



**HAL**  
open science

**Étude comparée des matériaux polymériques et/ou polysulfurés par ablation/ionisation laser et bombardement ionique couplés à la spectrométrie de masse. : Application à la caractérisation d'élastomères vulcanisés**

David Ruch

► **To cite this version:**

David Ruch. Étude comparée des matériaux polymériques et/ou polysulfurés par ablation/ionisation laser et bombardement ionique couplés à la spectrométrie de masse. : Application à la caractérisation d'élastomères vulcanisés. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2002. Français. NNT : 2002METZ023S . tel-01749681

**HAL Id: tel-01749681**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749681v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

7460449

UFR Sci.F.A.

L.S.M.C.L.

# THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

*Spécialité* : Chimie-Physique

par

**David RUCH**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20020745
Cote	S/MZ 02/23
Loc	

**Etude comparée des matériaux polymériques et/ou  
polysulfurés par ablation/ionisation laser et  
bombardement ionique couplés à la spectrométrie de  
masse  
Application à la caractérisation d'élastomères vulcanisés**

Soutenance le 5 novembre 2002, devant la commission d'examen :

*Rapporteurs*            **Patrick Bertrand**, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Louvain.  
                              **Gérard Bolbach**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

*Examineurs*            **Alain Brunelle**, Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette.  
                              **René Zimmer**, Directeur des innovations technologiques au centre technique de la société GoodYear, Luxembourg.  
                              **Claude Boes**, Ingénieur au centre technique de la société GoodYear, Luxembourg.

*Co-Directeur*           **Henri-Noël Migeon**, Professeur au Centre Universitaire de Luxembourg.

*Directeur de thèse*    **Jean-François Muller**, Professeur à l'Université de Metz.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 486005 1

# THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ**

*Spécialité* : Chimie-Physique

par

**David RUCH**

**Etude comparée des matériaux polymériques et/ou  
polysulfurés par ablation/ionisation laser et  
bombardement ionique couplés à la spectrométrie de  
masse  
Application à la caractérisation d'élastomères vulcanisés**

Soutenance le 5 novembre 2002, devant la commission d'examen :

<i>Rapporteurs</i>	<b>Patrick Bertrand</b> , Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Louvain. <b>Gérard Bolbach</b> , Directeur de Recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
<i>Examineurs</i>	<b>Alain Brunelle</b> , Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette. <b>René Zimmer</b> , Directeur des innovations technologiques au centre technique de la société GoodYear, Luxembourg. <b>Claude Boes</b> , Ingénieur au centre technique de la société GoodYear, Luxembourg.
<i>Co-Directeur</i>	<b>Henri-Noël Migeon</b> , Professeur au Centre Universitaire de Luxembourg.
<i>Directeur de thèse</i>	<b>Jean-François Muller</b> , Professeur à l'Université de Metz.

A mes parents, ***Pierrette et François,***

A ma petite sœur, ***Isabelle,***

A ma femme ***Sandra.***

## Avant-Propos

*Ce travail a été effectué au sein des laboratoires de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz et d'Analyses des Matériaux du Centre de Recherche Public-Gabriel Lippmann de Luxembourg.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Jean-François Muller pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour avoir placé sa confiance en moi, pour ses nombreuses discussions qui ont permis d'éclairer mon travail, pour son soutien et ses encouragements permanents et ses conseils toujours utiles et pertinents tant sur le plan scientifique qu'humain.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Henri-Noël Migeon pour avoir accepté d'assurer la co-direction de cette thèse, pour avoir mis à ma disposition ces dispositifs instrumentaux et pour la grande liberté d'action dont j'ai pu bénéficié durant ces trois années très formatrices.*

*Je voudrais remercier conjointement le Ministère de l'Education Nationale et de la Formation Professionnelle du Luxembourg pour son soutien financier et la société GoodYear pour les échantillons mis à ma disposition. Que Messieurs René Zimmer, Directeur des innovations technologiques et Claude Boes Ingénieur au centre technique de la société GoodYear, soient plus particulièrement remerciés pour l'attention constante qu'ils ont portés à ce travail et pour avoir accepté de faire parti de ce jury .*

*Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs, je remercie vivement Messieurs le Professeur Patrick Bertrand à l'Université de Louvain et Gérard Bolbach, Directeur de recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI.*

*Je suis également très reconnaissant envers Messieurs Alain Brunelle, Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Une mention toute particulière pour Monsieur Frédéric Aubriet, Maître de Conférences à l'Université de Metz pour ses multiples compétences, sa disponibilité, ses réponses qui ont souvent éclairé bien des problèmes rencontrés au cours de ces travaux.*

*Ma reconnaissance va également à Messieurs Eric Millon, Professeur de l'Université de Metz, Benoît Maunit et Jean-Jacques Gaumet, tous deux Maître de Conférences à l'Université de Metz pour leur disponibilité et leurs encouragements.*

*Que Messieurs Gabriel Krier, Ingénieur de Recherches, Lionel Vernex-Loset, Ingénieur d'Etudes du côté messin et Arnaud Moschetta, technicien électronique du côté luxembourgeois soient associés à ces remerciements pour leur assistance et leurs compétences techniques.*

*Merci à Martine, qui nous a quitté trop tôt et Fidélia, pour leur aide administrative et leur bonne humeur.*

*Mes derniers remerciements, mais non des moindres s'adressent tout d'abord à l'équipe du LSMCL : Jérôme (Little Boy qui deviendra grand) Bour pour les manipes MALDI et son assistance technique, Eric (Daron) Erel pour son regard critique, Vincent (Jim) Carré pour son calme olympien, Rachel (Chétane) Gimondo pour sa spontanéité exemplaire, Natacha (Groovy) Lourette pour ses maladresses phonétiques ô combien hilarantes, Anne (Kanette) Roemer pour ses discussions passionnantes et les anciens, Benoît (Benco) Courrier, Marc (Canelloni) Angotti et Céline (doudou girl) Schmitt.*

*Merci également au membres du LAM. Je pense notamment à Fabrice Saldi qui m'a initié à la technique SIMS, à Benoît (Duezage) Duez pour sa bonne humeur et ses expressions légendaires et Claude (Clodie) Becker pour son soutien graphique et son aide de dernière minute. Que chacun puisse trouver par ces quelques mots l'expression de mes remerciements les plus sincères.*

*Je tiens pour finir à exprimer ma gratitude à tous ceux qui de près ou de loin m'ont encouragé et ont été source de motivation. A tous, merci....*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I - Les polymères dans les pneumatiques, Définitions – Méthode de caractérisation</b>	<b>6</b>
<b>I.1 - Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2 - Les pneumatiques : définition, intérêt industriel</b>	<b>8</b>
I.2.A - Qu'est ce qu'un pneumatique ?	8
I.2.B - Historique	9
I.2.C - La matrice polymérique, importance du styrène butadiène, propriétés du SBR, comparaison avec le caoutchouc naturel	10
I.2.C.1 - Les copolymères SBR	11
I.2.C.2 - Polymérisation en émulsion	11
I.2.C.3 - Polymérisation en solution	12
I.2.D - La vulcanisation	13
<b>I.3 - Les polymères : définition, composés étudiés, caractérisation physico chimique</b>	<b>14</b>
I.3.A - Définition	14
I.3.B - Structure et masses molaires moyennes	15
I.3.B.1 - Structure	15
I.3.B.2 - Masses molaires moyenne	16
I.3.C - Polymères étudiés	18
I.3.C.1 - Caractéristiques	18
I.3.C.2 - Spectres d'absorption UV-Visible	20
I.3.C.3 - Méthodes de préparation	22
<b>I.4 - Méthodes d'analyse des polymères synthétiques.</b>	<b>22</b>
I.4.A - Caractérisation physico-chimique	23
I.4.B - Les méthodes conventionnelles	23
I.4.B.1 - La structure chimique	23
I.4.B.2 - Les masses molaires moyennes	24
I.4.B.3 - Organisation spatiale	24
I.4.C - Apport de la spectrométrie de masse	24
I.4.C.1 - Le bombardement ionique dans l'analyse des polymères	26
I.4.C.1.a - Analyse de monocouches de polymères sur substrat métallique	27
I.4.C.1.b - Analyse des polymères sous forme massique	29
I.4.C.2 - La désorption laser dans l'analyse des polymères	32
I.4.C.2.a - Couplage de la spectrométrie de masse avec l'ionisation laser	32
I.4.C.2.b - La technique MALDI appliquée aux polymères	33
<b>I.5 - Conclusion</b>	<b>36</b>
<b>Chapitre II - Caractérisation des polymères par spectrométrie de masse : Principes de fonctionnement et appareillages correspondants</b>	<b>43</b>
<b>II.1 - Introduction</b>	<b>43</b>
<b>II.2 - Interaction ion primaire-matière : la spectrométrie de masse des ions secondaires</b>	<b>44</b>
II.2.A - Principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires	44
II.2.B - Définitions	45
II.2.B.1 - Rendement de pulvérisation, d'ionisation – Effet de matrice.	45
II.2.B.2 - Dose d'ion primaire	45
II.2.B.3 - Limite SIMS dynamique élémentaire / SIMS statique et moléculaire	46

II.2.C - Interaction ion solide	47
II.2.C.1 - Cascade linéaire de collisions	48
II.2.C.2 - Caractéristiques de l'émission ionique secondaire	51
II.2.C.2.a - Formalisme quantitatif	51
II.2.C.2.b - Effet de la nature, de la masse et de l'énergie des ions primaires	52
II.2.D - Modèles de formation et d'émission d'ions atomiques et moléculaires secondaires	54
II.2.D.1 - Emission d'ions atomiques	54
II.2.D.1.a - Le modèle « Bond breaking » (rupture de liaison)	54
II.2.D.1.b - Modèle moléculaire ou Nascent ion	55
II.2.D.2 - Emission d'ions polyatomiques et moléculaires	55
II.2.D.2.a - Modèle des ions précurseurs	56
II.2.D.2.b - Modèle d'émission ionique moléculaire de polymères massiques	58
II.2.D.3 - Conclusion sur les modèles	60
<b>II.3 - Interaction laser-matière : la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser</b>	<b>60</b>
II.3.A - Les lasers	61
II.3.B - L'interaction laser-matière	62
II.3.B.1 - Modélisation laser	62
II.3.B.2 - Influence de la longueur d'onde	64
II.3.B.2.a - Les processus thermiques	64
II.3.B.2.b - Les processus photochimiques	64
II.3.B.3 - Influence de l'irradiance	66
II.3.B.4 - Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser	68
II.3.B.4.a - La longueur d'onde	69
II.3.B.4.b - L'irradiance du faisceau laser	69
II.3.B.4.c - Le temps d'interaction	70
II.3.B.4.d - Température et degré d'ionisation du plasma	70
II.3.B.5 - Conclusion	72
<b>II.4 - La technique de désorption/ionisation laser assistée d'une matrice – MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)</b>	<b>72</b>
II.4.A - Principe	72
II.4.B - Les phénomènes de désorption/ionisation	73
II.4.C - Matrices et mode de dépôt	75
II.4.C.1 - Matrices	75
II.4.C.2 - Mode de dépôt	76
II.4.C.3 - Conclusion	77
<b>II.5 - Instrumentation</b>	<b>78</b>
II.5.A - Principe du ToF : le ToF linéaire simple	78
II.5.B - Perfectionnement du TOF : le réflectron	81
II.5.C - La microsonde ionique couplée à la spectrométrie de masse	83
II.5.C.1 - Le ToF-SIMS III	83
II.5.C.2 - L'optique primaire	84
II.5.C.3 - L'optique secondaire	84
II.5.C.4 - Le canon de compensation de charge	85
II.5.C.5 - Le système de détection	85
II.5.C.6 - Limitation et performances	85
II.5.D - Le dispositif MALDI-ToF	86
II.5.D.1 - Performances et limitations du MALDI-ToF	87
II.5.E - L'analyseur FTICRMS	89
II.5.E.1 - Le spectromètre de masse à transformée de Fourier	89
II.5.E.2 - Principe de la FTMS	89
II.5.E.3 - Mouvement cyclotronique des ions :	90
II.5.E.4 - Excitation du mouvement cyclotronique	91
II.5.E.5 - Détection du mouvement cyclotronique cohérent	92
II.5.E.6 - Descriptif expérimental	93
II.5.E.6.a - Le champ magnétique	94
II.5.E.6.b - La cellule	95
II.5.E.7 - Séquence expérimentale	96

II.5.E.8 - Le dispositif laser	97
II.5.E.9 - Visualisation et déplacement de l'échantillon	98
II.5.E.10 - Performances et limitations de la microsonde laser FTMS	98
II.5.E.10.a - Performances de la microsonde FTMS 2000	98
II.5.E.10.b - Limitations de la microsonde FTMS 2000	99
<b>II.6 - Conclusion</b>	<b>100</b>

### **Chapitre III** *Caractérisation de polymères par FTICR-LAMS et ToF-SIMS* **105**

<b>III.1 - Introduction</b>	<b>105</b>
<b>III.2 - Analyse des polymères hydrocarbonés : le polystyrène (PS), le polybutadiène (PB) et les copolymères styrène butadiène (SBR).</b>	<b>105</b>
III.2.A - Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS) 106	
III.2.A.1 - Influence de l'irradiance à 193 nm	106
III.2.A.2 - Conclusion	119
III.2.B - Etude par bombardement ionique	119
III.2.B.1 - Influence de la dose d'ions primaires	119
III.2.B.1.a - Régime statique	119
III.2.B.1.b - Régime dynamique	122
III.2.B.2 - Conclusion	123
<b>III.3 - Comparaison FTICR-LAMS / ToF-SIMS</b>	<b>124</b>
<b>III.4 - Conclusion</b>	<b>128</b>

### **Chapitre IV - Caractérisation des copolymères SBR - Détermination des pourcentages des différents constituants - Contrôle des enchaînements monomériques** **132**

<b>IV.1 - Introduction</b>	<b>132</b>
<b>IV.2 - Recherche d'une méthodologie de détermination des pourcentages des différents constituants d'un copolymère SBR</b>	<b>134</b>
IV.2.A - Ablation laser	134
IV.2.A.1 - Influence de la longueur d'onde	134
IV.2.A.2 - Courbes de calibration	137
IV.2.A.3 - Discussion	139
IV.2.B - Bombardement ionique	140
IV.2.B.1 - Effet de la métallisation des surfaces polymériques	141
IV.2.B.2 - Courbes de calibration	144
IV.2.B.3 - Discussion	146
IV.2.C - Conclusion	146
<b>IV.3 - Recherche d'une méthodologie de contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymérique</b>	<b>147</b>
IV.3.A - Etude par FTICR-LAMS	148
IV.3.A.1 - Paramétrisation	148
IV.3.B - Etude par ToF-SIMS	150
IV.3.B.1 - Métallisation des polymères	151
IV.3.B.1.a - Détection des ions contenant plusieurs unités de répétition	151
IV.3.B.1.b - Paramétrisation	151
IV.3.B.2 - Comportement des ions fragments	153
IV.3.B.2.a - Modélisation	154
IV.3.C - Conclusion	158
<b>IV.4 - Conclusion</b>	<b>159</b>

<b>Chapitre V - Etude de la dégradation des polymères synthétiques</b>	<b>161</b>
<b>V.1 - Introduction</b>	<b>161</b>
<b>V.2 - Caractérisation des modifications chimiques de surface</b>	<b>162</b>
V.2.A - Etude des modifications chimiques de surface par ToF-SIMS, influence de la structure chimique	162
V.2.A.1 - Détection des modifications de surface	162
V.2.A.2 - Influence de la structure chimique	164
V.2.B - Etude des modifications chimiques de surface par FTICR-LAMS	165
<b>V.3 - Etude cinétique de la dégradation des chaînes polymériques – Mise en évidence de la perte d'insaturation</b>	<b>166</b>
<b>V.4 - Influence de la répartition monomérique le long des chaînes copolymériques</b>	<b>170</b>
<b>V.5 - Conclusion</b>	<b>173</b>

<b>Chapitre VI -Caractérisation de mélanges de molécules polysulfurées par bombardement ionique et photonique couplée à la spectrométrie de masse</b>	<b>175</b>
<b>VI.1 - Introduction</b>	<b>175</b>
<b>VI.2 - Analyse des mélanges polysulfurés</b>	<b>176</b>
<b>VI.3 - Etude par ablation laser</b>	<b>177</b>
VI.3.A - Analyse en mode positif	177
VI.3.A.1 - Etude par microsonde laser-FTICR	177
VI.3.A.2 - Etude par ToF-LAMS	179
VI.3.B - Analyse en mode de détection négatif	180
VI.3.B.1 - Etude par FTICR-LAMS	181
VI.3.B.2 - Etude par ToF-LAMS	183
VI.3.C - Discussion	186
VI.3.C.1 - Mode positif	186
VI.3.C.2 - Mode négatif	186
VI.3.D - MALDI – Analyse en mode de détection positif	188
<b>VI.4 - Etude par spectrométrie de masse des ions secondaires</b>	<b>190</b>
VI.4.A - Régime statique	190
VI.4.A.1 - Mode positif	190
VI.4.A.2 - Mode négatif	191
VI.4.B - Régime dynamique, comportement des signaux de soufre en fonction de la dose	193
VI.4.C - Discussion	195
<b>VI.5 - Comparaison bombardement ionique-bombardement photonique</b>	<b>196</b>
<b>VI.6 - CONCLUSION</b>	<b>198</b>

<b>Chapitre VII -Caractérisation des composés vulcanisés – Apport de la spectrométrie de masse – Validation des méthodologies</b>	<b>200</b>
<b>VII.1 - Introduction</b>	<b>200</b>
<b>VII.2 - Matériaux utilisés</b>	<b>201</b>
<b>VII.3 - Influence de la proportion de ponts soufrés sur les signaux SIMS et LA-MS</b>	<b>202</b>
VII.3.A - Spectre de masse ToF-LAMS	202
VII.3.B - Spectre de masse ToF-SIMS	204
VII.3.C - Courbes de calibration	205
VII.3.C.1 - Etude par ToF-LAMS	205
VII.3.C.2 - Etude par ToF-SIMS	208
VII.3.D - Conclusion	212

<b>VII.4 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé – Identification des constituants</b>	<b>213</b>
VII.4.A - Identification des constituants	213
VII.4.A.1 - Etude par microsonde laser –FTICR	213
VII.4.A.2 - Etude par ToF-SIMS	216
VII.4.B - Conclusion	218
<b>VII.5 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé – Détermination des pourcentages de monomères constitutifs</b>	<b>219</b>
VII.5.A - Empreinte spectrale FTICR-LAMS	219
VII.5.B - Empreinte spectrale ToF-SIMS	220
VII.5.C - Détermination du pourcentage de styrène par FTICR-LAMS et ToF-SIMS	221
VII.5.D - Validité des méthodes de détermination de pourcentages de monomères styrène	223
<b>VII.6 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé – Contrôle des enchaînements monomériques le long de la chaîne copolymérique</b>	<b>224</b>
VII.6.A - Empreinte spectrale FTICR-LAMS	224
VII.6.B - Empreinte spectrale ToF-SIMS	225
VII.6.C - Contrôle des enchaînements monomériques	226
VII.6.D - Validité des méthodologies	227
<b>VII.7 - Conclusion</b>	<b>228</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>230</b>

## *Introduction générale*

La détermination de la composition chimique d'un élastomère utilisé en tant que pneumatique est une science délicate à double titre car elle dépend à la fois des spécifications exigées pour le matériau final et des processus physico-chimiques complexes impliqués dans sa synthèse et en particulier au cours de la vulcanisation. En effet pour acquérir les propriétés mécaniques indispensables à une utilisation pneumatique, un élastomère naturel ou synthétique doit être non seulement vulcanisé pour créer un réseau polymérique suffisamment réticulé mais également chargé en matière organique avec du noir de carbone ou avec une charge inorganique comme par exemple des particules monodispersées de silice. La vulcanisation permet de renforcer la matrice élastomère par l'intermédiaire de ponts sulfurés créés au sein des chaînes polymériques. Cette étape primordiale de la fabrication de pneumatiques suscite de l'intérêt.

C'est pourquoi cette étude a été initiée dans le cadre d'un projet de collaboration entre le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (LSMCL, Université de Metz, France), le Laboratoire d'Analyse pour les Matériaux (LAM, Luxembourg) et le centre de recherche de la société Goodyear (Luxembourg) concernant la mise au point de méthodes de caractérisation des matériaux polymériques et polysulfurés inclus dans un pneumatique par spectrométrie de masse couplée d'une part à l'ablation laser (LAMS Laser Ablation Mass Spectrometry) et d'autre part au bombardement ionique (SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry).

La spectrométrie de masse a en effet connu un essor considérable ces deux dernières décennies. Longtemps limitée à l'analyse de composés volatils, la spectrométrie de masse, avec d'un côté l'introduction de nouvelles techniques d'ionisation comme l'ionisation par faisceaux laser ou faisceaux ioniques et de l'autre côté les développements instrumentaux, a vu étendre largement ses applications.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires en régime statique (S-SIMS), depuis son élaboration en 1976 constitue une méthode puissante d'analyse des surfaces au même titre que l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse. L'association de ces deux techniques constitue l'originalité de ce travail et devrait se révéler fructueuse dans notre tentative d'apporter des informations pertinentes sur la caractérisation de matériaux polymériques et polysulfurés inclus dans un pneumatique. Leurs

potentialités analytiques sont similaires alors que leur domaine d'application est différent. En effet, la technique SIMS permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire de l'extrême surface (premières couches atomiques) alors que l'ablation laser conduit à l'obtention d'informations liées à des couches plus profondes.

Toutefois, au cours de l'interaction d'un faisceau laser ou d'un faisceau d'ions primaires avec un solide, de nombreux processus concourent à l'émission de différentes espèces selon différents processus qui ne sont pas, à l'heure actuelle, parfaitement connus. Dans ce contexte, nous avons donc entrepris un travail associant deux objectifs principaux :

- la mise au point de méthode de spectrométrie de masse pour la caractérisation qualitative et quantitative de matériaux polymériques et polysulfurés
- la comparaison des mécanismes qui conduisent après l'interaction de photons ou d'ions avec un composé organique et inorganique à l'émission et à la formation d'agrégats ionisés.

Le mémoire présenté s'articulera autour de sept chapitres et sera structuré de la façon suivante pour répondre aux différents objectifs :

Le **premier chapitre** de l'étude est consacré tout d'abord à une rapide détermination générale d'un pneumatique. Nous montrons l'importance de la matrice polymérique au sein du pneumatique et décrivons plus particulièrement l'importance des copolymères de styrène butadiène dont leur caractérisation est le point clé de cette thèse. Il s'agit donc dans un premier temps de décrire les caractéristiques structurales des polymères synthétiques. Ce premier chapitre passera en revue les différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser les polymères et discutera des travaux relatifs à la détermination des structures polymériques par spectrométrie de masse et plus particulièrement à l'aide des deux techniques d'ionisation : l'ablation laser et le bombardement ionique.

Le **deuxième chapitre** sera entièrement consacré aux rappels théoriques des spectrométries de masse des ions secondaires et de l'ablation/ionisation laser. Les concepts fondamentaux des interactions ion-matière et photon-matière seront exposés.

Les principes des différents instruments utilisés et notamment les analyseurs à temps de vol (ToF) et à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICR) utilisés pour ce travail sont plus particulièrement détaillés pour pouvoir établir rigoureusement des comparaisons entre les deux techniques d'ionisation.

Le **troisième chapitre** présentera la caractérisation par spectrométrie de masse des polymères choisis pour cette étude, à savoir le polystyrène (PS), le polybutadiène (PB) et les divers copolymères styrène butadiène (SBR). L'étude de l'évolution des empreintes spectrales de ces composés en fonction de l'énergie déposée à la surface de l'échantillon en LAMS et de la densité d'ions en SIMS permet de déterminer l'influence de ces paramètres. Cette première étude nous permettra de comparer les informations recueillies et d'apporter un certain nombre d'informations pour mieux comprendre les processus qui conduisent après l'interaction de photons ou d'ions avec un composé organique à l'émission et à la formation d'agrégats ionisés.

Le **quatrième chapitre** mettra en évidence dans quelle mesure les différentes informations obtenues dans le chapitre III pourront être mises à contribution dans l'établissement de protocoles pour la détermination des pourcentages de styrène et de butadiène ou encore pour le contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques de styrène-butadiène. Dans un premier temps, notre but sera de montrer si des informations quantitatives peuvent être déduites des spectres de masse ToF-SIMS et FTICR-LAMS dans l'étude des copolymères SBR. En effet, l'inconvénient majeur de ces techniques réside dans leur difficulté à quantifier les espèces. Le système styrène/butadiène présente également un problème majeur : il n'existe pas de pic spécifique relatif à chaque monomère notamment en SIMS. Pour surmonter ce problème, dans le cas d'une analyse SIMS, un dépôt métallique d'argent sur la couche copolymérique permet de créer de nouveaux ions secondaires. Les spectres des polymères bruts et métallisés seront comparés, les ions nouveaux obtenus par dépôt métallique seront caractérisés et l'influence de la métallisation sera détaillée. Dans le cas d'une analyse FTICR-LAMS, un examen approfondi des spectres permet de définir l'influence de la longueur d'onde (193, 266 ou 355 nm) dans la production d'ions monomériques et d'établir les conditions optimales de travail. Nous tenterons dans ce chapitre d'établir des courbes de calibration corrélant

l'intensité de chaque ion spécifique au monomère avec la composition des copolymères étudiés en FTICR-LAMS et ToF-SIMS.

Dans un second temps, notre but sera de montrer s'il existe une influence de l'enchaînement monomérique au sein des copolymères sur les signaux SIMS et LAMS. Des fragments comprenant différentes unités de répétition ont été observés sur les spectres.

Le **cinquième chapitre** portera sur la stabilité thermooxydative des matériaux polymériques. Ce chapitre aura pour but de suivre les modifications de surface auxquelles sont soumises les polymères au cours d'un traitement dégradant par comparaison avec l'empreinte spectrale des polymères non altérés étudiés précédemment. La haute résolution offerte par les deux analyseurs nous permettra de détecter sans équivoque les nouvelles espèces formées. L'analyse du PS, du PB et de copolymère SBR de conformation aléatoire nous conduira à montrer l'influence de l'oxydation sur la structure chimique dans un premier temps. La cinétique de dégradation de nos matériaux organiques nous renseignera sur les processus de dégradation mis en jeu. Deux étapes successives dans la dégradation des chaînes copolymériques seront mises en évidence. A partir de ce modèle de dégradation, l'influence de l'oxydation sur la microstructure sera également étudiée à partir de trois copolymères de conformation différente. L'influence de la répartition des arrangements intramoléculaires sur les signaux SIMS sera étudiée pour établir un barème de dégradation des structures.

Le **sixième chapitre** sera consacré à la caractérisation de mélanges de molécules polysulfurées qui constituent un lien entre les échantillons standard et les fonctions soufrées présentes au sein d'un vulcanisat.

L'examen de ces composés s'inscrit dans l'étude future des gommés vulcanisés et consistera donc en l'étape intermédiaire avant l'analyse des polymères vulcanisés pour tenter d'évaluer les relations existantes entre les polymères comme produit de départ et leur degré de réticulation dans le produit fini.

L'analyse des mélanges contenant des ponts mono-, di- et poly-sulfidiques nous permettra d'établir les potentialités des différentes techniques de spectrométrie de masse utilisés dans l'établissement de corrélation entre la nature du mélange étudié et l'empreinte spectrale obtenue. Ce sixième chapitre consistera en une approche critique des empreintes spectrales observées à l'aide des deux techniques d'ionisation.

Cette démarche apportera d'autres éléments pour la comparaison des techniques utilisées. Par ailleurs, les bases pour l'établissement d'un protocole d'analyse des ponts polysulfurés au sein des produits vulcanisés pourra être proposé.

Enfin, dans **le septième et dernier chapitre**, l'étude d'une matrice plus complexe telle que la gomme vulcanisée sera effectuée. Ce chapitre aura ainsi deux objectifs majeurs.

Sur la base de plusieurs coupes de composés vulcanisés ayant des compositions en ponts mono, di et polysulfidique différentes, notre premier objectif sera d'établir des corrélations entre les signaux SIMS et LAMS observés et les données caractéristiques des coupes.

La deuxième partie de ce chapitre traitera de la caractérisation d'un copolymère SBR vulcanisé. Au vu des potentialités démontrées dans le chapitre IV pour la détermination du pourcentage de styrène ou encore le contrôle des enchaînements monomériques au sein des copolymères SBR, nous chercherons à déterminer dans quelle mesure ces méthodologies mises au point pourront être utilisées dans l'établissement d'un protocole d'analyse d'un copolymère SBR vulcanisé. Pour cela, après avoir analysé les empreintes spectrales de celui-ci dans les différentes conditions analytiques optimisées pour ces deux méthodologies, nous déterminerons en quoi elles sont applicables sur un copolymère vulcanisé bien défini.

# **Chapitre I - Les polymères dans les pneumatiques, Définitions – Méthode de caractérisation**

## **I.1 - Introduction**

Comme signalé dans l'introduction générale, ce travail de thèse consiste dans un premier temps à démontrer les potentialités de la spectrométrie de masse couplée soit au bombardement photonique soit au bombardement ionique dans le délicat problème de la caractérisation des polymères et plus particulièrement les pneumatiques. Toutefois, pour mieux appréhender ce problème, nous l'avons décomposé logiquement selon ces constituants. Il n'est cependant pas possible de travailler sur tous les composants qui interviennent dans la confection d'un pneumatique. Notre choix s'est donc porté principalement sur des polymères synthétiques comme le polystyrène (PS), le polybutadiène (PB) ou encore les copolymères de styrène butadiène (SBR). L'utilisation des polymères dans notre vie quotidienne et dans le domaine industriel est réellement très importante. Les matières plastiques sont très diversifiées et elles trouvent d'innombrables applications. Leur intérêt provient de la diversité de leurs propriétés et de la possibilité de préparer des matériaux adaptés à chaque usage particulier envisagé. Bien que cette diversité constitue une richesse, les propriétés d'un polymère ne peuvent être prévues et ensuite maîtrisées, que si les structures sont parfaitement connues.

Il existe actuellement de nombreuses méthodes permettant la détermination de la structure chimique et des masses molaires moyennes des polymères. Nous exposerons succinctement les résultats obtenus sur la base de techniques dites classiques comme la Résonance magnétique nucléaire (RMN), les spectres d'absorption Infra-Rouge par transformée de Fourier (IR-TF). Nous montrerons ensuite les potentialités de la spectrométrie de masse et l'apport de celle-ci couplée au bombardement photonique et ionique.

En effet, la spectrométrie de masse des ions secondaires en régime statique (S-SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry) est une méthode puissante d'analyse des surfaces solides [1]. Depuis son élaboration en 1976 par Benninghoven [2], d'importants progrès tant sur le point de la préparation des échantillons qu'au niveau instrumental (introduction des analyseurs à

temps de vol ToF Time-of-flight) ont amené la technique à être actuellement largement employée dans la caractérisation des surfaces organiques.

De la même façon, l'ablation/ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LAMS Laser Ablation Mass Spectrometry) constitue une méthode très complémentaire à la précédente [3]. En effet, ses potentialités sont très étendues. Elle offre, à la différence des méthodes classiques d'ionisation (impact électronique (EI), ionisation chimique (CI, thermoionisation,...), la possibilité d'analyser des échantillons non volatils, thermolabiles voire isolants. D'autre part, les possibilités de focalisation offertes par le rayonnement laser offrent l'accès à la microanalyse. Enfin, de part la diversité des sources laser (du laser CO<sub>2</sub> à 10600 nm au laser excimère ArF à 193 nm), elle permet un grand choix dans les processus d'interaction laser-matière. Couplée à un spectromètre à résonance cyclotronique des ions (FTICRMS Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry), la LAMS permet l'étude de molécules à haut poids moléculaire et donc la caractérisation des polymères [4] en haute résolution.

## I.2 - Les pneumatiques : définition, intérêt industriel

### I.2.A - Qu'est ce qu'un pneumatique ?

Le pneumatique résulte de l'assemblage à cru de différents éléments, suivi de la cuisson dans un moule. Les produits intervenant dans la fabrication sont des mélanges (élastomères, charges renforçantes, auxiliaire de formulation), des tissus textiles et des tissus métalliques. Le caoutchouc naturel (le polyisoprène) est encore un constituant primordial car il possède des qualités physico-chimiques que l'on n'arrive pas à obtenir avec les polymères synthétiques. Le caoutchouc naturel : le cis-polyisoprène (figure I.1) offre à l'homme des propriétés qu'il apprend à maîtriser et à améliorer (C. Goodyear et la vulcanisation, Macintosh et l'imperméabilisation).

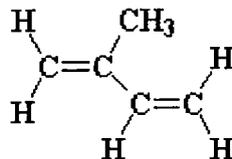


Figure I.1 : Schéma du cis-isoprène.

Le polyisoprène est un polymère diène, qui est un polymère fait à partir d'un monomère contenant deux liaisons doubles carbone-carbone. Comme la plupart des polymères diène, il a une double liaison carbone-carbone dans sa chaîne principale. Le polyisoprène peut être récolté à partir de la sève de l'hévéa, mais il peut aussi être synthétisé par polymérisation de type « Ziegler-Natta<sup>1</sup> » (figure I.2). Ce terme définit une polymérisation catalysée par un métal initiée par des catalyseurs Ziegler-Natta. Ceux-ci sont préparés typiquement à partir de tétrachlorure de titane et d'un trialkylaluminium, tel que le triéthylaluminium, Al(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. C'est un exemple rare d'un polymère naturel que l'on peut faire presque aussi bien que la nature.

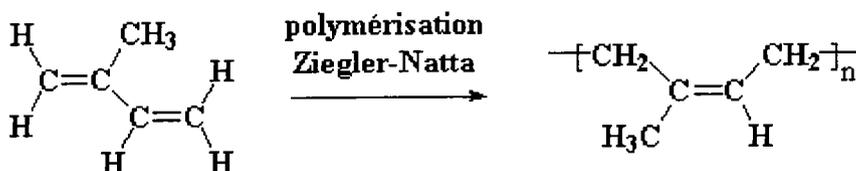


Figure I.2 : Polymérisation du polyisoprène

<sup>1</sup> Professeur Karl Ziegler, 1898-1976, Institut Max Planck pour la recherche appliquée à l'industrie houillère, République fédéral d'Allemagne, prix Nobel 1963 ; Professeur Giulio Natta, 1903-1979, Institut Polytechnique de Milan, prix Nobel 1963

D'autres élastomères sont utilisés dans les différentes parties du pneumatique, notamment des copolymères : les caoutchoucs synthétiques font actuellement l'objet de nombreuses études de recherche et de développement. L'endurance doit beaucoup à l'utilisation de fils métalliques dont les propriétés (résistance à la corrosion et à l'usure) conditionnent les performances du pneumatique. Celles-ci dépendent également de la qualité de l'interface entre la gomme et l'assemblage métallique, c'est à dire de l'adhésion entre matériaux de nature différente. La maîtrise des interfaces entre les différents éléments du pneumatique est capitale pour ses performances. On retrouve ce problème au niveau de l'adhésion entre le mélange et les tissus textiles utilisés pour la carcasse : un système d'encollage basé sur la création de liaisons chimiques entre les élastomères et la colle lors de l'étape finale de vulcanisation est utilisé. La vulcanisation est l'étape clé de la fabrication du pneumatique. Elle consiste en une cuisson en présence de soufre, d'activateurs et d'accélérateurs, aboutissant à la réticulation des élastomères (création de ponts inter-chaînes) et la création de liaisons chimiques entre les différents constituants du pneumatique, lui conférant ainsi son intégrité.

A la composition du pneumatique s'ajoutent des charges renforçantes (noir de carbone, silice) et des auxiliaires de formulation. En effet, le pneumatique est soumis à des contraintes thermiques, thermomécaniques, à l'action de la lumière, à la dégradation par l'ozone... C'est pourquoi, il est nécessaire d'inclure dans la formulation des anti-oxydants et des antiozonants. Toute la difficulté de la fabrication d'un pneumatique de qualité réside dans la sélection des matériaux, dont la combinaison permettra d'atteindre les propriétés désirées.

### **I.2.B - Historique [5,6]**

C'est en 1745 que Charles Marie de la Condamine rapporta d'un périple en Amazonie cette masse brunâtre, collante, obtenue en incisant l'écorce d'un arbre que les indiens Tupi appelaient « cao-o-tchu » - le bois qui pleure – et que d'autres indiens appelaient « Hheve ». Devant la montée des prix du caoutchouc naturel, en 1906, Fritz Hofmann remporte le concours Bayer en synthétisant du polyisoprène, à partir de p-crésol extrait du goudron de houille. En 1910, il améliore la synthèse en utilisant à la place de celui-ci le 2-3 diméthyl butadiène, bon marché et abondant. En 1911, une production pilote commence à Elberfeld en Allemagne. On fabrique les premiers pneus en caoutchouc méthyle en 1912. En 1910, deux anglais, Strange et Matthews, déposent un brevet pour la polymérisation du butadiène en présence de sodium métal, mais ce caoutchouc est de piètre qualité. En 1916, est découvert à Elberfeld, le procédé « 4 étapes » (acétylène, aldol, alcool benzylique, butadiène) pour la fabrication du butadiène.

Les recherches sur les adjuvants anti-vieillessement avancent de même durant ces années (pipéridine, amines aromatiques).

Le 31 décembre 1924, Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co est dissoute et le 1er janvier 1925 est créé l'IG Farben (BASF, Bayer, Hoechst, AGFA, Weiler Ter Meer, C.F., Griesheim Elektron). En 1926, les études sur le caoutchouc reprennent après la cessation due à la chute des prix de 1919, et en 1927 à Ludwigshaven et Leverkusen la méthode de polymérisation de Strange et Matthews est améliorée notamment par l'emploi d'émulsifiants et de savons.

En 1928, la production de caoutchouc synthétique en émulsion aqueuse et l'utilisation du butadiène comme monomère font l'objet de brevets, de même qu'en 1929, la copolymérisation par Bock et Tschunkur du butadiène et du styrène qui livre ainsi le premier caoutchouc synthétique comparable au naturel. La marque BUNA est déposée (Butadiène Natrium). En 1930, le styrène est remplacé par l'acrylonitrile (premier caoutchouc naturel nitrile). En 1937, la copolymérisation isobutène – isoprène est mise au point : le caoutchouc butyle voit le jour. Jusqu'au début des années 40, des progrès sont effectués dans la mise au point des antioxygènes, des catalyseurs...

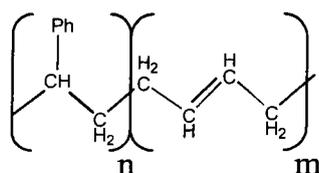
L'Allemagne nazie développe sa production de SBR et édifie en 1944 le terrible complexe de Buna-Monowitz qui dépend du camp de concentration d'Auschwitz – ce complexe ne produira d'ailleurs jamais une once de caoutchouc. Dans les années 50, après le démantèlement de l'IG de Farben en 12 firmes, la reprise de la production se fait lentement et en 1960 on met en évidence des propriétés du caoutchouc de polybutadiène à haute teneur en cis 1,4. Depuis, les recherches n'ont pas cessé de découvrir de nouveaux types de caoutchouc, d'adjuvants, d'agents gonflants, d'agents d'adhérence.

### **I.2.C - La matrice polymérique, importance du styrène butadiène, propriétés du SBR, comparaison avec le caoutchouc naturel [7]**

Outre le caoutchouc naturel, diverses familles de polymères sont réunies dans le pneumatique. Les élastomères non styréniques tel le caoutchouc butyl (copolymère d'isobutylène et d'isoprène) et les élastomères styréniques comme les copolymères à base de styrène butadiène (SBR (styrene butadiene rubber)), de styrène isoprène ou d'éthylène propylène ainsi que des résines styréniques comme l'association Acrylonitrile-Butadiène-Styrène font parti du mélange polymérique du pneumatique. Dans la suite de ce travail, nous parlerons essentiellement des copolymères SBR.

### I.2.C.1 - Les copolymères SBR

Les copolymères SBR sont une classe importante des matériaux entrant dans la composition du pneumatique. Un copolymère SBR contient des unités de styrène ainsi que les trois formes de butadiène (cis 1,4 – trans 1,4 – 1,2 ou vinyl) (figure I.3).



Ph = groupement phényle

Figure I.3 : Schéma de l'enchaînement styrène-butadiène dans le copolymère SBR, motif monomérique : Styrène  $M_w = 104$ , Butadiène  $M_w = 54$ .

Comme le caoutchouc naturel, le SBR est un polymère hydrocarboné insaturé. De ce fait, il est sensible à l'oxydation. Cependant, la réactivité à ces réactions n'est pas la même du fait de la présence du groupement méthyle sur le caoutchouc naturel. Les différences majeures se situent principalement au niveau des monomères constitutifs, du comportement à la polymérisation et des propriétés du polymère après vulcanisation.

Comparé au caoutchouc naturel, le SBR a une qualité uniforme et des composants plus en accord avec les propriétés désirées d'un pneu. Il comporte également moins de composés indésirables. La différence majeure entre le SBR et le caoutchouc naturel est que le premier cité ne casse pas lors de l'étirement à la mastication. Les composés synthétiques réduisent le coût en énergie et en temps, donc le prix de revient d'un pneu. D'un autre côté, la vulcanisation avec le soufre est plus lente et requiert plus d'accélérateurs pour un SBR que pour un caoutchouc naturel.

Plus important encore, les produits vulcanisés SBR renforcés par du noir de carbone fournissent une meilleure résistance à l'usure. Ils ont néanmoins une élasticité et une résistance à la déchirure moins grandes.

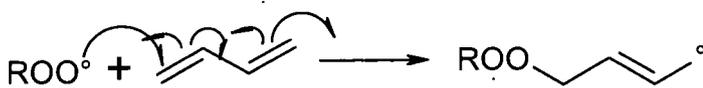
### I.2.C.2 - Polymérisation en émulsion

La copolymérisation du butadiène et du styrène peut s'effectuer soit en solution soit en émulsion. Jusqu'en 1950, la méthode la plus commune pour la polymérisation en émulsion était de prendre des initiateurs solubles dans l'eau. On peut par exemple, prendre du persulfate de potassium et ajouter l'acide stéarique pour stabiliser le système. La polymérisation se faisait aux environs de 50°C. On obtenait par cette voie des polymères chauds. Aujourd'hui la plupart des SBR est préparée en utilisant des initiateurs redox :

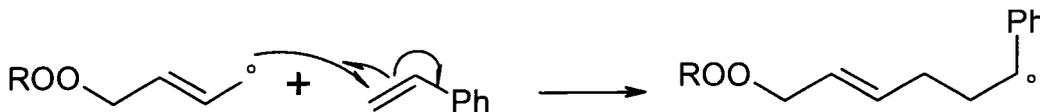
- un réducteur, le sulfate de fer auquel on ajoute du sulfoxyde formaldéhyde de sodium
- un oxydant, le para hydroxypéroxyde de menthane.

Dans ce cas, la polymérisation se fait à basse température (5°C). On obtient donc des polymères froids.

#### • Initiation



#### • Addition d'une unité de styrène



#### • Addition d'une unité de butadiène par addition 1,2

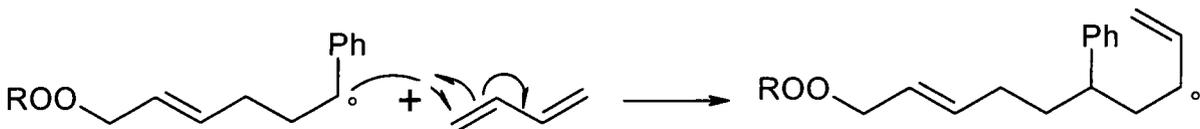


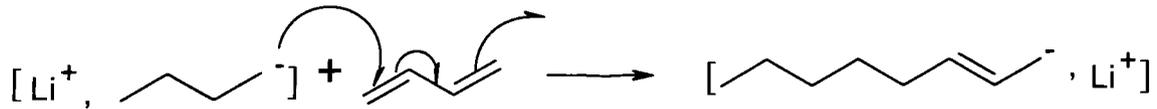
Figure I.4 : Mécanisme de polymérisation en émulsion

### I.2.C.3 - Polymérisation en solution

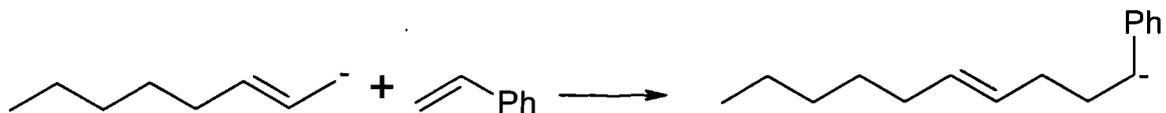
La polymérisation en solution utilise un catalyseur anionique, habituellement le butyllithium. Par l'action de ce catalyseur, le monomère est rendu actif, il devient un polymère anionique.

Le polymère peut alors grandir aussi longtemps qu'il y a du monomère. On est en présence du polymère « vivant ».

- Initiation



- Addition d'une unité de styrène



- Addition d'une unité de butadiène par addition 1,2

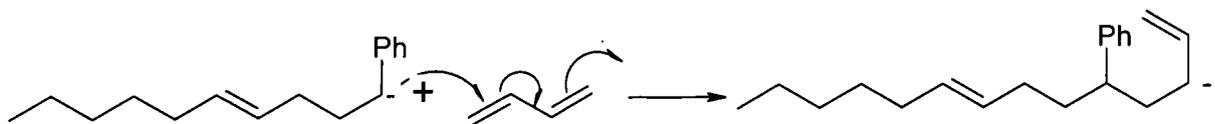


Figure I.5 : Mécanisme de polymérisation en solution

Ces copolymères SBR peuvent être séquencés de différentes manières (aléatoire, en bloc). Même si les procédés en solution présentent quelques avantages (meilleur contrôle des conditions opératoires, consommation d'énergie plus faible et plus grande pureté du caoutchouc), c'est le procédé en émulsion qui est le plus répandu.

### **I.2.D - La vulcanisation**

La vulcanisation (*Vulcanus*, latin, le dieu romain du feu) découverte par C. Goodyear en 1839 est l'opération qui consiste à améliorer les propriétés d'un caoutchouc par la formation de ponts soufrés au sein des chaînes polymériques (entrecroisements soufrés). Elle consiste en une cuisson en présence de soufre, d'activateurs et d'accélérateurs, aboutissant à la réticulation des élastomères (création de ponts inter-chaînes) et la création de liaisons chimiques entre les différents constituants du pneumatique, lui conférant ainsi son intégrité.

Les ponts soufrés confèrent ainsi élasticité et résistance au caoutchouc. La vulcanisation est la dernière étape de fabrication de pneumatique. Elle se fait en présence d'agents vulcanisants, d'accélérateurs et d'activateurs sous haute température 130°C – 160°C pour une durée de 6 à

15 heures. Les accélérateurs permettent de réduire cette durée : les plus courants sont l'oxyde de zinc (ZnO) et l'acide stéarique. Le nombre d'atomes de soufre impliqués dans les ponts a une grande importance dans les propriétés du caoutchouc. Ce point sera traité plus en détail dans le chapitre VI.

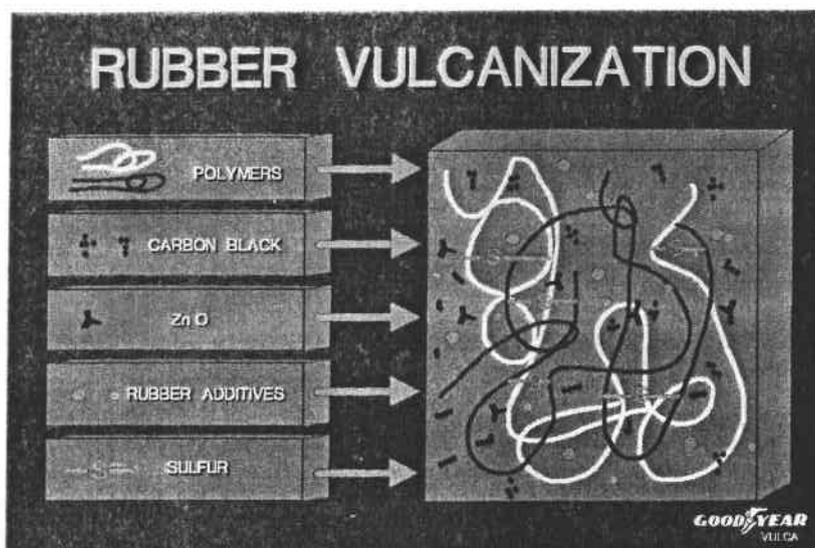


Figure I.6 : Représentation schématique du procédé de vulcanisation.

### **I.3 - Les polymères : définition, composés étudiés, caractérisation physico chimique [8]**

Comme mentionné auparavant, les polymères constituent la base de la matrice pneumatique. Outre son importance dans leur fabrication, l'utilisation des polymères est importante dans de nombreux domaines. Nous rappellerons ci-après quelques éléments essentiels de la chimie des polymères.

#### **I.3.A - Définition**

Le terme de polymère est attribué à toute substance constituée par la répétition d'unités structurales dont chacune peut être considérée comme étant dérivée d'un composé simple appelé monomère. Ce terme a été à l'origine introduit par Berzelius au XIX<sup>ème</sup> siècle pour désigner des composés dont la masse était un multiple d'une même masse molaire minimale. On peut distinguer deux catégories de polymères parmi les substances macromoléculaires : les polymères naturels (acides nucléiques, protéines, peptides, oligosaccharides) et les polymères

synthétiques. Il existe dans la nature des macromolécules, comme la cellulose qui est le constituant principal des végétaux et du bois, les protéines, ou encore le latex qui se forme par coagulation de la sève d'hévéa. L'existence des polymères est donc connue depuis longtemps, mais leurs constitutions n'étaient pas établies. C'est Straudinger en 1932 qui évoque le premier la notion de macromolécules : assemblage d'un grand nombre d'atomes unis par des liaisons covalentes, ainsi que celle de polymères : assemblage de motifs identiques (les monomères). Mais attention, les polymères sont des macromolécules, mais toutes les macromolécules ne sont pas des polymères (enzymes, charbon, pétrole,...). Par ailleurs nous pouvons distinguer deux types de polymères : les polymères naturels évoqués plus tôt et les polymères synthétiques.

Il existe trois grandes catégories de polymères :

- les thermoplastiques :

ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement (moulage après synthèse).

- les thermodurcissables :

la réaction les produisant conduit à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur (réaction dans le moule).

- les élastomères :

ce sont des polymères qui ont les propriétés du caoutchouc naturel, ils sont principalement obtenus à partir des diènes (butadiènes,...).

### **I.3.B - Structure et masses molaires moyennes**

#### **I.3.B.1 - Structure**

Les polymères peuvent être formés d'un seul monomère (homopolymère) ou de plusieurs motifs de répétition différents (copolymère). La répartition des motifs monomériques dans un copolymère peut s'effectuer de manière statistique, alternée ou séquencée (figure I.7).

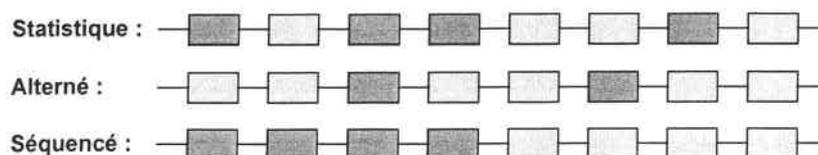


Figure I.7 : Agencement des monomères dans un copolymère.

Sur la figure I.7, nous n'avons représenté que des chaînes linéaires. Cependant, en fonction du mode de préparation du polymère, on peut obtenir des composés cycliques ne possédant évidemment aucune terminaison. Des accidents introduisent parfois des ramifications dans la chaîne conduisant à des polymères ramifiés. On peut également préparer des polymères greffés. Il existe enfin un autre type plus particulier de polymères : les dendrimères. Ils sont constitués de monomères qui s'associent selon un processus d'arborescence autour d'un cœur central plurifonctionnel (figure I.8).

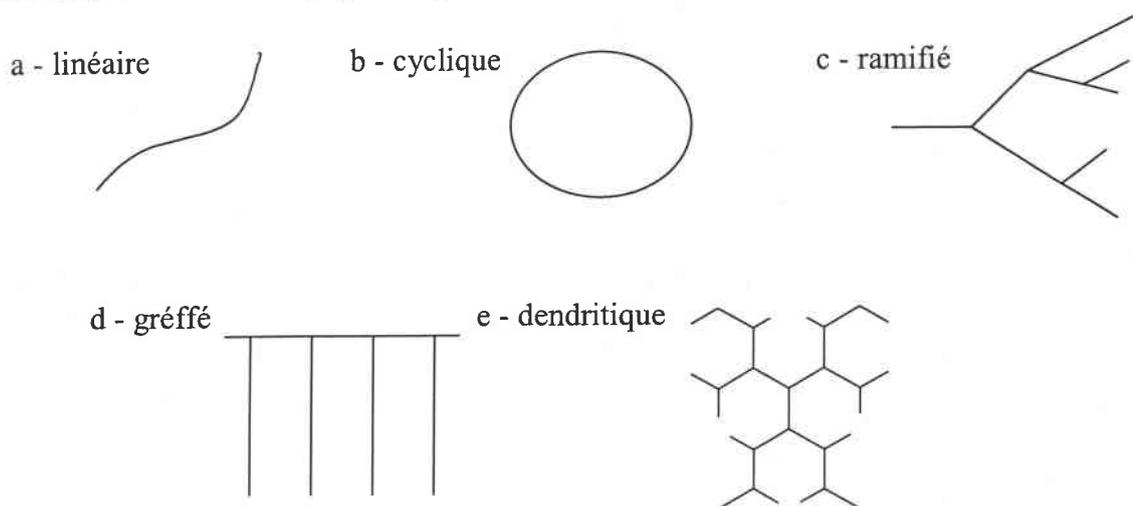


Figure I.8 : Topologie des polymères synthétiques.

### I.3.B.2 - Masses molaires moyenne

L'emploi de techniques particulières de préparation (polycondensation, polymérisation radicalaire, anionique et cationique) permet d'obtenir soit des polymères cycliques, ramifiés, greffés ou encore dendritiques. Les modes de synthèse ne débouchent pas sur la formation d'un composé unique mais à un mélange de chaînes de longueurs différentes. Au lieu de définir la masse molaire de l'échantillon, les méthodes classiques de mesures fournissent des valeurs moyennes. Donc quand on parle des polymères, il faut parler de masse moléculaire *moyenne*.

- La Masse Moléculaire Moyenne en Nombre,  $M_n$

La masse moléculaire moyenne en nombre constitue la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon.

$$\overline{M}_n = \sum_i \frac{m_i n_i}{n_i}$$

avec  $n_i$  le nombre de molécules de l'espèce  $i$  et de masse moléculaire  $m_i$ .

- La Masse Moléculaire Moyenne en Poids,  $M_w$

La moyenne en poids est un petit peu plus compliquée. Elle est basée sur le fait qu'une molécule plus grosse contient davantage de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une molécule plus petite. De fait, la masse moléculaire moyenne en poids s'exprime de la façon suivante:

$$\overline{M_w} = \sum_i \frac{m_i^2 n_i}{m_i n_i}$$

avec  $n_i$  le nombre de molécules de l'espèce  $i$  et de masse moléculaire  $m_i$ .

- la Masse Moléculaire Moyenne en Viscosité,  $M_v$

La masse moléculaire peut aussi être calculée à partir de la viscosité d'un polymère en solution. Le principe est simple: les grosses molécules de polymères donnent une solution plus visqueuse que les petites molécules. Bien entendu, la masse moléculaire obtenue en mesurant la viscosité est différente à la fois de la masse moléculaire moyenne en nombre et de la masse moléculaire moyenne en poids. Mais elle est plus proche de la masse moléculaire moyenne en poids. Pour en savoir plus sur la mesure de la masse moléculaire par la viscosité, lisez la page de la viscosimétrie en solution.

- Distribution

Avec toutes ces masses moléculaires moyennes différentes les choses risquent de devenir un peu confuses. De plus, aucune d'entre elles ne peut tout dire à elle seule. Donc il vaut mieux connaître la distribution des masses moléculaires. La distribution est une courbe comme celle de la figure I.9. Sur l'axe  $x$ , on a la masse moléculaire et la quantité de molécules d'une masse donnée sur l'axe  $y$ . Juste pour information, nous vous montrons où se trouvent les masses moléculaires moyennes en nombre, en poids et en viscosité sur la courbe.

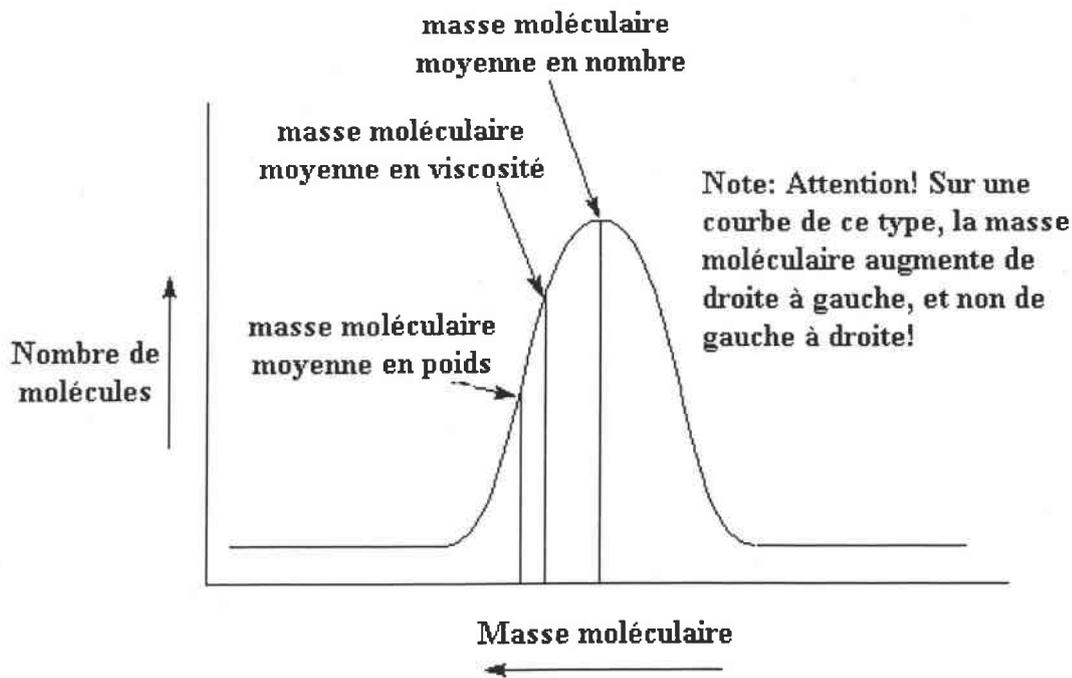


Figure I.9 : Schéma de la distribution des masses moléculaires

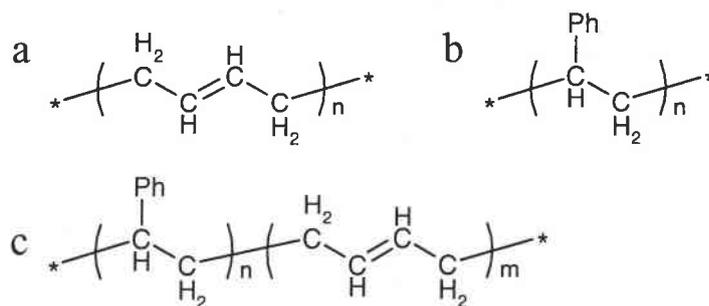
On définit aussi l'indice de polymolécularité  $I_p$  comme  $I_p = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$ .

Ces grandeurs sont essentielles à connaître. La valeur de l'indice de polymolécularité est un indicateur de la dissymétrie et de la largeur de la distribution des molécules du polymère. Ainsi, une distribution gaussienne et étroite se caractérisera par un indice de polymolécularité proche de 1. Une distribution plus large et/ou plus dissymétrique verra la valeur  $I_p$  s'en éloigner. La distribution obtenue est révélatrice du mode de synthèse et détermine les propriétés physico-chimiques du polymère.

### I.3.C - Polymères étudiés

#### I.3.C.1 - Caractéristiques

Les matériaux organiques étudiés proviennent principalement de la société Goodyear (GY) mais également de Scientific Polymer Products (SP<sup>2</sup>) et font parti de la famille des polymères hydrocarbonés insaturés. Notre choix s'est porté sur deux systèmes relativement simples : le polystyrène (PS) et le polybutadiène (PB) et des systèmes plus complexes composés des deux entités monomériques précédemment citées : les copolymères styrène butadiène SBR (SBR Styrene Butadiene Rubber).



Ph = Phenyl group

Figure I.10 : représentation du a – polybutadiène (PB), motif: Mw = 54, b – polystyrène (PS), motif: Mw = 104, et c : copolymère styrène butadiène (SBR)

Le polystyrène est un thermoplastique faisant parti de la famille des polymères vinyliques. Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbures, avec un groupe phényl attaché sur certains atomes de carbone. Le polystyrène est fabriqué par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène.

Le polybutadiène a été un des premiers élastomères synthétiques, ou gomme, à être inventé.

Le polybutadiène est un polymère diène, c'est-à-dire un polymère fait à partir d'un monomère qui contient deux doubles liaisons carbone-carbone, précisément le butadiène. Il est fabriqué par polymérisation Ziegler-Natta.

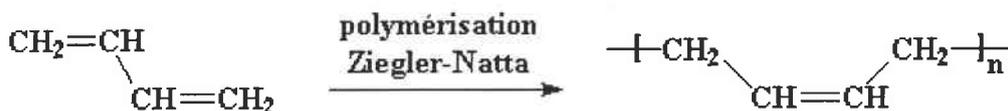


Figure I.11 : Polymérisation du butadiène.

Les copolymères de styrène butadiène étudiés contiennent des unités de styrène ainsi que les trois formes (cis 1,4 - trans 1,4 - 1,2 ou vinyl) du butadiène. Les unités styrène apportent au copolymère plasticité et résistance, les unités butadiène la souplesse. Les deux copolymères se distinguent par un rapport styrène/butadiène différent (tableau I.1).

Tableau I.1 : Différents polymères étudiés avec Mw déterminé par SEC et le pourcentage de styrène par RMN (<sup>1</sup>H)

Echantillons	Source	% Styrène	Mw	Mw/Mn
<b>Homopolymères</b>				
PS1	GY	100	128.000	1.04
PS2	GY	100	495.000	1.07
PS3	GY	100	900.000	1.06
PS4	SP <sup>2</sup>	100	420.000	2.66
PB1	GY	0	n.c	n.c
PB2	GY	0	n.c	n.c
PB3	GY	0	n.c	n.c
PB4	SP <sup>2</sup>	0	205.000	1.49
<b>SBR</b>				
1	SP <sup>2</sup>	5	90.000	1.86
2	SP <sup>2</sup>	11	110.000	1.72
3	SP <sup>2</sup>	20	120.000	1.71
4	GY	23.4	n.c	n.c
5	GY	24.8	n.c	n.c
4	SP <sup>2</sup>	30	140.000	2.65
5	GY	30	n.c	n.c
6	GY	30	n.c	n.c
7	SP <sup>2</sup>	45	100.000	2.27

n.c : valeur non communiquée.

### I.3.C.2 - Spectres d'absorption UV-Visible

Il est important de connaître les domaines du spectre électromagnétique pour lesquels les polymères absorbent de façon importante puisque les mécanismes (photochimiques ou thermiques) mis en jeu lors de l'interaction laser-matière dépendent de l'absorption du matériau. Pour cela, nous avons analysé les polymères par spectrophotométrie UV-Visible sur un appareil de marque Perkin-Elmer (modèle Lambda 14). Il est doté de deux lampes permettant le balayage en longueurs d'onde de 190 nm à 1100 nm par segmentation : 190-3500 nm (lampe au deutérium) et 350-1100 nm (lampe halogène). Le choix de la longueur d'onde est réalisé grâce à un réseau de diffraction capable d'obtenir une précision de +/- 0,1 nm. Les échan-

tillons sont analysés en réflectance du faisceau incident grâce à une sphère d'intégration. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.2 et sur la figure I.12.

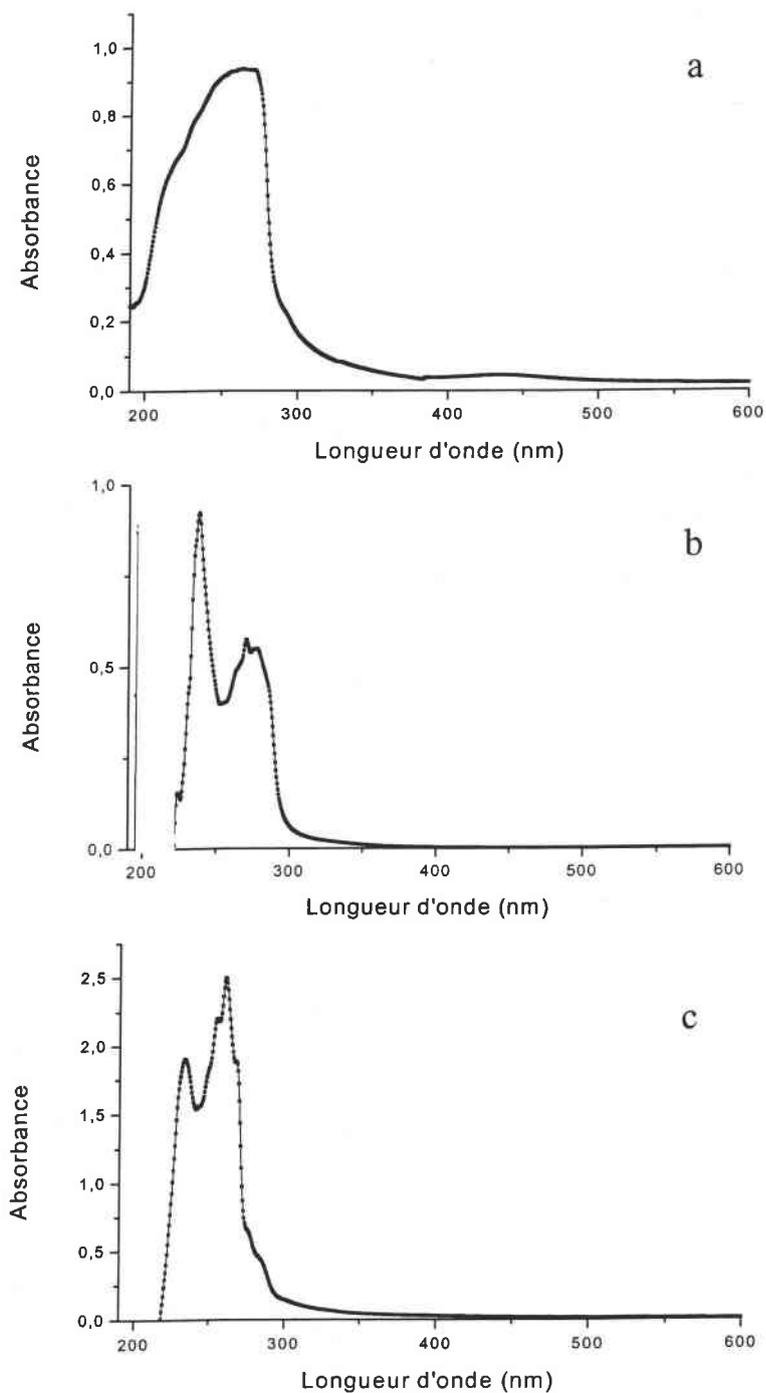


Figure I.12. : Spectres d'absorption des polymères (a) PS, (b) PB et (c) SBR.

Tableau I.2 : Domaine d'absorption des polymères PS, PB et SBR

Composé	Bandes d'absorption
Polystyrène (PS)	190-290 nm
Polybutadiène (PB)	230-380nm
Copolymère Styrène Butadiène (SBR)	225-275nm

### **I.3.C.3 - Méthodes de préparation**

Tous les polymères ont été dissous au préalable dans du toluène (MERCK > 99%) (30 mg/ml). Deux types de préparation ont été effectués :

En SIMS, des films minces ont été préparés en déposant une partie de ces solutions sur des plaques de silicium par rotation du substrat ("spin coating") et dépôt goutte à goutte de la solution (100 µl) (Figure I.13). Les films obtenus ont des épaisseurs de l'ordre 20-50 nm.

En LAMS, une évaporation sous vide de la solution sur un substrat en titane a été effectuée.

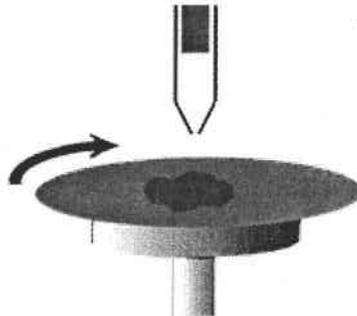


Figure I.13 : Principe du procédé de dépôt goutte à goutte et mise en rotation du substrat.

## **I.4 - Méthodes d'analyse des polymères synthétiques.**

Il existe actuellement de nombreuses méthodes permettant la détermination de la structure chimique et des masses molaires moyennes des polymères. La spectrométrie de masse fait partie de ces méthodes et on peut prévoir qu'elle deviendra, de plus en plus un outil analytique puissant incontournable grâce aux nouvelles techniques de désorption/ionisation douces.

### **I.4.A - Caractérisation physico-chimique**

Pour prévoir et ensuite maîtriser les propriétés des polymères, il est indispensable de connaître avec précision leurs caractéristiques physico-chimiques. Il existe actuellement de nombreuses méthodes permettant la détermination de la structure et des masses molaires moyennes. Dans un premier temps, nous allons détailler les méthodes conventionnelles de caractérisation des polymères avant de mettre en évidence l'apport de la spectrométrie de masse.

### **I.4.B - Les méthodes conventionnelles**

#### **I.4.B.1 - La structure chimique**

La structure chimique est un élément essentiel, puisque les propriétés du polymère en dépendent. Son étude est réalisée en grande partie à l'aide de techniques spectroscopiques.

La spectroscopie IR-TF permet non seulement l'obtention d'informations structurales, mais aussi l'identification des additifs dans les polymères. En ce qui concerne les composés utilisés dans ce travail, elle est appliquée pour déterminer non seulement les pourcentages de styrène et de butadiène mais également les pourcentages de conformations cis et trans du butadiène. Ceci peut être réalisé puisque les différentes structures absorbent à des longueurs d'ondes différentes. Des analyses quantitatives des groupes terminaux peuvent être également effectuées [9].

Les valeurs des déplacements chimiques, la multiplicité et l'intensité relative des différents signaux donnés par la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des atouts importants pour l'identification de la nature et du nombre des différents groupes fonctionnels des molécules. Les noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{17}\text{F}$  sont les plus couramment utilisés pour l'étude des polymères synthétiques. Elle se révèle particulièrement efficace dans l'étude de copolymères et notamment pour la détermination des séquences dans les copolymères [10] et l'étude des branchements. Elle est également utilisée pour la quantification des groupes terminaux. La distribution des unités de styrène dans un copolymère SBR a été étudiée en utilisant principalement la RMN  $^1\text{H}$ , la RMN  $^{13}\text{C}$  et l'infrarouge.

La détermination des groupements fonctionnels peut aussi être obtenue par les techniques de chromatographie en phase liquide notamment la HPLC<sup>2</sup> pour l'étude structurale de copolymère-

---

<sup>2</sup> HPLC : High Performance Liquid Chromatography

res [11] et notamment la détermination des séquences dans les copolymères. La distribution des unités de styrène dans un copolymère SBR peut être également obtenue par une combinaison d'une ozonolyse et des mesures HPLC/GPC

#### **I.4.B.2 - Les masses molaires moyennes**

La technique la plus utilisée pour la détermination de masse molaire moyenne est la SEC<sup>3</sup> [12] qui cependant nécessite le recours à des étalons (en général des PS entre 500 et 15.000.000u). Des déviations significatives peuvent intervenir entre les mesures effectuées par chromatographie avec des détecteurs réfractométriques et à ultraviolet UV et les masses réelles. Le couplage de la SEC avec des détecteurs viscosimétriques et à diffusion de la lumière, permet d'obtenir des masses moyennes absolues avec une bonne précision.

La RMN peut également donner accès à la masse molaire moyenne absolue en nombre dans le cas de polymères fonctionnels.

Enfin, les méthodes hydrodynamiques, telles que l'osmométrie et la viscosimétrie, ainsi que les méthodes dites de rayonnement diffusé, telle que la diffusion de la lumière, permettent de calculer de manière absolue les masses molaires moyennes en nombre et en poids.

#### **I.4.B.3 - Organisation spatiale**

La RMN [13], l'IR [14] et plus particulièrement la diffraction des rayons X [15] sont les trois méthodes essentielles permettant de déterminer l'organisation spatiale, que ce soit la stéréochimie au sein d'une molécule ou l'organisation entre les chaînes macromoléculaires. Par exemple, l'accès à la tacticité des polymères est possible par application de la RMN <sup>1</sup>H ou l'IR. Si la diffraction des rayons X est la méthode historique, la RMN s'est avérée remarquablement puissante en permettant l'étude de polymères en solution et à l'état cristallin.

#### **I.4.C - Apport de la spectrométrie de masse**

---

<sup>3</sup> SEC : Size Exclusion Chromatography

La plupart des techniques classiques de caractérisation ne permettent pas une analyse locale des chaînes polymériques. Dans un premier temps limité aux molécules volatiles, la spectrométrie de masse est devenue une technique incontournable de caractérisation des polymères.

