = p(P) \cdot [p(P, P)]^2$$

$$p(PPB) = p(BPP) = p(P) \cdot p(P, P) \cdot p(P, B) = p(B) \cdot p(B, P) \cdot p(P, P)$$

$$\Rightarrow y = \frac{p(P)}{p(B)} = \frac{p(B, P)}{p(P, B)}$$

$$y = \frac{x(1+rpx)}{r_B + x}$$

D'autre part, la longueur moyenne $\overline{\mu}_p$ des séquences P_n (bornées) est définie par :

$$\overline{\mu}_p = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} np(BP_nB)}{\sum_{n=1}^{\infty} p(BP_nP)}$$

On démontre alors que :

$$\overline{\mu}_p = \frac{1}{p(P, B)} = 1 + rpx \quad \overline{\mu}_B = \frac{1}{p(B, P)} = 1 + \frac{r_B}{x} \quad y = \frac{\overline{\mu}_p}{\overline{\mu}_B}$$

Pour les séquences "trimères" non bornées qui nous intéressent pour l'étude de structure par pyrolyse, il faut donc considérer que :

$$p(PPP) = p(P) \cdot [p(P, P)]^2$$

$$p(PPB) = p(BPP) = p(P) \cdot p(P, P) \cdot p(P, B) = p(B) \cdot p(B, P) \cdot p(P, P)$$

$$p(PBP) = p(P) \cdot p(P, B) \cdot p(B, P)$$

$$p(BPB) = p(B) \cdot p(B,P) \cdot p(P,B)$$

$$p(BBP) = p(PBB) = p(B) \cdot p(B,B) \cdot p(B,P) = p(P) \cdot p(P,B) \cdot p(B,B)$$

$$p(BBB) = p(B) \cdot [p(B,B)]^2$$

Si on établit des rapports entre ces différentes probabilités, il vient :

$$\frac{p(PPP)}{p(BBB)} = \frac{p(P)}{p(B)} \frac{[p(P,P)]^2}{[p(B,B)]^2} = y \left(\frac{r_P}{r_B} \frac{x^2}{y} \right)^2$$

$$\frac{p(PPP)}{p(BBB)} = \left(\frac{r_P}{r_B} \cdot x^2 \right)^2 \frac{1}{y}$$

$$\frac{p(PPB)}{p(BBP)} = \frac{p(P,P)}{p(B,B)} = \frac{r_P x}{1 + r_P x} \cdot \frac{r_B + x}{r_B}$$

$$\frac{p(PPB)}{p(BBP)} = \left(\frac{r_P}{r_B} \cdot x^2 \right) \cdot \frac{1}{y}$$

$$\frac{p(PBP)}{p(BPB)} = \frac{p(P)}{p(B)} = y$$

$$\frac{p(PBP)}{p(BPB)} = \frac{1}{y}$$

$$\frac{p(PPB)}{p(PBP)} = \frac{p(P,P)}{p(B,P)} = \frac{r_P x}{1 + r_P x} \cdot \frac{r_B + x}{x}$$

$$\frac{p(PPB)}{p(PBP)} = r_P \frac{x}{y}$$

$$\frac{p(BBP)}{p(BPB)} = \frac{p(B,B)}{p(P,B)} = \frac{r_B}{r_B + x} \cdot (1 + r_P x)$$

$$\frac{p(BBP)}{p(BPB)} = r_B \frac{y}{x}$$

$$\frac{p(BBP)}{p(PBP)} = \frac{p(B,B)}{p(B,P)} = \frac{r_B}{r_B + x} \cdot \frac{r_B + x}{x}$$

$$\frac{p(BBP)}{p(PBP)} = \frac{r_B}{x}$$

$$\frac{p(PPB)}{p(BPB)} = \frac{p(P,P)}{p(P,B)} = \frac{r_P x}{1 + r_P x} \cdot (1 + r_P x)$$

$$\frac{p(PPB)}{p(BPB)} = r_P x$$

d - Cas où la copolymérisation est sujette à l'effet pénultième.

La probabilité d'addition d'un monomère dépend ici, non seulement de la nature de ce monomère et de celle du motif terminal, mais aussi de la nature du motif précédent (ce qui constitue l'effet pénultième). Dans ce cas :

$$p(XY, P) + p(XY, B) = 1$$

$$p(PP) + p(PB) + p(BP) + p(BB) = 1$$

$$p(PB) = p(BP)$$

$$p(P) = p(PP) + p(PB) \quad p(B) = p(BB) + p(BP)$$

Il en résulte que :

$$y = \frac{p(P)}{p(B)} = \frac{p(PP) + p(PB)}{p(BB) + p(BP)} = \frac{1 + \frac{p(PP)}{p(PB)}}{1 + \frac{p(BB)}{p(PB)}}$$

La probabilité de présence d'une séquence P_n vaut, selon que la séquence est ouverte ou bornée :

$$p(P_n) = p(PP) \cdot [p(PP, P)]^{n-2}$$

$$p(BP_nB) = p(BP) \cdot p(BP, P) \cdot [p(PP, P)]^{n-2} \cdot p(PP, B)$$

Pour ce qui est des séquences trimères non bornées, il s'ensuit que :

$$p(PPP) = p(PP) \cdot p(PP, P)$$

$$p(PBP) = p(PB) \cdot p(PB, P)$$

$$p(PPB) = p(PP) \cdot p(PP, B) = p(BP) \cdot p(BP, P)$$

$$p(BBP) = p(BB) \cdot p(BB, P) = p(PB) \cdot p(PB, B)$$

$$p(BPB) = p(BP) \cdot p(BP, B)$$

$$p(BBB) = p(BB) \cdot p(BB, B)$$

Calculons les rapports existant entre certaines de ces probabilités de façon à éliminer les probabilités de présence des séquences binaires :

$$\frac{p(PPP)}{p(PPB)} = \frac{p(PP, P)}{p(PP, B)} \cdot \frac{p(BBB)}{p(BBP)} = \frac{p(BB, B)}{p(BB, P)}$$

$$\frac{p(PBP)}{p(BBP)} = \frac{p(PB, P)}{p(PB, B)} \cdot \frac{p(PPB)}{p(BPB)} = \frac{p(BP, P)}{p(BP, B)}$$

$$\frac{p(PPP)}{p(BPB)} = \frac{p(PP)}{p(BP)} \cdot \frac{p(PP,P)}{p(BP,B)} = \frac{p(PPP)}{p(PPB)} \cdot \frac{p(PPB)}{p(BPB)} = \frac{p(PP,P)}{p(PP,B)} \cdot \frac{p(BP,P)}{p(BP,B)}$$

d'où :

$$\frac{p(PP)}{p(BP)} = \frac{p(BP,P)}{p(PP,B)}$$

De même, on démontre que :

$$\frac{p(BB)}{p(PB)} = \frac{p(PB,B)}{p(BB,P)}$$

D'où une autre expression de y :

$$y = \frac{1 + \frac{p(BP,P)}{p(PP,B)}}{1 + \frac{p(PB,B)}{p(BB,P)}}$$

Si par ailleurs, on considère que $p(XY,P) + p(XY,B) = 1$, on constate que :

$$p(PPP) + p(PPB) = p(PP)$$

$$p(PPB) + p(BPB) = p(BP) = p(PB) = p(BBP) + p(PBP)$$

$$p(BBB) + p(BBP) = p(BB)$$

Rappelons que :

$$y = \frac{p(PP) + p(PB)}{p(BB) + p(BP)}$$

$$p(PPB) + p(BPB) = p(BBP) + p(PBP)$$

$$y = \frac{p(PPP) + p(PPB) + p(PBP) + p(BBP)}{p(BBB) + p(BBP) + p(BPB) + p(PPB)} = \frac{p(PPP) + 2p(PPB) + p(BPB)}{p(BBB) + 2p(BBP) + p(PBP)} = \frac{p(P)}{p(B)}$$

3 - Examen de la distribution des produits de pyrolyse.

a - Maintenant que sont calculées les probabilités des diverses séquences trimères au sein du polymère et que sont établies entre elles des relations assez simples, il s'agit de vérifier si les intensités des pics correspondant à ces trimères satisfont aux mêmes relations. Or les relations établies sont valables pour des valeurs instantanées de x et y , et les polymérisations n'ont pas été réalisées "à composition constante". Les intensités des pics des pyrogrammes, elles, sont proportionnelles aux nombres des séquences correspondantes dans le polymère final, soit aux moyennes des probabilités calculées. Si on connaît parfois la valeur initiale x_0 et la valeur finale x_f de x , il nous a été impossible, en l'absence de courbe cinétique donnant $x(t)$ ou $y(t)$, de calculer la valeur moyenne de x . La seule valeur à notre disposition est en fait une moyenne, celle du rapport molaire propène/butène au sein du copolymère, $\bar{Y}$, mesurée par chromatographie. On en a déduit pour les séries B et B', en se basant sur les valeurs des taux de réactivité données par LAPUTTE (108) : $r_p = 2,4 \pm 0,4$ et $r_B = 0,5 \pm 0,2$, une valeur grossièrement approchée, $\bar{X}$, de la valeur moyenne de x , en admettant que la copolymérisation suit les lois de l'effet terminal :

$$\bar{Y} = \frac{\bar{X} (1 + 2,4 \bar{X})}{0,5 + \bar{X}}$$

En principe donc, les relations qui sont fonction de x devraient ne pas être vérifiées, au moins à un "facteur correctif d'effet de moyenne" près, par les intensités des pics des pyrogrammes. Ces intensités constituant des mesures de moyennes au sein du copolymère, on se bornera dans un premier temps à examiner les relations qui sont fonction d' y seul.

b - Le cas de la distribution de BERNOULLI ne peut être écarté à priori, car si les taux de réactivité mesurés par LAPUTTE (voir ci-dessus) lors de la synthèse des séries B et B' correspondent à une polymérisation avec effet terminal, les intervalles de confiance autorisent des valeurs telles que $r_p \cdot r_B = 1$.

On a vu que dans ce cas :

$$\frac{I(C)}{p(PPB)} = \frac{I(D)}{p(PBP)} \qquad \frac{I(C)}{I(D)} = \frac{p(PPB)}{p(PBP)} = 1$$

$$\frac{I(E)}{p(BPB)} = \frac{I(F)}{p(BBP)} \qquad \frac{I(E)}{I(F)} = \frac{p(BPB)}{p(BBP)} = 1$$

Or cette relation n'est absolument pas satisfaite pour les échantillons des séries B (et B'), non plus que pour ceux de la série A, comme on peut constater sur le tableau 12.

