



HAL
open science

Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions du type cationique forte

Francis Patrick Scanlan

► **To cite this version:**

Francis Patrick Scanlan. Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions du type cationique forte. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1990. Français. NNT : 1990METZ001S . tel-01775850

HAL Id: tel-01775850

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775850>

Submitted on 24 Apr 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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DE METZ
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
Mention Chimie, Physique Chimie

par

Francis Patrick SCANLAN



**Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse
d'ions du type cationique forte**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1990 0025
Cote	S/M ₃ 90/1
Loc	Magasin

Soutenue le 2 Février 1990 devant la Commission d'Examen :

MM.

J.F. MULLER	Professeur à l'Université de Metz	: Président
A. LATTES	Professeur à l'Université de Toulouse	: Rapporteur
H. QUINIOU	Professeur à l'Université de Nantes	: Rapporteur
P. ARPINO	Directeur de Recherche C.N.R.S. - I.N.R.A. - Paris	
R. HOURIET	Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne - Suisse	
H.-R. SCHULTEN	Professeur au Fachochschule Fresenius Wiesbaden - Allemagne	
J.M. FIQUET	Directeur des Laboratoires Physico-Chimiques d'E.D.F. - St.Denis	

To My Parents

*"Ce qui est connu est fini; ce qui est inconnu, infini;
intellectuellement, nous nous trouvons sur un îlot
au milieu d'un océan illimité de matière inexplicable.*

*C'est l'affaire de chaque génération que d'arracher aux
flots un petit bout de terre en plus, d'ajouter quelque
chose à l'étendue et à la solidité de nos possessions"*

*Thomas Henry Huxley,
en recevant De l'origine des espèces (1887)*

AVANT PROPOS

Ce travail de recherche, a été réalisé au sein du laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur Jean-François MULLER. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son accueil dans son laboratoire, pour mon initiation et ma formation à la recherche ; je suis heureux de lui témoigner ici ma plus profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur LATTES en acceptant de juger ce travail et de participer à ce jury, je l'en remercie très sincèrement.

Monsieur le Professeur QUINIOU, a bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury, je l'en remercie très vivement.

Je tiens à remercier Monsieur P. ARPINO, Directeur de Recherche au CNRS - INRA, qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

A Monsieur le Professeur R. HOURIET, je lui exprime ma gratitude pour sa sympathie et le remercie de sa présence dans ce jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur H.-R. SCHULTEN pour l'honneur qu'il me fait d'être membre de ce jury.

A Monsieur J. M. FIQUET de l'Electricité de France, qui m'a permis de mener cette recherche, j'adresse mes plus sincères remerciements, ainsi qu'à Madame C. FOSSE pour ses soins méticuleux dans le déroulement des essais de pyrolyses.

J'adresse mes remerciements d'une qualité toute particulière à Madame Nadine SANCHEZ et Monsieur Eric POITEVIN qui m'ont apporté leurs compétences, soutien et surtout leur abnégation lors de la réalisation de cette thèse. Je suis heureux de remercier Monsieur Gabriel KRIER pour son aide depuis le début de ce travail, et Messieurs Stéphane DELMAS, Marc PELLETIER, Jean-Pierre KOHUT, François TOLLITTE et Mlle. Martine JAEGER, je les remercie vivement !

Je remercie Monsieur J. M. ZIEGLER pour sa disponibilité et sa gentillesse de m'accueillir et d'analyser mes échantillons mystérieux dans son laboratoire de Spectrométrie de Masse.

Enfin, j'adresse toutes mes amitiés à celles et ceux qui m'ont assisté matériellement et moralement lors des moments difficiles.

Nous avons effectué les analyses LAMMA, FT-ICR-MS, UV-visible et bien sûr, les expériences de pyrolyse en ampoule scellée au L.S.M.C.L.. Les autres analyses ont été réalisées et effectuées par les personnes dans les laboratoires suivants. Je les remercie très sincèrement. :

Expériences de pyrolyses en autoclave

*Les laboratoires Physico-Chimiques de Electricité de France,
St. Denis par Madame Claudine Fossé*

Analyses GC-MS

*Laboratoire de Spectrométrie de Masse, Faculté de Pharmacie,
Université de Nancy-1 , Nancy par Monsieur Jean-Marie Ziegler*

Analyses Thermiques de DSC

*Laboratoire de Recherche et Développement
Dupont de Nemours S.A., Luxembourg. par Monsieur Mousset*

Analyses Py-GC-MS

*Laboratoire Central, Solvay Chimie S.A., Bruxelles, Belgique ,
par Madame G. Fauville*

Analyses FT-IR

*Laboratoire de Chimie Organique A
Université d'Aix Marseille, France, par Monsieur Jacky Kister*

Analyses de Chromatographie Ionique

*Institut de Recherche de la Sidérurgie Française (IRSID)
Maizières-les-Metz, France, par Monsieur Dechelette*

Analyses de RPE (ESR)

*Laboratoire de Chimie Théorique
Université de Nancy-1, Vandoeuvre-les-Nancy, France,
par Madame Goulon-Ginet*

Analyse de RMN (NMR)

*Laboratoire de RMN
Université de Nancy-1, Vandoeuvre-les-Nancy, France,
par Monsieur Nicol*

UNIVERSITE DE METZ

Administrateur Provisoire : P. Ferrari

U.F.R. "SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES"

Directeur : M. Crochard

PROFESSEURS:

Mathématiques

M. ARNAL Didier
M. CHIPOT Jean-Michel
M. DAX Jean-Michel
M. RHIN Georges
M. ROUX André
M. SCHMITT André

Informatique

M. GARDAN Yvon
M. GOVAERT Gerard (IUT)

Mécanique

M. BERVEILLER Marcel (ENIM)
M. FERRON Gérard
M. MOLINARI Alain
M. PLUVINAGE Guy
M. POITIER-FERRY Michel
M. WEBER Jean Daniel

Physique - Electronique

M. BARO Raymond (IUT)
M. BRETONNET Jean-Louis (IUT)
M. CARABATOS-NEDELEC Constantin (IUT)
M. CERTIER Michel (IUT)
M. CHARLIER Alphonse
M. DURAND Dominique
M. ESLING Claude (IUT)
M. HEIZMAN Jean Julien (IUT)
M. HOCQUART Roger
M. KLEIM Roland (IUT)
M. KUGEL Godefroy
M. LEPLEY Bernard
M. LONCHAMP Jean-Pierre
M. STEBE Bernard
M. TAVARD Claude
M. UZAN Edmond

Chimie

Mme. CAGNIANT Denise
M. FALLER Pierre
M. MULLER Jean François
M. PAQUER Daniel
M. WENDLING Edgar
M. LECUIRE
M. KIRSCH

Ecologie

M. NOURISSON Michel
M. PIHAN Jean-Claude

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION GENERALE

II - SITUATION DU SUJET

A) Résines échangeuses d'ions.....19

1) Principe de fonctionnement

2) Types de résines

- a - Echangeurs de cations type acide fort
- b - Echangeurs de cations type acide faible
- c - Echangeurs d'anions type base fort
- d - Echangeurs d'anions type base faible

3) Préparation d'une résine cationique forte

- a - Formation des perles
- b - Polymérisation
- c - Séchage
- d - Tamisage
- e - Activation

4) Préparation d'une résine anionique forte

5) Emploi industriel des résines

6) Notions fondamentales sur la résine ARC 9351

- a - Structure de la résine ARC 9351
- b - Diversité des unités de répétition
- c - Adjuvants des polymères
 - i) Plastifiants
 - ii) Stabilisants
 - iii) Antichocs
 - iv) Antistatiques

B) Dégradations.....37

1) Dégradation Thermique des Polymères

2) Dégradation Thermique du Polystyrène

- a - Décroissance en poids moléculaire et formation des volatiles à température supérieure à 300°C
- b - Décroissance en poids moléculaire et formation des volatiles à température inférieure à 300°C

3) Dégradation Thermique des Résines Echangeuses d'Ions

Conclusions.....52

III - PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSES DES POLYMERES

Introduction.....58

A) Techniques directes (non-destructives).....60

1) FTIR - Raman

2) RMN du solide

3) Microscopie Electronique

B) Techniques destructives.....68

1) Techniques d'Analyse Thermique.....68

a - Analyse thermogravimétrique (TGA)

b - Analyse thermogravimétrique différentielle (DTA)

c - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

2) Techniques Hybrides avec la spectrométrie de masse.....75

a - Modes d'ionisation en spectrométrie de masse

b - Couplages chromatographiques (GC-MS), (LC-MS)

c - Techniques de Pyrolyse couplées aux techniques d'Analyse Chromatographiques (Py-GC) et aux techniques de Spectrométrie de Masse (Py-MS) et (Py-GC-MS)

3) Analyse de masse à impact Laser.....105

a - Principes de l'ionisation laser

b - Microsonde LAMMA-500

c - FT-ICR-MS (FTMS-2000)

Conclusions131

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction - Méthodologie de Travail.....134

1) Objectifs et contraintes

2) Choix des techniques

a - Expériences de pyrolyses

b - Analyses

3) Matériels et méthodes

a - Résines

b - Pyrolyses et récupération des produits

i) Pyrolyses en autoclave

ii) Traitement d'une solution aqueuse

iii) Traitement d'une solution alcoolique

iv) Pyrolyses en ampoule scellée sous vide

c - Conditions d'analyse standard

A) Caractérisation de la résine de départ (ARC 9351) par analyse LAMMA, LD-FT-ICR et DSC.....143

- 1) Analyse par LAMMA-500
- 2) Analyse par FT-ICR-MS
- 3) Analyse par DSC

B) Etude de la pyrolyse de la résine.....153

1) Expériences de pyrolyses de l'ARC 9351 en autoclave.....155

- a - Essais de pyrolyses en autoclave II-1 et II-2
 - i) Apparences physiques
 - ii) Mesures de pH et conductivité
 - iii) Organigrammes d'extraction des essais II-1, II-2
 - iv) Bilans massiques totaux
- b - Essais de pyrolyses EMA-1 et EMA-2
 - i) Apparences physiques
 - ii) Mesures de pH et conductivité
 - iii) Organigrammes d'extraction des essais EMA
 - iv) Bilans massiques totaux

2) Analyses préliminaires des pyrolysats par GC-MS, Py-GC-MS, NMR 1H et 13C, FT-IR. Application de la chromatographie ionique au dosage des ions sulfates formés au cours de la pyrolyse de la résine ARC 9351.....167

- a - Récapitulatif
- b - Résultats LAMMA
- c - Résultats FT-IR
- d - Résultats NMR ^1H et ^{13}C
- e - Résultats GC-MS
- f - Résultats Py-GC-MS
- g - Application de la chromatographie ionique
 - i) Expériences de pyrolyses sous courant de gaz inerte
 - ii) Analyses par chromatographie ionique
- h - Conclusions des analyses préliminaires

3) Analyses approfondies des expériences de pyrolyses en ampoule scellée et comparaison avec celles effectuées en autoclave. Analyses GC-MS et LAMMA.....192

- a) Récapitulatif
- b) Identification des composés par GC-MS des essais II-1 et II-2
 - i) Produits de dégradation des solutions aqueuses
 - ii) Produits de dégradation des solutions aqueuses
 - iii) Produits de dégradation d'un dépôt Aq.II
- c) Analyses LAMMA
 - i) Produits de dégradation des solutions aqueuses
- d) Identification des composés de dégradation
- e) Identification des composés par GC-MS des essais EMA-1 et EMA-2
 - i) Analyses GC-MS des extraits EMA3 à EMA8
- f) Analyses LAMMA des extraits et résidus EMA3 à EMA8
- g) Identification des composés soufrés

4) Pyrolyse du polystyrène avec adjonction du soufre.....	215
a) Résultats d'analyse GC-MS	
b) Résultats GC-MS des pyrolyses du polystyrène avec du soufre	
5) Synthèse des produits de dégradation.....	225
a) Synthèse du 1,3-Diphénylpropane	
b) Synthèse du 1,2-Diphénylcyclopropane	
c) Synthèse du 2,5-Diphénylthiophène	
C) <u>Proposition de mécanisme de dégradation.....</u>	241
1) Fragments oligomériques et cycliques	
2) Produits organo-soufrés	
D) <u>Nouvelle méthodologie spectroscopique</u>	250
1) Caractérisation de l'état de dégradation des résines échangeuses d'ions par LAMMA et DSC.....	253
a) Introduction	
b) Résine anionique faible Amberlyst A-21	
c) Résine anionique forte Amberlite IRA-900	
d) Résine cationique faible Amberlite IRP-64	
e) Résine cationique forte ARC-9351	
2) Caractérisation de la dégradation thermique de la résine ARC 9351 par FT-ICR-MS.....	276

V - PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS GENERALES
--

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	287
---	------------

ANNEXES.....	308
---------------------	------------

1 Formules cinétiques des vitesses de dégradation polymérique	
2 Conditions standard d'analyse	
3 Paramètres d'analyse LAMMA-500	
4 Paramètres d'analyse FTMS	
5 Attribution de structures hypothétiques pour des composés de dégradation de la résine	

II - SITUATION DU SUJET

FIGURES

- 1- Etapes de fabrication d'une résine échangeuse d'ions cationique forte (5).
- 2- Emploi des résines échangeuses d'ions dans une centrale nucléaire.
- 3- Vitesse de réaction en chaîne en fonction du temps.
- 4- Distribution des masses moléculaires des oligomères d'un polymère.
- 5- Schéma simplifié de dégradation thermique de polymères.
- 6- Mécanismes de formation du dimère et du trimère du styrène, et du toluène et du 1,3-diphénylpropane (28).
- 7- Pourcentage de volatilisation en fonction de a) la décroissance en poids moléculaire et b) la vitesse de réaction du polystyrène selon Grassie et Kerr (30) (points) et Gordon (31,32) (trait continu).
- 8- Dégradation thermique d'une résine cationique acide forte sous forme de poudre (39).