Historiquement, l'ionisation par impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI) ont été les premières méthodes d'ionisation des polymères. Compte tenu de la fragmentation excessive, uniquement des informations structurales étaient accessibles. Le couplage à un système de pyrolyse (Py) a permis d'élargir les potentialités de la technique. La possibilité de chauffer de 250°C à 1000°C a été mise à profit pour obtenir des informations structurales pertinentes (structure des pyrolysats), notamment en ce qui concerne l'analyse des copolymères de SBR [16]. Qian et al. ont envisagé de développer une base de données de spectres de masse de polymères obtenus par Py/MS [17].

De plus, cette méthode a permis l'accès aux informations provenant de la dégradation thermique des polymères. Hacaloglu a notamment pu comparer le comportement de copolymères SBR aléatoires et bloqués [18]. Ces expériences ont pu montrer que chaque bloc se comportait comme l'homopolymère alors que la conformation aléatoire produisait des pyrolysats provenant des deux homopolymères. Toutefois, elle ne permettait pas la caractérisation de la distribution des monomères.

Pour surmonter ces problèmes de décomposition des espèces en phase gazeuse, des techniques de désorption/ionisation dites "douces" ont été développées. Elles ont pour but de minimiser les fragmentations et d'augmenter ainsi la gamme de masse des espèces détectées par spectrométrie de masse. Parmi ces nouvelles techniques, on peut citer principalement la désorption thermique suivie de l'ionisation chimique (DCI) [19], la désorption par champ (FD) [20], la désorption par plasma (PD) [21], la désorption par bombardement d'atomes rapides (keV) (FAB) [22] et l'électronébullition (ESI) [23].

La nature chimique des polymères étudiée par ces techniques de désorption est très variée. Des études ont principalement montré qu'il était possible de déterminer les masses molaires et que les valeurs obtenues étaient souvent proches de celles déterminées par des méthodes conventionnelles. Ainsi, la méthode FD, très performante pour l'analyse des polymères peu polaires, induit en général assez peu de fragmentation. Ainsi, les masses molaires moyennes sont en bon accord avec les techniques d'analyse classiques (RMN, SEC) pour des polymères de faible masse, comme le montrent les travaux de Lattimer et al. sur des polyéthers de masse inférieure à 2000 [24] et aussi pour des composés de plus haute masse tels les polystyrènes de masse 12000 étudiés par Rollins et al [25]. Bien que le FAB soit limité à l'étude de composés

polaires et que les fragmentations soient souvent complexes, des études sur des copolymères ont été également entreprises [26].

Ces deux techniques ont perdu de leur attrait avec l'introduction des techniques d'électronébullisation (ESI), de bombardement ionique (SIMS) et photonique (LAMS, MALDI Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-MS). Ces deux dernières seront étudiées plus en détail dans la partie suivante. L'ESI, quant à elle, a permis de caractériser bon nombre de polymères. L'application analytique de cette technique à l'étude des polymères synthétiques n'est que très récente. Les travaux se sont principalement portés sur la caractérisation de composés polaires (poly (méthyl méthacrylate) (PMMA) [27] en passant par du poly (éthylène glycol) (PEG) [28], du polydiméthylsiloxane (PDMS) [29, 30]) et exceptionnellement peu polaire comme les polystyrènes [31]. L'avantage de cette technique est la production d'ions multichargés et de ce fait la possibilité de diminuer la gamme de masse. Elle présente également l'avantage de pouvoir être couplée directement aux méthodes de chromatographie en phase liquide [32]. Ce potentiel a été utilisé pour la détermination des courbes d'étalonnage en masse absolue pour des polyéthers par couplage direct de la SEC avec la technique ESI [33]. Toutefois, la présence d'ions multichargés associés à la distribution oligomérique complique sérieusement les spectres [34]. Comparativement à la technique MALDI, l'ESI est encore très peu utilisé pour déterminer les masses molaires moyennes des polymères synthétiques.

#### **I.4.C.1 - Le bombardement ionique dans l'analyse des polymères**

La désorption par bombardement d'ions rapides (keV) (SIMS) et bombardement photonique (LAMS) et/ou assistée par matrice (MALDI) font plus particulièrement l'objet de ce travail.

Jusqu'au milieu des années 70, la méthode SIMS était, dans des conditions de dose d'ions primaires élevées (SIMS dynamique), destinée à l'analyse de matériaux inorganiques. En 1976, après un développement important de la méthode sur des échantillons constitués d'oxydes et d'acides carboxyliques, Benninghoven et al [2] détectèrent pour la première fois des produits organiques complexes (acides aminés) par SIMS statique.

Néanmoins, la caractérisation de polymères par SIMS n'a pu être maîtrisée qu'au milieu des années 80. Un gain important en sensibilité (jusqu'à la fmol) [35] par l'utilisation de spectromètre de masse à temps de vol, de systèmes de compensation des charges permettant l'analyse des matériaux isolants (faisceau défocalisé d'électrons lents (quelques 10 eV) qui va balayer la surface isolante et ainsi compenser la charge après chaque pulse d'ions primaires) ont offert

la possibilité d'étudier en routine des polymères synthétiques par SIMS. Deux types différents d'expériences SIMS peuvent être entrepris pour obtenir des spectres de polymères : analyse de monocouches de polymères sur substrat métallique et l'analyse des polymères sous forme massique. Ces deux points vont être développés ci dessous.

#### I.4.C.1.a - Analyse de monocouches de polymères sur substrat métallique

Le développement de la technique de préparation de monocouches sur métal noble a largement contribué à l'avènement du SIMS statique. L'analyse sur substrats métalliques de solutions diluées de polymères permet d'obtenir des informations semblables à celles obtenues en MALDI, à savoir les distributions oligomériques des polymères. Les premières préparations de polymères sur substrat métallique ont été réalisées au milieu des années 1980 [37]. Plus tard, on utilisait notamment des standards de polystyrène sur argent [38], l'or et le platine donnant des rendements de cationisation plus faible, tandis que le cuivre et le nickel étaient écartés pour des raisons de réactivités trop élevés [39]. Par ce biais, plusieurs groupes ont décrit la détermination de la masse moléculaire de polymères par ToF-SIMS [40].

Nous présentons ici deux exemples précis. Le premier très représentatif est le spectre d'oligomères de PS 3770 (figure I.14 a). Ce spectre illustre parfaitement les aspects moléculaires du SIMS statique [41]. Le second exemple rapporte les travaux de van Leyen et al. [42] sur un PS 858.000. Ce dernier démontre les limitations de la méthode à générer des oligomères de haut poids moléculaires ( $> 10.000u$ ). Les raisons pouvant expliquer ces résultats sont la diminution des probabilités d'ionisation ( $3.10^{-4}$  pour  $m/z$  1000 – 2000 et  $2.10^{-6}$  pour  $m/z$  7000) et du nombre de macromolécules déposées quand le poids moléculaire augmente [43].

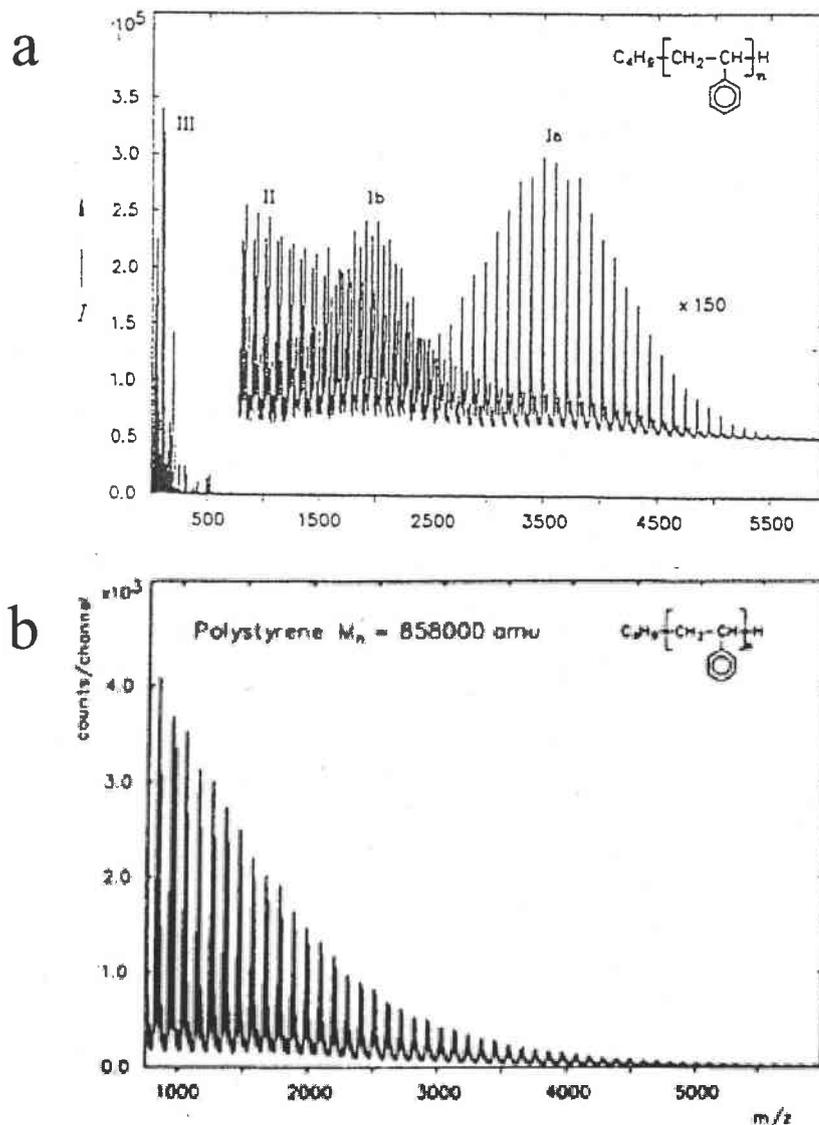


Figure I.14 : Spectre ToF-SIMS d'un (a) : PS 3770, (b) : PS 858.000 déposé sur un substrat Ag

Le spectre d'oligomères de PS 3770 présente les trois domaines de masses caractéristiques : le domaine des pics quasi moléculaires (région notée Ia et Ib), le domaine des fragments moléculaires (région notée II) et le domaine dit « finger print » (région notée III). Les pics quasi moléculaires correspondent à l'émission d'oligomères M intacts de la surface et cationisés par respectivement un cation  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  (région Ia) et deux cations  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{M}+2\text{Ag}]^{2+}$  (région Ib). L'enveloppe des pics correspond à la distribution en masse des oligomères. Le domaine des pics des fragments moléculaires (région II) se recouvre avec la partie des basses masses du domaine des oligomères. Ces fragments sont formés par clivage d'une ou deux liaisons C-C de la chaîne et sont constitués par des segments de chaînes avec ou sans groupements terminaux en fonction de la position des clivages de liaisons selon des mécanismes classiques en

spectrométrie de masse. Les différences observées allaient de 8% à 20% (vers les basses masses) par rapport aux méthodes de détermination des poids moléculaires traditionnelles. Ils expliquaient cette baisse d'une part par une fragmentation plus importante de la molécule due au bombardement ionique. En effet la probabilité de scission des chaînes macromoléculaires, pour une dose primaire donnée, augmente avec la longueur de chaînes des oligomères [38]. D'autre part, la vibration excessive suite au bombardement ionique le long de la chaîne polymère, à l'état excité lors de l'émission provoque ainsi le clivage de la molécule. Il faut noter que pour  $M_n < 1000$  u, un autre phénomène intervient : la volatilité croissante pour des oligomères de moindre longueur fait diminuer leur contribution au spectre ToF-SIMS [44]. Compte tenu de la fragmentation propre au SIMS, le calcul des poids moléculaires se fait en général sur des polymères de poids moléculaires relativement faibles. Quelques travaux, en particulier ceux de Bletsos et al. sur la caractérisation de divers polymères (polystyrène, polybutadiène, polyéther, ...) de masse inférieure à 10000 u., ont montré que des masses molaires moyennes correctes pouvaient être obtenues [45]. Le poids moléculaire peut également être obtenu en analysant soigneusement les fragments produits par SIMS et notamment les ions monomériques protonés  $[M+H]^+$ . Galuska a entrepris d'analyser une variété de polymères hydrocarbonés comme le PS, PB, polyisoprène (PI), polyéthylène (PE), polypropylène (PP) [46]. Il a remarqué que l'intensité relative de l'ion pseudo-moléculaire  $[M+H]^+$  est constant pour les échantillons de poids moléculaire de 20 000u mais augmente rapidement pour des échantillons de poids moléculaire inférieur à 10 000u. Par conséquent, il a établi une corrélation entre l'intensité relative de  $[M+H]^+$  et les masses moléculaires des molécules. Des calculs similaires ont été effectués par vanden Eynde en utilisant les fragments caractéristiques des groupements terminaux à la place des ions monomériques protonés pour déterminer les poids moléculaires de polystyrènes et de polybutadiène [47].

#### I.4.C.1.b - Analyse des polymères sous forme massique

La seconde méthode est l'analyse des polymères sous formes massiques. Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter un traitement au préalable (pas de solvant, pas de matrice). Elle fournit des données similaires à ceux obtenus par ablation laser, à savoir des empreintes spectrales caractéristiques pour chaque polymère. Ce domaine nommé « finger print » est constitué de pics de basses masses d'intensité élevée correspondant aux fragments d'un ou de quelques motifs monomériques. Cette fragmentation observée en SIMS est utile

pour déterminer la structure chimique des polymères étudiés. Les unités de répétition ainsi que les groupements terminaux peuvent être également déterminés.

Dans un premier temps, les études ont porté principalement sur les homopolymères. La caractérisation et l'identification des modifications et des contaminations polymériques ont fait tout d'abord l'objet de la majorité des études SIMS. On a pu déterminer pour la plupart des familles de polymères (polyhydrocarbonés, polyéthers, polyesters, polyacrylates,...) leur empreinte spectrale [48]. Tous ces spectres ont été compilés dans des banques de données [49]. D'autre part, l'étude systématique des mécanismes de fragmentation en phase gazeuse de nombreux polymères a été réalisée [2]. Le PS [50, 51] mais également le polyéthylène téréphtalate (PET) [52] ont été notamment beaucoup étudiés. En utilisant la MS/MS [53] ou le marquage isotopique [54], il a pu être établi les voies de fragmentation de ces polymères.

Sur la base des ions observés dans la région fingerprint, différentes méthodologies ont été mises au point pour contrôler nombre de paramètres relatifs à la chimie des polymères. Van Ooij et al. ont ainsi pu mettre en évidence l'influence de l'insaturité et du taux de branchement [55, 56] sur les spectres de masse. Vanden Eynde en travaillant sur des PS de tacticité différente a pu mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur les ions détectés par l'intermédiaire d'un rapport d'intensité entre les ions secondaires provenant de la chaîne principale et ceux provenant des groupements latéraux [57].

La caractérisation des groupements terminaux a été un champ important d'investigations pour bon nombre de laboratoires [58]. Des travaux ont porté sur la détection de pics caractéristiques des groupements terminaux provenant directement de la scission au niveau des groupements terminaux. D'autre part, Vanden Eynde a constaté que l'intensité des ions caractéristiques des groupements terminaux était affectée pour des PS de poids moléculaire supérieurs à 50.000 u.

Les études se sont ensuite tournées vers l'étude des mélanges de polymères et de copolymères qui sont les principales investigations actuelles. Des ségrégations de surface ont été mis en évidence par Galuska dans l'étude de copolymères éthylène- méthacrylate [59]. En faisant varier le taux de méthacrylate inclus dans le copolymère, le suivi de l'intensité des ions caractéristiques des monomères éthylène et méthacrylate a permis de démontrer que pour des pourcentages inférieurs à 20%, les chaînes de méthacrylate sont plus présentes à la surface alors que les chaînes éthylène sont présentes à la surface pour des valeurs de pourcentages plus élevés. Des effets identiques ont été remarqués par Burrell avec un polybutylène téréphtalate – polypropylène glycol (PPG) [60]. Il a été également remarqué que la partie (PDMS) d'un copolymère multi bloc PDMS – polyamide couvrait complètement la surface avec seu-

lement un pourcentage de 8% de PDMS (61). Zhuang a pu déterminer les longueurs de segments de PDMS dans un mélange de polymères PDMS-Polyuréthane [62]. Le contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques a été étudié. Des séquences de copolymères ont pu notamment être déterminées [18]. Deux approches ont été mises en place. Les effets des séquences de copolymères sur l'intensité des fragments en SIMS ont déjà été observés pour différents fragments atomiques [63] et moléculaires [64]. Des approches plus statistiques ont d'autre part été entreprises pour maîtriser ce paramètre. Vanden Eynde et al. ont notamment expliqué l'influence de l'enchaînement de trois monomères (triades) sur l'émission des ions secondaires. Cette démarche se base en particulier sur le fait que certains fragments contenus dans l'empreinte spectrale du copolymère étaient plus importants que ceux observés pour les polymères purs [65]. Shard et al. ont comparé les réponses spectrales obtenues pour des copolymères d'acide lactique (LA) et d'acide glycolique (GA), l'un présentant une conformation aléatoire et l'autre associant principalement des dimères de chaque composant. Par une comparaison avec des calculs de distribution binomiale, ils ont montré comment prédire les intensités relatives des ions caractéristiques des copolymères aléatoires et celui à caractère dimérique [66].

Cependant, il est encore délicat d'obtenir des informations quantitatives par cette technique. La raison est que le choix des ions représentatifs est complexe. Quelques études ont permis de déterminer le pourcentage de monomères constitutifs au sein de copolymères de copolymères polyéthylène-polypropylène [67] et SBR [68]. Pour cette dernière étude, Bertrand et al. ont établi une corrélation entre l'intensité des ions pseudo-moléculaires du styrène et du butadiène et le pourcentage de styrène sur la base de quelques ions caractéristiques. Ces derniers travaux seront d'ailleurs repris lors de notre travail expérimental.

Enfin, le mode imagerie a été beaucoup utilisé dernièrement pour cartographier les ségrégations de surface. Pinto et al. a utilisé ce mode pour cartographier la chimie de décomposition de copolymères méthacrylique [71].

La ME-SIMS (Matrix-Enhanced SIMS), méthode utilisant la préparation MALDI a été développée pour augmenter les signaux SIMS. Ce développement a permis d'obtenir des résultats intéressants sur des composés biologiques. Egalement utilisée pour déterminer les poids moléculaires de polymères, elle permet d'obtenir des informations non négligeables sur les préparations des échantillons MALDI [72] et notamment l'influence de la combinaison polymère-matrice sur l'état de surface.

#### **I.4.C.2 - La désorption laser dans l'analyse des polymères**

Les microsondes laser couplées à la spectrométrie de masse (LMMS Laser Microprobe Mass Spectrometry) sont couramment utilisées dans l'analyse de polymères. Les travaux présentés dans la littérature sur l'utilisation de la désorption laser illustrent les potentialités analytiques de ces méthodes. Toutefois, le développement de la technique de désorption laser assistée par matrice (MALDI), un cas spécial de l'ablation laser a grandement réduit le nombre d'études en LAMS, bien que les microsondes laser couplées à un analyseur de type FTICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) peuvent produire des informations significatives dans le domaine des polymères.

##### **I.4.C.2.a - Couplage de la spectrométrie de masse avec l'ionisation laser**

Le spectromètre de masse à temps de vol a été couplé depuis le début aux microsondes laser. L'ensemble a été largement utilisé pour caractériser les polymères. Le couplage de la désorption laser à un dispositif de spectromètre de masse à temps de vol a donné naissance aux premiers instruments commerciaux, le LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyzer) et le LIMA (Laser Ionization Mass Analyzer) [73]. Ces dispositifs ont permis l'étude d'une importante variété chimique de composés en particulier le PS, le PEG et le PET [74-78]. Dans le cas de polymères de faible poids moléculaire, les spectres permettaient de caractériser les ions oligomériques cationisés ou non. Mattern et Hercules [80] ainsi que Holm et al. [81] ont analysé de cette façon un PEG 1000 et un PS 1000 respectivement à 266 nm.

Il leur a été possible de calculer le poids moléculaire moyen par l'intermédiaire des ions oligomériques cationisés par Na. La cationisation par des sels est profitable dans l'étude du PEG [82-84]. L'accès à cette information semble être limité à des polymères de faible poids moléculaires (polymères de masse inférieure à 4000) [79].

En effet, les polymères de haut poids moléculaires génèrent des agrégats de carbone et l'information sur la taille des unités de répétition est perdue. Les ions provenant de réarrangement étaient courants. Toutefois, des ions caractéristiques sont obtenus [85-87]. Gardella et Hercules [88] ont notamment reporté le spectre du PS à 266 nm. Les principaux ions détectés sont  $m/z$  77, 91, 105 qui correspondent à des réarrangements autour du noyau benzénique du styrène. Une alternative à l'analyse des polymères est l'incorporation de nanoparticules d'argent à la surface des polymères. Zeng et al. ont pu caractériser le polystyrène et des copo-

lymères [acrylonitrile-styrène] [89]. Ce traitement change particulièrement les mécanismes de l'ablation laser. Il est notamment possible pour le PS de détecter le monomère, le dimère et le trimère de styrène aux masses  $m/z$  104, 208 et 312 respectivement. Dans ces cas cités, les ions détectés pour les polymères proviennent majoritairement de la dépolymérisation de la chaîne polymérique. Par analogie avec le SIMS, ces empreintes spectrales correspondent à la zone « finger print ».

Plus récemment, l'emploi d'un spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions (FTICR) a été appliqué à l'étude des polymères. L'accès à la très haute résolution en masse (résolution de l'ordre de 60000 à la masse  $m/z=5922$ ) [90] et la possibilité de pratiquer de la spectrométrie de masse en tandem  $MS^n$  [91] en font un outil unique.

Ces avantages ont été mis à profit par Brown et al [92-96] ainsi que Marshall et Cody [97]. Ils ont utilisé cet analyseur couplé à une source laser  $CO_2$  (10,6  $\mu m$ ) pour étudier une variété de polymères. Les travaux réalisés montrent que des caractérisations structurales fines de polymères peuvent être réalisées à partir de l'étude de molécules ionisées intactes avec l'emploi de longueur d'onde IR [95]. Ijames et Wilkins ont montré la distribution oligomérique d'un PEG 3350 avec une résolution de 160.000 en utilisant un aimant 7 T [98]. L'addition de sels métalliques (KBr ou NaCl) a permis d'étendre l'emploi de la technique au polybutadiène et au polyisoprène [96]. Cette méthode promeut la désorption des oligomères cationisés ou la formation d'ions pseudo-moléculaires. A l'opposé, l'utilisation d'une source UV (266 nm) conduit à la détection d'ions fragments et permet d'obtenir une empreinte spectrale caractéristique des polymères. Ainsi, Brenna et al. ont caractérisé huit polymères industriels dont le PS, le PEG et le PMMA [99]. Une comparaison avec les spectres obtenus en ToF-LMMS a été effectuée. Son examen conclut que les ions détectés en FTICR-LMMS contrastent souvent avec ceux observés en ToF-LMMS. Les avantages de l'analyseur FTICR ont été mis à profit pour la technique MALDI. Ce point sera développé dans le paragraphe suivant.

#### I.4.C.2.b - La technique MALDI appliquée aux polymères

Le développement de la technique MALDI comme un cas spécial de l'ablation laser a réduit les études ToF-LAMS. Le MALDI a connu un essor considérable ces dix dernières années depuis leur introduction à la fin des années 80 par les groupes de Hillenkamp [100] et de Tanaka [101]. Tout d'abord largement utilisée pour l'analyse des biomolécules, la technique MALDI a été également appliquée à l'analyse des polymères synthétiques. De nombreuses classes de polymères (polyhydrocarbonés [102-105], polysiloxane [104, 106], polyacrylate

[103]) ont été étudiées pour déterminer des informations relatives à la structure des molécules, aux masses molaires moyennes ou à la pureté du polymère. L'extraction retardée et les réflecteurs électrostatiques, amélioration notable des spectromètres de masse à temps de vol ont permis de résoudre des massifs isotopiques pour des molécules de masse inférieures à 5000u avec une précision de l'ordre de 80 ppm [108]. Ceci permet une identification précise des motifs de répétition et des extrémités, points déterminants pour l'étude des mécanismes de synthèse de polymères [107, 109].

Le point important en MALDI est l'accès à la mesure du poids moléculaire des polymères. La préparation des échantillons joue un rôle crucial dans l'obtention des informations structurales. De nombreux auteurs ont montré le rôle du solvant [110-112], de la matrice [113] et de l'ajout de sels cationisants [114-116].

Une fois ces paramètres optimisés, le grand intérêt du MALDI est la possibilité de désorber des molécules intactes de polymères. S'il est possible d'observer les oligomères cationisés par le sodium du PMMA 6500 d'après les études de Reinhold et al., l'avantage du MALDI est la possibilité d'accéder à des masses beaucoup plus élevées que celles obtenues par SIMS [117]. Schreimer et al. ont ainsi pu déterminer des poids moléculaires de PS allant de 330.000 jusqu'à 900.000 u. Le record du polymère de plus haut poids moléculaire détecté par MALDI est détenu par cette équipe (PS de 1,5 million u) [118]. Une comparaison interlaboratoire a même été entreprise sur base d'un PS 7190. Les déviations sur le point moléculaire sont minimales et démontrent que le MALDI peut être utilisé comme méthode indépendante de caractérisation des poids moléculaires polymériques [119]. L'accord entre les valeurs obtenues par MALDI et celles déterminées par les méthodes conventionnelles est très satisfaisant pour les polymères à distribution gaussienne et étroite. Par contre, des différences apparaissent dans le cas de polymères à distribution large et dissymétrique. Des comparaisons de résultats de poids moléculaires déterminés par SIMS et MALDI ont été entreprises sur la base d'étude de PS 3400. Les résultats montrent que les résultats MALDI sont d'une part systématiquement plus proches de ceux déterminés par RMN et d'autre part plus élevés qu'ils obtenus par SIMS. La fragmentation plus élevée en SIMS peut influencer les résultats ainsi que sa sensibilité de surface.

Un autre paramètre important accessible par analyse MALDI est la structure chimique des groupements terminaux. Ce point est extrêmement important pour déterminer les performances des matériaux polymériques. Maloney et al. ont déterminé les groupements terminaux de PMMA synthétisés de différentes manières [120]. Montaudo et al. ont également pu déterminer les groupements terminaux du nylon 6 [121].

La plupart des travaux a porté sur la caractérisation d'homopolymères. Depuis peu, l'analyse des copolymères commence à être considérée. La préparation d'échantillon (problème de compatibilité) et la complexité des spectres de masse (ambiguïté d'identification des pics) ont fait que le MALDI était une technique inadaptée pour l'étude de copolymères. Toutefois, la structure chimique de copolymères méthylstyrène-styrène et méthyl styrène-vinyl pyridine a été déterminée par Wilczek-Vera et al [122,123]. Toutefois, la possibilité d'utiliser un analyseur FTICR avec ses avantages ont été mis a profit pour mesurer la distribution du poids moléculaire de PB 1350. Des polymères polaires comme le PEG ou des polymères non polaires comme le PS ou le PI de poids moléculaires faible <3000 ont été caractérisés [124]. L'accès à la très haute résolution a permis à Van Rooij et al. de caractériser un copolymère EO- PO (oxyde d'éthylène et oxyde de propylène) [125]. Plusieurs groupes ont également caractérisé les groupements terminaux avec plus ou moins de précision. De Koster a utilisé une méthode graphique pour déterminer la fonctionnalité de groupements terminaux pour plusieurs PEG [126]. Sa méthode permet de calculer les groupements terminaux avec une déviation de 30 millimasses pour un PEG 1000 alors qu'une déviation de 5-200 millimasses a été trouvée pour un PEG 4500. Cette méthode est utile mais pourtant limitée puisque la distribution élémentaire ne peut être distinguée entre deux fragments isobariques ( $C_2H_5O-(C_2H_4O)_n-C_2H_5$  et  $C_4H_9O-(C_2H_4O)_n$ ). Le seul moyen est d'utiliser la possibilité de fragmenter les ions parents et d'étudier les processus de fragmentation. Van Rooij et al. [127] ont quant à eux utilisé une méthode statistique pour calculer les groupements terminaux. Ces déviations sont meilleures que ceux de De Koster (3 millimasses pour un PEG 500-1400 et 20 millimasses pour un PEG 3400-5000).

## **I.5 - Conclusion**

Il apparaît clairement à la fin de ce chapitre que les méthodes de caractérisation des polymères sont nombreuses. L'apport de la spectrométrie de masse est non négligeable et va encore prendre de l'ampleur dans les années à venir. L'absence de prétraitement et l'accès aux poids moléculaires, aux groupements terminaux ou encore aux informations structurales relatives au monomère montre que cette technique est un outil de choix dans la caractérisation des polymères. Toutefois, la caractérisation des polymères ne peut s'effectuer que par l'association de plusieurs techniques. L'originalité de notre travail s'inscrit dans cet optique. En associant le bombardement ionique et l'irradiation photonique, nous allons comparer les avantages et les limitations propres aux deux techniques d'ionisation. De plus, les études sur des copolymères sont peu nombreuses. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons dans le cadre de ce travail d'étudier principalement des copolymères de styrène butadiène. A partir de ces composés, nous souhaitons proposer des méthodologies visant à contrôler le pourcentage de monomères constitutifs, l'enchaînement des monomères ou encore le comportement des copolymères vis à vis de l'oxydation.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, J.H. Magill, D. vanLeyen, E. Niehuis, A. Benninghoven, *Anal. Chem.*, 60, 1988, 938
- [2] A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, *Appl. Phys.*, 11, 1976, 35
- [3] F.J. Vastola, R.O. Mumma, A.J. Pirone, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, 101
- [4] C.L. Wilkins, D.A. Weil, C.L.C. Yang, C.F. James, *Anal. Chem.*, 57, 1985, 520
- [5] *Information Chimie*, n° 339, 343, 373, 374
- [6] *Techniques de l'ingénieur*, J-6020-13, J-6020-1153
- [7] W. Hofmann, *Rubber Technol. Handbook*, Hanser Publishers, 1989
- [8] C. Aubineau, R. Audebert, *Les polymères organiques*, Presses universitaires de France, 1974
- [9] H. Zhang, A. Rankin, I.M. Ward, *Polymer*, 37, 1996, 1079
- [10] N. Yoshie, Y. Inoue, H.Y. Hoo, N. Okui, *Polymer*, 35, 1994, 1931
- [11] T.C. Shunk, *J. Chromatogr. A*, 656, 1993, 591
- [12] H.G. Barth, B.E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.*, 66, 1994, R595
- [13] A. Bunn, *Nucl. Magn. Reson*, 29, 1993, 127
- [14] D.L. Gin, V.P. Conticello, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 10934
- [15] A.L. Shard, M.C. Davies, S.J.B. Tandler, G.V. Nicholas, M.D. Purbrick, J.F. Watts, *Macromolecules*, 28, 1995, 7855
- [16] G.N. Ghebremeskel, J.K. Sekinger, J.L. Hoffpauir, C. Hendrix, *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 1996, 874
- [17] K.N. Qian, W.E. Killinger, M. Casey, G.R. Nicol, *Anal. Chem.*, 68, 1996, 1014
- [18] J. Hacaloglu, T. Ersen, N. Ertugrul, M.M. Fares, S. Suzer, *Eur. Polym. Jour.*, 1997, 33, 199
- [19] M.A. Baldwin, F.W. Mc Lafferty, *Org. Mass spectrom*, 7, 1973, 1353
- [20] H.D. Becker, *Int. J. Mass spectrom. Ion Phys*, 2, 1969, 500
- [21] D.F. Thorgeron, R.P. Skowenski, R.D Macfarlane, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* 60, 1974, 616
- [22] M.Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick, A.N. Tyler, *J. Chem. Soc.* 1981, 325
- [23] M.W.F. Nielen, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1996, 10, 1652
- [24] R.P Lattimer, E.H. Gordon, *Macromolecules*, 1981, 14, 776
- [25] K. Rollins, J.H. Scrivens, M.J. Taylor, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1990, 4, 355
- [26] G. Montaudo, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 5, 1991, 95

- [27] C.N. McEwen, W.J. Simonsick, B.S Larsen, K. Ute, K. Hatada, J. Am. Chem. Soc., 1995, 6, 906
- [28] E.P. Maziarz, G.A. Baker, S.A. Lorenz, T.D. Wood, J. Am. Chem. Soc., 1999, 10, 1298
- [29] E.P. Maziarz, G.A. Baker, T.D. Wood, Macromolecules, 1999, 32, 4411
- [30] W. Yan, D.M. Ammon, J.A. Gardella, E.P. Maziarz, A.M. Hawkrigde, G.L. Grobe, T.D. Wood, Eur. Mass Spectrom., 1998, 4, 467
- [31] C.B. Jasieczek, A. Buzy, D.M. Haddleton, R. Jennings, Rap. Comm. Mass Spectrom., 1996, 10, 509
- [32] B. Duretz, These de doctorat, universite Pierre et marie Curie (1995)
- [33] L. Prokai, W.J. Simonsick, Rap. Comm. Mass Spectrom., 1993, 7, 853
- [34] P.B. O'Connor, F.W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12826
- [35] B. Hagenhoff, SIMS VII Proceedings, 1990, 371
- [36] B. Hagenhoff, D. VanLeyen, E. Niehuis, A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol., A7(5), 1989, 3056
- [37] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. Greifendorf, A. Benninghoven, Anal. Chem., 1985, 57, 2384
- [38] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. vanLeyen, A. Benninghoven, Macromolecules., 1987, 20, 407
- [39] B. Hagenhoff, Deutscher Universitatsverlag GmbH, Wiesbaden 1994
- [40] Biemond, SIMS VIII Proceedings, 811, 1992
- [41] B. Hagenhoff, D. VanLeyen, E. Niehuis, A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol., A7(5), 1989, 3056
- [42] D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, I.V. Bletsos, D.M. Hercules, J. Vac. Sci. Technol. A, 1989, 7, 1790
- [43] L. Van Vaeck, A. Adriaens ; R. Gijbels, Mass Spectrom Reviews, 1999, 18, 1
- [44] Biemond, SIMS VIII proceedings, 811, 1992
- [45] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, Anal. Chem., 1988, 60, 938
- [46] A.A. Galuska, Surf. Interf. Anal, 1997, 25, 790
- [47] X. vanden Eynde, P. Bertrand, P. Dubois, R. Jerome, Macromolecules, 1998, 31, 6409
- [48] J.G. Newman, B.A. Carlson, R.S. Michael, J.F. Moulder, J.A. Hohlt, Static SIMS handbook of polymer analysis, Perkin Elmer Corporation, 1991
- [49] J.C. Vickermann, Static SIMS – Surface Analysis by Mass Spectrometry. In : Clark RHJ, Hester RE. Editors. Spectroscopy for Surface Science. Chichester, UK. J Wiley, 1998, 71.

- [50] A. Chilkoti, D.G. Castner, B.D. Ratner, *Applied Spectrosc.*, 1991, 45, 209
- [51] M.P. Chiarelli, A. Proctor, I.V. Bletsos, D.M. Hercules, H. Feld, A. Leute, A. Bennin-ghoven, *Macromolecules*, 1992, 25, 6970
- [52] G.J. Leggett, J. C. Vickerman, D. Briggs, M.J. Hearn, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1992, 88, 297
- [53] G.J. Leggett, J.C. Vickermann, *Surf. Inter. Anal.*, 1992, 18, 637
- [54] L.R. Hittle, A. Proctor, D.M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 108
- [55] W.J. van Ooij, R.H.G. Brinkhuis, *Surf. Interf. Anal.*, 1988, 11, 430
- [56] S. Akhtar, R.S. Michael, W.J. van Ooij, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 1135.
- [57] X. van den Eynde, P. Bertrand, *Surf. Inter. Anal.*, 1997, 25, 878
- X. van den Eynde, L.T. Weng, P. Bertrand, *Surf. Inter. Anal.*, 1997, 25, 41
- [58] X. van den Eynde, C. Poleunis, P. Bertrand, I. Fallais, J. Devaux, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference, Namur, Belgique, 12-16 aout 1996*
- [59] A.A Galuska, *Surf. Interf. Anal.*, 1996, 24, 380.
- [60] M.C. Burrell, Q.S. Bhatia, J.J. Chera, R.S. Michael, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1990, 8, 2300
- [61] K. Senshu, T. Furuzono, N. Koshizaki, S. Yamashita, T. Matsumoto, A. Kishida, M. Akashi, *Macromolecules*, 1997, 30, 4421
- [62] H. Zhuang, J.A. Gardella, D.M. Hercules, *Macromolecules*, 1997, 30, 1153
- [63] M.C. Davies, R.A.P. Lynn, J.F. Watts, A.J. Paul, J.C. Vickerman, J. Heller, *Macromole- cules*, 24, 5508, 1991
- [64] J. Feng, C.M. Chan, L.T. Weng, *Polymer*, 2000, 41, 2695
- [65] X. vanden Eynde, K. Reihls, P. Bertrand, *Macromolecule*, 2001, 34, 5073
- [66] A.G. Shard , C. Volland, M.C. Davies, T. Kissel, *Macromolecules*, 1996, 29, 748
- [67] A.A. Galuska, *Surf. Interf. Anal.*, 25, 1997, 1
- [68] L.T. Weng, P. Bertrand, W. Lauer, R. Zimmer, S. Buseti, *Surf. Interf. Anal.*, 23, 1995, 879
- [71] G.R. Pinto, K.M. Stika, K.G. Lloyd, *J. Phys. Chem*, 1995, 99, 1543
- [72] S.D. Hanton, P.A. Cornelio Clark, K.G. Owens, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1999, 10, 104
- [73] T. Dingle, B.W. Griffiths, J.C. Ruckman, C.A. Evans, *Microbeam Anal*, 1982, 1982, 365
- [74] E. Unsold, F. Hillenkamp, G. Renner, R. Nitsche, *Adv. Mass Spectrom.*, 1987, 7B, 1425
- [75] J.A. Gardella, D.M. Hercules, H.J. Heinen, *Spectroscop. Lett.*, 1980, 13(6), 347
- [76] J.A. Gardella, D.M. Hercules, H.J. Heinen, *Spectroscop. Lett.*, 1980, 13(6), 347

- [77] S.W. Graham, D.M Hercules, *Spectroscop. Lett.*, 1982, 15(1), 1
- [78] R.R. di Brozolo, R.W. Odom, P.B. Harrington, K.J. Vorhees, *Proc. 36<sup>th</sup> ASMS Conf. Mass Spec. Allied Topics*, San Francisco, California, 1988, 287
- [79] R. Chen, T. Yalcin, W.E. Wallace, C.M. Guttman, L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12, 1186
- [80] D.E Mattern, D.M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 2041
- [81] R. Holm, M. Karas, H. Vogt, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 371
- [82] D. Holtkamp, G. Bayer, R. Holm, *Mikrochim. Acta*, 1991, 1, 245
- [83] D.E Mattern, D.M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 2041
- [84] R. Holm, M. Karas, H. Vogt, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 371
- [85] F.P. Novak, Z.A. Wilk, D.M. Hercules, *J. Trace Microprobe Tech.*, 1985, 3, 149
- [86] F.W. Anderson, H. Heynen, J.N. Ramsey, In *Microbeam Analysis-1985*, J.T. Armstrong, Ed ; San Francisco Press, Inc. : San Francisco, 1985
- [87] R.A. Fletcher, A.J. Fatiadi, *J. Trace Microprobe Tech.*, 1986, 4, 215
- [88] J.A. Gardella, D.M. Hercules, H.J. Heinen, *Spectroscop. Lett.*, 1980, 13(6), 347
- [89] R. Zeng, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, H.L. Liang, H.M. Zeng, *Applied Surface Science*, 2002, 187, 231
- [91] M.L. Gross, C.L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1661A
- [90] C.F. Ijames, C.L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1988, 2687
- [92] J.T. Brenna, W.R. Creasy, *Applied Spectrosc.*, 45, 1991, 80
- [93] C.E. Brown, P. Kovacic, C.A. Wilkie, J.A. Kinsinger, R.E. Hein, S. I. Yaniger, R.B. Cody, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1986, 24, 255
- [94] C.E. Brown, P. Kovacic, J.A. Kinsinger, R.E. Hein, S. I. Yaniger, R.B. Cody, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1986, 24, 519
- [95] C.E. Brown, P. Kovacic, K.J. Welch, J.A. Kinsinger, R.E. Hein, S. I. Yaniger, R.B. Cody, *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, 1988, 26, 131
- [96] P.A. Dean, R.M. O'malley, *Rap. Comm. Mass. Spectrom.*, 7, 1993, 53
- [97] A.G. Marshall, in *Spectroscopy in the Biomedical Sciences*, R.M. Gendreau, Ed. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986), Chap 4, 87
- [98] C.F. Ijames, C.L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2687
- [99] J.T. Brenna, W.R. Creasy, *Applied Spectrosc.*, 1991, 45, 80
- [100] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1987, 78, 53

- [101] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rap. Commun. Mass Spectrom.*, 1988, 2, 151
- [102] P.O. Danis, D.E. Karr, *Org. Mass Spectrom.*, 1993, 28, 923
- [103] U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, U. Giessmann, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 2866
- [104] X.D. Tang, P.A. Dreifuss, A. Vertes, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 1141
- [105] S.J. Pastor, C.L. Wilkins, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, 8, 225
- [106] G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 1158
- [107] J. Leukel, W. Burchard, R.P. Kruger, H. Much, G. Schulz, *Macromol. Rapid Comm.*, 1996, 17, 359
- [108] R.M. Whittal, D.C Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 2734
- [109] K. H. Hunt, M.C Crossman, D.M. Haddleton, P.M. Lloyd, P.J. Derrick, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, 16, 725
- [110] J. Liu, R.S. Loewe, R.D. McCullough, *Macromolecules*, 1999, 32, 5777
- [111] T. Yalcin, Y. Dai, L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1998, 9, 1303
- [112] R.C King, R.J. Goldschmidt, Y. Xiong, K.G. Owens, 43<sup>rd</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, GA, 1995, 689
- [113] K. Linnemayr, P. Vana, G. Allmaier, *Rap. Comm Mass Spectrom.*, 1998, 12, 1344
- [114] T. Yalcin, Y. Dai, L. Li, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, 8, 1220
- [115] P.O. Danis, D.E.Karr, Y. Xiong, K.G. Owens, *Rap. Comm Mass Spectrom.*, 1996, 10, 862
- [116] S.J. Pastor, C.L. Wilkins, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, 8, 225
- [117] M. Reinhold, R.J. Meier, C.G. de Koster, *Rap. Comm Mass Spectrom.*, 1998, 12, 1962
- [118] D.C. Shriemer, L. Li, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2721
- [119] C.M. Guttman, S.J. Wetzel, W.R.Blair, B.M. Fanconi, J.E.Girard, R.J. Goldschmidt, W.E. Wallace, D.L. VanderHart, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 1252
- [120] D.R. Maloney, K.H. Hunt, P.M. Lloyd, A.V.G Muir, S.N. Richards, P.J. Derrick, D.M. Haddleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 561
- [121] G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, F.J. Samperi, *Polym. Sci. PartA : Polym. Chem.*, 1996, 34, 439
- [122] G. Wilczek-Vera, Y. Yu, K. Waddell, P.O. Danis, A. Eisenberg, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1999, 13, 764
- [123] G. Wilczek-Vera, P.O. Danis, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996, 29, 4036
- [124] S.J. Pastor, C.L. Wilkins, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1998, 175, 81

- [125] G.J. van Rooij, M.C. Duursma, C.G. de Koster, R.M.A. Heeren, J.J. Boon, P.J. Wijnand Chuyl, E.R.E. van der Hage, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 843
- [126] C.G. de Koster, M.C. Duursma, G.J. Van Rooij, R.M.A Heeren, J.J. Boon, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 957
- [127] G.J. Van Rooij, M.C. Duursma, R.M.A Heeren, J.J. Boon, C.G. de Koster, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1996, 7, 449

# **Chapitre II - Caractérisation des polymères par spectrométrie de masse : Principes de fonctionnement et appareillages correspondants**

## **II.1 - Introduction**

Dans la chimie des polymères, les propriétés de surfaces sont impliquées dans la plupart de leurs applications industrielles et sont responsables de leurs performances d'usage. La surface constitue de fait un des champs d'investigation important. Un large éventail de techniques d'analyse a été développé ces trois dernières décennies pour répondre aux besoins technologiques de plus en plus pointus. A cet effet, il est nécessaire d'obtenir toute une hiérarchie d'informations analytiques. Parmi les méthodes décrites dans le chapitre précédent, on retrouve la spectrométrie de masse couplée au bombardement photonique et ionique.

Ce chapitre sera consacré à la description des phénomènes physiques ayant trait aux processus relatifs au bombardement ionique et à l'irradiation photonique des surfaces et des solides. Les différents facteurs influents propres aux deux techniques seront exposés et discutés.

Ces considérations établies, nous décrirons les instruments mis à notre disposition. Nous détaillerons en premier lieu les principes généraux de la spectrométrie de masse des ions secondaires couplée à un spectromètre de masse à temps de vol de type réflectron (ToF-SIMS). Nous traiterons également les principes de la spectrométrie de masse par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions (FTICRMS) et de la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Nous présenterons enfin les performances et les limitations de ces techniques.

## **II.2 - Interaction ion primaire-matière : la spectrométrie de masse des ions secondaires**

### **II.2.A - Principe de la spectrométrie de masse des ions secondaires**

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse des solides et de leurs surfaces [1,2] fondée sur le principe physique de la pulvérisation ionique mise en évidence dès 1910 par Thompson [3]. Comme pour de nombreuses autres techniques d'analyses, la surface est localement excitée par un bombardement d'ions qui induit l'émission d'ions secondaires. Les ions secondaires émis sont issus des couches les plus superficielles de la surface et la mesure exacte de leurs masses délivre une information très précise sur la nature des espèces chimiques, atomiques et moléculaires constituant la surface de l'échantillon. En règle générale, les ions primaires utilisés en SIMS sont des ions atomiques, l'utilisation récente d'ions polyatomiques s'est révélée cependant très fructueuse (par exemple  $C_{60}^+$ ) [4]. L'émission ionique secondaire est également mise en œuvre dans d'autres techniques d'analyse voisines qui font appel à des particules primaires de nature différente. Parmi celles-ci, nous retrouvons le FAB (Fast Atom Bombardment) utilisant des atomes non chargés [5], le PDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry) des ions multichargés de grande énergie comme les produits de fission du  $^{152}\text{Cf}$  [6] ou encore le LAMMA avec des faisceaux laser [7].

Parmi ces techniques, la technique SIMS est la plus répandue et considérée comme la spectrométrie de masse incontournable des surfaces solides. Au contraire de la spectrométrie de masse classique où l'échantillon à analyser est d'abord volatilisé puis la phase gazeuse obtenue ionisée par exemple par impact électronique ou encore par ionisation chimique, en SIMS de même que pour toutes les techniques d'émission ionique secondaire, les phases de volatilisation et d'ionisation sont réalisées simultanément au cours d'une étape unique et globale de désorption-ionisation, la pulvérisation ionique.

## II.2.B - Définitions

### II.2.B.1 - Rendement de pulvérisation, d'ionisation – Effet de matrice.

Le processus de formation des ions secondaires est largement dépendant de deux paramètres importants en SIMS : en effet des notions de rendement de pulvérisation et d'ionisation se manifestent dans un phénomène très gênant : l'effet de matrice.

Le rendement de pulvérisation  $Y_p$  est le nombre de particules émises par ion incident.

$$Y_p = \frac{\text{nombre de particules émises}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

Le rendement d'ionisation est le nombre de particules chargées sur le nombre total de particules émises.

$$\epsilon^\pm = \frac{\text{nombre de particules chargés (positif ou négatif)}}{\text{nombre total de particules émises}}$$

Concernant l'effet de matrice, il constitue le principal facteur limitant notamment la quantification. Le rendement d'ionisation d'un même élément peut varier de plusieurs ordres de grandeur suivant la composition de la matrice [8]. Un exemple connu est celui du rendement d'ionisation de  $\text{Si}^+$  sous bombardement d'argon, le signal mesure dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  est cent fois plus important que celui mesure dans une matrice de Si pur.

### II.2.B.2 - Dose d'ion primaire

Le paramètre capital, dont dépend l'aspect global des spectres SIMS et sur lequel repose la différenciation entre SIMS statique – SIMS dynamique est la dose d'ions primaires. La dose d'ions incidents responsable du degré d'endommagement et de destruction à la surface est définie de la façon suivante :

$$\text{Dose primaire (ions.cm}^{-2}\text{)} = \text{nombre d'ions incidents / surface bombardée}$$

En pratique, une telle dose primaire est calculée à partir du courant pulsé (d'ions primaires)  $I_{\text{pulsé}}$  mesuré sur l'échantillon :

$$\text{Dose primaire (ions.cm}^{-2}\text{)} = \frac{I_{\text{pulsé}} \cdot t}{q \cdot A}$$

t étant le temps de bombardement, q la charge élémentaire et A l'aire bombardée.

### **II.2.B.3 - Limite SIMS dynamique élémentaire / SIMS statique et moléculaire**

Selon la densité et la dose totale du courant primaire utilisé, deux régimes existent en SIMS : les régimes dynamique et statique. Le SIMS dynamique initialement proposé par R. Castaing et G. Slodzian [9], utilise un faisceau primaire continu très intense. Il en résulte une dégradation chimique conséquente. Le régime dynamique est caractérisé par une dose beaucoup plus élevée de l'ordre de  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (fragmentation quasi totale). Ses performances (haute sensibilité de détection, capacité d'imagerie) en font une des techniques de surface et de volume la plus utilisée en analyse élémentaire. Elle trouve de nombreuses applications dans le domaine d'analyses de la micro-électronique, de la métallurgie, de la géologie ou encore les céramiques [1,2].

La conservation de l'information moléculaire d'une surface solide nécessite l'usage de flux et de dose d'ions primaires très faibles. En SIMS statique, la dose n'excède pas  $10^{13}$  ions /cm<sup>2</sup> [10] (fragmentation limitée). Dès les années 1970, Benninghoven a montré les possibilités et l'intérêt de telles conditions baptisées régime de SIMS statique par opposition au régime dynamique [11].

La limite entre SIMS statique et dynamique correspond à un seuil d'endommagement de la surface. L'impact d'un ion primaire délimite en effet une aire géométrique d'interaction approximativement de 100 nm<sup>2</sup> qu'on peut également définir comme une aire spécifique de dégradation de la surface par ion primaire. Pour réaliser l'analyse d'une surface intacte, il faut que toutes les zones d'impact individuelles lors de la durée totale de l'analyse ne se recouvrent pas, ce qui limite la dose totale d'ions primaires à un ion par 100 nm<sup>2</sup> soit  $10^{12}$  ions par cm<sup>2</sup>. On peut dire en d'autres termes, si on considère qu'une monocouche atomique comporte  $10^{15}$  atomes par cm<sup>2</sup>, qu'on fait interagir un ion primaire avec environ  $10^3$  atomes de la surface bombardée. De ce fait pratiquement 99.9% de la surface reste intacte pendant l'analyse (en se basant sur une durée d'analyse de quelques minutes ou une centaine de secondes le courant primaire correspondant est de l'ordre de  $10^{-9}$  A.cm<sup>-2</sup>). En restant en deça de cette dose limite, chaque ion primaire statistiquement atteint une zone intacte, deux ions ne pouvant pas avoir le même point d'impact. D'après cette délimitation, on comprend que le SIMS statique est une analyse des toutes premières couches de surface.

En revanche, aux courants primaires très élevés bien supérieurs à la limite précédente, par exemple 1  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup> soit un flux de  $10^{15}$  ions primaires/cm<sup>2</sup>/s, toutes les aires d'impact

individuelles statistiquement se recouvrent. Le taux de pulvérisation de la surface est très élevé, plus d'une couche atomique par seconde et l'émission ionique secondaire est totalement dominée par les ions atomiques, l'émission moléculaire étant nulle. On se trouve dans le régime du SIMS dynamique pour l'analyse élémentaire de volume.

Il n'y a pas de séparation abrupte entre les conditions non dégradante du SIMS statique et la dénaturation importante du SIMS dynamique. La limite de dégradation dépend beaucoup de la nature chimique de la surface. Les surfaces minérales telles que les métaux, verres, sels ou céramiques présentent un taux de dégradation évidemment plus faible que les surfaces des polymères, composés organiques ou biomolécules. L'endommagement de la surface peut être suivi quantitativement par la décroissance des pics de masse des espèces moléculaires caractéristiques de la surface en fonction de la dose primaire reçue. Le cas des polymères est particulièrement sensible, où la dégradation de la matrice organique sous l'effet du bombardement est signalée également par l'apparition des fragments indiquant une graphitisation de la surface [11, 12]. Cet aspect sera traité plus en détail dans le chapitre suivant.

Le SIMS statique est de fait une technique d'analyse moléculaire à l'extrême surface présentant une très grande richesse d'information fournissant non seulement la composition élémentaire mais également la nature moléculaire et structurale des espèces chimiques présentes. Bien qu'historiquement, les premiers spectres aient été obtenus à l'aide d'analyseurs quadripolaires, le SIMS statique s'est développé de façon distincte en faisant appel aux analyseurs de masse par temps de vol (ToF-SIMS) [13].

### **II.2.C - Interaction ion solide**

La dissipation de l'énergie de quelques dizaines de keV de l'ion primaire incident implique de nombreux et complexes processus entre cet ion et les atomes cible du solide au cours desquels se produit l'émission de diverses particules (Figure II.1).

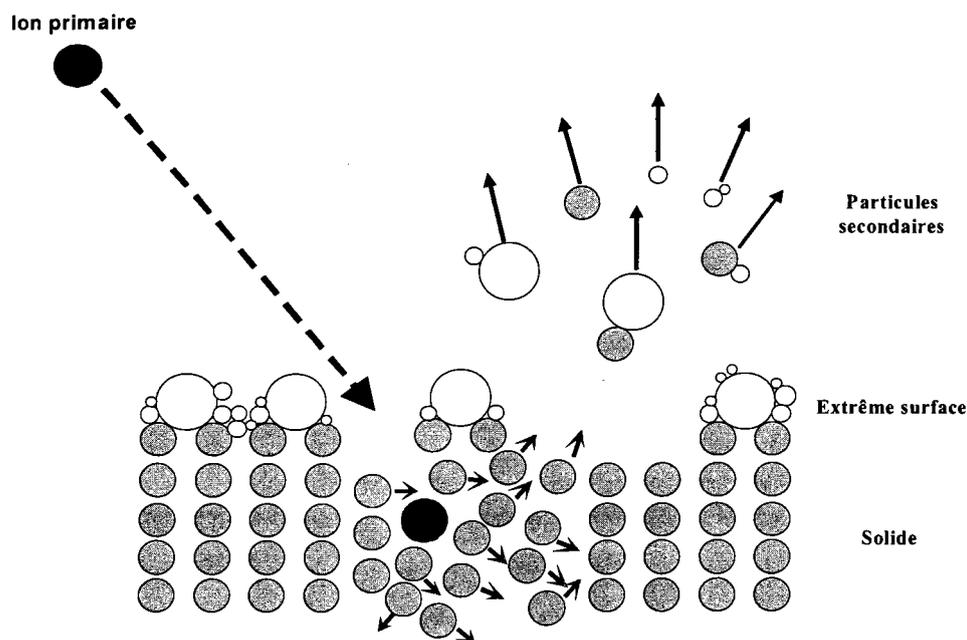


Figure II.1 : Schéma descriptif du processus de pulvérisation.

Nous pouvons rassembler tous ces processus en deux étapes principales. La première comporte les processus décrivant comment l'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux atomes cibles et dissipée. La seconde étape consiste à convertir cette énergie déposée dans le solide pour donner naissance à l'émission secondaire d'ions moléculaires (et élémentaires) qui peut encore être décomposée en un processus en deux étapes: désorption puis ionisation.

### II.2.C.1 - Cascade linéaire de collisions

Lorsqu'un ion primaire atteint le solide, il perd son énergie au travers de chocs élastiques et inélastiques entre les atomes de l'échantillon [14] et leur ralentissement ne peut s'effectuer que par la succession de cascades de collision binaires élastiques. L'énergie dissipée lors de chacune de ces collisions diminue au fur et à mesure que la cascade se développe jusqu'à ce que la particule primaire soit arrêtée (figure II.2). Le transfert d'énergie correspond à une perte d'énergie cinétique. Le temps de propagation de la cascade est très bref, de l'ordre de  $10^{-11}$  s à  $10^{-12}$  s. Les atomes cibles quant à eux subissent des déplacements de leur site et dans le meilleur des cas, une éjection hors du solide sous forme de neutres ou d'ions si la composante

normale de l'énergie de recul est supérieure à l'énergie de liaison de l'espèce considérée (pulvérisation).

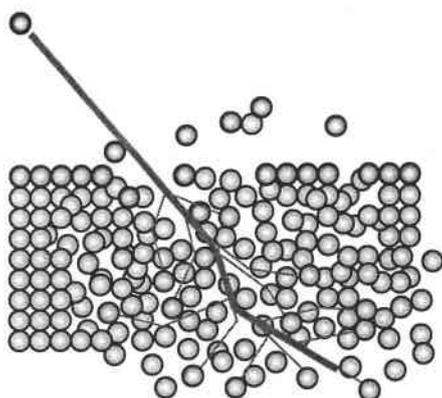


Figure II.2 : Phénomènes de cascade de collision dû au bombardement ionique

Parmi les approches théoriques élaborées pour rendre compte de ces processus de collisions ion-solide, on trouve

Le modèle "hot spot" ou "thermal spike", pointe thermique, où l'énergie incidente est dissipée thermiquement de façon brutale (explosion thermique) à de nombreux atomes cibles, en fait tous les proches voisins de l'impact, qui sont ainsi déplacés,

Le "single knock out" par émission directe avec une unique collision entre l'ion incident et un atome cible,

Le concept de cascade linéaire de collisions binaires entre l'ion incident (et les atomes de recul) et les atomes cibles. Ce schéma de dissipation de l'énergie incidente est intermédiaire entre les deux premiers [15, 16] (figure II.3).

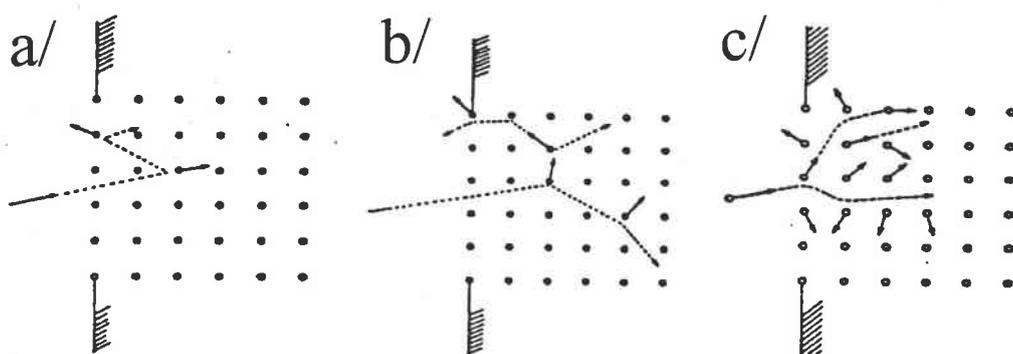


Figure II.3 : Dissipation de l'énergie incidente par a/ « single knock out », b/ cascades de collisions binaires, c/ « thermal spike »

Dans le modèle de cascade linéaire, l'impact d'un ion primaire induit une succession de collisions binaires entre l'ion et les atomes de l'échantillon générant des atomes de recul qui à leur tour après leur mise en mouvement, entrent en collision avec d'autres atomes de recul ("secondary recoils"). Le volume du solide dans lequel se propage la cascade de collisions dépend de la nature de la masse et de l'énergie de l'ion primaire, de la structure chimique et de la densité du solide bombardé.

La dissipation de l'énergie cinétique varie également en fonction de l'éloignement du point d'impact. La figure II.4 illustre qualitativement la diminution de l'énergie dissipée en fonction de la distance latérale de l'impact.

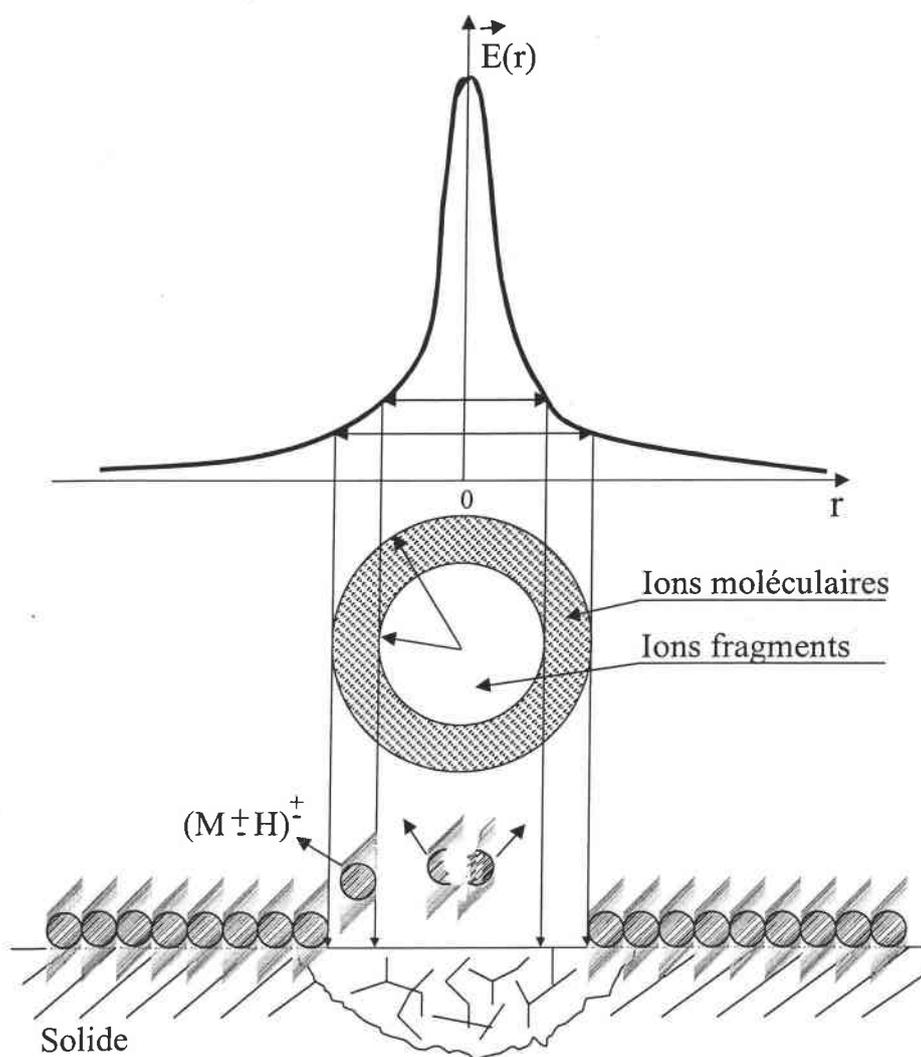


Figure II.4 : Localisation spatiale des composants de l'émission ionique et variations dues aux transferts d'énergie en fonction de la distance au point d'impact.

Au point d'impact d'un ion individuel, l'énergie cédée est très élevée (thermal spike). Elle est supérieure à l'énergie de cohésion du solide et aux énergies de liaison chimique. A une distance de 5 à 10 nm du point d'impact, les énergies cédées par les particules de recul sont minimales, de 1 à 10 eV [17].

Lorsque la composante normale de l'énergie transférée à une entité est supérieure à l'énergie de liaison de cette entité à la surface, elle est pulvérisée dans le vide. Selon l'importance de l'énergie transférée, le processus de pulvérisation présente des énergies d'activation très différentes et donne naissance à des émissions de nature différente. Au point d'impact, il se forme un plasma localement dense dans lequel les espèces pulvérisées sont totalement fragmentées à l'état d'ions atomiques. En revanche, plus on s'éloigne du point d'impact et plus l'énergie communiquée à l'espèce pulvérisée est faible. De ce fait, selon l'état excité des entités pulvérisées, il se produit l'émission d'ions fragments ainsi que d'ions moléculaires. En fonction de l'énergie transférée par l'ion primaire, le processus de pulvérisation mène à l'émission de neutres ou radicaux puis aux espèces ionisées, d'ions ou de fragments moléculaires jusqu'aux ions élémentaires. Ce schéma ne met l'accent que sur les processus unimoléculaires de dissociation, d'autres processus notamment de recombinaison, protonation, cationisation ou adduit peuvent être également considérés.

## **II.2.C.2 - Caractéristiques de l'émission ionique secondaire**

### **II.2.C.2.a - Formalisme quantitatif**

L'intensité d'émission d'un pic de masse  $I_s^{+/-}$  d'un ion secondaire positif ou négatif comprend les facteurs suivants la relation:

$$I_s^{+/-} = I_p C_m f_m Y_s(m) \alpha^{+/-} P_m^{+/-} TD$$

En considérant d'abord les grandeurs se rapportant au système avant interaction, on a:

- $I_p$ , le courant d'ions primaires
- $C_m$ , la concentration relative de l'espèce  $m$  à analyser en nombre d'atomes ou de molécules
- $f_m$  est éventuellement l'abondance isotopique

Les paramètres physiques de l'interaction concernent la partie fondamentale qui demeure la partie la moins bien connue et qui comporte successivement les facteurs:

- $Y_s(m)$ , le rendement de pulvérisation qui spécifie le nombre d'entités de l'espèce  $m$  pulvérisé par l'impact d'un ion primaire individuel
- $\alpha^{+/-}$ , le rendement d'ionisation qui exprime la probabilité pour que l'entité pulvérisée soit ionisée sous la forme d'un ion positif ou négatif
- $P_m^{+/-}$  est, éventuellement dans le cas d'un ion fragment, la probabilité de la fragmentation de l'ion parent conduisant à l'ion considéré
- $T$  et  $D$  sont respectivement les coefficients de transmission et de détection de l'analyseur en masse

La difficulté de l'analyse quantitative en SIMS réside dans le deuxième groupe de termes qui dépend globalement de la composition et de la structure chimique de l'échantillon et qui varie parfois de plusieurs ordres de grandeur d'un échantillon à un autre et que l'on désigne sous terme général d'effet de matrice.

Si le principe fondamental pour l'analyse quantitative en SIMS statique peut paraître simple, sa mise en œuvre est plus complexe du fait du nombre important de paramètres expérimentaux mis en jeu, des effets de matrice et éventuellement des contraintes instrumentales.

#### II.2.C.2.b - Effet de la nature, de la masse et de l'énergie des ions primaires

Les caractéristiques de l'émission ionique secondaire dépendent fortement des paramètres des ions primaires. La nature, la masse et l'énergie incidente des ions primaires influent particulièrement sur la distribution en énergie de la cascade collisionnelle et en conséquence sur le rendement de pulvérisation et le coefficient d'ionisation. En SIMS, les particules primaires généralement utilisées sont des ions atomiques accélérés avec des énergies de 5 à 30 keV. Le type d'ions les plus couramment utilisés correspond aux dispositifs instrumentaux disponibles sur les spectromètres. On distingue quatre types de sources d'ions primaires; les sources à impact électronique produisant des ions  $Xe^+$ ,  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $O^+$ ..., les sources du type plasma (plus brillante), les sources à ionisation de surface ( $Cs^+$ ) et à métal liquide ( $Ga^+$ ,  $In^+$ ). Des modifications récentes des sources à impact électronique permettent l'utilisation de multiples ions primaires polyatomiques, agrégats métalliques  $Au_n^+$  [18], fullerènes  $C_{60}^+$  [19] et des ions moléculaires  $SF_5^+$ ,  $SF_6^+$  [20, 21].

De façon générale, la nature de l'ion influe peu sur la nature des ions secondaires émis ainsi que nous l'avons vu à propos des techniques de désorption-ionisation. En mode dynamique, cependant, les dommages causés par les ions primaires peuvent influencer de façon importante les spectres et les performances. Par exemple, dans le cas des profils, le pouvoir d'arrêt de certains ions est mis à profit pour obtenir une abrasion plus fine, l'utilisation d'ions  $\text{Cs}^+$  est avantageuse pour la détection des ions négatifs. En régime statique, ces effets ne sont cependant pas significatifs.

De façon générale, l'intensité d'émission ionique secondaire augmente avec la nature polyatomique, la masse et l'énergie de l'ion primaire. L'influence de l'énergie primaire est la moins sensible des trois facteurs. En effet, en augmentant celle-ci du domaine de 10 keV du SIMS à celui du MeV du PDMS, aucune variation d'ordre de grandeur de l'intensité d'émission secondaire ne se fait jour. Dans le domaine de 1 à  $10^3$  keV, le rendement de toutes les cibles métalliques bombardées par des ions de gaz rare augmente lentement jusqu'à un maximum autour de  $10^2$  keV pour rediminuer.

En revanche la masse de l'ion primaire présente une influence beaucoup plus déterminante, les ions primaires de masse élevée présentant un rendement de pulvérisation plus élevé en raison d'un taux de transfert de quantité de mouvement et d'énergie plus important aux atomes cibles. Si on utilise des ions polyatomiques tels que des clusters métalliques  $\text{Au}_n^+$  ou des ions fullerènes  $\text{C}_{60}^+$  et des ions moléculaires comme des complexes  $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ ,  $\text{SF}_5^+$  et  $\text{SF}_6^+$ , l'exaltation du rendement de pulvérisation est encore plus sensible. Cet effet est d'autant plus marqué pour l'émission des ions secondaires les plus lourds. Sous l'impact sur la surface, les constituants de l'ion incident sont séparés et génèrent autant de cascades individuelles, de collisions qui se recouvrent spatialement dans le volume de 10 nm de diamètre et temporellement dans le temps très rapide de  $10^{-12}$  s, durée de la propagation de la cascade. Il se produit un effet coopératif entre toutes ces cascades individuelles initiées par chaque constituant de l'ion primaire dont l'énergie incidente est d'autant plus basse que l'énergie incidente totale (dissipée par une seule cascade dans le cas d'un ion atomique), que le nombre de constituants est élevé. Le transfert d'énergie aux atomes cibles est plus élevé, plus localisé et dense et conduit à une pulvérisation plus importante.

L'augmentation du rendement ionique secondaire s'accompagne obligatoirement de celle de la dégradation de la surface ce qui abaisserait la limite du régime statique. Il apparaît clairement qu'il faille établir un compromis entre la sensibilité moléculaire et le taux de dégradation qui augmentent tous deux avec la dose d'ions primaires. Il semble que l'emploi des ions polyatomiques et moléculaires puissent offrir des possibilités importantes sur ce point. En

effet, la section efficace de dégradation  $\sigma$  n'augmente pas de façon proportionnelle avec le rendement de pulvérisation donc la sensibilité moléculaire.

## **II.2.D - Modèles de formation et d'émission d'ions atomiques et moléculaires secondaires**

Si plusieurs modèles existent pour expliquer la formation des ions secondaires moléculaires en SIMS statique, plus ou moins inspirés des modèles mieux établis du SIMS dynamique, à l'heure actuelle, aucune théorie ne peut rendre compte quantitativement des spectres moléculaires.

### **II.2.D.1 - Emission d'ions atomiques**

Les modèles théoriques décrivant l'émission d'ions atomiques à partir de surfaces de composés inorganiques simples comme les oxydes ou sels peuvent se classer en deux catégories basées sur l'émission directe de composés préformés mais différent par la nature des espèces émises, la première les ions et la seconde des neutres.

#### **II.2.D.1.a - Le modèle « Bond breaking » (rupture de liaison)**

Ce modèle initialement destiné à être appliqué à des cristaux ioniques (par exemple NaCl) a été formulé pour la première fois par Slodzian [22]. Ce modèle décrit de façon satisfaisante les spectres SIMS des solides ioniques [23] ou partiellement ioniques [24]. L'hypothèse de base est que l'état fondamental du système est l'état où l'atome est ionisé et qu'il le demeure lors de son trajet jusqu'à la traversée de la surface. Si nous prenons le cas d'un oxyde métallique M-O comme sur la figure II.5. Le paramètre critique du modèle est la distance  $d_c$  à laquelle les courbes de potentiel moléculaire respectivement de l'état ionique  $M^+ + O^-$  et de l'état neutre  $M + O$  se croisent. Si cette distance est inférieure à 1 nm, l'ion est alors neutralisé car l'état neutre se trouve à une énergie plus basse, dans le cas contraire l'ion reste ionisé et est émis hors de la surface.