Réf.	% mol. Butène	$\frac{I(D)}{I(C)}$	$\frac{I(E)}{I(F)}$	$\bar{Y}$	$\frac{I(D)}{I(E)}$	R	S	$\bar{X}$	$2,4 \bar{X}$	$\frac{I(C)}{I(E)}$	$0,5 \frac{I(F)}{\bar{X}}$
A ₂	33,7	3,24	2	1,97	3,03	3,33	3,1			0,94	
A ₃	56,5	2,95	1,59	0,77	1,35	1,35	1,32			0,49	
A ₄	82	2,28	2	0,22	0,59	0,86	0,55			0,26	
B ₁ 2	34,6	2,36	1,92	1,89	1,87	2,1	1,8				
B ₂	19,2	2,94	1,75	4,21	4,215	3,46	4,1	1,82	4,4	1,44	0,272
B ₃	28,5	2,46	2	2,51	2,53	2,23	2,4	1,1	2,65	1,07	0,455
B ₄	45,5	2,17	1,77	1,2	1,2	1,03	1,19	0,547	1,29	0,55	0,93
B ₅ 0	51,3	2,46	1,5	0,95	0,96	0,85	0,96	0,434	1,05	0,39	1,14
B ₆	55,5	2,63	1,69	0,8	0,845	0,77	0,78	0,371	0,885	0,385	1,355
B ₇	62,3	2,22	1,72	0,6	0,59	0,47	0,55	0,285	0,67	0,28	1,79
B ₅	63,5	2,07	1,74	0,58	0,57	0,41	0,52	0,268	0,65	0,255	1,85
B ₈	81,8	1,65	1,8	0,222	0,233	0,144	0,145	0,107	0,257	0,14	4,67

Tableau 12

Confrontation entre les résultats de chromatographie pyrolytique et ceux de l'étude cinétique de la copolymérisation, et dosage de composition par bilan total des rendements en principaux trimères :

$$S = 3 C_9 + 2 C_{10} + C_{11}/C_{10} + 2 C_{11} + 3 C_{12}$$

c - Les taux de réactivité mesurés pour les séries B et B' correspondent à l'hypothèse couramment admise d'une loi de copolymérisation régie par l'effet terminal. Dans ce cas, la répartition des séquences correspond à une distribution de MARKOV d'ordre 1. Pour la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$), il est logique de s'attendre aussi à une distribution de MARKOV d'ordre 1 puisque HAYASHI et OHNO (111), au cours de copolymérisations à 60° C dans l'heptane avec le système catalytique voisin $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 1,5$, ont mesuré des taux de réactivité de :

$$r_p = 1,62$$

$$r_B = 0,5$$

Or la nature du cocatalyseur n'a que peu d'influence sur la valeur des taux de réactivité, contrairement à la nature du métal de transition.

On a montré par le calcul que, s'il y a effet terminal :

$$\frac{p \text{ (PBP)}}{p \text{ (BPB)}} = y$$

Soit, traduit en termes de moyennes au sein du copolymère et selon les hypothèses de proportionnalité énoncées plus haut :

$$\frac{I \text{ (D)}}{I \text{ (E)}} = \bar{Y}$$

Ainsi, on a calculé systématiquement le rapport $I \text{ (D)}/I \text{ (E)}$ pour les essais relatifs aux séries A et B et on a reporté les résultats de ce calcul dans le tableau 12, à côté des valeurs correspondantes de $\bar{Y}$. On constate que la relation d'égalité n'est pas vérifiée par les échantillons de la série A, mais qu'il y a une concordance satisfaisante pour ceux de la série B (et B'). On a reporté ces valeurs du rapport $I \text{ (D)}/I \text{ (E)}$ en fonction du rapport molaire $\bar{Y}$ sur la figure 31 pour ce qui concerne la série A ($\square$), et la série B (∇) et B'. Dans le cas de la série B, les points expérimentaux sont effectivement sur la bissectrice du premier quadrant ; par contre, les points expérimentaux correspondant à la série A ($\square$) ne sont pas sur cette bissectrice mais sont alignés sur une droite d'équation :

$$\frac{I \text{ (D)}}{I \text{ (E)}} = 1,415 (\bar{Y} + 0,184)$$

Pour ramener cette droite sur la bissectrice du premier quadrant, il faudrait effectuer une translation d'axes suivie d'une rotation.

d - Ainsi a-t-on été amené à envisager pour la série A, l'hypothèse d'une copolymérisation avec effet pénultième. On a vu que dans ce cas :

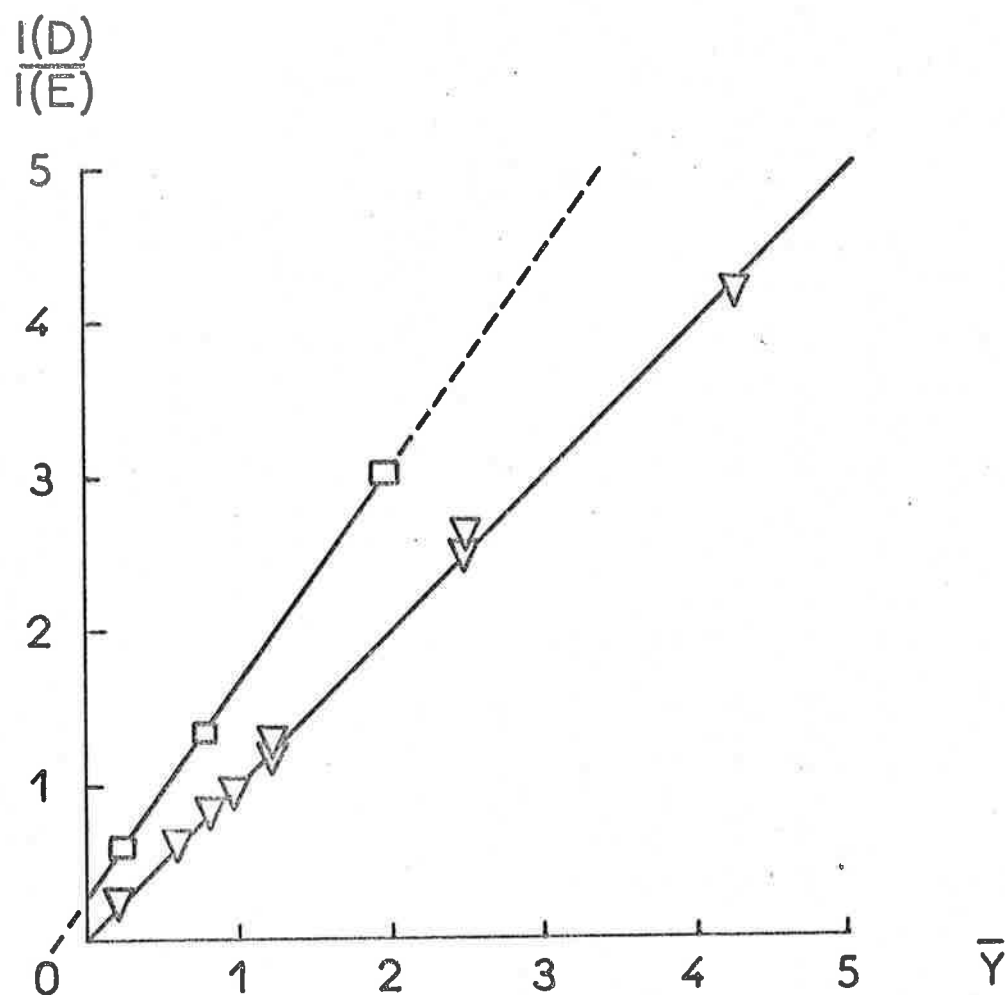


Figure 31

Variation du rapport $I(D)/I(E)$ en fonction de $\bar{Y}$ pour les échantillons : $\square$ de la série A ($AlEt_2I/TiCl_3 = 1$) en pyrolyse H.F. à $600^\circ C$ sous hélium ; ∇ : de la série B ($AlEt_3/TiCl_4 = 2$) par pyrolyse H.F. à $600^\circ C$ sous azote.

$$y = \frac{p \text{ (PPP)} + p \text{ (PPB)} + p \text{ (PBP)} + p \text{ (BBP)}}{p \text{ (BBB)} + p \text{ (BBP)} + p \text{ (BPB)} + p \text{ (PPB)}}$$

soit sur la base des mêmes hypothèses que précédemment :

$$\bar{Y} = \frac{I \text{ (A)} + I \text{ (C)} + I \text{ (D)} + I \text{ (F)}}{I \text{ (G)} + I \text{ (F)} + I \text{ (E)} + I \text{ (C)}} = R$$

On a reporté les valeurs de R à côté de celles de $\bar{Y}$ dans le tableau 12 : la relation considérée n'est pas vérifiée.

C - DISCUSSION.

1 - Echantillons de la série B.

a - Pour la série B donc, la relation $I \text{ (D)}/I \text{ (E)} = \bar{Y}$ est vérifiée et donc, la copolymérisation suit en principe les lois de l'effet terminal. Il convient de noter qu'on a là une méthode simple, rapide et efficace de dosage de composition de copolymères propène-butène non marqués, synthétisés avec le système $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ et qui serait facilement applicable pour un contrôle industriel. ⁴

b - Si la copolymérisation suit le modèle à effet terminal, il faut également considérer que :

$$\frac{p \text{ (BBP)}}{p \text{ (PBP)}} = \frac{r_B}{x} \quad \text{et} \quad \frac{p \text{ (PPB)}}{p \text{ (BPB)}} = r_{px}$$

On peut considérer que la valeur de $\bar{X}$ définie plus haut constitue une assez bonne approximation de la valeur moyenne de x, car x varie dans des limites relativement restreintes. On devrait vérifier les relations :

$$\frac{I \text{ (C)}}{I \text{ (E)}} = r_{p\bar{X}} \quad \text{et} \quad \frac{I \text{ (F)}}{I \text{ (D)}} = \frac{r_B}{\bar{X}}$$

Or, il se trouve en fait que, d'après les résultats consignés dans le tableau 12 :

$$r_{p\bar{X}} \simeq 2,5 \frac{I \text{ (C)}}{I \text{ (E)}} \quad \frac{r_B}{\bar{X}} \simeq 2 \frac{I \text{ (F)}}{I \text{ (D)}}$$

$\bar{X}$ se trouvant au numérateur dans l'une des expressions et au dénominateur dans l'autre, les valeurs et le sens des coefficients de

proportionnalité sont tels qu'ils ne peuvent être dus à une erreur sur la valeur moyenne $\bar{X}$ (qui devrait, sinon, être extérieure à l'intervalle x_0 - x_f). Il faudrait donc admettre que ce sont les valeurs de r_p (2,4) et r_B (0,5) qui sont erronées.

c - Par ailleurs, on peut, à partir des valeurs de $\bar{X}$ supposées suffisamment approchées, et des valeurs de 2,4 pour r_p , et 0,5 pour r_B , calculer en fonction de $\bar{Y}$, les probabilités des séquences trimères mixtes PPB, PBP, BPB et BBP. Les courbes de distribution obtenues ne décrivent pas de façon satisfaisante la distribution des séquences telle qu'elle apparaît par pyrolyse (figure 32) : avec les valeurs de 2,4 et 0,5, non seulement les maxima des distributions se situent autour de 33 % de monomère au lieu de 40 %, mais aussi les probabilités des triades mixtes "alternées" (PBP ou BPB) sont du même ordre, (mais moins élevées) que celles des triades "séquencées" (PPB ou BBP) alors que dans les pyrolysats, il y a beaucoup plus de trimères alternés que de séquencés. Or, ce sont les valeurs de r_p et r_B qui déterminent l'allure de ces courbes de répartition des concentrations des diverses triades.