TABLEAUX

- 1- Types de résines échangeuses d'ions.
- 2- Plastifiants les plus couramment utilisés.
- 3- Colorants organiques.
- 4- Constantes cinétiques de l'hydrodésulfonation des résines cationiques fortes.
- 5- Informations sur la stabilité thermique de quelques résines cationiques fortes, où $t_{1/2}$ est le temps de demi-vie (45).

III - PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSES DES POLYMERES

FIGURES

- 9- Spectres FTIR des différences d'absorbance pour le PET en fonction du temps et des températures de dégradation thermo-oxydante (52).
- 10- Spectres RAMAN MOLE d'une inclusion (spectre B) dans le copolymère du polystyrène-butadiène (spectre A) (59).
- 11- Spectre RMN ^{13}C en haute résolution d'une résine époxy solide (polarisation croisée, angle magique, découplage avec suppression des bandes de rotation). La décomposition du massif des carbones aliphatiques en raies élémentaires est en insertion. A droite, la correspondance entre l'identification des pics et l'attribution des carbones est indiquée (62).
- 12- Spectres RMN ^{13}C avec découplage (gated decoupling) de polystyrène contenant 25% en poids de chlorométhylstyrène et 0-6% DVB. Les pics du CDCl_3 et de l'étalon interne (PEG) sont tronqués. Carbones aromatiques (C1 145 ppm, C2,3,5,6 128 ppm, C4 126 ppm) ; CH_2Cl (46 ppm) ; méthylène de la chaîne (40-47 ppm) ; et carbones méthine (=CH-) (40 ppm) (65).
- 13- Courbe thermogravimétrique de résines échangeuses d'ions de type cationique (69).
- 14- Courbe thermogravimétrique différentielle de résines échangeuses d'ions de type cationique (69).
- 15- Courbe d'ATD dans l'air d'homopolymères de viscosités intrinsèques différentes, du poly-m-aminostyrène. La ligne pointillée représente la ligne de base (71).
- 16- Montage complet de l'analyse thermique différentielle. Les thermocouples de l'échantillon de référence et du four sont représentés respectivement par S, R et M (72).
- 17- Interprétation de la variation d'une courbe DSC (ou TDA) (73).

- 18- Quelques exemples de polymères classiques (73). Notons que la température du point de fusion du polystyrène est d'environ 120°C. L'abscisse est fonction de la température ou du temps.
- 19- Composants d'un instrument de GC-MS.
- 20- Chromatogramme du copolymère styrène-acrylonitrile en rapports 3/1, pyrolysé à 330°C (109).
- 21- Spectre MS du dimère styrène-acrylonitrile qui apparaît comme le pic 2 du chromatogramme (109).
- 22- Spectre MS du dimère styrène-acrylonitrile qui apparaît comme le pic 3 du chromatogramme (109).
- 23- Pyrogrammes pour un copolymère du styrène : DVB (96:4), en fonction de sa charge à haute température de pyrolyse de 550°C. a) 100 µg, b) 650 µg, pic du styrène est atténué (119).
- 24- Système de pyrolyse du filament chauffé (120).
- 25- Système de pyrolyse du Point-Curie (121).
- 26- Four tubulaire (120).
- 27- Pyrogramme Py-GC de la résine DOWEX WX12 sous forme H⁺ (142,146).
- 28- Séquence des événements de la Py-MS (115).
- 29- Spectre Py-MS d'un tuyau polymérique.
- 30- Spectre Py-MS du copolymère styrène-butadiène, où S et B sont les monomères respectifs.
- 31- Spectre Py-MS du copolymère acrylonitrile-butadiène.
- 32- Spectre Py-MS du polystyrène (M_w = 270000) : ce simple spectre montre le monomère (m/z 104), un peu de benzène (m/z 78) et un peu de phénylpropène (m/z 118) (147).
- 33- Spectre Py-MS du DOWEX 50WX8 sous forme H⁺ : Ce spectre montre le pic du monomère du styrène (m/z 104). La présence réelle du divinylbenzène n'est pas mise en évidence (le pic m/z 130 se confond avec le bruit de fond). Les pics à m/z 78, 92, et 118 doivent être respectivement le benzène, le toluène et le phénylpropène. Le pic (m/z 64) est le SO₂⁺, dérivé du groupement -SO₃H. Les présences de H₂S⁺ (m/z 34) et probablement du thiobenzène (m/z 110) semblent être représentatives d'un processus de réduction du groupement sulfonique soit dans le polymère, soit pendant le processus de pyrolyse, (147).
- 34- Spectre Py-MS du DOWEX 2X8 sous forme Cl⁻ : les pics à m/z 92, 104, 106, 118 (130) et 132 (alkylbenzènes) sont caractéristiques de la chaîne polymérique. Les pics à m/z 50, 52 (CH₃Cl⁺), 58 (Me₂N=CH₂⁺), 59 (Me₃N⁺), 71 (N,N-diméthylvinylamine) et 89 (N,N-diméthylaminoéthanol) sont tous caractéristiques du groupement amino, (147).
- 35- Spectre Py-MS du DOWEX 1X2 sous forme Cl⁻ : il est comparable au spectre précédent. Les pics à m/z 92, 104, 106, 118 (130), 132 proviennent de la chaîne polymérique, et les pics m/z 50, 52, 58, 59 sont dérivés du groupement fonctionnel (147).
- 36- Disposition de l'échantillon dans le LAMMA-500, en mode de transmission.
- 37- Microsonde LAMMA-500 avec couplage à un laser à colorant.
- 38- Source des ions dans le LAMMA-500
- 39- Spectres LAMMA du polystyrène linéaire (183), a) ions positifs, b) ions négatifs. Echelle de masse : 20 à 200 daltons.
- 40- Architecture du FTMS-2000
- 41- Schéma général du FTMS-2000
- 42- Côté source de la double cellule, montrant un ion + en orbite stationnaire.
- 43- Séquences des événements d'analyse FTMS.
- 44- Mode d'analyse FTMS "Directe".
- 45- Mode d'analyse FTMS "Hétérodyne".
- 46- Microsonde Laser FTMS
- 47- Spectre FTMS du Polyéthylène glycol (PEG) "Carbowax". La distribution du poids moléculaire est caractérisée (209).
- 48- Organigramme des extractions d'une solution aqueuse.
- 49- Organigramme de traitement d'une solution alcoolique.

TABLEAUX

- 6- Modes d'analyse des polymères par RMN (60).
- 7- Température de demi-vie de quelques polymères (68).
- 8- Modes d'ionisation en spectrométrie de masse appliqués à l'analyse des polymères.
- 9- Paramètres des systèmes de pyrolyse.
- 10- Variation des températures en fonction de la montée en température (118).
- 11- Caractéristiques du système de pyrolyse (115).
- 12- Application de la Py-GC à l'analyse de différents polymères.
- 13- Identification des pyrolysats de la résine DOWEX WX12 142,146).
- 14- Avantages et inconvénients de systèmes de pyrolyses (152).
- 15- Caractéristiques importantes des systèmes de LD-MS. Kistemaker (170), Wilkins (171), Leybold-Heraeus (172).
OMA : analyseur optique à multicanaux, SEM : multiplicateur des électrons secondaires, MCA : analyseur multicanaux, TOF : temps de vol.
- 16- Techniques de microsonde laser appliquées aux polymères.
- 17- Microsondes et leurs capacités.
- 18- Techniques pour l'analyse des polymères, • indique la fréquence d'emploi d'une technique par rapport aux autres.
- 19- Techniques choisies pour les analyses préliminaires.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

FIGURES

- 50- Spectres LAMMA de la résine neuve a) ions positifs, b) ions négatifs.
- 51- Spectres LD-FTMS de la résine neuve a) ions positifs, b) ions négatifs.
- 52- Analyse DSC de la résine de référence ARC 9351.
- 53- Organigramme d'extraction de la solution aqueuse II-1.
- 54- Organigramme d'extraction de la solution alcoolique II-1.
- 55- Organigramme d'extraction de la solution aqueuse II-2.
- 56- Organigramme d'extraction de la solution alcoolique II-2
- 57- Organigramme d'extraction de la solution EMA3
- 58- Organigramme d'extraction de la solution EMA4
- 59- Organigramme d'extraction de la solution alcoolique EMA5.
- 60- Organigramme d'extraction de la solution EMA6.
- 61- Organigramme d'extraction de la solution aqueuse EMA7.
- 62- Organigramme d'extraction de la solution alcoolique EMA8.
- 63- Spectres LAMMA en ions positifs. a) la résine neuve, b) le résidu de la résine dégradée. Le symbole • indique un ion soufré.
- 64- Spectres LAMMA en ions négatifs. a) la résine neuve avec ses ions sulfonés caractéristiques, b) le résidu polymérique avec uniquement des ions clusters carbon-hydrogène. Le symbole • indique un ion soufré.
- 65- Spectre LAMMA en ions positifs du résidu de la solution aqueuse.
- 66- Spectre LAMMA en ions négatifs du résidu de la solution aqueuse.
- 67- Spectre FTIR de la résine neuve séchée. (1) = $\nu(\text{C-H})$ aromatique, (2) = $\nu(\text{C-C})$ aromatique, (3) = $\nu(\text{C-H})$ aromatique.
- 68- Spectre FTIR du résidu polymérique. Une étoile indique FeSO_4 . (1)(2)(3) identiques à ceux de la figure 67.
- 69- Spectre FTIR du résidu de la solution aqueuse. Une étoile indique FeSO_4 , un carré indique SO_4^{2-} .
- 70- Spectre FTIR lointain du résidu de la solution aqueuse. Une étoile indique FeSO_4 et le symbole • indique MnSO_4 .
- 71- Spectre ^1H NMR (400 MHz) du résidu de la solution alcoolique.
- 72- Spectre ^{13}C NMR (100 MHz) du résidu de la solution alcoolique
- 73- Chromatogramme du résidu de la solution alcoolique. Le pic 1 représente 39% des produits élués.

- 74- Spectre de masse EI, en ions positifs, du pic 1.
- 75- Spectre de masse EI, en ions positifs du 1,3-diphénylpropane synthétisé.
- 76- Résultats Py-GC-MS. L'axe x est une échelle de masse et R.A.% est l'abondance relative en pourcentage.
- 77- Montage expérimental des pyrolyses en tube "ouvert".
- 78- Courbe d'augmentation de l'acidité du gaz sortant du four de pyrolyse. L'élévation de température est de 1°/min. à partir de 200 °C.
- 79- Processus de dégradation au cours de la pyrolyse de la résine ARC 9351. Tr = 1°C/min. à partir de 150°C.
- 80- Chromatogramme et critères d'identification des produits typiques issus des solutions aqueuses des essais II-1 et II-2.
- 81- Chromatogramme des produits typiques obtenus des solutions alcooliques des essais II-1 et II-2.
- 82- Chromatogramme du dépôt de la solution aqueuse II-2.
- 83- Spectres LAMMA du dimère de styrène et du soufre moléculaire.
- 84- Produits majeurs identifiés parmi les produits de dégradation des essais de pyrolyse EMA.
- 85- Spectres LAMMA normalisé et temps de vol direct sur le mélange de la solution alcoolique EMA8-P16, montrant des pics moléculaires : m/z 236 diphénylthiophène, m/z 266 aromatique soufré, m/z 318 dérivé terphényl phényl, m/z 324 aromatique soufré C₂₂H₂₈S, m/z 394 dérivé tétracène ou chrysène C₃₁H₂₂
- 86a- Chromatogramme et spectres de masse de l'analyse GC-MS sur EMA8-P16.
- 86b- Chromatogramme et spectres de masse de l'analyse GC-MS sur EMA8-P16.
- 87- Chromatogrammes GC-MS des essais de pyrolyses du PS.
- 88- Chromatogramme des produits de la pyrolyse du PS+S à 250°C.
- 89- Chromatogramme des produits de la pyrolyse du PS+S à 300°C.
- 90- Chromatogramme et spectre de masse du 1,3-diphénylpropane.
- 91- Spectres LAMMA en ions positifs du 3,5-diphénylpyrazoline et 1,2-diphénylcyclopropane.
- 92- Chromatogramme du mélange de la synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane et les spectres de masse des deux isomères synthétisés.
- 93- Chromatogramme du mélange de synthèse du 2,5-diphénylthiophène et spectres de masse EI+ des deux isomères le 2,4- et le 2,5-diphénylthiophène.
- 94- Fragmentation de l'ion moléculaire du 2,5-diphénylthiophène
- 95- Spectre RPE (ESR) des radicaux de la résine ARC 9351 sèche à température ambiante 290K. Les expériences ont été faites avec un appareil Bruker ER 200D, gain = 2,5x10⁵, modul. : 3,2 x 1 Gpp, Tc = 50 x 1ms, g = 9,78 GHz. (10 dB), CF = 3485 G, SW = 50 G.
- 96- Comparaison de la nouvelle méthodologie spectroscopique a) avec l'ancienne méthodologie b).
- 97- Résine anionique faible (Amberlyst A-21). Décroissance des pics (CH₂N(Me)₂)⁺ (m/z160) et (CH₂N(Me)₂)⁺ (m/z 58)
- a) résine non dégradée,
b) résine légèrement dégradée à 200°C/2hr.,
c) résine bien dégradée à 400°C/2hr.
- 98- Dégradation de la résine anionique faible (Amberlyst A-21), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constant 2hr.
- 99- Courbe DSC de la résine anionique faible A-21.
- 100- Résine anionique forte (IRA-900). Décroissance du pic (CH₂N(Me)₂)⁺ (m/z 58)
- a) résine non-dégradée,
b) résine légèrement dégradée à 300°C/2hr.,
c) résine bien dégradée à 400°C/2hr.
- 101- Dégradation de la résine anionique forte (IRA-900), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C de la température de pyrolyse (200°C à 400°C) à temps constant 2hr.