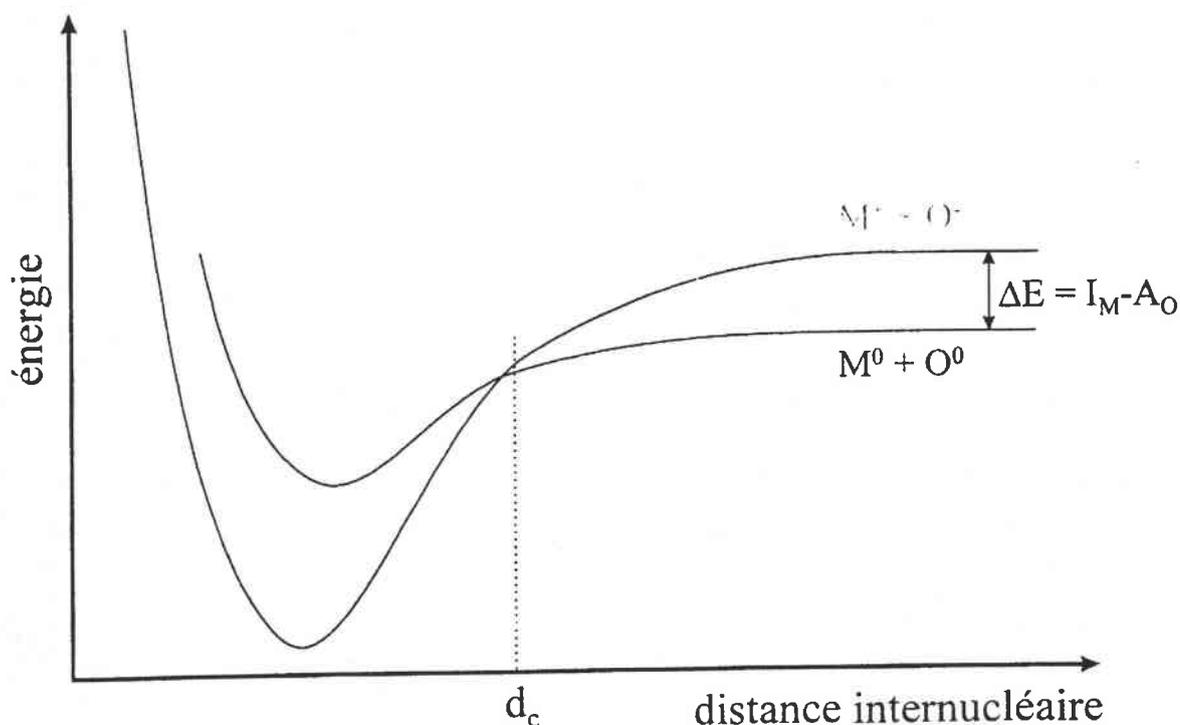


Figure II.5: Diagramme d'énergie schématisant les courbes diabatiques d'énergie covalente et ionique

#### II.2.D.1.b - Modèle moléculaire ou Nascent ion

Le modèle moléculaire [25] repose sur une optique inverse à celle du modèle précédent et basée sur l'observation qu'aucun ion ne peut s'échapper de la surface sans être désexcité dans les  $10^{-3}$  s durée du temps d'émission en raison des très grandes probabilités de neutralisation de l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{16}$   $s^{-1}$ . Donc, ce modèle qui dépend également de la théorie de Landau-Zener du croisement des courbes de potentiel propose l'émission sous forme moléculaire et la dissociation de la molécule neutre, composée de l'ion préformé initial, "nascent ions" [26] à partir de cette distance de croisement des deux courbes.

#### II.2.D.2 - Emission d'ions polyatomiques et moléculaires

L'émission d'ions polyatomiques et moléculaires est un processus à l'évidence très complexe qui peut se concevoir sous deux points de vue opposés. Il peut être considéré soit comme la recombinaison des ions atomiques dans le plasma soit comme l'émission directe d'agrégats ou d'ions moléculaires préformés et qui restent intacts. A partir des techniques de simulation de

dynamique moléculaire Garrison et al [27, 28] ont dégagé deux mécanismes élémentaires pour l'émission d'ions polyatomiques

- Dans le cas des systèmes simples d'atomes métalliques adsorbés, les atomes émis peuvent interagir les uns avec les autres dans le plasma proche du point d'impact de la surface pour se recombinaison et former les agrégats. Ces réactions peuvent s'effectuer entre des atomes qui ne sont pas nécessairement les plus proches voisins dans le solide avant impact.
- Pour les systèmes formés par des molécules organiques de masse faible telles que CO ou le benzène jusqu'à des biomolécules ou oligomères de masse s'élevant à quelques milliers de uma et déposées sur des substrats métalliques comme l'argent, et en général faiblement liées au substrat, l'éjection d'ions quasi moléculaires intacts tels que  $[M + H]^+$  ou  $[M + Ag]^+$  et  $[M - H]^-$  procède par un modèle direct de précurseur. Plusieurs arguments militent en faveur de ce modèle. Une molécule de grande taille possède un grand nombre de degrés de liberté internes qui peuvent absorber l'énergie transférée par la cascade de collisions et la répartir sur toutes ces liaisons intramoléculaires de telle sorte à éviter la dissociation de la molécule. Dans le même ordre d'idée, vu la dimension de la molécule comparée aux ions atomiques de recul, plusieurs de ces atomes peuvent entrer en collision de façon pratiquement simultanée avec la molécule qui par cet effet coopératif de collisions peut être désorbée intacte. De plus, la désorption de ces molécules s'effectue avec des énergies d'excitation très faibles car ces dernières sont transférées en fin des cascades. Ces arguments sont corroborés par le fait que sous impact d'ions primaires dans les domaines d'énergie du MeV en PDMS, ces ions quasi moléculaires demeurent très intenses. Ce résultat s'interprète par un libre parcours moyen de ces particules de haute énergie plus grand dans le substrat donc par un transfert d'énergie rétrodiffusée par les atomes de recul plus faible donnant lieu à des énergies de désorption plus faible. Les ions fragments dans ce modèle sont formés essentiellement par impact direct des ions primaires qui dissocient la molécule. La fragmentation de l'ion quasi moléculaire est supputée être négligeable vu la faiblesse de l'énergie d'excitation interne de ce dernier.

#### II.2.D.2.a - Modèle des ions précurseurs

Ce modèle dû à l'école de Munster du professeur Benninghoven [29, 30] s'inscrit dans le cadre d'une approche général de l'émission ionique en deux étapes de désorption et d'ionisation. Il repose sur les hypothèses suivantes:

- Les ions sont préformés dans la matrice et les ions secondaires émis conservent leur stoechiométrie et charge. L'émission est induite directement par les transferts d'énergie lors de la cascade de collisions, il n'y a pas de processus d'ionisation.
- Le transfert d'énergie s'effectue très rapidement ( $< 10^{-12}$  s) ce qui fait que pour des transferts d'énergie faible, les ions moléculaires sont émis non fragmentés
- Il n'y a pas d'échange de charges

Cependant, tous les spectres SIMS moléculaires indiquent la présence d'ions fragments issus des ions parents. Ces ions sont expliqués par des fragmentations unimoléculaires dans le vide, phénomènes très rapides qui se produisent dans le cas où l'énergie transférée à l'ion parent est élevée et celui-ci est porté à des états vibrationnels et moléculaires très excités. Ces fragmentations unimoléculaires sont confirmées par l'étude des particules secondaires neutres et des ions métastables qui se décomposent avant d'atteindre le détecteur.

Le modèle des précurseurs présente l'avantage de pouvoir être appliqué à des surfaces complexes et organiques. Il tient compte de la rapidité des mécanismes, explique de nombreux faits expérimentaux et ne nécessite pas la description totale des cascades de collisions. Il existe cependant certains faits expérimentaux qu'il ne prend pas en compte directement. En particulier, de nombreux spectres indiquent la présence de clusters multimoléculaires  $[M_n+H]^+$  et  $[M_n-H]^-$ . Il est nécessaire de considérer l'existence de réarrangement dans une "zone frontière" correspondant transitoirement à la zone d'impact à énergie élevée où certaines recombinaisons sont possibles.

Le modèle initial du Pr. A. Benninghoven peut donc être affiné par les modèles de Rabalais et Miche [31] pour aboutir au modèle unifié de désorption-ionisation proposé par Cooks et al. [32]. L'émission ionique est initiée par des processus de transferts d'énergie rapides (onde de choc, effet de pointe) qui émettent directement des atomes et des molécules. Ce transfert d'énergie forme un conglomerat des composants de la surface excités et mobiles (énergie de translation, vibration, excitation). Le système évolue vers un équilibre thermique en éjectant des particules secondaires dont les ions. Des réactions de dissociation et d'association prennent place dans cette "zone frontière" (selvedge) conduisant à de nouvelles espèces ioniques, molécules cationisées, clusters et fragments (neutres, radicaux et ions). La nature de l'échantillon joue par ses propriétés chimiques (nature chimique, matrice, composition) et physiques (phase, densité, structure) un rôle déterminant sur les populations secondaires (figure II.6).

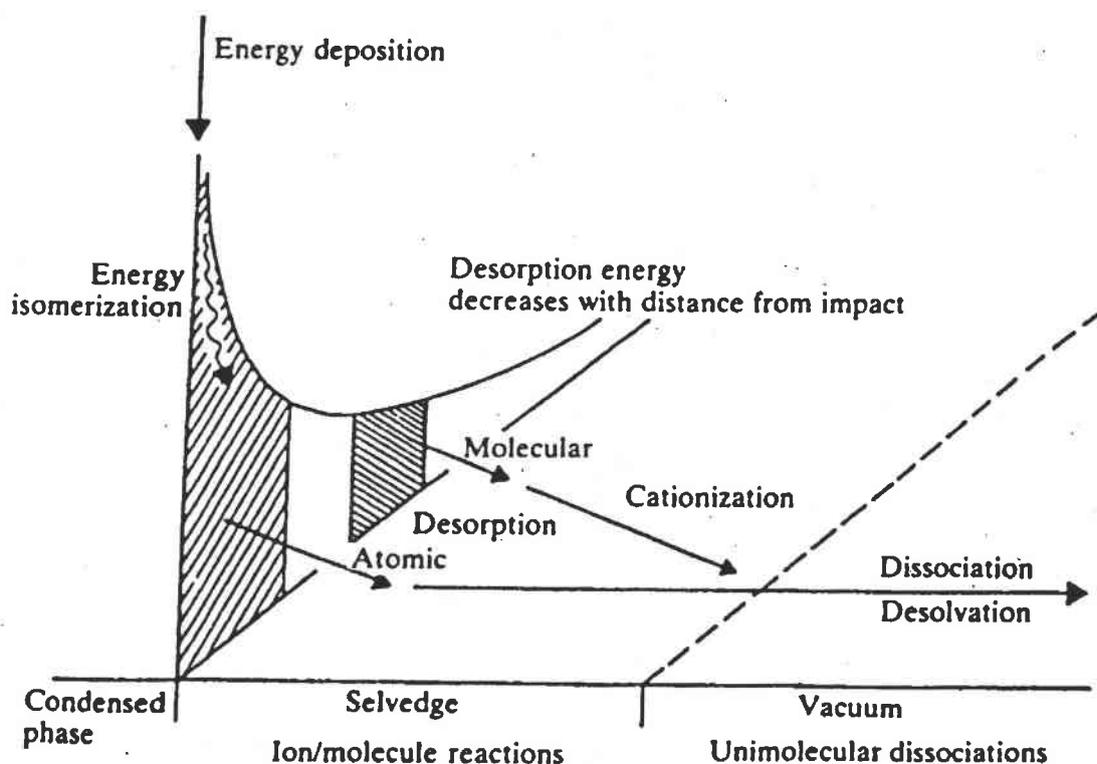


Figure II.6 : Résumé des processus intervenant lors de la désorption-ionisation observée en SIMS en régime statique d'après [32].

#### II.2.D.2.b - Modèle d'émission ionique moléculaire de polymères massiques

Les spectres en SIMS statique de polymères massiques sont complexes et les mécanismes d'émission très mal connus. Vickerman et al. [33] par des études en MS-MS ont dégagé les étapes élémentaires suivantes:

- Sous impact de l'ion primaire, il se produit des scissions des liaisons dans le squelette de la chaîne polymérique qui donnent naissance à des macro radicaux.
- Le transfert de l'énergie cinétique de l'ion primaire aux particules pulvérisées s'effectue sous forme d'énergie de vibration des liaisons en surface du polymère selon un mécanisme non connu
- Vu la nature isolante des polymères, les excitations électroniques sont importantes, ces excitations procèdent à la suite de la neutralisation de l'ion primaire lors de l'approche de celui ci vers la surface par résonance ou désexcitation AUGER. Ce sont ces processus qui sont à l'origine de la dégradation importante observée pour les polymères sous bombardement ionique

- Il se produit une émission directe de fragments légers préformés se produisant dans les régions proches du point d'impact donc caractéristique de transferts d'énergie importants.
- La fragmentation des ions émis s'effectue selon des schémas identiques à ceux rencontrés en spectrométrie de masse classique en phase gazeuse qui conduit à un spectre caractéristique de la structure moléculaire du polymère (fingerprint). L'énergie d'excitation étant faible, les réactions de réarrangement des fragments sont probablement négligeables. Celles ci suivent généralement les mêmes règles que la spectrométrie de masse conventionnelle (figure II.7).

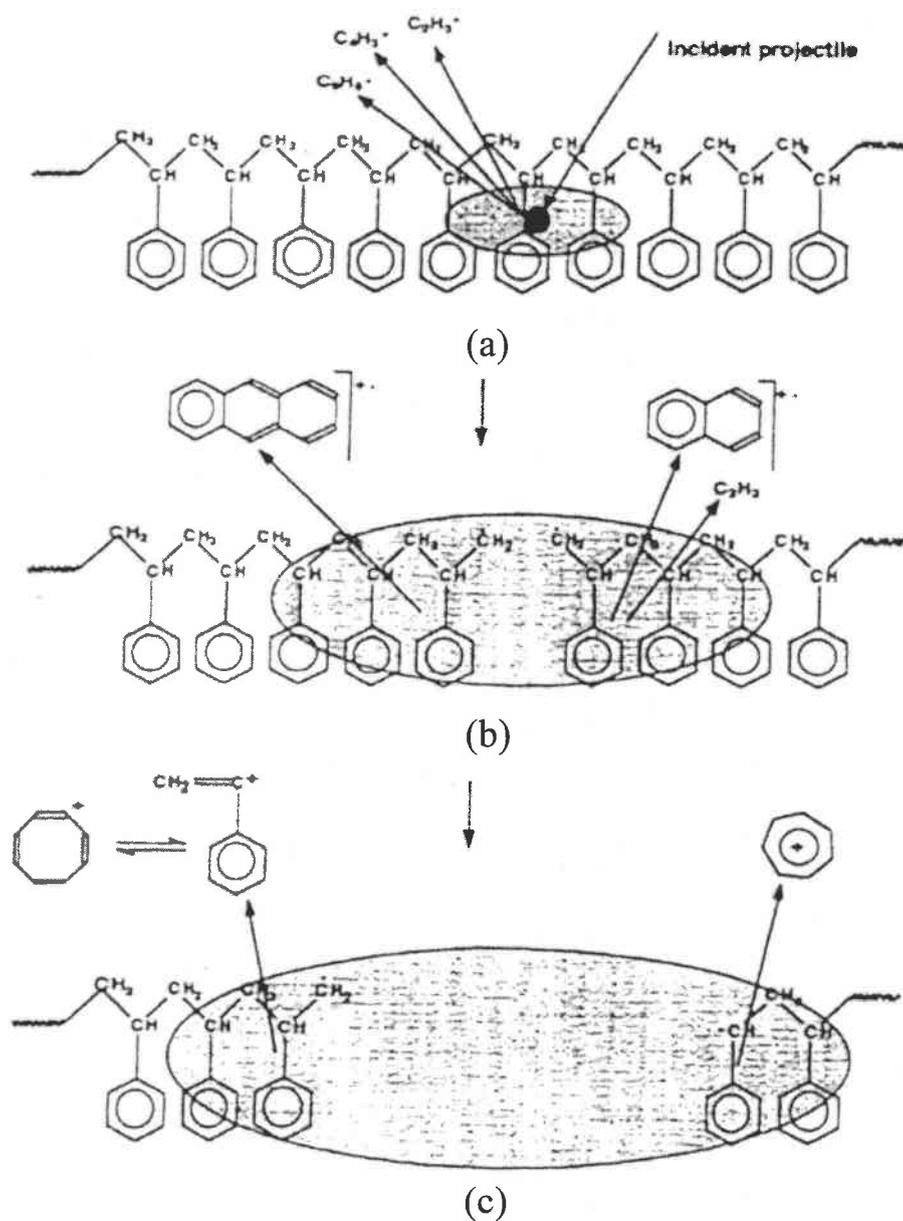


Figure II.7 : Modèle pour la formation d'ions observés pour les polymères en SIMS

### **II.2.D.3 - Conclusion sur les modèles**

Les modèles formulés correspondent bien aux observations expérimentales. Ils expliquent pourquoi toute approche quantitative est difficile. Même pour des ions aussi spécifiques que les ions pseudo moléculaires  $[M+H]^+$  et  $[M-H]^-$ , la quantification directe est impossible car leur création dépend de nombreux facteurs qui dépendent des paramètres physiques et chimiques de la surface, de la présence de précurseurs, des taux de réarrangements et de fragmentation des espèces moléculaires. Ainsi, seule une quantification partielle peut être proposée. Par contre, le modèle des précurseurs permet de décrire qualitativement les spectres SIMS moléculaire et d'en donner une interprétation complète.

## **II.3 - Interaction laser-matière : la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser**

La désorption/ionisation laser a, depuis son introduction au début des années 1970 [34], suscité un intérêt croissant chez les spectrométristes de masse. Ceci s'explique par les potentialités extraordinaires de cette technique. Elle offre en effet, à la différence des méthodes classiques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, thermoionisation,...), la possibilité d'analyser des échantillons non volatils, thermolabiles voire isolants. D'autre part, les possibilités de focalisation offertes par le rayonnement laser offrent l'accès à la microanalyse. Enfin, de part la diversité des sources laser (du laser CO<sub>2</sub> à 10600 nm au laser excimère ArF à 193 nm), elle permet un grand choix dans les paramètres expérimentaux.

Fonction des caractéristiques du faisceau laser (longueur d'onde, fluence, temps d'impulsion) et des caractéristiques du matériau, principalement de son absorbance, de sa conductivité thermique et pour les composés cristallisés de son énergie de réseau, les processus de photoablation sont complexes, c'est pourquoi encore à l'heure actuelle aucune description générale des caractéristiques de ces processus n'a pu être clairement énoncée.

### II.3.A - Les lasers [35]

Prenant pour base, les travaux de fondamentaux de Einstein, Brossel et Kastler, ont mis au point en 1950, un dispositif de pompage optique, nécessaire à l'obtention de l'inversion de population, condition *sine qua non* à l'émission d'un rayonnement laser. Les progrès réalisés sur les lasers de puissance ainsi que la multiplication des longueurs d'onde accessibles ont favorisé l'emploi de ces nouveaux équipements dans de nombreuses techniques.

Qu'il s'agisse des domaines de la médecine ou de la chimie physique, l'utilisation du rayonnement laser conduit à une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité de la technique. L'importance qu'a désormais le rayonnement laser en recherche, en médecine ou dans l'industrie est liée à ces propriétés et en particulier à :

- Sa cohérence : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des photons émis. On parle ainsi de cohérence spatiale et temporelle.
- Sa directivité : une propriété fondamentale du rayonnement laser et sa faible divergence permettant en particulier l'utilisation de fibres optiques. Sa directivité n'est limitée que par la diffraction due à la taille du faisceau. Pour un laser de longueur d'onde 500 nm possédant une surface de sortie de 5 mm<sup>2</sup>, elle n'est que de l'ordre de 0,1 mrad, ce qui correspond grossièrement à une augmentation du diamètre du faisceau laser de 20 μm par mètre.
- Sa monochromaticité : les lasers sont capables de donner des couleurs très pures, ce qui leur confèrent une importante sélectivité.
- Sa puissance : les lasers peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en régime continu ou impulsionnel. Si les premiers ne délivrent que des puissances de l'ordre du milliwatt (laser He-Ne, diodes semi-conductrices) voire de la dizaine de kilowatts pour les lasers industriels à CO<sub>2</sub>, les seconds peuvent délivrer des puissances supérieures au gigawatt.

- Son accordabilité en fréquence : l'introduction de lasers à colorant et plus récemment de lasers solides accordables en fréquence permet désormais de balayer l'ensemble du domaine spectral compris entre l'ultraviolet et le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'accroître de façon importante la sélectivité de ces sources, en particulier dans le cadre de l'ionisation résonante.

### **II.3.B - L'interaction laser-matière**

Lors de l'impact entre un faisceau laser et la surface d'un matériau, de nombreux processus interviennent. La profondeur ablatée ainsi que l'importance des différents phénomènes dépendent essentiellement de la longueur d'onde et de l'irradiance du faisceau incident pour un type de matériau donné. Les mécanismes de l'ionisation laser des matériaux sont fort complexes et très difficiles à modéliser. En réalité, entre le temps  $t=0$  où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface du matériau et le moment où les derniers ions détectables se sont formés, de nombreux phénomènes physiques rapides se sont succédés. Ils peuvent être résumés ainsi : à  $t \leq 0.01$  ns, il y a absorption non linéaire des photons par la surface irradiée avec une augmentation de la température atteignant instantanément plusieurs milliers de degrés induisant la formation d'un microplasma ( $t=2$  ns) comportant en majorité des électrons, des radicaux et des ions élémentaires. Ces derniers se recombinent aux molécules neutres désorbées thermiquement sur le pourtour de l'impact laser suite à un fort gradient dû à l'onde de choc générée par l'impact laser. Ces réactions ions-molécules ( $t=5$  ns à  $t=100\mu\text{s}$ ) au sein du microplasma en expansion conduisent à la formation d'agrégats ionisés et à la détection de pics quasi-moléculaires  $[M+H]^+$ ,  $[M-H]^-$ .

#### **II.3.B.1 - Modélisation laser**

Un des modèles les plus anciens décrivant l'interaction laser-matière est celui qu'a proposé Hercules et al. [36]. Ils considèrent que plusieurs processus ont lieu dans des régions bien définies au niveau et en périphérie de l'impact laser lors du processus d'ablation (figure II.8).

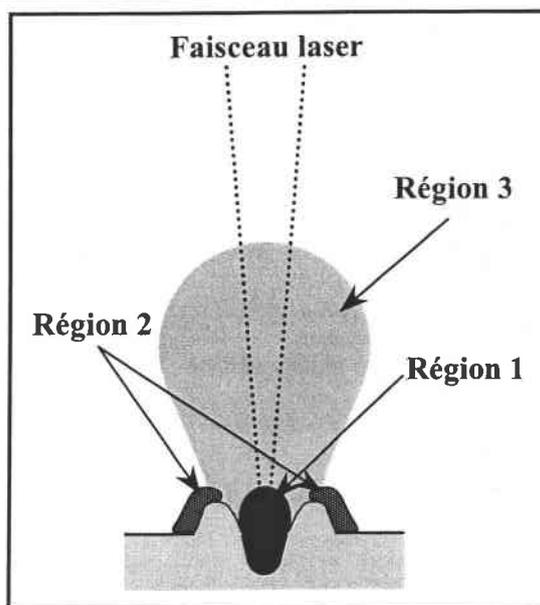


Figure II.8 : Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [36].

- La région 1 correspond à l'interaction du faisceau laser et de l'échantillon, les processus d'ionisation directe du matériau se produisent à ce niveau. La forte température atteinte est à l'origine d'une forte fragmentation des espèces. C'est la raison pour laquelle, seules des espèces atomiques ou de petites molécules sont produites dans cette première région.
- La région 2, adjacente à cette première se trouve dans un état intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase solide, elle se caractérise par un fort gradient thermique. Ce serait à ce niveau que la majorité des ions de haut poids moléculaires seraient émis. Cette zone est souvent appelée zone frontière (selvedge area).
- La région 3 se situant juste au-dessus de l'échantillon correspond au nuage gazeux formé par l'émission dans le vide de particules (neutres ou ionisées) sous l'effet de l'impact laser (détente adiabatique des gaz). C'est dans cette région que les réactions ion-molécule ont lieu. Les ions observés sur le spectre de masse correspondent donc selon Hercules et al. à l'interaction du faisceau laser avec le solide (ions atomique) ou résultent de réactions ion molécule dans la zone frontière ou dans le nuage gazeux.

### **II.3.B.2 - Influence de la longueur d'onde**

Deux types de processus sont distingués pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau, les processus thermiques d'une part et les processus photochimiques [36 bis]. Dépendants de la longueur d'onde du faisceau laser, les mécanismes d'ablation peuvent se révéler différents. Il est couramment admis que les processus thermiques sont favorisés dans le domaine infrarouge alors que les processus photochimiques rendraient mieux compte des effets de l'ablation laser dans le domaine ultraviolet des courtes longueurs d'onde.

#### **II.3.B.2.a - Les processus thermiques**

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron – phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau.

A l'inverse, pour des matériaux diélectriques (polymères, céramiques,...) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible et qui sont par contre relativement transparents, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser. A ce titre, les processus thermiques ne peuvent rendre compte de l'ablation de ce type de composés. Les processus intervenant alors sont mieux décrits par les processus photochimiques, si néanmoins l'irradiance n'est pas trop élevée.

#### **II.3.B.2.b - Les processus photochimiques**

Ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau [37], mais procède lorsque l'énergie des photons du faisceau laser et du même ordre que les énergies de liaison dans le matériau en trois étapes :

- Absorption des photons UV par le matériau ;

- Rupture des liaisons les plus faibles ;
- Ablation du matériau.

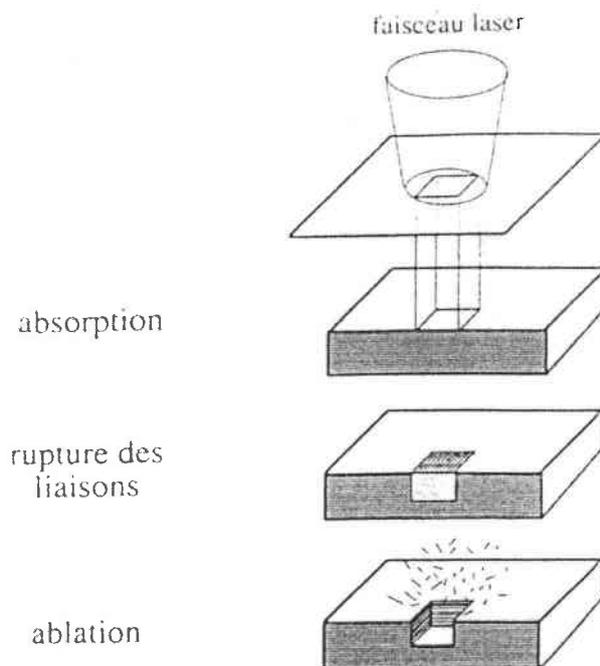


Figure II.9 : Identification des différentes zones d'ablation laser d'après [37].

L'absorption de photons UV par le matériau conduit à des transitions entre les états électroniques de la molécule. On considère que la décomposition du matériau est ablative ; trois mécanismes pouvant conduire à cette décomposition :

- Tout d'abord, absorption de photons UV conduisant les molécules cible à des niveaux d'énergie supérieurs jusqu'à leur limite de dissociation. Cette étape purement photochimique est extrêmement courte (inférieure à la femtoseconde); elle conduit directement à l'ablation du substrat.
- Les molécules excitées mais non ablatées se relaxent par redistribution de l'excès d'énergie sous forme de mouvements rotationnels et vibrationnels aux molécules voisines. Ces phénomènes se caractérisent par un échauffement brutal et localisé de l'échantillon. L'absorption de plusieurs photons successifs dans une même zone permet d'obtenir des températures suffisantes pour permettre la décomposition thermique des molécules au niveau de leurs liaisons les plus faibles (liaisons hydrogène, interactions ioniques...).

- L'absorption des premiers photons UV provoque un échauffement de la surface au point d'impact conduisant au peuplement des états vibrationnels excités de la molécule. Si la durée de vie de cet état vibrationnel est suffisamment longue pour qu'il y ait réabsorption d'un second (voire d'un troisième) photon provenant de la même impulsion laser, on peut alors constater une dissociation photochimique des molécules.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection de matière, qui peut être explosive lorsque l'irradiance déposée sur l'échantillon est suffisante. L'excès d'énergie apporté par le faisceau laser se dissipe en énergie de translation.

### **II.3.B.3 - Influence de l'irradiance**

La plupart des ions (négatifs ou positifs) donnant des informations sur la nature du matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions/neutres formés lors de l'interaction laser matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances très supérieures à  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , il peut atteindre des valeurs comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$ , alors qu'il ne serait plus que de  $10^{-5}$  pour des irradiances inférieures à  $10^8 \text{ W/cm}^2$  [36].

On peut distinguer trois processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance sur l'échantillon :

- à irradiance supérieure à  $10^{10} \text{ W/cm}^2$  : le plasma formé a une température très élevée et les ions élémentaires sont majoritaires.
- à irradiance moyenne comprise entre  $10^8$  et  $10^{9-10} \text{ W/cm}^2$  : l'interaction laser-matière s'accompagne de toute une succession de phénomènes complexes dont il n'est pas aisé de séparer les effets respectifs durant le temps d'impulsion. En premier lieu, il y a absorption du rayonnement laser photonique à la surface du solide durant un intervalle de temps très court ( $10^{-12}$  à  $10^{-13} \text{ s}$ ). Au cours de cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu [38]. Les paramètres optiques de la surface solide comme les coefficients de réflexion et de

transmission sont également modifiés. Le changement de la réflectivité provoque une diminution de l'énergie laser transmise à la surface de l'échantillon (effet d'écran).

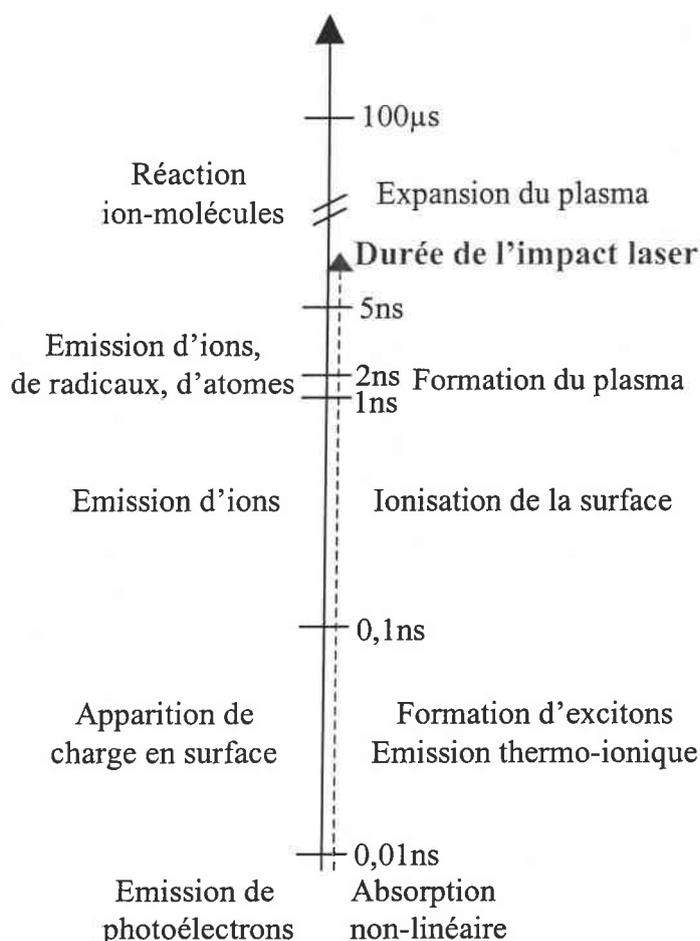
Cette première phase de l'interaction aboutit à la création d'un plasmon constitué de paires "électron-trou". Celui-ci peut être : soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans des couches plus profondes de l'échantillon. Cette création de plasmon de volume correspond à une interaction photon-électron et se traduit par le saut d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la création de paires "électron-trou" de grande énergie. Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère : pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis que pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmon doivent être considérés [35].

Après leur création, les paires "électron-trou" constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons par expansion du plasma. A partir de ce moment, plusieurs espèces peuvent être émises à partir de la surface :

- des électrons ;
  - des photons U.V. et visibles (en général, les photons sont émis par le plasma si celui-ci est suffisamment chaud) : phénomène d'ignition ;
  - des atomes neutres, excités ou ionisés ;
  - des agrégats ionisés.
- 
- à faible irradiances ( $10^{6-7}$  W/cm<sup>2</sup>), les processus dits de "désorption laser" prédominent. Ils permettent en général, la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface et ce, par détection de pics caractéristiques sous forme d'ions de protonation (M+H)<sup>+</sup> ou de déprotonation (M-H)<sup>-</sup>, ou encore d'ions cationisés (M+K)<sup>+</sup>, (M+Na)<sup>+</sup>.

Finalement, les processus de désorption/ionisation laser des matériaux, quelque soit leur type, sont fort complexes et très difficiles à modéliser car, entre le moment où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface et l'instant où les derniers ions détectables se sont formés, un très grand nombre de phénomènes ultra-rapides se sont succédés selon la

chronologie suivante :



Malgré cette complexité apparente, la plupart des ions positifs ou négatifs donnant le maximum d'informations sur la nature du matériau analysé, sont en général formés dans la phase qui correspond à l'expansion du nuage gazeux dans le vide.

#### II.3.B.4 - Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser

Les caractéristiques physico-chimiques des deux régions correspondant d'une part à l'interaction du faisceau laser avec la surface du matériau et d'autre part, à la région située au dessus de la surface où apparaît le plasma, sont susceptibles d'évoluer très rapidement durant l'interaction laser/matière.

Il est donc important de comprendre les mécanismes d'absorption de rayonnement laser par le matériau en étudiant successivement l'influence des paramètres suivants :

- la longueur d'onde du faisceau laser ;
- le temps d'interaction (durée d'impulsion et durée totale d'exposition) ;
- la température du plasma ;
- l'énergie photonique (ou irradiance).

#### II.3.B.4.a - La longueur d'onde

Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo-ionisation en phase gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, il est alors parfaitement compréhensible que l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) soit très souvent masquée par les caractéristiques du plasma lui-même (réactions ion molécule) [40].

De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser une source laser bien définie par sa longueur d'onde, tant sur le plan de la spécificité que sur des seuils de détection qui, peuvent ainsi s'en trouver améliorés [41].

La longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>. En effet, les mécanismes d'ionisation laser sont gouvernés par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation.

A irradiance très élevée, le rôle de la longueur d'onde est moindre puisque dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température.

#### II.3.B.4.b - L'irradiance du faisceau laser

L'irradiance est un paramètre fondamental lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau. Afin de faire varier l'irradiance, nous modifions l'énergie apportée par focalisation/défocalisation du faisceau laser ou par variation de l'énergie de sortie du laser.

Plus l'énergie est élevée, plus l'irradiance  $I$  est importante, elle se calcule à l'aide de la relation :

$$I = \frac{a \cdot E}{\tau \cdot S}$$

- $a$  : coefficient d'atténuation optique (absorption des optiques du système ;
- $E$  : énergie exprimée en joules délivrée lors de l'impulsion laser ;
- $\tau$  : durée de l'impulsion laser en secondes ;
- $S$  : surface irradiée en  $\text{cm}^2$ .

#### II.3.B.4.c - Le temps d'interaction

Il est déterminé essentiellement par la durée de l'impulsion laser, dans notre cas de quelques dizaines de ns. Le temps d'interaction est également fonction de la géométrie du point d'impact (largeur, profondeur) et du temps de transformation qui, pour sa part, est lié aux caractéristiques physiques du matériau analysé : énergie de réseau, conductibilité, coefficient d'absorption molaire ou de la nature des changements de phase durant l'irradiation (importance de paramètres thermodynamiques tels que les chaleurs latentes de fusion ou de vaporisation).

#### II.3.B.4.d - Température et degré d'ionisation du plasma

Le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, la situation au point d'impact correspond, dans un plasma chaud, à celle d'un Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E. Local Thermodynamic Equilibrium) [42]. Théoriquement, dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzmann, Planck, Saha). Il y a alors microréversibilité des processus ce qui se traduit par la réabsorption immédiate de tous les photons émis. Le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir, le flux d'énergie sortant doit être nul. Toutefois dans les plasmas créés en laboratoire, l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie est discontinue et présente des raies d'absorption ou d'émission. Ce rayonnement sortant ne suit donc pas la loi du corps noir (loi de Planck) et le flux d'énergie sortant n'est pas nul, compte tenu probablement de l'existence de gradient de température dans

l'enceinte. La notion d'Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E.) a été ainsi introduite afin de permettre une étude plus précise du rayonnement du plasma. Dans un tel système, on définit la situation par une série de sous systèmes ayant chacun des températures différentes (Température d'atomisation, température d'ionisation, etc...).

De fortes densités électroniques sont nécessaires pour la production rapide d'un équilibre thermique. Pour les plasmas issus de l'interaction laser/matière, les densités électroniques sont importantes ( $10^{17}$  à  $10^{22}$  e<sup>-</sup>/cm<sup>-3</sup>) avec un temps de collision électron-ion pouvant être inférieur à  $10^{-9}$  seconde. Ainsi, par l'utilisation de lasers pulsés, il est possible que le plasma formé soit en équilibre thermodynamique local. Dans le cas d'une température de plasma suffisamment élevée, le densité ionique  $\alpha_x$  peut être calculée à l'aide de la relation de SAHA EGGERT :

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z_+}{Z_0} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{kT}\right)$$

avec :

- $n_e, n_i$  et  $n_0$  : concentration des atomes, des ions et des électrons (en nombre d'entités par m<sup>3</sup>) ;
- $Z_+$  et  $Z_0$  : les fonctions de partition des atomes et des ions ;
- $h$  et  $k$  : les constantes de Planck  $h = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K et de Boltzmann  $k = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s ;
- $m_e$  : masse de l'électron en kg ;
- $T$  : température absolue en K ;
- $I$  : énergie d'ionisation en J ;
- $\Delta I$  : dépression coulombienne (interaction répulsion) en J.

La connaissance de la densité ionique  $\alpha_x$  permet d'évaluer la température du plasma qui, selon l'irradiance, le type de laser et les caractéristiques physiques du matériau, peut varier entre 6000 et 15000 K.

### **II.3.B.5 - Conclusion**

Nous pouvons remarquer que de nombreux processus concourent à l'émission de particules secondaires au cours de l'interaction laser-matière. Tous ces processus ne sont pas encore entièrement connus à l'heure actuelle.

## **II.4 - La technique de désorption/ionisation laser assistée d'une matrice – MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)**

La désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) qui permet le passage en phase gazeuse de molécules ionisées de haut poids moléculaires, trouve son origine dans les travaux de Karas et al. [43] et de Tanaka et al. [44] de 1987. Ces auteurs ont proposé d'inclure les molécules du composé à analyser dans une matrice absorbant fortement à la longueur d'onde du laser utilisé. Les méthodes de ces deux équipes ne diffèrent que par la nature chimique de la matrice. Dans les travaux de Tanaka, la matrice correspondait à une suspension de particules de cobalt (diamètre de 300 Å) dans le glycérol. Dans la méthode de Karas, la matrice était un composé organique à savoir l'acide nicotinique présentant une forte absorption à 266 nm. Le couplage de ces méthodes avec la spectrométrie de masse à temps de vol a permis à ces auteurs de démontrer la faisabilité de l'analyse en masse des macromolécules. Cette technique d'abord dédiée à l'étude des biomolécules [45] a été également appliquée aux polymères [46-49]. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique pour la caractérisation des mélanges de molécules polysulfurées et les pneumatiques. Les notions exposées ci-après permettent de comprendre la technique MALDI. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, il n'est pas possible d'exposer complètement le sujet. Le lecteur intéressé peut consulter des ouvrages plus spécialisés [50, 51].

### **II.4.A - Principe**

La technique MALDI utilise en général un faisceau laser pulsé travaillant dans l'UV (quoique certains instruments aient été développés dans l'IR) pour désorber et ioniser un mélange de matrice /échantillon co-cristallisé sur une surface métallique (figure II.10).

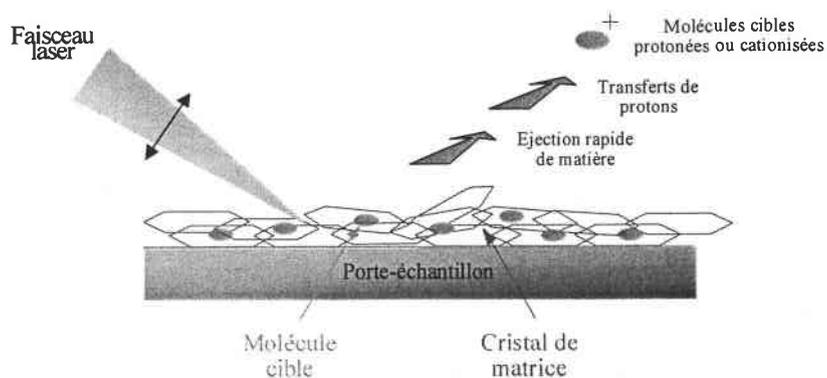


Figure II.10 : Principe du MALDI

La matrice permet de minimiser la dégradation de l'échantillon provoquée par l'absorption de l'énergie du faisceau laser incident. L'énergie transmise par le laser est absorbée par la matrice, et cet apport d'énergie provoque son expansion en phase gazeuse en entraînant les molécules d'échantillon. L'irradiation laser provoque l'éjection des molécules d'échantillon et de matrice en phase gazeuse. L'échantillon est ionisé majoritairement par transfert de protons, soit avant désorption avec la matrice excitée ou avec d'autres molécules du plasma pour former des ions mono – ou multichargés de type  $[M+nH]^{n+}$ . Les ions monochargés  $[M+H]^+$  sont en général majoritaires sur les spectres MALDI. Les principales caractéristiques de cette technique sont :

- La désorption de molécules ionisées intactes, notamment pour les composés de très haut poids moléculaires. A côté des ions pseudomoléculaires ( $[M+H]^+$ ,  $[M+Na]^+$ ,  $[M-H]^-$ ...) on observe fréquemment, pour les composés de masse supérieure à 10 .000u, des ions multichargés ( $[M+2H]^{2+}$ ,  $[M+3H]^{3+}$ ,  $[M+4H]^{4+}$ ...) ainsi que des agrégats ( $[2M+H]^+$ ,  $[3M+H]^+$ ,  $[4M+H]^+$ ),
- Une sensibilité élevée
- La rapidité et la simplicité d'analyse

#### II.4.B - Les phénomènes de désorption/ionisation

Cependant, cette simplicité d'analyse ne doit pas faire oublier la complexité des processus MALDI. Deux phénomènes essentiels se produisent. Le premier correspond à un processus de désorption où les molécules sont transférées d'une phase condensée à une phase gazeuse. Le deuxième conduit à la formation de molécules ionisées. Actuellement les mécanismes sont mal connus.

En ce qui concerne le processus de désorption, des études systématiques de nombreux paramètres ont permis à différents auteurs de proposer des modèles.

Plusieurs équipes ont mis en évidence l'existence d'une valeur seuil limite de l'énergie de l'impulsion laser au-dessous de laquelle il n'est plus possible d'observer la désorption/ionisation du composé analysé [52]. Des études ont également montré la nature collective du processus de désorption. Des mesures de la distribution de vitesses initiales des ions issus de la matrice et du composé ont montré que ceux-ci peuvent être désorbés avec une énergie cinétique initiale élevée. Les vitesses initiales sont de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{m.s}^{-1}$  pour le composé analysé et de mille à trois mille  $\text{m.s}^{-1}$  pour la matrice. La distribution spatiale initiale des ions éjectés par MALDI est aussi une caractéristique du processus de désorption. Les mesures effectuées semblent indiquer un processus non thermique [53].

Finalement, les principaux modèles proposés sont de trois types [54]: photothermique, photomécanique et photochimique.

Pour le mécanisme photothermique, l'énergie d'excitation vibrationnelle et électronique des molécules de matrice, provenant de l'absorption de photons, se convertit rapidement en énergie thermique. Cette énergie est utilisée pour rompre la cohésion du solide et produire la sublimation [55]. Ce mécanisme a pour origine le modèle de désorption thermique proposé pour la désorption laser sans matrice.

Le modèle photomécanique fait intervenir la formation d'une onde de choc ou d'une impulsion de pression pour expliquer la désorption des molécules [56].

Le troisième modèle est de type photochimique. Le rayonnement laser permet de rompre les liaisons faibles inter et intramoléculaires, ce qui conduit à la formation d'un plasma très compressé, dont la densité est proche de la phase condensée, qui se relaxe. Ce modèle est habituellement utilisé pour expliquer l'ablation laser [57].

En ce qui concerne l'ionisation, le rendement global est très faible. Le rapport entre les molécules neutres et les molécules ionisées éjectées a été estimé à  $10^4$  [58]. L'hypothèse la plus communément admise pour expliquer l'ionisation du composé analysé par protonation (ou déprotonation) fait intervenir des interactions en phase gazeuse, dans le plumeau constitué des espèces désorbées, avec les molécules de matrice [59]. Celle-ci participerait à l'ionisation du composé sous la forme de molécules neutres excitées [60], de molécules protonées ou déprotonées [61] ou encore d'ions radicalaires [62].

Les études relatives au processus d'ionisation par fixation de cations sont moins nombreuses. Toutefois, plusieurs indices laissent penser que la cationisation se produirait en phase gazeuse par collision entre un cation désorbé directement à partir du dépôt cristallin et le composé à analyser. Ainsi, en utilisant simultanément un laser pour irradier un dépôt d'iodure de sodium et produire des cations  $\text{Na}^+$  en phase gazeuse, et un deuxième laser pour désorber un peptide mélangé à la matrice, Wang et al. [62] ont noté une augmentation d'un facteur 4 de l'intensité absolue du signal  $[\text{peptide}+\text{Na}]^+$  par rapport au signal obtenu par irradiation directe du mélange peptide/matrice.

Comme pour la protonation (ou la déprotonation), différents auteurs ont proposé la participation de la matrice dans le processus de cationisation. L'espèce active serait alors la matrice excitée sous forme de sel [63] ou de manière plus indirecte par libération de cations suite à la photodécomposition en phase gazeuse du sel de matrice.

En conclusion, actuellement, aucun travail n'a permis d'établir de manière certaine les mécanismes régissant les processus de désorption et d'ionisation.

### **II.4.C - Matrices et mode de dépôt**

Les travaux publiés ont fait ressortir l'importance particulière de la matrice (nature chimique, cristallisation...) et le mode de préparation de l'échantillon.

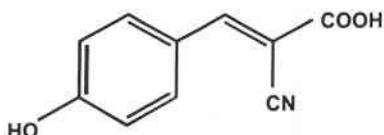
#### **II.4.C.1 - Matrices**

La première matrice découverte fut l'acide nicotinique à 266 nm. Par la suite d'autres matrices ont été découvertes et la recherche de nouvelles matrices est toujours d'actualité. Il n'y a pas à l'heure actuelle de règles théoriques pour le choix de la matrice et les applications s'appuient toujours sur des observations expérimentales. Toutefois il est admis qu'une matrice doit assurer trois fonctions principales :

- Elle sépare les molécules du composé et minimise les interactions intermoléculaires ; la formation d'une solution solide homogène représente le cas idéal,
- Elle constitue un intermédiaire de transfert d'énergie entre le rayonnement laser et le composé analysé ; elle protège ainsi les molécules du composé étudié d'une dégradation thermique lors de l'irradiation laser
- Elle favoriserait l'ionisation par protonation, déprotonation ou cationisation. Les mécanismes régissant les processus d'ionisation ne sont pas encore clairement établis.

Ces trois fonctions conditionnent le choix des matrices. La compatibilité physico-chimique entre la matrice et le composé à analyser est également importante. L'absorption de la matrice joue également un rôle important. LA matrice cristallisée doit présenter une forte abondance à la longueur d'onde du laser utilisé. Enfin, la sublimation du dépôt cristallin sous vide doit être faible. Ceci conditionne la durée pendant laquelle l'échantillon peut être analysé.

Pour notre étude, nous avons travaillé avec la matrice nommée acide  $\alpha$  cyano -4-hydroxycinnamique dont la représentation schématique est la suivante :



#### **II.4.C.2 - Mode de dépôt**

Les méthodes de dépôt sont nombreuses. La préparation la plus couramment utilisée est la méthode simple appelée "dried droplet method" (séchage d'une gouttelette d'une solution concentrée en matrice et diluée en analyte sur une cible métallique à la pression atmosphérique et à température ambiante). Cette technique de préparation de l'échantillon présente les avantages d'être simple, rapide et efficace dans un grand nombre de cas. Elle nécessite cependant que le composé étudié et la matrice aient des solubilités voisines dans les solvants utilisés, afin d'éviter la précipitation de l'un des deux constituants au moment du mélange. Plusieurs équipes ont tenté d'améliorer cette technique en modifiant la vitesse de séchage ou le mode de dépôt du mélange matrice/composé. Des séchages sous courant d'azote ou sous vide ont ainsi été proposés [64].

D'autres préparations dites "méthode sandwich" (échantillon déposé sur un film de matrice avant d'être lui-même recouvert par une dernière couche de matrice) ont été développées. D'autres auteurs ont proposé un mode opératoire consistant à préparer des couches minces de matrices soit par préparation de pastilles soit par évaporation de la matrice seule sur le porte échantillon et de déposer un faible volume de la solution contenant le composé à analyser. Le principe de l'électrospray [65] pour réaliser des dépôts minces et réguliers a été également utilisé pour nébuliser sur la cible la solution d'échantillon.

Les dépôts sur lesquels nous avons fait nos analyses ont été préparés de la façon suivante : nous avons déposé soigneusement sur le porte échantillon métallique (inox) 6  $\mu\text{L}$  d'une solution constituée de 50  $\mu\text{L}$  du polymère étudié ( $10^{-5}$  M) et 50  $\mu\text{L}$  de matrice à  $10^{-1}$  M. Ceci nous permet d'avoir un rapport en molécule matrice/analyte égal à dix mille. Puis nous avons

laissé le solvant s'évaporer à pression atmosphérique et température ambiante. Un dépôt de matrice enrobe alors les molécules cibles.

#### **II.4.C.3 - Conclusion**

La découverte de l'effet de matrice pour désorber des molécules cibles de haut poids moléculaires de façon quasi intacte a révolutionné la spectrométrie de masse. De par sa qualité à ioniser sélectivement les molécules sans les détruire, la technique MALDI se révèle un outil indispensable à l'analyse des polymères. Cependant, les processus conduisant à la formation sont complexes et ne sont pas encore totalement compris. En dépit de progrès substantiels dans ce domaine ces dernières années, aucune description unifiée de la nature et des caractéristiques MALDI n'a vu le jour. On en est réduit à une approche empirique du phénomène, qui est elle même rendue difficile par l'utilisation d'une grande variété de dispositifs expérimentaux.

## II.5 - Instrumentation

Les principes des analyseurs temps de vol (ToF) et transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FTICR) vont être exposés successivement.

### II.5.A - Principe du ToF : le ToF linéaire simple [66]

Le spectromètre de masse à temps de vol est l'analyseur couplé aux techniques SIMS et MALDI dans notre étude. Nous décrivons ici le principe de l'analyseur à temps de vol linéaire correspondant à la configuration la plus simple et ses développements (réflectron).

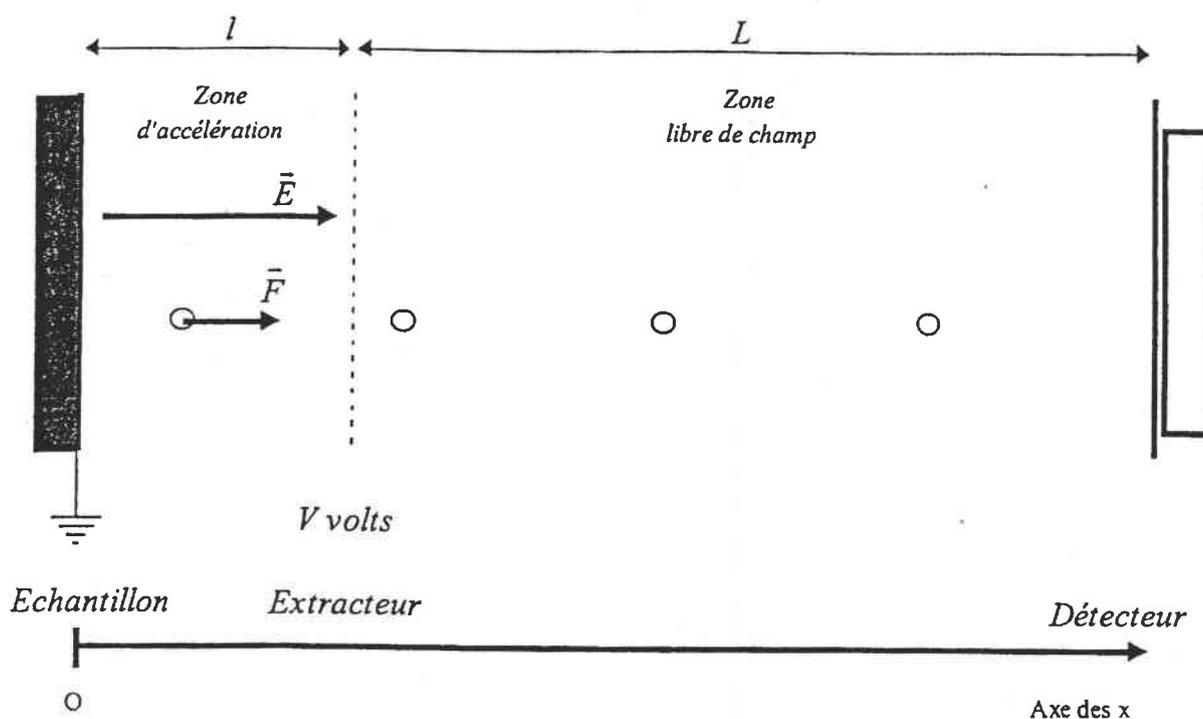


Figure II.11: Principe de l'analyseur à temps de vol linéaire.

Les ions générés suite au bombardement primaire sont accélérés sous une tension d'extraction  $V$  sur la distance  $l$  puis traversent une zone libre de champ de longueur  $L$  dans laquelle ils conservent leur vitesse.

Dans l'espace d'accélération de longueur  $l$ , l'ion de charge  $z$  et de masse  $m$  est soumis au champ électrostatique uniforme  $\vec{E}$ . Une force électrostatique parallèle au champ d'extraction soumet l'ion à une accélération  $\vec{\gamma}$  selon la loi fondamentale de la dynamique.

$$\vec{F} = m \cdot \vec{\gamma}$$

Soit : 
$$\vec{\gamma} = \frac{z}{m} \cdot E$$

Par projection sur l'axe  $(O, \vec{i})$ , axe principal du dispositif correspondant à l'axe de la trajectoire de l'ion :

$$\vec{\gamma} = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{z}{m} \cdot E$$

D'où l'expression de la vitesse de l'ion, vitesse uniformément accélérée :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{z \cdot E}{m} t + v_0$$

Où  $v_0$  est la vitesse initiale de l'ion à l'origine des temps.

On exprime alors la trajectoire de l'ion par l'équation de sa position sur l'axe  $(O, \vec{i})$  :

$$x(t) = \frac{z \cdot E}{2m} t^2 + v_0 \cdot t + x_0$$

En prenant pour origine des temps  $t_0 = 0$  le moment où l'ion est formé sur la surface et en supposant que sa vitesse initiale est nulle ( $v_0 = 0$ ).

$$x(t) = \frac{z \cdot E}{2 \cdot m} t^2$$

soit : 
$$t = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot l^2}{z \cdot E}}$$

Pour parcourir la distance, c'est à dire pour atteindre l'extracteur, les ions mettent le temps

$t_{ext}$  donné par

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot l}{z \cdot E}}$$

Le champ électrostatique  $E$  est proportionnel à la différence de potentiel appliqué entre l'échantillon (mis à la masse) et la grille de l'extracteur portée à  $V$  volts :

$$E = \frac{V}{1}$$

d'où :

$$t_{ext} = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot l^2}{z \cdot V}} = l \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m}{z \cdot V}}$$

La vitesse atteinte par les ions au niveau de la grille d'extraction est donnée par :

$$v_{ext} = v(t_{ext}) = \frac{z \cdot E}{m} \cdot t_{ext} = \frac{z \cdot V}{m \cdot l} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m}{z \cdot V}}$$

$$v_{ext} = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot V}{m}}$$

A la sortie de la grille d'extraction, les ions entrent dans une zone libre de champ ( $\vec{\gamma} = 0$ ). Ils conservent donc leur vitesse de vol  $v_{of} = v_{ext} = cste$ . Il est donc possible de déterminer leur

temps de vol  $t_{of}$  par la relation  $v = \frac{L}{t_{of}}$  ou  $L$  est la longueur du tube de vol.

Soit :

$$t_{of} = \frac{L}{v_{vol}} = \frac{L}{v_{ext}}$$

$$t_{of} = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot z \cdot V}}$$

Le potentiel d'extraction fournit donc une énergie cinétique  $E_c$  :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot V$$

Dans cette relation,  $v$  est la vitesse moyenne de vol sur la trajectoire  $(l+L)$ . La relation entre le temps de vol total des ions issus de la surface est alors :

$$t = t_{ex} + t_{of} = (2 \cdot l + L) \cdot \sqrt{\frac{m}{z \cdot V}}$$

Le temps de vol varie donc avec la racine carrée de la masse :

$$t = \alpha \cdot \sqrt{\frac{m}{z}}$$

Le coefficient  $\alpha$  de proportionnalité ne dépend que des paramètres géométriques et instrumentaux ( $l$ ,  $L$  et  $V$ ) et ne dépend pas de la nature de l'ion.

### **Correction de la distribution en énergie initiale des ions secondaires.**

L'énergie initiale  $E_0$  des ions secondaires peut être un frein pour la séparation des ions secondaires de masses très proches. Le pouvoir de séparation des ions secondaires est mesuré par la résolution  $R$  définie par le rapport de la masse  $m$  par l'écart en masse élémentaire  $\Delta m$

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Soit deux ions  $m_1$  et  $m_2$  de masses très proches et de temps de vol respectifs  $t_1$  et  $t_2$ . La résolution nécessaire à leur séparation est  $R = m/\Delta m$  avec  $m \approx m_1 \approx m_2$  et  $\Delta m = m_2 - m_1$ . La relation qui lie les temps de vol aux masses utilise les mêmes paramètres  $A$  et  $B$  :

$$m_1 = \left( \frac{t_1 - b}{a} \right)^2 \quad m_2 = \left( \frac{t_2 - b}{a} \right)^2$$

D'où :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2 \cdot \Delta T}$$

A l'aide de cette relation, il est possible d'apprécier l'importance des principaux facteurs temps :

- la durée du pulse
- la distribution énergétique initiale des ions secondaires,
- les bruits et fluctuation électronique de l'analyseur.

### **II.5.B - Perfectionnement du TOF : le réflectron [67,68]**

Les performances de l'analyseur à temps de vol (ToF) sont déterminées par la bonne compensation de la dispersion initiale des ions secondaires et les temps morts du détecteur et de l'électronique. Ces derniers ne dépendent que de l'électronique et la qualité du matériel.

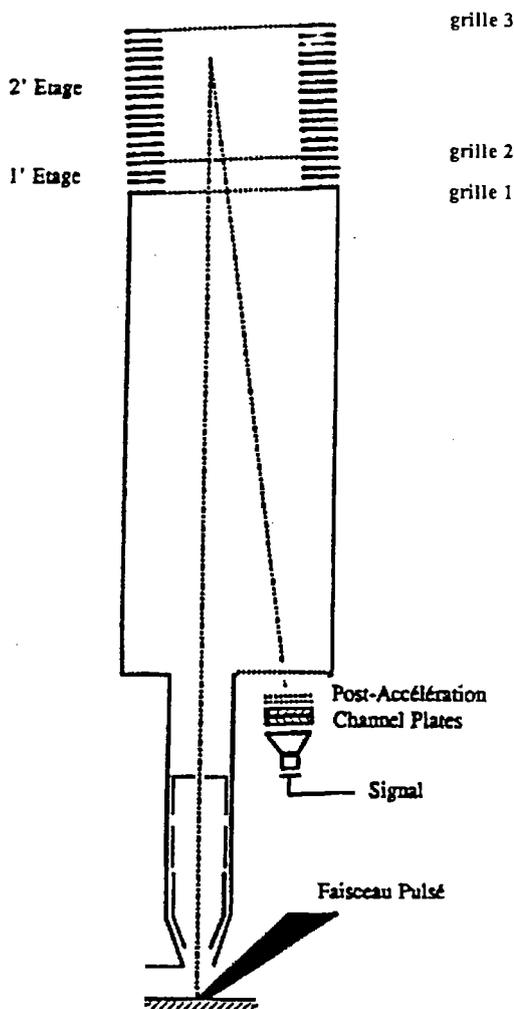


Figure II.12 : Schéma d'un réflectron

La compensation de la dispersion des ions générés par le bombardement photonique ou ionique est prise en charge dans l'analyseur par un miroir électrostatique. Ce miroir électrostatique se compose d'une série de lentilles électrostatiques annulaires équidistantes permettant la création de champs électrostatiques progressifs entre trois grilles de grande transparence. Ce type de réflecteur est appelé réflecteur à deux étages. Le réflecteur produit un champ électrostatique retardateur uniforme qui décelère les ions (entre la grille 1 et la grille 2) avant de les renvoyer vers le détecteur. Les ions secondaires possédant un excès d'énergie cinétique pénétreront plus profondément alors que les ions possédant un déficit d'énergie s'enfonceront moins loin dans le réflectron ce qui crée une différence de marche. (La zone d'inversion de la marche des ions se trouve entre les grilles 2 et 3). Le potentiel de la grille intermédiaire (grille 2) est réglé de telle façon que la différence de marche fasse aboutir les ions au même instant sur le détecteur.

## II.5.C - La microsonde ionique couplée à la spectrométrie de masse

### II.5.C.1 - Le ToF-SIMS III

Un instrument ToF-SIMS (ToF-SIMS III, ION-TOF, Münster, Allemagne) [69] qui nous a servi à réaliser toutes les expériences SIMS décrites dans ce travail (figure II.13) se compose principalement de :

- trois sources d'ions primaires : une source à impact électronique pour ioniser l'argon en  $\text{Ar}^+$ , une source à métal liquide ( $\text{Ga}^+$ ) et une source à ionisation de surface ( $\text{Cs}^+$ )
- un spectromètre de masse à temps de vol de type réflectron.
- un système de compensation des charges

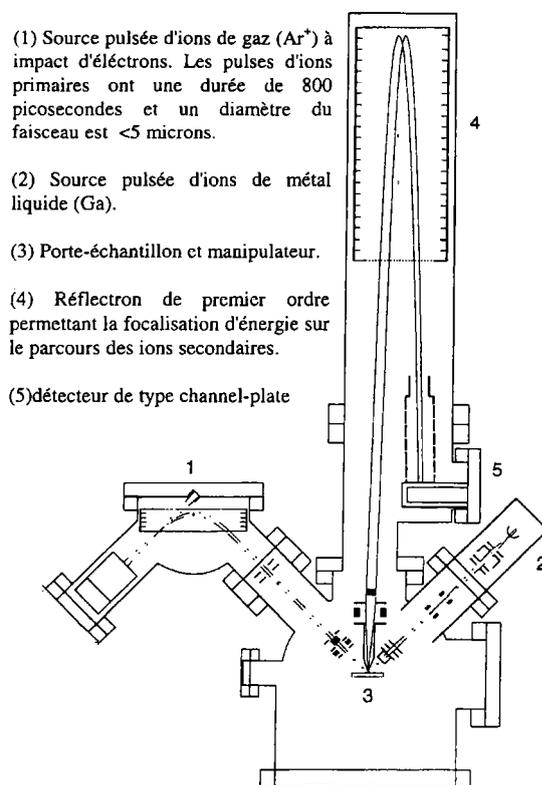


Figure II.13 : Représentation schématique du ToF-SIMS III.

### **II.5.C.2 - L'optique primaire**

Les canons à ion primaire utilisés en ToF-SIMS utilisent le plus souvent des sources à faisceau continu pour générer les ions, elles les extraient et les focalisent pour ensuite pulser le faisceau et compacter les paquets d'ions dans l'axe de vol pour diminuer la largeur du pulse. Si trois sources sont disponibles sur notre appareil, seule la source à impact électronique ( $\text{Ar}^+$ ) a été utilisée et sera décrite.

Cette source permet l'ionisation du gaz argon par impact d'électrons provenant d'un filament chauffé placé dans la chambre d'ionisation. Une tension d'accélération d'une centaine de volts, appliquée entre le filament et une anode, fournit aux électrons une énergie suffisante pour ioniser le gaz avec un bon rendement. Un système d'électrodes assure l'extraction, l'accélération et la focalisation du faisceau. Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  générés sont ensuite focalisés vers un déflecteur pulsé à  $90^\circ$ . Avant l'entrée dans le déflecteur, le faisceau est continu. Le paquet d'ions est formé par une impulsion de durée largement inférieure au temps de passage à travers le déflecteur, celui-ci étant composé d'une capacité pulsée, alimentée par un générateur pulsé entre 0 et 8 kV et d'une cage de Faraday [70]. L'application d'un champ électrique approprié à la déviation d'une durée d'environ 500-1000 psec permet aux ions qui se trouvent à un endroit précis du déflecteur d'en ressortir après déviation de leur trajectoire de  $90^\circ$  pour ensuite atteindre le dispositif de compactage (bunching). Celui-ci est composé d'une capacité pulsée, reliée au système de pulsation. Il permet un compactage du paquet d'ions sortant du déflecteur après un délai nécessaire pour le trajet entre pulsation et compactage. Ensuite, le faisceau est refocalisé par un système de lentilles électrostatiques.

On crée ainsi des pulses d'ions d'une longueur de 800 ps. Le faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  délivré à la surface a un diamètre compris entre 4 et 100  $\mu\text{m}$  et possède une énergie typique de 10 keV. Un pulse isolé peut contenir entre 100 et 2000 ions primaires. Cette source est adaptée à l'étude des matériaux nécessitant une faible résolution latérale; elle permet d'enregistrer des spectres dans les conditions SIMS statique en quelques dizaines de secondes directement avec une résolution en masse élevée (8000 à la masse 30).

### **II.5.C.3 - L'optique secondaire**

L'analyseur en masse du ToF-SIMS III est un spectromètre de masse à temps de vol de type réflectron. Les ions secondaires générés sont accélérés par un champ électrique (le porte-échantillon se trouve à un potentiel nul et la grille du réflectron est portée à un potentiel de 3

keV dans notre configuration) au-dessus de l'échantillon et pris en charge par une optique d'extraction les dirigeant sur le parcours de vol de l'analyseur. Le tube de temps de vol a une longueur de 2 mètres. Pour arriver à une efficacité de détection élevée, surtout en ce qui concerne les ions moléculaires dans le domaine des hautes masses, l'énergie de post-accélération peut être montée à 10 keV. Leur détection se fait par un ensemble channel plate – scintillateur – photomultiplicateur. Le temps de vol des ions secondaires est déterminé par un convertisseur TDC. Le TDC marche sans temps mort. Il est connecté à une unité de mémoire comprenant 1 024 000 canaux pour l'acquisition des données. La vitesse maximale de comptage est de  $2,5 \cdot 10^6$  coups par seconde.

#### **II.5.C.4 - Le canon de compensation de charge**

Le bombardement ionique d'échantillons isolants comme les polymères étudiés, lors de l'analyse SIMS, provoque un chargement de ceux-ci et une forte diminution du nombre d'ions émis de la surface. Pour compenser cet effet de charge pendant l'analyse, le ToF-SIMS III est équipé d'un canon à électrons pulsé. Celui-ci envoie un faisceau défocalisé d'électrons lents (10 eV) qui va balayer la surface isolante et ainsi compenser la charge après chaque pulse d'ions primaires. Pour qu'il n'y ait pas d'électrons entre la cible et l'extracteur d'ions secondaires, l'extraction du canon à électrons fonctionne également de manière pulsée : la tension appliquée sur l'anode est remise à zéro 40  $\mu$ s avant l'instauration de la tension d'extraction des ions secondaires créés par le pulse primaire suivant.

#### **II.5.C.5 - Le système de détection**

Le système de détection des ions est constitué d'une galette microcanaux, d'un scintillateur, d'un photomultiplicateur et d'un convertisseur TDC [70] qui transforme le signal temporel reçu en un spectre de masse. L'arrivée des ions sur la galette produit des électrons. Ceux-ci sont captés par le scintillateur qui émet des photons lors de l'impact électronique. Ces photons passent par un guide optique et quittent le vide. Ils sont détectés par le photomultiplicateur qui amplifie le signal reçu. L'ensemble de la chaîne de détection crée ainsi un pulse pris en charge par le TDC.

#### **II.5.C.6 - Limitation et performances**

Comparé aux autres types de spectromètres de masse, un tel appareil outre sa simplicité, présente plusieurs caractéristiques le rendant très attractif:

- Sa gamme d'analyse de rapport  $m/z$  est en théorie illimitée. En réalité, des problèmes liés aux systèmes de détection en particulier la détection des ions lourds et très lents sont des facteurs limitants.
- Un spectre complet peut être obtenu à chaque cycle de mesure

Certaines limitations sont cependant inhérentes à cette technique :

- Canon de compensation de charge pour les échantillons isolants. Cette décharge conduit à la dégradation des polymères [71].
- La résolution en masse est affectée par trois facteurs : la largeur temporelle du pulse de la source primaire comportant des variations de temps de départ  $t_0$ , les aberrations du temps de vol pendant le trajet des ions (compensation incorrecte de la dispersion des temps de vol) et le temps mort du détecteur. Ces paramètres contribuent à un élargissement des pics de masse.
- La metastabilité des ions dégrade également le profil de temps de vol

### **II.5.D - Le dispositif MALDI-ToF [72]**

L'instrument disponible au laboratoire est un spectromètre de masse à temps de vol (ReflexIV, Bruker, Wissembourg). Il est équipé d'un laser à azote, d'une région d'accélération à deux champs et d'un réflecteur électrostatique

La source laser est un laser à azote  $N_2$  délivrant une longueur d'onde  $\lambda = 337$  nm (impulsions 3ns). La puissance laser est modulée grâce à un filtre neutre à densité variable. Le faisceau laser est focalisé par une lentille de quartz et un jeu de miroir sur le porte échantillon avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ .

Les ions éjectés sont accélérés par une différence de potentiel de 10 à 25 kV appliquée entre le support métallique (porte échantillon) et l'électrode portée à la masse. Le temps de retard à l'extraction, dont les valeurs s'étendent de 0 à 1 ms au plus, est ajusté en fonction de la gamme de rapports  $m/z$  analysée. Deux modes de détection sont possibles. Le mode linéaire de distance 1,80m permet aux ions d'être détectés par conversion ion-électrons sur une galette de microcanaux. En mode réflecteur, le parcours des ions est de 3,60m et ils sont également détectés sur une galette de microcanaux. Leur détection s'effectue sur une galette de

microcanaux. Chaque microcanal agit comme un multiplicateur d'électrons. Le signal en sortie du détecteur est digitalisé par un oscilloscope Lecroy (2 GHz, LSA 1014). Une déflexion des ions de faible rapport  $m/z$  peut être réalisée par application d'une impulsion de potentiel sur des plaques défectrices pour réduire les effets de saturation du détecteur.

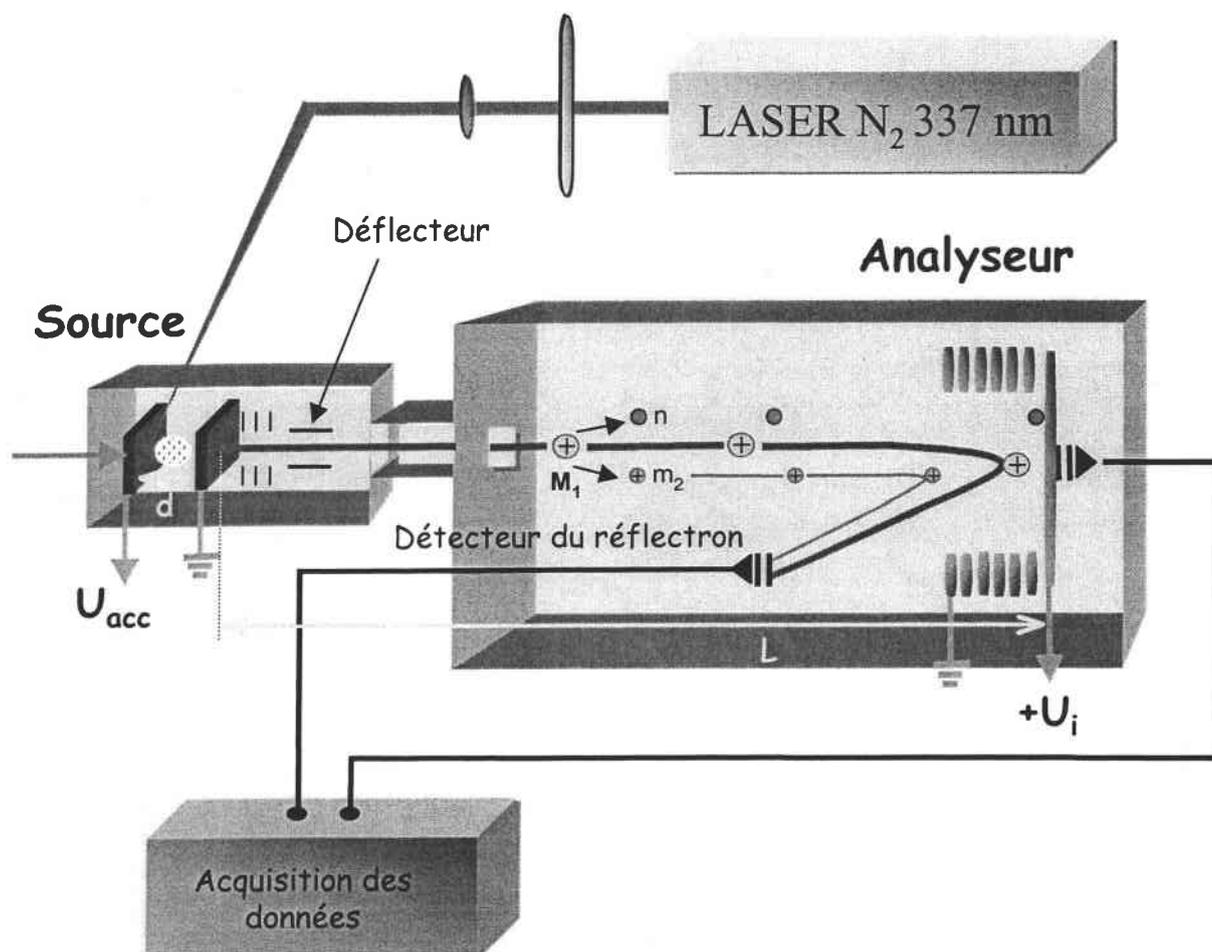


Figure II.14 : Description schématique du MALDI-ToF Reflex IV

### II.5.D.1 - Performances et limitations du MALDI-ToF

Les performances de cet instrument sont les suivantes :

- Sa gamme d'analyse de rapport  $m/z$  est en théorie illimitée. En réalité, des problèmes liés aux systèmes de détection en particulier la détection des ions lourds et très lents sont des facteurs limitants.
- Un spectre complet peut être obtenu à chaque cycle de mesure
- La possibilité d'analyser des échantillons massifs solides

- Cet appareil est dédié à l'étude de molécules de haut poids moléculaire

Certaines limitations sont cependant inhérentes à cette technique :

- La résolution en masse est affectée par des limitations technologiques comme la résolution temporelle du détecteur et/ou de l'électronique de mesure du temps de vol.