d - On est donc amené à considérer que les valeurs de r_p et r_B sont erronées, et à leur appliquer un facteur de correction de l'ordre de 0,4 pour r_p et de 0,5 pour r_B . La distribution de séquences obtenue est alors beaucoup plus proche de la distribution déterminée par chromatographie pyrolytique. La recherche empirique de la meilleure concordance (figure 33) conduit à adapter les valeurs :

$$r_p = 1 \pm 0,2$$

$$r_B = 0,15 \pm 0,05$$

Ce réajustement des valeurs des taux de réactivité est tout à fait plausible étant donné l'incertitude de la méthode qui a servi à les mesurer (figure 34) : les taux de réactivité sont en effet déterminés à partir des valeurs des vitesses initiales de polymérisation ; or la première mesure est effectuée après 10 minutes et la suivante 30 minutes plus tard.

e - Quelles que soient les valeurs des taux de réactivité, on peut considérer que :

$$\frac{I(C)}{I(E)} = (r_p X)$$

$$\frac{I(F)}{I(D)} = \left(\frac{r_B}{x} \right)$$

Puisque, comme on a vu, les longueurs moyennes instantanées de séquences sont données par :

$$\bar{\mu}_p = 1 + r_p x$$

$$\bar{\mu}_B = 1 + r_B/x$$

On peut avoir une estimation de la longueur moyenne $\bar{\mu}$ des séquences au sein du copolymère :

$$\bar{\mu}_p = 1 + \frac{I(C)}{I(E)}$$

$$\bar{\mu}_B = 1 + \frac{I(F)}{I(D)}$$

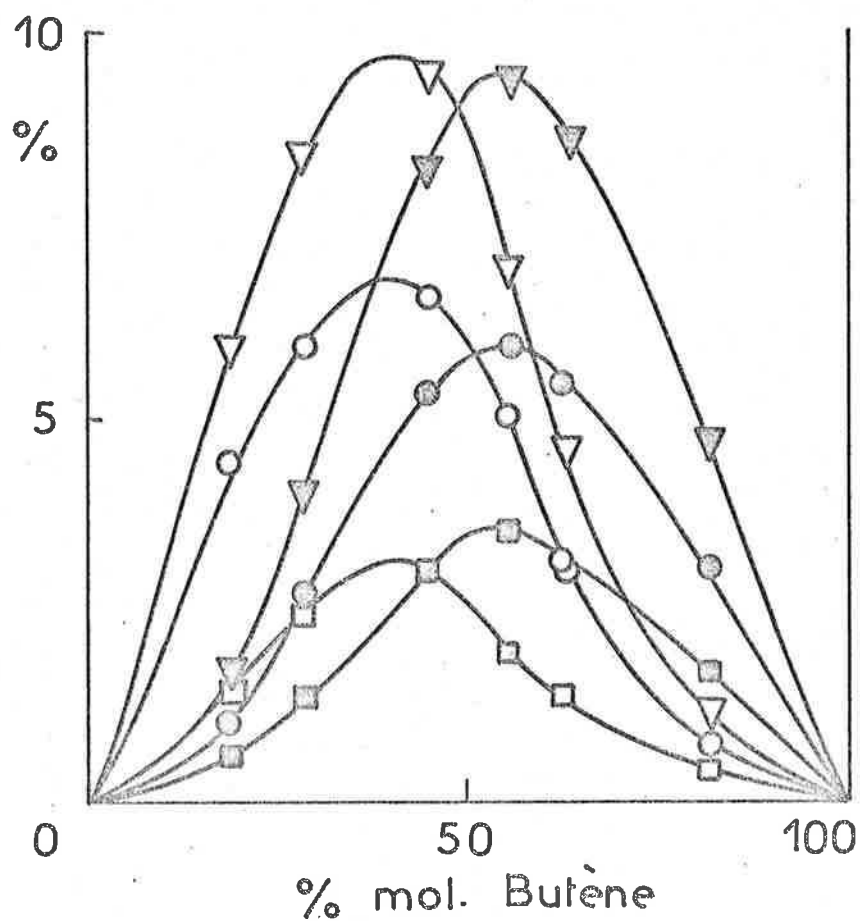
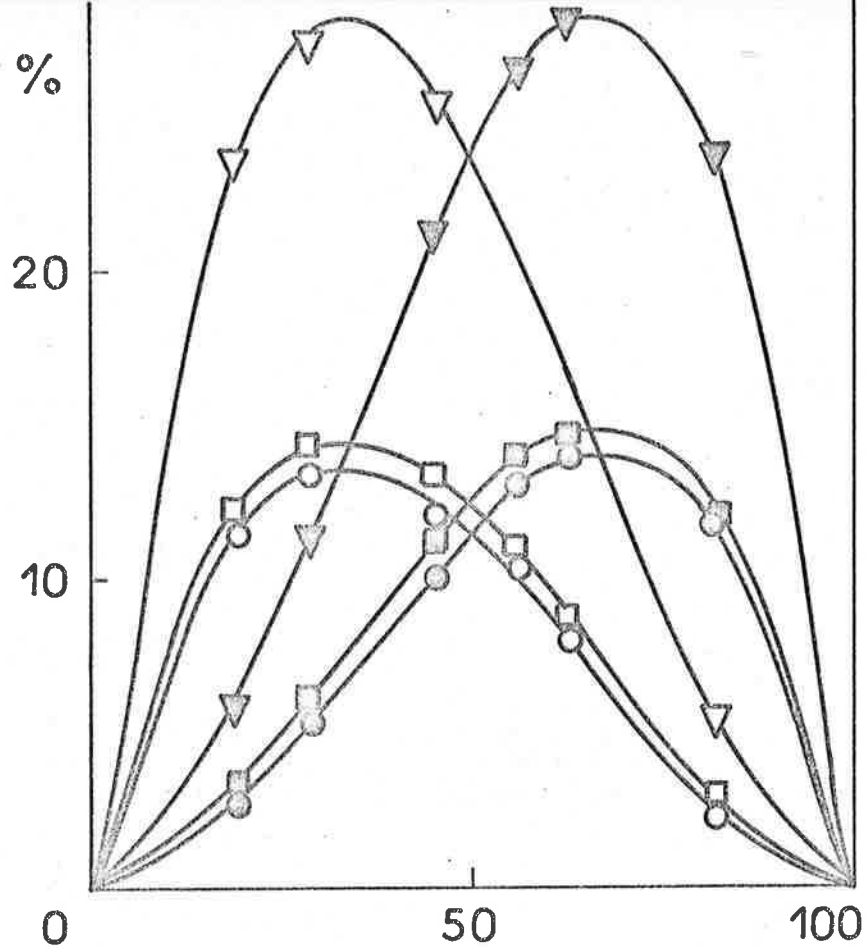


Figure 32

a) Probabilités des séquences : □ : PPB ; ○ : PBP ; ▽ : PPE+PEP ;
 ▽ : BBP+BBP ; ◐ : BPB ; ◑ : BBP au sein des copolymères de la série B
 ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) calculées en supposant les taux de réactivité de
 $r_P = 2,4$ et $r_B = 0,5$ - b) Rendements pyrolytiques des échantillons de
 la série B en trimères correspondants : □ : C (PPB) ; ○ : D (PBP) ;
 ▽ : CPE ; ◐ : E (BPB) ; ◑ : F (BBP) ; ▽ : E:FP.

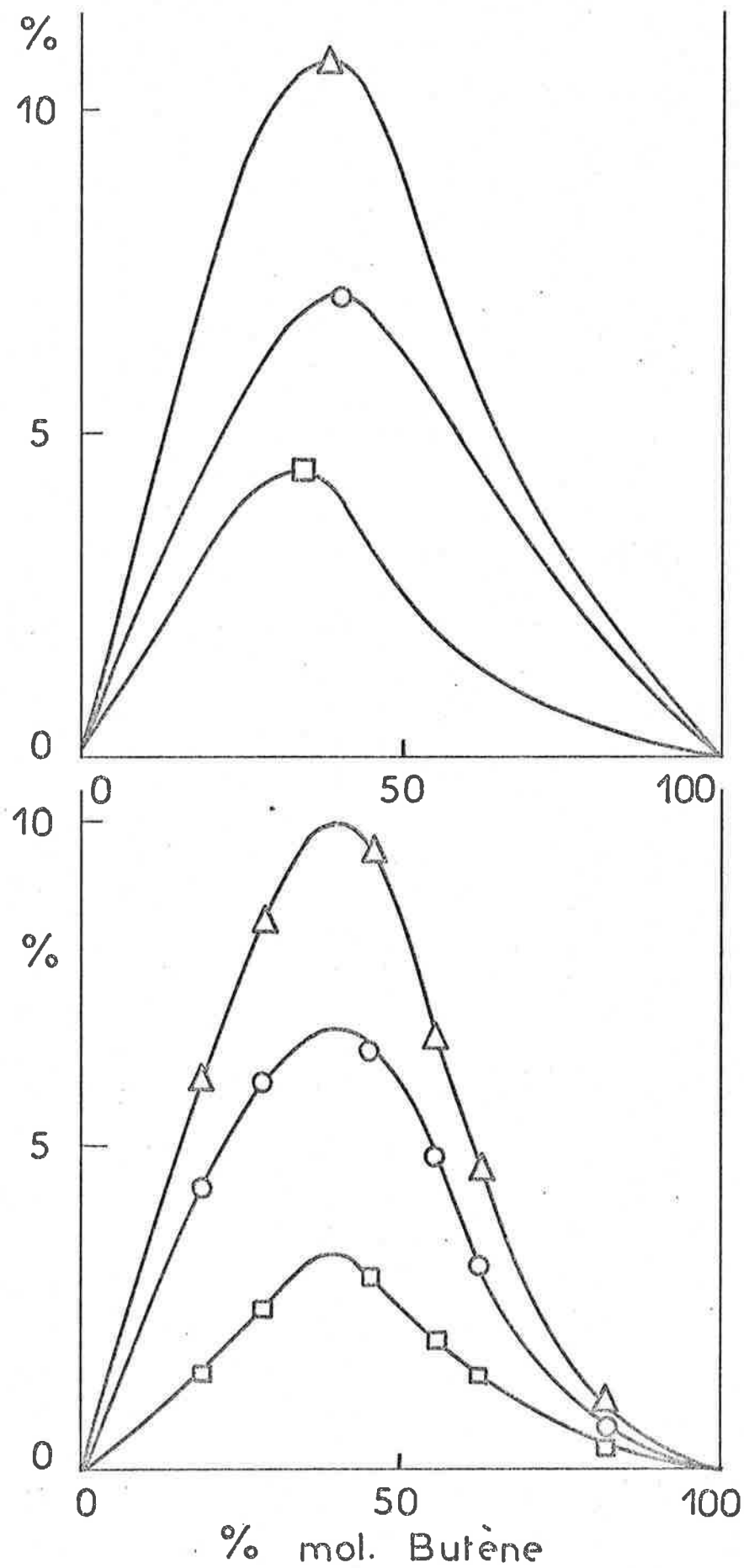


Figure 33

a) Probabilités de séquences : $\square$: PPB ; $\circ$: PBP ; $\triangle$: PPB+PBP dans les copolymères de la série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) calculées à partir des valeurs $r_p = 1$ et $r_B = 0,15$ des taux de réactivité, qui rendent compte de la meilleure façon de la distribution effective des produits de pyrolyse correspondants (rappelée en b).

