



Avis de Soutenance

Pierre PACHOLSKI

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Recherche de traceurs spécifiques de la fabrication d'explosifs par spectrométrie de masse à très haute résolution

Soutenance prévue le **mercredi 30 octobre 2024 à 14h00**

à l'Amphithéâtre de l'Institut Supérieur d'Électronique et d'Automatique (ISEA), 7 Rue Marconi,
57070 Metz Technopôle

Résumé

Les polymères fluorés sont employés pour de multiples usages, aussi bien civils que militaires. Certains polymères, comme les poly(fluorures de vinylidène) (PVDF), sont connus pour être utilisés pour des applications industrielles (ex : batteries Li-ion), mais également comme liant au sein de compositions explosives.

Ces travaux se concentrent sur l'analyse du PVDF par spectrométrie de masse. Ce polymère étant peu (ou pas) soluble dans les solvants organiques classiques, une source d'ionisation ambiante, *direct analysis in real time* (DART) a été utilisée. Pour permettre l'attribution sans ambiguïté d'une composition élémentaire à chaque rapport m/z mesuré, elle a été couplée à un spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier.

Afin d'évaluer la capacité du DART-MS pour l'analyse de PVDF, trois échantillons de télomères, préalablement caractérisés par des techniques analytiques de référence, ont été étudiés. La source DART a permis de mesurer des distributions d'oligomères ionisés sous forme $[M-H]^-$, $[M+O_2]^+$, $[M+NO_2]^-$, $[M+CO_3]^-$, $[M+HCO_3]^-$, $[M+HCO_4]^-$.

Une fois les capacités de la source DART établies, quatre échantillons de PVDF ont été analysés. Deux d'entre eux sont des standards de masse moyenne en nombre connue (71 000 et 107 000 Da), les deux autres étant des échantillons commerciaux pour lesquels aucune information n'a été fournie. Les spectres de masse obtenus ont montré des distributions correspondant à l'ionisation des petits oligomères présents dans la matrice polymérique. Celles-ci ont été attribuées à $[(C_2H_2F_2)_n C_4H_8O_2 + HCO_{3-4}]^-$ pour les deux standards et à $[(C_2H_2F_2)_n C_3H_8 + HCO_{3-4}]^-$, $[(C_2H_2F_2)_n H_2O - H]^-$ ou $[(C_2H_2F_2)_n H_2O + NO_2]^-$ pour les deux autres échantillons. Un lien a pu être établi entre la formule $\alpha + \omega$ des groupes terminaux $C_4H_8O_2$, C_3H_8 , H_2O et l'utilisation d'acétate d'éthyle, d'isopropanol comme agents de transfert en chaîne et de persulfates comme initiateur, respectivement.

Pour approfondir la caractérisation des PVDF, un dispositif de thermodésorption/pyrolyse (TDPy) a été couplé à la source DART. Un gradient de température de 35 °C à 600 °C a permis une « séparation » des produits de thermodésorption et de pyrolyse. Ces derniers sont de formule $H(C_2H_2F_2)_n F$ et $H(C_2H_2F_2)_n CH_2 F$. Pour l'un des PVDF étudiés, la présence d'un comonomère perfluoré a pu être mise en évidence, ce qui n'a pas été possible en DART-« simple ». Ce résultat a été confirmé par RMN ^{19}F , qui a démontré la présence à hauteur de 5 % du comonomère hexafluoropropylène (HFP). Une corrélation entre la teneur en HFP dans le polymère et le nombre d'unités CF_2 mesurées en Py-DART MS, a permis de démontrer la capacité de la technique TDPy-DART pour évaluer la composition en comonomères d'un copolymère.