## II.5.E - L'analyseur FTICRMS

### II.5.E.1 - Le spectromètre de masse à transformée de Fourier

La FTICRMS est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination du rapport masse sur charge des ions formés par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique. Ce type de spectromètre a été développé ces dernières années par Marshall et Comisarow [73].

Cette technique a connu depuis sa mise au point en 1974, un développement rapide et constant, près de 300 instruments équipent désormais les laboratoires de recherche à travers le monde, les domaines d'utilisation de cette technique sont nombreux et s'étendent de l'analyse du protéome à celle des matériaux [74, 75-79].

La microsonde dont nous disposons au laboratoire est un prototype unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser. Nous allons brièvement en exposer les caractéristiques techniques [80].

### II.5.E.2 - Principe de la FTMS

Le schéma d'une des deux cellules d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000 est représenté sur la figure II.15.

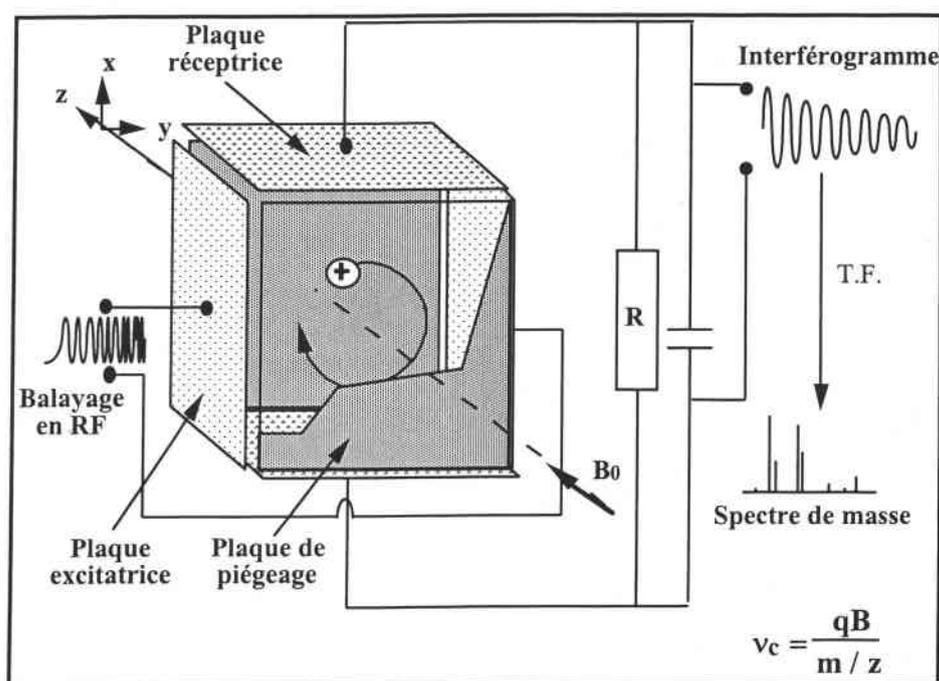


Figure II.15 : Schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS

L'échantillon est placé 2 mm devant une cellule cubique centrée dans un champ magnétique puissant et très homogène de 3.04 T dans laquelle règne un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  pascals. Les ions sont générés par impact laser sur la surface de l'échantillon. Ces ions sont focalisés au centre de la cellule et contraints d'adopter une orbite circulaire perpendiculaire au champ magnétique (mouvement cyclotronique) de faible rayon dans le plan xy. Afin de piéger les ions selon l'axe z, un puits de potentiel est établi à l'aide de deux électrodes de polarité appropriée (selon que l'on veuille détecter les ions positifs ou négatifs) placées perpendiculairement à cet axe.

### II.5.E.3 - Mouvement cyclotronique des ions :

Le mouvement des ions dans la cellule est complexe, du fait de la présence du champ magnétique et du champ électrique. Il consiste en trois modes d'oscillations différentes, cependant le plus remarquable est le mouvement cyclotronique.

Une particule de charge  $q$  dans un champ magnétique ( $B_0$ ) adopte un mouvement circulaire de période fixée dont le rayon dépend de sa vitesse initiale ( $v$ ) sous l'action de la force de Lorentz ( $F$ ) :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$$

L'accélération angulaire est définie par :

$$\left\| \frac{d\vec{v}}{dt} \right\| = \frac{(v_{xy})^2}{r} = r\omega^2$$

$$\text{avec } v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$$

Le champ magnétique étant dirigé suivant l'axe z, la force de Lorentz est dans le plan xy, on peut définir la condition d'équilibre, avec  $r$  le rayon de l'orbite :

$$\frac{m(v_{xy})^2}{r} = q \cdot v_{xy} \cdot B_0$$

La vitesse angulaire et la fréquence cyclotronique sont donc données par les relations suivantes :

$$\omega_c = \frac{q \cdot B_0}{m} (\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\nu_c = \frac{q \cdot B_0}{2\pi \cdot m} (\text{Hz})$$

Ainsi, à chaque type d'ion de rapport  $m/z$  donné, correspond une fréquence cyclotronique unique.

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- excitation du mouvement cyclotronique,
- détection du mouvement cyclotronique excité.

#### II.5.E.4 - Excitation du mouvement cyclotronique

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire). Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide. Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique de 3,04 teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma). Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique  $E_c$  augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = m \cdot \omega_c^2 \cdot R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon  $R$  de la trajectoire de l'ion. Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent et un signal peut alors être détecté. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée.

### II.5.E.5 - Détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va leur permettre d'induire un courant image.

Les ions positifs, par exemple, approchant de façon alternative l'une de ces deux plaques, attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif ou courant image (figure II.16).

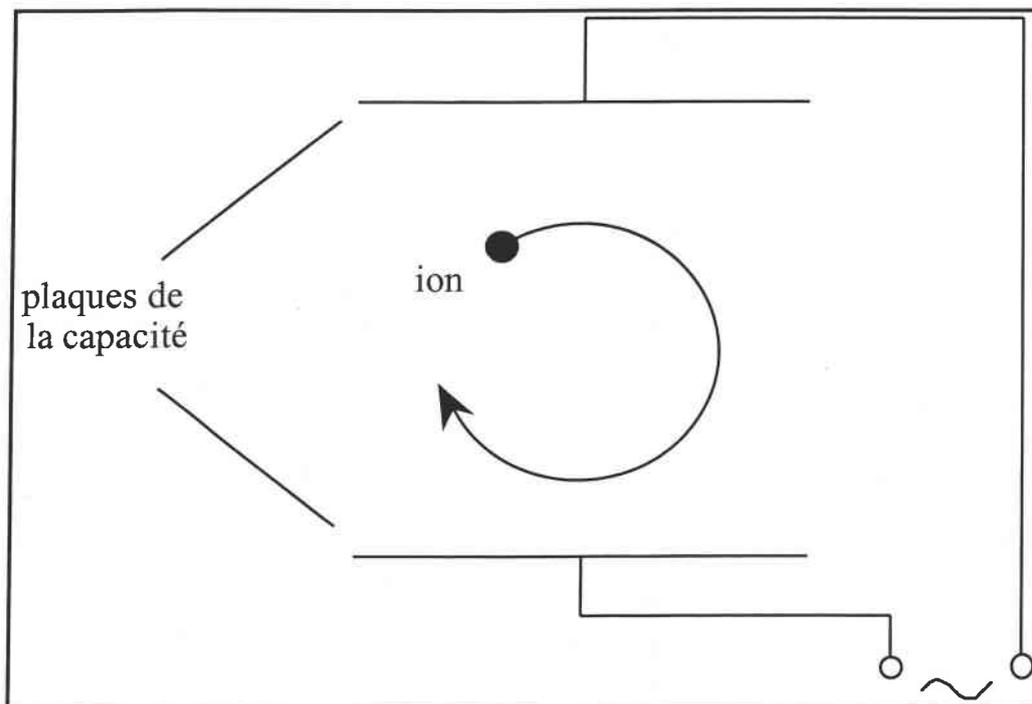


Figure II.16 : Principe de la détection des ions. Les deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif détecté au travers d'un circuit RLC est converti en tension alternative  $V(t)$  selon la relation :

$$V(t) = \frac{N \cdot q \cdot R}{d \cdot C \cdot \cos(\omega_c t)}$$

$N$  = nombre d'ions de masse  $m$  détectés

$q$  = charge des ions (C)

$R$  = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

$d$  = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité

$\omega_c$  = vitesse angulaire des ions ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

t = temps de mesure (s)

Pour chaque groupe d'ions de masse m donné, une tension alternative  $V_m(t)$  est induite. Un signal composite, résultant de la superposition de toutes les tensions images  $V_m(t)$  est ainsi obtenue, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t) \cdot \cos(\omega_c t)$$

Le signal obtenu, subit un certain nombre de traitement mathématique :

- apodization, typiquement par la fonction Blackman-Harris trois termes
- remplissage de la mémoire par des zéro (zero filling),
- application de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform),
- correction de phase.

L'opération de transformée de Fourier permet de convertir le signal  $V(t)$  appartenant au domaine du temps en un signal appartenant au domaine des fréquences. Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par calibration. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée l'intensité du signal et en abscisse la masse des ions détectés.

Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 1000 à 10000 environ.

Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de  $10^4$  à  $10^6$  [75].

#### **II.5.E.6 - Descriptif expérimental**

La microsonde laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET (désormais Thermoquest) à

partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal d'origine, ce prototype comporte les éléments originaux suivants (figure II.17) :

- une platine optique ;
- une optique de focalisation et de visualisation ;
- une double cellule modifiée ;
- des micromanipulateurs motorisés en x, y et z insensibles au champ magnétique.

Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.

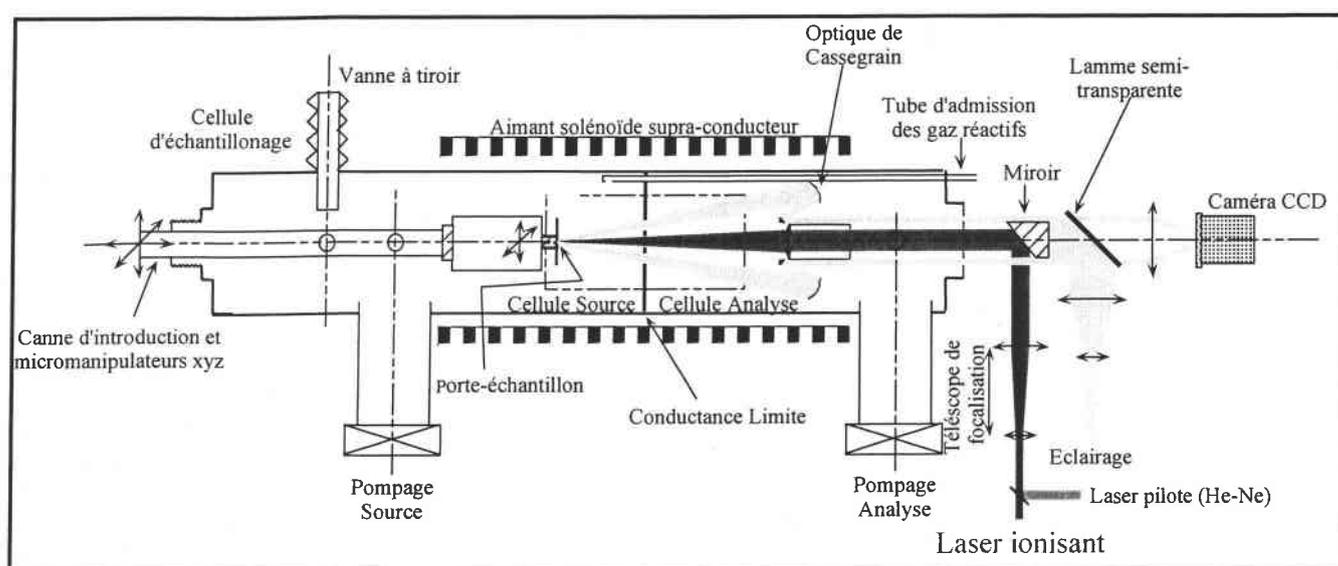


Figure II.17 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de [80].

#### II.5.E.6.a - Le champ magnétique

La double cellule « source-analyse » est placée dans une enceinte sous vide ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 K par trois enceintes cryogéniques, la première contenant de l'hélium liquide, et les deux autres de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme et homogène qui, dans notre cas, est égal à 3,04 teslas.

II.5.E.6.b - La cellule

La cellule est constituée en réalité de deux parties : une cellule source et une cellule analyse (figure II.18). Elles sont séparées par une plaque appelée « conductance limite » qui permet de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage.

La pression côté source est obligatoirement plus élevée car celle-ci communique directement avec la chambre d'échantillonnage, le volume à pomper est donc plus important.

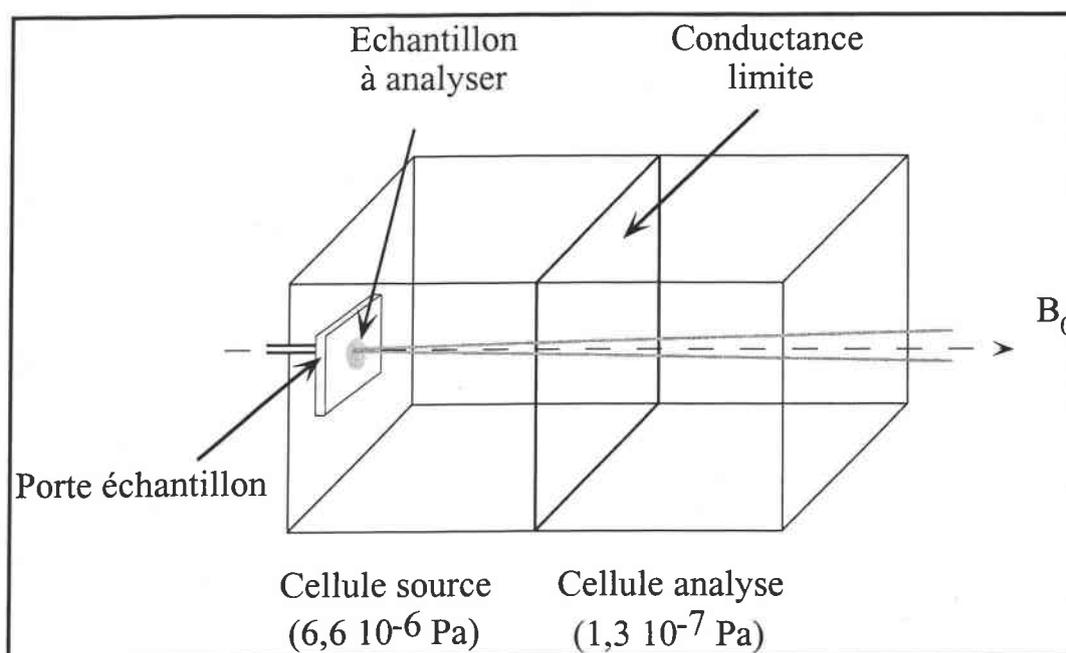


Figure II.18 : Schéma de principe de la double cellule FTMS

La cellule est en réalité un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres. Chaque paire a une fonction particulière :

- piégeage des ions, par application d'un potentiel,
- excitation des ions par transmission d'une radiofréquence,
- réception des courants images.

### II.5.E.7 - Séquence expérimentale

Une séquence FTICRMS est constituée d'une succession d'événements qui gouvernent les processus conduisant de la formation des ions à leur détection (figure II.19).

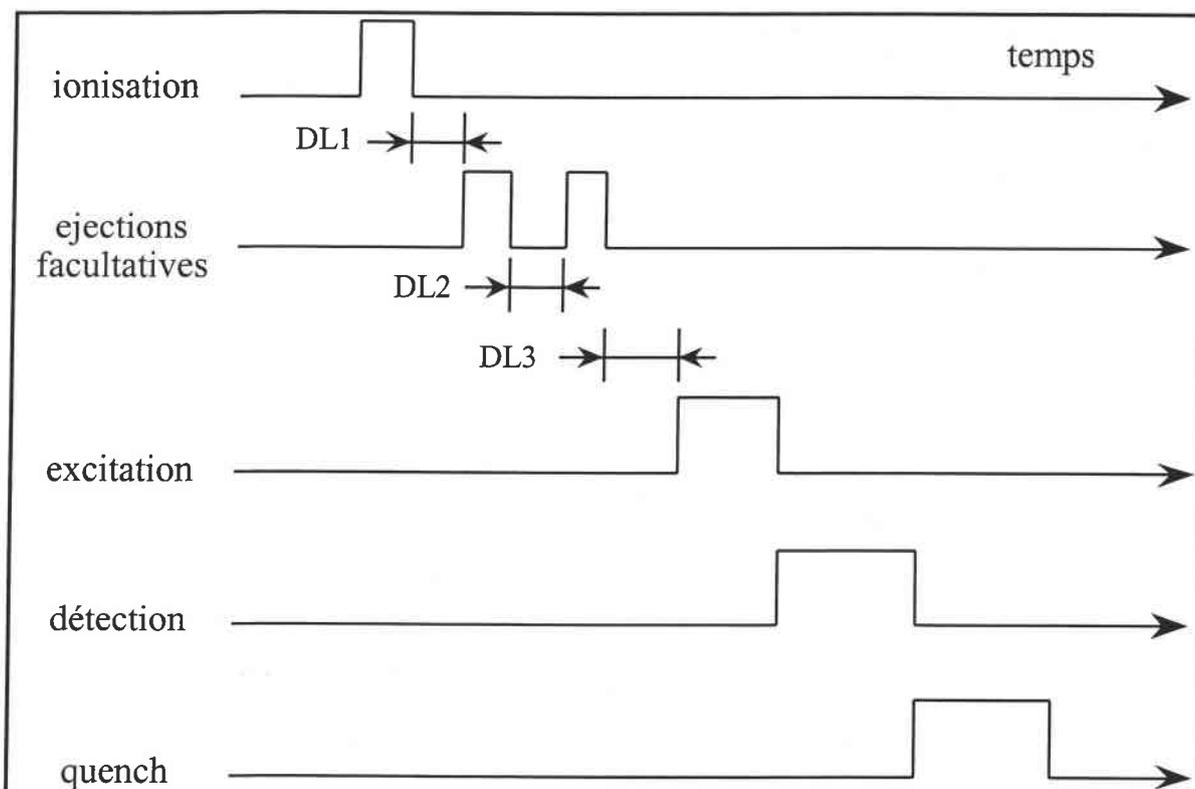


Figure II.19 : Séquence d'analyse par microsonde laser FTICRMS

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel de 10 V aux plaques de piégeage (Quenching). Dans un second temps, les ions sont formés par l'irradiation laser de l'échantillon dans la cellule source. Ils sont confinés dans celle-ci par application d'un potentiel de piégeage typiquement de + 0,5 à + 2,5V pour une détection des ions positifs et de - 0,5 à - 4V pour une détection des ions négatifs.

Le temps d'ionisation dans notre cas est de une milliseconde et le délai 1 est égal à zéro. Des éjections d'ions sont possibles mais nous n'en avons pas eu recours.

Au niveau de l'excitation, nous avons pris une gamme de masse allant de 27 à 1000. La vitesse de balayage des fréquences est de 1500Hz/ $\mu$ s avec une atténuation en excitation égale à zéro. Enfin pour la détection, la fréquence d'échantillonnage (variation du temps de détection) est de 5333Hz et une atténuation de 10dB est utilisée.

On peut améliorer la sélectivité des éjections ou des excitations à l'aide de la technique dite "SWIFT" : Stored Waveform Inverse Fourier Transform. La génération d'un signal ICR détectable nécessite que les ions soient excités de façon cohérente jusqu'à un rayon cyclotron suffisamment grand (environ 0,5 cm) dans un temps très court (environ 10 à 100 ns à  $10^{-6}$  Pa) comparé à la fréquence de collision ion/neutre.

Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion radiofréquence rectangulaire. L'amplitude de l'excitation n'était alors pas constante sur l'ensemble de la gamme de fréquence notamment dans le domaine des hautes fréquences (les basses masses).

De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence (Sweep) pour son effet plus uniforme et sélectif.

En 1985, Marshall *et al.* ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie appelée SWIFT [75].

L'excitation SWIFT permet une excitation uniforme optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme, la forme d'onde étant générée avec précision par conversion analogique-digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de rapports masse sur charge différents ou encore par éjection hautement sélective pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle.

#### **II.5.E.8 - Le dispositif laser**

Quatre types de lasers sont couplés au laboratoire sur la microsonde FTMS 2000 :

- trois lasers ionisants :
  - ◆ un laser excimère : 193 nm (mélange gazeux : ArF) et 248 nm (mélange gazeux : KrF) ;
  - ◆ un laser Nd-Yag : 266 nm (Nd-Yag quadruplé) et 355 nm (Nd-Yag triplé) ;

- ◆ un laser à colorant (le couplage et l'évaluation des performances de ce nouveau laser constituant le paragraphe VI-4 du présent mémoire).
- un laser pilote He-Ne pour aligner les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (le diamètre minimum au plan focal n'est que de quelques micromètres). Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 23 ns pour le laser excimère ArF, 34 ns pour le laser excimère KrF et 4,3 ns pour les lasers Nd-Yag et à colorant). L'irradiance peut varier entre  $10^5 \text{ W.cm}^{-2}$  et  $10^{10} \text{ W.cm}^{-2}$  et est obtenue par mesure de l'énergie déposée sur l'échantillon et comparaison par rapport à des abaques.

#### **II.5.E.9 - Visualisation et déplacement de l'échantillon**

La visualisation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'une optique Cassegrain, d'un télescope, d'une caméra CCD, d'un moniteur noir et blanc et d'un dispositif d'éclairage. Un grossissement de 300 fois est atteint.

La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale égale à 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par des micromanipulateurs motorisés dans les trois directions de l'espace pilotés par un ordinateur de type PC. Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5  $\mu\text{m}$ .

#### **II.5.E.10 - Performances et limitations de la microsonde laser FTMS**

##### **II.5.E.10.a - Performances de la microsonde FTMS 2000**

Les performances des microsondes laser FTICRMS sont nombreuses, il s'agit en particulier de :

- la très haute résolution : en mode hétérodyne une résolution supérieure à 1.000.000 permet la séparation d'ions isobariques,

- la FTMS est une technique parfaitement adaptée pour étudier des réactions ion molécule mais également à l'isolement d'un ion et à l'étude des ions fils produits par CID<sup>1</sup>, procédure utile à la détermination structurale des ions,
- la possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

#### II.5.E.10.b - Limitations de la microsonde FTMS 2000

Certaines limitations ou contraintes sont cependant inhérentes à l'emploi de la spectrométrie de masse FTICR :

- l'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions,
- la maintenance de l'aimant supraconducteur à 4K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) onéreux,
- les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide ( $10^{-4}$  Pa)
- la très forte abondance de certains ions, entraînent dans de nombreux cas la présence d'harmonique en fréquence, ce qui conduit à l'apparition de signaux à des masses correspondant à des fractions entières du pic de base. On ne peut alors distinguer facilement ces signaux et ceux relatifs aux espèces polychargées

---

<sup>1</sup> Collision Induced Dissociation

## II.6 - Conclusion

Ce chapitre a permis de déterminer les paramètres expérimentaux propres aux méthodes utilisées. Il est important de noter deux points essentiels. D'une part, le constat est que les processus mis en jeu en bombardement photonique et ionique sont d'une part complexes et d'autre part différents. Il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle universel pour rendre compte des différents phénomènes intervenants. D'autre part, les spectromètres utilisés peuvent également engendrer des différences notoires au niveau des réponses spectrales. Ces points rendent délicat la comparaison des deux méthodes de bombardement. Toutefois, au cours de ce travail, nous tenterons d'apporter des informations pour mieux comprendre les mécanismes qui conduisent après l'interaction de photons ou d'ions avec un composé à l'émission et à la formation d'agrégats ionisés.

## **Bibliographie**

- [1] A. Benninghoven, F.D. Rudenauer, H.W. Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry, Basics concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends, John Wiley Ed., 1987
- [2] D. Briggs, M. Seah, Practical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> Edition, Volume 2 – Ion and Neutral Spectroscopy, John Wiley Ed., 1992
- [3] J.J. Thomson, Phil. Mag., 1910, 20, 752
- [4] D. Justes, R.D. Harris, M.J. Van Stipdonk, E.A. Schweikert, Proc.SIMS XI, 1998, 581
- [5] D.F. Torgeson, R.P. Skowronski, R. Mac Farlane, Biochem. Biophys. Res., 1974, 20, 616
- [6] M. Dole, L.L. Mach, R.L. Hines, R.C. Mobley, L.P. Ferguson, M.B. Alice, J. Chem. Phys., 1968, 49, 2240
- [7] F.J. Vastola, R.O. Mumma, A.J. Pirone, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, 101
- [8] Y. Marie, thèse INPL Nancy, 1995
- [9] R. Castaing, G. Slodzian, J. Microsc., 1962, 1, 395
- [10] A. Brown, J.C. Vickerman, Surf. Sci., 1985, 151, 319
- [11] A. Benninghoven, Phys. Status. Solidi, 1969, 34, K169
- [12] A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, Appl. Phys. 1976, 11, 35
- [13] P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, A. Benninghoven, in Ion formation from Organic Solids, A. Benninghoven (Ed), Springer Verlag Berlin, 1983, 111
- [14] P. Williams, Surf. Sci., 1979, 9, 588
- [15] P. Sigmund, Rev. Roum. Phys., 1972, 17, 823-870, 969-1000, 1079-1106
- [16] P. Sigmund, in Topics in Applied Phys, Sputtering by particle Bombardment, R Berhisch (Ed), Springer Verlag Berlin, 1981, 47, 9
- [17] R.G. Cooks, K.L. Busch, Int. J. Mass Spectro. Ion Phys., 1983, 53, 111
- [18] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, G. Blain, E Schweikert, G. Ben Assayag, P. Sudreud, Nucl. Inst. Meth., 1991, B62, 8
- [19] R.D. Justes, R.D. Harris, M.J. Van Stipdonk, E.A. Schweikert, Proc.SIMS XI, 1998, 581
- [20] F. Kotter, A. Benninghoven, Appl. Surf. Sci. 1977, 133, 47
- [21] B. Hagenhoff, P.L Cobben, C. Bendel, E. niehuis, A. Benninghoven, Proc. SIMS XI, 1998, 583
- [22] G. Slodzian, Surf. Sci., 1975, 48, 16
- [23] G. Blaise, Surf. Sci., 1976, 60, 65

- [24] P. Williams, Surf. Sci., 1979, 90, 588
- [25] G.E. Thomas, Radiat. Eff., 1977, 31, 185
- [26] C. Plog, W. Gerhard, Z. Phys. B, 1983, 53, 243
- [27] B.J. Garrison, Int. J. Mass Spectrom. Ion phys., 1983, 53, 243
- [28] B.J. Garrison, N. Winograd, Science, 1982, 216, 805
- [29] A. Benninghoven, in Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS II), Springer Series in Chemical Physics, A. Bennighoven, J. Giber, J.Lazlo, M. Riedel, H.W. Werner (Eds) Springer Verlag Berlin, 1982, 19, 438
- [30] A. Benninghoven, in Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS III), Springer Series in Chemical Physics, A. Bennighoven, C.A. Evans, A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds) Springer Verlag Berlin, 1979, 9, 116
- [31] P.T Murray, J.W. Rabalais, J. Am. Chem. Soc. 1987, 103, 1007
- [32] R.G. Cooks, K.L. Busch, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, 53, 111
- [33] G.J. Leggett, J. C. Vickerman. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1992, 122, 281
- [34] L. Moenke-Blankenburg, Laser microanalysis. A Wiley-Interscience publication, chapitre 3, p 21, 1989
- [35] J.F. Eloy, "Les lasers de puissance – Applications", Ed. Masson, Paris, 1985
- [36] D.M. Hercules, R.J. Day, K. Balasanmugam, T.A. Dang, D.C.P. Li, Anal. Chem. 54 (1984) 280A
- [36bis] J.C. Andre, A.B. Vannes, R. Planche, P. Godin, "Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications", DOPEE 85, Impression Melun, 1992
- [37] R. Srinivan, Laser ablation : Principle and Application, Ed J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, 1994
- [38] J.J. Gaumet, F. Membrey, A. Chambaudet, C. R. Acad. Sci., Paris, t. 322, Série IIb, (1996) 507
- [39] F. Hillenkamp, M. Karas, R.C. Beavis, B.T. Chait, Anal. Chem., 63(24) (1993) 1193A
- [40] J.F. Muller, Spectra 2000, 15(20) (1987) 23
- [41] F.R. Verdun, G. Krier, J.F. Muller, Anal. Chem., 59 (1987) 1383
- [42] L. Moenke-Blankenburg, Laser Microanalysis. A Wiley-Interscience publication, 1989, 21,
- [43] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1987, 78, 53
- [44] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, Rap. Comm. Mass Spectrom., 1988, 2, 151

- [45] B. Stahl, M. Steup, M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 1463
- [46] X.D. Dang, P.A. Dreifuss, A. Vertes, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 1141
- [47] S.J. Pastor, C.L. Wilkins, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1997, 8, 225
- [48] G. Montaudo, M.S. Montaudo, C. Puglisi, *Rap. Comm. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 1158
- [49] H.M. Burger, H.M. Muller, D. Seebach, K.O. Bornsen, M. Schar, H.M. Widmer, *Macromol.*, 1993, 26, 4783
- [50] J. Vinh, Thèse de l'université, 1999
- [51] J. Guittard, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, 1997
- [52] W. Ens, Y. M F. Mayer, K G. Standing, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991, 5, 117
- [53] B. Spengler, V. Bökkelmann, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, 1993, 82, 379
- [54] R. Levis, *Annual Rev. Phys. Chem.*, 1994, 45, 483
- [55] A. Vertes, G. Irinyi, R. Gijbels, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2389
- [56] P. Williams, B. U. R. Sundqvist, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1991, 8, 574
- [57] B. J. Garrison, R. Srinivasan, *Appl. Phys.*, 1984, 44, 849.
- [58] C. D. Mowry, M. V. Johnston, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1993, 7, 569
- [59] K. Dreisewerd, M. Schurenberg, M. Karas, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion.*, 1995, 141, 127
- [60] M E Gin-kQ:4,- L Preston, T. Solouki, M A White, D. H. Russell, *Org. Mass Spectrom.*, 1992, 27 827
- [61] H. Ehring, M. Karas, F. Hillenkamp, *Org. Mass Spectrom.*, 1992, 27, 472
- [62] B. H. Wang, K. Dreisewerd, U. Bahr, M. Karas, F. Hillenkamp, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, 4, 393.
- [63] P.C. Liao, J. Allison, *J. Mass Spectrom.*, 1995, 30, 408
- [64] S. R. Weinberger, *Proc. 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 1993, San Francisco, p.775.
- [65] I. K- Perera, J. Perkins, S. Kantartzoglou, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1995, 9, 180.
- [66] E. De Hoffmann, J. Charrette, V. Stroobant, *Spectrométrie de masse*, Ed. Masson, Paris, 1994, 58
- [67] S.G. Alikanov, *Sov. Phys.*, 1957, 4, 452.
- [68] B.A. Mamyurin, *Science*, 1973, 37, 45.
- [69] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, A Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987; A5(4): 1243
- [70] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, A Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987; A5(4): 1243

- [71] I. Gilmore, M.P. Seah, Appl. Surf. Sci., 2002, 187, 89
- [73] M. G. Comisarow, A.G. Marshall, Chem. Phys. Lett., 25 (1974) 282
- [74] L. Van Vaeck H. Struyf, W. Van Roy, , F. Adams, Mass Spectrom. Rev., 13 (1994) 189  
Ibid, 13 (1994) 209
- [75] A.G. Marshall, F.R. Verdun, Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry, Elsevier Scientific. Amsterdam (1990)
- [76] A.G. Marshall, P.B. Grosshans, Anal. Chem., 63 (1991) 215A
- [77] S. Guan, A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147 (1995) 261
- [78] T. Dienes, S. J. Pastor, S. Schürch, J.R. Scott, J. Yao, S. Cui, C.L. Wilkins, Mass Spectrom. Rev., 15. (1996) 163
- [79] M.B. Comisarow, A.G. Marshall, J. Mass Spectrom., 31 (1996) 581
- [80] C. Masselon, Thèse de l'Université de Metz (1997)

# **Chapitre III      Caractérisation de polymères par FTICR-LAMS et ToF-SIMS**

## **III.1 - Introduction**

Cette partie est consacrée à l'étude des composés de référence que nous avons retenus dans le cadre de ce travail. La caractérisation de l'ensemble de ces composés a été effectuée à l'aide des techniques FTICR-LAMS et ToF-SIMS dans le mode de détection positif. La technique MALDI n'a pas été utilisée parce que nous n'avons pas pu bénéficier de l'appareil tout au long de ce travail.

Pour les analyses d'ablation laser, la longueur d'onde utilisée est 193 nm. Nous avons vu dans le chapitre I que cette longueur était une longueur adéquate pour l'ablation laser sélective des polymères. En effet, elle correspond aux bandes d'absorption du polystyrène, du polybutadiène et des copolymères de styrène butadiène. L'obtention des empreintes spectrales pour les composés polymériques est réalisée sous une irradiance comprise entre  $10^6$  et  $10^9$   $W.cm^{-2}$ .

Pour les analyses de bombardement ionique, les deux régimes seront utilisés et la dose d'ions primaires évoluera du régime statique ( $10^9$  ions. $cm^{-2}$ ) au régime dynamique ( $10^{15}$  ions. $cm^{-2}$ ). L'analyse du polystyrène et du polybutadiène, constituant principal des copolymères nous conduira à montrer d'une part l'influence de l'irradiance dans le cas de l'ablation laser et de la dose d'ions primaires dans le cas du bombardement ionique. La variation de ces deux paramètres nous renseignera sur la corrélation qui existe entre la nature du polymère étudié et l'empreinte spectrale obtenue, l'influence des éléments structuraux relatifs à chacun des polymères étant traitée.

Ce troisième chapitre consistera donc en une première approche des empreintes spectrales observées à l'aide des deux techniques de spectrométrie de masse. Cette démarche apportera d'une part les éléments permettant de comparer les réponses spectrales obtenues et d'autre part, les bases pour l'établissement de protocoles de caractérisation de données physico-chimiques propres aux copolymères de styrène butadiène.

La différence qu'engendre ces deux techniques, à savoir la technique d'ionisation (bombardement ionique et photonique) et l'analyseur (temps de vol et résonance cyclotronique des ions) nous permettra de comparer les informations obtenues par ces deux techniques de spectrométrie de masse.

## **III.2 - Analyse des polymères hydrocarbonés : le polystyrène (PS), le polybutadiène (PB) et les copolymères styrène butadiène (SBR).**

### **III.2.A - Etude par microsonde laser à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS)**

Les spectres de masse obtenus par ablation laser sont fortement dépendants de l'énergie photonique déposée sur l'échantillon, pour une longueur d'onde donnée. Dans un premier temps, l'influence de l'irradiance à la longueur d'onde de 193 nm a été étudiée.

#### **III.2.A.1 - Influence de l'irradiance à 193 nm**

L'analyse des polymères hydrocarbonés en mode de détection positif par FTICR-LAMS conduit à la détection de nombreux ions qui peuvent être décrits à l'aide de la formule générale  $C_nH_m^+$ . Selon l'irradiance, trois régimes différents sont observés. Nous allons détailler ces comportements pour le PS, le PB et le SBR 23 %.

Le premier régime est observé pour des irradiances élevées de l'ordre de  $10^9$  W.cm<sup>-2</sup>. Les spectres de masse des polymères PB, PS et SBR 23% sont présentés sur la figure III.1. Les spectres présentés sont le résultats d'une accumulation de 100 tirs à différentes positions sur la surface polymérique.

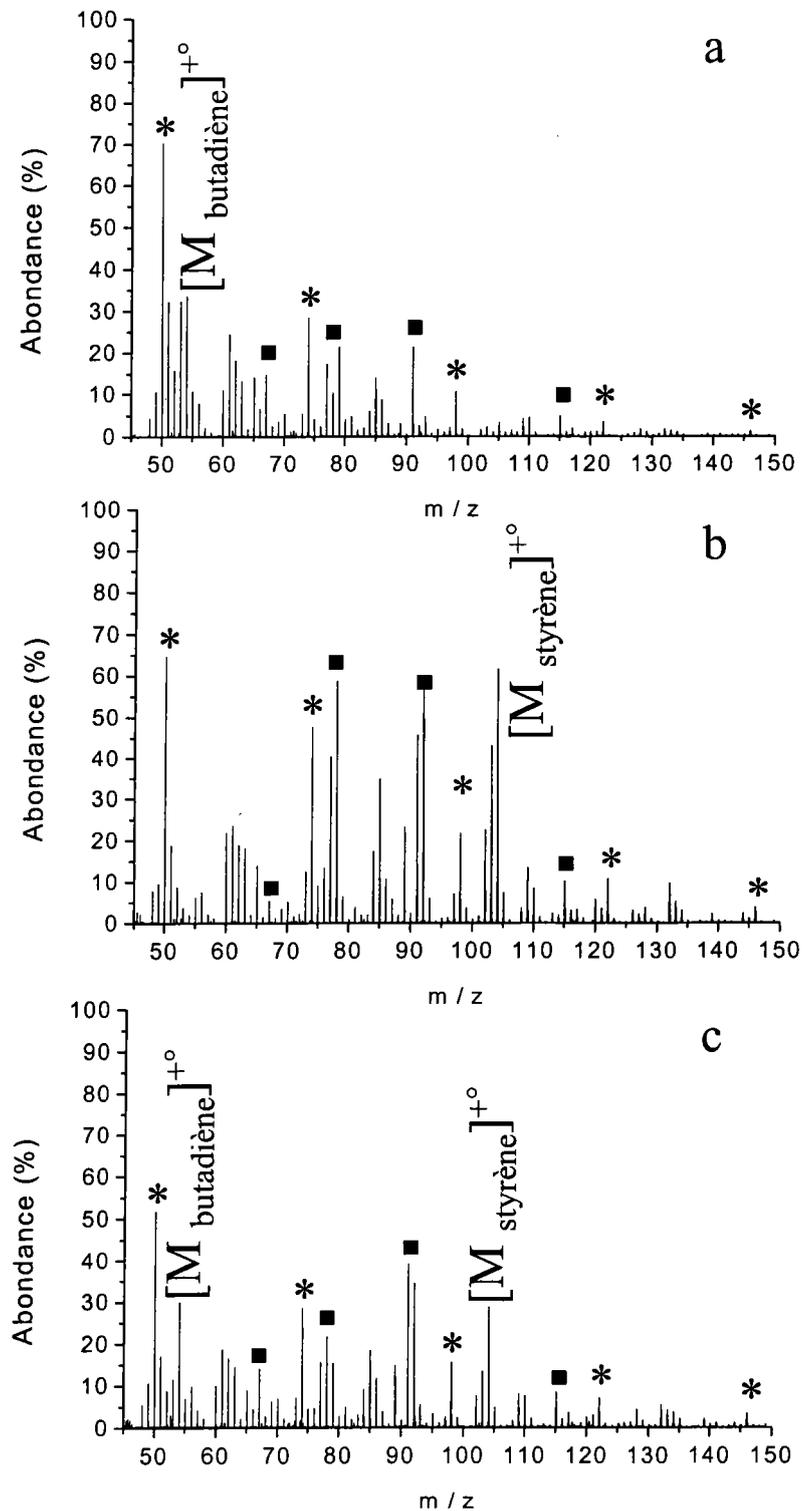


Figure III.1 : Spectres FTICR-LAMS en mode de détection positif à une irradiance de  $I=1.10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  du (a): PB, (b): PS et (c): SBR 23%. Les ions notés par (\*) et (■) appartiennent aux familles  $C_nH_2^+$  et  $C_nH_m^+$  respectivement. Les ions notés  $[M_{\text{butadiène}}]^+$  et  $[M_{\text{styrène}}]^+$  sont relatifs aux monomères butadiène et styrène.

Les spectres de masse obtenus pour chaque polymère présentent d'importantes similitudes. Dans ces conditions d'irradiation, l'ablation laser conduit à la détection des monomères butadiène et styrène aux masses  $m/z$  54 et 104 sur les spectres de masse du PB et PS, respectivement. Ils suivent un schéma de dépolymérisation comme celui présenté pour le PS sur la figure III.2 [1]. Ce premier régime conduisant à la détection des ions monomériques proviendrait de la dépolymérisation statistique de la macrochaîne polymérique.

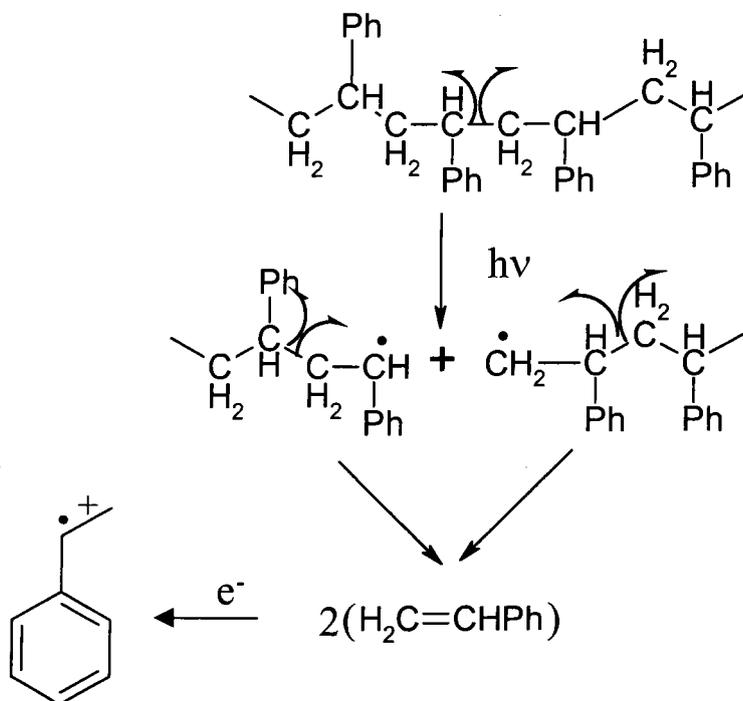


Figure III.2 : Schéma de dépolymérisation de la chaîne macromoléculaire styrénique [1].

A forte irradiance, des températures élevées sont atteintes non seulement au point d'impact mais également à son voisinage. Par des processus de vaporisation et de sublimation, ces conditions permettent la formation de molécules neutres. De plus, la densité électronique au sein du nuage gazeux<sup>1</sup> est en général très élevée dans ces conditions d'irradiation sévères. Par conséquent, la formation des ions monomériques peut résulter de processus proches de ceux rencontrés en ionisation par impact électronique. Les neutres monomériques produits par dépolymérisation thermique seraient ionisés par des photo et thermo électrons produits au cours de l'ablation. Des processus de Bremstrahlung inverse assurent dans ce cas une augmentation de l'énergie cinétique des électrons à quelques dizaines d'eV par l'intermédiaire

<sup>1</sup> Nuage gazeux dont la température  $T$  est inférieure à 3000 K appelé « plume » en anglais. Au delà de cette valeur, le nuage gazeux devient un plasma.

de processus de réabsorption au niveau du nuage gazeux. Ce processus a également été mis en évidence lors de l'ablation de composés inorganiques  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  dans des conditions d'irradiances similaires [2]. Nos résultats rejoignent les travaux de Courrier qui a entrepris de mettre au point un dispositif d'identification de neutres émis lors de l'ablation laser au laboratoire. Le couplage entre une enceinte d'ablation laser et un spectromètre de masse par piégeage des ions a permis d'analyser les neutres réionisés soit par impact électronique soit par ionisation chimique. L'étude du polystyrène à 266 nm en mode d'ionisation EI a conduit à la détection majoritaire de l'ion à la masse  $m/z = 104$ . Ce pic majoritaire est celui relatif au monomère styrène provenant d'une réaction en chaîne de dépolymérisation (unzipping). Cependant cette observation ne permet pas d'affirmer si cet ion provient d'une espèce neutre moléculaire ionisée ou un fragment ionisé induit lors de l'ionisation d'une molécule neutre. L'étude en mode d'ionisation chimique peut nous renseigner à ce propos. En effet, une molécule neutre protonée détectée en mode d'ionisation chimique et ayant une affinité protonique supérieure à celle du gaz ionisant est une espèce produite lors de l'ablation laser. Le gaz ionisant utilisé est l'acétonitrile dont l'affinité protonique est de  $779,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Or, l'affinité protonique du styrène est de  $839,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il a pu conclure que l'ion à la masse  $m/z = 104$  provenait de l'espèce neutre formés lors de l'ablation laser. L'ion monomérique styrène a déjà été observé et décrit dans la littérature [3] notamment dans le cadre de l'étude du PS par pyrolyse GC-MS.

Les ions styrène  $[\text{M}_{\text{styrène}}]^{\circ+}$  et butadiène  $[\text{M}_{\text{butadiène}}]^{\circ+}$  sont également détectés simultanément sur le spectre de masse du SBR. Hormis ces ions spécifiques, deux séries d'ions sont également observées: la première (■) regroupe les ions de type  $\text{C}_n\text{H}_m^+$  et la seconde (\*) fait intervenir des ions de type  $\text{C}_n\text{H}_2^+$  avec  $n = 4, 6, 8, 10$  et  $12$  qui sont considérés comme des agrégats hydrocarbonés non spécifiques.

Dans la première série, les ions  $\text{C}_n\text{H}_m^+$  détectés sont  $m/z = 67, 77/79, 91, 115, 128$ . Certains sont caractéristiques des polymères en particulier les ions de masse  $m/z 77/79$  relatif au noyau aromatique qui n'existe d'ailleurs pas pour le PB et l'ion  $m/z 91$  relatif à l'ion tropyllium [4]. En fonction de la structure polymérique mise en jeu, l'intensité de ces ions est différente. Si nous prenons l'exemple de l'ion  $m/z 91$ , son intensité est nettement plus importante dans le cas du polystyrène puisqu'il est issu majoritairement d'un réarrangement du noyau benzénique, motif propre au polystyrène. Toutefois, comme le polybutadiène fait parti de la famille des hydrocarbonés, l'ion  $m/z 91$  est également détecté mais n'est pas forcément privilégié dans ces conditions.

La seconde série de type  $C_{4-12}H_2^+$  débute à la masse  $m/z$  50 pour se finir à la masse  $m/z$  146 et est caractéristique de composés polyacétyléniques. Chaque ion de cette série est séparé du précédent par une masse de 24 relatif à un motif de type  $C_2$ . Ces espèces ont déjà été observées lors de l'ablation laser de systèmes hydrocarbonés sous haute densité de photons. [5]. Pour cette série, la distribution en intensité reste identique et est indépendante de la nature du polymère considéré. El Ouachini a notamment montré que ces composés sont formés favorablement par des processus thermiques et prouvent l'existence de mécanismes de dépolymérisation et de recombinaison [6]. Ils peuvent également être issus de la fragmentation de certains ions radicalaires tels que l'ion monomère  $C_8H_8^+$  [7].

Tableau III-1 : Ions détectés et structures existantes correspondantes à une irradiance de l'ordre de  $10^9$  W.cm<sup>-2</sup> à 193 nm.

$C_nH_2^+$	$m/z$	$C_nH_m^+$	$m/z$	Structure existante
$n = 4$	50,0156	$n = 5, m = 7$	67,0546	
$n = 6$	74,0156	$n = 6, m = 5, 7$	77,039 / 79,0546	
$n = 8$	98,0156	$n = 7, m = 7$	91,0546	
$n = 10$	122,0156	$n = 9, m = 7$	115,0546	
$n = 12$	146,0156	$n = 10, m = 8$	128,0624	

Le second comportement est observé pour une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7$  W.cm<sup>-2</sup>. Les spectres de masse des polymères PB, PS et SBR 23% sont présentés sur la figure III.3.

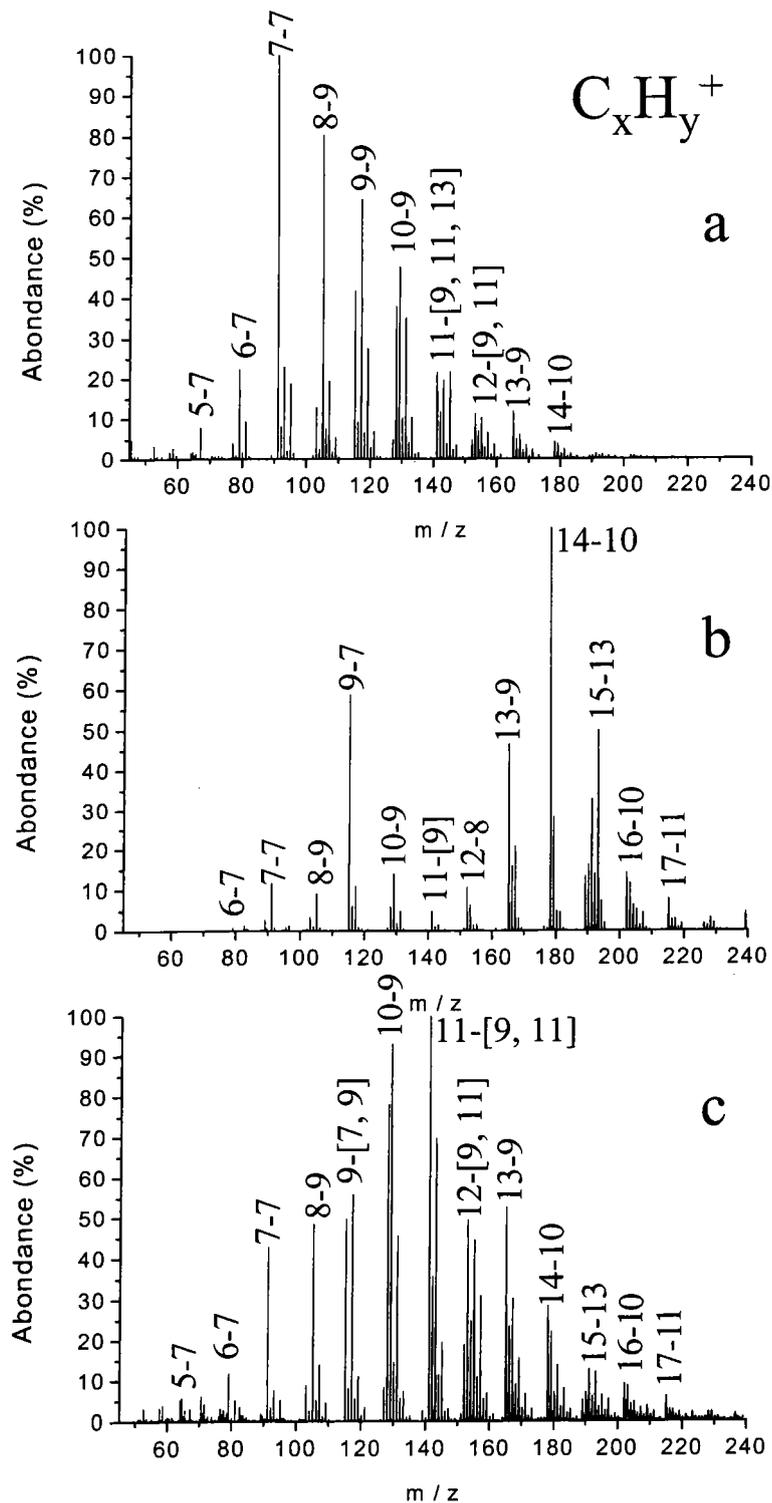


Figure III.3: Spectres FTICR-LAMS en mode de détection positif à une irradiance de  $I=1,5.10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  de a: PB, b: PS et c: SBR 23%.

L'examen des spectres obtenus montre tout d'abord que les empreintes spectrales sont différentes de celles présentées pour le régime de  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ . D'une part, les ions

monomériques de styrène et butadiène n'apparaissent plus sur les empreintes spectrales. D'autre part, les familles  $C_nH_m^+$  et  $C_nH_2^+$  sont absentes ou voient leurs intensités très sensiblement réduites. Ces familles laissent place à des séries de pics ayant chacune un nombre d'atomes de carbone différents. En fonction du nombre de carbone, différentes séries d'ions peuvent être considérées, pour chacune d'elles, seul le nombre d'atomes d'hydrogène varie. Ceci correspond à l'élimination d'hydrogène. De ce fait, nous pouvons regrouper les ions majoritaires détectés pour les trois composés polymériques par la formule générale  $C_xH_y^+$  avec  $x = 5$  à  $17$  et  $x$  généralement plus grand que  $y$  en particulier pour les ions de haute masse (à partir de  $C_{10}H_y^+$ ).

Tableau III-2 : Ions détectés pour le PB, le PS et le SBR 23% à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7$  W.cm<sup>-2</sup> à 193 nm.

	Valeur de y de $C_xH_y^+$			
	PB	PS	SBR	m/z
$C_5H_y^+$	7	n.d	7	67
$C_6H_y^+$	7	7	7	79
$C_7H_y^+$	7	7	7	91
$C_8H_y^+$	9	9	9	105
$C_9H_y^+$	9	7	7/9	115/117
$C_{10}H_y^+$	9	9	9	129
$C_{11}H_y^+$	9/11/13	9	9/11	141/143/145
$C_{12}H_y^+$	9/11	8	9/11	152, 153/155
$C_{13}H_y^+$	9	9	9	165
$C_{14}H_y^+$	10	10	10	178
$C_{15}H_y^+$	n.d.	13	13	193
$C_{16}H_y^+$	n.d.	10	10	202
$C_{17}H_y^+$	n.d.	11	11	215

L'intensité relative de ces pics dépend en fait de la facilité de la molécule ou du fragment précurseur à s'ioniser, ainsi que de la stabilité de l'ion ainsi formé. Les pics les plus intenses sont différents selon le polymère étudié. De ce fait, l'empreinte spectrale du PB est dominée par les ions de masse  $m/z = 91, 105, 117, 129, 141/143/145$ . Dans une moindre mesure, les ions aux masses  $m/z = 67, 79, 165, 153/155$  et  $178$  peuvent être également considéré comme

caractéristique du PB. Tous ces ions proviennent majoritairement de réarrangements intramoléculaires plutôt que d'ions relatifs à la structure même du polymère. En effet, si nous prenons le cas de l'ion à la masse  $m/z = 105$ , deux structures sont possibles : le styrène protoné ou le tropylium méthylé. Le PS conduit, quant à lui, à la formation des ions aux masses  $m/z = 115, 165, 178$  et  $193$ . Les ions de masse  $m/z = 79, 91, 105, 129, 141, 152, 202$  et  $215$  sont également présents sur l'empreinte spectrale du polystyrène. Enfin, l'analyse du SBR 23% conduit à la détection simultanée des ions caractéristiques du PB et du PS. Le spectre de masse est dominé par les ions de masse  $m/z = 91, 105, 115/117, 129, 141/143$  et dans une moindre mesure par ceux aux masses  $m/z = 67, 79, 153/155, 165, 178, 193, 202$  et  $215$ .

Tous ces ions de type  $C_xH_y^+$  sont relativement similaires suivant les structures mises en jeu et ont déjà été observés notamment dans l'étude de polymères hydrocarbonés par LAMMA [8]. Toutefois, des préférences pour certains nombres de carbone ont été observées et indiquent que la coupure de chaînes n'est pas complètement statistique. C'est le cas de nos composés également: certains agrégats de carbone sont favorisés. Le polybutadiène donne plus facilement des clusters  $C_7$  alors que le polystyrène favorise le  $C_{14}$ . Enfin, le copolymère SBR favorise les clusters  $C_{10}$  et  $C_{11}$ .

Les processus thermiques et de Bremstrahlung inverse mis en évidence pour la formation des ions monomériques ne sont plus responsables de la formation des ions détectés à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ . Ils proviennent plutôt de l'ablation photochimique et de la coupure aléatoire des chaînes. La plupart des ions comportent des motifs aromatiques et/ou insaturés. Des processus de déshydrogénation et de réarrangements intramoléculaires permettent de mieux rendre compte des comportements observés.

Le troisième comportement intervient à irradiance plus faible, de l'ordre de  $7 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ . Les spectres de masse FTICR-LAMS pour les polymères PS et SBR 23% sont présentés sur la figure III.4.

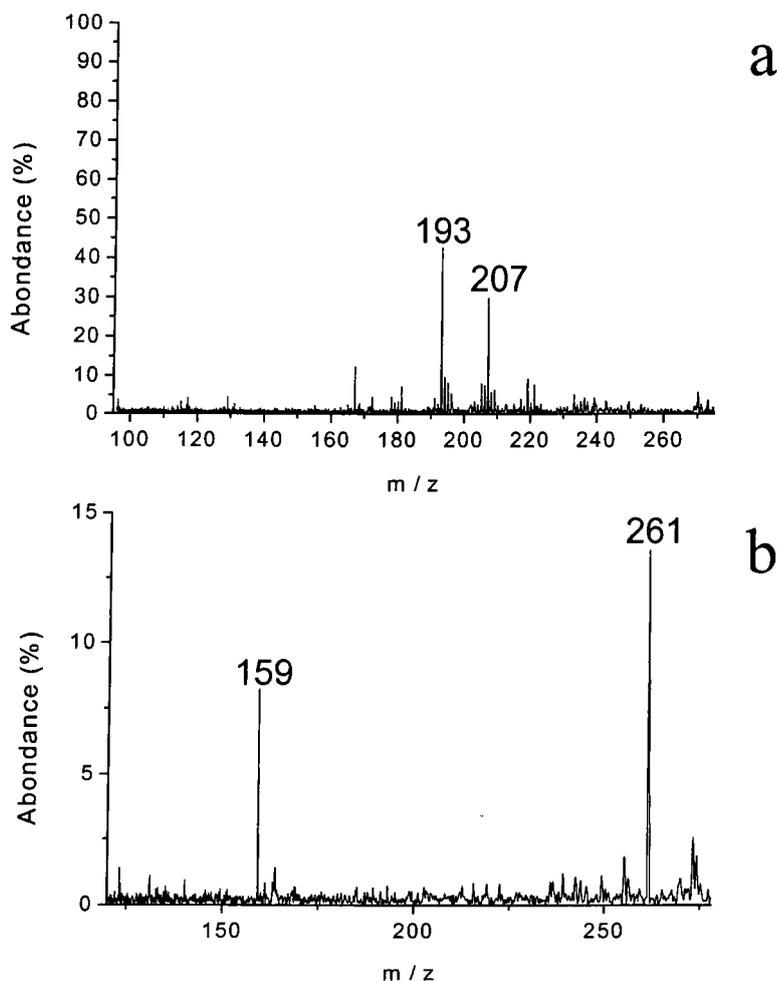


Figure III.4 : Spectre FTICR-LAMS en mode de détection positif,  $I = 7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  a : PS, b : SBR 23%.

Sous ce régime, les spectres de masse obtenus sont différents de ceux obtenus pour les régimes précédents. Les deux spectres de masse sont caractérisés par uniquement deux pics. La production d'ions est faible. Nous nous trouvons en effet au seuil d'ionisation des composés étudiés. D'après les travaux de Lazare, le seuil d'ablation (intensité minimale capable de provoquer l'ablation du polymère) pour le polystyrène à 193 nm est de  $7,7.10^5 \text{ W.cm}^{-2}$  [9]. Ainsi, les spectres de masse fournissent très peu d'ions fragments mais ceux-ci sont réellement significatifs de la structure moléculaire du polymère. Ainsi, le spectre de masse du PS est caractérisé par les ions aux masses  $m/z = 193$  et  $207$ . Deux mécanismes de formation sont proposés pour ces ions (figure III.5).

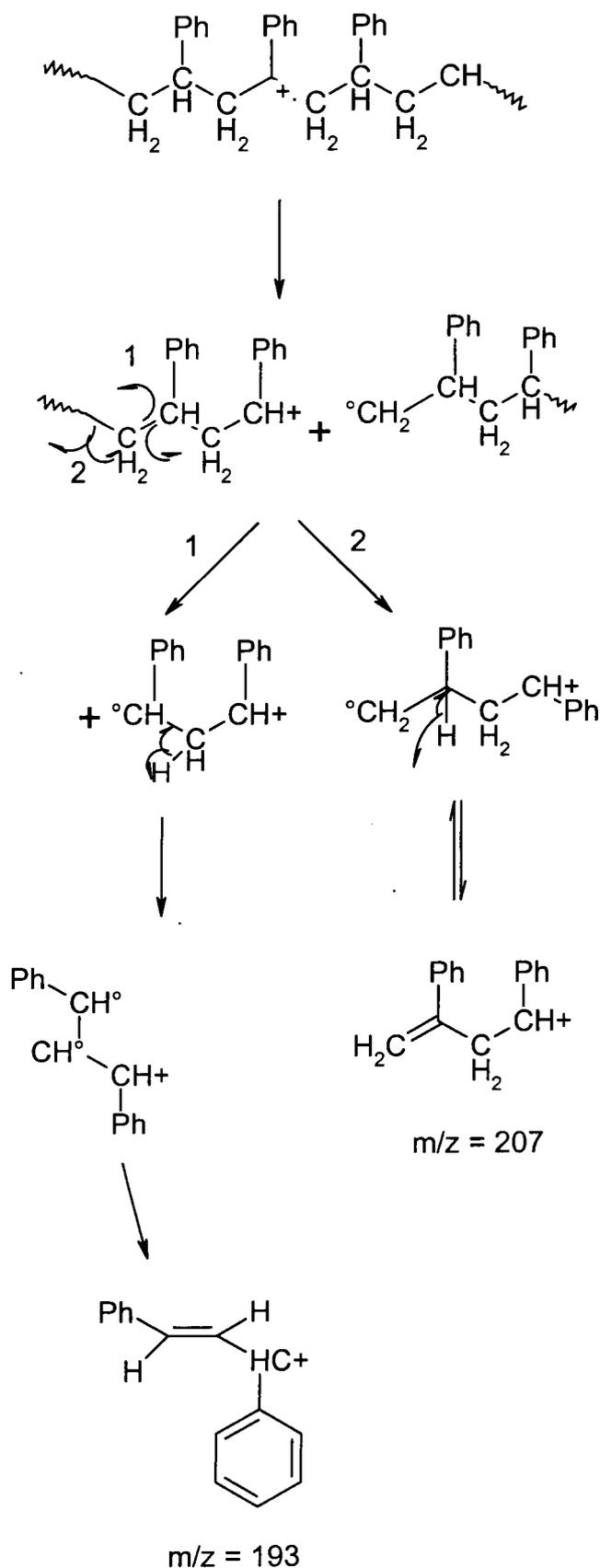


Figure III.5 : Proposition de mécanismes pour les ions  $m/z = 193$  et  $m/z = 207$  détectés sur le spectre FTICR-LAMS du PS à une irradiance de  $I = 7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$ , à une longueur d'onde de 193 nm.

Les processus photochimiques permettent la dépolymérisation et la formation d'espèces caractéristiques des polymères mis en jeu. La détection de ces ions peut être expliquée par la coupure de la macrochaîne polystyrénique en position alpha d'un groupement phényl puis élimination d'hydrogène. Il est à noter également que le styrène ionisé n'est pas détecté. Ceci implique qu'il n'y a pas de photoionisation après formation des neutres, le nuage n'étant pas assez dense. Les espèces sont donc formées au moment de l'ablation laser. D'après ces mécanismes, il apparaît clairement que ces deux ions dérivent de l'éjection directe de ces structures. L'ion à la masse  $m/z$  207 peut également être identifié comme étant le dimère déprotoné du styrène  $[2M_{\text{styrène}}-H]^+$ . La détection de cet ion est en accord avec les travaux de Courrier suite à une analyse de pyrolyse thermique à 170°C et la détection des espèces neutres réionisés. Il en a conclu que le neutre ionisé de masse  $m/z$  207 provenait de l'ablation laser (il ne provient pas d'une fragmentation lors de l'ionisation). Ce même ion a été également mis en évidence par des techniques de MS/MS [10]. Le dimère de styrène a notamment été observé par Py-GC-MS [11-12] mais aussi par ToF-MS à 337 nm en introduisant des nanoparticules d'argent à la surface, ce qui influence grandement l'ablation du PS [13].

Pour le SBR 23%, deux ions sont également détectés aux masses  $m/z$  159 et 261. Ces deux ions n'ont jamais été détectés auparavant. Compte tenu des microstructures mises en jeu, l'ion  $m/z = 159$  peut correspondre à l'éjection de l'enchaînement copolymérique styrène-butadiène qui se protone en phase gazeuse selon le mécanisme proposé sur la figure III.6. L'ion à la masse  $m/z$  261 pourrait quant à lui provenir de l'enchaînement de deux unités styrène et une unité butadiène. Des analyses de type MS/MS sur notre appareil auraient pu nous permettre de confirmer ces mécanismes. Toutefois, ces expériences n'ont pu être réalisées dans la configuration actuelle de l'appareil.

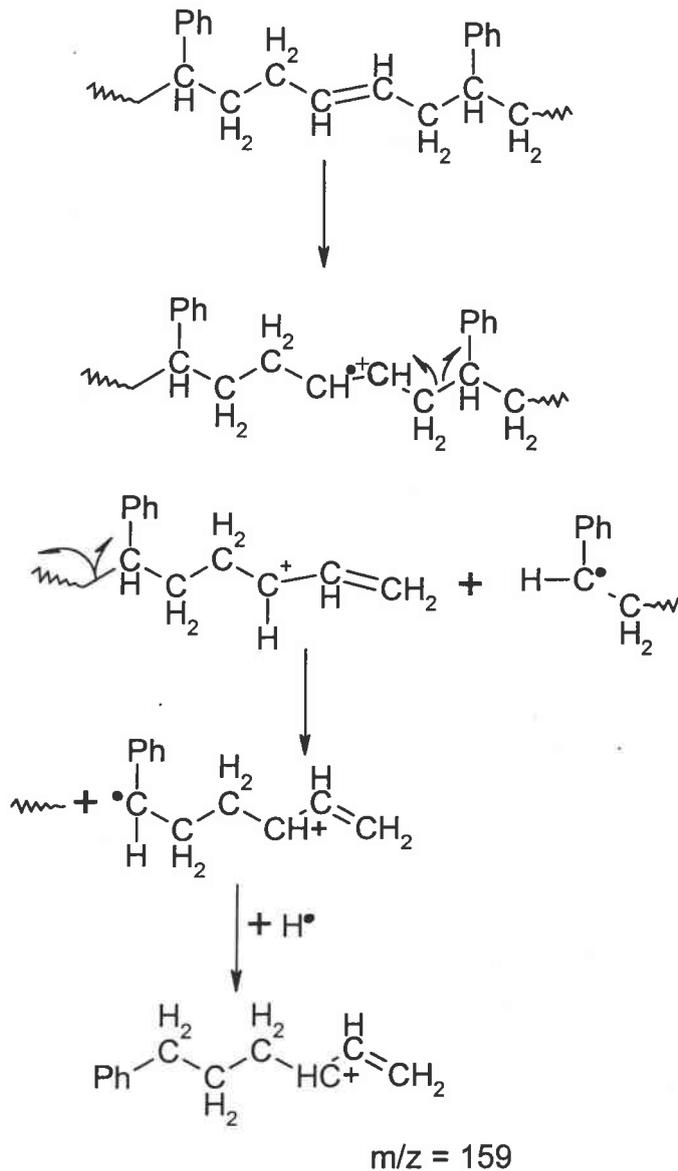


Figure III.6 : Proposition de mécanismes pour l'ion  $m/z$  159 détecté sur le spectre FTICR-LAMS du SBR 23% à une irradiance de  $I = 7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$ , à une longueur d'onde de 193 nm.

L'ablation sélective et contrôlée des polymères est donc possible dans notre cas. Ce régime est idéal pour étudier la structure moléculaire et en particulier l'enchaînement des monomères notamment au niveau des copolymères.

Nous pouvons résumer les résultats obtenus aux différentes irradiances en dressant la représentation schématique de la courbe d'ablation du PS à 193 nm (figure III.7)

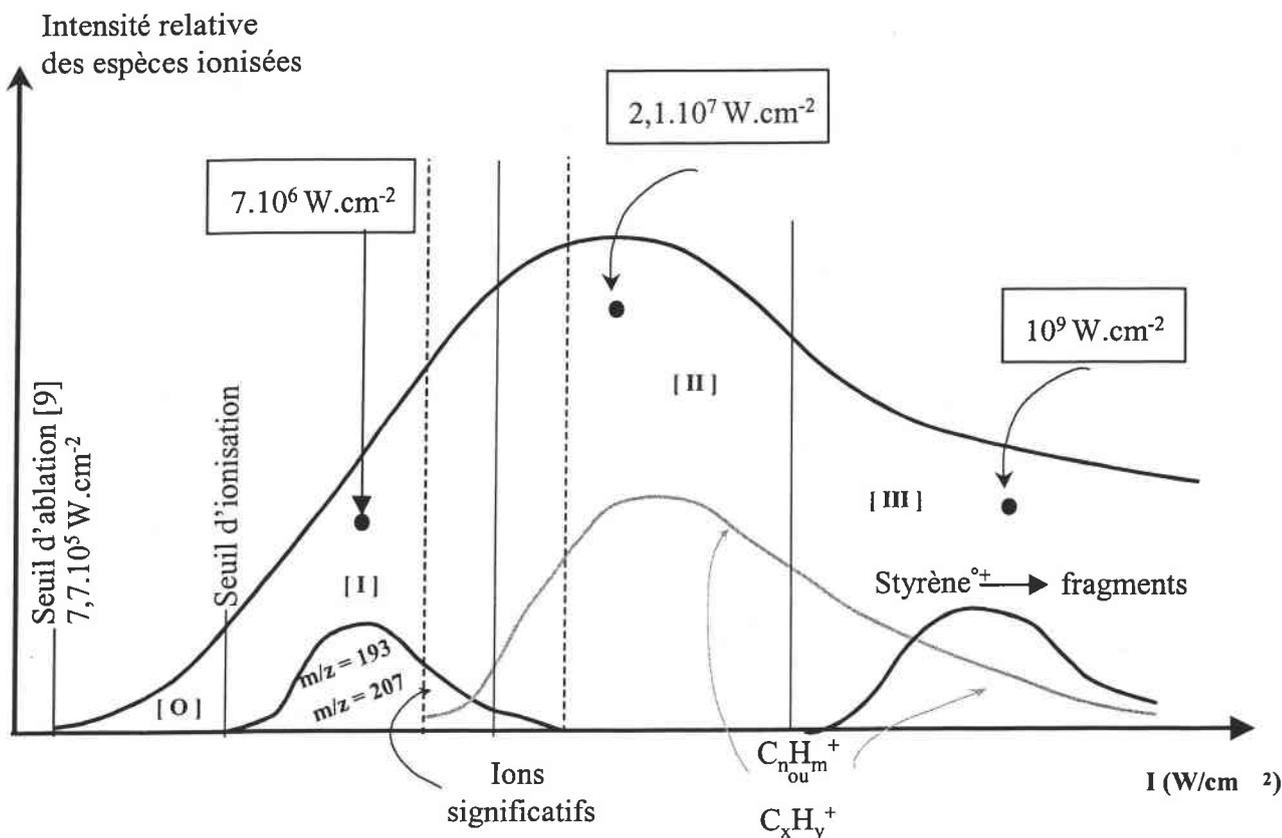


Figure III.7 : Représentation schématique de la courbe d'ablation du PS.

Si nous suivons la courbe d'ablation du PS, nous obtenons à faible irradiance :

[o]- ablation sans détection d'ions, le seuil d'ablation peut être obtenu par micro-balance mais également par les molécules neutres par post ionisation. C'est ce que Courier a entrepris à l'aide d'un piège ionique. Il a pu établir que le seuil d'ablation du PS à 266 nm est de  $2,1 \cdot 10^7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

[i]- ablation/ionisation laser sélective (information structurale) légèrement au dessus du seuil d'ionisation directe. Le seuil d'ionisation d'après nos conditions expérimentales est de  $10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Il y a détection du dimère de styrène deprotoné et également formation d'agrégats  $\text{C}_x\text{H}_y^+$ .

[ii]- ablation/ionisation laser non sélective avec formation d'agrégats ionisés  $\text{C}_x\text{H}_y^+$ . On voit des différences pour les polymères au niveau de la distribution des ions.

[iii]- désorption thermique. Point chaud avec formation de plasma. La dépolymérisation produit des monomères neutres ionisés par les thermoélectrons du plasma. Il y a aussi des

fragments issus des  $M^+$ . A cela s'ajoute la série des ions  $C_nH_2^+$  et des ions  $C_nH_m^+$  qui subsistent.