- 102- Analyse DSC de la résine anionique forte IRA-900.
- 103- Analyse DSC de la résine cationique faible IRP-64.
- 104- Résine cationique faible (IRP-64). Décroissance du pic $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2)\text{-H}^-$ (m/z 85)
- résine non dégradée,
 - résine légèrement dégradée à 300°C/2hr.,
 - résine bien dégradée à 400°C/2hr.
- 105- Dégradation de la résine cationique faible (IRP-64), en fonction du temps à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constant 2hr.
- 106- Résine cationique forte (ARC 9351). Décroissance des pics $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3)\text{-H}^-$ ($m/z=183$) et $(\text{HSO}_3)^-$ ($m/z=81$)
- résine non dégradée,
 - résine légèrement dégradée à 300°C/2hr.,
 - résine bien dégradée à 400°C/2hr.
- Figure 107 : Dégradation de la résine cationique forte (ARC 9351), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constante 2hr.
- 108- Courbe DSC de la résine cationique forte l'ARC 9351.
- 109- Variation de l'intensité absolue du soufre et de celle d'un ion cluster à m/z 57 en fonction de la température de pyrolyse.
- 110- Spectre LAMMA en ions négatifs du dépôt sur les parois à l'intérieur de l'ampoule. Cela montre que le soufre se condense sur les parois.
- 111- Décroissance de l'intensité absolue de l'ion $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3)\text{-H}^-$ à m/z 183 en fonction du temps de pyrolyse par microsonde LD-FTMS.
- 112- Spectres LD-FTMS en ions négatifs de la résine ARC 9351. a) neuve, b) légèrement dégradée, c) très dégradée. A.C. = autocalibration sur le soufre.
- 113- Spectre LD-MS du S-, SH- et de l'ion cluster à m/z 57 identifié comme C2SH-. A.C. = autocalibration sur le soufre.

TABLEAUX

- 20- Perte de poids mesurée après séchage complet.
- 21- Mesures de pH et de conductivité des essais II-1 et II-2.
- 22- Mesures de pH et de conductimétrie des essais EMA.
- 23- Bilans massiques des solutions EMA. * : dépôt sur les parois du récipient.
- 24- Bilan massique global pour les essais EMA.
- 25- Résultats du dosage des ions sulfates.
- 26- Bilans massiques des expériences de pyrolyses "ouvertes".
- 27- Produits typiques identifiés dans les solutions aqueuses II-1 et II-2.
- 28- Les produits typiques des solutions alcooliques des essais II-1 et II-2.
- 29- Produits typiques des dépôts des solutions aqueuse II-1 et II-2.
- 30- Analyses GC-MS des extraits des essais EMA-1 et EMA-2 (*): produit soufré, (•): produit de la dégradation de la chaîne polymérique.
- 31- Analyses GC-MS des extraits des essais EMA-1 et EMA-2 (*): produit soufré, (•): produit de la dégradation de la chaîne polymérique
- 32- Composés soufrés identifiés ou attribués à une famille de composés. Les valeurs des taux sont données relativement à la concentration totale employée pour le calcul (entre crochets).
- 33- Pyrolyses du polystyrène en ampoule scellée. U = 25°C/min. et à l'approche de la T finale U = 5°C/min., afin de ne pas dépasser la température T finale.
- 34- Abondances relatives des produits de pyrolyse du PS à 300°C selon la durée de pyrolyse.
- 35- Produits de pyrolyse du PS + S à 250°C / 24 hrs.
- 37- Produits obtenus lors de la synthèse du 1,2-diphénylpropane.
- 38- Produits de synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane.
- 39- Produits de la synthèse du diphénylthiophène.
- 40- Expériences de pyrolyses des résines échangeuses d'ions.

Abbreviations**Abréviations**

LAMMA	Laser microprobe mass analysis	Analyse de masse par microsonde à impact laser
LD	Laser desorption	Désorption laser
LI	Laser ionization	Ionisation laser
EI	Electron impact	Impact électronique
CID	Collision-induced dissociation	Dissociation induite par collisions
FD	Field desorption	Désorption de champ
FI	Field ionization	Ionisation de champ
ICR	Ion cyclotron resonance	Résonance cyclotronique des ions
GC	Gas chromatography	Chromatographie en phase gazeuse
MS	Mass spectrometry	Spectrométrie de masse
m/z	Mass to charge ratio	Rapport de la masse sur la charge
amu.	Atomic mass units	Unités atomique de masse
Py	Pyrolysis	Pyrolyse
FT	Fourier transform	Transformée de Fourier
TOF	Time of flight	Temps de vol
TGA	Thermal gravimetric analysis	Analyse thermogravimétrique
TDA	Thermal differential analysis	Analyse thermique différentielle
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimétrie différentielle à balayage
IR	Infrared	Infrarouge
NMR	Nuclear magnetic resonance	Résonance magnétique nucléaire
ESR	Electron spin resonance	Résonance paramagnétique électronique
UV-vis	Ultraviolet-visible	Ultraviolet-visible
T	Temperature	Température
T _{py}	Pyrolysis temperature	Température de pyrolyse
T _r	Rise time	Temps de montée en température
t	Time	Temps
t _{py}	Pyrolysis time	Temps de pyrolyse
PS	Polystyrene	Polystyrène
DVB	Divinylbenzene	Divinylbenzène

I INTRODUCTION GENERALE

I - INTRODUCTION GENERALE

L'eau des centrales nucléaires doit être en permanence contrôlée en pH, en taux d'ions résiduels, de façon à minimiser ou éviter les phénomènes du type entartrage, corrosion, ou formation de micro-organismes. La déminéralisation et la déionisation des eaux du circuit sont assurées par des polymères du type "résines échangeuses d'ions". Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à une résine du type cationique forte, dénommée ARC 9351, employée pour les eaux des circuits secondaires. Cette résine échangeuse d'ions a été choisie par Electricité de France, pour laquelle cette étude a été réalisée en collaboration avec leurs Laboratoires Physico-Chimiques à St.Denis.

Le processus de déminéralisation / déionisation sur les résines du type cationique s'effectue en général à des températures qui excèdent rarement 120°C. Dans ces conditions, elles se dégradent très faiblement. Cependant, on ne peut pas éliminer totalement le risque qu'une faible part de ces résines (sous forme de petites billes de diamètre 0,3 à 1,2 mm) s'échappent dans le circuit secondaire où cette fois la température peut atteindre 300°C. Or, à de telles températures, il avait été montré que ce type de résine se désulfonent. De plus, des travaux plus anciens relatifs au pyrolyse flash à 700 °C avaient montré la formation d'une variété de composés dont des produits soufrés.

Au début de cette étude consacrée à la dégradation des résines en

milieu aqueux, seule la cinétique de désulfonation avaient été abordée. Par contre, aucune caractérisation systématique des produits de dégradation n'avait pas été réalisée.

C'est pour compenser cette lacune que deux travaux successifs ont été initiés et réalisés au sein du laboratoire L.S.M.C.L.

Dans la mémoire C.N.A.M. (1) de Monsieur P. Nassoy (85/86), les principales étapes du processus de dégradation avaient été répertoriées avec, en premier lieu, la désulfonation conduisant à la formation d'acide sulfurique, lequel attaque les parois de l'autoclave ou des circuits de refroidissement et en second lieu, l'extraction et l'identification de quelques uns des composés de dégradation. En particulier, il avait été montré que ces composés étaient peu ou pas polaires et que leur masse n'excédait pas 450 daltons.

A ce stade, il apparaissait clairement qu'il convenait de mettre en oeuvre une étude plus systématique et approfondie de ce type de dégradation en milieu aqueux avec un objectif triple :

- identifier les principaux composés de dégradation, notamment soufrés (dont certains pourraient y voir une action agressive),
- établir un mécanisme de dégradation précis,
- enfin, mettre au point une méthodologie qui permette d'évaluer rapidement le degré de dégradation des résidus solides des résines échangeuses d'ions.

Cette étude fait l'objet du présent mémoire.

II SITUATION DU SUJET

A)- RESINES ECHANGEUSES D'IONS

On traitera d'abord du principe de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, puis des types de résines utilisées, ensuite de la préparation des résines cationiques et anioniques, et enfin de leur emploi industriel.

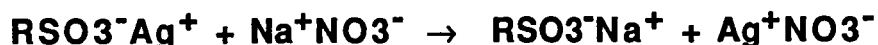
1) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

L'échange ionique permet le transfert des ions d'une solution à un support insoluble, appelé échangeur d'ions, qui les capte et libère en échange une quantité équivalente d'ions (par exemple protons), préalablement fixés sur le support. L'échangeur d'ions possède une capacité limitée de stockage sur son support, dénommée capacité d'échange. Un échangeur se sature peu à peu en ions étrangers et peut être régénéré avec une solution fortement concentrée dans le genre d'ions transférables, en redonnant à la résine ses possibilités d'utilisation.

La réaction d'échange d'ions (1) est connue dans le cas des composés ionisables dans une solution, généralement de l'eau. Elle donne lieu à un transfert d'ions avec une résine ou d'autres matières solides et insolubles : par exemple, la réaction entre la résine RSO_3Na et une solution de $AgNO_3$, est appelée réaction de saturation :



La réaction inverse, appelée réaction de régénération, peut être également considérée :



La première fabrication de silicoaluminates artificiels ou la première utilisation de sable vert naturel, qui est un produit minéral appelé zéolithe (du grec "lithos" pierre, zéolithe = pierre qui bout), ont été réalisées en 1904. Ces produits, ayant une capacité d'échange applicable à l'échelle industrielle, ont permis la réalisation d'installations importantes d'adoucissement d'eau (2). Les premiers échangeurs, qualifiables d'échangeurs de cations et d'anions furent fabriqués entre les années 1923 et 1927. Ceux-ci ont permis de concevoir la déminéralisation de l'eau ou d'autres solutions par passages successifs sur ces échangeurs de cations et d'anions.

En 1936, Adams et Holmes ont synthétisé des résines organiques échangeuses de cations et d'anions (3). En France, la première installation industrielle fonctionnant avec des résines échangeuses d'ions a été montée pour la Société pour le Travail Electrique des Métaux à Saint-Ouen en juillet 1937 (4).

2) TYPES DE RESINES

Les échangeurs d'ions utilisés pour le conditionnement de l'eau sont constitués d'une chaîne polymérique sur laquelle est greffé un grand nombre de groupements fonctionnels contenant l'ion échangeable. Les échangeurs possédant des radicaux chargés négativement sont appelés échangeurs de cations puisqu'ils peuvent échanger des ions chargés positivement. Les échangeurs d'anions possèdent des radicaux à charges positives et par conséquent fixent les anions.

Les principaux types d'échangeurs de cations sont :

a) Echangeurs de cations type acide fort

Ce sont des échangeurs dont le groupement fonctionnel est le groupe acide sulfonique $-SO_3H$.

b) Echangeurs de cations type acide faible

Ces échangeurs contiennent le groupement fonctionnel acide carboxylique $-COOH$ ou acide phosphorique $-PO(OH)_2$.