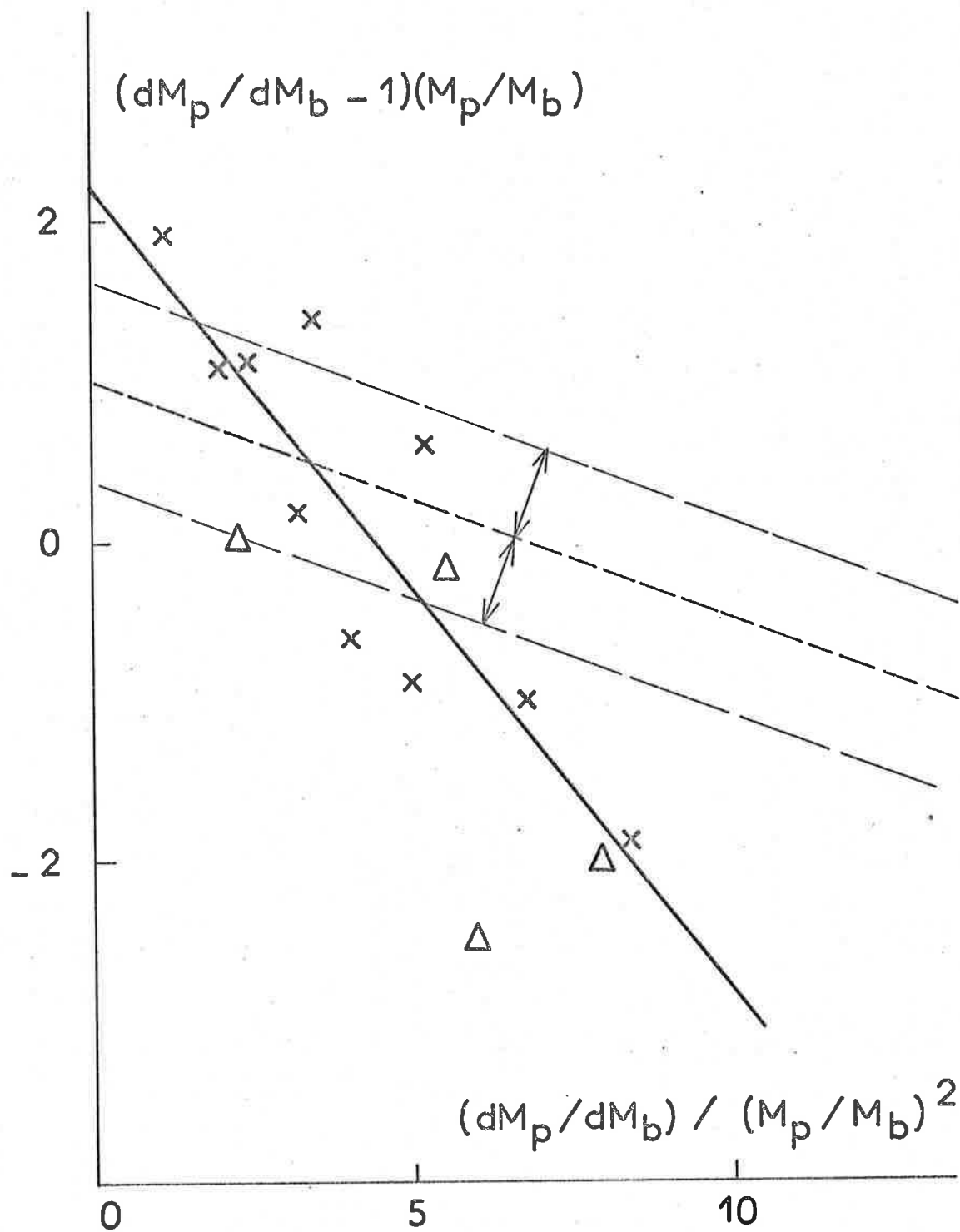


Figure 34

Diagramme de FINEMANN et ROSS employé pour déterminer les valeurs de $r_p = 2,4 \pm 0,4$ et $r_B = 0,5 \pm 0,2$ (108).

Les valeurs ainsi obtenues sont nettement inférieures aux valeurs calculées à partir de $\bar{X}$, $r_p = 2,4$ et $r_B = 0,5$ (figure 35) :

$$\overline{\mu}'_p = 1 + 2,4 \bar{X}$$

$$\overline{\mu}'_B = 1 + \frac{0,5}{\bar{X}}$$

f - Ce dernier résultat et la très faible valeur trouvée pour r_B (d'où une distribution statistique des unités butène au sein du polypropène), expliquent l'importance de la diminution du taux de cristallinité au voisinage de l'équicomposition, qui avait été mise en évidence par diffractométrie X (figure 19). Ceci est par ailleurs en accord avec l'aspect collant et caoutchouteux des copolymères dans ce domaine de composition, et avec leurs faibles masses molaires (B_4 tableau 3).

2 - Echantillons de la série A.

a - Si la distribution de séquences ne correspond pas à priori à une statistique de MARKOV, la variation du rapport I (D)/I (E) en fonction de $\bar{Y}$ est représentée par une droite, ce qui permet un dosage de composition simple et rapide.

b - Cependant, le fait que le rapport I (D)/I (E) n'est plus égal au rapport molaire propène/butène P_m/B_m mesuré par chromatographie en phase gazeuse, mais en est une fonction linéaire, peut trouver une explication si l'on reprend les hypothèses déjà vues lors de la discussion des résultats de diffractométrie X, selon lesquelles il y aurait deux types de sites actifs à la surface du système catalytique $AlEt_2X-TiCl_3$ (137, 138). Si en effet on appelle P_m et B_m les quantités de monomères consommées (mesurées par chromatographie en phase gazeuse) et P_c et B_c les quantités au sein du copolymère et si l'on admet qu'il y a homopolymérisation de B_H moles de butène, il en découle que :

$$\frac{I(D)}{I(E)} = \frac{P_c}{B_c} = \frac{P_m}{B_m - B_H} = 1,415 \left(\frac{P_m}{B_m} + 0,184 \right) = \bar{Y}'$$

En conséquence :

$$\frac{B_H}{B_m} = \frac{0,415 \frac{P_m}{B_m} + 0,26}{1,415 \frac{P_m}{B_m} + 0,26}$$

En remplaçant P_m/B_m par les valeurs expérimentales, il vient :

$$\frac{B_H}{B_m} (A_2) = 0,355 \quad \frac{B_H}{B_m} (A_3) = 0,431 \quad \frac{B_H}{B_m} (A_4) = 0,615$$

Ainsi l'échantillon A_2 serait un mélange de copolymère de rapport molaire $P_c/B_c = 3,05$ et de polybutène, dans le rapport molaire copolymère/homopolymère = $C/H = 7,35$. Pour A_3 , $P_c/B_c = 1,35$ et $C/H = 3,1$; pour A_4 , $P_c/B_c = 0,57$ et $C/H = 0,985$.

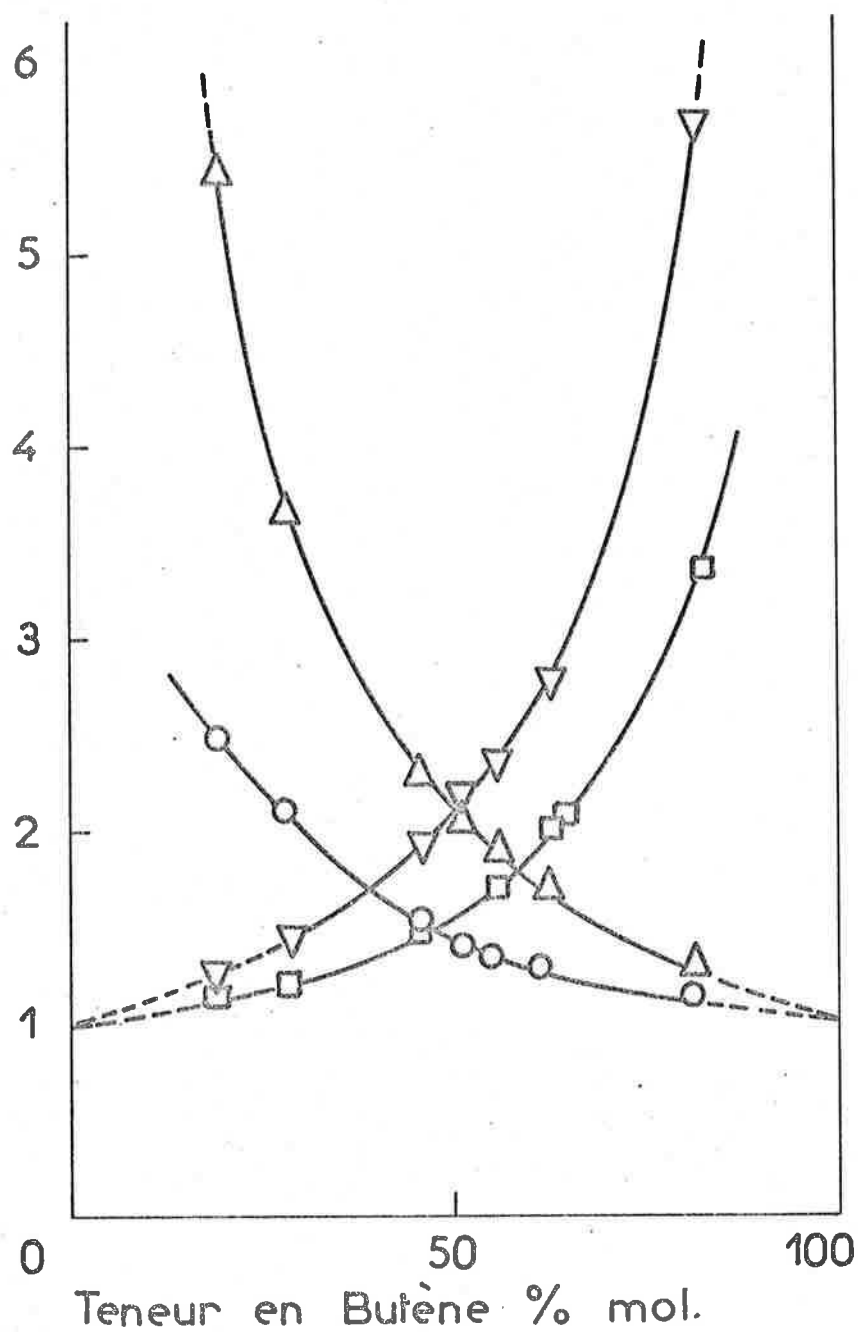


Figure 35

Longueurs moyennes des séquences Pn $\bar{\mu}_P$ et Bn $\bar{\mu}_B$, théoriques Δ : $\bar{\mu}_P = 1 + 2,4 \bar{X}$ et ∇ : $\bar{\mu}_B = 0,5/\bar{X}$ et pratiques $\circ$: $\bar{\mu}_P = 1 + r_P \bar{X} = 1 + (C/E)$ et $\square$: $\bar{\mu}_B = 1 + (\bar{r}_B/\bar{X}) = 1 + \frac{F}{D}$