### III.2.A.2 - Conclusion

Les mécanismes mis en jeu lors de l'irradiation à 193 nm sont de deux types :

- A faible irradiance : les processus photochimiques permettent la dépolymérisation et la formation d'espèces caractéristiques des polymères mis en jeu. Il est ainsi possible de détecter le dimère de styrène.
- A forte irradiance : la nature des espèces détectées met en évidence l'importance des mécanismes thermiques induits par l'augmentation de la densité photonique et la dispersion de l'énergie dans le motif du polymère. Ils proviennent majoritairement soit de fragmentation suite au bombardement énergétique de la surface soit des événements de recombinaison et comportent pour la plupart des motifs aromatiques et/ou insaturés. Toutefois la désorption thermique engendre la détection des ions monomériques styrène et butadiène ( $M^+$ ).

Les différents comportements des polymères en fonction de l'irradiance vont être mis à profit pour tenter d'obtenir des caractéristiques physico-chimiques de nos composés. En effet, la détection d'ions monomériques spécifiques relatifs à chaque homopolymère à forte irradiance devrait permettre de comparer les signaux LAMS avec le pourcentage de monomères constitutifs des copolymères. De même, le comportement observé sous un régime de  $7.10^6$   $W.cm^{-2}$  pourrait être profitable pour traiter l'influence des séquences sur les signaux LA-MS.

### III.2.B - Etude par bombardement ionique

Les spectres de masse obtenus en bombardement ionique sont comme en ablation laser très dépendants du régime de bombardement utilisé. Ainsi, selon la densité d'ions utilisée, les réponses spectrales sont différentes.

#### III.2.B.1 - Influence de la dose d'ions primaires

##### III.2.B.1.a - Régime statique

Les spectres de masse ToF-SIMS des polymères PB, PS et SBR 23% sont présentés sur la figure III.8.

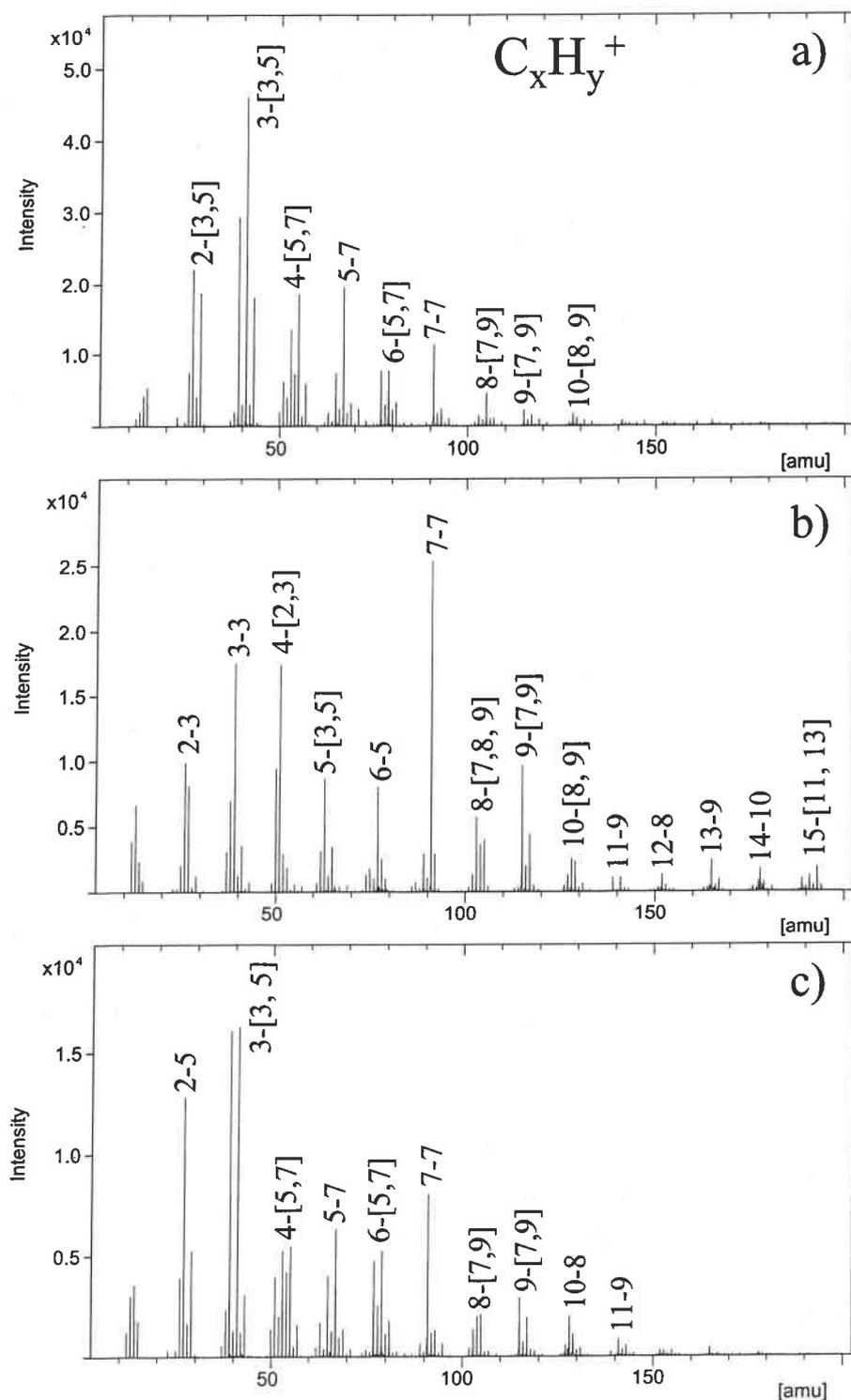


Figure III.8 : Empreinte spectrale ToF-SIMS à une dose de  $10^9$  ions.cm<sup>-2</sup> en ions positifs des polymères a: PB, b: PS et c: SBR 23%.

En régime statique, les polymères étudiés conduisent à la formation de nombreux ions de type  $C_xH_y^+$  qui peuvent en fonction du nombre de carbone être regroupés en différentes séries. Chaque série comporte plusieurs pics ne différant que par le nombre d'atomes d'hydrogène. L'empreinte spectrale du PB est caractérisée par les ions aux masses  $m/z = 27, 41, 53/55, 67$  et  $79$ . Les ions de masse  $m/z = 53$  et  $55$  correspondent aux monomères déprotoné  $[M-H]^+$  et protoné  $[M+H]^+$  du butadiène. Quelques fragments aromatiques de masse  $m/z = 91, 105$  et  $115/117$  sont également observés bien que leur intensité soit relativement faible (figure III.8). Ces pics sont observés dans la plupart des polymères même ceux saturés comme le polyéthylène [15].

Le PS conduit à l'empreinte spectrale présentée sur la figure III.8. Elle est caractérisée par une série d'ions de type aromatique aux masses  $m/z = 77, 91, 103/105, 115, 128, 141, 152, 165, 178$  et  $193$ . Dans la gamme des basses masses, le spectre est dominé par les pics aux masses  $m/z = 27, 39, 50/51$  et  $63$  qui correspondent à des agrégats ayant des teneurs en hydrogène faible. Les pics aux masses  $m/z = 103$  et  $105$  correspondent au monomère déprotoné  $[M-H]^+$  et protoné  $[M+H]^+$  du styrène.

Les ions détectés sur les spectres de masse de chaque polymère  $m/z = 77, 91, 103/105, 128, 141$  pour le polystyrène et  $m/z = 41, 53/55, 67, 79$  pour le polybutadiène sont présents sur le spectre de masse ToF-SIMS du SBR 23%. Ceci prouve qu'il n'y a pas de ségrégation de surface. Cependant, ces pics caractéristiques ne sont pas spécifiques pour chaque polymère. Par exemple les ions  $m/z = 41, 53/55, 67, 79$  sont également détectés sur le spectre du PS. De la même façon, les ions aux masses  $m/z 77, 91, 103/105, 115$  sont également détectés sur le spectre du PB. Les fragmentations spécifiques pour les polymères étudiés sont indiqués en annexe I. Il est important de noter la présence d'ions spécifiques des deux unités monomériques butadiène et styrène respectivement aux masses  $m/z = 54$  et  $104$ , plus faiblement détectées. Par contre, la masse correspondant à l'enchaînement styrène-butadiène à  $m/z = 158$  n'est pas détectée. L'empreinte spectrale des copolymères peut être considérée comme la superposition des empreintes spectrales du PS et du PB.

Les empreintes obtenues sont similaires à celles déjà publiées dans la littérature. La structure des ions détectés sur les spectres PS, PB et SBR a déjà été proposée auparavant et la plupart d'entre eux a été confirmée par label isotopique ou MS<sup>n</sup> [16].

Tableau III-3 : Ions détectés pour le PB, PS et SBR 23% par ToF-SIMS :

	Valeur de y de $C_xH_y^+$			
	PB	PS	SBR	m/z
$C_2H_y^+$	3/5	3	5	27/29
$C_3H_y^+$	3/5	3	5	39/41
$C_4H_y^+$	5/7	2/3	5/7	50/51, 53/55
$C_5H_y^+$	7	3/5	7	63/65, 67
$C_6H_y^+$	5/7	5	5/7	77/79
$C_7H_y^+$	7	7	7	91
$C_8H_y^+$	7/9	7/9	7/9	103/104/105
$C_9H_y^+$	7	7/9	7/9	115/117
$C_{10}H_y^+$	8/9	8/9	8/9	128/129
$C_{11}H_y^+$	n.d.	9	9	141
$C_{12}H_y^+$	n.d.	8	n.d.	152
$C_{13}H_y^+$	n.d.	9	n.d.	165
$C_{14}H_y^+$	n.d.	10	n.d.	178
$C_{15}H_y^+$	n.d.	13	n.d.	191/193

### III.2.B.1.b - Régime dynamique

Il est connu que les polymères ont tendance à se dégrader rapidement sous bombardement ionique [17]. La figure III-9 montre les variations de l'intensité de l'ion majoritaire m/z 91 du PS en fonction de la densité d'ions primaires. Avec une dose d'ions primaires faible, le taux d'ions secondaires reste constant alors que le taux diminue sensiblement lorsque la dose augmente. Il apparaît donc que pour le PS, le seuil de dégradation est atteint pour une fluence de l'ordre de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Tous les pics caractéristiques du PS ont disparu avec une fluence de  $5 \cdot 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

Plus généralement, des doses d'ions de l'ordre de  $5 \cdot 10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> sont acceptables pour la plupart des polymères. Au delà, le bombardement ionique a tendance à deshydrogéner les composés organiques, induisant par la même l'augmentation de l'intensité des ions insaturés. L'intensité des ions de plus haute masse diminue également comparée aux ions de faible masse.

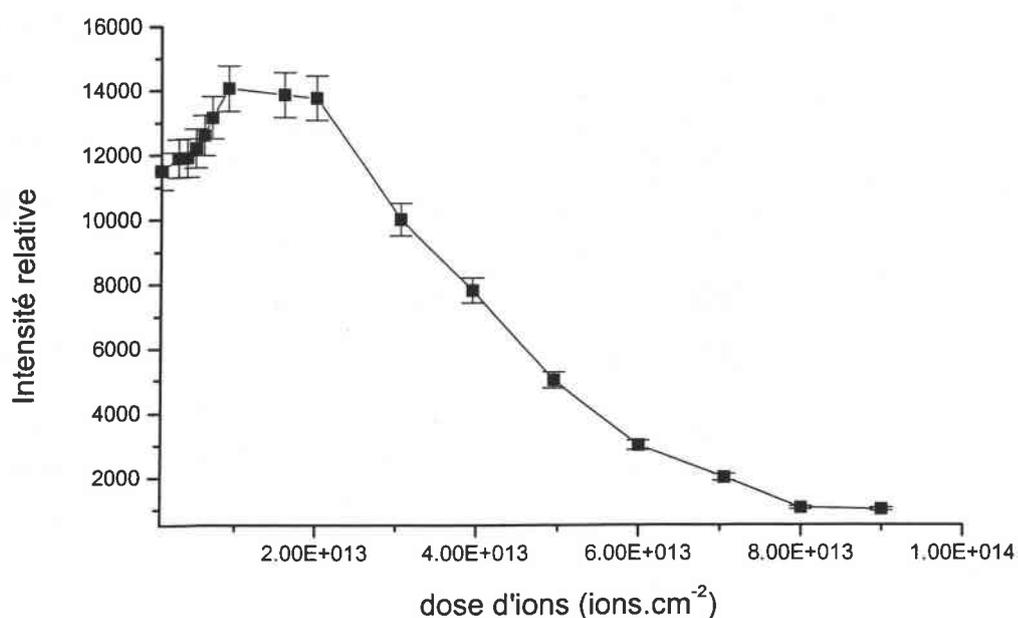


Figure III.9: Décroissance de l'ion  $m/z$  91 (tropylium) en fonction de la dose d'ions primaires

Il a été démontré que la décroissance du taux d'émission ionique secondaire d'un pic moléculaire caractéristique avec le temps  $t$  d'analyse (dose d'irradiation) suit une loi exponentielle décroissante.

### III.2.B.2 - Conclusion

La région que l'on qualifie généralement de région fingerprint est caractéristique d'une molécule. Même s'il est parfois difficile d'attribuer une formule chimique à chaque ion, les intensités relatives diffèrent d'un composé à l'autre. Les résultats obtenus lors de l'analyse ToF-SIMS sont cohérents avec ceux de la bibliographie. L'empreinte spectrale du PB est sensiblement différente de celle du PS. Pour ce dernier, l'importance de l'ion de masse  $m/z = 91$  et la détection d'ions de haute masse sont les deux grandes caractéristiques alors que le PB conduit principalement à la détection d'ions de basse masse. Ainsi, la technique ToF-SIMS permet de faire la différenciation du PS et du PB. Cependant, ces pics ne sont pas spécifiques pour chaque polymère. De plus, aucun ion relatif à l'enchaînement de différentes entités monomériques successives n'a pu être mis en évidence. Dans ce sens, les analyses SIMS présentent moins de degré de liberté au point de vue potentialité analytique. Une alternative à ce problème sera discuté dans le chapitre suivant.

### **III.3 - Comparaison FTICR-LAMS / ToF-SIMS**

Les différences observées dans l'étude des polymères lorsque les expériences sont menées successivement en FTICR-LAMS et ToF-SIMS sont le résultat de plusieurs paramètres.

Tout d'abord, il s'agit de traiter l'influence des deux modes d'ionisation et des processus relatifs à chacun d'eux : le bombardement ionique et l'irradiation photonique. Marien et de Pauw [24] ont considéré que deux mécanismes pouvaient expliquer l'émission de clusters ioniques en LAMS et SIMS : la recombinaison et la dissociation unimoléculaire. Le modèle de recombinaison évoque la recombinaison en phase gazeuse des particules après atomisation. Les facteurs qui gouvernent chacun des processus sont différents. L'éjection intacte d'une molécule ou un fragment intervient si l'énergie impliquée est juste suffisante pour éviter l'atomisation complète. Dans ce cas, des liaisons peuvent être cassées préférentiellement. Le modèle de recombinaison quant à lui, favorise les espèces les plus stables après recombinaison dans la phase gazeuse corrélés avec l'espace de temps et de vitesse. Finalement, les deux processus interviennent en LAMS et SIMS. L'éjection directe est moins importante en LAMS qu'en SIMS et il a été démontré que les ions détectés en ablation laser résultaient préférentiellement de réactions ion/molécule [25].

L'étude de l'évolution des empreintes spectrales des polymères en fonction de l'énergie déposée à la surface de l'échantillon en LAMS a montré que des processus proches de l'impact électronique rendent compte des processus mis en jeu. Egalement, des dissociations unimoléculaires suivi de réarrangements intramoléculaires avaient en effet lieu. Ces derniers processus ont également lieu en SIMS.

Le microvolume qu'engendre les bombardements photonique et ionique peut aussi être une source d'explication. En effet, en SIMS statique, seules les premières monocouches contribuent à l'émission des ions secondaires alors que l'interaction laser/matière implique des atomes provenant de couches plus profondes. Cette profondeur varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres selon l'irradiance utilisée [21].

Il s'agit également de traiter l'influence des deux analyseurs utilisés : le temps de vol et la résonance cyclotronique des ions.

Un autre point est la densité des espèces en phase gazeuse. Elle est plus importante en ablation laser et tend à favoriser les échanges de charges. Une densité moins importante tend à en limiter leur importance. Par conséquent, la distribution relative des ions en SIMS est plus proche de la distribution originale alors que la distribution observée en ablation laser peut résulter de processus de recombinaison. Dans les expériences ToF-SIMS, les ions sont

directement accélérés dans le tube à temps de vol après le bombardement ionique, par conséquent les échanges de charge sont limités dans le temps. A l'opposé, les ions sont produits et analysés dans une même zone de l'espace pendant l'analyse LA-FTICR dans nos conditions opératoires. Les événements de transfert de charge sont par conséquent beaucoup plus importants et peuvent survenir bien après l'ablation laser.

La différence de délai entre la formation et la détection des ions entre ces deux techniques, moins de 100  $\mu\text{s}$  pour le temps de vol et d'environ 1 milliseconde pour la résonance cyclotronique des ions est le second point important [18]. Il est ainsi possible de mettre en évidence la stabilité relative des ions et des différences de cinétique de formation. Cette différence de temps favorise également les transferts de charge et la disparition des espèces les moins stables [19]. Cette observation est directement reliée aux analyseurs puisque le système ToF prend uniquement en compte les ions initiaux suite au bombardement alors que le dispositif FTICR inclut également la contribution des ions post-ionisés. De plus, le ToF peut détecter des ions ayant des distributions en énergie cinétique initiale relativement large (20 à 100 eV) alors que la FTICR piège uniquement des ions dans une gamme d'énergie typique de 1 eV [20]. Brenna et al. ont établi dans le cadre de l'ablation laser [22], que des différences au niveau des distributions ioniques existaient pour les spectromètres de masse basés sur les analyseurs ToF et FTICR dans l'étude de polymères. Ils ont montré que les spectres de masse obtenus contrastaient considérablement entre les deux systèmes d'analyse. D'après cet auteur, les mécanismes de formation d'ions sont très complexes et la plupart des espèces détectées en FTICR sont formées à partir de réactions de condensation de fragments abondants dans le plasma.

Les résultats obtenus dans le cadre de notre travail sur les polymères PS, PB et SBR par FTICR-LAMS et ToF-SIMS présentent des différences notoires mais également des similitudes. Nous avons montré qu'en ablation laser, les modes de formation des ions sont variables en fonction de l'irradiance. Si les résultats FTICR-LAMS obtenus à des irradiances de  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  ou  $7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  sont éloignés de ceux obtenus en ToF-SIMS, les résultats ToF-SIMS et FTICR-LAMS à  $1,5.10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  sont comparables.

Le même type d'ions est observé conjointement par les deux techniques. Toutefois, leurs distributions relatives sont sensiblement différentes. Dans notre cas, nous pouvons remarquer que les pics de haute masse observés en ablation laser constituent une partie importante du courant ionique total. Si nous prenons le cas du PS, ces ions qui pour la plupart ont des structures polycycliques aromatiques sont des ions très stables qui présentent peu de ressemblance directe avec la structure du PS. La distribution observée en ToF-SIMS est

relativement éloignée de celle obtenue en FTICR-LAMS. Ils proviennent majoritairement soit de fragmentation suite au bombardement énergétique de la surface soit des événements de recombinaison. Dans ce sens, Gilmore a entrepris de mettre au point une nouvelle bibliothèque de spectres en utilisant la méthode Gentle-SIMS (G-SIMS)<sup>2</sup> [23]. Son hypothèse est que beaucoup d'ions observés sont le résultat final d'un excès d'énergie interne. Par un traitement informatique permettant de minimiser les effets de dégradation, il ressort les informations structurales pertinentes quant à la caractérisation des polymères étudiés. Pour le cas du polystyrène, en appliquant la méthode G-SIMS, l'ion majoritaire est l'ion à la masse  $m/z = 193$ . Suivent ensuite les ions  $m/z = 91, 105, 117, 131, 161$  et  $219$ . Ces ions découlent directement de la structure du polystyrène comme le montre la figure III.10. Or, nous avons vu précédemment que le spectre original ToF-SIMS a un pic intense à la masse  $m/z = 91$  suivi par les ions  $115, 128, 165$  et  $178$ .

---

<sup>2</sup> G-SIMS [23] : Les spectres G-SIMS sont équivalents aux spectres qui seraient obtenus par une cascade de collision à faible température de plasma. Les spectres résultants contiennent de fait des ions plus spécifiques des composés analysés.

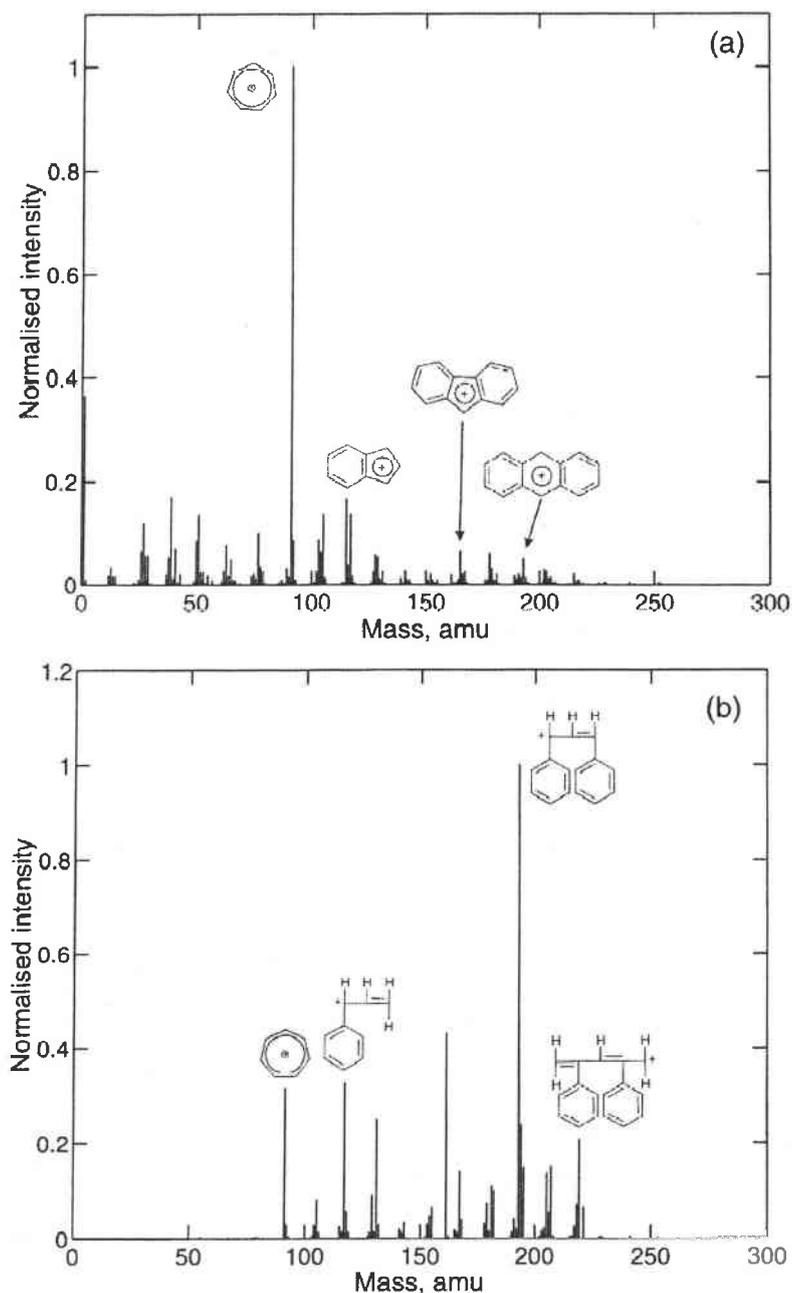


Figure III.10 :Spectre de masse ToF-SIMS du PS (a) sans procédure G-SIMS (b) avec G-SIMS d'après [23].

Suite à ce traitement informatique, nous pouvons remarquer que les pics de haute masse observés constituent une partie plus importante du courant ionique total et cette empreinte G-SIMS tend à se rapprocher des ions observés en FTICR-LAMS à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7$   $W \cdot cm^{-2}$ . L'ion majoritaire  $m/z$  193 et la distribution relative des ions plus que leur composition sont les principales similarités entre les deux techniques. Cette correspondance suggère que la méthode utilisée pour exciter la surface n'est pas un facteur énergétiquement prépondérant pour la formation des ions.

### **III.4 - Conclusion**

Notre but était d'obtenir des informations structurales pertinentes sur les polymères PS, PB et SBR. L'association du bombardement ionique et de l'irradiation laser nous a permis de distinguer très clairement ces polymères de composition chimique très voisine. L'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse FTICR offre la possibilité de travailler à différents régimes. Ces derniers permettent de fragmenter sélectivement les matériaux. Ainsi, nous sommes en mesure de contrôler les microstructures de systèmes aussi complexes que les copolymères SBR avec un régime de l'ordre de  $7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$ . Il est également possible de détecter les ions monomériques via un bombardement de  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ . Ces ions semblent provenir de processus de type pseudo impact électronique entre les neutres formés et les thermoélectrons du plasma. Cette hypothèse sera traitée plus en détail dans le chapitre suivant. Le bombardement ionique offre moins de possibilités analytiques que l'ablation laser. Bien que les empreintes spectrales soient caractéristiques pour chaque composé, elles sont identiques jusqu'à un certain régime à partir duquel les ions caractéristiques se dégradent sous l'effet du bombardement ionique.

La comparaison des deux techniques est rendue délicate compte tenu des différences au niveau non seulement de l'ionisation mais également de l'analyseur. Toutefois, les résultats obtenus montrent que les ions détectés sont relativement similaires en composition mais pas en distribution. Dans le cadre de l'analyse des polymères, les ions détectés présentent peu de ressemblance directe avec la structure des polymères mis à part les ions monomériques issus de la dépolymérisation des chaînes polymériques. Ils proviennent majoritairement soit de fragmentation suite au bombardement énergétique de la surface soit des événements de recombinaison.

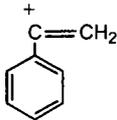
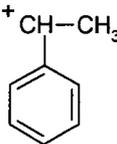
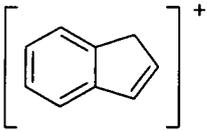
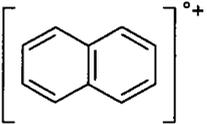
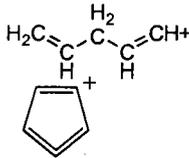
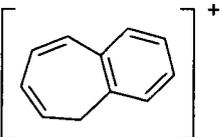
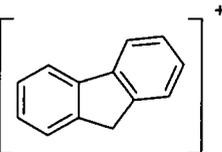
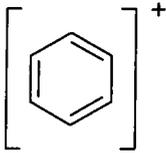
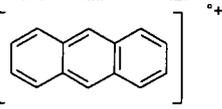
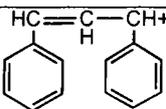
Toutefois, les polymères étudiés sont facilement distinguables sur la base des empreintes spectrales obtenues en ablation laser à 193 nm et en bombardement ionique à une dose de  $10^8 \text{ ions.cm}^{-2}$ . En conclusion, il apparaît que l'ablation laser offre un éventail plus large pour faire varier les données analytiques et par la même d'avoir plus d'informations structurales. Mais le SIMS permet, lorsque les conditions sont bien définies, d'avoir une meilleure reproductibilité analytique. Toutes ces opportunités analytiques mises en avant vont être mises à profit pour déterminer des méthodologies de contrôle de certains paramètres physico-chimiques importants des polymères.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.O. Hummel, H.D. Schuddemage, K. Rubenacker in Polymer Spectroscopy, D.O. Hummel Ed. Verlag Chemie 1974 Chap p 355
- [2] F. Aubriet, J.F. Muller, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, 6053
- [3] D. Feldman, J. Kutzner, J. Loukemper, S. S. Mac Robot, K.H. welge, Appl. Phys. B 1987, 44, 81
- [4] J.A. Gardella, D.M. Hercules, Fres. Z Anal. Chem, 1981, 308, 297
- [5] A. Ringenbach, Y. Jugnet, Tran Minh Duc, J. Adhe. Sci. Technol., 1995; 9: 1209
- [6] K. El Ouchini, Thèse de l'Université de Metz, 1999
- [7] B. Courrier, Thèse de l'Université de Metz, 2000
- [8] J.A Gardella, D.M. Hercules, J. Heinen, Spectrosc. Lett, 13, 347, 1980
- [9] S. Lazare, V.Granier, Appl. Phys. Lett., 1989, 54, 862
- [10] L. Sabbatini, P.G. Zambonin in Surface Characterization of Advanced Polymers, Weinheim, 1993
- [11] J. Hacaloglu, T. Ersen, N. Ertugrul, M.M. Fares, S. Suzer, Eur. Polym. Jour., 1997, 33, 199
- [12] G.N. Ghebremeskel, J.K. Sekinger, J.L. Hoffpauir, C. Hendrix, Rubb. Chem. Technol., 1997, 69, 1997
- [13] R. Zeng, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, H.L. Liang, H.M. Zeng, Applied Surface Science, 2002, 187, 231
- [14] L.T. Weng, P. Bertrand, W. Lauer, R. Zimmer, S. Busetti, Surf. Inter. Anal., 1995, 23, 879
- [15] J.G. Newman, B.A. Carlson, R.S. Michael, J.F. Moulder, J.A. Hohlt, *Static SIMS handbook of polymer analysis*, Perkin Elmer Corporation, 1991
- [16] G.J. Leggett, J.C. Vickerman, D. Briggs, M.J. Hearn, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1992, 88, 297
- [17] G.J. Leggett, J.C. Vickerman, Anal. Chem., 1991, 63, 561
- [18] L. van Vaeck, H. Struyf, W. van Roy, F. Adams, Mass Spectrom. Rev., 1994, 13, 189
- [19] F. Aubriet, B. Maunit, J.F. Muller, Int. Journ. Mass Spectrom., 2000, 198, 213
- [20] L. van Vaeck, A. Adriaens, R. Gijbels, Mass Spectrom. Rev., 1999, 18, 1
- [21] E. Cuynen, L. van Vaeck, P. van Espen, Rap. Comm. Mass Spectrom., 1999, 13, 2287
- [22] J.T. Brenna, W.R.Creasy, *Applied Spectrosc.*, 1991, 45, 80
- [23] I.S. Gilmore, M.P. Seah, Applied Surf. Science, 2000, 161, 465
- [24] J. Marien, E. de Pauw, Anal. Chem, 1985, 57, 362
- [25] P.E. Lafargue, J.J. Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse, J. Mass Spectrom., 1996, 31, 623

ANNEXE I

Structures existantes pour les ions détectés en masse.

Masse	Attribution	Structure	Masse	Attribution	Structure
27	$C_2H_3^+$	$H_2C=CH^+$	91	$C_7H_7^+$	
39	$C_3H_3^+$	$H_2C=C=CH^+$	103	$C_8H_9^+$	
41	$C_3H_5^+$	$+H_2C-\overset{H}{\underset{ }{C}}=CH_2$	105	$C_8H_9^+$	
51	$C_4H_3^+$		115	$C_9H_7^+$	
55	$C_4H_7^+$	$H_3C-\overset{H}{\underset{ }{C}}=\overset{H}{\underset{ }{C}}-CH_2^+$	128	$C_{10}H_8^+$	
63	$C_5H_3^+$		141	$C_{11}H_9^+$	
67	$C_5H_7^+$	$H_3C-\overset{H}{\underset{ }{C}}^+=\overset{H}{\underset{ }{C}}=CH_2$	165	$C_{13}H_9^+$	
77	$C_6H_7^+$		178	$C_{14}H_{10}^+$	
79	$C_6H_7^+$		193	$C_{15}H_{13}^+$	

# **Chapitre IV - Caractérisation des copolymères SBR - Détermination des pourcentages des différents constituants - Contrôle des enchaînements monomériques**

## **IV.1 - Introduction**

L'étude des composés de référence nous a permis de déterminer pour chacun d'entre eux leur comportement vis à vis du bombardement photonique et ionique. Les performances et limitations de la spectrométrie de masse dans l'identification précise d'un composé vont permettre de déterminer dans quelle mesure les différentes informations obtenues pourront être mises à contribution dans l'établissement de protocoles pour la détermination des pourcentages des différents constituants ou encore pour le contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques.

Dans un premier temps, notre but est de montrer si des informations quantitatives peuvent être déduites des spectres de masse ToF-SIMS et FTICR-LAMS dans l'étude des copolymères SBR. En effet, l'inconvénient majeur de ces techniques réside dans leur difficulté à quantifier les espèces, contrairement à l'XPS par exemple. Toutefois, en SIMS, des méthodologies semi quantitative ou quantitative ont été mises au point pour des systèmes comme polystyrène/poly (4-vinyl phénol) [1], polyéthylène/polypropylène [2]. Or le système styrène/butadiène présente un problème majeur : il n'existe pas de pic spécifique relatif à chaque monomère en SIMS comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent [3]. Pour surmonter ce problème, dans le cas d'une analyse SIMS, un dépôt métallique d'argent sur la couche copolymérique permet de créer de nouveaux ions secondaires [4], certains étant alors spécifiques à chaque monomère et d'ouvrir de nouvelles perspectives analytiques développées dans ce chapitre.

Dans le cas d'une analyse FTICR-LAMS, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'à forte irradiance, des ions spécifiques ( $M^{+0}$ ) au styrène et au butadiène correspondant aux monomères ionisés étaient produits. Un examen approfondi permet de définir l'influence de la longueur d'onde (193, 266 or 355 nm) dans la production d'ions monomériques et d'établir les

conditions optimales de travail. Ainsi, notre hypothèse de formation des ions “monomériques” pourra être confrontée aux résultats expérimentaux. Nous tenterons dans ce chapitre d’établir des courbes de calibration corrélant l’intensité de chaque monomère avec la composition des copolymères étudiés en FTICR-LAMS et ToF-SIMS.

Dans un second temps, notre but est de montrer s’il existe une influence de l’enchaînement monomérique au sein des copolymères sur les signaux SIMS et LA-MS. Des effets de ce type ont déjà été observés pour différents ions atomiques [5] et moléculaires [6] en SIMS mais également en Py-GC-MS [7]. Des fragments comprenant différentes unités de répétition ont été observés et leur intensité a été reliée à la séquence des copolymères.

Cette seconde étude sera scindée en deux parties. La première partie sera consacrée au traitement des signaux LAMS et SIMS caractéristiques des unités de répétition du styrène directement détectés sur les spectres de masse. Dans ce sens, les empreintes spectrales des SBR obtenues d’une part à une irradiance de  $7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  en LAMS et d’autre part suite au dépôt d’une couche d’argent de 11,7 nm en SIMS seront prises pour base. Notre objectif est de montrer si il est possible de déterminer l’influence des conformations intramoléculaires sur les signaux LAMS et SIMS.

Dans un second temps, nous étudierons l’intensité des ions SIMS contenus dans l’empreinte spectrale des copolymères de styrène butadiène décrits dans le chapitre II en fonction du pourcentage de styrène contenu dans chaque SBR. La répartition des enchaînements des deux monomères styrène et butadiène est susceptible d’influer sur l’intensité de ces ions. Un examen devrait nous permettre de mettre en évidence l’influence de la répartition des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques sur les signaux SIMS

## **IV.2 - Recherche d'une méthodologie de détermination des pourcentages des différents constituants d'un copolymère SBR**

### **IV.2.A - Ablation laser**

Dans le chapitre précédent, l'étude des différents composés de référence en mode de détection positif à une longueur d'onde de 193 nm a conduit à l'observation des ions "monomériques" butadiène et styrène aux masses  $m/z$  54 et 104 sous forte irradiance ( $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ ). Ces deux ions sont spécifiques pour chaque homopolymère. En effet, l'ion  $m/z$  104 n'est pas détecté sur le spectre de masse du PB tandis que l'ion  $m/z$  54 ne l'est pas non plus sur le spectre du PS comme l'indique clairement la figure III-1. Il est important de noter que des conditions plus douces de bombardement ne permettent pas d'observer les ions "monomériques" styrène et butadiène comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent. Toutefois, la contribution des ions des deux séries  $C_nH_m^+$  et  $C_nH_2^+$  est importante comparée à celle des ions "monomériques" styrène et butadiène. Ceci nous a conduit à rechercher les conditions expérimentales pour réduire leur intensité.

Il est en effet important de déterminer en quoi, une modification de certains paramètres expérimentaux influe sur la distribution des agrégats ionisés.

#### **IV.2.A.1 - Influence de la longueur d'onde**

Pour évaluer l'importance de la longueur d'onde sur la distribution relative des ions positifs, les polymères ont été étudiés à 266 nm et 355 nm avec la même irradiance. Les spectres de masse sont reportés sur la figure IV.1 et IV.2.

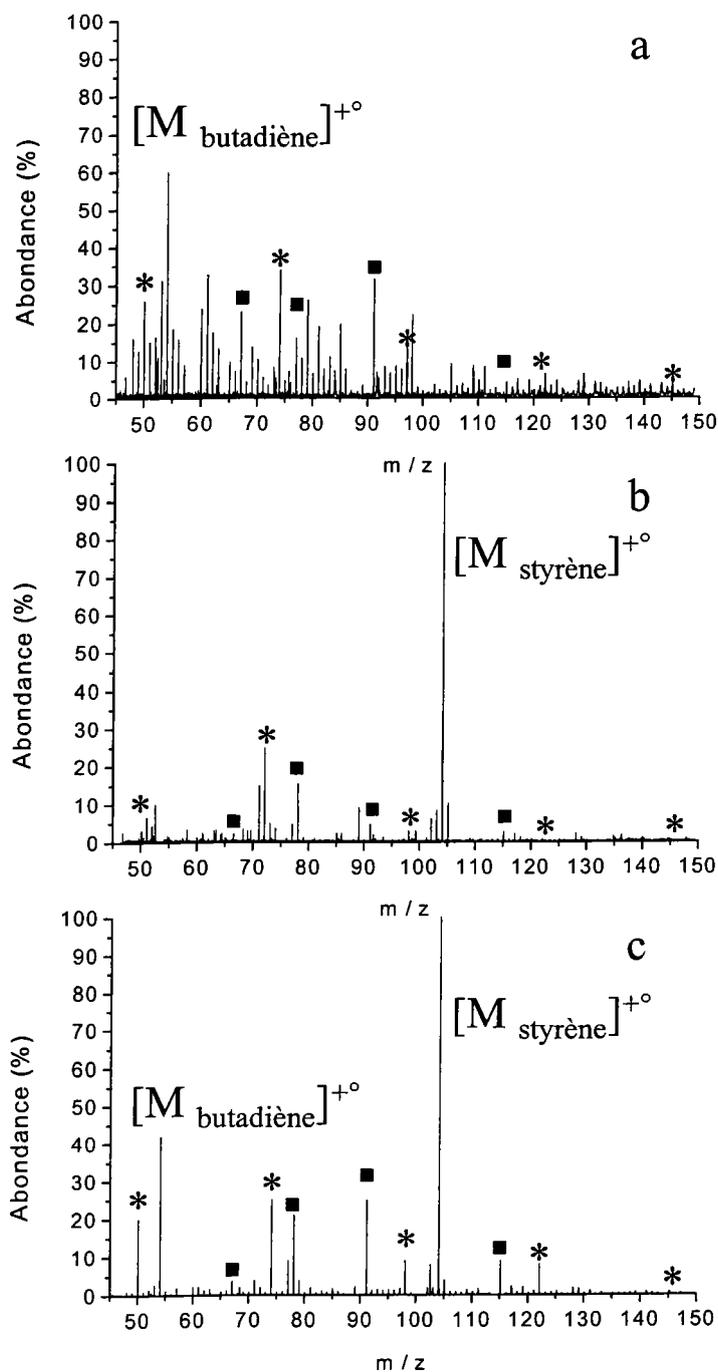


Figure IV.1 : Spectres de masse FTICR-LAMS en mode de détection positif du (a) PB, (b) PS, (c) SBR 23 % à  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  à une longueur d'onde de 266 nm. L'astérisque (\*) représente la famille des ions de type  $\text{C}_n\text{H}_2^+$  alors que le carré (■) représente la famille des ions de type  $\text{C}_n\text{H}_m^+$ .

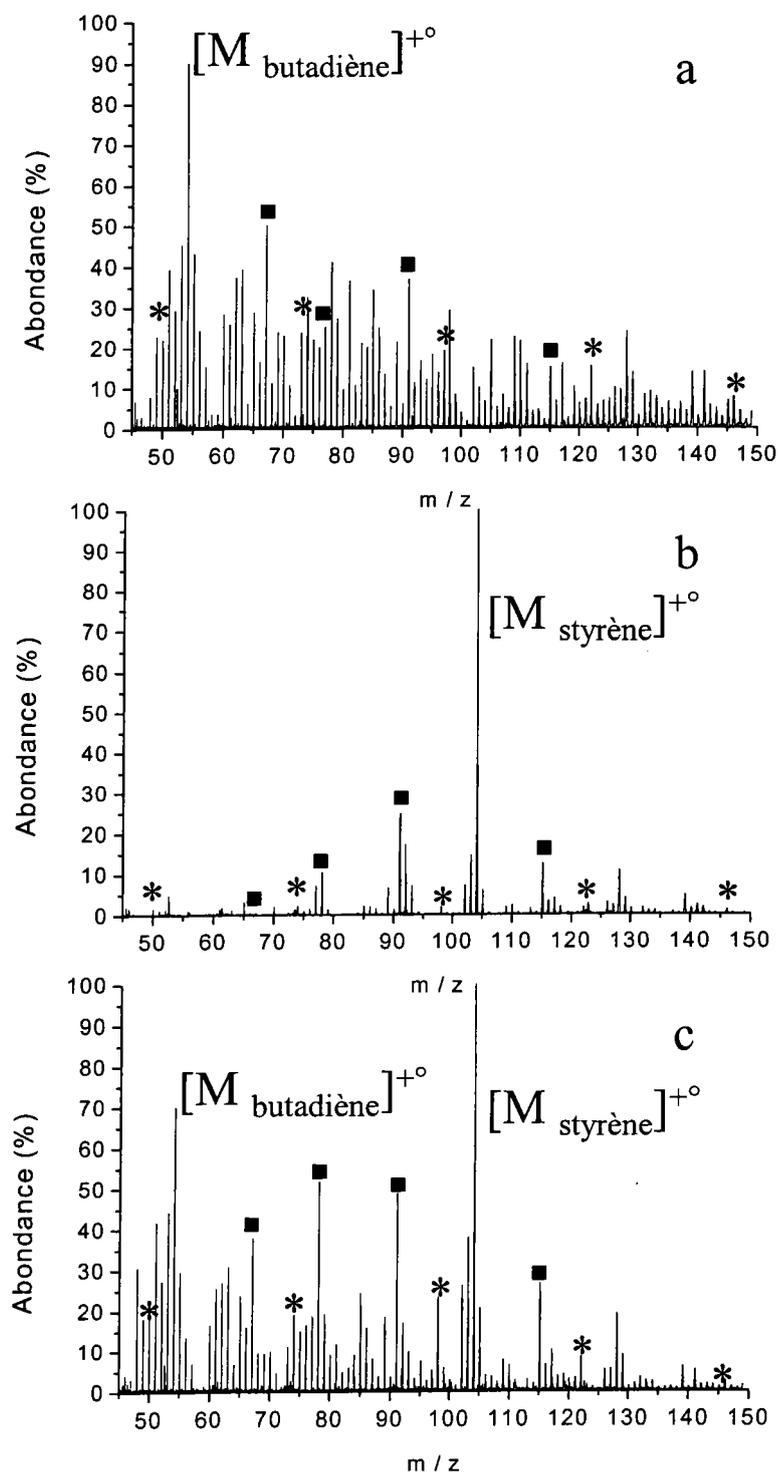


Figure IV.2 : Spectres de masse FTICR-LAMS en mode de détection positif du (a) PB, (b) PS, (c) SBR 23 % à  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  à une longueur d'onde de 355 nm. L'astérisque (\*) représente la famille des ions de type  $C_nH_2^+$  alors que le carré (■) représente la famille des ions de type  $C_nH_m^+$ .

Quand les longueurs d'onde 266 et 355 nm sont utilisées, les empreintes spectrales sont quelque peu modifiées par rapport aux résultats à 193 nm. L'abondance relative des ions "monomériques"  $C_4H_6^{\circ+} [M_{\text{butadiène}}]^{\circ+}$  et  $C_8H_8^{\circ+} [M_{\text{styrène}}]^{\circ+}$  augmente alors que l'abondance des deux séries d'ions  $C_xH_y^+$  et  $C_nH_2^+$  diminue. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Brenna et al qui ont utilisé un laser Nd : YAG (266 nm) couplé avec un instrument FTICR pour analyser des PS de haut poids moléculaire [8]. Ce travail a montré que parmi les fragments obtenus pour le PS, certains sont caractéristiques de la structure moléculaire comme l'ion quasi monomérique  $[M_{\text{styrène}} + H]^+$  à la masse  $m/z = 105$ . Néanmoins, les produits de réarrangement sont également présents. A l'opposé, nos résultats démontrent que dans les conditions expérimentales utilisées, les ions monomériques  $M^{\circ+}$  émergent sur les spectres de masse. Cependant, ces différences peuvent être reliées à l'irradiance utilisée. En effet, une diminution de l'irradiance nous conduit à des spectres de masse proches de ceux obtenus par Brenna et al. La détection des ions "monomériques" quelque soit la longueur d'onde utilisée à forte irradiance semble indiquer une indépendance de la longueur d'onde quant à la formation de ces ions.

#### **IV.2.A.2 - Courbes de calibration**

Après dépolymérisation thermique, nous pouvons supposer que la distribution relative des monomères styrène et butadiène en phase gazeuse est proche de celle présente en phase solide. Par conséquent, la distribution relative des ions  $m/z$  104 et 54 pourrait être utilisée pour la détermination des pourcentages de styrène et butadiène. Sur la figure IV.3, nous avons reporté le rapport des intensités des ions  $m/z$  54 et 104 en fonction de la proportion de styrène pour les trois longueurs d'onde utilisées (193, 266 et 355 nm). Chaque point expérimental résulte de la moyenne de 5 analyses de différents films pour un même copolymère.

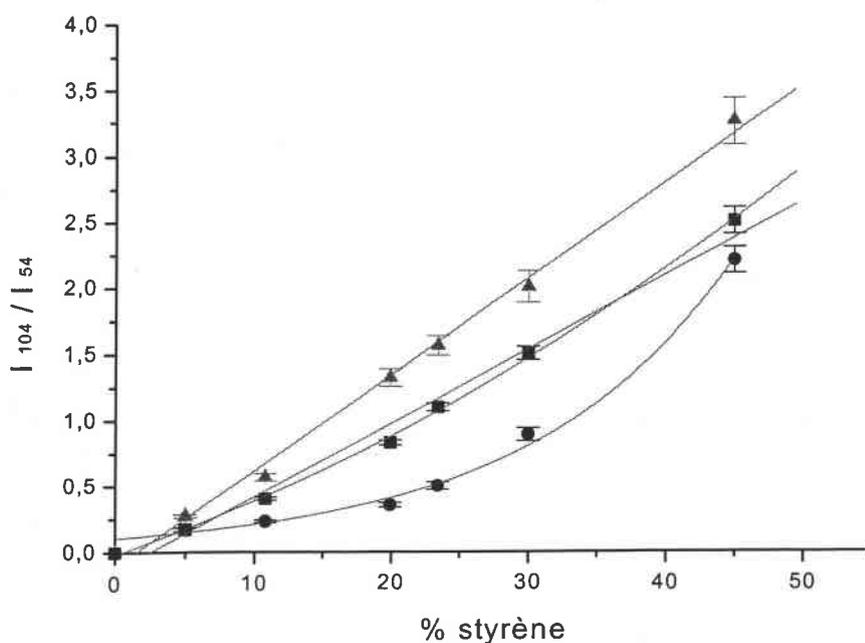


Figure IV.3: Rapport d'intensité relative des ions FTICR-LAMS  $I_{104} / I_{54}$  en fonction du pourcentage de styrène aux longueurs d'ondes de 193 (cercle), 266 (carré) et 355 nm (triangle).

Les résultats expérimentaux montrent deux comportements différents en fonction de la longueur d'onde utilisée. A 193 nm, le rapport d'intensité 104/54 peut être corrélé exponentiellement avec le pourcentage de styrène selon l'équation (1). A 266 nm, deux corrélations sont possibles: polynomial (équation (2-a)) ou linéaire (équation (2-b)). A 355 nm, la corrélation est linéaire selon l'équation (3).

$$I_{104} / I_{54} = (0,11 \pm 0,01) \exp ( [\% \text{ styrène}] / (14,81 \pm 0,73)) \quad (1)$$

$$I_{104} / I_{54} = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} * [\% \text{ styrène}] + (4,53 \pm 0,65) \cdot 10^{-4} * [\% \text{ styrène}]^2 - (1,8 \pm 0,29) \cdot 10^{-2} \quad (2-a)$$

$$I_{104} / I_{54} = (5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} * [\% \text{ styrène}] - (0,14 \pm 0,09) \quad (2-b)$$

$$I_{104} / I_{54} = (7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} * [\% \text{ styrène}] - (0,11 \pm 0,05) \quad (3)$$

Pour les deux corrélations linéaires, un coefficient de 0.99 est obtenu et le pourcentage de styrène peut être directement calculé sur la base des ions  $m/z$  104 et 54. Il est donc possible de relier les signaux FTICR-LAMS avec la composition des différents copolymères de styrène butadiène.

#### **IV.2.A.3 - Discussion**

Pour expliquer la différence de corrélation de résultats selon les longueurs d'onde, deux éléments doivent être considérés. Le premier est la formation des ions "monomériques". Nous avons supposé qu'elle résulte de processus similaires à ceux rencontrés en ionisation par impact électronique entre les monomères sous forme de neutres et les électrons du microplasma. Cependant, le fait que les corrélations ne soient pas toutes linéaires nous amène à penser que les processus de type impact électronique ne peuvent seuls expliquer totalement la formation des ions "monomériques". En effet, l'énergie par photon délivrée à 193 nm (6.42 eV) ou à 266 nm (4.66 eV) peut être suffisante pour ioniser le styrène et le butadiène par un processus à deux photons si nous supposons que dans nos conditions d'ablation laser, les molécules peuvent se trouver dans un état excité. Les énergies d'ionisation du butadiène et de styrène sont en effet de 9.1 eV et 8.4 eV, respectivement. Dans ces conditions, l'ionisation du butadiène et du styrène est différente et se produit en accord avec les états vibrationnels et énergétiques de chaque molécule. Par conséquent, la perte de linéarité observée à 193 et 266 nm peut être expliquée par la superposition des processus pseudo impact électronique et photonique.

Le second élément est relatif aux différences des processus impliqués dans l'interaction laser/matière quand la longueur d'onde varie. Dans le domaine de l'ultraviolet lointain, les processus photochimiques prédominent alors que dans les domaines IR, visible et proche UV des processus thermiques prédominent [9]. Toutefois, il convient de pondérer cette approche par l'irradiance utilisée. En effet, avec des régimes sévères d'irradiation, des températures élevées sont atteintes quelque soit les longueurs d'onde utilisées. Cependant, nous pouvons supposer que les processus thermiques sont plus importants à 355 nm qu'à 193 nm. De ce fait, les processus thermiques intrinsèques à l'interaction laser/matière et à l'émission d'électrons mène à un effet coopératif, qui conduit à une meilleure efficacité de l'ionisation des espèces neutres. Quand la longueur d'onde diminue, cet effet coopératif devient moins important. Les mécanismes de dépolymérisation thermique associés à des processus d'ionisation de type

pseudo impact électronique peuvent être considérés comme étant non sujet aux effets de matrice. Cette méthode peut donc être potentiellement utilisable dans l'étude de copolymères bloqués.

#### **IV.2.B - Bombardement ionique**

Le principal problème rencontré dans l'étude du PS et du PB par ToF-SIMS est l'absence d'ion spécifique sur les empreintes spectrales obtenues. Pour surmonter ce problème, un dépôt métallique d'argent sur les surfaces polymériques assure la formation de nouveaux ions secondaires. Il est connu que des ions moléculaires ou oligomériques cationisés sont détectés après dépôt d'une solution diluée du composé à étudier sur des substrats métalliques, principalement de l'argent [10]. Outre le fait que la métallisation de polymères joue un rôle très important dans l'industrie (bandes magnétiques audio/vidéo, condensateurs) des études portant sur l'évaporation d'argent sur les surfaces polymériques ont montré la possibilité de détecter [11-13] de nouvelles espèces cationisées, caractéristiques du polymère.

Le dépôt de couches minces métalliques est réalisé à l'aide d'un dispositif de pulvérisation (MED 20, Baltec, Pfeiffer GmbH, Asslar, Allemagne) Une pression de l'ordre de  $5 \cdot 10^2$  mbar en Argon est introduite dans la chambre de pulvérisation. Une décharge est alors provoquée entre l'anode (échantillon) et la cathode (cible) en appliquant une tension. Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  produits sont accélérés vers la cathode. Après collision, ils libèrent des atomes métalliques (en l'occurrence de l'argent) qui se déposent ensuite sur l'échantillon. Une couche mince est ainsi formée. Son épaisseur dépend du matériel cible, de la distance entre anode et cathode, de la pression dans la chambre à réaction, de l'intensité du courant appliqué et de la durée du procédé de pulvérisation. Lors de nos analyses, la distance entre anode et cathode a été maintenue à 5 cm, et la pression dans la chambre de 5 Pa. Seule la variation de la durée de pulvérisation sur le développement de la couche d'argent à la surface de l'échantillon a été étudiée.

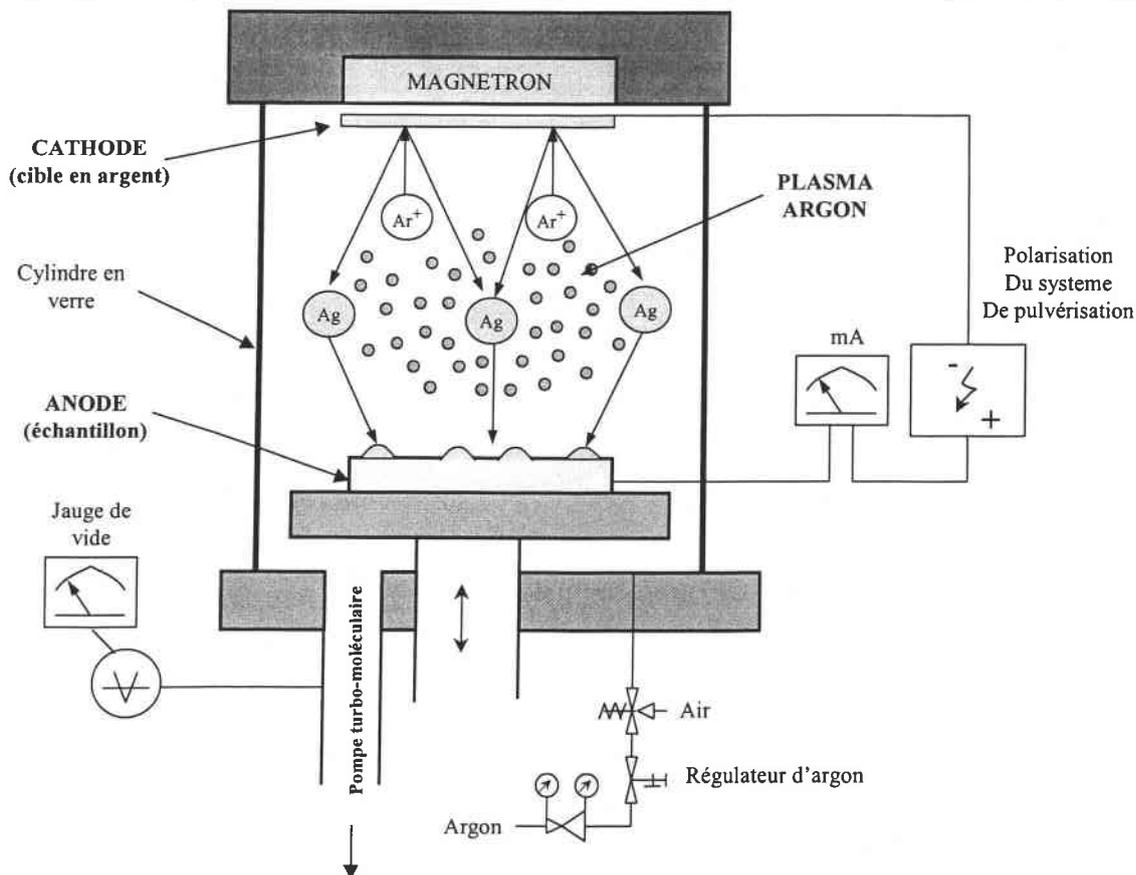


Figure IV.4 : Schéma de principe d'évaporation d'argent.

Deux jeux d'échantillons ont été métallisés. Le temps de dépôt était de 100 secondes pour le premier et de 200 secondes pour le deuxième. Si un recouvrement uniforme est supposé, l'épaisseur du premier dépôt est de 11.7 nm et le second de 22.8 nm. L'épaisseur de couche a été effectuée à l'aide d'un profilomètre «Tencor P-10 », (Tencor instruments - United States).

#### IV.2.B.1 - Effet de la métallisation des surfaces polymériques

La figure IV.5 représente les spectres de masse ToF-SIMS du BR, du PS et du SBR 23% métallisé par l'argent avec un temps de dépôt de 100 secondes.

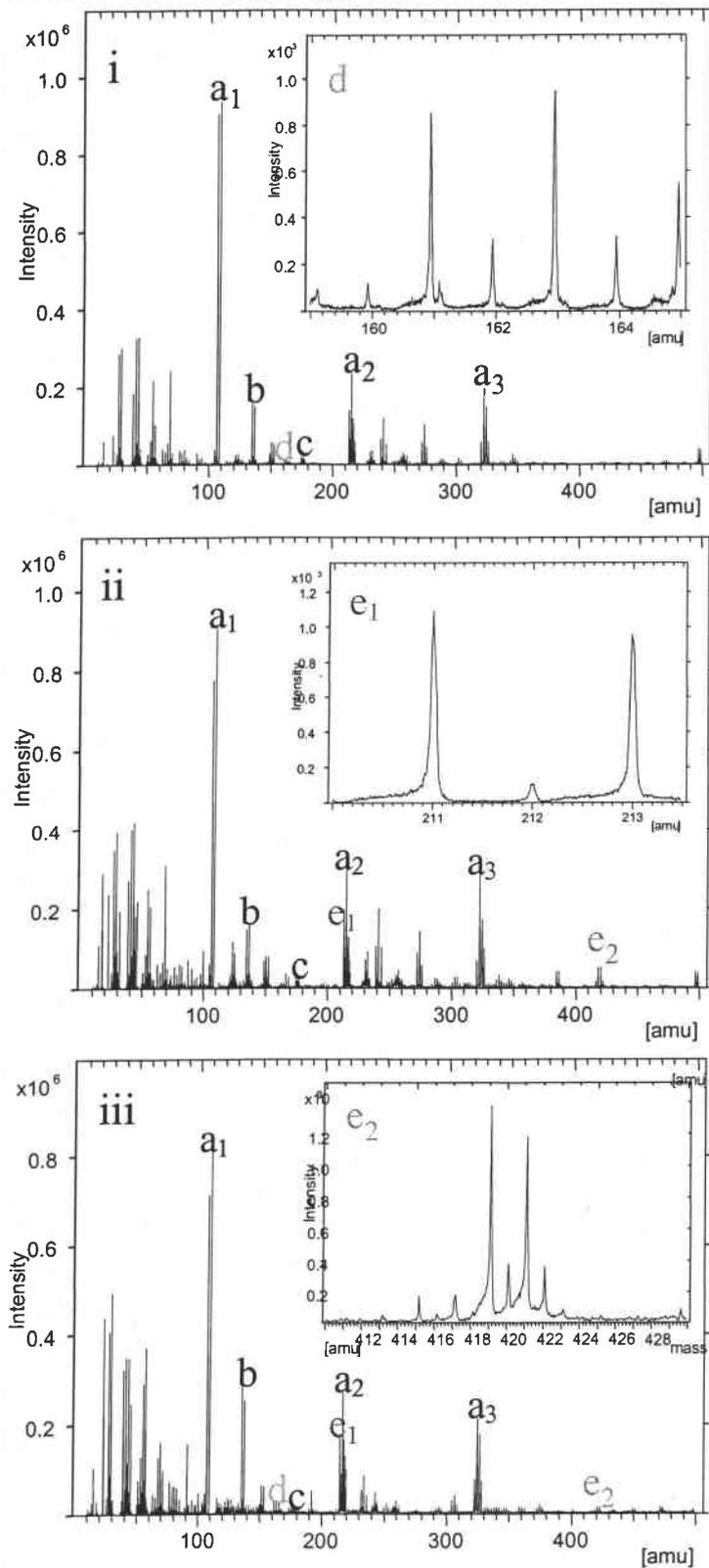


Figure IV.5 : Spectres de masse ToF-SIMS du (i) BR, (ii) PS et (iii) SBR 23% métallisé par l'argent avec un temps de dépôt de 100 secondes. Les régions spectrales zoomées (d), (e<sub>1</sub>) et (e<sub>2</sub>) sont caractéristiques du butadiène, du styrène et du trimère de styrène cationisés par l'argent. Les ions notes a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> et a<sub>3</sub> correspondent à Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> et Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> respectivement.

L'étude des différents spectres de masse montre quelques similitudes. En premier lieu, la métallisation à l'argent permet de détecter des ions de plus haute masse. Il est également possible d'observer sur chaque spectre des pics intenses provenant de l'argent: l'ion argent  $^{107}\text{Ag}$  et  $^{109}\text{Ag}$  (fig. III-4, a<sub>1</sub>), dans une moindre mesure le dimère  $\text{Ag}_2^+$  (fig. III-4, a<sub>2</sub>), et le trimère d'argent  $\text{Ag}_3^+$  (fig. III-4, a<sub>3</sub>). La comparaison des spectres de masse à différents étapes de métallisation permet également de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité d'ions qui n'apparaissent que lorsque les polymères sont recouverts d'argent. Leur distribution isotopique très proche de celle de l'argent montrent qu'ils proviennent de cationisation par l'argent. Nous pouvons ainsi identifier des ions de formule générale  $\text{AgC}_x\text{H}_y^+$ . Certains d'entre eux sont observés sur chaque spectre de masse. C'est le cas des ions  $\text{AgC}_2\text{H}_4^+$  et  $\text{AgC}_5\text{H}_8^+$  ions à  $m/z$  135-137 (fig. III-4, b) et  $m/z$  175-177 (fig. III-4, c), respectivement. Cependant, suivant le polymère considéré, des différences sont à souligner. Des ions spécifiques et caractéristiques des monomères styrène et butadiène sont détectés. Le BR métallisé mène à la détection du monomère butadiène cationisé  $[\text{M}_{\text{butadiène}} + \text{Ag}]^+$  à  $m/z$  161/163 alors que le monomère styrène cationisé  $[\text{M}_{\text{styrène}} + \text{Ag}]^+$  ainsi que le trimère de styrène cationisé  $[3\text{M}_{\text{styrène}} + \text{Ag}]^+$  sont respectivement observés aux masses  $m/z$  211-213 et 419-421 sur le spectre de masse du PS. Par conséquent, les ions  $\text{AgC}_4\text{H}_6^+$  et  $\text{AgC}_8\text{H}_8^+$  sont donc respectivement spécifiques au BR et PS. Le spectre de masse du SBR 23% conduit à la détection simultanée des monomères de styrène et butadiène cationisés par l'argent mais également par le trimère de styrène cationisé. Le tableau III.2 regroupe les ions détectés dans les conditions expérimentales utilisées. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Simon et al. [4]. La détection du trimère de PET cationisé par l'argent lorsqu'une surface de PET était métallisée par l'argent dans des conditions similaires aux nôtres avait alors été rapportée. Les fragments polymériques cationisés par l'argent confirment des résultats de spectroscopie photoélectronique induite par rayons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy) qui suggèrent la formation d'un complexe à transfert de charge entre le métal et le polymère [14]. Dans de tels complexes, des interactions entre les niveaux électroniques d du métal et les niveaux p du noyau aromatique ou des électrons des doubles liaisons seraient impliqués. Ce type d'interaction est plus faible que celle observée pour un complexe de transfert de charge Ag-O-C supposé exister pour les espèces cationisées détectées pour le PET [15]. Un travail plus approfondi effectué par Delcorte et al. [16] et Wojciechowski et al. [17] a permis de déterminer le mécanisme de la cationisation par un métal de molécules sur la base de molécules de benzène ou d'oligomères de styrène. Leurs résultats tendent à prouver qu'il y a

processus d'association entre les molécules neutres éjectés avec le métal et l'ionisation du complexe peut se faire par l'éjection d'un électron (processus Hornbeck-Molnar) [18].

Table IV-1 : Mesure et identification des ions détectés.

	ions	expérimental	théorique	$\frac{m_{exp} - m_{theo}}{m_{exp}}$ (ppm)
a	$^{107}\text{Ag}$	106.9065	106.9051	13.09
	$^{109}\text{Ag}$	108.9064	108.9048	14.69
a <sub>1</sub>	$^{107}\text{Ag}_2$	213.8148	213.8102	21.51
	$^{109}\text{Ag}_2$	217.8115	217.8095	9.18
a <sub>2</sub>	$^{107}\text{Ag}_3$	320.7194	320.7153	12.78
	$^{109}\text{Ag}_3$	326.7185	326.7143	12.85
b	$^{107}\text{Ag C}_2\text{H}_4$	134.9391	134.9364	20.01
	$^{109}\text{Ag C}_2\text{H}_4$	136.9382	136.9361	15.33
c	$^{107}\text{Ag C}_5\text{H}_8$	174.9692	174.9677	8.57
	$^{109}\text{Ag C}_5\text{H}_8$	176.9686	176.9674	6.78
d	$^{107}\text{Ag C}_4\text{H}_6$	160.9503	160.9520	10.56
	$^{109}\text{Ag C}_4\text{H}_6$	162.9520	160.9517	1.84
e <sub>1</sub>	$^{107}\text{Ag C}_8\text{H}_8$	210.9644	210.9677	15.64
	$^{109}\text{Ag C}_8\text{H}_8$	212.9667	212.9674	3.28
e <sub>2</sub>	$^{107}\text{Ag C}_{24}\text{H}_{24}$	419.0888	419.0929	9.78
	$^{109}\text{Ag C}_{24}\text{H}_{24}$	421.0972	421.0928	10.44

#### IV.2.B.2 - Courbes de calibration

Parmi les ions organo-argentés, les monomères de styrène et de butadiène cationisés par l'argent devraient potentiellement être de bons candidats pour permettre la quantification de monomères de styrène et butadiène au sein des copolymères SBR. La figure IV.6 reporte les intensités relatives SIMS des ions de masse  $m/z$  211 et 161 en fonction du pourcentage de styrène. Chaque point expérimental résulte de la moyenne de 5 analyses de différents films pour un même copolymère.

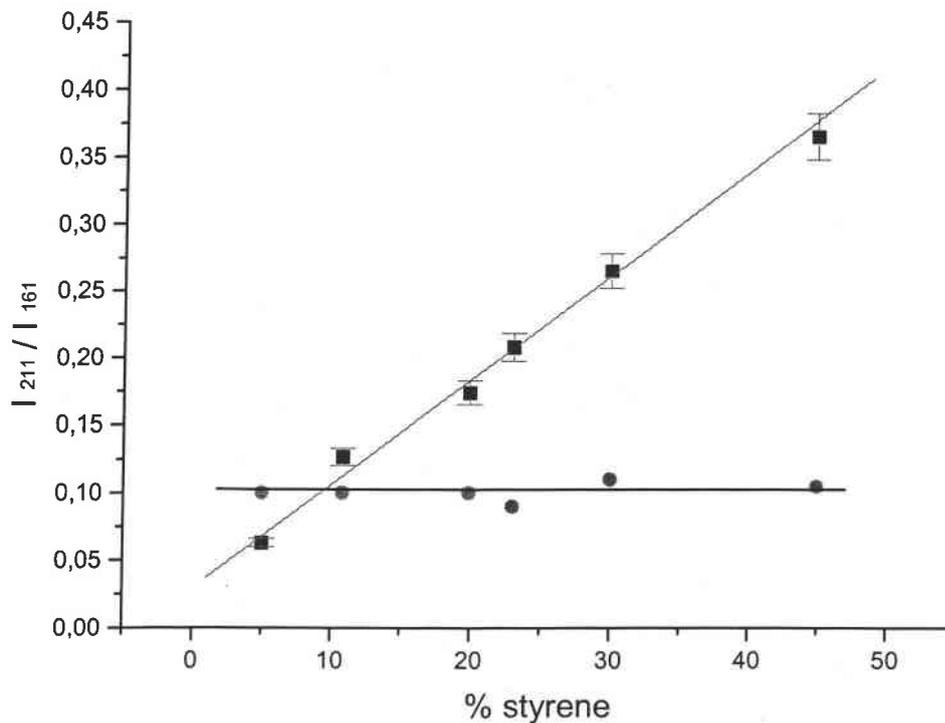


Figure IV.6 : Courbe représentant le rapport d'intensité des signaux ToF-SIMS  $I_{211} / I_{161}$  en fonction du pourcentage de styrène pour différentes épaisseurs d'argent : carré: 11.7 nm et cercle: 22.8 nm.

Une bonne corrélation est obtenue entre le rapport des ions  $m/z$  211 et  $m/z$  161 et le pourcentage de styrène pour une épaisseur de couche d'argent de 11.7 nm. Dans ces conditions, le pourcentage de styrène peut être obtenu en utilisant l'équation 2 :

$$I_{211}/I_{161} = (8,00 \pm 0,5).10^{-3} * [\% \text{ styrène}] + (2,8 \pm 0,6).10^{-2} \quad (2)$$

Les erreurs associées sont inférieures à 15%. Ces résultats montrent très clairement que des informations quantitatives peuvent être déduites des signaux SIMS en utilisant ces espèces cationisées spécifiques et caractéristiques pour chaque monomère.

Cependant, l'épaisseur de la couche d'argent semble être un paramètre critique. En effet, une épaisseur de 22.8 nm conduit à la suppression de la corrélation entre le rapport  $I_{211} / I_{161}$  et la quantité de styrène dans les SBR. Dans ce cas, le rapport  $I_{211} / I_{161}$  demeure constant. Il est alors impossible d'obtenir des informations quantitatives. Il apparaît ainsi qu'une couche trop épaisse empêche la bonne extraction de ces ions spécifiques.

### **IV.2.B.3 - Discussion**

Pour expliquer ce phénomène, deux paramètres peuvent être considérés. Le premier est le micro-volume impliqué dans le phénomène de pulvérisation ionique et le second est le dépôt d'argent. Il est établi que seulement les premières monocouches contribuent à l'émission ionique secondaire [19]. Par conséquent, ce paramètre reste constant. De ce fait, seul le dépôt métallique joue un rôle important mais différentes considérations doivent être prises en compte, en particulier l'épaisseur et l'uniformité de dépôt. L'influence respective de chacun de ces paramètres peut être discuté séparément mais il faut garder à l'esprit que leur action est associée. Dans nos conditions, l'épaisseur de la couche métallique varie entre 11.7 nm et 22.8 nm. Si nous supposons que l'épaisseur joue un rôle primordial, nos résultats ne pourraient être totalement expliqués. En effet, si l'épaisseur de la couche d'argent est trop importante, nous pouvons supposer qu'elle est uniformément répartie. De ce fait, les ions secondaires caractériseraient uniquement la couche d'argent. Or, ce n'est pas le cas. Nos résultats montrent une abondance non négligeable d'espèces organiques cationisées. Par conséquent, on peut conclure à une couche d'argent non uniforme sur le polymère. Nos résultats corroborent les résultats de Gollier et Bertrand qui ont démontré que le métal tendait à faire des îlots sous la surface polymérique lorsque des couches minces de cuivre étaient déposées sur des films de PET [20]. La non uniformité du dépôt permet dans les conditions expérimentales utilisées, aux ions primaires d'induire des collisions au sein des copolymères SBR. Les ségrégations de surface peuvent dans ce cas être négligées. A l'opposé, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'argent mène d'une part à une couche métallique plus uniforme et d'autre part à une interaction moins importante entre le faisceau d'ions primaires et la surface du polymère. Dans ces conditions, la formation des espèces cationisées est réduite. La répartition surfacique entre butadiène et styrène et en particulier la ségrégation de surface entre ces deux monomères affecte grandement les résultats obtenus. C'est la raison pour laquelle dans ces conditions expérimentales, aucune information quantitative ne peut être obtenue si l'épaisseur excède 11,7 nm.

### **IV.2.C - Conclusion**

Des informations quantitatives peuvent être obtenues à partir de signaux ToF-SIMS et FTICR-LAMS dans l'analyse des copolymères SBR. Toutefois, l'obtention d'information quantitative nécessite l'optimisation de paramètres expérimentaux. Dans le cadre de l'analyse SIMS, un dépôt métallique d'argent a été effectué. Cette métallisation conduit à la détection des monomères de styrène et butadiène cationisés par l'argent. Ceux-ci sont spécifiques de chaque monomère. Les intensités relatives de ces ions ont été corrélées avec les taux de styrène dans les copolymères. Cependant, l'épaisseur de la couche d'argent déposée est un paramètre critique. Des agrégats d'argent à la surface polymérique permettent la formation d'espèces cationisées par l'argent alors qu'une couche proche de l'uniformité inhibe la formation des espèces cationisées. Dans le cadre de l'analyse FTICR-LAMS, aucune préparation préalable n'est nécessaire. Une densité de photon importante (de l'ordre de  $10^9 \text{W.cm}^{-2}$ ) permet de détecter les ions "monomériques" du butadiène et du styrène. La formation de ces espèces sous ce régime résulte de processus proches de ceux observés en impact électronique entre les espèces neutres émises lors de l'interaction laser/matière et les électrons émis lors de l'interaction laser/matière. Dans ces conditions, le suivi de l'intensité des ions [styrène]<sup>+0</sup> et [butadiène]<sup>+0</sup>, assure l'obtention d'informations quantitatives. Les meilleurs résultats sont obtenus à une longueur d'onde de 355 nm grâce à un effet coopératif entre le processus de dépolymérisation thermique et la production et à l'excitation par bremsstrahlung inverse à forte irradiance de photo et de thermoélectrons.