Les principaux types d'échangeurs d'anions sont :

c) Echangeurs d'anions type base forte

Une résine base forte est constituée d'un groupement fonctionnel ammonium quaternaire de formule : $R-N^+-(CH_3)_3 \cdot Cl^-$.

d) Echangeurs d'anions type base faible

Ils se composent d'amines primaire RNH_2 , secondaire R_2NH ou tertiaire R_3N . Le tableau 1 présente les différents types de résines commerciales rencontrés. D'autres types de résines sont mises sur le marché pour des applications spéciales :

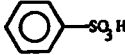
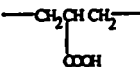
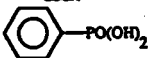
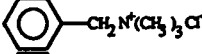
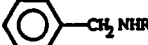
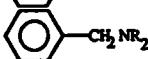
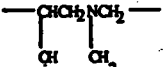
CLASSIFICATION	GROUPEMENT ACTIF	CONFIGURATION TYPIQUE
CATIONIQUE		
ACIDE FORTE	ACIDE SULFONIQUE	
ACIDE FAIBLE	ACIDE CARBOXYLIQUE	
	ACIDE PHOSPHONIQUE	
ANIONIQUE		
BASE FORTE	AMMONIUM QUATERNAIRE	
BASE FAIBLE	AMMONIUM SECONDAIRE	
	AMMONIUM TERTIAIRE (matrix aromatique)	
	AMMONIUM TERTIAIRE	

Tableau 1 : Types de résines échangeuses d'ions

- Les résines complexantes ou chélatantes avec les groupements fonctionnels : Mercaptans, Aminodiacétique, ou encore Aminophosphorique (1).

- Les résines rédox ou résines échangeuses d'électrons avec par exemple les groupements -SH.

Il y a également des résines adsorbantes, des matériaux celluloses échangeurs d'ions, des membranes et des matériaux liquides également échangeurs d'ions.

3) PREPARATION D'UNE RESINE CATIONIQUE FORTE

Il est important de connaître la méthode de fabrication d'une résine pour appréhender la structure morphologique, qui lui donne ses propriétés physico-chimiques et qui influe sur le mécanisme de dégradation. Nous présentons brièvement les opérations unitaires pour l'obtention d'une résine sulfonée de polystyrène réticulé avec du divinylbenzène, sous forme de perles (5) dont les dimensions approximatives se situent entre 0,4 et 0,8 mm. La première résine à base de polystyrène a été synthétisée en 1944 (6). Les échangeurs typiques du commerce se présentent soit sous formes de perles de type "gels" (porosité naturelle) soit sous formes de perles "macroporeuses" (avec apport d'un agent porogène). La fabrication des résines de type "gels" sera décrite ci-après.

a) Formation des perles

Le mélange des monomères (styrène et une certaine proportion de

divinylbenzène) est coulé dans un réacteur contenant de l'eau déminéralisée à pH contrôlé, avec un agent dispersant et un agent protecteur. Le mélange est agité et forme une émulsion qui, après polymérisation, donnera des perles. Leur diamètre ($\varnothing = 0,3-1,2$ mm.) et leur régularité dépendent de la composition du milieu, de la vitesse d'agitation ainsi que du degré de polymérisation.

b) Polymérisation

A ce stade, la vitesse de réaction est un facteur essentiel pour contrôler la longueur de la chaîne du copolymère. Ce paramètre est important pour les propriétés physiques de la résine finale.

c) Séchage

Il est conduit à des températures ≥ 100 °C.

d) Tamisage

La sélection dimensionnelle des perles est importante pour appliquer les bonnes conditions d'activation.

e) Activation

Il s'agit d'une sulfonation avec de l'acide sulfurique concentré suivi d'une hydratation. Le taux de sulfonation peut être mesuré par la capacité totale d'échange.

Le schéma, présenté sur la figure 1, résume les différentes étapes de fabrication d'une résine échangeuse d'ions cationique forte :

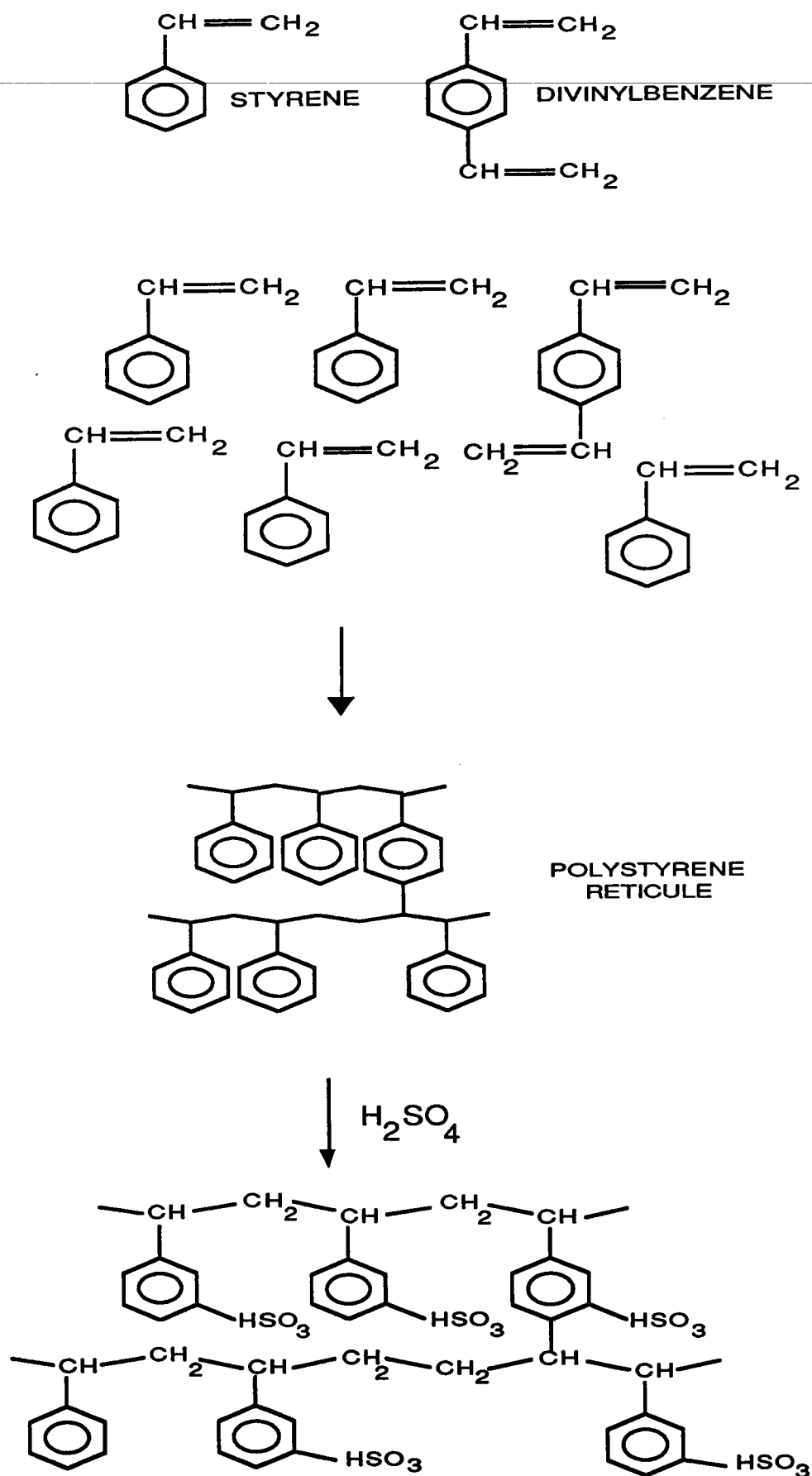


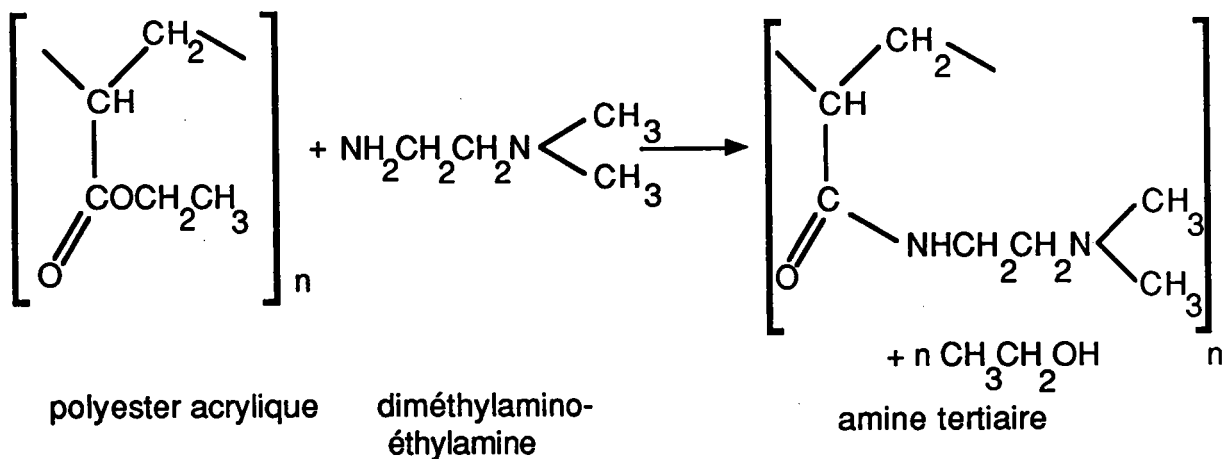
Figure 1 : Etapes de fabrication d'une résine échangeuse d'ions cationique forte (5).

4) - PREPARATION D'UNE RESINE ANIONIQUE FORTE

Dans le cas des résines à base de polystyrène réticulé, la première étape consiste en un traitement avec du chlorométhylméthyléther $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$, en milieu anhydre et en présence d'un catalyseur, AlCl_3 ou SnCl_4 , pour obtenir du polystyrène chloroéthylé.

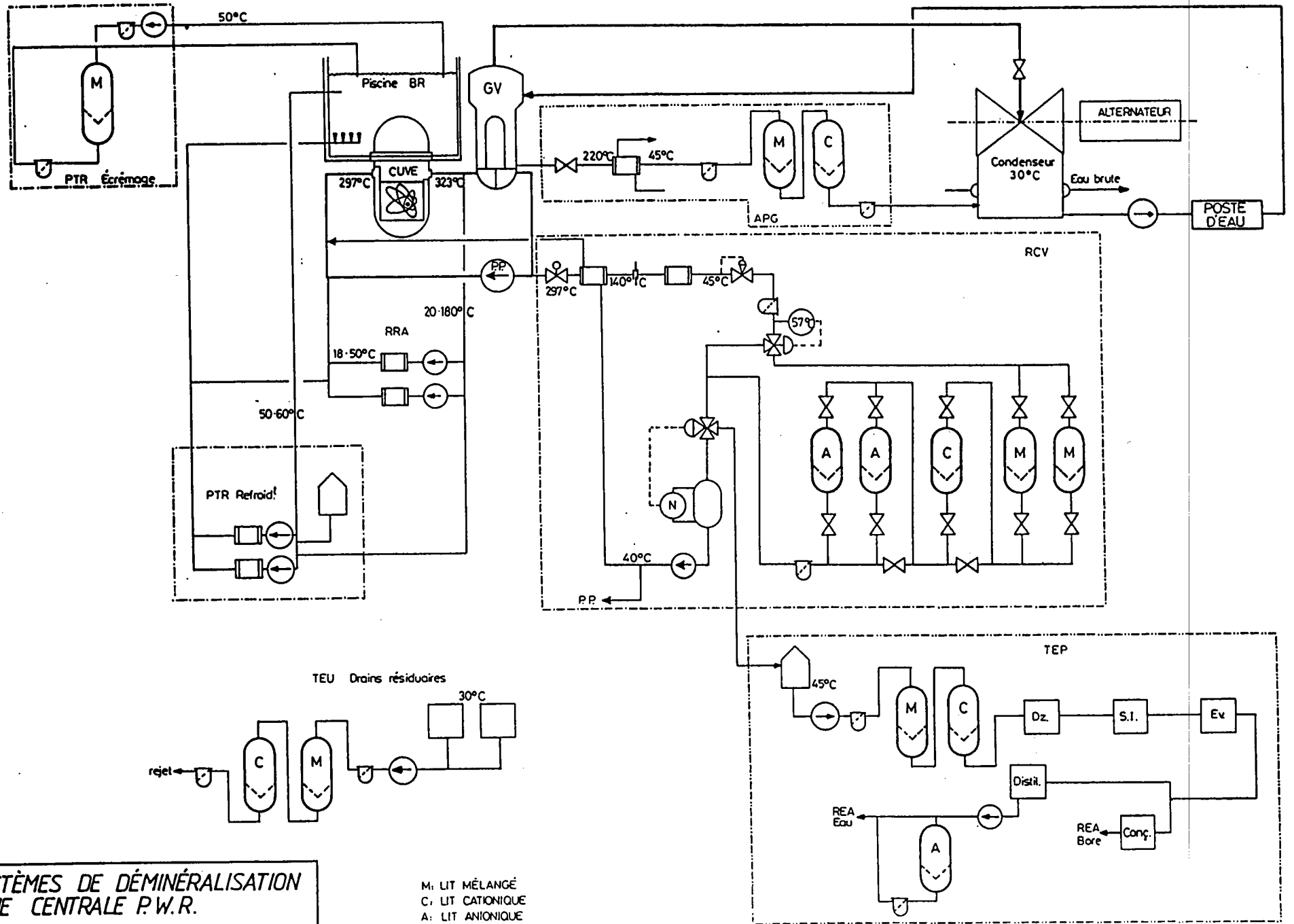
La seconde étape est de remplacer le chlore par une amine ou même de l'ammoniac. L'échangeur plus ou moins fortement basique est obtenu selon le choix de l'amine.