c - Cette hypothèse d'une homopolymérisation partielle du butène serait étayée par les résultats de diffractométrie $\bar{X}$; la plus faible teneur en butène de la fraction copolymère expliquerait que l'extrémité de la branche polypropénique de la courbe donnant la variation du taux de cristallinité en fonction de la composition soit moins pentue que pour les séries B et B', les séquences Pn étant, à rapport $P_m/B_m = \bar{Y}$ égal, plus longues ; la superposition d'une cristallinité purement polybuténique à la précédente serait responsable de l'"effacement" du minimum au voisinage de $\bar{Y} = 1$.

Si donc on veut examiner, à travers les résultats de pyrolyse, la distribution des séquences au sein du copolymère, il convient de corriger les rendements en trimères mixtes, qui ont été mesurés en pourcentage du total des produits de pyrolyse du mélange copolymère-homopolymère. Si on admet que seul le butène est homopolymérisé et que, par conséquent, tout le propène se retrouve au sein du copolymère, il faut également corriger le rendement en produit A (C_9). La correction, faite en fonction du rapport C/H conduit aux valeurs, rassemblées dans le tableau 13. Si, comme il est logique, on admet que le rapport $\bar{Y}' = I(D)/I(E)$ représente bien la composition de la partie copolymère comme pour les séries B et B', les courbes de rendement en trimères mixtes en fonction de la composition "expérimentale" sont telles que représentées sur les figures 36a et 37a. Le niveau du rendement en C_{11} et l'aplatissement de la courbe relative au pic C (séquence PPB) font que ces courbes de distribution ne peuvent être décrites de façon satisfaisante par une statistique de MARKOV.

D'autre part, les valeurs du rapport copolymère/homopolymère précédemment calculées supposent que l'homopolymérisation concerne 35,5 % pour A_2 , 43 % pour A_3 et 61,5 % pour A_4 , du butène consommé pendant la synthèse de l'échantillon, ce qui est beaucoup. Cette hypothèse ne rend donc pas compte de façon satisfaisante des faits expérimentaux.

d - On peut par contre ne pas effectuer, sur les courbes de rendement en trimères, de correction en fonction d'une éventuelle homopolymérisation, mais s'en tenir à la seule correction en fonction de la composition "expérimentale" $\bar{Y}' = I(D)/I(E)$, ce qui revient à étendre à la série A la validité du dosage à partir des pics D et E, établie sur les séries B et B', et à considérer que l'échantillon courant de la série A est constitué du seul copolymère de composition $\bar{Y}'$. Cette dernière supposition s'appuie également sur le fait que, pour la série A, le rapport

$$S = 3I(A) + 2[I(C) + I(D)] + I(E) + I(F)/I(C) + I(D) + 2[I(E) + I(F)] + 3I(G)$$

qui constitue en quelque sorte un "bilan total" de composition dont la validité est acceptable pour les séries B et B', a des valeurs très proches des valeurs, expérimentales elles aussi, de $\bar{Y}'$ (tableau 12). Si donc on effectue la seule correction "de composition expérimentale", on obtient les courbes de rendements des figures 36b et 37b, semblables à celles de la série B (figures 28, 29 et 32b) et qui

Réf.	% mol. Butène	C ₉ A %	C ₁₀ (C+D) %	C ₁₁ (E+F) %	C ₁₀ C %	C ₁₀ D %	C ₁₁ E %	C ₁₁ F %
A ₁	0	29,8						
A ₂	33,7	18,9	9,15	3,4	2,16	7	2,3	11,5
A ₃	56,5	10,6	10,5	9,3	2,6	7,8	5,7	3,6
A ₄	82	5,5	8,16	14,4	2,5	5,7	9,7	4,8
A ₅ S	100							
A ₅ I	100							

Tableau 13

Rendements en principaux trimères des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I/TiCl}_3 = 1$), corrigés en fonction du taux (calculé) d'homopolymérisation éventuelle d'une partie du butène. cf. figures 36a et 37a.

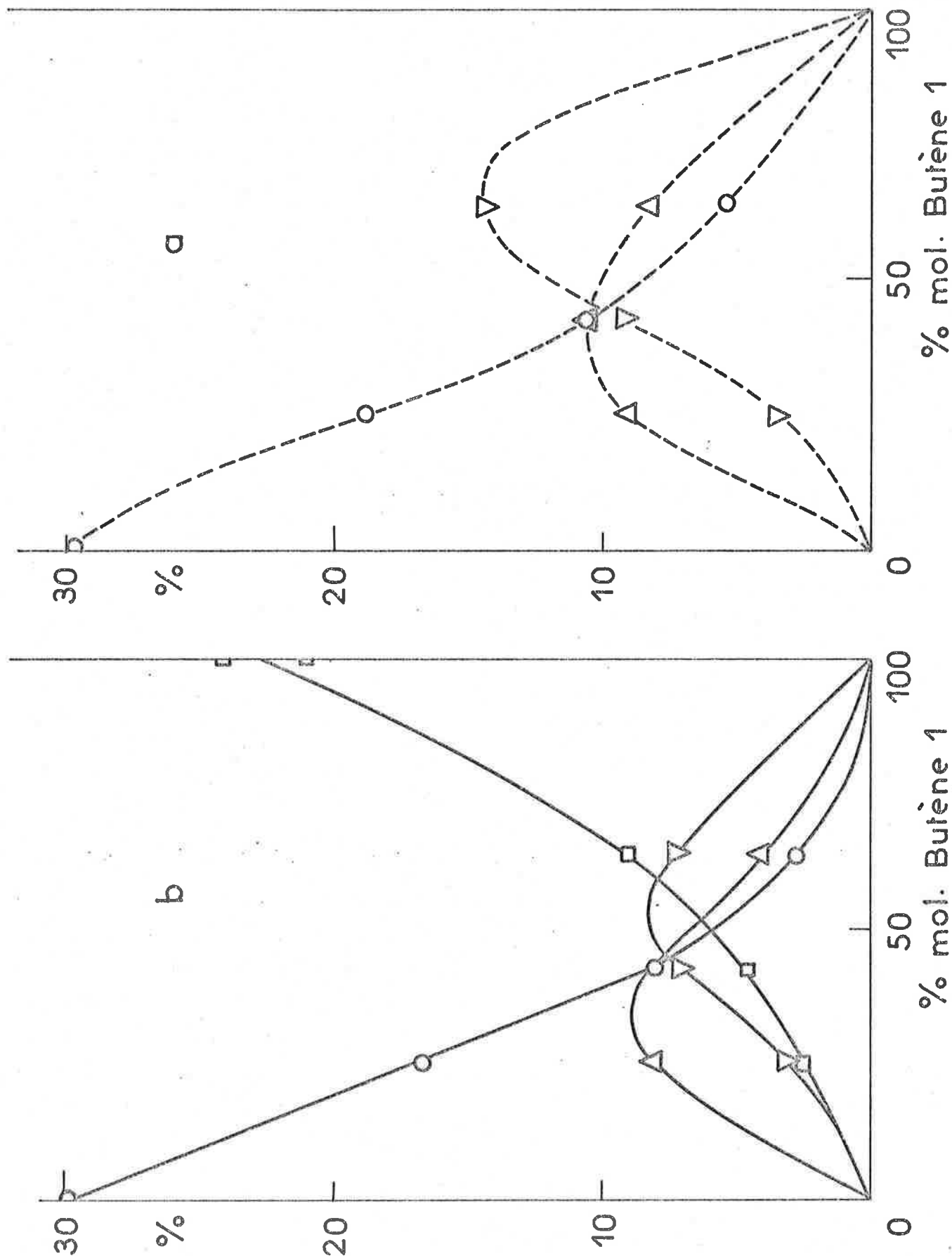


Figure 36

Rendements en trimères des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$) corrigés en fonction a) du rapport $\bar{Y}' = \text{I(D)}/\text{I(E)}$ (composition "expérimentale" du copolymère) et d'un éventuel rapport copolymère/homopolymère ; b) du seul rapport $\bar{Y}'$. Cf. figures 27, 28, 31 et tableau 12. O : C₉ (A) ; Δ : C₁₀ (C+D) ; ∇ : C₁₁ (E+F) ; $\square$: C₁₂ (G).