### **IV.3 - Recherche d'une méthodologie de contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymérique**

Le contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques est également un paramètre important dans la caractérisation physico-chimique des matières plastiques. Deux approches ont été être mises en place. En effet, les effets des séquences de copolymères sur l'intensité des fragments en SIMS ont déjà été observés pour différents fragments atomiques [5] et moléculaires [6]. D'autre part, les ions comprenant différentes

unités de répétition ont été observés, leur intensité a pu être directement reliée à la séquence des copolymères. Dans le même ordre d'idée, les ions FTICR-LAMS caractéristiques des unités de répétition du styrène détectés à une irradiance de  $7.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  et les ions relatifs aux enchaînements monomériques directement détectés sur le spectre de masse ToF-SIMS suite à la métallisation par l'argent présentés dans la partie précédente pourraient être mis en relation avec le pourcentage de styrène. Des approches plus statistiques ont d'autre part été entreprises pour maîtriser ce paramètre. Vanden Eynde et al. ont notamment expliqué l'influence de l'enchaînement de trois monomères (triades) sur l'émission des ions secondaires. Cette démarche se base en particulier sur le fait que certains fragments contenus dans l'empreinte spectrale du copolymère était plus importante que celles observée pour les polymères purs [21]. Nous allons ainsi étudier l'intensité des ions SIMS contenus dans l'empreinte spectrale des copolymères de styrène butadiène décrits dans le chapitre II en fonction du pourcentage de styrène contenu dans chaque SBR. Cet examen devrait nous permettre de mettre en évidence l'influence de triades de styrène sur les signaux SIMS.

### **IV.3.A - Etude par FTICR-LAMS**

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'ablation laser, sans traitement préalable, nous permet de détecter des ions relatifs à deux motifs styrène successifs ou encore à l'enchaînement de deux monomères styrène et d'un monomère butadiène. La possibilité de détecter deux monomères de styrène successifs peut être intéressant en vue de traiter l'influence de l'enchaînement des monomères le long des chaînes copolymériques sur les signaux FTICR-LAMS. Le spectre de masse d'un SBR dans des conditions d'irradiance de l'ordre de  $5.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  à une longueur d'onde de 193 nm présenté dans le chapitre II permet d'observer que l'ion à la masse  $m/z = 207$  est détecté. Cet ion est caractéristique du dimère de styrène. En étudiant divers SBR de composition différente, l'intensité de cet ion tend à varier en fonction du pourcentage de styrène.

#### **IV.3.A.1 - Paramétrisation**

Compte tenu de cette observation, nous avons émis l'hypothèse que l'arrangement copolymérique intramoléculaire joue un rôle non négligeable sur la réponse obtenue en spectrométrie de masse. Pour valider cette hypothèse, nous avons suivi l'intensité de l'ion

$[\text{styrène}_2 - \text{H}]^+$  en fonction du pourcentage de styrène (figure IV.7). L'intensité de l'ion a été rapporté au nombre d'ions total (TIC).

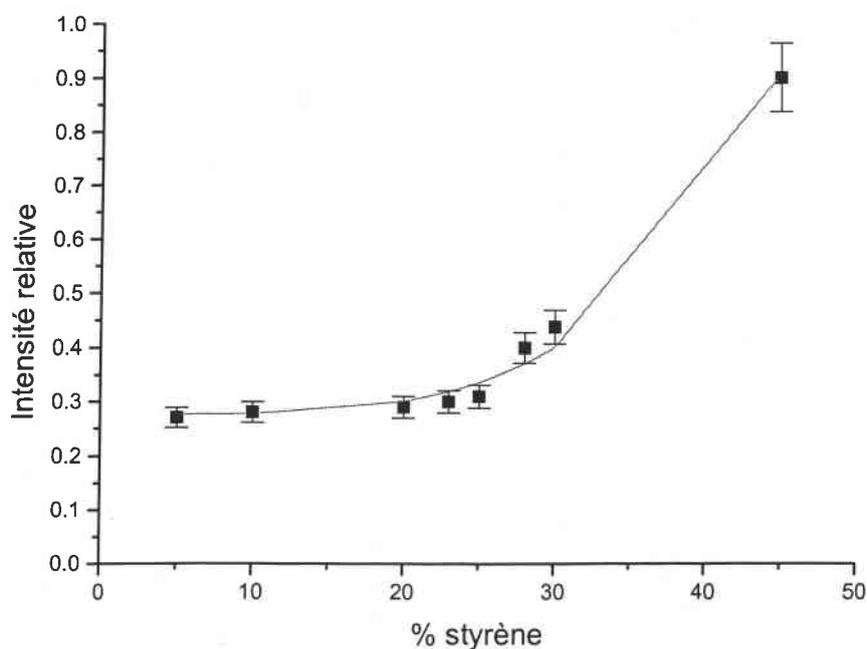


Figure IV.7 :  $I(\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+)$  en fonction du % de styrène. Les données sont lissées en utilisant la relation  $I(\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+) = a [\% \text{ styrène}]^2 + b$ .

Nous remarquons que pour des SBR ayant un pourcentage de styrène inférieures à 25%, l'intensité de l'ion 207 varie peu. Cette observation est confirmée par le fait que moins le pourcentage de styrène dans le copolymère est important et moins la probabilité de trouver deux monomères de styrène successifs est faible. Le point d'inflexion se trouve aux alentours de 23-25%. Le comportement de l'intensité de l'ion  $m/z = 207$  peut être modélisé par la relation 4.

$$I(\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+) = a [\% \text{ styrène}]^2 + b \quad (4)$$

Le coefficient de corrélation obtenu lors de la paramétrisation est de 0.99. Les erreurs associées à chaque point expérimental sont inférieures à 15%. Les différents coefficients de l'équation sont donnés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres de l'équation  $I(\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+) = a [\% \text{ styrène}]^2 + b$ .

Equation : $I(\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+) = a [\% \text{ styrène}]^2 + b$	
Valeur	Erreur

b	0,18	0,035
a	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-5}$

Cette dépendance en  $[\% \text{ styrène}]^2$  indique qu'une relation existe entre l'intensité de l'ion et l'ion  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+$ . Cette relation permet d'avoir un contrôle sur les diades<sup>1</sup> de styrène contenues dans un copolymère SBR. En effet, en prenant en compte cette droite de calibration établie à partir de copolymères aléatoires, une variation dans l'intensité de l'ion pour des proportions de styrène identique signifierait un changement au niveau de la distribution des monomères styrène et butadiène au sein des copolymères. Galuska a également observé qu'une relation existait entre les arrangements des monomères le long des chaînes copolymériques dans le cadre de l'analyse de copolymères éthylène propylène et les signaux SIMS directement observés sur l'empreinte spectrale. Il a pu notamment contrôler relativement la concentration relative de « diades » et de « triades » d'éthylène à partir de sa modélisation.

En appliquant son raisonnement, la dépendance en  $[\% \text{ styrène}]^2$  observée expérimentalement peut être utilisée pour mesurer la concentration relative en « diades » de styrène [R-Styrène-Styrène-R] dans un échantillon inconnu. En effet, à partir d'une distribution aléatoire, nous obtenons l'équation suivante :

$$[\text{R-Styrène-Styrène-R}]_m / [\text{R-Styrène-Styrène-R}]_r = [(I \text{ C}_{16}\text{H}_{15}^+ - 0,18) / 3,21 \cdot 10^{-4}] / [\% \text{ styrène}]^2$$

où  $[[\text{R-Styrène-Styrène-R}]]_m$ ,  $[[\text{R-Styrène-Styrène-R}]]_r$  et  $[\% \text{ styrène}]$  sont respectivement le % de diades mesuré, le % de diades attendu pour une conformation aléatoire et le % de styrène dans le copolymère étudié.

Une valeur de 1 indique une distribution aléatoire. Une valeur au delà de 1 indique que la concentration de diades est plus importante que par rapport à une distribution aléatoire.

### **IV.3.B - Etude par ToF-SIMS**

Deux approches différentes vont être développées dans cette partie. La première est relative à l'étude des ions détectés directement sur le spectre de masse après métallisation à l'argent caractéristiques de plusieurs unités de répétition. La seconde correspond à une adaptation des

<sup>1</sup> Diades : enchaînement de deux monomères identiques successifs, dans notre deux unités styrène

travaux de van den Eynde et al. [21] et se base sur l'évolution de l'intensité des ions caractéristiques de l'empreinte spectrale ToF-SIMS des polymères étudiés.

#### **IV.3.B.1 - Métallisation des polymères**

##### **IV.3.B.1.a - Détection des ions contenant plusieurs unités de répétition**

La métallisation des surfaces copolymériques nous a permis de détecter non seulement les ions relatifs aux monomères styrène et butadiène cationisés mais également des ions relatifs au trimère de styrène cationisés aux masses  $m/z$  419/421. Aucun autre enchaînement n'a pu être mis en évidence. Dans le but de contrôler l'enchaînement des monomères, nous avons suivi systématiquement l'intensité de l'ion  $m/z$  419 rapporté à l'intensité du signal d'argent en fonction du pourcentage de styrène.

##### **IV.3.B.1.b - Paramétrisation**

L'intensité de ces ions tend à varier selon l'arrangement copolymérique intramoléculaire spécifique à chaque copolymère. Ainsi les valeurs du rapport  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+$  en fonction du % de styrène sont données sur la figure IV.8. Le rapport d'intensité peut être mis en relation avec le pourcentage de styrène selon l'équation (5) :

$$I(C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+) = c [\% \text{ styrène}]^3 + d \quad (5)$$

Le rapport  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+$  est correctement lissé avec un facteur  $[\% \text{ styrène}]^3$ . Un coefficient de corrélation de 0.9892 est obtenu. Les erreurs associées sont inférieures à 10%. Les différents coefficients sont reportés dans le tableau IV-3.

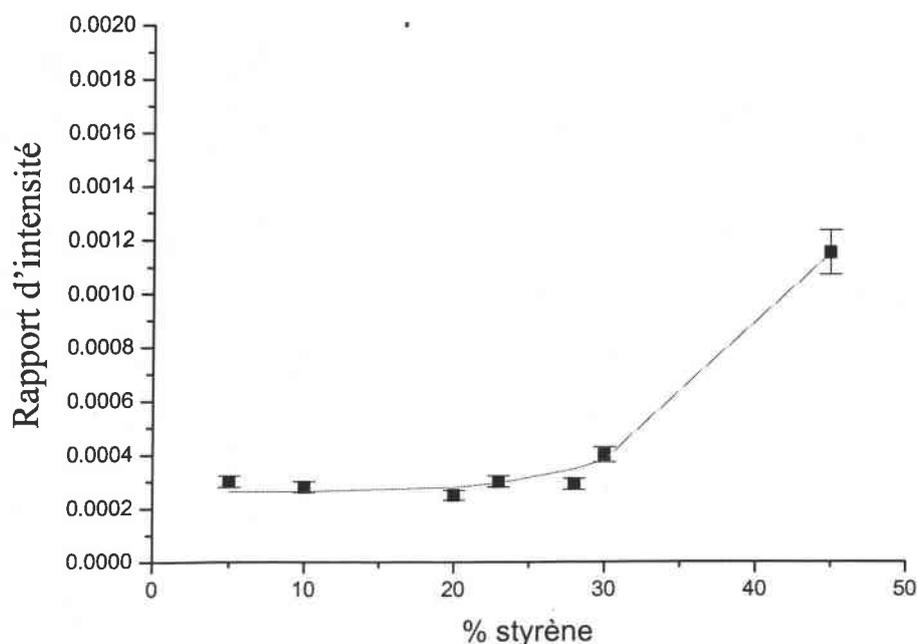


Figure IV.8 : rapport  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+$  en fonction du % de styrène.

Nous remarquons que pour des SBR ayant un pourcentage de styrène inférieures à 30%, l'intensité du rapport  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+$  ne varie guère. Cette observation est confirmée par le fait que plus il y a de pourcentage de styrène inclus dans le copolymère et plus la probabilité de trouver trois monomères de styrène successifs est grande. Le point d'inflexion se trouve aux alentours de 30-35%. Nos résultats sont en accord avec les résultats FTICR obtenus puisque la probabilité de trouver trois monomères de styrène est plus grande et nécessite donc un pourcentage de styrène plus élevée par rapport à deux unités styrène.

Tableau IV-3 : Coefficients de l'équation  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+ = c [\% \text{ styrène}]^3 + d$

Equation : $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+ = c [\% \text{ styrène}]^3 + d$		
	Valeur	Erreur
c	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$4,85 \cdot 10^{-10}$
d	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

De la même façon qu'en FTICR-LAMS, le rapport  $C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+$  peut donc être utilisé pour mesurer la concentration relative en triades de styrène [R-Styrène-Styrène-Styrène-R]

dans un échantillon inconnu. En effet, à partir d'une distribution aléatoire, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{[\text{R-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_m}{[\text{R-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_r} = \left[ \frac{(\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Ag}^+ / \text{Ag}^+ - 2 \cdot 10^{-4})}{1,03 \cdot 10^{-8}} \right] / [\% \text{ styrène}]^3$$

où  $[\text{R-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_m$ ,  $[\text{R-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_r$  et  $[\% \text{ styrène}]$  sont respectivement le % de triades mesuré, le % de triades attendu pour une conformation aléatoire et le % de styrène dans le copolymère étudié.

Une valeur de 1 indique une distribution aléatoire. Une valeur au-delà de 1 indique que la concentration de triades est plus importante que par rapport à une distribution aléatoire.

#### IV.3.B.2 - Comportement des ions fragments

En suivant l'intensité des ions compris dans l'empreinte spectrale, nous avons observé que l'ion de masse  $m/z = 104$ , suivait une dépendance non linéaire en fonction du pourcentage de styrène. Ce comportement est présenté sur la figure IV.9.

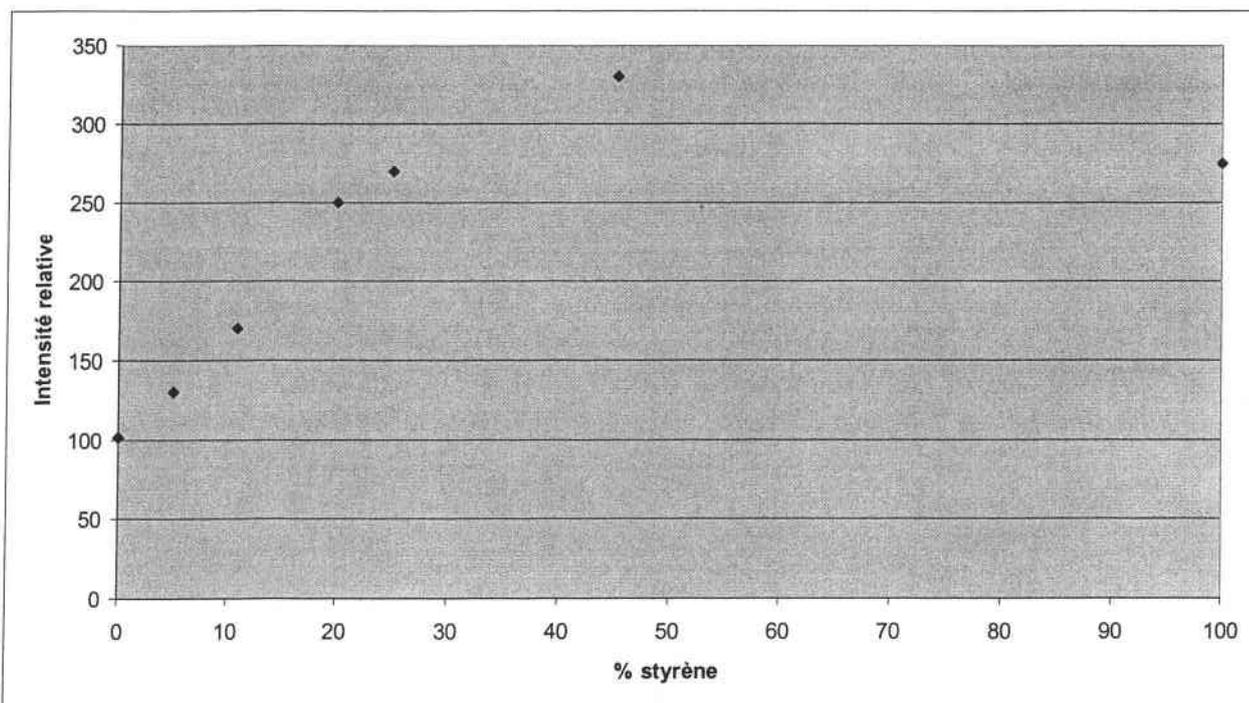


Figure IV.9 : Intensité relative de l'ion  $m/z = 104$  observé en ToF-SIMS en fonction du % de styrène.

Ce même comportement a été observé par Vanden Eynde, en travaillant sur des copolymères styrène - méthyl méthacrylate. Il a notamment relié ce comportement à l'influence de l'enchaînement de trois monomères (triades) sur l'émission des ions secondaires. En effet, pour relier quantitativement l'intensité des pics à la composition copolymérique, différents niveaux de contributions structurales peuvent être pris en compte : un monomère (monades), deux monomères successifs (diades), trois monomères successifs (triades), etc... Si nous tenons compte des monades comme contribution structurale pour l'émission des ions secondaires, une dépendance linéaire devrait être observée. En ce qui concerne les diades, une intensité maximum (ou minimum) pour une composition 50/50 est attendue. Seules les niveaux structurels plus élevés comme les triades peuvent être pris en compte pour expliquer la non linéarité observés dans les systèmes étudiés. Nous allons ainsi étudier l'influence des triades pour modéliser les signaux obtenus en nous basant sur le modèle statistique de Bernouilli.

#### IV.3.B.2.a - Modélisation

Pour expliquer ce comportement en fonction du pourcentage de styrène, nous utilisons le modèle de Bernouilli. Toutefois, des hypothèses doivent être faites. Dans un premier temps, nous supposons que l'intensité des ions de trois monomères styrène et butadiène peut être approximée par l'intensité de l'ion relatif au polymère pur. De plus, quand, dans une triade, l'unité butadiène (réciproquement styrène) est adjacente à une unité styrène (réciproquement butadiène), la probabilité de formation de l'ion X est multiplié par un facteur  $\alpha(x)$  ( $\beta(x)$ ) comparé à la probabilité d'émission dans le polymère pur.

Par conséquent, une unité styrène (réciproquement butadiène) voisine de deux unités butadiène (réciproquement styrène) changera l'intensité du pic X par un facteur  $\alpha^2(x)$  ( $\beta^2(x)$ ).

L'intensité d'un ion secondaire X ( $Y(x)$ ) est donc la somme de l'intensité des ions provenant des précurseurs styrène et butadiène quelque soit leur environnement.

$$Y(x) = \sum P_{ijk} \cdot y_{ijk}^{(x)}$$

D'après le modèle statistique de Bernouilli, la probabilité pour une séquence de contenir une unité styrène réciproquement butadiène est donné par le taux de styrène réciproquement butadiène dans la chaîne polymérique de longueur n. Ce dernier paramètre a été fixé comme

étant le taux de styrène déterminé par RMN. La probabilité de présence d'unité butadiène est définie comme (1-n).

Ainsi, la probabilité de séquence peut être déterminé de la façon suivante (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Probabilités de séquence déterminées par la relation de Bernouilli.

ijk	Modèle de Bernouilli
SSS	$n^3$
BSS	$(1-n).n^2$
SSB	$(1-n).n^2$
SBS	$(1-n).n^2$
BSB	$(1-n)^2.n$
SBB	$(1-n)^2.n$
BBS	$(1-n)^2.n$
BBB	$(1-n)^3$

La probabilité de chaque triade en fonction de n pour les différents copolymères étudiés est donnée dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Probabilités de séquence calculées par le modèle de Bernouilli.

Copolymère	% styrène	SSS	SSB = SBS = BSS	SBB = BSB = BBS	BBB
PB	0	0.000	0.000	0.000	1.000
SBR	5	1.25.10 <sup>-4</sup>	2.375.10 <sup>-3</sup>	4.51.10 <sup>-2</sup>	0.857
SBR	11	1.25.10 <sup>-3</sup>	0.010	0.086	0.709
SBR	20	7.88.10 <sup>-3</sup>	0.032	0.127	0.514
SBR	23.4	0.013	0.042	0.137	0.449
SBR	30	0.027	0.063	0.147	0.343
SBR	45	0.091	0.111	0.136	0.166
PS	100	1.000	0.000	0.000	0.000

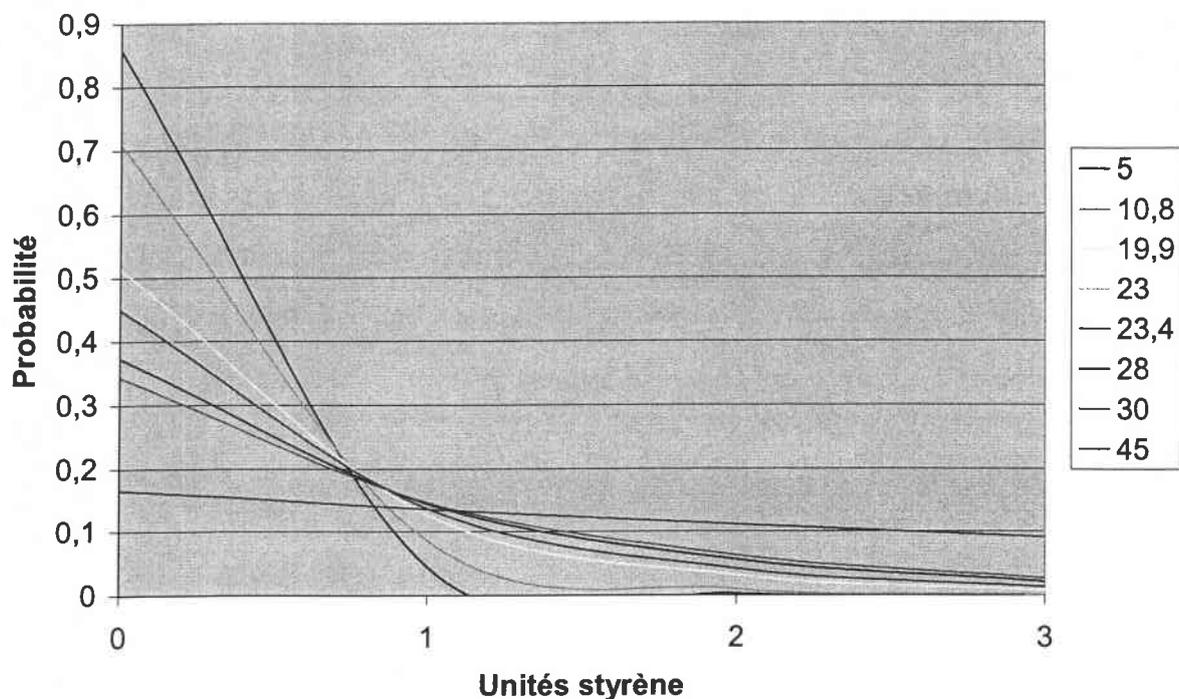


Figure IV.10 : représentation graphique des probabilités de séquences suivant le modèle de Bernoulli.

Maintenant que les probabilités sont connues, nous pouvons tester les corrélations avec les données SIMS.

Par la statistique de Bernoulli, l'intensité de pic peut être écrit selon l'équation suivante :

$$Y(x) = Y^{PS}(x).n [n^2 + 2(1-n).n.\alpha(x) + (1-n)^2.\alpha^2(x)] + Y^{PB}(x).(1-n) [(1-n)^2 + 2(1-n).n.\beta(x)+n^2.\beta^2(x)]$$

Les paramètres  $\alpha(x)$  et  $\beta(x)$  sont ajustés pour paramétrer au mieux les données expérimentales. Ainsi, pour les pics caractéristiques du butadiène respectivement styrene,  $\alpha(x)$  respectivement  $\beta(x)$  est fixé à 1 et  $\beta(x)$  respectivement  $\alpha(x)$  est ajusté.

La figure IV.11 montre  $Y(C_8H_8^+)$  en fonction du taux de styrene avec  $\beta = 1$ . Comme déjà énoncé, l'intensité de ce pic est plus haut dans les copolymères que dans les polymères purs. Le maximum apparaît pour des concentrations en styrene de l'ordre de 60% de styrene. La détermination du coefficient  $\alpha$  permet d'obtenir une valeur de 1,98.

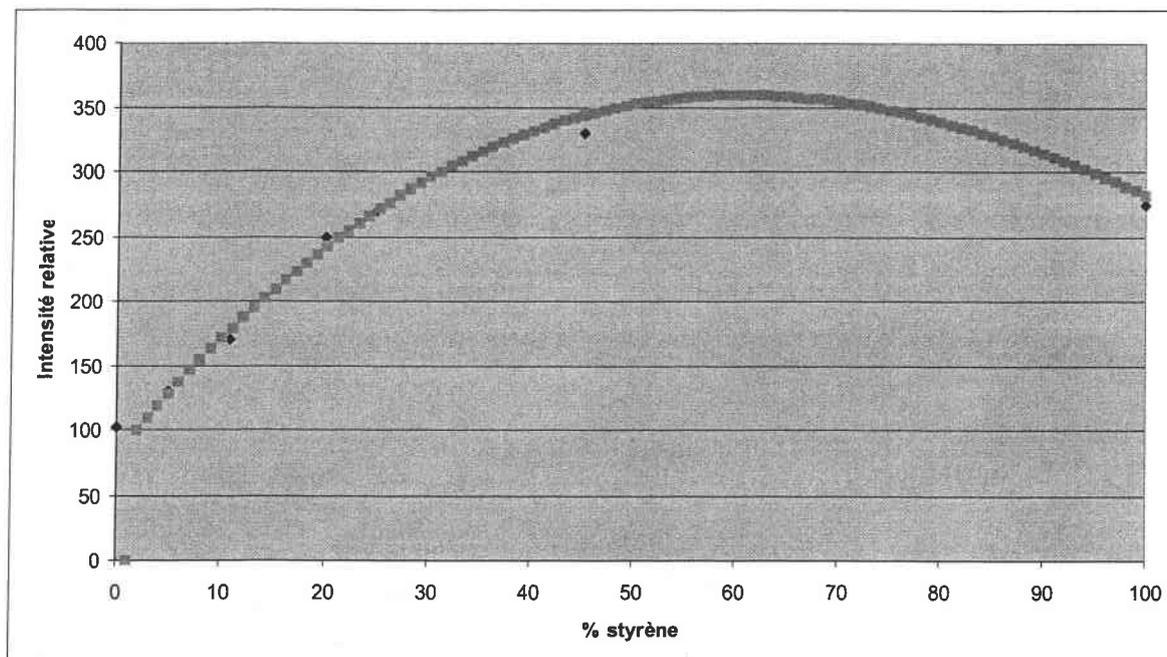


Figure IV.11 : Y (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>) en fonction du % de styrène.

Dans le tableau IV-6, pour différents fragments, les différentes valeurs pour  $\alpha$  et  $\beta$  sont présentées. Quand la valeur est au dessus de 1, il y a une promotion de la formation du fragment.

Tableau IV-6 : Paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  pour différents fragments caractéristiques.

Formule	m/z	$\alpha$	$\beta$
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	53	1	0.311
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	54	1	0.085
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	55	1	0.001
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	103	1.235	1
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	104	1.963	1
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	105	0.032	1

Cette modélisation démontre qu'il existe un lien entre les structures moléculaires et l'émission secondaire. La quantification de l'effet de matrice défini par  $\alpha$  et  $\beta$  est donc possible avec des copolymères aléatoires. Si, pour les mêmes proportions, il y a une variation dans les signaux SIMS, une influence des arrangements locaux est à considérer. Nous pouvons interpréter cela

comme un changement dans la distribution de la séquence copolymérique. Un contrôle des processus de synthèse sur les effets des séquences copolymériques peut être obtenu du point de vue qualitatif.

### **IV.3.C - Conclusion**

D'après cette étude, nous pouvons conclure que les empreintes spectrales SIMS et FTICR-LAMS sont sensibles aux séquences copolymériques. Les différentes méthodes de synthèse menant à des arrangements copolymériques intramoléculaires peuvent être qualitativement contrôlées par le biais de ces modélisations. Tout d'abord, un contrôle qualitatif est possible via la confrontation des intensités des ions caractéristiques SIMS. Ensuite, il nous est possible de déterminer relativement la proportion de diades de styrène et de triades à travers des modélisations basées sur les signaux FTICR-LAMS et ToF-SIMS respectivement.

## **IV.4 - Conclusion**

Le but de ce chapitre était de mettre au point des méthodologies analytiques basées sur les empreintes spectrales FTICR-LAMS et ToF-SIMS permettant de déterminer les pourcentages des différents constituants styrène et butadiène au sein d'un copolymère et de contrôler les enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques.

La détection d'ions spécifiques à chaque monomère, via un traitement préalable en SIMS ou en maîtrisant l'irradiance en FTICR-LAMS a permis d'établir des droites de calibration reliant les signaux SIMS et FTICR-LAMS avec le taux de styrène. Le dépôt d'argent en SIMS est un paramètre primordial dans l'obtention d'informations quantitatives puisqu'un dépôt trop important annihile l'effet de métallisation. Le rôle important que joue la longueur d'onde en FTICR-LAMS a été également démontré. Les conditions optimales de travail ont été établies. De plus, ce travail nous a permis de mettre en évidence les processus de formation des ions "monomériques". Cet aspect quantitatif en FTICR-LAMS est l'un des premiers à être démontré.

La sensibilité des signaux SIMS et FTICR-LAMS par rapport aux arrangements copolymériques a été démontrée. En nous appuyant sur des études décrites dans la littérature, des droites de calibration ont été mises au point afin de contrôler les diades et les triades de styrène dans les copolymères de styrène butadiène. Il a été démontré que la probabilité de trouver deux ou trois unités styrène successives était donnée par les coefficients  $[\% \text{ styrène}]^2$  et  $[\% \text{ styrène}]^3$  respectivement. Ces informations sont très utiles lorsqu'il s'agit de contrôler les variations dans la séquence copolymériques.

## REERENCES

- [1] S. Liu, L.T. Weng, C.M. Chan, L. Li, K. Ho, M. Jiang, *Surf. Interf. Anal*, 2001; 31: 745
- [2] A. Galuska, *Surf. Interf. Anal*, 1997; 25: 1
- [3] L.T. Weng, P. Bertrand, W. Lauer, R. Zimmer, S. Buseti, *Surf. Inter. Anal.*, 1995; 23: 879
- [4] C. Simon, F. Saldi, H.N. Migeon, *International conference on polymer-solid interfaces 2 (ICPSI-2)*, Namur 1996; 420
- [5] M.C. Davies, R.A.P. Lynn, J.F. Watts, A.J. Paul, J.C. Vickerman, J. Heller, *Macromolecules*, 24, 5508, 1991
- [6] J. Feng, C.M. Chan, L.T. Weng, *Polymer*, 2000, 41, 2695
- [7] T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge, *Macromolecules*, 1980, 13, 353
- [8] S. Tsuge, T. Kobayashi, Y. Sugimura, T. Nagaya, T. Takeuchi, *Macromolecules*, 1979, 12, 1979
- [9] M. Blazso, G. Varhegyi, E. Jakab, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 1980, 2, 177
- [10] J.T. Brenna, W.R. Creasy, *App. Spectroscopy*, 1991; 45, 80
- [11] A. Vertes, P. Juhasz, M. de Wolf, R. Gijbels, *Scann. Microscop.*, 1988, 2, 1853
- [12] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. vanLeyen, A. Benninghoven, *Macromolecules*, 1987, 20, 407
- [13] H. Yanashima, M. Sado, M. Minobe, *Proceedings of the 10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X)*, J. Wiley: Chichester 1995; 751
- [14] A. Belu, M. Mawn, R. Linton, *Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*, J. Wiley: Chichester 1995; 780
- [15] A. Karen, A. Benninghoven, *Proceedings of the 9th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*, J. Wiley: Chichester 1995; 788
- [16] J.F. Silvain, A. Veyrat, J.J. Ehrhardt, *Thin Solid Films*, 1992, 221, 114
- [17] L.J. Gerenser, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990; A 8 (5): 3682
- [18] A. Delcorte, I. Wojciechowski, X. Gonze, B.J. Garrison, P. Bertrand, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, 214, 213
- [19] I. Wojciechowski, A. Delcorte, X. Gonze, P. Bertrand, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 346, 1
- [20] I.A. Hornbeck, J.P. Molnar, *Phys. Rev.*, 1951, 84, 621
- [21] A. Benninghoven, *Phys. Stat, Solidi*, 1969, 64, K169
- [22] P.A. Gollier, P. Bertrand, *J. Adhesion*, 1996; 58: 173
- [23] X. vanden Eynde, K. Reihls, P. Bertrand, *Macromolecule*, 2001, 34, 5073

# **Chapitre V - Etude de la dégradation des polymères synthétiques**

## **V.1 - Introduction**

L'étude des composés de référence nous a permis de déterminer pour chacun d'entre eux leur comportement vis à vis des bombardements photonique et ionique. Les spectres obtenus vont pouvoir être mis à contribution dans l'étude de la dégradation de polymères synthétiques. En effet, la stabilité thermooxydative des matériaux polymériques est très importante lors de leur mise en œuvre. C'est la raison pour laquelle cette caractéristique est primordiale. Cependant, les phénomènes intervenant lors de la dégradation ne sont pas totalement élucidés. Il est tout de même reconnu que la dégradation a lieu via un mécanisme radicalaire [1-3]. Les doubles liaisons constituent les sites préférentiels d'attaque des radicaux libres [4-6].

Ce chapitre a pour but de suivre les modifications de surface auxquelles sont soumis les polymères au cours d'un traitement dégradant par comparaison avec l'empreinte spectrale des polymères non altérés étudiés précédemment. La haute résolution offerte par les deux analyseurs va nous permettre de détecter sans équivoque les nouvelles espèces formées.

L'analyse du PS et du PB et du copolymère 23 % de conformation aléatoire nous conduira à montrer l'influence de l'oxydation sur la structure chimique dans un premier temps. La cinétique de dégradation de nos matériaux organiques nous renseignera sur les processus de dégradation mis en jeu. Deux étapes successives dans la dégradation des chaînes copolymériques seront mises en évidence.

A partir de ce modèle de dégradation, l'influence de l'oxydation sur la microstructure sera également étudiée à partir de trois copolymères de conformation différente. L'influence de la répartition des arrangements intramoléculaires sur les signaux SIMS sera étudiée pour établir un barème de dégradation des structures.

Pour les analyses d'ablation laser, la longueur d'onde utilisée est 193 nm. L'obtention des empreintes spectrales pour les composés polymériques est réalisée sous une irradiance comprise entre  $5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ . Pour les analyses de bombardement ionique, le régime statique sera utilisé avec une dose d'ions primaires de  $10^9 \text{ ions.cm}^{-2}$ .

## V.2 - Caractérisation des modifications chimiques de surface

Pour simuler un environnement dégradant, les plaques polymériques ont été exposées à une température de 75°C sous atmosphère ambiante à des temps variables.

### V.2.A - Etude des modifications chimiques de surface par ToF-SIMS, influence de la structure chimique

#### V.2.A.1 - Détection des modifications de surface

Les spectres de masse ToF-SIMS en mode positif du copolymère SBR 23%, du PS et du PB après 72 heures d'exposition thermique ne subissent pas de modifications notoires comparés aux empreintes spectrales obtenues dans des conditions standard [7]. Toutefois, de nouveaux ions apparaissent. La figure V.1 montre trois domaines de masse avant et après traitement pour les composés SBR 23%, BR et PS. Avant traitement, quelques soient les polymères étudiés, seulement les ions de type hydrocarbonés sont détectés:  $C_2H_5^+$ ,  $C_3H_7^+$  et  $C_4H_7^+$  aux masses  $m/z = 29, 43$  and  $55$  respectivement. Après traitement, il y a détection d'autres pics aux masses  $m/z = 29, 43$  and  $55$  pour les polymères SBR 23% et BR. En tirant avantage des possibilités de haute résolution et d'exactitude de masse offerte par l'analyseur temps de vol, il est possible d'identifier ces ions comme étant des espèces de type  $C_xH_yO^+$ . Plus précisément, les ions aux masses  $m/z = 29, 43$  and  $55$  correspondent aux espèces  $HCO^+$ ,  $CH_3CO^+$  et  $C_2H_3CO^+$ . Il n'y a pas de détection d'espèces contenant des fonctions carboxyliques  $C_xH_yO_2^+$ .

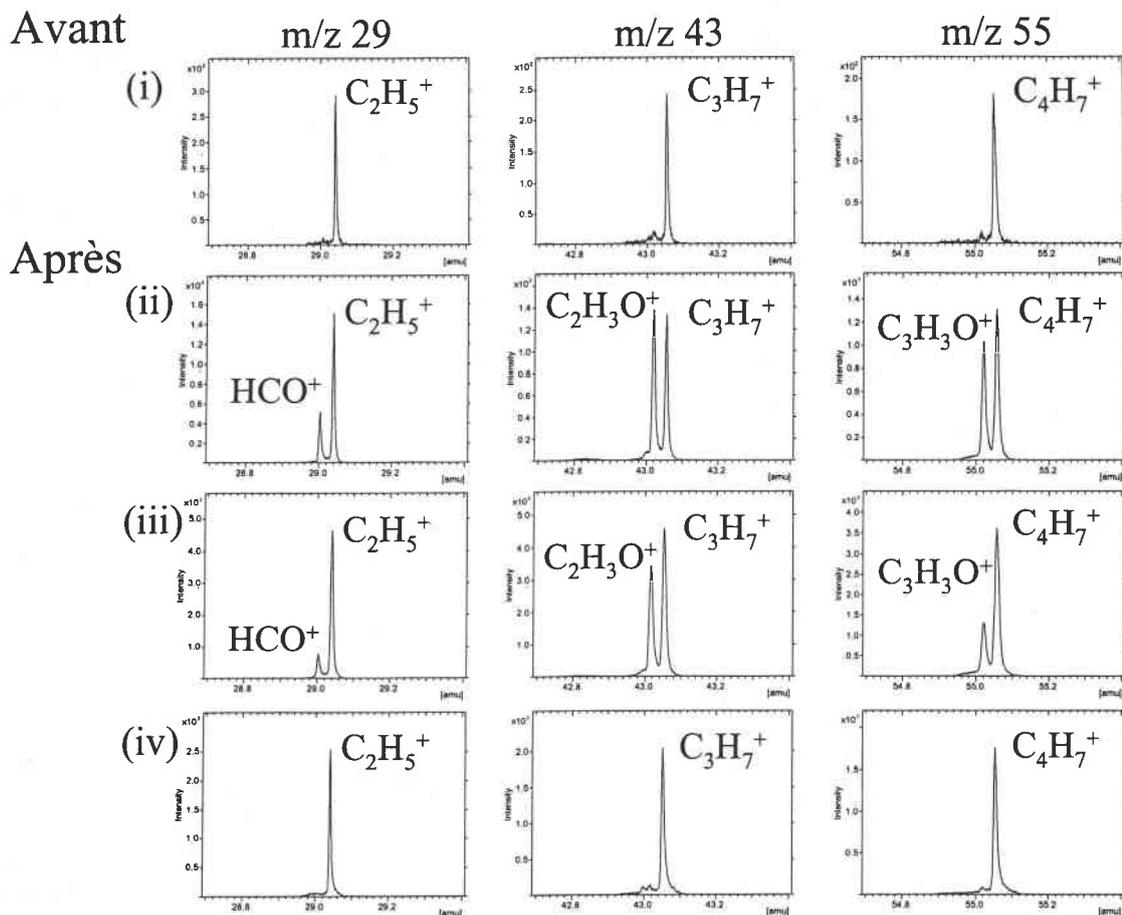


Figure V.1 : Spectres de masse ToF-SIMS partiels en mode de détection positif avant traitement pour (i) PB, PS et SBR23% et après 72 heures de traitement thermique pour (ii) PB, (iii) SBR 23% et (iv) PS.

Tableau V-1: Mesure et identification des ions contenant de l'oxygène observés sur les spectres de masse ToF-SIMS des polymères PB et SBR 23%.

Ions	Mesuré	Calculé	$\delta m$ (ppm)	Résolution
$\text{CHO}^+$	29.0021	29.0027	20.7	4571
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43.0180	43.0184	9.2	4949
$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$	55.02056	55.0198	12.7	5283

La présence d'espèces  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}^+$  indique une oxydation à la surface des polymères. Ces résultats sont en accord avec les résultats attendus: le traitement thermique sous air permet d'introduire des modifications chimiques de ces composés, principalement dûs à leur réactivité vis à vis de l'oxygène. L'augmentation de température conduit à la rupture des

chaînes polymériques. Les molécules d'oxygène, qui sont physisorbées à la surface des polymères réagissent et créent une oxydation avec, par exemple, formation de fonctions carbonyles. Ces résultats sont en accord avec ceux de van Ooij et Galuska. Ce dernier a notamment reporté la formation de carbonyl méthylé, qui conduit sous bombardement ionique à la formation de l'espèce  $C_2H_3O^+$  [8] dans l'étude de terpolymères ethylene-propylene-diene (EPDM). De plus, il a pu observer de petites contributions provenant des ions  $C_2H_5O^+$ ,  $C_3H_5O^+$ ,  $C_3H_7O^+$ ,  $C_4H_5O^+$ ,  $C_4H_7O^+$ ,  $C_5H_7O^+$  et  $C_5H_9O^+$  qui ont été directement associées aux produits d'oxydation du composé EPDM. Van Ooij en utilisant un spectromètre de type quadripole a simplement remarqué une importante augmentation des ions aux masses  $m/z$  29 et 43 en étudiant des copolymères SBR dégradés haute de résolution en masse [9]. Il a relié cette augmentation à la présence des ions  $HCO^+$ ,  $CH_3CO^+$ . Dans notre cas, la bonne résolution spectrale conduit à une parfaite détection des ions contenant des atomes d'oxygènes.

#### **V.2.A.2 - Influence de la structure chimique**

Au delà des modifications de surface détectées, le traitement thermique n'influe pas de la même façon sur les trois polymères étudiés. La figure V.1 montre également que la réactivité des polymères est largement influencée par leur structure chimique. Les résultats obtenus pour le PS confirment sa non réactivité aux espèces oxygénées à cette température. Dans les copolymères, il est établi que les unités butadiène et styrène ont des sensibilités différentes vis à vis de la dégradation thermique [8]. Par conséquent, les espèces  $C_nH_mO^+$  observées sur le spectre de masse de SBR 23% sont directement associées à l'oxydation des unités butadiène. La dégradation du copolymère semble finalement être initiée dans les portions butadiène alors que la dégradation des unités styrène semble être absente. En conséquence, les produits de dégradation observés sur le spectre de masse proviennent de la dégradation des unités butadiène. La réactivité des doubles liaisons dans le cas du butadiène semble être le principal précurseur de la dégradation des SBR. Il peut être avancé que les ions  $C_2H_3O^+$  proviennent de l'insertion directe de l'oxygène dans les doubles liaisons. Une étude plus fine doit être effectuée pour expliquer la formation des ions  $CHO^+$  et  $C_3H_3O^+$ . Les résultats obtenus par spectrométrie de masse sont en accord avec les techniques plus conventionnelles comme l'InfraRouge (IR) [8], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et d'autres techniques spectroscopiques comme la calorimétrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) [9] et

l'analyse thermogravimétrique (Thermogravimetry analysis TGA) [10]. En effet, les SBR d'après les résultats se dégradent en deux étapes : tout d'abord les produits volatiles originaux de la partie butadiène puis scission de la chaîne macromoléculaire. Le plus de la spectrométrie de masse réside dans la détermination directe des produits de dégradation. L'évolution de ces ions avec le temps d'oxydation va nous fournir des informations sur les processus de dégradation.

### V.2.B - Etude des modifications chimiques de surface par FTICR-LAMS

Les spectres de masse FTICR-LAMS en mode positif des polymères obtenu à 193 nm avec une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  après traitement thermique ne subissent pas de modifications notoires comparés aux empreintes spectrales obtenues dans des conditions standard. Toutefois, comme en ToF-SIMS, de nouveaux ions apparaissent. La figure V.2 montre cinq gammes de masse après traitement pour le composé SBR 23%. Les ions de masse  $m/z$  29, 43, 55, 69 et 81 sont identifiés sans équivoque comme étant les ions  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  et  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CO}^+$ , respectivement.

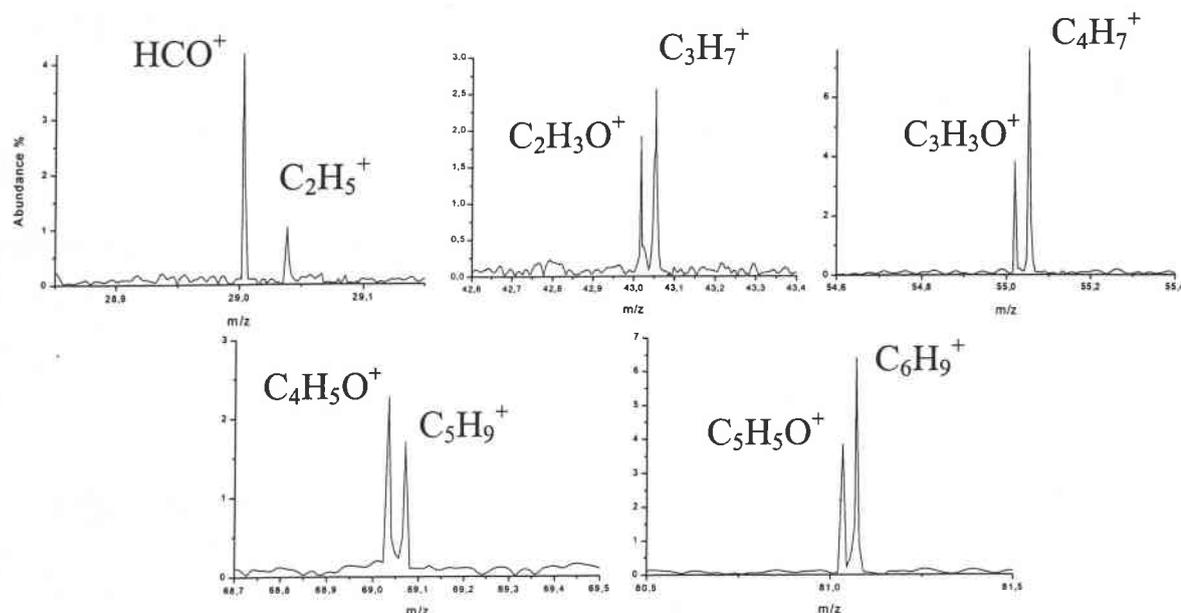


Figure V.2 : Spectres FTICR-LAMS en mode de détection positif après 72 heures de traitement thermique pour  $\lambda = 193 \text{ nm}$  à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Tableau V.2 : Mesure et identification des ions contenant de l'oxygène observés sur les spectres de masse FTICR-LAMS du copolymère SBR 23%.

Ions	Mesuré	Calculé	$\delta m$ (ppm)	Résolution
CHO <sup>+</sup>	29.0026	29.0027	3.44	10760
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	43.0186	43.0184	4.65	8970
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	55.02000	55.0198	3.63	7160
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	69.0340	69.0339	1.44	5630
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sup>+</sup>	81.0337	81.0339	2.46	5010

Comme attendu, les ions détectés au préalable en SIMS sont également présents sur les spectres de masse FTICR. Ainsi, les résultats en ablation laser confirment la présence d'espèces oxygénées. De plus, grâce aux possibilités offertes par l'analyseur FTICR, les ions aux masses  $m/z$  69 et 81 ont été spécifiquement détectés en ablation laser. Compte tenu des caractéristiques intrinsèques de l'ablation laser, ces ions peuvent venir de couches plus profondes que ceux obtenus après bombardement ionique en régime statique. En effet, l'interaction laser-matière permet l'ablation d'un volume plus important que l'interaction ion-matière. De ce fait, les microvolumes impliqués dans les processus d'ablation peuvent conduire à la détection d'espèces de taille plus grandes.

D'autre part, la faible irradiance utilisée peut également favoriser la formation d'espèces de taille plus importantes en réduisant la fragmentation après l'émission.

Finalement, les modifications chimiques induites par la dégradation des chaînes polymériques ont pu être facilement détectées par spectrométrie de masse.

### V.3 - Etude cinétique de la dégradation des chaînes polymériques – Mise en évidence de la perte d'insaturation

L'évolution de l'intensité des ions C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sup>+</sup> ont été suivis par ToF-SIMS afin d'étudier la cinétique de dégradation des chaînes polymériques. En parallèle, des mesures sur l'évolution du degré d'insaturation peuvent être menées par ToF-SIMS en suivant la méthodologie exposée par van Ooij [9]. Une donnée sur le degré d'insaturation peut être obtenue en utilisant les rapports

suivants: 27/29, 39/43, 53/57 pour les ions positifs. Ces rapports augmentent avec le degré d'insaturation des surfaces polymériques hydrocarbonés. Dans notre cas, nous avons utilisé le rapport 27/29 qui correspond respectivement aux ions  $\text{CH}_2=\text{CH}^+$  et  $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ .

Deux signaux SIMS ont été considérés : le rapport  $R = 27/29$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}^+$  and  $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ ) et les ions  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}^+$  aux masses  $m/z$  29, 43 et 55. La normalisation effectuée a été réalisée en rapportant l'intensité des signaux au taux d'ions positifs total pour chaque échantillon. La figure V.3 montre l'évolution des signaux en fonction du temps d'oxydation. Différentes étapes sont observées : (i) l'apparition des ions, (ii) une phase dynamique durant laquelle l'intensité des ions augmente et (iii) une phase d'équilibre.

L'apparition des ions contenant un atome d'oxygène est la preuve de l'attaque des molécules d'oxygène sur les chaînes polymériques. Le fragment  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  apparaît le premier après seulement 20 minutes alors que les fragments  $\text{CHO}^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$  requièrent des temps d'oxydation plus longs. En effet, 60 heures sont nécessaires pour les observer sur le spectre de masse. La saturation est atteinte pour ces trois fragments après 200 heures d'oxydation. Il peut être considéré que ce temps correspond au temps nécessaire pour affecter toutes les fonctionnalités susceptibles d'être touchées au cours du traitement oxydant.

Dans le même temps, le degré d'insaturation dans le copolymère diminue, cet effet étant caractérisé par une diminution importante du rapport 27/29 pendant les 100 premières heures. Ce phénomène est révélateur de la perte des doubles liaisons au cours de la dégradation oxydative des polymères. La cinétique de dégradation nous renseigne donc sur les processus mis en jeu lors de l'oxydation des copolymères de styrène butadiène

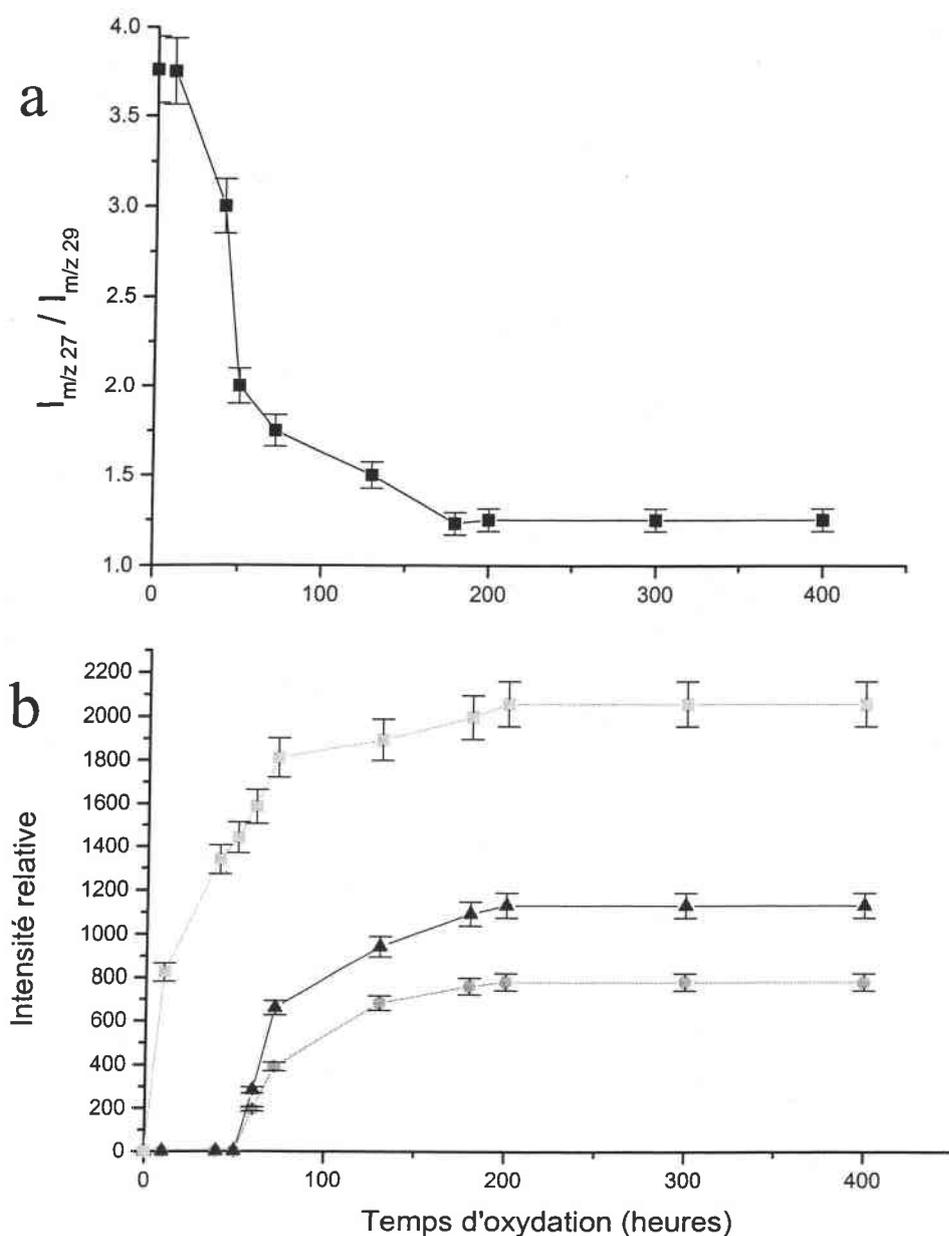


Figure V.3 : (a): Perte d'insaturation (b) : évolution des ions  $CHO^+$  (cercle),  $C_2H_3O^+$  (carré) et  $C_3H_3O^+$  (triangle) en fonction du temps d'exposition pour le copolymère SBR 23%.

De plus, lorsque d'autres copolymères SBR possédant des taux de styrène différents sont étudiés, une augmentation du taux de butadiène mène à une augmentation non seulement du degré d'insaturation mais également de l'intensité des ions  $CHO^+$  et  $C_3H_3O^+$  au cours du vieillissement (figure V.4). Sont représentés par des cercles les ions  $CHO^+$  et par des triangles les ions  $C_2H_3O^+$  pour les deux copolymères SBR23% (pointillé) et SBR20% (ligne continue)

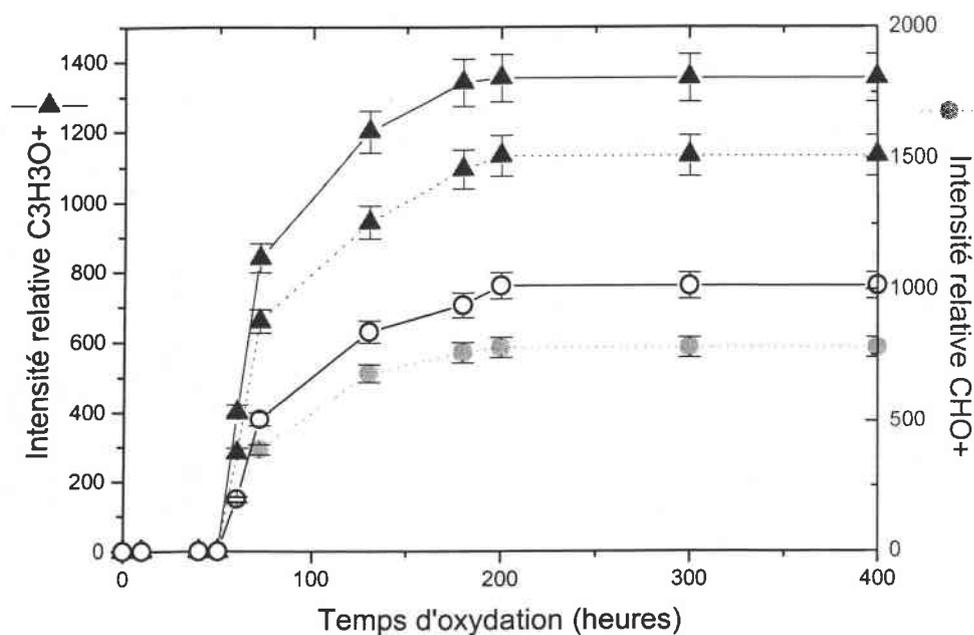
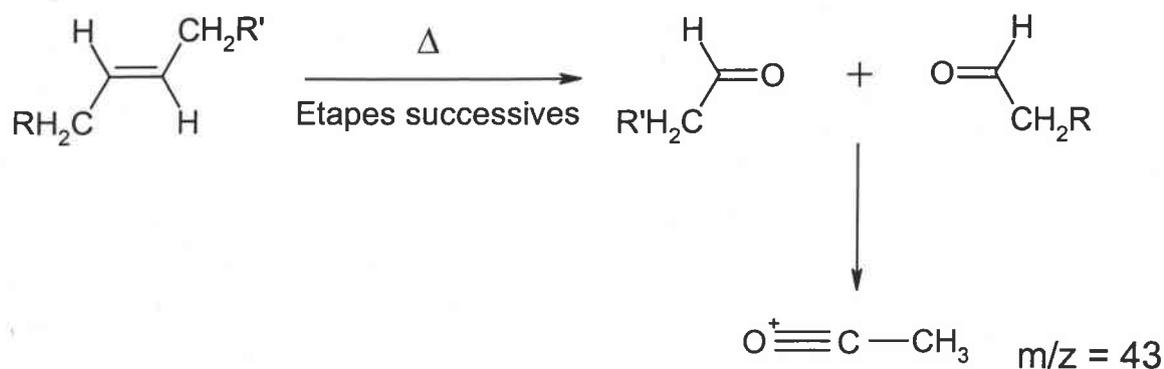


Figure V.4 : Intensités relatives des ions CHO<sup>+</sup> (●) et C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (▲) pour les copolymères SBR 23% (----) et SBR 20% (—) en fonction du temps d'oxydation.

Par conséquent, l'hypothèse suivante peut être faite: la première étape d'oxydation implique l'insertion de l'oxygène au niveau des doubles liaisons des unités butadiène pour fournir l'ion à la masse  $m/z$  43. Les ions de masse  $m/z$  29 et 55 semblent provenir d'une seconde étape d'oxydation au cours du bombardement ionique. Cette seconde est favorisée par la présence d'unités butadiène consécutives le long des chaînes copolymériques. Ces deux étapes sont présentées sur la figure V.5.

Etape I



Etape II

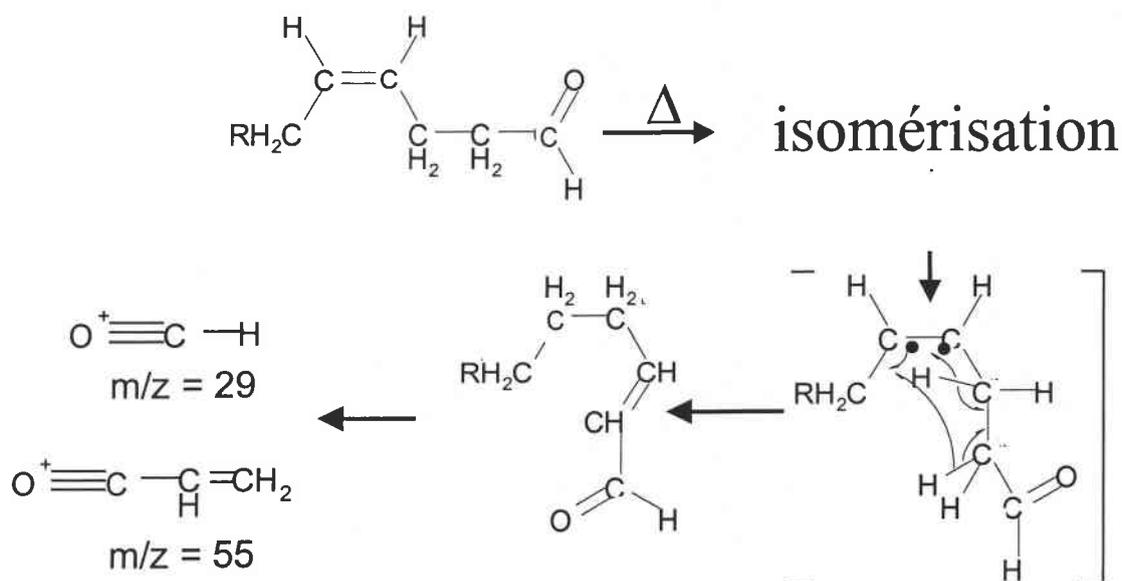


Figure V.5 : mécanisme de dégradation thermooxydative des unités 1,4 butadiène.

#### V.4 - Influence de la répartition monomérique le long des chaînes copolymériques

L'influence de l'enchaînement des monomères le long des chaînes polymériques sur le processus de thermodégradation a été également considérée. En prenant pour base les résultats et conclusions reportés dans la précédente section, nous avons étudié des copolymères ayant des microstructures différentes.

La figure V.6 présente les intensités des fragments  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}^+$  pour les trois copolymères après 120 heures d'oxydation. Si nous prenons comme référence les résultats obtenus sur la conformation aléatoire, les conformations branchée et bloquée présente des sensibilités différentes à la dégradation thermique. Les principales différences observées sont le taux d'oxydation et le comportement des ions  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}^+$ .

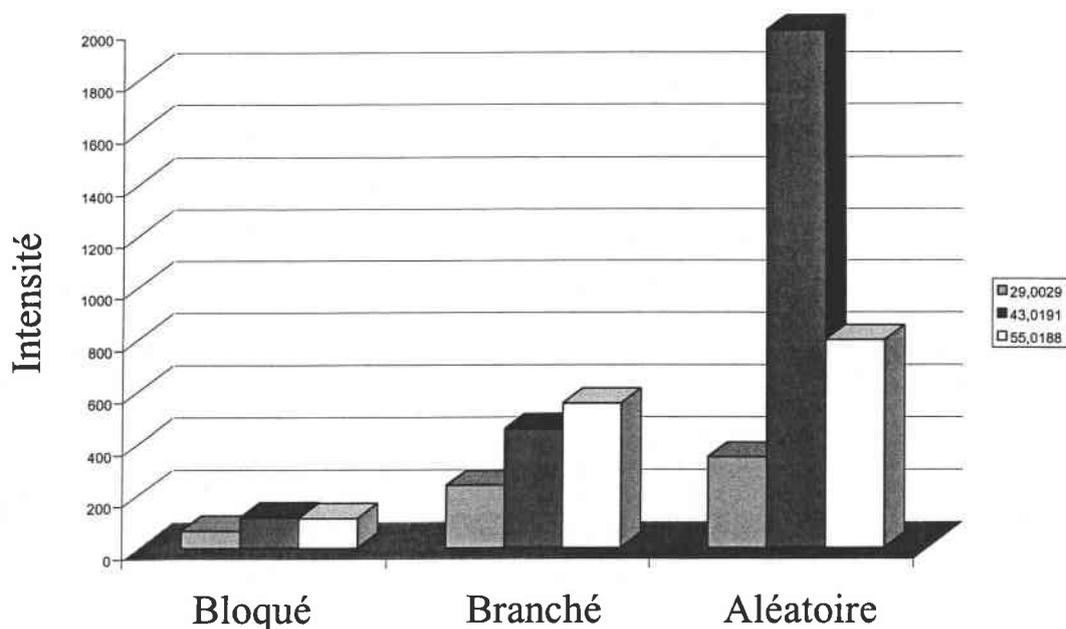


Figure V.6 : Intensités des fragments  $C_nH_mO^+$  pour les trois copolymères 30% (aléatoire, bloqué et branché) après 120 heures d'oxydation.

Pour les copolymères branché et bloqué, l'intensité de l'ion de masse  $m/z$  43 diminue très sensiblement par rapport aux intensités des ions  $m/z$  29 et 55. En supposant que les ions  $m/z$  29 et 55 proviennent d'un processus de dégradation secondaire, il apparaît clairement que cette seconde étape est largement influencée par la répartition des monomères. La présence d'unités butadiène ou de carbone branché semble favoriser la dégradation des SBR. Cependant, il convient de considérer que les conformations bloquées et branchées inhibent la première étape de dégradation. Pour des copolymères aléatoires, l'attaque des molécules d'oxygène sur les doubles liaisons intervient plus rapidement et plus efficacement que pour les copolymères bloquées et branchées. Pour des copolymères aléatoires, les doubles liaisons semblent être plus accessibles pour l'insertion d'oxygène que pour les copolymères bloquées et branchées. Pour ces derniers, les unités styrène et la réticulation semblent protéger les doubles liaisons des unités butadiène et réduire la diffusion de  $O_2$  à la surface des polymères. Finalement, une superposition de chacun de ces effets doit être considérée. Les résultats obtenus tendent à prouver que les conformations aléatoires sont plus sensibles à la première étape d'oxydation tandis que la seconde est plus rapide pour les conformations bloquées et branchées. Par conséquent, une différence de sensibilité vis à vis de la dégradation thermique en fonction de la répartition des monomères le long des chaînes polymériques peut être établie: SBR aléatoire > SBR branché > SBR bloqué.

## **V.5 - Conclusion**

Quand des copolymères de styrène butadiène subissent un traitement thermique, des processus tels que des oxydations interviennent. L'association des deux techniques FTICR-LAMS et ToF-SIMS permet d'étudier les modifications de surface par la détection des ions  $C_nH_mO^+$  sur les spectres FTICR-LAMS et ToF-SIMS. Ces ions proviennent principalement de la dégradation des entités butadiène et leur présence est le résultat d'une oxydation de surface des polymères. La cinétique de la dégradation montre une phase dynamique de l'attaque des chaînes qui inclue un processus à deux étapes : la première étape d'oxydation implique l'insertion de l'oxygène au niveau des doubles liaisons des unités butadiène. Les ions de masse  $m/z$  29 et 55 semblent provenir d'une seconde étape d'oxydation après le bombardement ionique. Cette seconde est favorisée par la présence d'unités butadiène consécutives le long des chaînes copolymériques.

L'influence de la répartition des monomères le long des chaînes copolymériques a également été traitée. La dégradation thermooxydative est largement dépendante des conformations mises en jeu. La conformation bloquée est la conformation la plus stable comparée aux conformations branché et aléatoire.

## Bibliographie

- [1] D. Hauck, G. Fink, C. Chwatinski, P. Blumler, B. Blumich, K. Unseld, H.B. Fucks, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 50, 1997, 392
- [2] L. Fischer, *Chemistry of natural and synthetic rubber*, Reinhold, New York, 1957
- [3] J.L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 44, 236
- [4] O. Chiantore, M.P.L di Cortemiglia, M. Guaita, G. Rendina, *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 3143
- [5] T. Holjevac-Grguric, V. Rek, Z. Jelcic, *J.M.S-Pure Appl. Chem.*, A35 (7&8), 1375 (1998)
- [6] D.K. Parker, R.F. Roberts, H.W. Schiessel, *Rubber Chem. Technol.*, 1998, 67, 288
- [7] J.G. Newman, B.A. Carlson, R.S. Michael, J.F. Mouldier, J.A. Hohlt, *Static SIMS handbook of polymer analysis*, Perkin Elmer Corporation, 1991
- [8] A.A. Galuska, *Surf. Interf. Anal.*, 31, 177 (2001)
- [9] W.J. van Ooij, M. Nahmias, *Rubb. Chem. Technol.*, 62, 656, 1988
- [10] M. De Sarkar, P.P. De, A.K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1581, 1999
- [11] Y. Israeli, J. Lacoste, J. Lemaire, S. Sivaram, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1994, 32, 465
- [12] M.P.Luda, M. Guaita, O. Chiantore, *Makromol. Chem*, 1992, 193, 113
- [13] M. de Sarkar, P.G. Mukunda, P.P. De, A.K. Bhowmick, *Rubb. Chem. Technol.*, 70, 855 (1997)

# **Chapitre VI - Caractérisation de mélanges de molécules polysulfurées par bombardement ionique et photonique couplée à la spectrométrie de masse**

## **VI.1 - Introduction**

Cette partie est consacrée à l'étude de deux mélanges de molécules polysulfurées de type R-S<sub>x</sub>-R, x représentant le nombre d'atomes de soufre et R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Selon la synthèse utilisée, la distribution de ces composés au sein du mélange varie (i.e. leur abondance en fonction de la valeur x). La caractérisation de ces mélanges a été effectuée à l'aide des techniques MALDI-ToF, FTICR-LAMS et SIMS dans les deux modes de détection. L'examen de ces composés s'inscrit dans l'étude future des composés vulcanisés et consistera à évaluer les relations existantes entre les polymères comme produit de départ et leur degré de réticulation dans le produit fini.

Pour les analyses d'ablation laser couplée à un analyseur ToF (MALDI-ToF, Reflex IV, Bruker, Wissembourg), la longueur d'onde utilisée est de 337 nm. Elle correspond à une bande d'absorption de la matrice utilisée pour les analyses MALDI-ToF. L'acide  $\alpha$  cyano -4-hydroxycinnamique a été utilisée comme matrice. Deux manipulations ont été réalisées: l'une d'ablation/ionisation laser (appelée aussi désorption laser) et l'autre en désorption laser assistée par matrice (MALDI). L'obtention d'empreintes spectrales dans ces deux conditions opératoires est réalisée sous une irradiance comprise entre 10<sup>7</sup> et 10<sup>8</sup> W.cm<sup>-2</sup>.

Pour les analyses en ablation/ionisation laser couplée à un analyseur FTICR, la longueur d'onde utilisée est de 355 nm. Notre choix s'est porté sur cette longueur d'onde afin de se rapprocher des conditions opératoires des expériences d'ablation laser couplées à l'analyseur ToF. La détermination des empreintes spectrales de ces composés est réalisée sous une irradiance comprise entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>9</sup> W.cm<sup>-2</sup>.

Pour les analyses de bombardement ionique, les deux régimes sont utilisés et la dose d'ions primaires évolue du régime statique ( $10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>) au régime dynamique ( $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>). Pour ce dernier régime, une microsonde ionique CAMECA IMS 4f a été utilisée.

L'analyse de deux mélanges de molécules polysulfurées contenant des ponts mono-, di- et poly-sulfidiques nous permettra d'établir les potentialités des différentes techniques de spectrométrie de masse dans l'établissement de corrélations entre la nature du mélange étudiée et l'empreinte spectrale obtenue.

Ce cinquième chapitre consistera en une approche critique des empreintes spectrales observées à l'aide des deux techniques d'ionisation. Cette démarche apportera également des éléments complémentaires de comparaison des techniques employées. La possibilité de comparer directement des résultats en ToF-LAMS et ToF-SIMS permettra de mettre en évidence les processus spécifique à l'interaction ion-matière et à l'interaction photon-matière. Par ailleurs, les bases pour l'établissement d'un protocole d'analyse des ponts sulfures au sein de vulcanisats seront posées.

## **VI.2 - Analyse des mélanges polysulfurés**

Les deux mélanges choisis ont été analysés par HPLC pour déterminer les pourcentages de ponts di-, tri-et poly-sulfures. Le premier mélange que l'on notera mélange A est majoritairement à composante polysulfidique, alors que l'autre mélange que l'on notera mélange B est majoritairement à composante disulfidique. La composition de ces deux mélanges est donnée dans le tableau VI-1.

Tableau VI-1 :Caractéristiques des mélanges de molécules polysulfurées A et B déterminées par HPLC.

% S <sub>x</sub>	Mélange A	Mélange B
S <sub>2</sub>	16.9	85.5
S <sub>3</sub>	28.9	11.9
S <sub>4</sub>	23.6	1.1
S <sub>5</sub>	16.9	0
S <sub>6</sub>	7.3	0
S <sub>7</sub>	3.5	1
S <sub>8</sub>	1.7	0.5
S <sub>9</sub>	0.7	0

## **VI.3 - Etude par ablation laser**

Compte tenu de la composition des deux mélanges, nous avons entrepris dans un premier temps leur analyse en ions positifs.

### **VI.3.A - Analyse en mode positif**

#### **VI.3.A.1 - Etude par microsonde laser-FTICR**

L'analyse des mélanges polysulfurées en mode de détection positif par FTICR-LAMS a été effectuée à plusieurs irradiances et à une longueur d'onde de 355 nm. Les empreintes spectrales conduisent indistinctement à la détection des mêmes ions pour les deux mélanges aux différentes irradiances. De fait, le spectre de masse est obtenu à une irradiance de  $5 \cdot 10^8$  W.cm<sup>-2</sup> (figure VI.1).