Il existe des résines anioniques à base du polyacrylique. On synthétise des perles en polyester acrylique à partir d'un ester acrylique et de divinylbenzène. Le polyester acrylique est activé par réaction avec un polyamine contenant le groupement fonctionnel désiré :



5) - EMPLOI INDUSTRIEL DES RESINES

De nombreuses industries utilisent souvent les résines principalement pour purifier ou déminéraliser des solutions ou encore pour piéger certaines molécules sur des supports (7,8). L'industrie nucléaire est une



**SYSTÈMES DE DÉMINÉRALISATION
D'UNE CENTRALE P.W.R.**

M: LIT MÉLANGÉ
C: LIT CATIONIQUE
A: LIT ANIONIQUE

Figure 2 : Emploi des résines échangeuses d'ions dans une centrale nucléaire

grande consommatrice de résines échangeuses d'ions (9) ; celles-ci sont employées pour la bonne marche des centrales nucléaires dans diverses fonctions :

- Production d'eau d'appoint purifiée,
- Réduction de l'activité de l'eau de réfrigération,
- Elimination des produits de corrosion dissous,
- Décontamination des effluents dissous.

L'utilisation en centrale est montré sur la figure 2.

6) NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA RESINE ARC 9351

Nos connaissances sur la résine sont limitées, du fait notamment de la confidentialité industrielle de la société DUOLITE INTERNATIONAL S.A. Ainsi, nous avons été amenés à faire un rappel de la chimie des polymères afin de mieux définir ce type de résine (10,11).

Nous allons d'abord définir la résine selon la classification suivante basée sur :

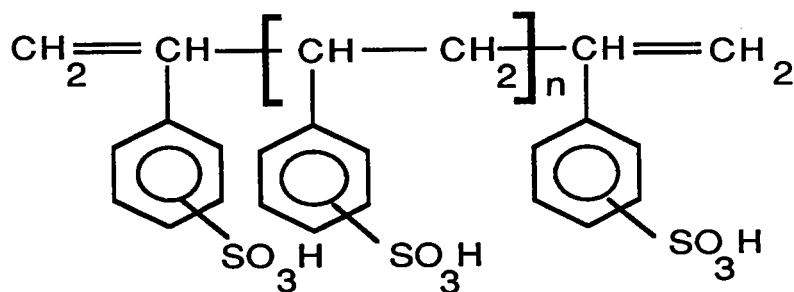
- La structure, donnant des résines sous forme de polymères
linéaires et ramifiés
- La diversité des unités de répétition donnant des résines
sous forme d'homopolymères, copolymères
- Le mécanisme réactionnel, donnant des résines sous forme
de polymères d'addition ou de condensation

Nous allons ensuite traiter des types de produits susceptibles d'être employés comme additifs de polymérisation, tels que les plastifiants, les anti-oxydants etc.

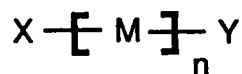
Enfin, nous présentons un résumé des analyses expérimentales caractérisant les polymères. Les résultats des analyses que nous avons réalisées seront présentés au début de la quatrième partie.

a) Structure de la résine ARC 9351

L'unité structurale de la résine est le styrène sulfoné. Nous ne connaissons pas la position du groupement sulfonique qui peut être attaché en position ortho, méta ou para :



On peut également l'exprimer par la formule suivante :



M = unité structurale, groupement fonctionnel bivalent.

X et Y = unités terminales nécessairement univalentes.

X et Y pourront être aussi les molécules d'initiateur.

Au début de la polymérisation, le monomère styrène fournit $\approx 92\%$ de la masse totale.

b) Diversité des unités de répétition

L'ARC 9351 est un copolymère du styrène (S) et du divinylbenzène (en général, DVB $\approx 7\%$). Le DVB est un agent de réticulation. Le S et le DVB sont d'abord mélangés et dispersés en solution puis polymérisés sous forme de perles, et enfin activés, autrement dit sulfonés, avec de l'acide sulfurique concentré.

Le produit est un copolymère réticulé. Une structure réticulée peut se développer dans deux ou trois dimensions de l'espace :

- structure lamellaire ou bidimensionnelle, type graphite, talc
- structure tridimensionnelle, type diamant, ex. silice, zéolithe

c) Mécanisme réactionnel de la polymérisation

Il s'agit de la polymérisation par addition en chaîne se décomposant en trois phases :

- Initiation, induite par des molécules d'initiateur qui seront trouvées à l'extrémité de la chaîne du polymère final.
- Propagation, dont la vitesse de réaction est lente au début mais s'accélère rapidement au fur et à mesure de la formation des radicaux.
- Terminaison, correspondant à l'arrêt de la réaction par combinaison ou addition des radicaux.

La plupart des initiateurs thermiques ont des énergies de dissociation de l'ordre de 30 à 40 Kcal/mole (12). Par conséquent, un très petit nombre de composés sont utilisables :

- Liaison R-O-O-R des peroxydes

- Liaison R-N=N-R des azoïques

où R correspond aux groupements aliphatiques ou aromatiques.

Ce n'est qu'en 1920 que la structure, acceptée aujourd'hui comme celle du polystyrène, a été proposée par Staudinger (13), lequel a aussi nommé ces molécules "macromolécules". Le PS et le DVB appartiennent aux polymères dits "Thermoplastiques". Ces polymérisations utilisent le plus souvent des initiateurs peroxydés comme, par exemple, le peroxyde de benzoyle.

Une polymérisation en chaîne est basée sur l'application d'une réaction radicalaire à un processus de polymérisation telle que la croissance d'une seule chaîne résultant de la propagation. Pour caractériser cette réaction en chaîne, un point important réside dans l'évolution de la vitesse de réaction en chaîne. Dans ce cas, la courbe démarre à zéro étant donné que le radical initiateur doit d'abord être formé. Puis la valeur monte en fonction de la formation des radicaux d'initiateur jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire :

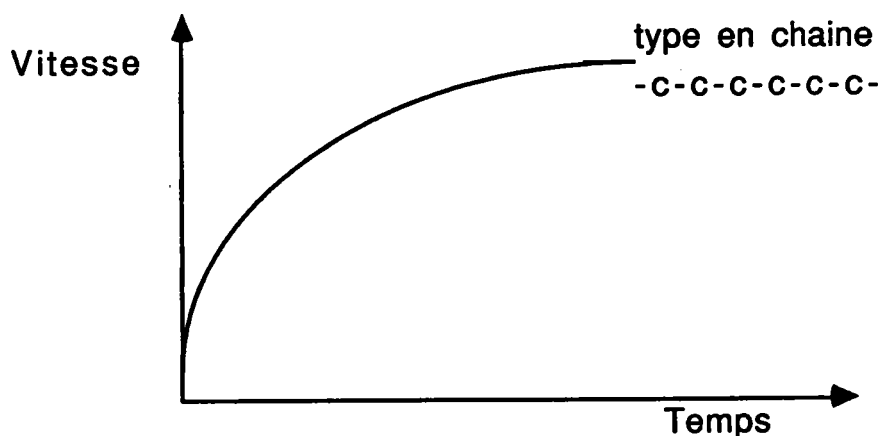
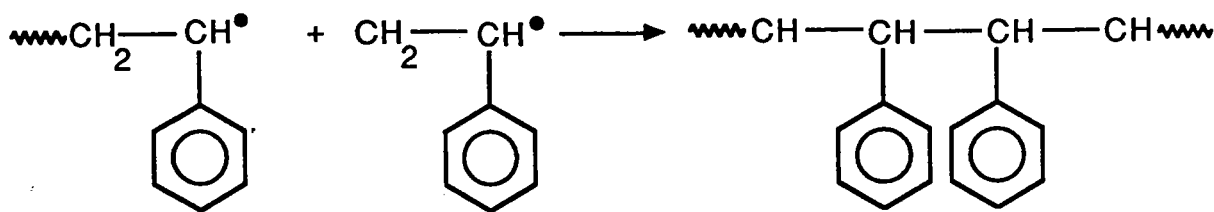


Figure 3 : Vitesse de réaction en chaîne en fonction du temps.

Dans le cas des radicaux, les processus de terminaison ont lieu par combinaison et par addition :



d) Adjuvants des polymères

Les produits ajoutés aux polymères ont pour effet de modifier leurs propriétés physiques (durabilité, couleur) ou chimiques (résistance à la dégradation). Ils sont également ajoutés pour améliorer l'efficacité de fabrication du polymère. Il existe, dans le commerce, des centaines d'additifs polymériques. Nous ne présentons qu'un récapitulatif des additifs les plus employés pour les polymères vinyliques, qui améliorent la résistance à la dégradation thermique ou qui sont utiles comme plastifiants, anti-oxydants ou comme produits contrôlant la réaction de polymérisation. Les adjuvants présentés sont : les plastifiants, les stabilisants, les colorants et pigments, les antichocs, et finalement les antistatiques.

i) Plastifiants

Le polystyrène présente diverses propriétés avantageuses mais sa grande rigidité lui confère une faible résistance au choc mécanique. C'est pourquoi on ajoute un plastifiant; la rigidité, la température de transition vitreuse, la température de fragilité diminuent avec la concentration

optimale en plastifiant. Le tableau 2 présente les plastifiants les plus courants :

Plastifiant	Abréviation	Effet plastifiant
Phtalate dibutyle	DBP	****
Phtalate dioctyle	DIOP	***
Phtalate didécyle	DIDP	**
Adipate dioctyle	DIOA	****
Sebaçate dioctyle	DOS	***
Phosphate trioctyle	TCP	*
Polyesters aliphatiques	-	*
Paraffines chlorées	-	-(‡)

‡ : les paraffines chlorées sont des plastifiants secondaires employées avec un plastifiant primaire.

Tableau 2 : Plastifiants les plus couramment utilisés.

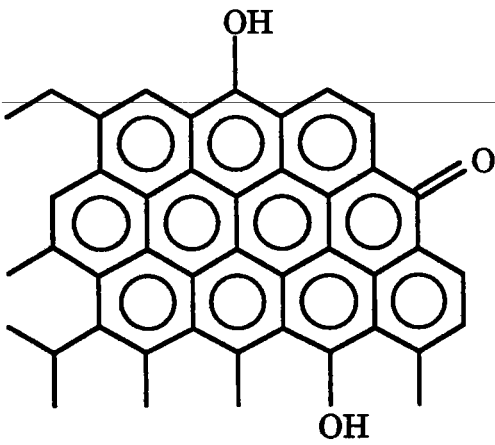
ii) Stabilisants

Ils ont pour effet d'inhiber, de retarder ou de ralentir les processus responsables de la détérioration des polymères. Il existe plusieurs types de stabilisants :

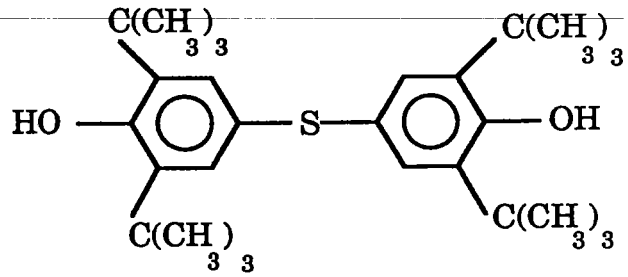
- Les Anti-oxygènes (ou capteurs de radicaux)

Ils sont utilisés dans divers polymères en concentration généralement inférieure à 1% (sauf le noir de carbone). Ils retardent l'oxydation thermique du polymère. Les composés ayant cette propriété sont :

- Les **Phénols** à encombrement stérique qui sont les plus répandus avec le noir de carbone :

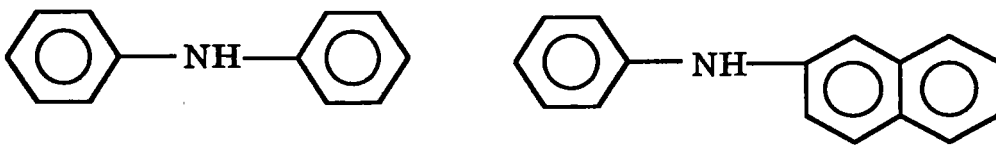


Noir de carbone



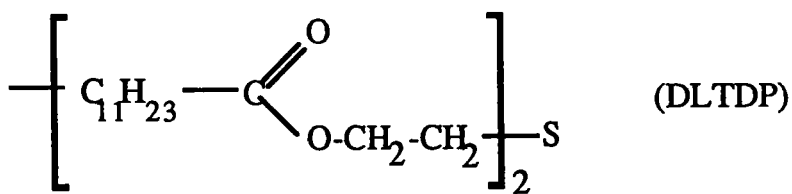
Phénol

- Les **Amines**. Elles sont très efficaces mais brunissent au cours de l'oxydation.