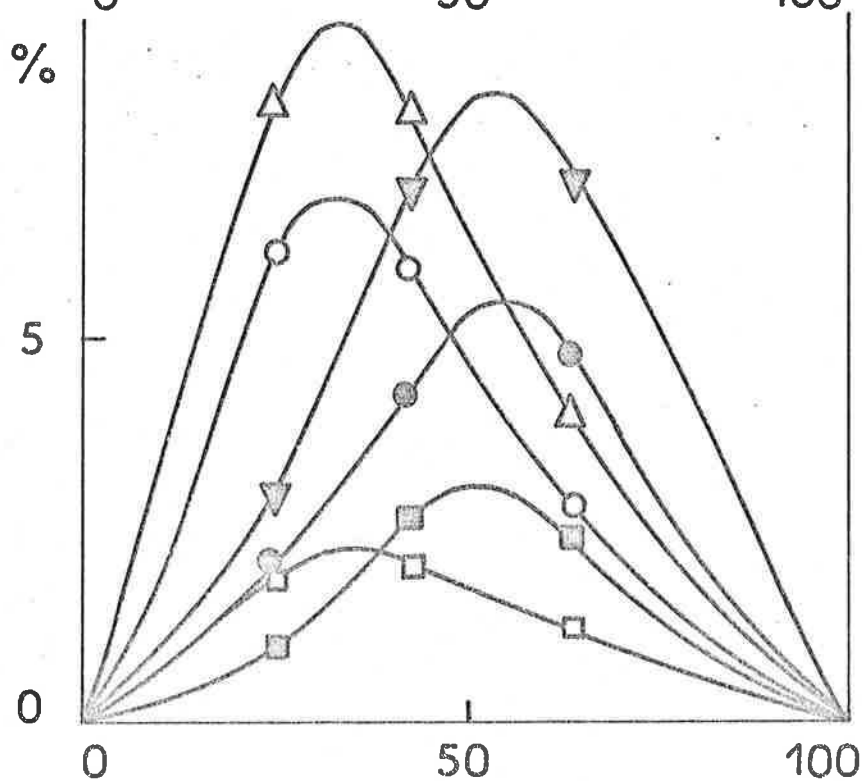
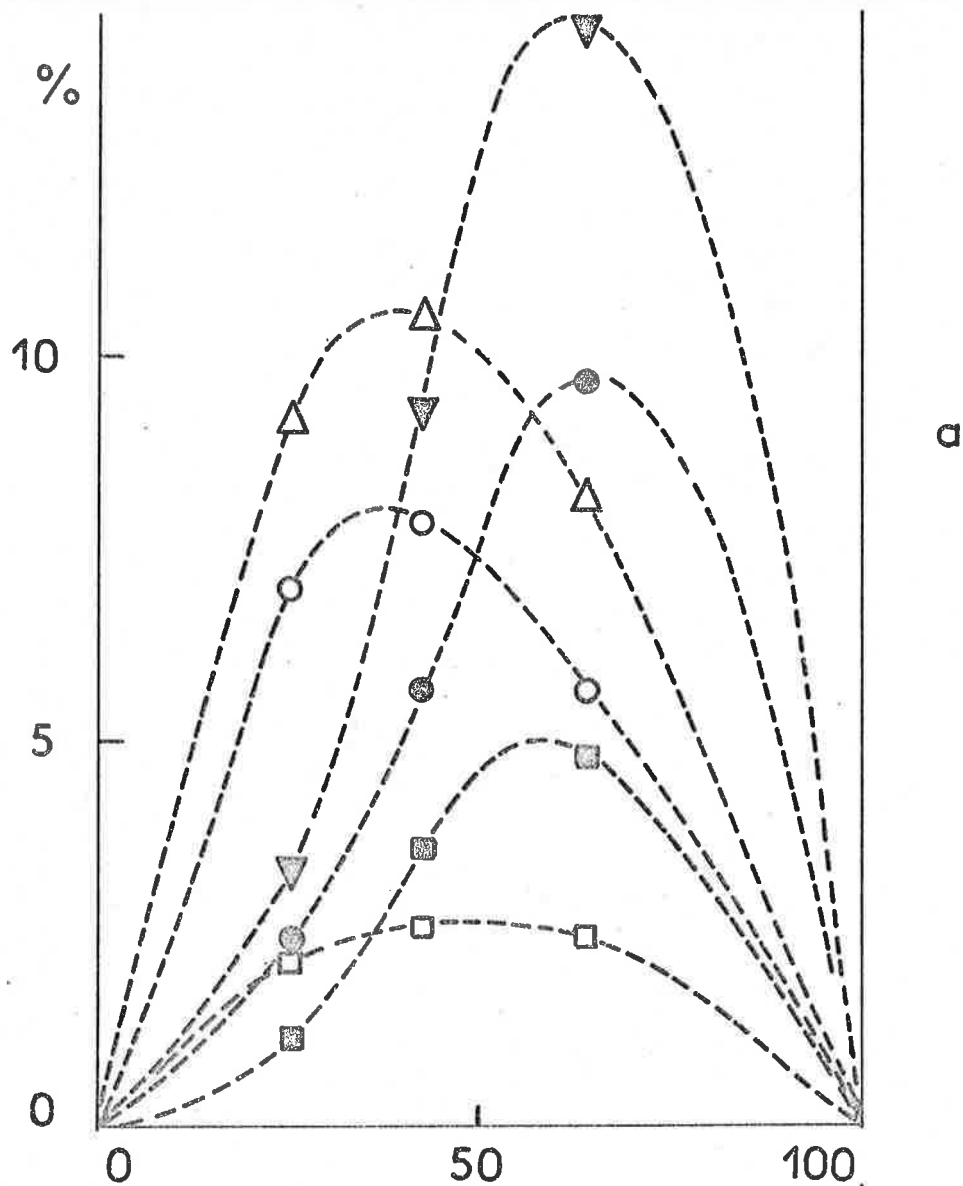


Figure 37

Rendements en trimères $\square$: C (PPB) ; $\circ$: D (PBP) ; $\triangle$: C+D ; $\bullet$: E (BPB) ; $\blacksquare$: F (BBP) ; $\blacktriangledown$: E+F des échantillons de la série A ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 1$) corrigés en fonction
a) de la composition "expérimentale" $\bar{Y}' = I(D)/I(E)$ et d'un éventuel rapport
de l'algène/homopolymère ; b) du même rapport $\bar{Y}'$. On rapprochera la Figure 37b de 33a.

peuvent être, elles aussi, décrites de façon assez satisfaisante par une statistique de MARKOV d'ordre 1 basée sur les valeurs $r_p = 1$ et $r_B = 0,15$ (figure 33a).

Comme on a supposé que l'échantillon ne contenait pas d'homopolymère, mais uniquement du copolymère de composition $\bar{Y}'$, on est amené à penser que le butène "manquant" serait non pas homopolymérisé mais consommé par des réactions de désactivation de sites sans polymérisation, ou d'oligomérisation, ou bien encore d'isomérisation. Cependant, si ici aussi on admet que tout le propène consommé au cours de la synthèse se retrouve dans le copolymère, désactivation, oligomérisation, ou isomérisation "bloqueraient" encore 35,5 % pour A_2 , 43 % pour A_3 et 61,5 % pour A_4 , du butène consommé ; ces valeurs sont très élevées même si l'on tient compte de ce que la variété "AA" du $TiCl_3$, utilisée pour ces synthèses, favorise les réactions d'isomérisation du butène-1 en butène-2 non polymérisable.

Une autre cause possible du déficit apparent en butène par pyrolyse peut être trouvée dans les conditions mêmes de la pyrolyse H. F., sans pour autant exclure les précédentes. En effet, le chauffage est extrêmement rapide (on a vu que le support atteignait $600^\circ C$ en 30 ms environ), mais il est néanmoins certain que la pyrolyse, particulièrement au sein de l'échantillon, commence à une température inférieure ; les polymères de la série A étant nettement plus cristallins que ceux des autres séries, il est possible que certains fragments très lourds des parties les plus cristallines, plus stables, soient volatilisés sans subir de dégradation en produits volatils, d'où un certain "effet de mémoire" de la texture initiale de l'échantillon. Les fragments très lourds ainsi obtenus ne seraient pas détectables par le couplage pyrolyse-chromatographie sous la forme ici employée. Le déficit en butène s'expliquerait par le fait que la fraction la plus cristalline des échantillons serait la plus riche en butène, ce qui est en accord avec le fait que la cristallinité du polybutène est supérieure à celle du polypropène, et la branche "polybuténique" de la courbe donnant le taux de cristallinité en fonction de la composition (figure 19) plus pentue que la branche "polypropénique".

Ce même phénomène pourrait également expliquer que le rendement en trimères soit plus faible pour le polybutène que pour le polypropène même dans la série B, le polybutène étant ici aussi plus cristallin que le polypropène. La validité du dosage de composition à partir des produits de pyrolyse serait due à la moindre influence de la cristallinité pour les copolymères de la série B, peu cristallins.

Dans le cas des échantillons de la série A donc, il est probable que les résultats de pyrolyse sont faussés dans les conditions de pyrolyse choisies par l'effet de mémoire dû à la cristallinité, sans qu'on puisse exclure la possibilité d'une incertitude sur la composition par suite de réactions d'oligomérisation ou d'isomérisation, pendant la synthèse.

C O N C L U S I O N

Les travaux exposés dans ces pages visaient à déterminer la structure moléculaire de copolymères propène-butène. La complexité des relations entre la distribution des séquences et les propriétés physiques mesurables fait que c'est la chromatographie pyrolytique qui a été choisie pour méthode principale, comme devant permettre d'examiner directement des fragments de chaîne.

Avant d'aborder cette étude de structure elle-même, on a procédé à une caractérisation physico-chimique des échantillons : les masses molaires ont été étudiées par chromatographie de partition sur gel, les échantillons ont été soumis à l'analyse par spectrométrie infra-rouge, les formes et taux de cristallinité ont été déterminés par diffractométrie X et microcalorimétrie différentielle. Il ressort de cette étude préliminaire que les produits synthétisés avec le système catalytique $\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3$ sont les plus cristallins et les mieux définis ; les polymères préparés avec $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ sont moins cristallins et ont des masses molaires plus faibles, et le rapport $\text{Al}/\text{Ti} = 3$ conduit à des produits plus cristallins que $\text{Al}/\text{Ti} = 2$; enfin le système catalytique $\text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3$ donne des polymères pratiquement amorphes, comme il était prévisible. Les études de diffractométrie X et microcalorimétrie différentielle, dont les résultats quantitatifs sont parallèles, se sont révélées complémentaires au point de vue qualitatif, en permettant notamment de différencier les formes I et I' du polybutène. La forme III du polybutène est apparue comme la forme préférentielle de cristallisation du polybutène dans certaines conditions thermodynamiques (60°C) la proportion entre formes I' et III étant, toutes choses égales par ailleurs, fonction de la régularité du polymère.

Les fragments caractéristiques de la structure des copolymères et les plus courts possibles étant les "trimères" correspondant aux triades et formés par transfert d'hydrogène intramoléculaire 1-5 au cours de la pyrolyse (étape de propagation), on a étudié plus particulièrement la fraction $\text{C}_9\text{-C}_{12}$ des pyrolysats, après avoir vérifié que le domaine optimal de température de pyrolyse pour la formation de ces trimères se situait vers $550\text{-}600^\circ \text{C}$. La complexité relative de ces produits de pyrolyse a été la cause de difficultés d'identification qui ont pu être résolues pour l'essentiel en recourant à la spectrométrie de masse et à l'hydrogénation des pyrolysats ; si on a pu effectuer un repérage satisfaisant des principaux produits de pyrolyse, il n'a pas été possible de les identifier formellement.

Dans un premier temps, il s'est avéré que chacun des systèmes catalytiques étudiés donnait effectivement lieu à copolymérisation, les pyrogrammes de copolymères comportant des pics nouveaux (et intermédiaires) par rapport à ceux des homopolymères et de leurs mélanges.

Par ailleurs, pour les trois séries A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$), B' ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 3$), et B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$) les rapports des pics

correspondant aux triades "alternées" PBP (C_{10}) et BPB (C_{11}) varient linéairement en fonction du rapport molaire propène/butène déduit de la consommation des monomères pendant la synthèse. Il s'ensuit une possibilité de dosage simple et rapide, après étalonnage ; dans le cas des systèmes $AlEt_3/TiCl_4$, le dosage de composition se fait sans étalonnage préalable, le rapport expérimental entre les deux pics étant directement égal au rapport molaire P/B. Il semble qu'il s'agisse là de la seule méthode qui permette un dosage de composition précis des copolymères propène-butène.