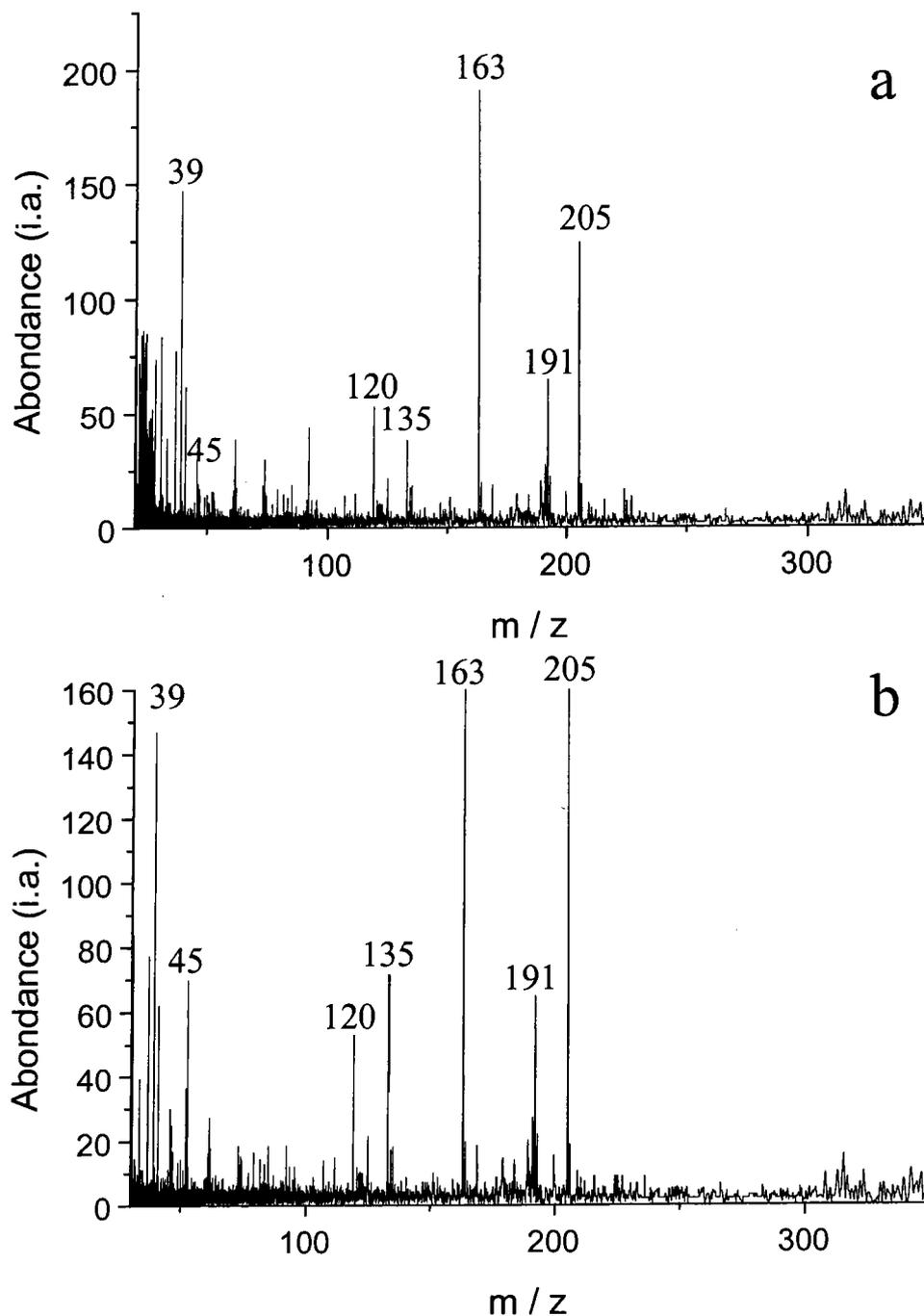


Figure VI.1 : Spectres de masse FTICR-LAMS en mode de détection positif des mélanges (a) A et (b) B, à une irradianc de  $5.10^8 \text{ W.cm}^{-2}$  et à une longueur d'onde de 355 nm

Même si leur distribution relative n'est pas identique, les spectres de masse sont caractérisés par les ions aux masses  $m/z$  163, 191 et 205. Ils sont également caractérisés par les ions aux masses 39 ( $\text{K}^+$ ), 45 ( $\text{SiOH}^+$ ) et 120 ( $\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4^+$ ). Nous pouvons penser que ces ions proviennent de réarrangements. Enfin les ions aux masses  $m/z = 135, 163, 191$  et 205 correspondent à des coupures homolytiques et hétérolytiques au sein des groupements latéraux  $-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . L'ion à la masse  $m/z$  205 est en particulier caractéristique de ce groupement. La

perte d'un groupement  $\text{CH}_2$  conduit à l'ion de masse  $m/z = 191$ , celle de deux groupements  $\text{CH}_2$  à l'ion  $m/z = 163$  [ $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]. (Figure VI.2).

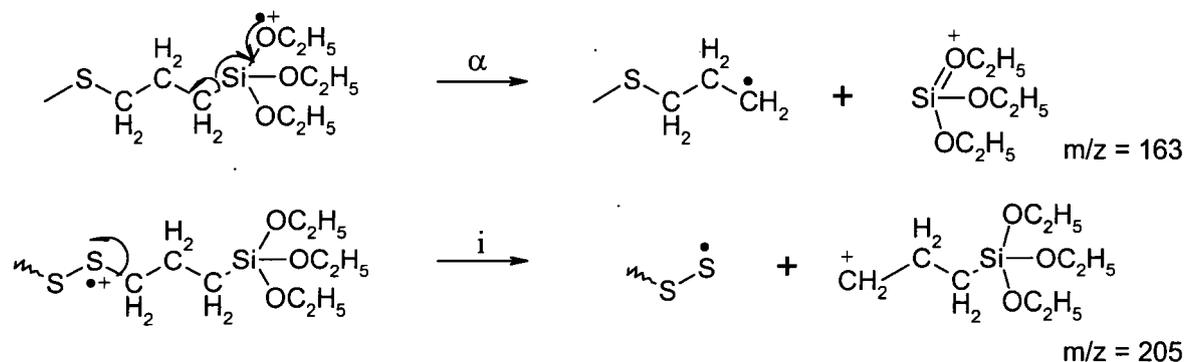


Figure VI.2 : Mécanismes de formation des ions  $m/z$  163 et 205 observés sur les spectres FTICR-LAMS

### VI.3.A.2 - Etude par ToF-LAMS

Les spectres de masse en mode de détection positif obtenus dans l'analyse par ToF à 337 nm confirment les études effectuées par FTICRMS. Chaque mélange conduit indistinctement à la détection des mêmes ions pour les deux mélanges (figure VI.3). Même si la distribution n'est pas identique, les spectres de masse sont caractérisés par les ions aux masses  $m/z$  163, 191 et 205. Ils sont également caractérisés par les ions aux masses 39 ( $\text{K}^+$ ) et 45 ( $\text{SiOH}^+$ ).

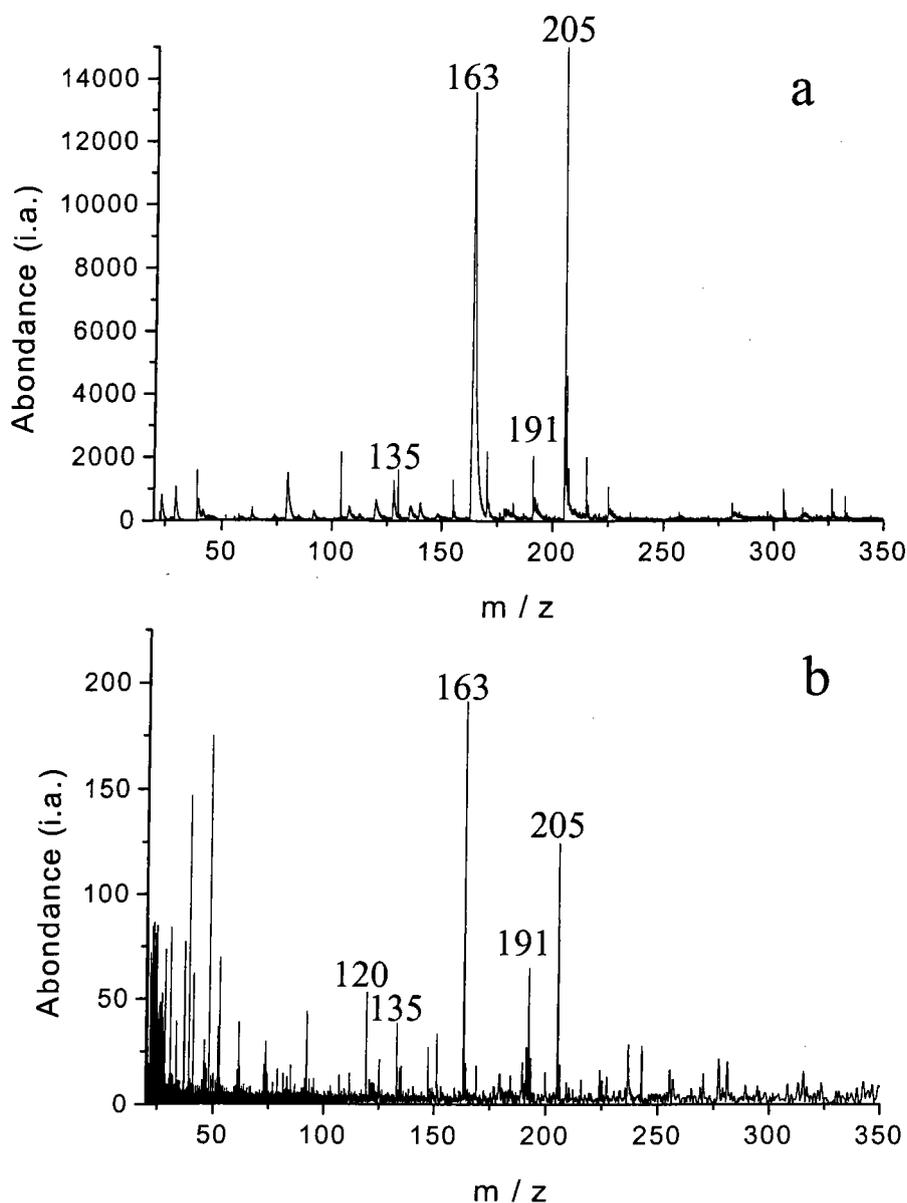


Figure VI.3 : Spectres de masse ToF-LAMS en mode de détection positif des mélanges (a) A et (b) B, à une longueur d'onde de 337 nm.

### VI.3.B - Analyse en mode de détection négatif

Nous pouvons remarquer que les spectres en ions positifs sont similaires et cohérents avec la structure mise en jeu que ce soit à 337 nm ou à 355 nm. Cependant ils ne permettent pas de différencier les mélanges de molécules polysulfurées. C'est pourquoi nous avons entrepris leur analyse en mode négatif

### VI.3.B.1 - Etude par FTICR-LAMS

L'analyse des mélanges polysulfurés en mode de détection négatif par FTICR-LAMS a été effectuée à différentes irradiances. Sur la gamme d'irradiance de  $10^9$  W.cm<sup>-2</sup> à  $5.10^6$  W.cm<sup>-2</sup>, elle conduit indistinctement à la détection des mêmes ions. De ce fait, nous avons optimisé les conditions pour obtenir la meilleure réponse spectrale possible. L'irradiance de travail est dans ces conditions de  $5.10^8$  W.cm<sup>-2</sup> (Fig VI.4). Les ions détectés peuvent être répartis en deux familles. La première série peut être décrite par la formule générale S<sub>x</sub><sup>-</sup> avec x variant suivant le mélange de 1 à 4 et la seconde pouvant être décrite par la formule générale R-S<sub>x</sub><sup>-</sup> avec x variant de 1 à 6 suivant la nature du mélange et R étant égal à  $-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$ .

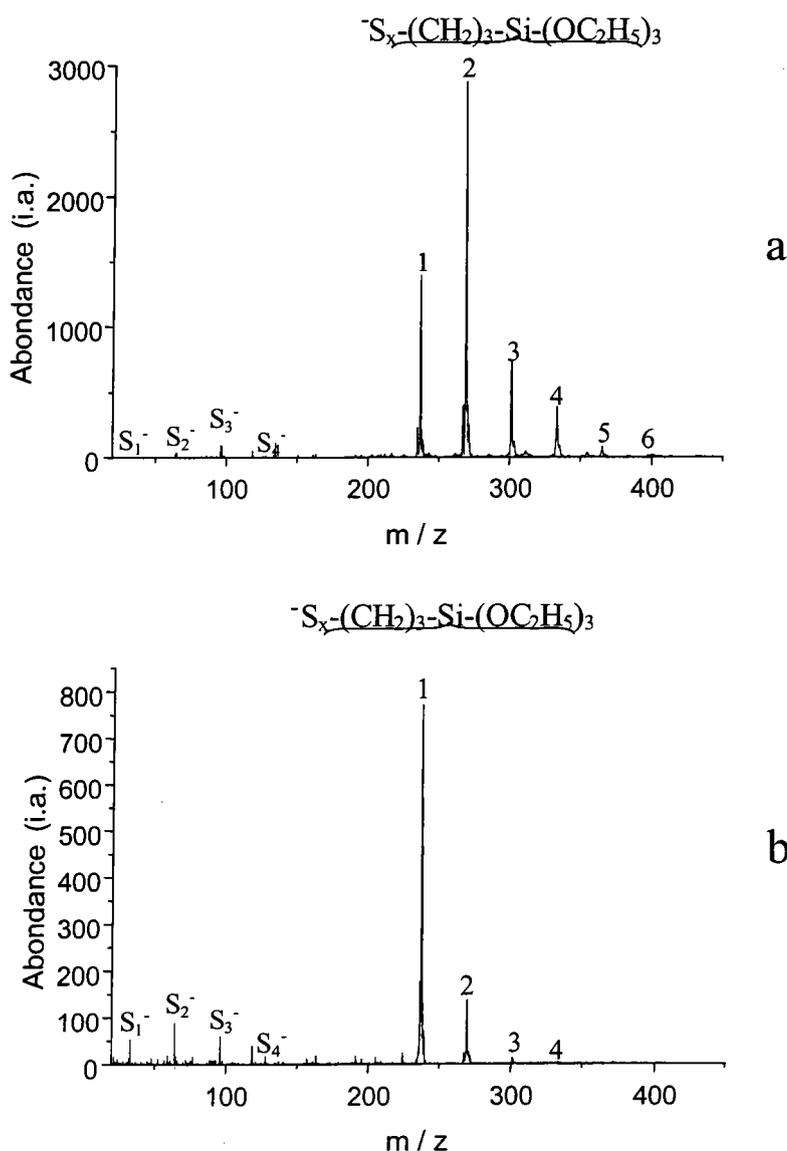


Figure VI.4 : Spectres de masse FTICR-LAMS en mode de détection négatif des mélanges (a) A et (b) B, à une irradiance de  $5.10^8$  W.cm<sup>-2</sup> et à une longueur d'onde de 355 nm.

La première famille d'ions  $S_x^-$  résulte de la fragmentation importante des molécules alors que la seconde famille  $R-S_x^-$  peut être facilement corrélée à la structure des molécules étudiées et résulterait de rupture de liaison C-S ou S-S au sein des molécules analysées. Dans la littérature, divers processus sont mis en avant pour rendre compte de la formation des ions négatifs : la capture radiative, la recombinaison électronique, la capture électronique dissociative et les processus à trois corps [1]. Si les processus de capture radiative et de recombinaison électronique sont des processus très peu favorables, la probabilité de produire des ions négatifs par des processus de capture électronique dissociatifs (Réaction VI-1) ou par des collisions à trois corps (Réaction VI-2) sont plus importants.



Il est raisonnable de penser que les processus cités plus haut ont lieu de façon simultanée. Nous avons également vu sur les spectres de masse en mode positif que des ions relatifs à la structure du groupement latéral  $R = -(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$  étaient produits. Des processus de recombinaisons entre des espèces neutres ou ionisées  $S_x$  et des motifs R pour expliquer la détection des ions  $R-S_x^-$  ne peuvent être exclus. Pour déterminer exactement les processus mis en jeu, il faudrait travailler sur des molécules enrichies en  $^{34}S$  comme l'ont fait Musselman et al. [2]. Ils ont en effet prouvé par l'étude de particules de NiS sur un film enrichi en  $^{34}S$ , que des recombinaisons ion-molécule prenaient place dans le plasma induit par ablation laser. Les agrégats ionisés  $NiS^+$ ,  $NiS_2^+$  et  $Ni_2S^+$  enrichis en  $^{34}S$  sont en effet détectés.

La distribution relative des agrégats  $S_x^-$  ainsi que celle des ions quasi-moléculaires  $R-S_x^-$  subit d'importantes modifications lorsque l'on compare les empreintes spectrales obtenues pour les deux mélanges. Tout d'abord, les ions quasi moléculaires les plus intensément détectés sont  $[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  et  $[S-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  pour le mélange A et pour le mélange B, respectivement. D'autre part, la distribution des ions négatifs est différente pour ces deux mélanges. L'empreinte spectrale du mélange A est caractérisée par la famille  $S_{1-4}^-$  ( $m/z = 32, 64, 96, 128$ ) et par la famille  $R-S_{1-6}^-$  ( $m/z = 237, 269, 301, 333, 365$  et  $397$ ). Le mélange B conduit également à la détection de la famille  $S_{1-4}^-$  mais seuls les ions  $R-S_{1-4}^-$  à  $m/z = 237, 269, 301$  et  $333$  sont observés.

Au niveau des agrégats  $S_x^-$  de soufre, les distributions obtenues sont  $S_3^- > S_2^- > S_4^- > S_1^-$  pour le mélange A et  $S_2^- > S_3^- > S_1^- > S_4^-$  pour le mélange B. Pour expliquer ces distributions relatives différentes, nous pouvons confronter nos résultats avec les données

thermodynamiques d'affinité électronique. Le dimère de soufre présente une affinité électronique de 1,565 eV alors que les trimères et tétramères de soufre ont des affinités sensiblement identiques : 2,31 eV et 2,22 eV, respectivement [3]. Sur le spectre du mélange B par exemple, le signal  $S_2^-$  est plus important que le signal  $S_3^-$ . L'affinité électronique de  $S_2$  est plus petite mais sa proportion dans le mélange est beaucoup plus importante. Nous remarquons qu'au niveau des fragments  $R-S_x^-$ , la distribution ainsi que les nombres d'atomes de soufre impliqués sont différents de ceux observés pour les agrégats ionisés de soufre :  ${}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_1-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R > {}^{\cdot}S_5-R > {}^{\cdot}S_6-R$  pour le mélange A et  ${}^{\cdot}S_1-R > {}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R$  pour le mélange B. Le tableau VI-2 résume les données spectrales importantes.

Tableau VI-2. Principales caractéristiques des spectres de masse FTICR-LAMS pour les deux mélanges polysulfurés étudiés.

	Mélange A	Mélange B
Ion majoritaire	$[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$	$[S-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de la famille $S_x^-$	x = 4	x = 4
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de la famille $R-S_x^-$	x = 6	x = 4
Distribution $S_x^-$	$S_3^- > S_2^- > S_4^- > S_1^-$	$S_2^- > S_3^- > S_1^- > S_4^-$
Distribution $R-S_x^-$	${}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_1-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R > {}^{\cdot}S_5-R > {}^{\cdot}S_6-R$	${}^{\cdot}S_1-R > {}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R$

### VI.3.B.2 - Etude par ToF-LAMS

De la même façon qu'en FTICR-LAMS, l'analyse des mélanges de molécules polysulfurées en mode de détection négatif par ToF-LAMS conduit à la détection d'ions pouvant être répartis en deux familles (figure VI.5). La première série peut être décrite par la formule générale  $S_x^-$  avec x variant suivant le mélange étudié et la seconde pouvant être décrite par la formule générale  $R-S_x^-$  avec x = 1 à 7 et R étant égal à  $-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$ .

Les ions les plus intensément détectés sont  $S_3^-$  et  $[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  pour les mélanges A et B, respectivement. L'empreinte spectrale du mélange A conduit à l'observation de la

famille  $S_{1-6}^-$  ( $m/z = 32, 64, 96, 128, 160$  et  $192$ ) et de la famille  $R-S_{1-7}^-$  à  $m/z = 237, 269, 301, 333, 365, 397$  et  $429$ . Le mélange B, quant à lui, est caractérisé par les ions  $S_{1-5}^-$  et  $R-S_{1-4}^-$ .

Les distributions des agrégats  $S_x^-$  en ToF-LAMS sont les suivantes:  $S_3^- > S_4^- > S_2^- > S_1^- > S_5^- > S_6^-$  pour le mélange A et  $S_3^- > S_2^- > S_1^- > S_5^- > S_4^-$  pour le mélange B. Les distributions et le nombre d'atomes de soufre impliqués dans les familles  $S_x^-$  et  $R-S_x^-$  sont différents. Ainsi, pour le mélange B par exemple, les composantes majoritaires sont le trisulfidiques pour les ions  $S_x^-$  alors qu'il s'agit de la composante disulfidique pour les ions  $R-S_x^-$ . Le tableau VI-3 résume les données spectrales importantes.

Tableau VI-3 : Principales caractéristiques des spectres de masse ToF-LAMS pour les deux mélanges polysulfurées étudiés.

	Mélange A	Mélange B
Ion majoritaire	$S_3^-$	$[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de l'ion $S_x^-$	$x = 6$	$x = 5$
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de l'ion $R-S_x^-$	$x = 7$	$x = 4$
Distribution $S_x^-$	$S_3^- > S_4^- > S_2^- > S_1^- > S_5^- > S_6^-$	$S_3^- > S_2^- > S_1^- > S_5^- > S_4^-$
Distribution $R-S_x^-$	$S_4-R > S_3-R > S_2-R > S_5-R$ $> S_1-R > S_6-R > S_7-R$	$S_2-R > S-R > S_3-R > S_4-R$

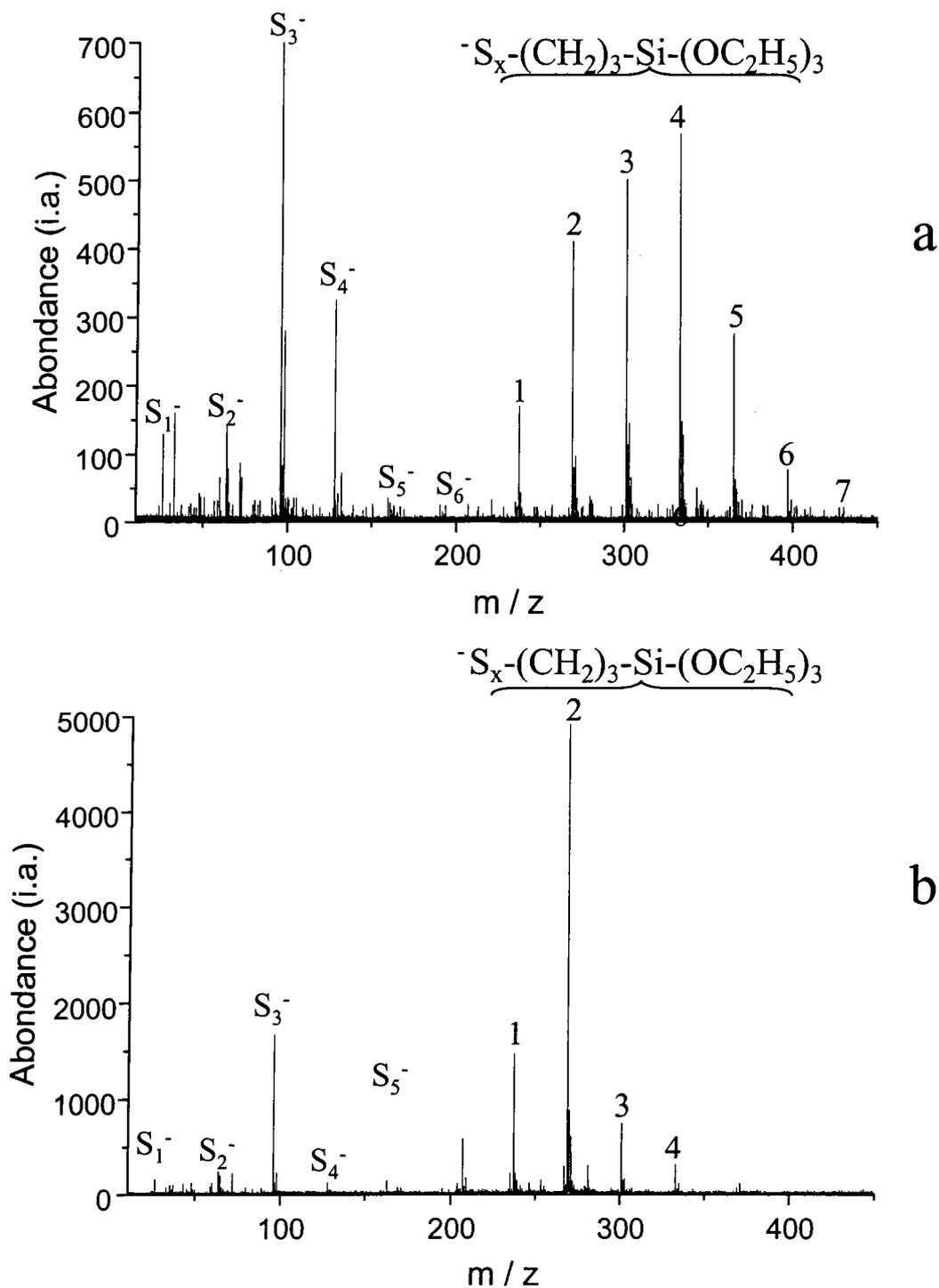


Figure VI.5 : Spectres de masse ToF-LAMS en mode de détection négatif des mélanges (a) A, et (b) B, à une longueur d'onde de 337 nm

### **VI.3.C - Discussion**

L'association de deux analyseurs en masse couplée à l'ablation laser pour la différenciation des deux mélanges de molécules apporte des informations importantes pour expliquer le comportement de molécules à ponts polysulfidiques.

#### **VI.3.C.1 - Mode positif**

Le mode de détection positif permet de caractériser les groupements latéraux des molécules. En effet, il est possible de détecter majoritairement l'ion à la masse  $m/z$  163 caractéristique du fragment  $[\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^+$  mais il est également possible de détecter le fragment relatif au groupement latéral à la masse  $m/z$  205  $[(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^+$ . Le mode positif bien qu'il permette de caractériser ces groupements n'apporte d'une part aucun élément de différenciation entre les deux mélanges de molécules soufrés et d'autre part aucune information concernant les groupements soufrés.

#### **VI.3.C.2 - Mode négatif**

C'est le mode négatif qui assure la différenciation des mélanges de molécules. En effet, bien que les mélanges soient constitués par les mêmes molécules mais dans des compositions voisines, les empreintes FTICR-LAMS et ToF-LAMS spectrales sont différentes. Des différences de répartition au sein des deux familles d'ions  $\text{S}_x^-$  et  $\text{R-S}_x^-$  avec  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  apparaissent pour les deux mélanges. Leur étude plus approfondie nous apporte un certain nombre d'informations pour mieux comprendre les mécanismes qui conduisent après l'interaction de photons avec ces mélanges de molécules soufrés à la formation de ces ions.

Si nous considérons la distribution des ions  $[\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^-$ , des différences notoires sont observées quand les résultats sont obtenus en FTICR-LAMS et ToF-LAMS. Les espèces observées en FTICR-LAMS contiennent toujours un nombre d'atomes de soufre plus faible (pour le mélange A,  $x = 7$  pour l'analyseur ToF et  $x = 6$  pour l'analyseur FTICR). Les signaux  $\text{S}_x\text{-R}$  sont donc préférentiellement observés à l'aide du spectromètre à temps de vol. Le temps entre l'ionisation et la détection est généralement cent fois plus long en FTICR qu'en ToF [4]. Cette différence conduit à la disparition des espèces les moins stables en FTICR et explique les résultats observés. D'autre part, si nous considérons les spectres de masse du mélange B, c'est le signal  $[\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^-$  qui est le plus abondant en ToF alors qu'en FTICR, c'est l'ion  $[\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^-$  qui domine. Ceci peut être interprété de la façon suivante : le temps d'ionisation par laser est quasi identique. Le paramètre qui varie est le temps entre

l'ablation laser et la détection des ions: 1 ms environ en FTICR et 20 à 100  $\mu$ s en ToF. D'autre part, en ICR, production et détection des ions s'effectue dans une même zone du spectromètre alors qu'en ToF, les ions sont rapidement extraits de la zone d'ionisation par l'application des potentiels d'extraction. Ceci implique qu'en FTICR, les processus de collision entre espèces ionisées et neutres sont plus importants. L'accumulation d'énergie interne qui peut en résulter provoque la fragmentation des espèces thermodynamiquement les moins stables. De ce fait, les espèces ionisées détectées ne fournissent pas seulement des informations directes sur la nature du composé analysé. Les résultats obtenus sont à même de donner des renseignements sur la nature des réactions qui interviennent dans le nuage gazeux produit lors de l'irradiation et sur la stabilité relative des espèces.

Si nous nous intéressons à la formation de ces espèces  $R-S_x^-$ , les différents spectres obtenus en mode négatif nous apportent des informations. Premièrement, que ce soit pour le mélange A ou le mélange B en ToF ou en FTICR, les distributions  $S_x^-$  et  $R-S_x^-$  pour le même mélange ne correspondent jamais. Cette observation nous amène à penser que les processus de recombinaison entre les espèces neutres ou ionisées R et  $S_x$  sont négligeables. Une autre voie possible de formation est la fragmentation de l'espèce  $R-S_x-R$ . Par exemple une dissociation homolytique suivie d'une capture électronique permet d'obtenir la formation de fragments  $R-S_x^-$  selon le schéma suivant :



Ce seul processus ne peut expliquer à lui seul la formation des espèces  $R-S_x^-$  puisque si nous comparons les distributions  $R-S_x^-$  observées avec la distribution originale des mélanges de molécules, il n'y a pas de correspondance. Toutefois, si nous considérons la distribution  $R-S_x^-$  pour le mélange B en ToF-LAMS, elle se rapproche de la distribution originale. De fait, on ne peut pas exclure l'éjection directe de ces espèces. On peut donc supposer qu'il y a superposition de différents processus comme la fragmentation, l'éjection directe et la recombinaison.

Lorsque les signaux  $S_x^-$  sont considérés, les résultats obtenus à l'aide des deux techniques sont également différents. Nous remarquons tout d'abord la faible contribution de cette famille en FTICR. Nous pouvons supposer que les ions  $S_x^-$  sont moins stables que les ions  $R-S_x^-$ . D'autre part, l'ion  $S_3^-$  semble être favorisé lors de l'ablation laser de ces matériaux en ToF. Pour la molécule A qui présente un pourcentage de  $S_3$  élevé, la proportion de cet ion peut être facilement expliquée. Par contre pour le mélange B majoritairement à composant disulfidique, la forte abondance de l'ion  $S_3^-$  ne peut être expliquée que par des processus de recombinaison

en phase gazeuse. Ces processus de recombinaison ont déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs dans la littérature [5-7]

### **VI.3.D - MALDI – Analyse en mode de détection positif**

L'analyse de mélanges polysulfurés en mode de détection positif par ablation laser assistée par matrice conduit à la détection d'ions différents de ceux précédemment observés. En effet, le spectre de masse du mélange A est caractérisé par les ions aux masses  $m/z = 497, 529, 561, 593$  et  $625$  (figure VI.6 a). Chaque ion est séparé du précédent par un  $\Delta m = 32$  qui correspond à un atome de soufre. Les ions détectés qui présentent un  $\Delta m = 23$  par rapport aux masses des différents composants des mélanges étudiés sont représentatifs de la désorption des molécules cationisées par le sodium  $\{S_{2-6}-[(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]_2 + Na\}^+$ . Sur le spectre de masse du mélange B, les ions aux masses  $m/z = 497$  et  $529$ , des espèces  $\{S_{2-3}-[(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]_2 + Na\}^+$  sont observées (figure VI.6 b).

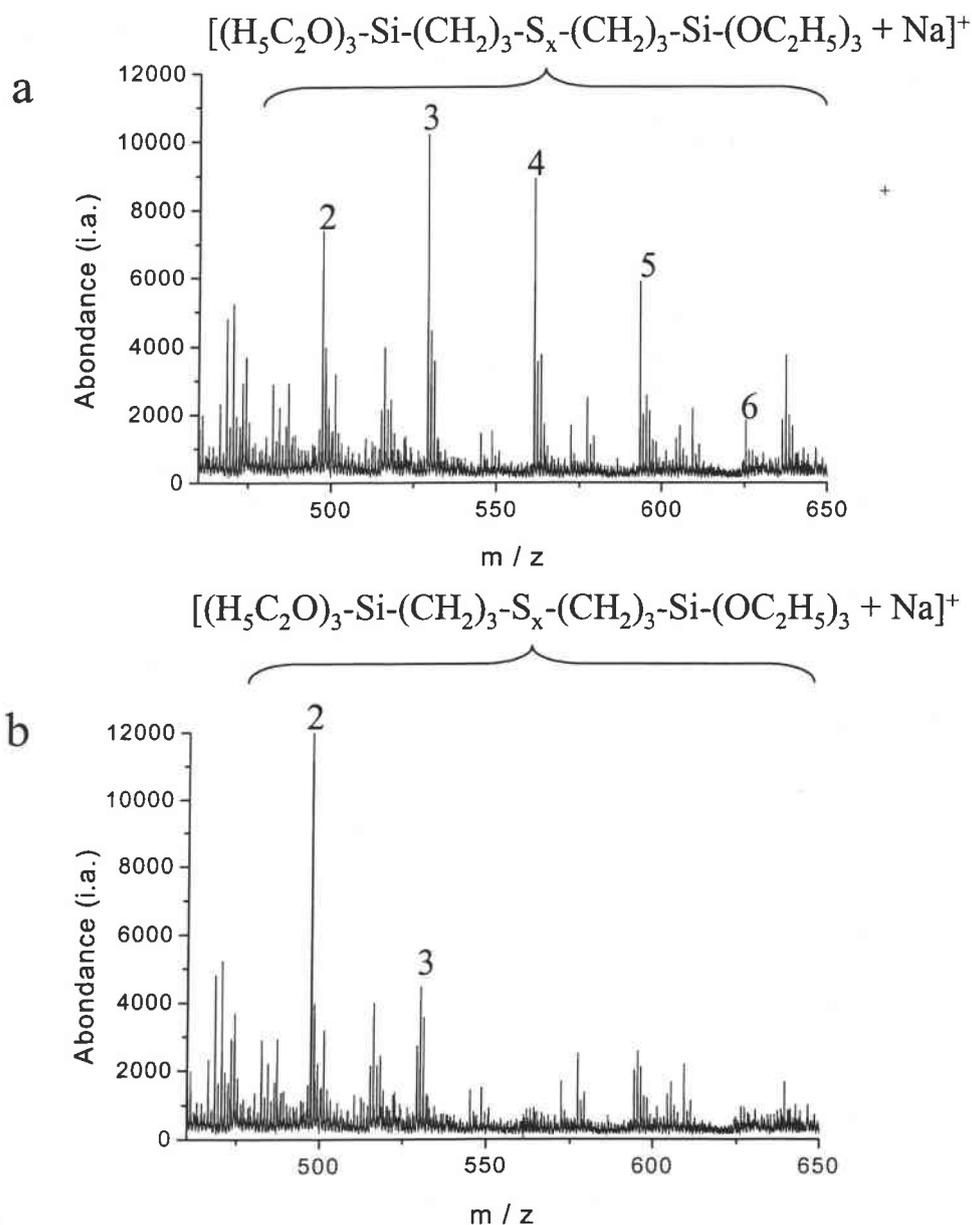


Figure VI.6 : Spectres de masse ToF-MALDI en mode de détection positif des mélanges (a) A et (b) B, à une longueur d'onde de 337 nm.

Comparés aux résultats obtenus en ToF-LAMS et FTICR-LAMS où la fragmentation des molécules a lieu, l'ajout d'une matrice permet de désorber les molécules intactes et d'avoir une image de la distribution de chacun des mélanges. La distribution des ions en MALDI est en effet en bon accord avec les mesures effectuées en chromatographie liquide.

La technique MALDI est donc une technique de choix pour caractériser ce type de mélanges de molécules et de pouvoir les différencier d'autant plus que les résultats HPLC et MALDI

sont comparables comme nous le montrons sur la figure VI.7 pour le mélange A. La technique MALDI est donc une technique très utile.

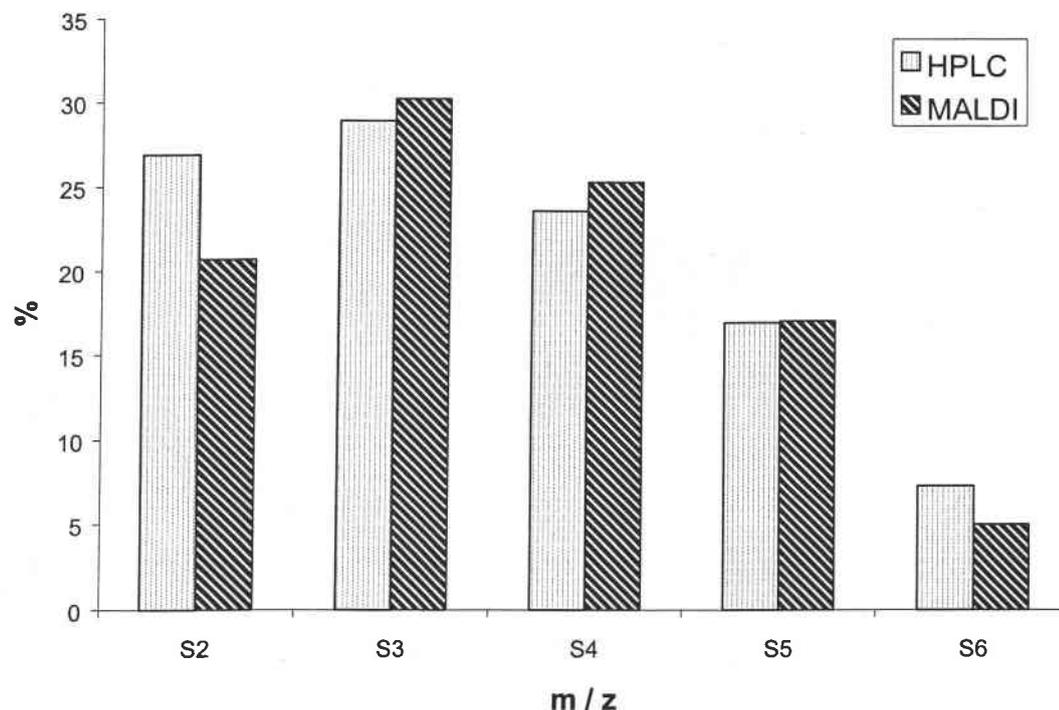


Figure VI.7 : Représentation schématique des pourcentages des signaux détectés en MALDI. Comparaison avec les données HPLC pour le mélange A.

## VI.4 - Etude par spectrométrie de masse des ions secondaires

### VI.4.A - Régime statique

#### VI.4.A.1 - Mode positif

L'analyse des mélanges de molécules polysulfurées en mode de détection positif par ToF-SIMS conduit indistinctement à la détection des mêmes ions pour les deux mélanges (figure VI.8). Le spectre de masse est dominé par l'ion à la masse  $m/z$  163. Il est également caractérisé par les ions aux masses 27/29 ( $C_2H_3^+$ / $C_2H_5^+$ ), 45 ( $SiOH^+$ ), 63 ( $SiH_3O_2^+$ ), 79 ( $SiH_3O_3^+$ ), 107 ( $Si_2C_4H_3^+$ ) et 120 ( $Si_2C_5H_4^+$ ). Ces ions proviennent majoritairement de processus de recombinaison. Enfin les ions aux masses  $m/z = 135, 163, 177, 191$  et 205 comme nous l'avons vu en ablation laser caractérisent les groupements latéraux  $-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$ .

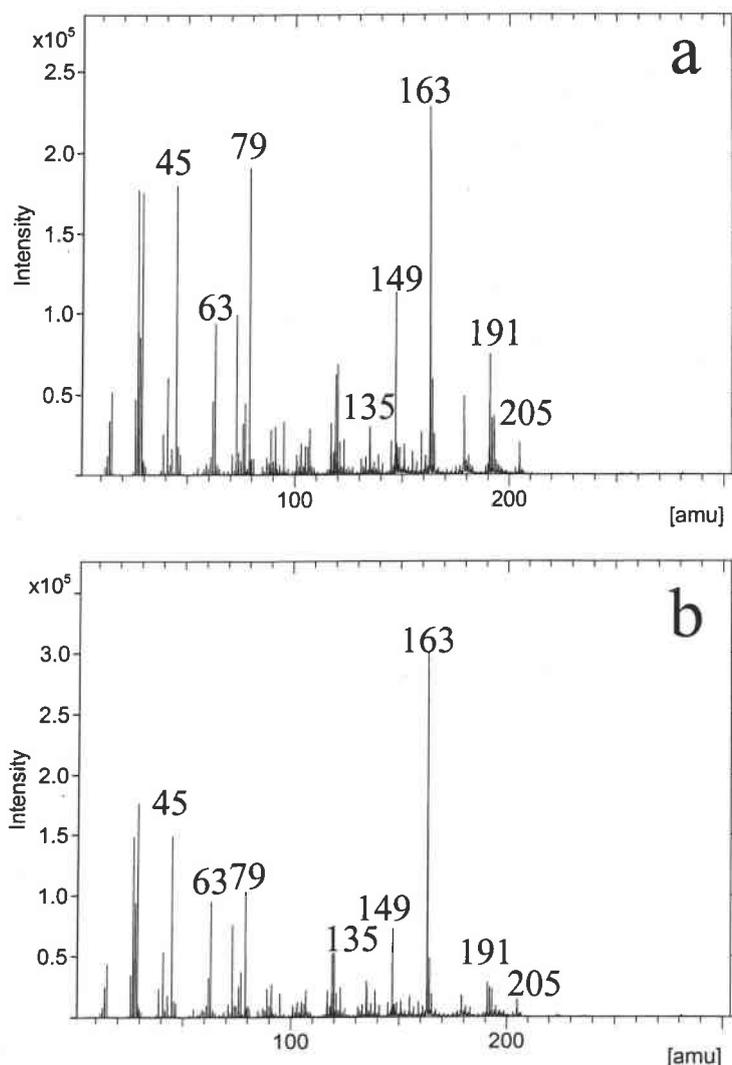


Figure VI.8: Spectres de masse ToF-SIMS en mode de détection positif des mélanges (a) A et (b) B, à une dose d'ions de  $10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>

#### VI.4.A.2 - Mode négatif

Les spectres de masse en mode de détection négatif obtenus dans l'analyse par ToF-SIMS confirment les études effectuées par ablation laser. Les ions détectés à l'aide des techniques de bombardement photonique et ionique sont identiques (figure VI.9). Ainsi, nous retrouvons les deux familles déjà observées. Le mélange A est caractérisé par les ions  $S_{1-6}^-$  aux masses  $m/z = 32, 64, 96, 128, 160$  et  $192$  et  $S_{1-8-R}$  et  $R = (CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$  aux masses  $m/z = 237, 269, 301, 333, 365, 397, 429$  et  $461$  alors que le mélange B présente les séries  $S_{1-4}$  et  $S_{1-4-R}$ . Chaque ion est séparé du précédent par un  $\Delta m = 32$  qui correspond à un atome de soufre. Des différences notoires entre les mélanges sont observées notamment au niveau des espèces détectées et de la distribution relative des ions obtenus. Nous remarquons qu'au niveau des

agrégats du soufre  $S_x^-$ , l'ion  $S_1^-$  est majoritaire quelque soit le mélange étudié. La distribution obtenue en SIMS pour le mélange A pour les autres ions  $S_x^-$  est la suivante :  $S_3^- > S_2^- > S_4^- > S_5^- > S_6^-$  alors que pour le mélange B, il s'agit de la séquence  $S_2^- > S_3^- > S_4^-$ .

Nous remarquons qu'au niveau des ions  $S_x-R$ , la distribution et le nombre d'atomes de soufre impliqués sont différents de ceux observés pour les ions  $S_x^-$  pour un mélange donné. Pour le mélange A, on observe la distribution  $S_2-R > S_3-R > S_4-R > S-R > S_5-R > S_6-R > S_7-R > S_8-R$  et la distribution  $S-R > S_2-R > S_3-R > S_4-R$  pour le mélange B.

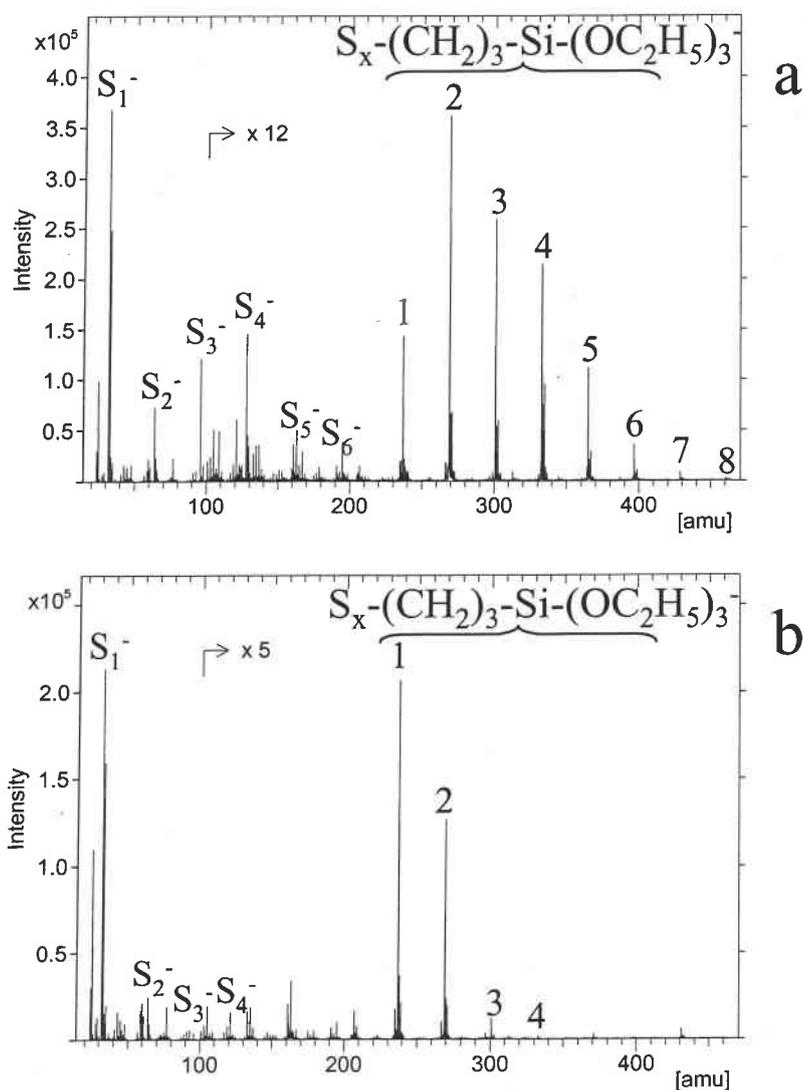


Figure VI.9 : Spectres de masse ToF-SIMS en mode de détection négatif des mélanges (a) A et (b) B, à une dose de  $10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>

Tableau VI-4 : Principales caractéristiques des spectres de masse ToF-SIMS pour les deux mélanges polysulfurés étudiés.

	Mélange A	Mélange B
Ion majoritaire	$S_1^-$	$S_1^-$
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de l'ion $S_x^-$	$x = 6$	$x = 4$
Valeur maximum du nombre d'atomes de soufre obtenue au sein de l'ion $R-S_x^-$	$x = 8$	$x = 4$
Distribution $S_x^-$	$S_1^- > S_3^- > S_2^- > S_4^- > S_5^- > S_6^-$	$S_1^- > S_2^- > S_3^- > S_4^-$
Distribution $R-S_x^-$	${}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R > {}^{\cdot}S_1-R > S_5-R > S_6-R > S_7-R > S_8-R$	${}^{\cdot}S-R > {}^{\cdot}S_2-R > {}^{\cdot}S_3-R > {}^{\cdot}S_4-R$

#### VI.4.B - Régime dynamique, comportement des signaux de soufre en fonction de la dose

Pour cette étude, nous avons évalué pour le mélange A l'évolution des signaux des ions  $S_x^-$  en fonction de la dose d'ions primaires. L'hypothèse de départ est que les ponts soufrés peuvent accepter des doses de bombardement élevées. En utilisant une machine IMS 4f, nous avons utilisé un bombardement  $Cs^+$ , nous nous sommes placés dans des conditions optimales pour ce type d'analyse, à savoir un courant primaire de 500 pA avec un balayage de 250  $\mu m$  x 250  $\mu m$  une résolution en masse suffisante ( $> 5000$ ). La figure VI.10 représente les signaux  $S_n^-$  avec  $n = 2$  à 5 en fonction du temps. Le temps d'analyse a été fixé à trois minutes.

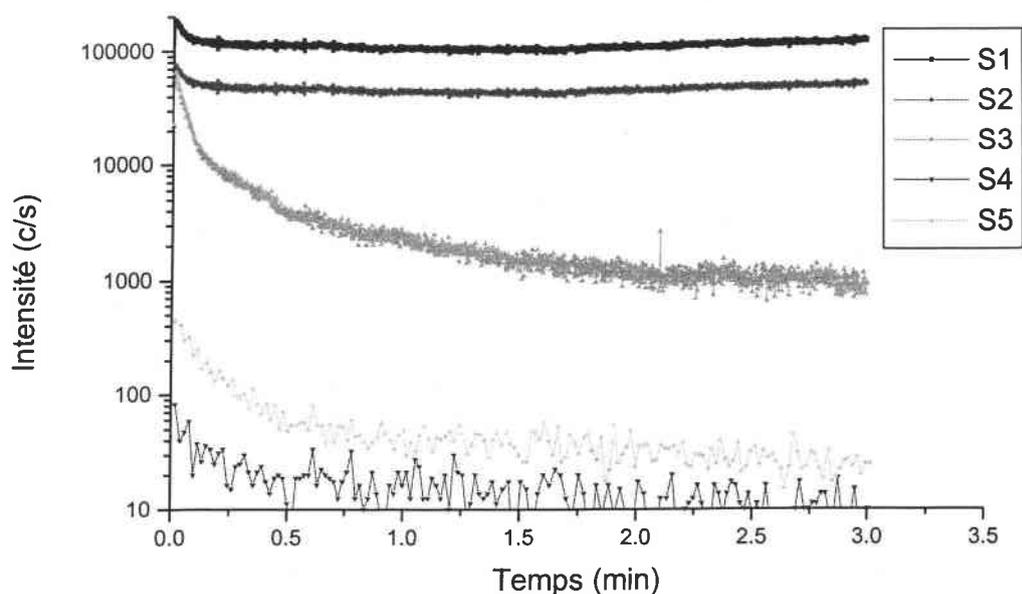


Figure VI.10 : Comportement des signaux de soufre en fonction du temps de pulvérisation.

Deux comportements bien distincts en fonction des signaux étudiés sont observés. Les signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  restent quasi constants au cours de l'analyse alors que les signaux  $S_3^-$ ,  $S_4^-$  et  $S_5^-$  montrent une phase dynamique durant laquelle leurs intensités diminuent fortement en fonction du temps. Les signaux  $S_{3-5}^-$  tendent à disparaître pour des temps de pulvérisation relativement faibles. Ces temps ont été reportés dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5: Temps et doses correspondantes nécessaires pour la disparition des différents signaux  $S_3^-$ ,  $S_4^-$  et  $S_5^-$

	Temps (s)	Dose ( $\text{at.cm}^{-2}$ )
$S_3^-$	60	$3 \cdot 10^{15}$
$S_4^-$	30	$1,5 \cdot 10^{14}$
$S_5^-$	20	$1 \cdot 10^{14}$

Les doses acceptées par les ponts soufrés sont donc faibles. Nous pouvons également remarquer que les taux de comptage pour  $S_4^-$  et  $S_5^-$  le sont également. Ils constituent cependant un optimum de nos conditions expérimentales qui sont un compromis entre transmission et résolution. Ces deux facteurs étant dépendants l'un de l'autre puisque plus on augmente la résolution et plus la transmission diminue. Nos résultats sont en accord avec les travaux de

Vandentop et al. [8] qui ont analysé du soufre élémentaire en régime dynamique. Ils n'ont pu détecter que les signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$ , ce qui confirme bien la décomposition des autres structures polysulfidiques.

En fonction de cette étude, nous constatons que les signaux d'intérêt de type  $S_4^-$  ou  $S_5^-$  sont peu intenses et se dégradent très vite. Ceci constitue les limites de la technique dans l'analyse de ponts polysoufrés.

### **VI.4.C - Discussion**

Les deux modes de régimes de pulvérisation ont été utilisés pour étudier les deux mélanges A et B. Si la disparition rapide des signaux  $S_{3-5}^-$  en fonction du temps de pulvérisation ne permet pas d'étudier l'influence des répartitions de soufre sur les signaux, les résultats obtenus en régime statique montrent la possibilité du SIMS pour différencier les deux mélanges étudiés. Bien que les mélanges aient des compositions voisines, les empreintes spectrales diffèrent, notamment sur deux points: les ions  $S_x^-$  et  $^R S_x^-$ . Ces espèces sont en forte relation avec les molécules contenues dans les mélanges étudiés et permettent de différencier qualitativement les deux mélanges étudiés. Indépendamment du système utilisé, les intensités des signaux  $S^-$  sont les plus importantes, comparé aux signaux  $S_x^-$ . Les ions  $S^-$  sont formés quelque soit le type de pont polysulfidique. Cet ion provient en grande partie de processus de décomposition unimoléculaire qui sont non négligeables en SIMS. D'autre part, les résultats obtenus sur les ponts disulfidiques nous conduisent à considérer que les ponts disulfidiques ne forment pas particulièrement des signaux  $S_2^-$ . En effet, le signal  $S_2^-$  du mélange à composant disulfidique majoritaire est plus faible que celui du mélange à composante polysulfidique. Ainsi, le contrôle de cette donnée sera délicat sous cette forme. Nos résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux de Bruck [9] et van Ooij [10] qui montrent que le signal  $S_2^-$  ne peut être choisi pour refléter le taux de ponts disulfidiques.

Si nous considérons la distribution des ions  $[S_x-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  pour la molécule B, c'est l'ion  $[S_1-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  qui domine. Compte tenu de la composition du mélange, nous pouvons supposer que des processus de fragmentation interviennent pour expliquer cette distribution. Ce même résultat a été obtenu par FTICR-LAMS.

## VI.5 - Comparaison bombardement ionique-bombardement photonique

Les résultats obtenus par les trois techniques montrent des comportements similaires, notamment dans la nature des ions formés. Cette observation rejoint les travaux de Cooks [11] et de van Vaeck [12] qui ont mis au point un modèle de désorption-ionisation en SIMS et en LAMS, respectivement. Ils mettent en évidence des processus compétitifs au niveau de la formation des ions : l'éjection directe et la recombinaison en phase gazeuse. Dans notre cas, les ions positifs et négatifs sont en général similaires en composition mais pas en distribution si l'on compare les résultats SIMS et LAMS. La comparaison entre la FTICR-LAMS et le ToF-SIMS est délicate compte tenu des différences de méthode d'ionisation et d'analyseur en masse. Par contre, la comparaison entre ToF-SIMS et ToF-LAMS est plus accessible puisque les différences engendrées par l'analyseur en masse sont réduites.

De manière générale, le même type d'ions est observé que ce soit en ablation laser ou en bombardement ionique pour les deux modes positif et négatif de détection. Toutefois, les différences les plus significatives sont observées en mode négatif au niveau des distributions ioniques. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cadre de l'étude de chromates alcalins et alcalino-terreux [13-14].

Les différences les plus significatives dans notre cas sont tout d'abord, le signal  $S_1^-$  qui est préférentiellement observé quelque soit le mélange étudié par bombardement ionique alors qu'en ablation laser, c'est l'ion  $S_3^-$  qui est favorisé quelque soit le mélange étudié. Cet ion semble être le plus stable quand les mélanges de molécules sont ablatés. Ainsi les processus mis en jeu par les deux techniques d'ionisation pour la formation des ions sont différents. Nous avons supposé qu'en ablation laser, des réactions de recombinaison pouvaient avoir lieu pour expliquer cet ion notamment pour le mélange B qui est à composante disulfidique. En bombardement ionique, les processus de décomposition sont majoritaires pour ce type de composés.

Quand la distribution  $[S_x-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  est considérée pour le mélange B, les résultats sont très différents. C'est le signal  $[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  qui domine le spectre ToF-LAMS alors que le signal  $[S_1-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  est le plus important en ToF-SIMS. La distribution relative des ions en LAMS est plus proche de la distribution originale. On peut penser que cette espèce est éjectée de la surface. En SIMS,  $[S_1-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^-$  peut être directement éjectée de la surface, cependant, compte tenu de la décomposition

unimoléculaire observée en SIMS, il peut y avoir fragmentation de l'espèce  $[S_2-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^+$  pour produire l'ion  $[S_1-(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3]^+$ .

## VI.6 - CONCLUSION

Ce chapitre avait pour but de déterminer les potentialités analytiques des techniques ToF-LAMS, MALDI-ToF, FTICR-LAMS, ToF-SIMS et d-SIMS dans l'étude de molécules polysulfurées présentant des structures chimiques voisines. Si le suivi des signaux  $S_{1-5}^-$  par SIMS en régime dynamique n'apporte pas d'information remarquable, l'examen des réponses spectrales obtenus par ToF-LAMS, MALDI-ToF, FTICR-LAMS, ToF-SIMS nous permet de caractériser les deux mélanges de molécules soufrés étudiés. Toutes ces techniques ont permis de différencier qualitativement les deux mélanges par la détection d'ions relatifs à la structure mise en jeu. Les ions négatifs détectés en ToF-LAMS, FTICR-LAMS et ToF-SIMS ont pu être regroupés en deux familles, les signaux  $S_x^-$  et  $R-S_x^-$  avec  $R = (CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$ . Le mode positif a permis de mettre en évidence la structure chimique des groupements latéraux à la chaîne polysulfidique. L'analyse par MALDI-ToF a permis de caractériser les différentes molécules contenues dans les mélanges par la détection d'ions de type  $R-S_x-R$  cationisés par du sodium. La possibilité d'accéder à l'image de la distribution de chacun des mélanges fait du MALDI la technique de choix pour la caractérisation de ce type de molécules.

Le second objectif de ce chapitre était de comparer non seulement les réponses spectrales obtenues en ablation laser par FTICR et ToF mais aussi les deux méthodes d'ionisation : le bombardement ionique et l'irradiation photonique. Tout d'abord, les différences observées entre les différents spectres de masse obtenus en ablation laser peuvent être expliquées par les données intrinsèques des analyseurs. Le temps mis en jeu entre la formation et la détection des ions en FTICR peut induire une accumulation d'énergie interne favorisant ainsi la fragmentation.

La comparaison des spectres ToF-SIMS et ToF-LAMS nous a permis de mettre en évidence la fragmentation plus importante en SIMS mais aussi des réactions de recombinaison en ablation laser pour expliquer la présence de l'ion  $S_3^-$  sur le spectre de masse du mélange (85,5% de  $S_2$ ).

## **Bibliographie**

- [1] S.S. Alimpiev, M.E. Belov, V.V. Mlinsky, S.M. Nikiforov, V.I. Romanjuk, *Appl. Phys.*, 1994, A58, 67
- [2] I.H. Musselman, R. Linton, D.S. Simons, *Anal.Chem.*, 1988, 60, 110
- [3] M.W. Chase, *J. Phys. Chem.*, 1998, 1, 1951
- [4] L. van Vaeck, A. Adriaens, F. Adams, *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, B53, 367
- [5] J. Dennemont, J.C. Landry, *Microbeam Analysis*, 1985, J.T. Armstrong, San Francisco, 1985, 305
- [6] X.H. Liu, X.G. Zhang, Y. Li, X.Y. Wang, N.Q. Lou, *Int. J. Mass Spectrom.*, 1998, 177, L1
- [7] J.K. Gibson, *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 1274
- [8] G.J. Vandentop, M.A. Karolewski, R.G. Cavell, *Surf. Sci.*, 1988, 202, 457
- [9] D. Bruck, G. Muller, T. Kleiner, *Kautsch. Gummi Kunstst*, 43, 1990, 477
- [10] W.J. van Ooij, M. Nahmias, A. Brown, *Surf. Inter. Anal.*, 11, 1988, 539
- [11] S.J. Pachuta, R.G. Cooks, *Chem. Rev.* 1987, 87, 647
- [12] L. van Vaeck, H. Struyf, W. van Roy, F. Adams, *Mass Spectrom. Rev.*, 1994, 13, 189
- [13] F. Aubriet, B. Maunit, J.F. Muller, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 198, 189
- [14] *Ibid*, 2000, 198, 213

# **Chapitre VII - Caractérisation des composés vulcanisés – Apport de la spectrométrie de masse – Validation des méthodologies**

## **VII.1 - Introduction**

L'étude des polymères de référence et des mélanges de molécules polysulfurées, nous a permis de déterminer pour chacun d'entre eux leur comportement tant en bombardement ionique que photonique. L'examen des spectres nous a montré les possibilités des deux techniques de spectrométrie de masse dans l'identification précise d'un composé donné, notamment en mode de détection positif pour les polymères et en mode négatif pour les mélanges de molécules polysulfurées. L'étude d'une matrice plus complexe telle que la gomme vulcanisée se révèle très délicate d'une part par la présence de nombreux constitutifs (polymères, ponts soufrés, charges, additifs...) et d'autre part par la méthode d'échantillonnage. Pour surmonter ce dernier problème, des coupes microtomes de composés vulcanisés ont été mises à notre disposition. Au vu des possibilités analytiques détaillées dans les chapitres III, IV et VI, l'association des deux techniques ToF-SIMS et LAMS peut se révéler fructueuse.

Ce chapitre a deux objectifs majeurs. Sur la base de plusieurs coupes de composés vulcanisés ayant des compositions en ponts mono, di et polysulfidique différentes, notre premier objectif sera d'établir des corrélations entre les signaux SIMS et LAMS et les données caractéristiques des coupes.

La deuxième partie de ce chapitre traitera de la caractérisation d'un copolymère SBR vulcanisé (échantillon 2001-0974). Dans le chapitre IV, nous avons démontré qu'il était possible de déterminer le pourcentage des différents constituants styrène et butadiène au sein d'un copolymère SBR standard en maîtrisant l'énergie déposée à la surface de l'échantillon pour l'ablation laser et l'épaisseur du dépôt d'argent en SIMS. Egalement, il nous a été possible de contrôler les enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques SBR toujours en maîtrisant ces deux mêmes paramètres. Nous chercherons donc à déterminer

dans quelle mesure ces deux méthodologies mises au point pourront être mises à contribution dans l'établissement d'un protocole d'analyse d'un copolymère SBR vulcanisé. Pour cela, après avoir analysé les empreintes spectrales du copolymère SBR vulcanisé dans les différentes conditions analytiques optimisées, nous déterminerons leur domaine d'application sur ce type de composé.

## **VII.2 - Matériaux utilisés**

Deux jeux d'échantillons ont été mis à notre disposition. Afin d'étudier l'influence des ponts sulfidiques, nous avons choisi 5 échantillons GO1M1, GO1M12, GO4M1, GO4M9 et GO9M9 composés de polyisoprène naturel (100%) et présentant des différences dans leur composition en ponts mono, di et polysulfidiques et au niveau du pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés (crosslink). Ils ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES : X ray absorption Near Edge Spectroscopy) pour déterminer les pourcentages de ponts mono, di- et poly-sulfure. Les caractéristiques sont données dans le tableau VII-1

Tableau VII-1 :Caractéristiques des coupes GO1M1, GO1M12, GO4M1, GO4M9 et GO9M9 déterminées par XANES

Echantillons	Pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés (%)	% S <sub>1</sub>	% S <sub>2</sub>	% S <sub>x</sub>
GO1M1	0.0272	66.5	9	24.5
GO1M12	0.0468	92.8	4.7	2.5
GO4M9	0.0299	10.7	11.8	17.5
GO4M1	0.0125	0	76.1	23.9
GO9M9	0.0273	75.6	8.1	16.3

Deuxièmement, pour la validation des méthodologies développées dans le chapitre IV, notre choix s'est porté sur la coupe d'un élastomère vulcanisé 2001-0974 qui correspond à un copolymère SBR vulcanisé. Elle a été analysée par IR pour déterminer les pourcentages de styrène et butadiène constitutifs et également par analyse élémentaire pour déterminer le taux de soufre inclus dans le produit vulcanisé. Les caractéristiques sont données dans le tableau VII-2. L'enchaînement de cet échantillon consiste principalement en la séquence [styrène – styrène – butadiène] avec présence de ponts soufrés. Il y a donc présence au sein de cet

échantillon d'un enchaînement dimérique de styrène (cette information est obtenue à partir de spectres IR et RMN non présentés ici pour des raisons de confidentialité).

Tableau VII-2 : Caractéristiques de la coupe 2001-0974 déterminées par IR et analyse élémentaire

Echantillon	(%) soufre	% styrène	% cis	% vinyl	% trans
2001-0974	1.93	35	5,5	6,2	52,9

### VII.3 - Influence de la proportion de ponts soufrés sur les signaux SIMS et LAMS

Les résultats exposés dans le chapitre VI ont démontré que différents agrégats  $S_x^-$  sont détectés en mode négatif par bombardement ionique et par ablation laser. Par ailleurs, aucun ion contenant du soufre n'a pu être détecté en mode positif. Tous les spectres qui vont être présentés dans ce paragraphe seront des spectres acquis en mode négatif en utilisant les techniques ToF-LAMS et ToF-SIMS sur l'échantillon G01M1

#### VII.3.A - Spectre de masse ToF-LAMS

Le spectre de masse ToF-LAMS obtenu à 337 nm conduit à la détection de différents ions pouvant se répartir en plusieurs familles présentées sur la figure VII.1. La première famille d'ions est la famille  $S_{1-4}^-$ . Elle est indicatrice de la présence de soufre. Ces ions sont observés aux masses  $m/z$  32, 64, 96, 128. En fonction des échantillons, l'intensité des signaux est plus ou moins important. Une autre famille peut être décrite par la formule  $C_{1-12}^-$ . Ces agrégats carbonés proviennent principalement de la décomposition des chaînes polymériques. Ces ions apparaissent à  $m/z$  12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108, 120, 122, 134, 144. Il y a également présence d'ions de type  $C_xH^-$ . Outre ces trois familles, il est également possible de détecter d'autres espèces aux masses  $m/z$  166, 227, 255 et 283 (fig VII.1, \*). Ces deux derniers correspondent très certainement à des acides gras et en particulier à l'acide stéarique, utilisé pour accélérer la vulcanisation. Toutefois, il est possible que ce fragment est également indicateur de la présence d'acide gras. Le tableau VII-3 résume les ions détectés sur le spectre de masse ToF-LAMS en mode négatif.

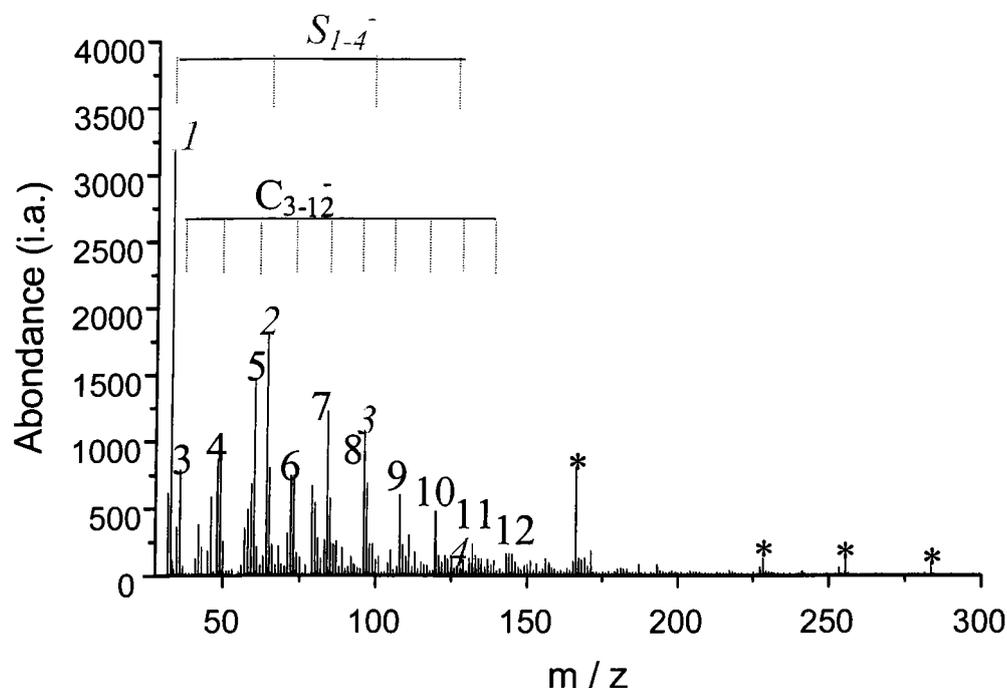


Figure VII.1 : Spectre de masse ToF-LAMS en mode de détection négatif de la coupe de gomme vulcanisé GO1M1,  $\lambda = 337$  nm. Deux familles d'ions sont détectables  $S_{1-4}^-$  et  $C_{3-12}^-$ . Les ions marqués d'un astérisque (\*) sont relatifs à des acides gras.

Tableau VII-3 : Ions détectés par ToF-LAMS, en mode de détection négatif de la coupe de gomme vulcanisé GO1M1,  $\lambda = 337$  nm

	ions	masse
$S_{1-4}^-$	$S_1^-$	31,97
	$S_2^-$	63,94
	$S_3^-$	95,91
	$S_4^-$	127,88
	$C_1^-$	12,00
	$C_2^-$	24,00
	$C_3^-$	36,00
	$C_4^-$	48,00
	$C_5^-$	60,00
	$C_6^-$	72,00
	$C_7^-$	84,00
	$C_8^-$	96,00
	$C_9^-$	108,00
	$C_{10}^-$	120,00
	$C_{11}^-$	132,00
	$C_{12}^-$	144,00
Acide gras	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2^-$	255,24
	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2^-$	283,26

### VII.3.B - Spectre de masse ToF-SIMS

Comme en ablation laser, le spectre de masse ToF-SIMS de la coupe G01M1 conduit à la détection de différents ions pouvant se répartir en plusieurs familles présentées sur la figure VII.2. La première famille contient des atomes de soufre. Il est ainsi possible de détecter les ions  $S_{1-5}^-$ . Une autre famille peut être décrite par la formule  $C_{1-8}^-$ . La dernière famille comprend les ions  $C_xH$ . Outre ces deux familles, il est également possible de détecter des ions aux masses  $m/z$  166, 227, 255 et 283 déjà détectés en ToF-LAMS (fig VII.2, \*).

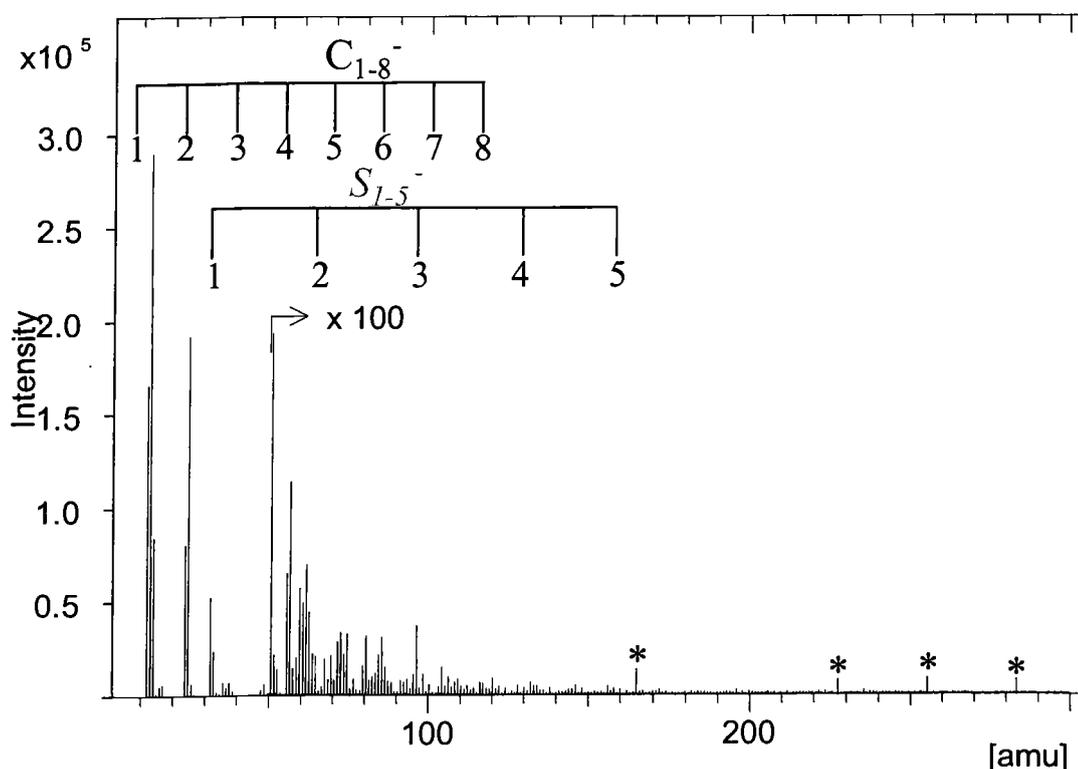


Figure VII.2 : Spectre de masse ToF-SIMS en mode de détection négatif de la coupe G01M1. Deux familles d'ions sont détectables  $S_{1-4}^-$  et  $C_{1-12}^-$ . Les ions marqués d'un astérisque (\*) sont relatifs à des acides gras.