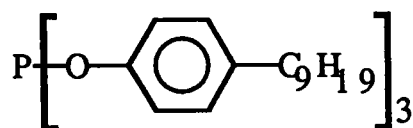


Amines

- Les **Mercaptans** et les **Phosphites**



(DLTDP)

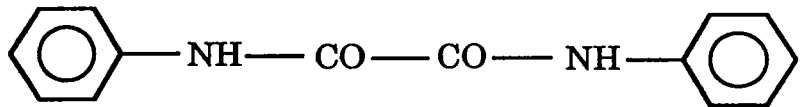
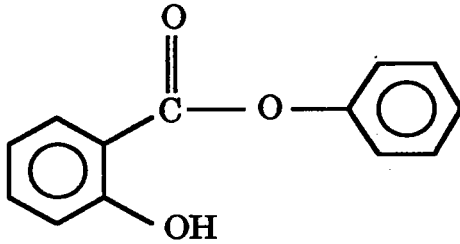


Phosphite

- Les Stabilisants "lumière"

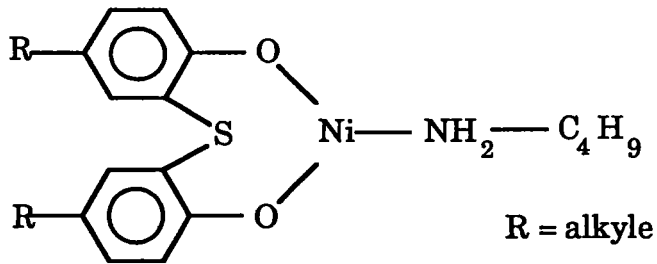
Il existe quatre familles :

- les pigments (noir de carbone),
- les absorbeurs UV,



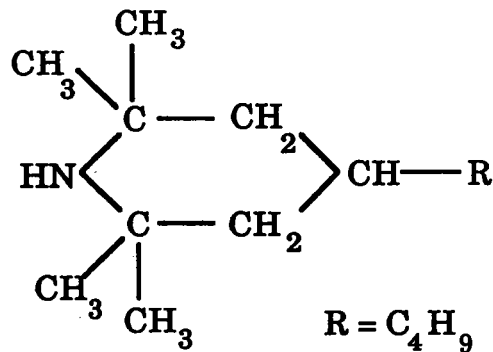
Exemples d'absorbeurs UV

- les extincteurs "radical quenchers",



Extincteur ou "Quencher"

- les stabilisants polyfonctionnels.



Exemple d'un stabilisant polyfonctionnel

Comme pour les adjuvants anti-oxygènes, les concentrations des stabilisants utilisés sont inférieures à 1%.

iii) Colorants et Pigments

On distingue les colorants "plastosolubles" et les colorants insolubles dans la matrice polymérique. En ce qui concerne les pigments, ils sont généralement caractérisés par une bonne stabilité à la dégradation thermique, ce qui n'est pas toujours le cas des colorants organiques (voir tableau 3 ci-après) :

Colorant	Couleur	Pigments	Couleur
Anthraquinoniques	Diverse, selon substituant	TiO ₂	Blanc
		CdS, PbCr	Jaunes
		FeO ₂	Rouges
Azoïques	Diverse, selon substituant (jaunes et rouges)	Phtalocyanines et Aluminates de cobalt	Bleu-vert

Tableau 3 : Colorants organiques et Pigments

iv) Antichocs

Les antichocs sont des polymères et notamment des copolymères tels que le ABS Acrylonitrile-butadiène-styrène. Ceux-ci forment des systèmes multiphasés qui renforcent et améliorent la résistance au choc du polymère.

v) Antistatiques

Ils permettent de limiter l'accumulation de charges électriques à la surface des polymères. Ces produits sont soit sous forme de film mince à la surface du polymère, soit déposés en aérosol, soit présents par

exsudation de l'additif mélangé au polymère. Leurs concentrations sont inférieures à 1%. Les produits utilisés sont :

- Les Amines (hydroxy-éthyl-alkylamines),
- Les Ammoniums quaternaires,
- Les Esters de polyols,
- Les Phosphates organiques.

Il existe également d'autres adjuvants, qui servent comme ignifugeants, lubrifiants, et d'autres encore qui auront une spécialisation particulière.

B) - DEGRADATIONS

1) DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES

Deux des intérêts du polymériste sont de développer de nouveaux polymères ayant de bonnes propriétés de stabilité thermique et d'améliorer celles des polymères connus. La dégradation des polymères peut se produire de différentes manières. Les plus connues sont :

- **La Dégradation par la chaleur;**
- **La Dégradation par la lumière;**
- **La Dégradation par attaque oxydante;**
- **la Dégradation par irradiation de haute énergie.**

Les résultats de dégradation sont :

- **La décoloration;**
- **Le durcissement;**
- **La perte des propriétés commerciales;**
- **La fissuration de la surface;**
- **La diminution de la résistance mécanique.**

Un suivi de la dégradation est rendu difficile du fait de la complexité et de la variété des produits formés et du problème d'analyse des groupements fonctionnels attachés à la chaîne polymérique.

Nous n'allons considérer ici que la dégradation thermique, mais il ne faut pas oublier que les produits finaux de cette dégradation peuvent être issus d'autres mécanismes de dégradation parallèles ou consécutifs. Avant de présenter un résumé des différents procédés de dégradation thermique, quelques explications sur des calculs physiques de dégradation seront abordées.

Les polymères sont très peu volatiles, et, lors d'une pyrolyse, la volatilisation est un processus conditionné par la formation de molécules en

phase vapeur. Par exemple, le temps nécessaire pour vaporiser 25 à 50 mg de polystyrène à 375°C sous vide est de 30 minutes, alors que le temps de vaporisation pour un matériel non-polymérique, dans les mêmes conditions, est inférieur à la seconde. Le temps de vaporisation est calculé d'après l'équation de Langmuir :

$$m = \sqrt{M/2\pi RT}$$

m = quantité de produit évaporé par unité de surface et par seconde, (g/cm²/s)

P = pression de vapeur, (dynes/cm²),

M = poids moléculaire du produit,

R = constante des gaz parfaits.

L'énergie d'activation est calculée par l'équation d'Arrhénius :

$$K = Ae^{-E/RT}$$

E = énergie d'activation,

K = constante de vitesse,

A = constante,

T = température absolue,

R = constante des gaz parfaits.

Pour avoir la valeur de E en unités de kcal/mole, cette équation est écrite :

$$E = - 4.574 \times 10^{-3} [d(\log K) / d1/T]$$

Afin d'employer correctement cette équation, il faut effectuer les expériences de pyrolyse à plusieurs températures. Il existe différentes techniques de mesure de taux de vitesse de réaction. Les plus fréquemment employées sont :

- Méthode de perte de poids (voir analyses thermiques TGA, TDA, dans la partie "Techniques").
- Mesure de la variation en pression lors d'une pyrolyse.

- Mesure de viscosité.
- Analyse des groupements en bout de chaîne.

Dans le calcul des taux de vitesse et de la valeur de l'énergie d'activation, les valeurs sont souvent une moyenne de tous les procédés de dégradations en parallèle ou consécutifs.

Un polymère est une macromolécule constituée de multiples unités de base répétées. La polymérisation donne une distribution aléatoire des masses moléculaires. Le poids moléculaire d'un polymère n'est pas une valeur vraie mais plutôt moyenne, figure 4. Il existe quelques façons de décrire la masse moléculaire M d'une macromolécule selon la méthode de détermination.

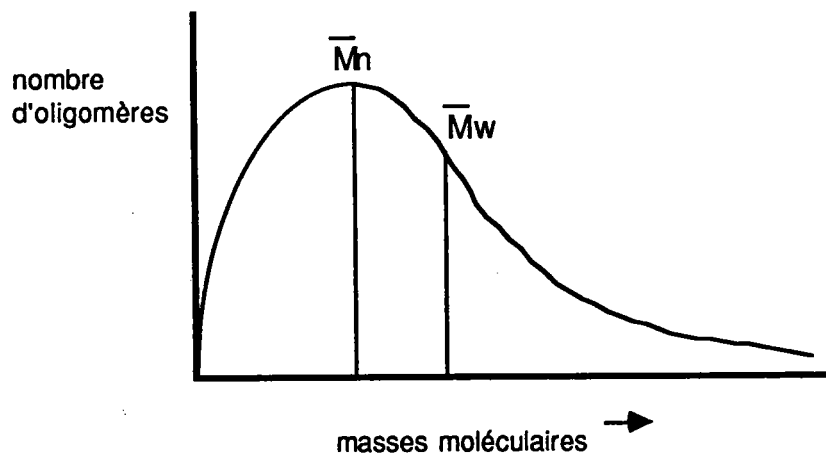


Figure 4 : Distribution des masses moléculaires des oligomères d'un polymère.

Les deux façons les plus courantes de décrire un polymère sont sa masse moyenne en nombre "number-average" \bar{M}_n ou sa masse moyenne en poids "weight-average" \bar{M}_w .

\overline{M}_n est obtenu en divisant le poids total de toutes les molécules par le nombre total des molécules de toutes tailles.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

où N_i est le nombre de molécules ayant une masse molaire de M_i .

La valeur de la masse moyenne en nombre es près du maximum de la courbe de distribution, fig. .

La masse moyenne en poids \overline{M}_w , rassemble celle de la \overline{M}_n sauf que N_i est remplacé par W_i : le poids des molécules ayant une une masse molaire M_i .

$$\overline{M}_w = \frac{\sum (M_i W_i)}{\sum W_i}$$

Mais $W_i = N_i M_i$, donc

$$\overline{M}_w = \frac{\sum (M_i N_i) M_i}{\sum (M_i N_i)} = \frac{\sum (M_i^2 N_i)}{\sum (M_i N_i)}$$

\overline{M}_w est la contribution d'une classe moléculaire de molécules proportionnellement au poids des molécules dans cette classe. Donc \overline{M}_w est particulièrement sensible à la présence des oligomères de haute masse moléculaire.

Les valeurs de \overline{M}_n et \overline{M}_w ne sont pas les mêmes. Si un polymère se compose pour moitié de molécules de 10,000 en poids moléculaire et pour l'autre moitié de molécules de 100,000 en poids moléculaire, alors $\overline{M}_n = 55,000$ et $\overline{M}_w = 91,818$.

Les valeurs de masse moyenne sont importantes pour les polymères linéaires mais, dès qu'il y a ramification conduisant à un réseau tridimensionnel c'est à dire à une réticulation, le concept de degré de polymérisation et de masse moléculaire devient indéfini.

L'effet de la chaleur peut briser des liaisons (souvent C-C) de la chaîne principale, et/ou des substituants et/ou des chaînes secondaires. La rupture de la chaîne principale provoque souvent la formation de radicaux libres soit de façon aléatoire, soit au niveau des points faibles de la chaîne, comme par exemple dans le cas du poly- α -méthylstyrène et du polyéthylène. Les groupements terminaux d'une chaîne sont également susceptibles d'initier une réaction de dégradation. C'est le cas du polyméthylméthacrylate contenant une double liaison, qui se trouve en fin de chaîne. Une réaction inverse de la polymérisation, c'est à dire une "dépolymérisation", pourrait être le résultat d'une scission formant des radicaux. Le transfert inter- ou intramoléculaire peut être un autre mécanisme possible : c'est le cas du polystyrène et du polyéthylène chauffés à température modérée. La formation de doubles liaisons figure parmi les multiples effets de la dégradation, pouvant provoquer la formation de ponts ; c'est le cas du chlorure du polyvinyle PVC. Les -OH présents en fin de chaîne sont également les initiateurs de la dépolymérisation, comme par exemple pour le polyoxyméthylène. Les chlorures allyliques dans le PVC sont responsables de la réaction de déshydrochloration. La cyclisation de la chaîne pour former des produits résistants à la chaleur est aussi un effet possible, comme par exemple pour le polyacrylonitrile.

La complexité des mécanismes de dégradation empêche ici une analyse

suffisamment approfondie. Il est conseillé au lecteur de se référer aux livres et revues spécialisés sur le sujet (14-20). L'objectif présent est de présenter une vue d'ensemble des mécanismes de dégradation déjà bien étudiés. La figure 5 présente les réactions les plus probables lors de la dégradation thermique (21).

Selon le polymère, les procédés de dégradation thermique sont :

- Echange intramoléculaire (cyclisation),
- Transfert d'hydrogène α -CH, et β -CH,
- Transfert d'hydrogène N-H, O-H,
- Réactions sur la chaîne secondaire,
- Extrusion des neutres : CO₂, S₂, SO₂,
- Dépolymérisation par décrochage successif des monomères,
- Réarrangement moléculaire,
- Iminolisation et rupture de chaîne.