La corrélation entre les rendements en trimères par pyrolyse et les probabilités des triades correspondantes (calculées à partir des données cinétiques) montre que la copolymérisation sur les systèmes $AlEt_3/TiCl_4$ correspond au modèle à effet terminal, et la distribution des séquences au sein des copolymères à une statistique de MARKOV d'ordre 1. Cependant les rendements en trimères "séquencés" et "alternés" PPB et PBP, ou BBP et BPB, ne reflètent pas les probabilités des triades correspondantes, calculées à partir des valeurs $r_P = 2,4$ et $r_B = 0,5$. La distribution des produits trimères de pyrolyse est décrite de façon plus satisfaisante par une statistique de MARKOV d'ordre 1 basée sur les valeurs $r_P = 1 \pm 0,2$ et $r_B = 0,15 \pm 0,05$ des taux de réactivité. Ces valeurs sont plausibles si l'on tient compte de l'incertitude inhérente à la mesure des taux de réactivité à partir de la cinétique de copolymérisation. Leur validité est toutefois limitée par le fait qu'on ne mesure ici que les probabilités moyennes, par rapport au temps cette fois, des séquences considérées, sans connaître les courbes cinétiques de copolymérisation. Il doit être possible de mesurer les taux de réactivité et les distributions de séquences à partir des résultats de pyrolyse, et avec une grande précision, mais à condition d'opérer sur des copolymères synthétisés "à composition constante".

Dans le cas des échantillons préparés avec le système $AlEt_3/TiCl_3 = 1$, le rapport des intensités des deux pics D (PBP) et E² (BPB) permet encore le dosage de composition, mais après étalonnage, la mesure directe donnant une valeur qui correspond à un copolymère synthétisé selon le modèle "à effet terminal", mais moins riche en butène que prévu. Ce défaut en butène serait dû, dans les conditions expérimentales choisies, à un "effet de mémoire" de la structure initiale des parties les plus cristallines et les plus riches en butène qui ont en conséquence un rendement en produits volatils inférieur, sans qu'on puisse exclure la possibilité d'une perte en butène par oligomérisation ou isomérisation pendant la synthèse.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) C.G. WILLIAMS, Trans. Roy. Soc. London, 1860, 150, 241.
- (2) A.I.M. KEULEMANS, S.G. PERRY, Nature, 1962, 193, 1 073.
- (3) A.I.M. KEULEMANS, C.A.M.G. CRAMERS, J. of G.C., 1967, 5, 58.
- (4) J.H. DHONT, Nature, 1961, 192, 747.
- (5) L.A. WALL, Analytical Chemistry of Polymers. II : Molecular structures & Chemical Groups G.M. KLINE Ed., Interscience, 1962, p. 181.
- (6) S.L. MADORSKY, S.P.E. Journal, 1962, 18, 1 482.
- (7) S.L. MADORSKY, S. STRAUS, J. Res. N.B.S., 1954, 53, 361.
- (8) S.L. MADORSKY, S. STRAUS, J. Res. N.B.S., 1955, 55, 223.
- (9) J. HASSLAM, A.R. JEFFS, Chem. & Ind., 1959, 1 959, 722.
- (10) W.H.T. DAVISON, S. SLANEY, A.L. WRAGG, Chem. & Ind., 1954, 1 954, 1 356.
- (11) S. LEGHISSE, C.A. CARAZZOLO, An. Chim. Roma, 1959, 49, 1 621.
- (12) G. DE ANGELIS, P. IPPOLITI, N. SPINA, La Ric. Sci. Roma, 1958, 28, 1 444.
- (13) H. FEUERBERG, H. WEIGEL, Kautschuk u. Gummi, 1962, 15, 276.
- (14) L. REGINATO, Makromol. Chem., 1970, 132, 113.
- (15) L. REGINATO, Makromol. Chem., 1970, 132, 125.
- (16) Y. TSUCHIYA, K. SUMI, J. Polym. Sci. B, 1968, 6, 357.
- (17) Y. TSUCHIYA, K. SUMI, J. Polym. Sci. A1, 1968, 6, 415.
- (18) Y. TSUCHIYA, K. SUMI, J. Polym. Sci. A1, 1969, 7, 813.
- (19) Y. TSUCHIYA, K. SUMI, J. Polym. Sci. A1, 1969, 7, 1 599.
- (20) H. CHERDON, L. HOEHR, W. KERN, Angew. Chem., 1961, 73, 215.
- (21) M. WANDEL, H. TENGLER, Glas Instr. Techn., 1965, 9, 297.
- (22) W.B. SWANN, J.P. DUX, Anal. Chem., 1961, 33, 654.
- (23) E.A. RADELL, H.C. STRUTZ, Anal. Chem., 1959, 31, 1 890.
- (24) R.S. PORTER, AS. HOFFMAN, J.F. JOHNSON, Anal. Chem., 1962, 34, 1 179.
- (25) K. ETTRE, P.F. VARADI, Anal. Chem., 1962, 34, 752.
- (26) K. ETTRE, P.F. VARADI, Anal. Chem., 1963, 35, 69.
- (27) G.C. HEWITT, B.T. WITHAM, Analyst, 1961, 86, 643.
- (28) C.E. LEGATE, H.D. BURNHAM, Anal. Chem., 1960, 32, 1 049.
- (29) R.T. CONLEY, Develop. Appl. Spectry, 1965, 4, 377.
- (30) W.C. HAMPTON, U.S. 3.179.499 (cl. 23-253), 20 avril 1965, Appl. 12 décembre 1961.

- (31) B. GROTEN, Anal. Chem., 1964, 36, 1 206.
- (32) D. DEUR-SIFTAR, T. BISTRICKI, T. TANDI, J. Chromatog. Netherland, 1966, 24, 404.
- (33) D. DEUR-SIFTAR, J. of GC, 1967, 5, 72.
- (34) D. DEUR SIFTAR, V. SVOB, J. Chromatog. Netherland, 1970, 51, 59.
- (35) J.C. DANIEL, Rapport final DGRST Action concertée Chimie Macromol. Contrats n° 64 000 25, 67 007 55, Décembre 1968.
- (36) S.B. MARTIN, R.W. RAMSTAD, Anal. Chem., 1961, 33, 982.
- (37) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, Polymer, 1961, 2, 27.
- (38) T. FUJINAGA, T. KUWAMOTO, Japan Analyst, 1961, 10, 911.
- (39) J.C. STERNBERG, R.L. LITTLE, Anal. Chem., 1966, 38, 321.
- (40) R.C. CAVENAH, THERON - JOHNS, Analyzer, 1966, 7, 3.
- (41) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, Nature, 1959, 183, 167.
- (42) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, S.C.I. Monograph, 1963, 17, 267.
- (43) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, Makromol. Chem., 1962, 54, 230.
- (44) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, D. SUNDERLAND, Polymer, 1967, 8, 523.
- (45) A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, D. SUNDERLAND, Polymer, 1967, 8, 537.
- (46) J. ZULAICA, G. GUIOCHON, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 4, 1 343.
- (47) J. ZULAICA, G. GUIOCHON, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 4, 1 351.
- (48) J. VOIGT, Kunststoffe, 1961, 51, 18.
- (49) J. VOIGT, Kunststoffe, 1961, 51, 314.
- (50) J. VOIGT, Kunststoffe, 1964, 54, 2.
- (51) J. VOIGT, Kunststoffe, 1965, 55, 458.
- (52) J. VOIGT, W.G. FISCHER, Chem. Z./Chem. App., 1964, 88, 919.
- (53) W.G. FISCHER, H.D. SCHLEBUSCH, G.I.T. Fachz. Lab., 1964, 8, 547.
- (54) J. STRASSBURGER, G.H. BRAUER, M. TRYON, A.F. FORZIATI, Anal. Chem., 1960, 32, 454.
- (55) J. JANAK, Nature, 1960, 185, 684.
- (56) J. JANAK, Gas Chromatography, RPW Ed. London, 1960, 387.
- (57) J.E. GUILLET, W.C. WOOTEN, R.L. COMBS, J. Appl. Polym. Sci., 1960, 3, 61.
- (58) W.H. PARRIS, P.D. HOLLAND, Brit. Plast., 1960, 33, 372.
- (59) D.L. MILLER, E.P. SAMSEL, J.C. COBLER, Anal. Chem., 1961, 33, 677.
- (60) D.F. NELSON, J.L. YEE, P.L. KIRK, Microchem. J., 1962, 6, 225.

- (61) O. MLEJNEK, Chem. Průmysl, 1961, 11, 604.
- (62) Y. BOURGEOIS, Inst. Chim. S.P.C.S., 13 mai 1961.
- (63) C.W. STANLEY, W.R. PETERSON, S.P.E. Trans., 1961, 2, 298.
- (64) F.T. EGGERTSEN, F.H. STROSS, J. Appl. Polym. Sci., 1966, 10, 1 171.
- (65) M. DIMBAT, F.T. EGGERTSEN, Microchem. J., 1965, 9, 500.
- (66) M. DIMBAT. Communication privée.
- (67) M. KREJCI, M. DEML, Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 3 071.
- (68) J. VAN SCHOOTEN, J.K. EVENHUIS, Polymer, 1965, 6, 343.
- (69) J. VAN SCHOOTEN, J.K. EVENHUIS, Polymer, 1965, 6, 561.
- (70) W.M. BARBOUR, J. of G.C., 1965, 3, 228.
- (71) J.C. COBLER, E.P. SAMSEL, S.P.E. Trans, 1962, 2, 145.
- (72) P. LEBEL, E. OBERT, Fr. 1 427 006.
- (73) G.M. BRAUER, L. Polym. Sci., 1965, 8, 3.
- (74) H. GIACOBBO, W. SIMON, Festschrift zum 60. Geburtstag von Jakob Buechi (X. Perlia Ed.) Verlag Schweizer. Apothekerverein: Zurich 1963 p. 199.
- (75) W. SIMON, H. GIACOBBO, Pharm. Acta Helv., 1964, 39, 162.
- (76) W. SIMON, H. GIACOBBO, Angew. Chem. (Int. Ed.), 1965, 4, 938.
- (77) W. SIMON, H. GIACOBBO, Chem. Ing. Techn., 1965, 37, 709.
- (78) W. SIMON, P. KRIEMLER, J.A. VOELLMIN, H. STEINER, J. of G.C., 1967, 5, 53.
- (79) D. NOFFZ, W. PFAB, Fresenius Z. Anal. Chem., 1967, 228, 188.
- (80) D. NOFFZ, W. BENZ, W. PFAB, Fresenius Z. Anal. Chem., 1968, 235, 121.
- (81) L. MICHAJLOV, P. ZUGENMAIER, H.J. CANTOW, Polymer, 1968, 9, 325.
- (82) L. MICHAJLOV, P. ZUGENMAIER, H.J. CANTOW, Polymer, 1971, 12, 70.
- (83) F.W. WILLMOTT, J. of Chromatog. Sci., 1969, 7, 101.
- (84) R.H. WILEY, P. VEERAGA, J. Phys. Chem., 1968, 72, 2 417.
- (85) O. F. FOLMER Jr., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1970, 11, 1 220.
- (86) B.T. GURAN, R.S. O'BRIEN, D. HANDERSON, Anal. Chem., 1970, 42, 115.
- (87) W.T. RISTAU, N.E. VANDERBORGH, Anal. Chem., 1970, 42, 1 848.
- (88) W.T. RISTAU, N.E. VANDERBORGH, Anal. Chem., 1971, 43, 702.
- (89) A.F. FARRE-RIUS, G. GUIOCHON, Anal. Chem., 1968, 40, 998.
- (90) D.A. VASSALO, Anal. Chem., 1961, 33, 1 823.