En comparant les résultats ToF-LAMS et ToF-SIMS sur les coupes, nous constatons d'une part que le nombre d'agrégats  $S_x^-$  comptent plus d'atomes de soufre détecté en ToF- qu'en ToF-LAMS. D'autre part, la distribution des ions de la famille  $C_x^-$  est limitée à la détection des espèces de bas poids moléculaire en bombardement ionique. Si nous comparons à présent les résultats obtenus dans le chapitre VI avec ceux des matériaux vulcanisés, le nombre d'atome de soufre détecté est plus petit dans le cadre de l'analyse des gommés vulcanisés. Ce point peut s'expliquer par le fait que peu de soufre est inclus dans les composés vulcanisés

(quelques pourcents seulement). Il est également possible d'avancer le fait que le nombre d'atomes de soufre inclus dans les ponts n'est pas aussi important.

### VII.3.C - Courbes de calibration

Dans le chapitre VI, nous avons mis en évidence que les différents ponts sont non seulement identifiables mais qu'ils conduisent également à des différences au niveau des signaux  $S_x^-$ . Cette observation expérimentale nous a conduit à étudier les différents signaux  $S_x^-$  en fonction de différents pourcentages de ponts mono, di et polysulfidiques.

#### VII.3.C.1 - Etude par ToF-LAMS

Sur la figure VII.3 a été reporté la somme des intensités des signaux  $S_x^-$  et l'intensité du signal  $S_1^-$  en fonction du pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés dans l'échantillon.

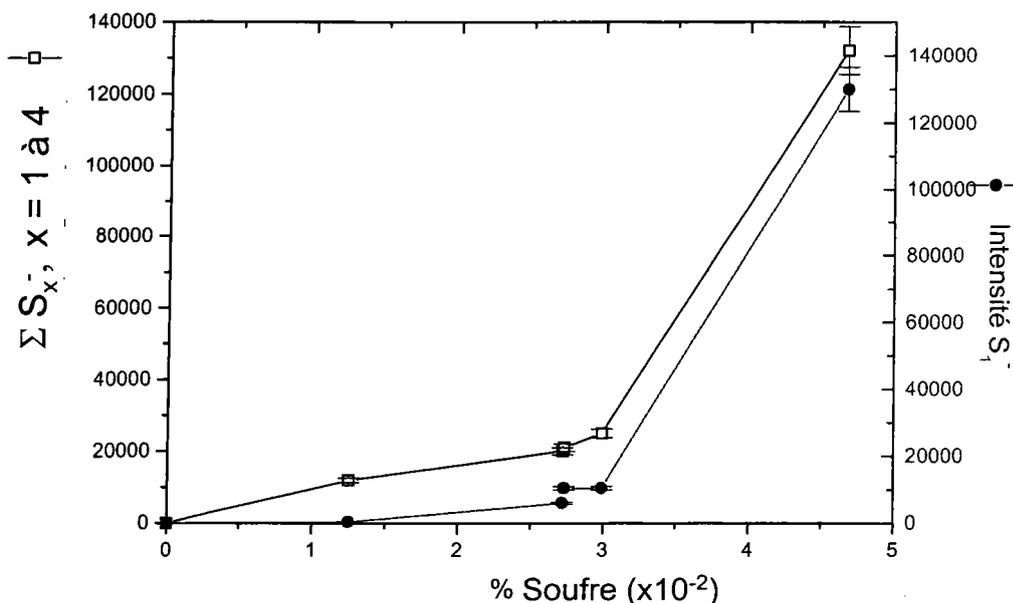


Figure VII.3 : Somme des signaux  $S_{1-4}^-$  (■) et intensité du signal  $S_1^-$  (●) en fonction du pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés obtenus par analyses ToF-LAMS.

L'évolution de l'intensité de  $S_1^-$  et celle de la somme des signaux  $S_{1-4}^-$  avec le pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés dans l'échantillon sont identiques. Une légère

augmentation de la production des ions  $S_x^-$  est observée. Pour les teneurs faibles en soufre, au delà d'une valeur seuil de 0,03%, l'augmentation de la production de  $S_x^-$  est sensible et peut s'expliquer par une sensibilité meilleure une fois cette valeur seuil atteinte. Comme le pourcentage de soufre inclus dans la gomme vulcanisée est faible, il peut expliquer cette contribution limitée. Ce constat nous permet d'affirmer que les spectres de masse ToF-LAMS sont sensibles aux différences de densité dans chaque échantillon.

Nous avons reporté l'intensité des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  en fonction du pourcentage de ponts mono et disulfidiques respectivement (Fig. VII.4).

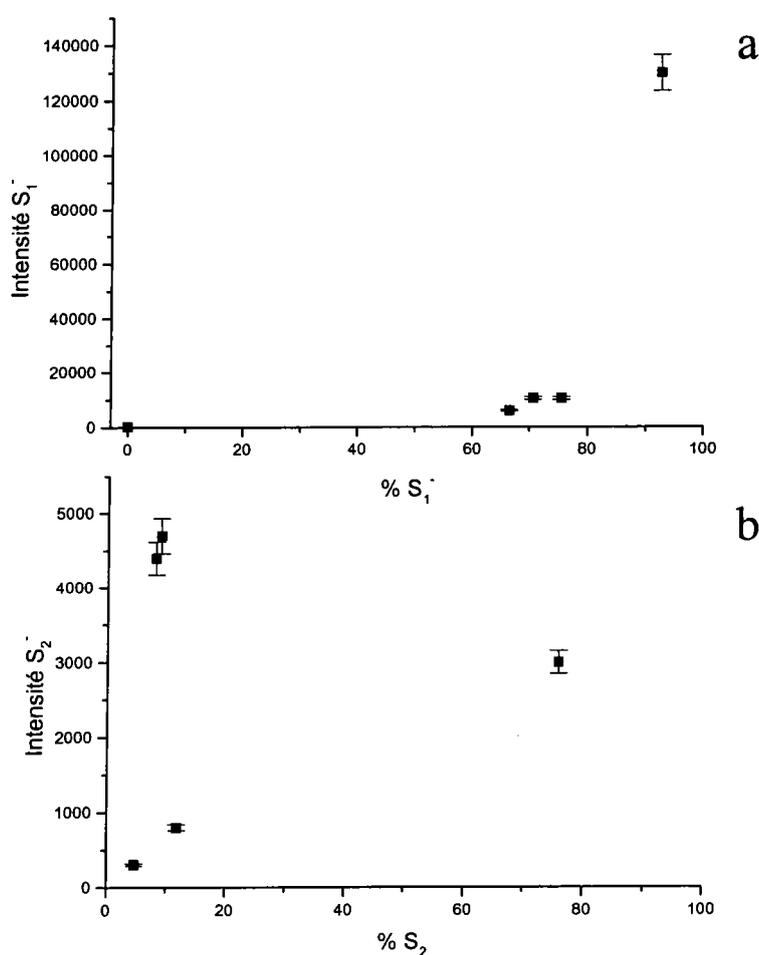


Figure VII.4 : (a) intensité du signal  $S_1^-$  en fonction du pourcentage de ponts monosulfidiques et (b) intensité du signal  $S_2^-$  en fonction du pourcentage de ponts disulfidiques obtenues par ToF-LAMS sur les coupes GO1M1, GO1M12, GO4M1, GO4M9 et GO9M9.

L'examen de ces deux graphes nous apportent plusieurs informations. La première est qu'il n'existe pas de corrélation entre le signal  $S_1^-$  et le pourcentage de ponts monosulfidiques. Il n'est donc pas possible de sélectionner ce signal pour contrôler les pourcentages de ponts

monosulfidiques. Pour confirmer ce point, nous pouvons remarquer que même avec un pourcentage de  $S_1$  égal à zéro, le signal  $S_1^-$  est détecté avec une intensité non négligeable. Toutefois, l'échantillon GO1M12 présentant le pourcentage de ponts monosulfidique le plus important possède l'intensité de l'ion  $S_1^-$  la plus intense. La seconde est qu'il n'existe pas de corrélation entre le signal  $S_2^-$  et le pourcentage de ponts disulfidiques. Il n'est donc pas possible de sélectionner ce signal pour contrôler les pourcentages de ponts disulfidiques. D'importantes variations d'intensité sont observées entre les différents points expérimentaux. De fait, les données relatives aux ponts mono et disulfidiques ne sont pas accessibles par le suivi des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$ . Nous avons tenté de reproduire ce travail au niveau des signaux  $S_{3-4}^-$ . La figure VII.5 reporte les intensités des signaux  $S_{3-4}^-$  en fonction du pourcentage de ponts polysulfidiques.

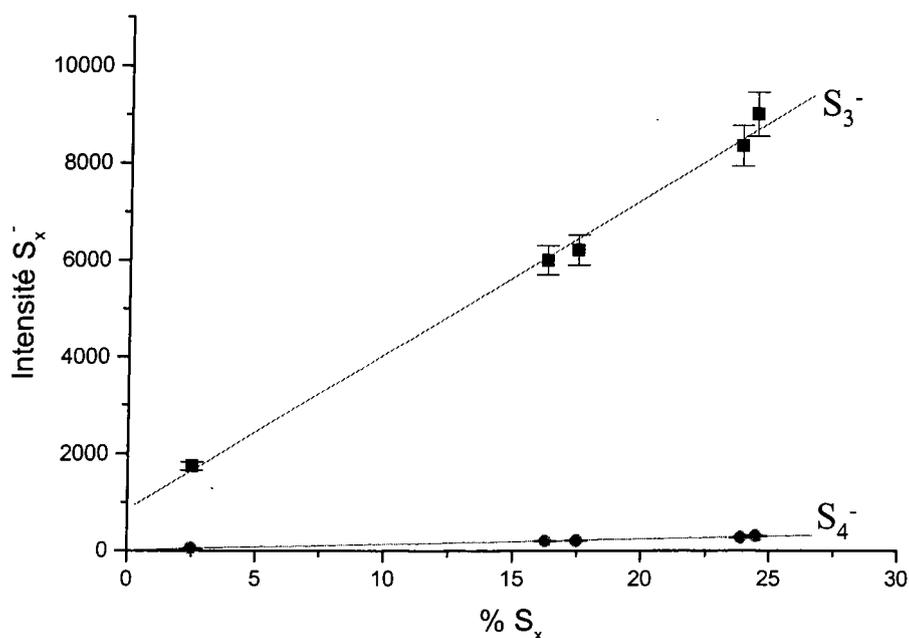


Figure VII.5 : Intensités des signaux  $S_3^-$  (carré) et  $S_4^-$  (cercle) en fonction du pourcentage de ponts polysulfidiques obtenues par ToF-LAMS sur les coupes GO1M1, GO1M12, GO4M1, GO4M9 et GO9M9.

Les résultats expérimentaux montrent un comportement similaire en fonction de l'intensité des signaux choisis. Les signaux  $S_3^-$  et  $S_4^-$  peuvent être corrélés linéairement avec le pourcentage de ponts polysulfides selon les équations (1) et (2).

$$I [S_3^-] = (853,17 \pm 264.90) + (319,29 \pm 14,12) * [\% S_x] \quad (1)$$

$$I [S_4^-] = (22,26 \pm 10,21) \cdot 10^{-2} + (10,84 \pm 0,54) * [\% S_x] \quad (2)$$

Pour les deux corrélations, un coefficient de régression de 0.99 est obtenu et le pourcentage de ponts polysulfidiques peut être directement calculé sur la base des ions  $S_3^-$  et  $S_4^-$ . Il est donc possible de relier les signaux LAMS avec le pourcentage de ponts polysulfidiques des différentes coupes de composés vulcanisés.

### VII.3.C.2 - Etude par ToF-SIMS

Tout comme pour l'étude effectuée par ToF-LAMS, nous avons, dans un premier temps, en fonction des différents échantillons en notre possession, reporté la somme des intensités des signaux  $S_x^-$  et le signal  $S_1^-$  en fonction du pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés dans l'échantillon (fig VII.6). Il est important de noter que pour l'étude ToF-SIMS, les intensités présentées sont des intensités relatives corrigées par le nombre total d'ions secondaires.

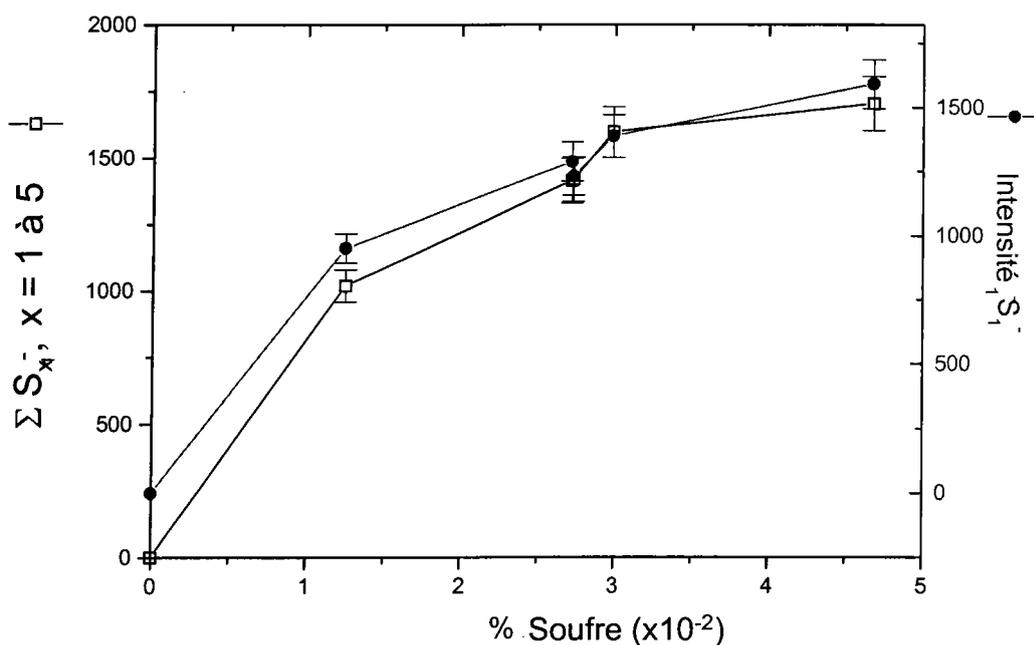


Figure VII-6 : somme des signaux  $S_x^-$  (■) et intensité du signal  $S_1^-$  (●) en fonction du pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés obtenue en ToF-SIMS.

Plus le pourcentage de soufre inclus dans les entrecroisements soufrés est important et plus la somme des signaux  $S_x^-$  est importante. Ce constat nous permet d'affirmer que les spectres de masse ToF-SIMS sont sensibles aux différences de pourcentage de soufre dans l'échantillon. D'autre part, si nous comparons la courbe de la somme des signaux  $S_x^-$  et celle relative au signal  $S_1^-$ , nous constatons que le signal  $S_1^-$  prend une part importante dans la somme des signaux  $S_x^-$ . Enfin, le signal  $S_1^-$  augmente avec le pourcentage total de soufre. Ces observations confirment le fait que les ions  $S_1^-$  sont formés quelque soit le type de pont polysulfidique et que le signal  $S_1^-$ , tout comme la somme des signaux  $S_x^-$ , est représentatif des différences de pourcentage de soufre dans les échantillons étudiés.

Dans un second temps, nous avons reporté l'intensité des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  en fonction du pourcentage de ponts mono et disulfidiques respectivement (fig VII-7).

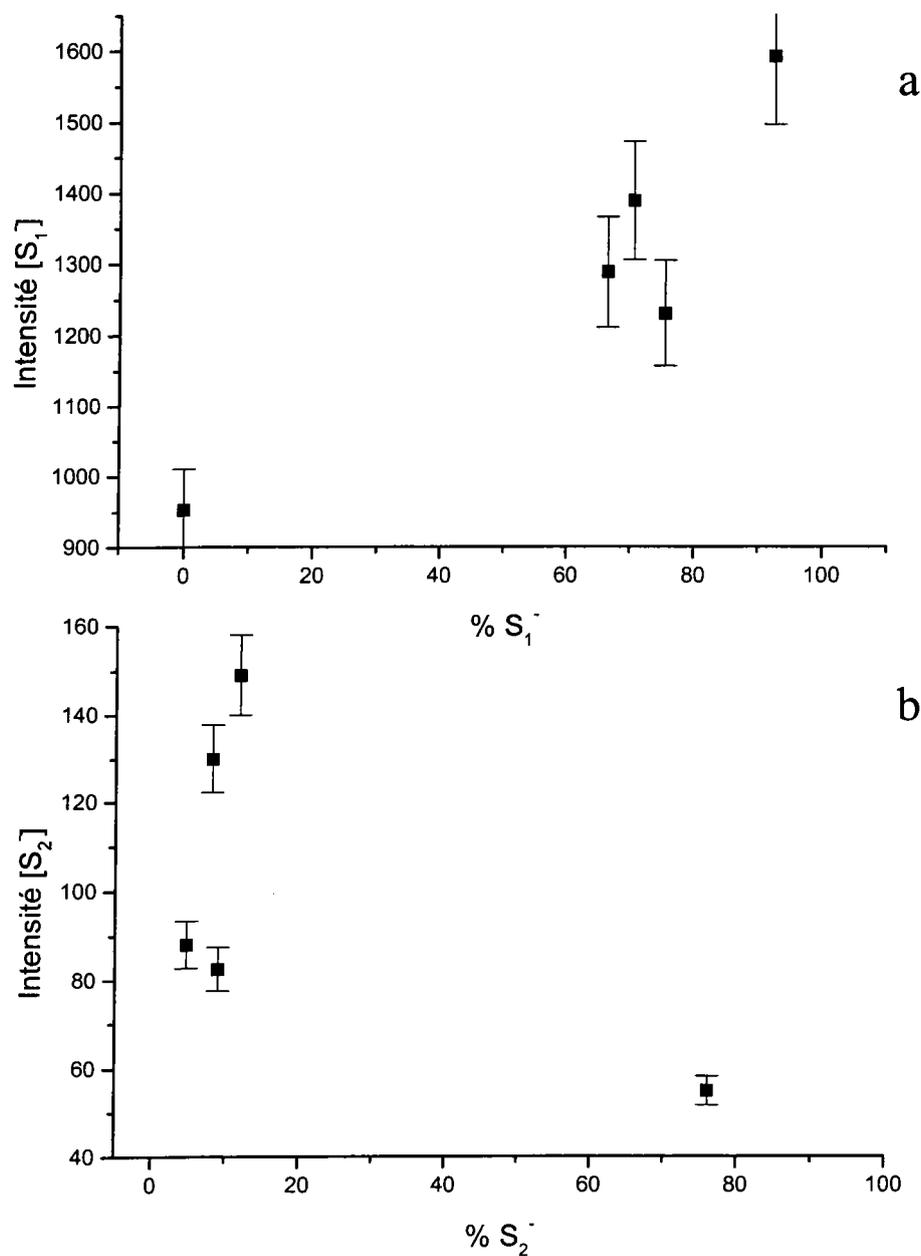


Figure VII-7 : (a) intensité du signal  $S_1^-$  en fonction du pourcentage de ponts monosulfidiques et (b) intensité du signal  $S_2^-$  en fonction du pourcentage de ponts disulfidiques obtenues par ToF-SIMS.

L'examen de l'évolution des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  en fonction du pourcentage de  $S_1$  et du pourcentage de  $S_2$ , respectivement nous apportent plusieurs informations. Le premier est que le signal  $S_1^-$  ne peut être corrélé avec le pourcentage de ponts monosulfidiques. Il n'est donc pas possible de sélectionner ce signal pour contrôler les pourcentages de ponts monosulfidiques. Pour expliquer ces observations, il est possible d'avancer que, comme nous

l'avons remarqué dans le chapitre VI, tous les types de ponts soufrés conduisent à la production d'ion  $S_1^-$ . L'intensité de cet ion est donc dépendante de la proportion des ponts monosulfidiques mais également de la décomposition des ponts di et polysulfidiques. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Vandentop et al. [1] qui ont analysé du soufre pur en régime dynamique. Ils n'ont pu détecter que les signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$ , ce qui confirme bien la décomposition des ponts  $S_x$  faisant intervenir un nombre de soufre plus importants. La seconde est qu'aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre le signal  $S_2^-$  et le pourcentage de ponts disulfidiques. Il n'est donc pas possible de sélectionner ce signal pour contrôler les pourcentages de ponts disulfidiques. D'importantes variations d'intensité sont observées entre les différents points expérimentaux. L'échantillon GO4M1 présentant le plus de pourcentage de  $S_2$  a l'intensité du signal  $S_2^-$  la plus basse. Cette observation confirme le fait que les ponts disulfidiques ne forment pas particulièrement et spécifiquement des signaux  $S_2^-$ . En effet, les signaux  $S_2^-$  sont en moyenne dix fois plus faibles que les signaux  $S_1^-$ . De fait, les données relatives aux ponts mono et disulfidiques ne sont pas accessibles par le suivi des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$ . Ces résultats sont en accord avec les travaux de van Ooij et al. [2] ainsi que ceux de Bruck et al. [3].

Si les informations relatives aux ponts mono et disulfidiques ne sont pas accessibles sur les spectres SIMS, nous avons tenté de reproduire ce travail au niveau des signaux  $S_{3-5}^-$ . La figure VII.8 reporte les intensités des signaux  $S_{3-5}^-$  en fonction du pourcentage de ponts polysulfidiques.

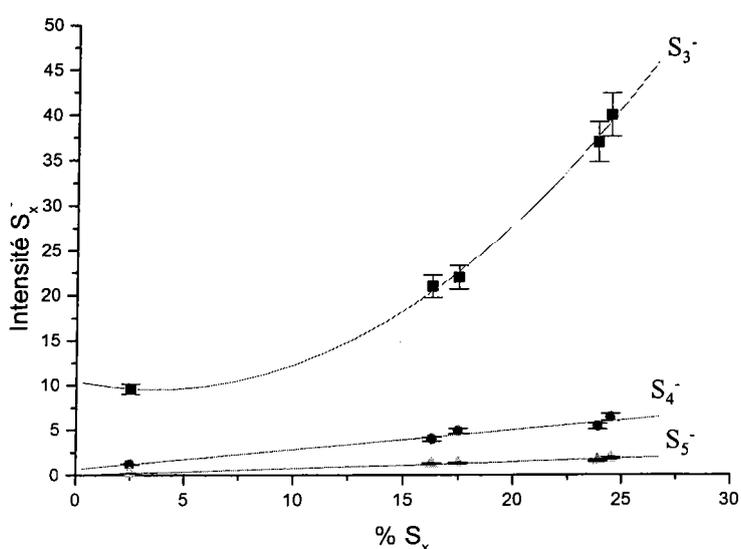


Figure VII.8 : Intensités des signaux  $S_3^-$  (carré),  $S_4^-$  (cercle) et  $S_5^-$  (triangle) en fonction du pourcentage de ponts polysulfidiques obtenues par analyse ToF-SIMS.

Les résultats expérimentaux montrent deux comportements différents en fonction de l'intensité des signaux choisis. Le signal  $S_3^-$  peut être corrélé polynomialement avec le pourcentage de ponts polysulfides selon l'équation (3). Les signaux  $S_4^-$  et  $S_5^-$  peuvent être reliés linéairement avec le pourcentage de ponts polysulfides respectivement selon les équations (4) et (5).

$$I[S_3^-] = (10,52 \pm 1,21) - (0,531 \pm 0,21) * [\% S_x] + (6,97 \pm 0,76) \cdot 10^{-2} * [\% S_x]^2 \quad (3)$$

$$I[S_4^-] = (6,69 \pm 1,25) \cdot 10^{-1} + (0,21 \pm 0,01) * [\% S_x] \quad (4)$$

$$I[S_5^-] = (1,74 \pm 0,21) \cdot 10^{-2} + (7,34 \pm 0,36) \cdot 10^{-2} * [\% S_x] \quad (5)$$

Les erreurs associées sont inférieures à 5%. Pour les deux corrélations linéaires, un coefficient de 0,99 est obtenu et le pourcentage de ponts polysulfidiques peut être directement calculé sur la base des ions  $S_4^-$  et  $S_5^-$ . Il est donc possible de relier les signaux SIMS avec la composition polysulfidique des différentes coupes de composés vulcanisés.

### VII.3.D -Conclusion

Les résultats ToF-LAMS et ToF-SIMS sur les coupes GO1M1, GO1M12, GO4M1, GO4M9 et GO9M9 sont similaires. Premièrement, les empreintes spectrales obtenues en mode de détection négatif sont très proches avec la détection des deux familles  $S_x^-$  et  $C_x^-$  mais également la présence d'acides gras. En comparant les résultats SIMS et LAMS, nous constatons d'une part que le nombre d'atomes de soufre détecté en ToF-SIMS ( $S_5^-$ ) est plus important qu'en ToF-LAMS ( $S_4^-$ ). D'autre part, la distribution des ions de la famille  $C_x^-$  est nettement moins importante en bombardement ionique qu'en ablation laser. Deuxièmement, le traitement des données mène aux mêmes conclusions, à savoir la possibilité de déterminer le pourcentage de ponts polysulfidiques à travers les signaux  $S_{3,4}^-$  en ToF-LAMS et  $S_{3,5}^-$  en ToF-SIMS. Par contre l'accès au pourcentage des ponts mono et disulfidiques n'est pas possible quelque soit la technique employée au travers des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$ , respectivement. Ces signaux résultent très certainement de la présence de ponts mono et disulfidiques mais également de la décomposition des autres ponts faisant intervenir plusieurs atomes de soufre. Ces processus de décomposition perturbent donc la détermination des ponts mono et disulfidiques.

Des analyses MALDI sur ces composés ont été effectuées mais aucun résultat exploitable n'a pu être obtenu.

## **VII.4 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé –**

### **Identification des constituants**

Toute cette seconde partie de chapitre va être consacrée à l'analyse d'un copolymère SBR vulcanisé. Dans un souci de clarté et pour ne pas se répéter, l'ensemble des spectres de masse dans toutes les conditions analytiques offertes par les deux techniques FTICR-LAMS et ToF-SIMS ne sera pas présenté. Par contre, les résultats obtenus en bombardement photonique et ionique seront regroupés et discutés simultanément en fonction des informations recherchées. Tous les spectres présentés résulteront de l'analyse de la coupe d'élastomère vulcanisé 2001-0974.

#### **VII.4.A -Identification des constituants**

L'étude des différents polymères en mode de détection positif a conduit à l'observation de nombreux agrégats  $C_xH_y^+$  que ce soit en bombardement ionique ou photonique. Nous avons observé que la variété de ces agrégats lorsque l'on passe d'un composé polymérique au suivant permet une comparaison aisée des résultats obtenus dans le chapitre III.

##### **VII.4.A.1 - Etude par microsonde laser –FTICR**

Les informations les plus pertinentes ont été obtenues à une longueur d'onde à 193 nm avec une irradiance  $1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ . L'empreinte spectrale de la coupe 2001-0974 est présentée sur la figure VII.9.

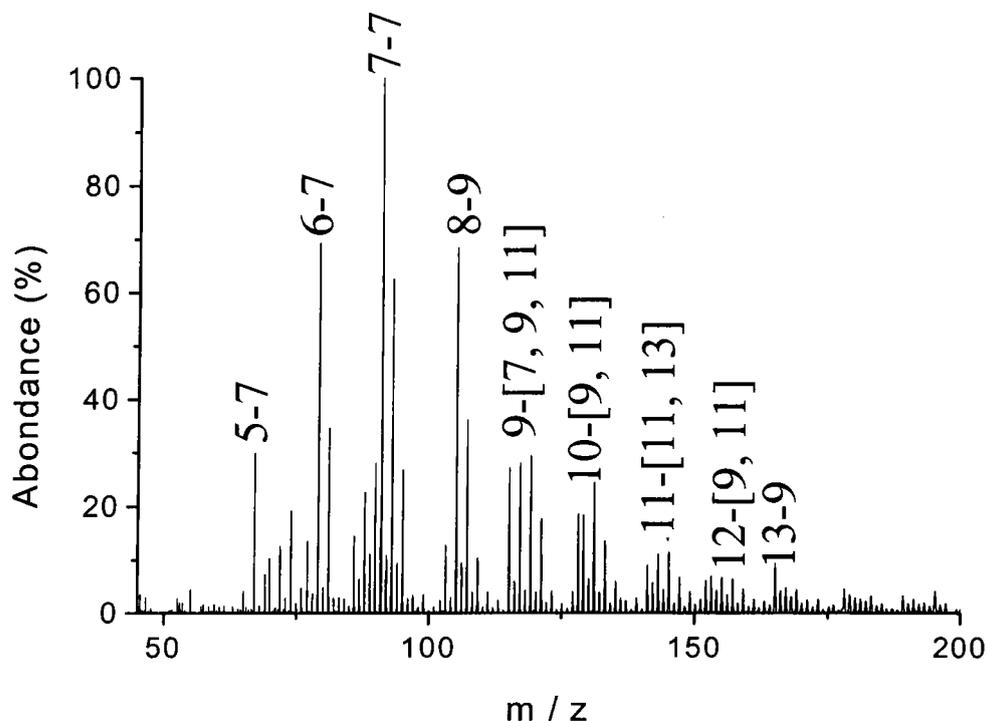


Figure VII.9 : Spectre FTICR-LAMS en mode de détection positif de la coupe microtome 2001-0974 à une longueur d'onde de 193 nm,  $I = 1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Comme pour l'étude des polymères, le spectre de masse de la coupe 2001-0974 est composé de séries de pics ayant chacune un nombre d'atomes de carbone différents. En fonction du nombre d'atomes de carbone, différentes séries d'ions peuvent être considérées, pour chacune d'elles, seul le nombre d'atomes d'hydrogène varie. Nous pouvons donc regrouper les ions majoritaires détectés par la formule générale  $C_xH_y^+$  avec  $x = 5$  à 13. Nous avons reporté les ions caractéristiques de la coupe en comparaison avec ceux obtenus pour le PS, le PB et le SBR23% dans le tableau VII-4.

Tableau VII-4 : Ions détectés pour le PB, le PS, le SBR 23% et la coupe microtome 2001-0974 à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7$  W.cm<sup>-2</sup> à 193 nm.

	Valeur de y de C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>			
	PB	PS	SBR	2001-0974
C <sub>5</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	7	n.d	7	7
C <sub>6</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	7	7	7	7
C <sub>7</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	7	7	7	7
C <sub>8</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9	9	9	9
C <sub>9</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9	7	7/9	7/9/11
C <sub>10</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9	9	9	9/11
C <sub>11</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9/11/13	9	9/11	11/13
C <sub>12</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9/11	9	9/11	9/11
C <sub>13</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	9	9	9	9
C <sub>14</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	10	10	10	n.d.
C <sub>15</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	n.d.	13	13	n.d.
C <sub>16</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	n.d.	11	11	n.d.
C <sub>17</sub> H <sub>y</sub> <sup>+</sup>	n.d.	13	13	n.d.

Le point important qui ressort de l'examen du tableau VII-4 est que la composition des agrégats hydrocarbonés détectés pour la coupe microtome 2001-0974 sont semblables à ceux observés pour les polymères de référence. En effet, le même type d'agrégats C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup> est détecté malgré la présence d'autres constituants dans la gomme vulcanisée. D'autre part, en comparant les distributions relatives des agrégats obtenus sur les différents spectres de masse des polymères avec celle de la coupe 2001-0974, nous pouvons constater qu'elle est similaire à celle laissée par le PB principalement. En effet, c'est l'agrégat C<sub>7</sub> qui est favorisé. Le fait que l'empreinte spectrale de la coupe 2001-0974 soit similaire à celle du PB nous amène à penser que la surface pourrait être enrichie par des unités butadiène. Elles seraient de fait plus accessibles lors du bombardement photonique. Cette hypothèse devrait pouvoir être validée par l'analyse SIMS qui permet l'analyse de l'extrême surface. De toute évidence, la détection des composants polymériques inclus dans la coupe est très aisément accessible par analyse FTICR-LAMS à 193 nm.

#### VII.4.A.2 - Etude par ToF-SIMS

Le spectre de masse ToF-SIMS obtenu à une dose de  $2.10^9$  ions.cm<sup>-2</sup> de la coupe 2001-0974 est présenté sur la figure VII.10.

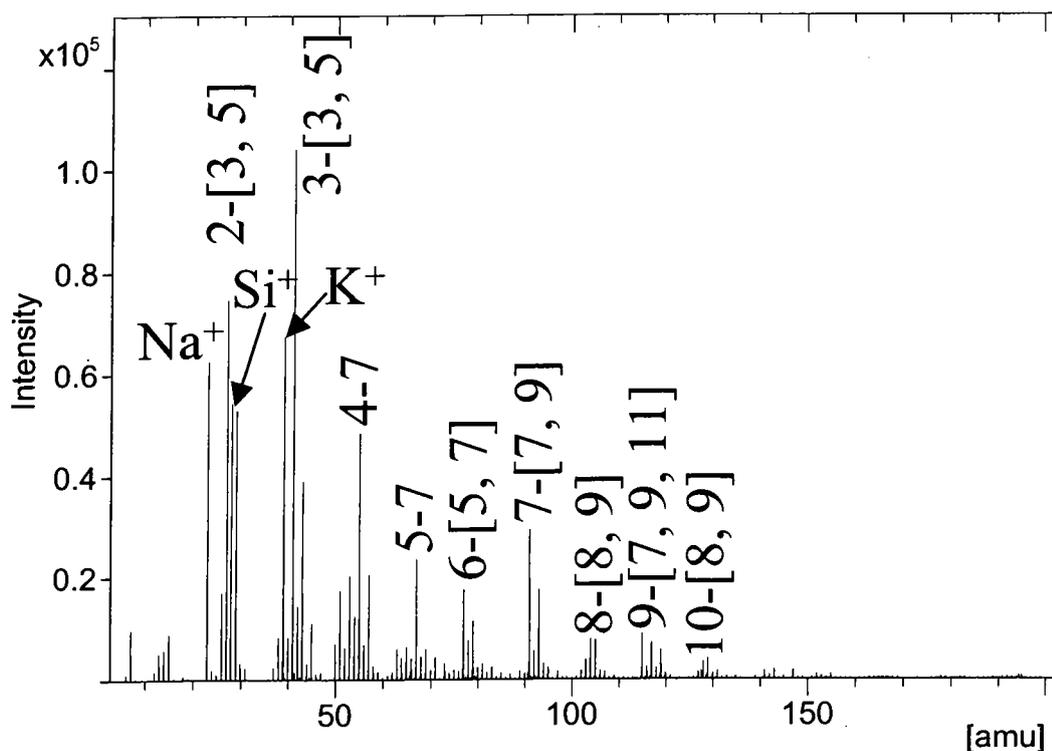


Figure VII.10 : Spectre ToF-SIMS de la coupe 2001-0974,  $2.10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>.

Comme dans le cas de l'ablation laser, le spectre de masse est composé de séries de pics ayant chacune un nombre d'atomes de carbone différents. En fonction du nombre de carbone, différentes séries d'ions peuvent être considérées, pour chacune d'elles, seul le nombre d'atomes d'hydrogène varie. Nous pouvons donc regrouper les ions majoritaires détectés par la formule générale  $C_xH_y^+$  avec  $x = 2$  à  $10$ . Nous avons reporté les ions caractéristiques de la coupe en comparaison avec ceux obtenus pour le PS, le PB et le SBR23% dans le tableau VII-5. Il est également possible de détecter des ions inorganiques aux masses  $m/z$  23, 28 et 39. Ils correspondent respectivement au sodium, au silicium et au potassium. Ces éléments peuvent être inclus dans la confection de l'échantillon vulcanisé ou provenir de la contamination de surface. Ce dernier point a été mis en évidence dans la littérature où des études ont montré que l'étude des polymères vulcanisés était rendue délicate par les éventuelles contaminations de surface [2].

Tableau VII-5 : Ions détectés pour le PB, PS, SBR 23% et la coupe de gomme vulcanisé 2001-0974 par ToF-SIMS

	<i>PB</i>	<i>PS</i>	<i>SBR</i>	<i>2001-0974</i>
$C_2H_y^+$	3/5	3	5	3/5
$C_3H_y^+$	3/5	3	5	3/5
$C_4H_y^+$	5/7	2/3	5/7	7
$C_5H_y^+$	7	3/5	7	7
$C_6H_y^+$	5/7	5	5/7	5/7
$C_7H_y^+$	7	7	7	7/9
$C_8H_y^+$	7/9	7/9	7/9	8/9
$C_9H_y^+$	7	7/9	7/9	7/9/11
$C_{10}H_y^+$	8	8	8	8/9
$C_{11}H_y^+$	n.d.	9	9	n.d.
$C_{12}H_y^+$	n.d.	8	n.d.	n.d.
$C_{13}H_y^+$	n.d.	9	n.d.	n.d.
$C_{14}H_y^+$	n.d.	10	n.d.	n.d.
$C_{15}H_y^+$	n.d.	13	n.d.	n.d.

L'examen du tableau VII-5 montre que la composition des agrégats hydrocarbonés détectés pour la coupe microtome sont semblables à ceux observés pour les polymères de référence. D'autre part, la distribution relative des agrégats obtenue sur le spectre de masse de la coupe est similaire à celle du PB principalement. En effet, ce sont les agrégats  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  qui sont favorisés. Ce point valide les observations expérimentales faites en FTICR-LAMS. Ainsi, à l'extrême surface, les unités butadiène sont plus accessibles que les unités styrène. Cette observation peut indiquer qu'une ségrégation d'unités butadiène a eu lieu à la surface.

La sensibilité de surface du SIMS avait déjà été utile pour la caractérisation de surface de caoutchouc [4]. Il avait été démontré que la plupart des matériaux polymériques qui entrent dans la confection d'un produit vulcanisé peuvent être identifiés sur la base de leurs empreintes spectrales caractéristiques.

#### **VII.4.B - Conclusion**

Les analyses FTICR-LAMS à 193 nm à une irradiance de  $1,5 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  et ToF-SIMS, à une dose de  $10^9 \text{ ions.cm}^{-2}$  ont été menées sur le copolymère SBR vulcanisé. Il est possible de détecter les ions déjà observés pour l'analyse des polymères PB et PS. L'association de ces deux techniques est donc à même de procurer des informations sur les constituants polymériques contenus dans les composés vulcanisés. Dans le cadre de l'étude de la coupe 2001-0974, l'association des deux techniques permet de mettre en évidence la présence prépondérante des unités butadiène à la surface. Toutefois, la propreté de surface est un élément capital pour la caractérisation des matériaux vulcanisés. La technique SIMS permet de mettre en évidence d'éventuelles contaminations alors que l'ablation laser n'est pas soumise à la même sensibilité de surface mais permet de valider les résultats SIMS.

## VII.5 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé – Détermination des pourcentages de monomères constitutifs

Il a été démontré dans le chapitre IV que la détection d'ions spécifiques pour chaque monomère en mode positif, via un traitement préalable en SIMS ou en maîtrisant l'irradiance en FTICR-LAMS permettait d'établir des droites de calibration reliant les signaux SIMS et FTICR-LAMS avec le taux de styrène. L'épaisseur du dépôt d'argent en SIMS et le choix de la longueur d'onde sont des paramètres primordiaux dans l'obtention d'informations quantitatives. L'échantillon étudié est composé de chaînes copolymériques styrène butadiène vulcanisées. Nous allons déterminer sur cet échantillon dans quelle mesure cette méthodologie est applicable.

### VII.5.A - Empreinte spectrale FTICR-LAMS

Le spectre de masse FTICR-LAMS en mode positif de la coupe 2001-0974 est présenté sur la figure VII.11 à 355 nm à forte irradiance ( $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ ).

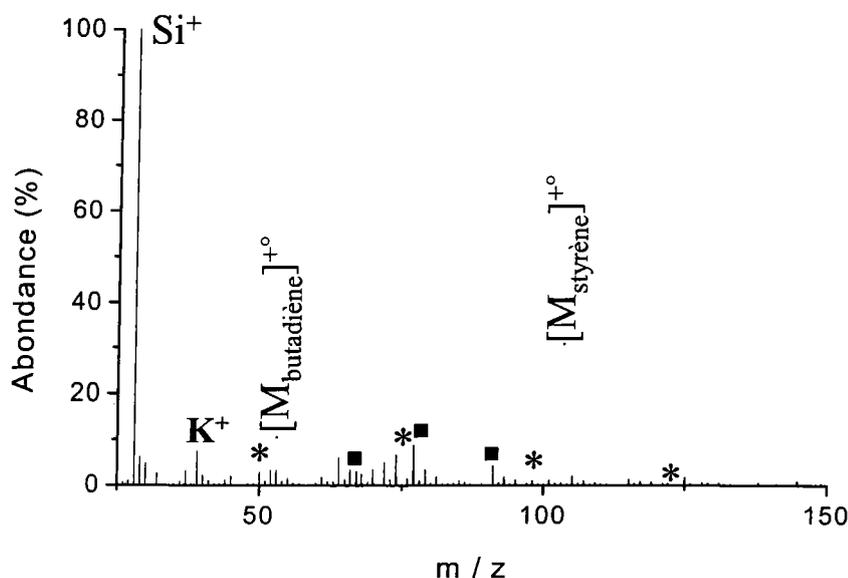


Figure VII.11 : Spectre de masse FTICR-LAMS de la coupe microtome de gomme vulcanisée 2001-0974 à 355 nm,  $I = 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ . L'astérisque (\*) représente la famille des ions de type  $\text{C}_n\text{H}_2^+$ , le carré (■) représente la famille des ions de type  $\text{C}_n\text{H}_m^+$ .

En comparant le spectre FTICR-LAMS obtenu avec les spectres des polymères de référence, nous pouvons constater que l’empreinte spectrale est peu modifiée lorsque l’on passe d’un copolymère standard à un copolymère vulcanisé. En effet, il est possible de détecter les deux familles  $C_nH_m^+$  (■) et  $C_nH_2^+$  (\*) observées dans l’étude des copolymères standard. Dans la première famille  $C_nH_m$ , les ions à  $m/z = 67, 77/79$  et  $91$  ont été détectés. La seconde série d’ions de type  $C_{4-10}H_2^+$  débute à la masse  $m/z 50$  pour s’achever à la masse  $m/z 122$ .

Le point important est qu’il est également possible de détecter les ions monomériques du styrène  $[M_{\text{styrène}}]^+$  et du butadiène  $[M_{\text{butadiène}}]^+$  aux masses  $m/z = 104$  et  $54$  respectivement. C’est sur la base de ces ions que nous avons basé notre méthodologie (cf chapitre IV).

Outre la détection de ces ions, il y a présence sur le spectre des signaux relatifs aux ions  $Si^+$  et  $K^+$ . Comme précédemment observés en ToF-SIMS, ces éléments peuvent être inclus dans la confection de l’échantillon vulcanisé ou provenir des contaminations de surface.

La détection de l’ion  $Si^+$  est un indicateur de la présence de silice. Comparé aux spectres de masse des polymères standard, cet ion n’intervenait pas sur les spectres de masse. Cependant, la présence de cet ion n’interfère pas avec les ions d’intérêt.

### VII.5.B - Empreinte spectrale ToF-SIMS

Le spectre de masse ToF-SIMS en mode de détection positif de la coupe 2001-0974 obtenu après dépôt d’une couche de  $11.7$  nm d’argent est présenté sur la figure VII.12.

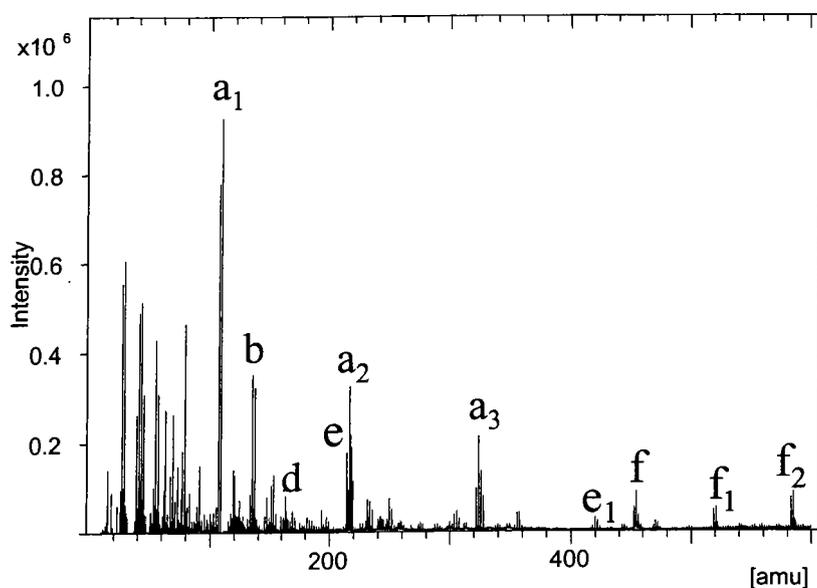


Figure VII.12 : Spectre de masse ToF-SIMS de la coupe 2001-0974 métallisé par l’argent avec un temps de dépôt de 100 secondes ( $11.7$  nm d’épaisseur).

En comparant le spectre ToF-SIMS obtenu dans ces conditions avec les spectres des polymères de référence, nous pouvons constater que le spectre comporte les mêmes ions. Il est à nouveau possible de détecter l'ion argent  $^{107}\text{Ag}$  et  $^{109}\text{Ag}$  et dans une moindre mesure le dimère  $\text{Ag}_2^+$  et le trimère d'argent  $\text{Ag}_3^+$  (fig VII.12, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> et a<sub>3</sub> respectivement). Les ions spécifiques et caractéristiques des monomères styrène et butadiène cationisés par l'argent aux masses m/z 211/213 (fig VII.12, e) et m/z 161/163 (fig VII.12, d) sont également présents. C'est sur la base de ces ions que la méthodologie a été développée. Le trimère de styrène cationisé  $[\text{3M}_{\text{styrène}} + \text{Ag}]^+$  est observé aux masses 419-421 (fig VII.12, e<sub>1</sub>) et fera l'objet d'une étude dans la partie suivante.

### VII.5.C -Détermination du pourcentage de styrène par FTICR-LAMS et ToF-SIMS

Nous avons établi dans le chapitre IV les deux équations de droite permettant de relier le rapport d'intensité des ions spécifiques FTICR-LAMS (m/z 104 et 54) et ToF-SIMS (m/z 211 et 161) avec le pourcentage de styrène.

Dans le cadre de l'étude FTICR-LAMS, l'équation obtenue est donnée par (1)

$$I_{104} / I_{54} = (7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} * [\% \text{ styrène}] - (0,11 \pm 0,05) \quad (1)$$

Dans le cadre de l'étude ToF-SIMS, l'équation obtenue est donnée par (2)

$$I_{211} / I_{161} = (8,00 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} * [\% \text{ styrène}] + (2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \quad (2)$$

Les valeurs expérimentales et théoriques des rapports d'intensités ainsi que les erreurs associées sont indiquées dans le tableau VII-6.

Tableau VII-6 : valeurs expérimentales et théoriques des rapports d'intensités obtenues par FTICR-LAMS et ToF-SIMS.

Rapport	Valeur expérimentale	% styrène expérimental	% styrène théorique	Erreur
FTICR-LAMS $I_{104} / I_{54}$	2,29	$33,0 \pm 1,7$	35	$\approx 5,7 \%$
ToF-SIMS $I_{211} / I_{161}$	0,17	$17,9 \pm 1,9$	35	$\approx 48,9 \%$

Nous pouvons constater que le pourcentage de styrène défini par les deux méthodes est différent. Les valeurs du pourcentage de styrène déterminées expérimentalement par FTICR-LAMS et ToF-SIMS sont respectivement  $33,0 \pm 1,7$  et  $17,9 \pm 1,9$ .

La méthode ToF-SIMS conduit à une erreur de 48,9 % sur la valeur du taux de styrène. Cette déviation est relativement importante et amène à une valeur erronée du pourcentage de styrène. La méthode ToF-SIMS établie sur la base de polymères modèle ne se révèle pas judicieuse lorsqu'on l'applique aux coupes de composés vulcanisés. Pour expliquer ce comportement, une raison majeure peut être invoquée.

Nous avons remarqué dans le chapitre III que nos résultats montrent une abondance non négligeable d'espèces organiques cationisées. Nos résultats ont d'ailleurs corroboré les résultats de Gollier et Bertrand [5] qui ont démontré que le métal tendait à faire des îlots sur la surface polymérique. Or le rapport d'intensité  $I_{211} / I_{161}$  pour l'échantillon 2001-0974 est plus faible que ce que l'on attendrait. Cette observation nous amène à dire que la formation des espèces cationisées est différente pour cet échantillon. Il se peut que l'espèce butadiène cationisé par l'argent soit favorisé par rapport à l'espèce styrène cationisé par l'argent. Ce point est conforté par le fait que nous avons observé qu'une ségrégation de surface d'unités butadiène avait lieu. D'autre part, les environnements des unités butadiène et styrène au sein de l'échantillon (conformation dimérique de styrène, présence de soufre) sont différents par rapport à ceux pour les échantillons modèles. Un effet de matrice peut alors également influencer la formation des espèces cationisées.

Par contre, le caractère explosif de l'ablation laser à une irradiance de  $1.10^9 \text{W.cm}^{-2}$  à 355 nm permet de s'affranchir des effets de matrice. La valeur (erreur de 5,7 %) déterminée par la méthode FTICR-LAMS se rapproche le plus de la valeur déterminée par RMN. L'accès à la valeur du pourcentage de styrène par FTICR-LAMS est réelle.

#### **VII.5.D - Validité des méthodes de détermination de pourcentages de monomères styrène**

Les résultats ToF-SIMS et FTICR-LAMS sont en désaccord quant à la valeur du pourcentage de styrène au sein de la coupe 2001-0974. Nous avons pu constater que la méthode SIMS est soumise à des effets de matrice (ségrégation de surface, environnement chimique) qui faussent les données. De fait, la méthodologie mise au point sur la base des espèces styrène et

butadiène cationisées n'est pas applicable dans notre cas à la détermination du pourcentage de styrène pour l'échantillon de copolymère SBR vulcanisé

A l'inverse, les déviations observées en ablation laser sont correctes. Elle ne semble pas être soumise à l'effet de matrice ni aux conformations des polymères compte tenu de son caractère explosif. Elle se révèle donc être plus adéquate quant à la détermination des pourcentages de styrène dans les coupes composés vulcanisés.

## VII.6 - Analyse d'un copolymère SBR vulcanisé – Contrôle des enchaînements monomériques le long de la chaîne copolymérique

Il a été démontré dans le chapitre IV que les empreintes spectrales SIMS et FTICR-LAMS étaient sensibles aux séquences copolymériques. Les différentes méthodes de synthèse menant à des arrangements copolymériques intramoléculaires peuvent être qualitativement contrôlées par le biais des modélisations mises au point dans la chapitre IV. L'association des deux techniques de spectrométrie de masse nous permettait également de déterminer la proportion de diades de styrène et de triades. C'est ce dernier point que nous allons développer.

### VII.6.A - Empreinte spectrale FTICR-LAMS

Le spectre de masse de la coupe 2001-0974 en mode de détection positif obtenu dans des conditions d'irradiance de l'ordre de  $5.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  à une longueur d'onde de 193 nm. est présenté sur la figure VII.13.

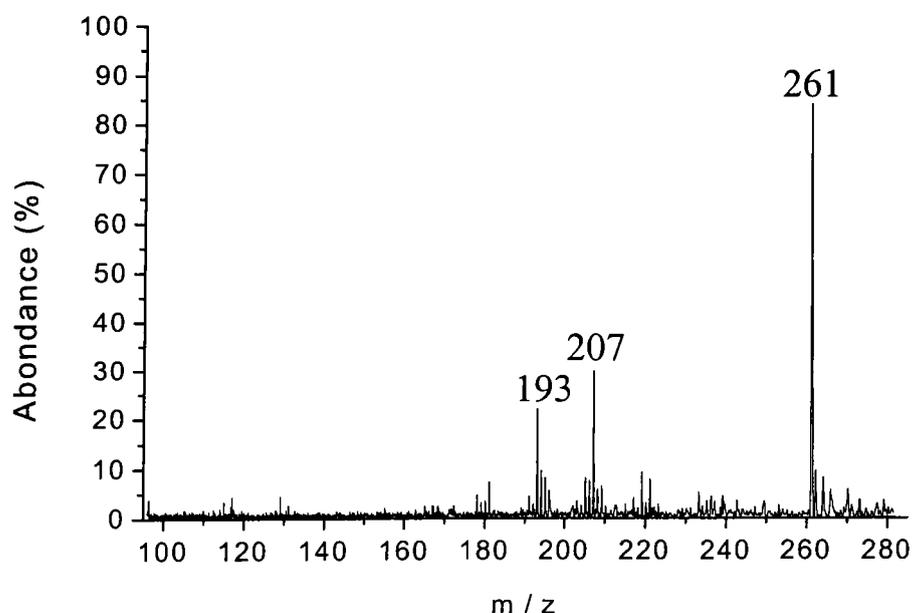


Figure VII.13 : Spectre de masse FTICR-LAMS en mode de détection positif à 193 nm,  $I = 5.10^6 \text{ W.cm}^{-2}$  de la coupe 2001-0974.

Sur le spectre de masse est détecté l'ion à la masse  $m/z$  261. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, cet ion a déjà été détecté sur le spectre de masse du SBR 23%. Nous avons proposé comme structure l'enchaînement [2 styrène + butadiène]. Il est également possible de détecter les ions aux masses  $m/z$  193 et 207. Ces deux ions aux masses  $m/z$  193 et 207 sont plus particulièrement caractéristique du polystyrène. Le dernier correspond notamment au dimère de styrène déprotoné. Ces ions ont déjà été discutés dans le chapitre III.

### VII.6.B - Empreinte spectrale ToF-SIMS

Il nous a été également possible de déterminer l'influence des arrangements monomériques pour les copolymères SBR au travers des signaux ToF-SIMS. Dans des conditions standard d'analyses, aucune information relative à plusieurs motifs monomériques n'est obtenue. Par contre, la métallisation des surfaces polymériques nous a conduit à la détection d'ions caractéristiques de trois styrènes cationisés par l'argent. Le spectre de masse de la coupe 2001-0974 obtenu dans ces conditions est présenté sur la figure VII.12.

Outre la détection des ions spécifiques aux monomères styrène et butadiène, il est également possible d'observer les ions aux masses  $m/z$  419 et 421 caractéristiques de trois unités styrène successifs cationisés par l'argent (figure VII.14)

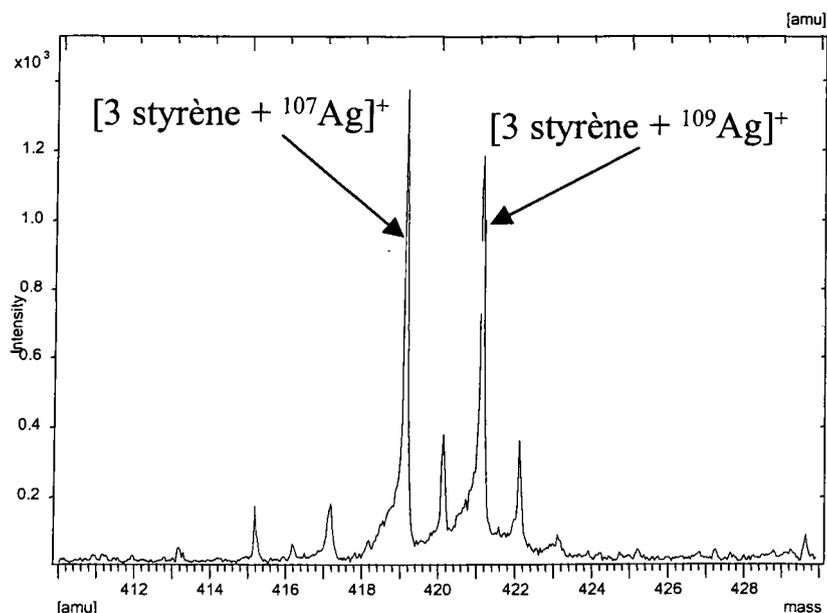


Figure VII.14 : Spectre de masse ToF-SIMS de la coupe 2001-0974 métallisé par l'argent avec un temps de dépôt de 100 secondes (11.7 nm d'épaisseur). Zoom sur la région où apparaît les masses  $m/z$  419 et 421 caractéristiques de trois unités styrène successifs cationisés par l'argent

### VII.6.C -Contrôle des enchaînements monomériques

Nous avons établi dans le chapitre IV les deux équations permettant de relier le rapport d'intensité des ions spécifiques FTICR-LAMS (m/z 207) et SIMS (m/z 419 et 421) avec le pourcentage de styrène.

Dans le cadre de l'étude FTICR-LAMS, l'équation obtenue est donnée par (1)

$$I_{207} = (3,21 \pm 0,42).10^{-4} * [\% \text{ styrène}]^2 + (0,18 \pm 0,03) \quad (1)$$

Dans le cadre de l'étude ToF-SIMS, l'équation obtenue est donnée par (2)

$$I_{419} = (1,03 \pm 0,04).10^{-8} * [\% \text{ styrène}]^3 + (2,01 \pm 0,21).10^{-4} \quad (2)$$

Sont indiquées dans le tableau VII.7 les valeurs expérimentales des intensités obtenues en FTICR-LAMS et ToF-SIMS et les valeurs théoriques en cas de conformation aléatoire. La valeur du rapport permettant de mesurer la concentration relative de dimère et de trimère de styrène est également indiquée dans ce tableau VII-7.

Tableau VII-7 : Valeurs expérimentales des intensités obtenues en FTICR-LAMS et ToF-SIMS et les valeurs théoriques en cas de conformation aléatoire.

Valeur du rapport FTICR-LAMS :  $[R\text{-Styrène-Styrène-R}]_m / [R\text{-Styrène-Styrène-R}]_r = [(I_{C_{16}H_{15}^+} - 0,18) / 3,21.10^{-4}] / [\% \text{ styrène}]^2$

Valeur du rapport ToF-SIMS :  $[R\text{-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_m / [R\text{-Styrène-Styrène-Styrène-R}]_r = [(C_{24}H_{24}Ag^+ / Ag^+ - 2.10^{-4}) / 1,03.10^{-8}] / [\% \text{ styrène}]^3$

Ion	Valeur expérimentale	Valeur théorique	Rapport
<b>FTICR-LAMS</b> $I_{207}$	<b>0,73</b>	<b>0,57</b>	<b>1,39</b>
<b>ToF-SIMS</b> $I_{419}$	<b><math>4.10^{-4}</math></b>	<b><math>6,04.10^{-4}</math></b>	<b>0,45</b>

Si nous nous intéressons dans un premier temps au diades de styrène suivi par le signal FTICR-LAMS, la valeur expérimentale obtenue pour la proportion d'enchaînements styrène –

styrène (diades) par FTICR-LAMS est supérieure à celle obtenues pour des conformations aléatoires. Si nous regardons maintenant le rapport, celui-ci a une valeur au-delà de 1 et indique que la proportion de diades de styrène pour ce copolymère SBR vulcanisé est plus importante que par rapport à une distribution aléatoire.

Si nous nous intéressons dans un second temps aux triades de styrène suivies par le signal SIMS, nous constatons que la valeur expérimentale obtenue pour la proportion d'enchaînements styrène – styrène – styrène (triades) par ToF-SIMS est inférieure à celle obtenue pour des conformations aléatoires.

Or, nous savons que l'échantillon SBR vulcanisé 2001-0974 contient des enchaînements dimérique de styrène. La valeur expérimentale du rapport obtenue en FTICR-LAMS est en accord avec ces résultats. La proportion de diades de styrène est donc plus importante que par rapport à une distribution aléatoire.

Les résultats ToF-SIMS montrent que la proportion des triades de styrène ne sont pas prépondérantes pour cet échantillon.

#### **VII.6.D - Validité des méthodologies**

Les résultats FTICR-LAMS indiquent une valeur supérieure à 1, ce qui indique que la proportion de diades de styrène est plus importante que par rapport à une distribution aléatoire dans l'échantillon SBR vulcanisé. Les résultats SIMS ne montrent pas que la distribution des triades de styrène est plus importante par rapport à une distribution aléatoire. Ces méthodologies de contrôle d'enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques sont donc susceptibles d'apporter des informations qualitatives pour les polymères vulcanisés.

## **VII.7 - Conclusion**

Ce dernier chapitre avait pour but d'établir les possibilités analytiques du bombardement photonique et ionique couplé à la spectrométrie de masse dans la caractérisation des composés vulcanisés.

A travers cette étude, nous avons pu montrer dans un premier temps que les spectres de masse résultants de l'analyse de composés vulcanisés ne varient guère de ceux obtenus sur des composés standard. Dans un second temps, l'influence des ponts soufrés sur les signaux ToF-LAMS et ToF-SIMS a été démontrée. Il est notamment possible de déterminer le pourcentage de ponts polysulfidiques sur la base des signaux  $S_{3-4}^-$  en ToF-LAMS et les signaux  $S_{3-5}^-$  en ToF-SIMS. Par contre, l'accès au pourcentage des ponts mono et disulfidiques n'est pas possible quelque soit la technique employée à travers les signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  respectivement. Ces signaux résultent très certainement de la présence de ponts mono et disulfidiques mais également de la décomposition des autres ponts faisant intervenir plusieurs atomes de soufre. Ces processus de décomposition perturbent donc la détermination des ponts mono et disulfidiques.

Ensuite, nous avons cherché à établir dans quelle mesure les méthodologies de détermination de pourcentage de styrène et de contrôle des enchaînements monomériques mises au point pouvaient être mises à contribution dans l'établissement d'un protocole d'analyse d'un élastomère vulcanisé. Nous avons pu constater que les résultats obtenus par les méthodologies issues de l'ablation laser restaient cohérents. Il est ainsi possible de les utiliser pour analyser un copolymère SBR vulcanisé. Par contre, les résultats obtenus par les méthodologies issues du bombardement ionique mènent à des résultats différents de ceux observés en FTICR-LAMS. Nous avons vu notamment que la détermination du pourcentage de styrène n'était pas possible dans notre cas. La raison évoquée est l'effet de matrice (ségrégation de surface, environnement chimique).

Nous avons pu mettre en évidence que la détermination de la composition chimique d'un copolymère SBR utilisé en tant que vulcanisat est une science délicate à double titre car elle dépend à la fois des spécifications exigées pour le matériau final et des processus physico-chimiques complexes impliqués dans sa synthèse et en particulier au cours de la vulcanisation.

## **Bibliographie**

- [1] G.J. Vandentop, M.A. Karolewski, R.G. Cavell, *Surf. Sci.*, 1988, 202, 457
- [2] D. Bruck, G. Muller, T. Kleiner, *Kautsch. Gummi Kunstst*, 1990, 43, 477
- [3] W.J. van Ooij, M. Nahmias, A. Brown, *Surf. Inter. Anal.*, 1988, 11, 539
- [4] W.J. van Ooij, M. Nahmias, *Rub. Chem. Technol.*, 1989, 62, 656
- [5] P.A. Gollier, P. Bertrand, *J. Adhesion*, 1996; 58: 173

## *Conclusion générale*

Ce travail de thèse, initié dans le cadre d'un projet de collaboration entre le laboratoire de spectrométrie de masse et chimie laser (Université de Metz), le laboratoire d'analyse pour les matériaux (Luxembourg) et le centre de recherche de la société Goodyear (Luxembourg) avait un double objectif :

- **Mettre au point des méthodes de caractérisation des matériaux polymériques et polysulfurés inclus dans un vulcanisat par spectrométrie de masse**
- **Apporter un certain nombre d'informations pour mieux comprendre les mécanismes qui conduisent après l'interaction de photons ou d'ions avec un composé organique et inorganique à l'émission et à la formation d'agrégats ionisés.**

Pour répondre à cette attente, nous avons associé deux techniques de spectrométrie de masse : l'ablation laser (LAMS) et le bombardement ionique (SIMS). Cette association constitue l'originalité de ce travail puisqu'elle offre non seulement la possibilité d'une validation mutuelle des résultats mais aussi de dégager les avantages et inconvénients de chacune de ces deux techniques.

Afin d'étudier le matériau complexe que constitue un composé vulcanisé, nous avons scindé nos travaux en deux parties distinctes. Tout d'abord, nous avons entrepris la caractérisation de certains composés polymériques comme le polystyrène, le polybutadiène et les copolymères de styrène butadiène et la caractérisation de mélanges de molécules polysulfurées qui sont considérés comme modèles pour l'étude des ponts soufrés. C'est seulement après l'examen de ces matériaux modèles que la caractérisation de composés vulcanisés a été entreprise.

La caractérisation des polymères par ToF-SIMS et FTICR-LAMS a pu mettre en évidence l'influence de paramètres capitaux pour l'obtention d'informations structurales : la dose d'ions primaires pour le SIMS et l'irradiance ainsi que la longueur d'onde pour la LAMS (chapitre III). Les polymères étudiés sont facilement

distinguable sur la base des empreintes spectrales obtenus en ablation laser à 193 nm et en bombardement ionique à une dose de  $10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>. Les processus, observés conjointement en bombardement ionique et en ablation laser menant à la formation d'ions hydrocarbonés, sont la déshydrogénation suivie de réarrangements intramoléculaires. Toutefois, en ablation laser, des processus d'ionisation proche de l'impact électronique ont été mis en évidence à forte irradianance pour expliquer la formation des radicaux cations styrène et butadiène. Les neutres monomériques produits par dépolymérisation thermique sont ionisés par des photo et thermo électrons produits au cours de l'ablation. Des processus de Bremstrahlung inverse assurent dans ce cas une augmentation de l'énergie cinétique des électrons à quelques dizaines d'eV par l'intermédiaire de processus de réabsorption au niveau du nuage gazeux. D'après ces premiers résultats, il est apparu que l'ablation laser offrait un éventail plus large pour faire varier les données analytiques et par la même d'avoir plus d'informations structurales. Mais le SIMS permet, lorsque les conditions sont bien définies, d'avoir une meilleure reproductibilité analytique. Toutes ces opportunités analytiques mises en avant vont être mises à profit pour déterminer des méthodologies de contrôle de certains paramètres physico-chimiques importants des polymères.

Sur la base des ions observés sur les différentes empreintes spectrales, l'aspect quantitatif de l'émission secondaire que ce soit en bombardement ionique ou en irradiation laser a été étudié (chapitre IV). Deux paramètres nous importaient particulièrement : la détermination du pourcentage de styrène au sein des copolymères SBR et le contrôle des enchaînements monomériques le long des chaînes copolymériques. Notre but a donc été de rechercher des ions spécifiques pouvant répondre à nos objectifs. Pour cela, des optimisations au point de vue préparation en SIMS et d'analyses en LAMS ont été nécessaires. En SIMS, un dépôt d'argent de 11,7 nm sur la couche polymérique s'est révélé propice à la détection d'ions spécifiques aux monomères butadiène et styrène cationisés par l'argent. Toutefois, nous avons montré qu'un dépôt plus important (22,8 nm) inhibait ces ions caractéristiques. En FTICR-LAMS, nous avons montré l'influence de la longueur d'onde sur l'émission des radicaux cations styrène et butadiène suite aux processus d'ionisation proche de l'impact électronique mis en évidence à forte irradianance. Les meilleurs résultats ont été obtenus à une longueur d'onde de 355 nm. Les processus

thermiques intrinsèques à l'interaction laser/matière et à l'émission d'électrons mène à un effet coopératif conduisant à une meilleure efficacité de l'ionisation des espèces neutres. Des courbes de calibration cohérentes ont pu être élaborées sur la base des signaux SIMS et FTICR-LAMS.

L'influence de la répartition de plusieurs motifs styréniques successifs (diades ou triades) sur les signaux SIMS et LA-FTICRMS. En nous appuyant sur des études décrites dans la littérature, des droites de calibration ont été mises au point afin de contrôler les diades et les triades de styrène dans les copolymères de styrène butadiène. Il a été démontré que la probabilité de trouver deux ou trois unités styrène successives était donnée respectivement par les coefficients [% styrène]<sup>2</sup> et [% styrène]<sup>3</sup>. Ces informations sont très utiles lorsqu'il s'agit de contrôler les variations dans la séquence copolymériques.

Dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermooxydative des polymères. L'association des deux techniques FTICR-LAMS et ToF-SIMS nous a permis d'étudier les modifications de surface suite à un traitement thermique par la détection des ions  $C_nH_mO^+$  sur les spectres FTICR-LAMS et ToF-SIMS. Ces ions proviennent principalement de la dégradation des entités butadiène et leur présence est le résultat d'une oxydation de surface des polymères. La cinétique de dégradation montre une phase dynamique de l'attaque des chaînes qui inclue un processus à deux étapes : la première étape d'oxydation implique l'insertion de l'oxygène au niveau des doubles liaisons des unités butadiène. La seconde étape serait favorisée par la présence d'unités butadiène consécutives le long des chaînes copolymériques. En nous appuyant sur ce modèle de dégradation, l'influence de la répartition des monomères le long des chaînes copolymériques SBR a également été traitée. La dégradation thermooxydative est largement dépendante des conformations mises en jeu. La conformation bloquée est la conformation la plus stable comparée aux conformations branchée et aléatoire.

Après la caractérisation des polymères, nous avons dans le chapitre VI étudié deux mélanges de molécules polysulfurées modèles. L'examen des spectres des mélanges de molécules polysulfurées nous a permis de déterminer les potentialités analytiques des techniques ToF-LAMS, MALDI-ToF, FTICR-LAMS, ToF-SIMS et d-SIMS. Si le suivi des signaux  $S_{1-5}^-$  par SIMS en régime dynamique n'apporte pas d'information

remarquable, l'examen des réponses spectrales obtenus par ToF-LAMS, MALDI-ToF, FTICR-LAMS, ToF-SIMS nous permet de caractériser les deux mélanges de molécules soufrés étudiés. Toutes ces techniques ont permis de différencier qualitativement les deux mélanges par la détection d'ions relatifs à la structure mise en jeu. Les ions négatifs détectés ont pu être classés en deux familles, les signaux  $S_x^-$  et  $R-S_x^-$  où  $R = -(CH_2)_3-Si-(OC_2H_5)_3$  principalement détectés en ToF-LAMS, FTICR-LAMS et ToF-SIMS. Le mode positif a permis de mettre en évidence la structure chimique des groupements latéraux à la chaîne polysulfidique pour les techniques ToF-LAMS, FTICR-LAMS et ToF-SIMS.

Les différents mélanges ont également été analysés par MALDI-ToF. Les empreintes spectrales fournissent des ions de type  $R-S_x-R$  cationisés par du sodium spécifiques des différentes molécules contenues dans les mélanges. La comparaison des résultats MALDI avec ceux obtenus en HPLC montre que la technique MALDI est la technique de choix pour la caractérisation de ce type de molécules.

Une fois la caractérisation des composés modèles établie, nos travaux ont porté sur l'étude de composés vulcanisés (chapitre VII). Ainsi, le dernier chapitre avait pour but d'établir les possibilités analytiques du bombardement photonique et ionique couplé à la spectrométrie de masse dans la caractérisation de ces matériaux. A travers cette étude, nous avons pu montrer dans un premier temps que les spectres de masse résultants de l'analyse de composés vulcanisés ne varient guère de ceux obtenus sur les composés standard. Dans un second temps, l'influence des ponts soufrés sur les signaux ToF-LAMS et ToF-SIMS a été démontrée. Il est notamment possible de déterminer le pourcentage de ponts polysulfidiques sur la base des signaux  $S_{3-4}^-$  en ToF-LAMS et les signaux  $S_{3-5}^-$  en ToF-SIMS. Par contre, l'accès au pourcentage des ponts mono et disulfidique n'est pas possible quelque soit la technique employée par l'intermédiaire des signaux  $S_1^-$  et  $S_2^-$  respectivement. Ceux-ci résultent très certainement de la présence de ponts mono et disulfidiques mais également de la décomposition des autres ponts faisant intervenir plusieurs atomes de soufre. Enfin, nous avons cherché à établir dans quelle mesure les méthodologies de détermination de pourcentage de styrène et de contrôle des enchaînements monomériques mises au point pouvaient être appliquées dans l'établissement d'un protocole d'analyse d'un élastomère vulcanisé. Nous avons constaté que les résultats obtenus pour le pourcentage de styrène étaient différents selon les méthodologies ToF-SIMS et

FTICR-LAMS. Les valeurs FTICR-LAMS sont les plus proches de celles déterminées par IR-TF. Les résultats obtenus pour le contrôle des enchaînements par ToF-SIMS et FTICR-LAMS sont complémentaires. Il est ainsi possible d'utiliser ces méthodologies pour analyser un copolymère SBR vulcanisé.

Pour conclure, la comparaison des réponses spectrales obtenues en ablation laser (par FTICR et ToF) et en bombardement ionique nous a montré que des différences sont observées au niveau des réponses spectrales que ce soit pour les matériaux polymériques et/ou polysulfurés. Toutefois, nous avons pu montrer que leurs potentialités analytiques sont similaires (détermination du pourcentage de styrène au sein de copolymères SBR, contrôle de deux ou trois enchaînements styréniques successifs). L'ablation laser présente tout de même l'avantage de fournir une réponse spectrale sur plusieurs couches moléculaires et est de fait moins sensible aux éventuelles ségrégations de surface ou contamination. Ce sont sur ces points que la sensibilité de surface du ToF-SIMS est plus performante. L'avantage d'associer ces deux techniques nous a permis d'obtenir une validation mutuelle des résultats mais aussi une caractérisation des composés de l'extrême surface (le SIMS permet également l'imagerie de surface) à des couches plus profondes.