Comme nous l'avons vu, la plupart des résines échangeuses d'ions sont fabriquées à base de polystyrène. Les connaissances et les théories sur la dégradation thermique du polystyrène seront d'abord décrites ci-après. Ensuite, la dégradation des résines échangeuses sera étudiée. Des théories de dégradation sont souvent proposées en fonction des résultats cinétiques et thermodynamiques. Nous allons tenir compte de ces théories malgré le fait que ces types d'études ne figurent pas dans les objectifs de ce travail. Enfin, un précis sur les calculs cinétiques sera présenté en annexe 1.

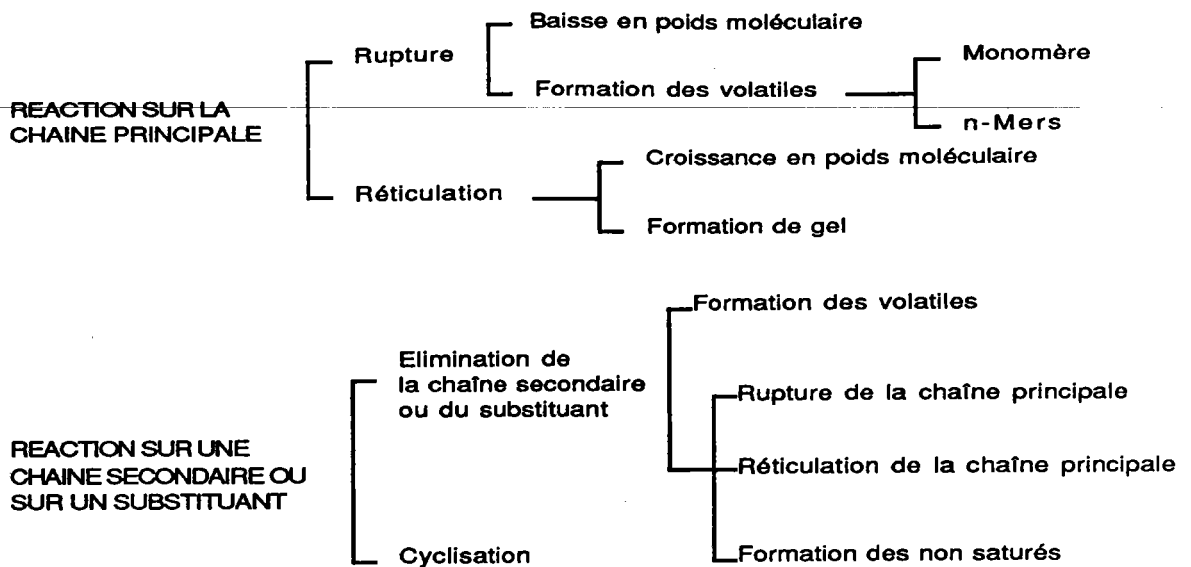


Figure 5 : Schéma simplifié de dégradation thermique de polymères.

2) DEGRADATION THERMIQUE DU POLYSTYRENE

Le polystyrène (PS) est un polymère thermoplastique clair et transparent. Le PS dégradé offre une résistance mécanique amoindrie et devient légèrement coloré (jaunâtre). La température de décomposition du PS se situe entre 280 et 320°C.

Les travaux conduits sur la dégradation thermique du polystyrène sont résumés par David (21) et Madorsky (22). La dégradation thermique du polystyrène est suivie par la décroissance en poids moléculaire et de la formation de volatiles à une température supérieure à 300°C d'une part, et par la décroissance en poids moléculaires et formation de volatiles à une température inférieure à 300°C d'autre part.

a) Décroissance en poids moléculaire et formation de volatiles à température supérieure à 300°C

Quand le PS est chauffé au dessus de 300°C, des volatiles sont formés : monomère, dimère, trimère, tétramère et des traces de pentamère. Jellinek (23)

a proposé un mécanisme de formation des volatiles par voie radicalaire en étudiant la dégradation du PS dans des solutions de naphthalène et de tétraline. En effet, l'existence de radicaux est prouvée car, dans le tétraline, il n'y avait pas de formation de volatiles (les hydrogènes en α méthylénique désactivent les radicaux libres).

Madorsky et coll.(24) ainsi que Cameron (25) ont montré que la vitesse de volatilisation est proportionnelle au nombre de "fins de chaînes".

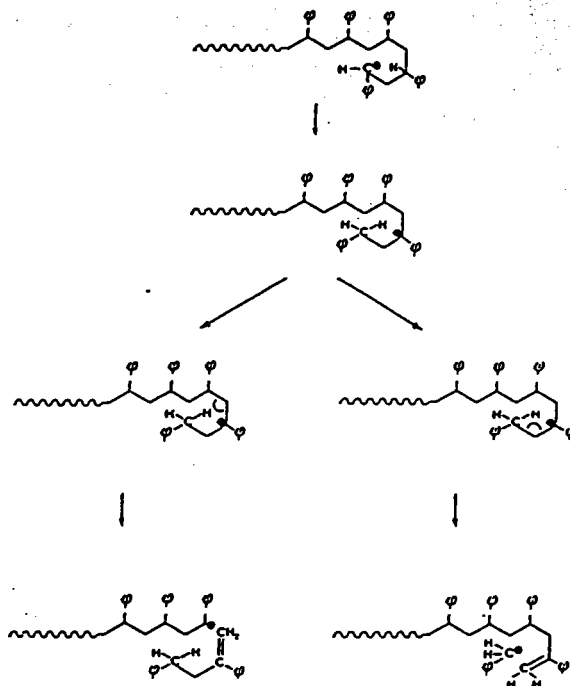
Pour confirmer l'importance du transfert intramoléculaire, Wall et coll.(26), ont dégradé le poly- α -deutérostyrène et ont montré que le rendement en monomère était de 70% en poids contre \approx 42% en poids normalement attendu pour le PS.

Cameron et McWalter (27) ont proposé une théorie pour expliquer la formation de volatiles : il s'agirait d'un transfert intramoléculaire qui serait plus important qu'un transfert intermoléculaire lors de l'étape d'initiation d'une part et d'un décrochage successif des monomères ("unzipping") pour l'étape de propagation d'autre part. Donc, la formation des volatiles est un processus radicalaire initié en fin de chaîne. Les oligomères sont formés par le transfert intramoléculaire d'hydrogène.

D'après Daoust et coll. (28), basés sur ces hypothèses, les mécanismes de formation du toluène et du 1,3-diphénylpropane sont représentés sur la figure 6 (28). Avec ce même mécanisme, ils expliquent la formation du dimère et du trimère lors de la dégradation par la chaleur entre 200 et 300°C .

Lors de la dégradation thermique du PS, expérimentalement, on observe d'abord une décroissance rapide en poids moléculaire. Ensuite, la perte de poids

Formation du dimère du styrène



Formation du trimère du styrène

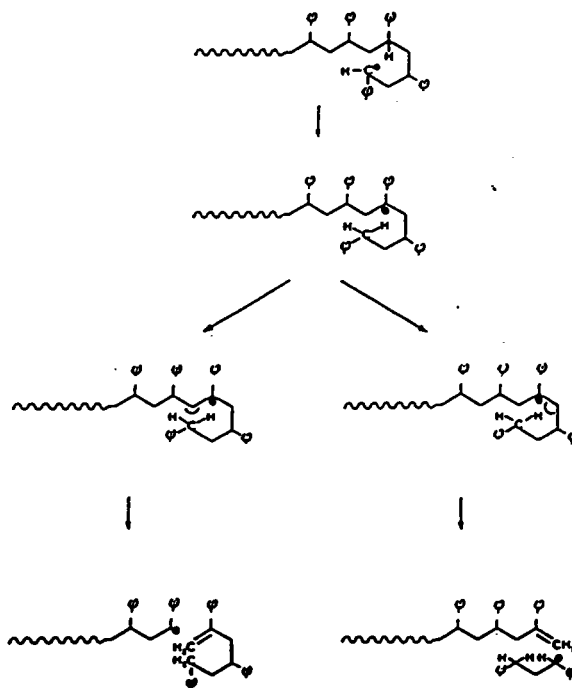


Figure 6 : Mécanismes de formation du dimère et du trimère du styrène, et du toluène et du 1,3-diphénylpropane (28).

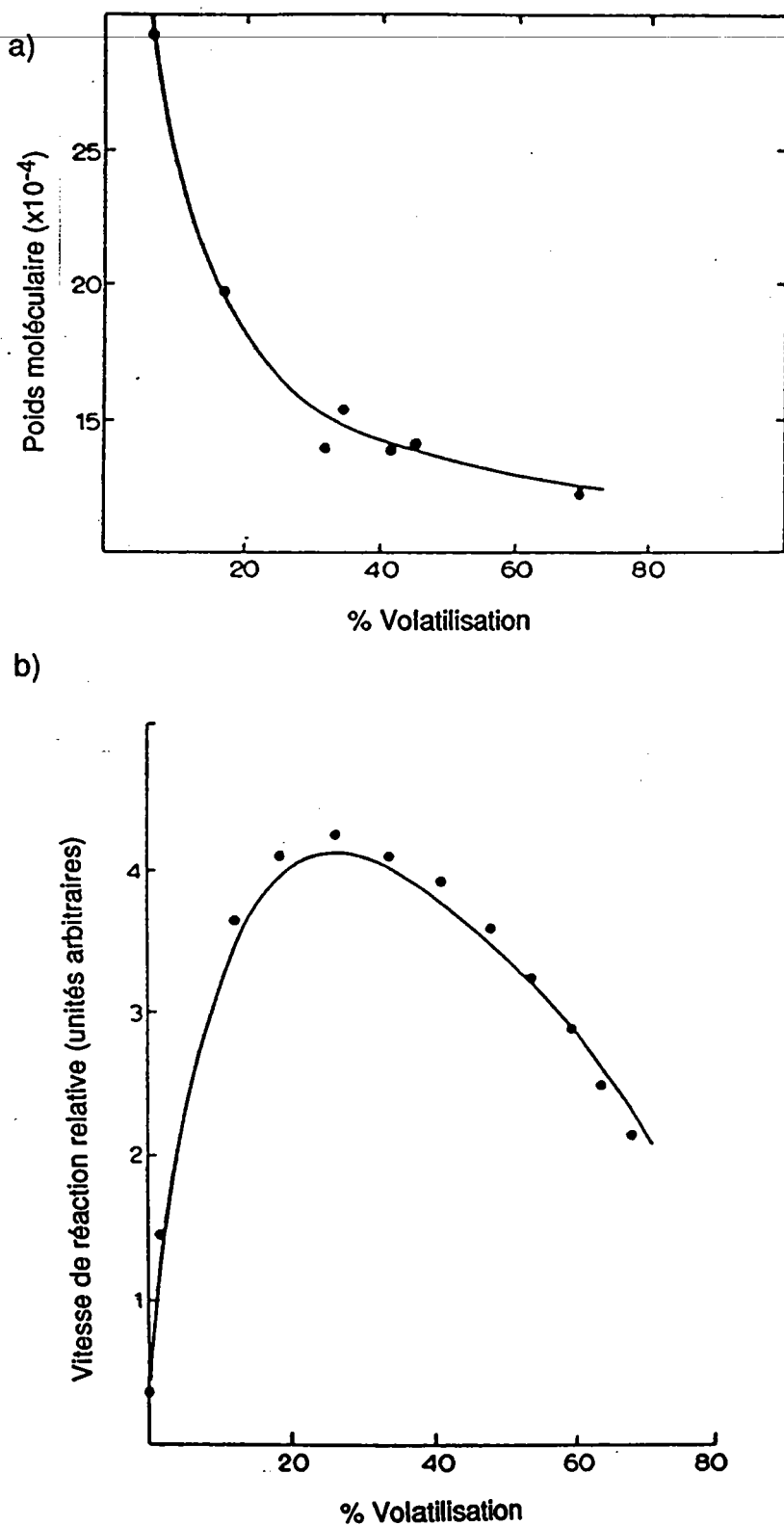


Figure 7 : Pourcentage de volatilisation en fonction de a) la décroissance en poids moléculaire et b) de la vitesse de réaction du polystyrène selon Grassie et Kerr (30)(points) et Gordon (31, 32) (trait continu).

devient plus lente. Au sujet de la rupture de la chaîne principale, plusieurs hypothèses sont avancées. La décroissance rapide en poids moléculaire peut être expliquée par la rupture d'un nombre limité de points faibles selon une distribution aléatoire dans le polymère (29).

Une autre explication est donnée par Grassie et Kerr (30) : leurs résultats sur le pourcentage de volatilisation en fonction de la décroissance en poids moléculaire sont présentés sur la figure 7. Ils constatent que la décroissance initiale en poids moléculaire est due aux points faibles mais qu'ensuite le mécanisme se propage par l'initiation en fin de chaîne avec dépolymérisation par "unzipping".

Gordon (31,32) a tenu compte de l'initiation en fin de chaîne, du transfert intermoléculaire et de la terminaison bimoléculaire pour proposer des équations mathématiques qui donnent le changement en poids moléculaires et la vitesse de volatilisation en fonction du pourcentage de volatiles. Les calculs de Gordon correspondent bien aux expériences de Grassie et Kerr. Les travaux de Madorsky (21) sont également en accord avec le mécanisme proposé par Gordon. La similitude des résultats de Gordon (trait continu sur la figure) et ceux de Grassie et Kerr (points sur la figure) est présentée sur la figure 7. Il est reconnu actuellement que les théories de Gordon sont les mieux adaptées pour expliquer le processus de dégradation du PS à une température supérieure à 300°C.

b) Décroissance en poids moléculaires et formation de volatiles à une température inférieure à 300°C.