- (91) R. SIMHA, L.A. WALL, P. BLATZ, J. Polym. Sci., 1950, 5, 615.
- (92) N. GRASSIE, The Chemistry of high polymer degradation processes Butterworth Londres, 1956.
- (94) F. DOUE, G. GUIOCHON, Can. J. Chem., 1969, 47, 3 477.
- (95) F. DOUE, G. GUIOCHON, J. Phys. Chem., 1969, 73, 2 804.
- (96) D.L. FANTER, J.Q. WALKER, C.J. WOLF, Anal. Chem., 1968, 40, 2 168
- (97) F.O. RICE, A. KOSSIAKOFF, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 590.
- (98) C.A. GROB, H. KAMMULLER, Helv. Chim. Acta, 1957, 40, 2 139.
- (99) M.J. ROEDEL, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 6 110.
- (100) S.L. MADORSKY, D.Mc INTYRE, J.H. O'MARA, S. STRAUS, J. Res. N. B. S., 1962, 66, 307.
- (101) G. NENCINI, G. GIULIANI, T. SALVATORI, J. Polym. Sci. B, 1965, 3, 483.
- (102) G. NENCINI, G. GIULIANI, T. SALVATORI, J. Polym. Sci. B, 1965, 3, 749.
- (103) J.A. VOLLMIN, W. SIMON, R. KAISER, Z. Anal. Chem., 1967, 229, 1.
- (104) J.A. VOLLMIN, P. KRIEMLER, I. OMURA, J. SEIBL, W. SIMON, Microchem. J., 1966, 11, 73.
- (105) J.A. VOLLMIN, I. OMURA, J. SEIBL, K. GROB, W. SIMON, Helv. Chim. Acta, 1966, 49, 1 768.
- (106) M.C. TEN NOEVER de BRAUW, C. BRUNNEE, Z. Anal. Chem., 1967, 229, 321.
- (107) D. HENNEBERG, Z. Anal. Chem., 1967, 229, 355.
- (108) R. LAPUTTE, Thèse Faculté des Sciences, LYON.
- (109) R. LAPUTTE, A. GUYOT, Makromol. Chem., 1969, 129, 234.
- (110) A. GUYOT, J. GUILLOT, J. Chim. Phys., 1964, 61, 1 434.
- (111) I. HAYASHI, K. OHNO, Kobunshi Kagaku Z., 1965, 22, 446.
- (112) V.L. FOLT, J.J. SHIPMAN, S. KRIMM, J. Polym. Sci., 1962, 61, 17.
- (113) G. PIRLOT, Bull. Soc. Chim. Belg., 1949, 58, 28.
- (114) H.P. FRANCK, "Polypropylène", Polymer Monographs, Herb. MORAWETZ Editor, Mc Donald Technical & Scientific London, 1969.
- (115) I. KIRSCHENBAUM, Z.W. WILCHINSKY, B. GROTEN, J. Appl. Polym. Sci., 1964, 8, 2 723.
- (116) G. NATTA, M. PERALDO, G. ALLEGRA, Makromol. Chem., 1964, 75, 215.
- (117) I.D. RUBIN, "Poly (1-butène). Its preparation and properties", Polymer Monographs, H. MORAWETZ Editor, Mc Donald Technical & Scientific London, 1969.
- (118) H. WILSKI, T. GREWER, J. Polym. Sci. C, 1964, 6, 33.
- (119) I.D. RUBIN, J. Polym. Sci. B, 1964, 2, 747.
- (120) F. DANUSSO, G. GIANOTTI, Makromol. Chem., 1963, 61, 139.

- (121) H.W. COOVER Jr, R.L. Mc CONNEL, F.B. JOYNER, D.F. SLONAKER, R.L. COMBS, J. Polym. Sci. A1, 1966, 4, 2 563.
- (122) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, Rend. Acad. Naz. Lincei, 1957, 22, 11.
- (123) A. WEIDINGER, P.H. HERMANS, Makromol. Chem., 1961, 50, 98.
- (124) R. ZANETTI, P. MANARESI, G.C. BUZZONI, Chim. e Ind., 1961, 43, 735.
- (125) G. TOSI, M.P. LACHI, A. PINTO, Makromol. Chem., 1968, 120, 225.
- (126) G. NATTA, P. CORRADINI, M. CESARI, Rend. Acad. Naz. Lincei, 1956, 21, 365.
- (127) A. TURNER-JONES, J.M. AIZLEWOOD, D.R. BECKETT, Makromol. Chem., 1964, 75, 134.
- (128) G. NATTA, P. CORRADINI, Nuovo Cimento Suppl., 1960, 15, 40.
- (129) G. NATTA, P. CORRADINI, I.W. BASSI, Makromol. Chem., 1956, 21, 240.
- (130) G. NATTA, P. CORRADINI, I.W. BASSI, Nuovo Cimento Suppl., 1960, 15, 52.
- (131) J. BOOR Jr, E.A. YOUNGMAN, J. Polym. Sci. B, 1964, 2, 903.
- (132) J. BOOR Jr, E.A. YOUNGMAN, U.S. Pat. 3 365 688, 1965.
- (133) V.F. HOLLAND, R.L. MILLER, J. Appl. Physics, 1964, 35, 3 241.
- (134) H. YASUDA, Kogyo Kagaku Z., 1966, 69, 304.
- (135) S.W. CORNELL, J.L. KOENIG, J. Polym. Sci. A2, 1969, 7, 1 965.
- (136) J.Y. DECROIX, non publié.
- (137) H. SCHNECKO, M. REINMOLLER, W. LINTZ, K. WEIRAUCH, W. KERN, Makromol. Chem., 1965, 84, 156.
- (138) H. SCHNECKO, W. LINTZ, W. KERN, J. Polym. Sci. A1, 1967, 5, 205.
- (139) S.G. TURLEY, H. KESKKULA, J. Appl. Polym. Sci., 1965, 2, 2 693.
- (140) A. TURNER JONES, Polymer, 1971, 12, 487.
- (141) D.L. BECK, A.A. HILTZ, J.R. KNOX, S.P.E. Trans., 1963, 279.
- (142) H. SENO, S. TSUGE, T. TAKEUCHI, Makromol. Chem., 1972, 161, 195.
- (143) G. TOSI, Makromol. Chem., 1970, 138, 299.
- (144) CHONG WHA PYUN, J. Polym. Sci. A2, 1970, 8, 1 111.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>Chapitre I</u>	
<u>PRELIMINAIRE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	4
A - Evolution technique du couplage pyrolyse- chromatographie en phase gazeuse.....	4
1 - Couplage indirect, "en statique".....	4
2 - Couplage direct, "en dynamique".....	5
3 - Pyrolyse-éclair : effet JOULE, point de CURIE, laser.....	5
B - Influence des paramètres expérimentaux.....	8
1 - Facteurs influant sur la seule pyrolyse..	8
2 - Facteurs influant et sur la pyrolyse et sur l'analyse.....	10
C - Application aux polymères.....	11
1 - Mécanisme de dégradation thermique des polymères hydrocarbonés.....	11
2 - Etudes de dégradation thermique des polyoléfines.....	14
 <u>Chapitre II</u>	
<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	19
A - Pyrolyse.....	19
1 - Appareillage.....	19
2 - Protocole expérimental.....	19
B - Analyse chromatographique des pyrolysats.....	20
1 - Chromatographe.....	20
2 - Colonnes analytiques.....	20
3 - Particularités de montage.....	22
C - Identification et dosage des produits de pyrolyse.....	23
1 - Chromatographie.....	23
2 - Spectrométrie de masse.....	24
3 - Hydrogénation des pyrolysats.....	25

4 - Dosage des produits de pyrolyse.....	26
D - Synthèse des polymères.....	27
1 - Principe.....	27
2 - Divers échantillons.....	27
E - Caractérisation des échantillons.....	28
1 - Estimation de masse molaire par chromatographie de partition sur gel.....	28
2 - Analyse par spectrométrie infra-rouge...	29
3 - Etude par microcalorimétrie différentielle.....	31
4 - Diffraction des rayons X.....	33

Chapitre III

<u>CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS.....</u>	35
A - Chromatographie de partition sur gel.....	35
1 - Résultats qualitatifs.....	35
2 - Résultats quantitatifs.....	36
B - Spectrométrie infra-rouge.....	36
1 - Résultats et commentaires.....	36
2 - Discussion.....	37
C - Diffraction des rayons X.....	39
1 - Echantillons de la série A	39
2 - Polymères des séries B et B'.....	43
D - Microcalorimétrie différentielle.....	45
1 - Résultats.....	45
2 - Commentaires.....	45
3 - Corrélation avec les résultats de diffractométrie X.....	48

Chapitre IV

<u>EXAMEN DE LA STRUCTURE DES COPOLYMERES A TRAVERS LES</u>	
<u>RESULTATS DE CHROMATOGRAPHIE PYROLYTIQUE.....</u>	50
A - Etude des produits de pyrolyse.....	50
1 - Principe et fondement.....	50
2 - Mécanisme de pyrolyse et prévision des produits.....	51

3 - Résultats descriptifs.....	53
4 - Essai d'identification des principaux produits obtenus.....	54
5 - Examen de la fraction "légère" des pyrolysats.....	57
6 - Dosage des produits de pyrolyse "repérés"	60
B - Confrontation entre résultats de pyrolyse et calcul statistique.....	62
1 - Principe.....	62
2 - Calculs de distribution des séquences...	62
3 - Examen de la distribution des produits de pyrolyse.....	69
C - Discussion.....	71
1 - Echantillons de la série B ($\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4 = 2$).....	71
2 - Echantillons de la série A ($\text{AlEt}_2\text{I}/\text{TiCl}_3 = 1$).....	73
<u>CONCLUSION</u>	76
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	78

Vu.

Les membres du jury :

[Signature]
Pierre Vallée
[Signature]
[Signature]

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-ÉLECTRONIQUE

[Signature]
[Signature]

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 15 février 1976

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

[Signature]
J. BOLDIN