Les études faites sur le PS "non-radicalaire" et le PS conventionnel

"radicalaire" sont décrites dans les travaux de Cameron et coll. (33) et Nakajima (34). La première étude concerne la nature des points faibles et la seconde le mécanisme de rupture de chaîne.

L'équation suivante proposée par Cameron et coll. (35) donne la variation du degré de polymérisation DP_n en fonction du temps pour une réaction de polymérisation où l'initiation est aléatoire et où le polymère résultant contient des point faibles qui cassent facilement en début de dégradation.

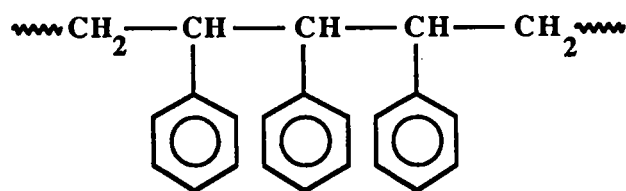
$$\alpha = 1/x - 1/x^0 = \beta + kt$$

x et x^0 sont les valeurs de M_n au temps t et au temps $t=0$,
 α représente le degré de dégradation,
 k est le coefficient d'une vitesse de réaction du premier ordre,
 β est le point d'intersection qui donne l'idée du nombre de ruptures par chaîne de polymère.

En connaissant la décroissance en poids moléculaire réelle d'un polymère quelconque, le nombre de points faibles du polymère peut ainsi être estimé.

Il est probable que trois types de points faibles peuvent exister dans une chaîne principale (36) :

- Par formation, lors de la polymérisation, de liaisons Tête à Tête par combinaison des radicaux ou par l'addition irrégulière des monomères :



- Aux points de branchements.
- Où existe une insaturation intramoléculaire.

Il a été montré (37), pour les polystyrènes fabriqués à 100°C avec du peroxyde de benzoyle comme initiateur, qu'il pouvait y avoir 1.5 doubles liaisons

pour 1000 unités de monomère. Les points faibles sont associés à la présence de structures peroxy dans la chaîne issues du processus de synthèse du polystyrène.

Les études réalisées à température inférieure à 300°C permettent de constater une formation peu importante de volatiles. En effet, peu de résultats ont été publiés concernant des expériences menées à des températures proches ou inférieures à 300°C.

3) DEGRADATION THERMIQUE DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Les résines échangeuses d'ions sont des polymères fonctionnalisés et elles subissent les mêmes processus de dégradation que les polymères. Quelques références sont présentées ci-après concernant la dégradation en fonction :

- de la température (38,39),
- de l'activité catalytique des métaux (40),
- de l'oxydation dans l'eau oxygénée et chlorée (41),
- des rayons ionisants γ (42).

Pour notre étude, nous ne considèrerons que la dégradation thermique des résines cationiques fortes.

La revue la plus complète est celle de Polyanskii et Tolupov (38) : Ils ont étudié la stabilité thermique en phase vapeur, en solution aqueuse et organique d'une gamme de résines cationiques et anioniques. Ils ont montré que le rôle le plus important dans le processus de dégradation est joué par le groupement fonctionnel soumis aux effets thermiques, chimiques ou ionisants. Lors de la fabrication des résines cationiques fortes, le traitement par la chaleur dans le processus d'activation est lié aux propriétés physicochimiques. Une température

trop élevée réduit la capacité d'échange de la résine. La dégradation d'une résine a été suivie en fonction de sa capacité d'échange. Leurs résultats ont montré que la résine la plus stable est une résine vraisemblablement identique à notre résine de référence, l'ARC 9351 (fabriquée par Rohm et Haas France). En phase vapeur aux températures supérieures ou égales à 150°C, cette résine perd rapidement sa capacité d'échange, cette perte étant due en premier lieu à l'hydrolyse du groupement sulfonique.

Sur ce type de résine, trois changements endothermiques ont été mis en évidence par des méthodes d'analyse thermique. On peut observer la déshydratation entre 100 et 200°C, la désulfonation entre 270 et 310°C et l'oxydation de la matrice pour des températures supérieures ou égales à 430°C. A 370°C, la dépolymérisation est effective. Plus le taux de réticulation de la résine est important, plus l'hydrodésulfonation augmente.

En 1985, Asakura et al. (39) ont étudié chez Hitachi, l'hydrodésulfonation d'une résine d'échangeuse cationique acide forte sous forme de poudre. La figure 8 montre leurs résultats :

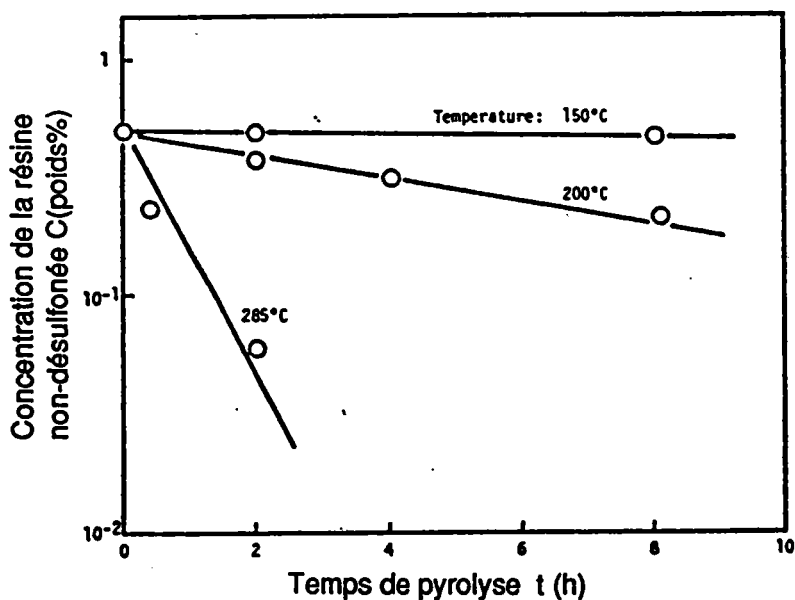


Figure 8 : Dégradation thermique d'une résine cationique acide forte sous forme de poudre (39).

On remarque que la dégradation thermique entre 150° et 285°C correspond à une cinétique du premier ordre. Les vitesses de réaction à 150°, 200° et 285°C sont respectivement 6×10^{-3} , 2×10^{-1} et 2 h^{-1} .

Fejes (43) a comparé l'hydrodésulfonation de plusieurs résines échangeuses cationiques acides fortes (H^+), (voir tableau 4).

RESINE	TEMPERATURE °C	k1 (jour ⁻¹)	Demi-vie (jours)
<i>Anioniques fortes</i>			
Amberlite IRA-400 (OH)	132	6×10^{-1}	0,5
Dowex-1 (OH)	100	1×10^{-1}	3
Dowex-2 (OH)	100	3×10^{-1}	1
Amberlite IRA-400 (Cl)	135	3×10^{-2}	10
Amberlite IRA-400 (PO4)	134	9×10^{-3}	35
<i>Cationiques fortes</i>			
Amberlite IR-120 (H)	150	3×10^{-3}	100
Amberlite IR-120 (Li)	150	1×10^{-3}	300
Dowex-50 (H)	135	1×10^{-2}	30

Tableau 4 : Constantes cinétiques de l'hydrodésulfonation des résines cationiques fortes (43).

Dans cette étude, les paramètres cinétiques de la réaction, déterminés expérimentalement, ont servi au calcul de la température d'utilisation maximale admissible pour divers systèmes de purification de condensat.

L'étude par analyse thermogravimétrique différentielle DTA réalisée par Bothe et col. (44) a permis de conclure que la stabilité thermique est plus élevée si le groupement sulfonique est lié au cycle aromatique du polystyrène par l'intermédiaire des groupements alkyls appelés "spacers" $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Minto, Moody et Thomas (45) ont rassemblé des informations sur la dégradation thermique des résines d'échangeuses cationiques fortes (voir tableau 5).

Résine	Gamme de Temp.°C	Conditions
Amberlite IR-120 (H) (type gel)	150-190	t _{1/2} = 100 jours à 190°C
Amberlite IR-120 (Li)	150-180	t _{1/2} = 300 jours à 180°C

Zeokarb 225 (H)	120-200	t _{1/2} = 7 jours à 180°C, stable à 120°C pour 30j., à 150°C pour 30j. il y a une perte de capacité égal à 35%.
Zeokarb 225 (K,Na,Li)	120-200	stable à 200°C pendant 30j., K > Na > Li

Dowex 50 (H,Na)	→200	stable à 5°C pendant 85j., à pH 0-11.
Dowex 50 (H)	135	k ₁ = 7.4x10 ⁻⁶ min ⁻¹ , qui implique une dégradation plus lente que les anioniques.

Tableau 5 : Informations sur la stabilité thermique de quelques résines cationiques acides fortes, où t_{1/2} est le temps de demi-vie (45).

4) CONCLUSIONS

Cette partie suscite quelques remarques :

- le mécanisme de dégradation du polystyrène semble aujourd'hui être assez bien maîtrisé.

Selon la température de pyrolyse, le transfert inter- ou intramoléculaire est important ; la rupture de la chaîne principale est provoquée d'une façon aléatoire au niveau des points faibles (espèces peroxy ou insaturation ou point de branchement etc...), ou est également initiée en bout de chaîne.

Cependant, nous ne savons pas si les données sur le PS peuvent nous fournir

des renseignements sur la dégradation d'une résine échangeuse d'ions qui contient $\approx 92\%$ de polystyrène sulfoné.

• La désulfonation de la résine cationique forte (groupement sulfonique) est bien comprise.

• D'après les études faites sur la dégradation du polystyrène, un certain nombre de produits de dégradation sont répertoriés :

- * le monomère, le dimère, le trimère du styrène, et dans certains cas des oligomères de plus longues chaînes,
- * le benzaldéhyde, produit de la dégradation oxydante par la chaleur,
- * le formaldéhyde, produit de la dégradation oxydante par la chaleur,
- * le 1,3-diphénylpropane,
- * le toluène,
- * des composés inconnus, certains pouvant être des analogues de la quinone et de la benzalacétophénone.

Pour comprendre le mécanisme de dégradation thermique d'un polymère, il faut effectuer les expériences suivantes :

- **Analyse qualitative et quantitative des volatiles libérés et des non-volatiles,**
- **Mesure de la perte en poids en fonction de la température et du degré de dégradation,**

- **Mesure de la vitesse de dégradation et de son énergie d'activation,**
- **Mesures calorifiques de la chaleur libérée ou absorbée.**

Les techniques, qui nous donnent ces renseignements, seront exposées dans la partie III Techniques. De même, des calculs cinétiques seront présentés.

D'après tous les travaux réalisés sur la dégradation du PS, il semble que la dégradation soit souvent une combinaison de plusieurs mécanismes.

Dans le cas du polystyrène, il semble bien établi que la volatilisation soit un processus initié en bout de chaîne et libérant des radicaux libres et que le transfert d'hydrogène soit responsable de la formation des dimères, trimères, etc... A propos de la rupture de la chaîne principale, les mécanismes de dégradation sont nombreux et contradictoires. Il semble probable qu'il y ait création de points faibles dans la chaîne à cause des espèces "peroxy", qui soient formés lors d'une polymérisation radicalaire libre. Ensuite, la rupture de la chaîne doit être aléatoire et accélérée, si le PS contient des irrégularités telles que des molécules "tête-à-tête", des branchements ou des liaisons insaturées. Le processus de transfert n'est pas jugé important dans la rupture de la chaîne. En résumé, la dégradation thermique d'un polymère dépend de deux facteurs très importants :

- Les irrégularités structurales,
- L'environnement de la chaîne polymérique.

En ce qui concerne les résines, la plupart des études effectuées concernent

la dégradation thermique à des températures inférieures à 200°C et s'intéressent à la formation d'acide. L'acide formé est directement lié à la perte de la capacité d'échange. Les études ont été faites sur les résines sous forme acide H^+ ; pourtant, la dégradation des résines sous forme de sels est également importante. Dans toutes les références, il a été vérifié que les facteurs les plus importants dans la dégradation thermique sont :

- **La Température,**
- **Le Prétraitement de la résine,**
- **Le Milieu,**
- **Les Impuretés.**

Dans le cas de la résine de référence l'ARC 9351, la copolymérisation avec le divinylbenzène DVB est importante. En principe, le DVB en faible proportion diminue les effets d'irrégularités structurales et améliore la stabilité thermique dans les conditions d'utilisation normale (moins de 120°C) ; mais on ne connaît pas l'effet d'une élévation de température sur la tenue de la résine. A plus de 120°C et quand la dégradation est commencée, une augmentation du pourcentage de DVB se traduit par une dégradation plus rapide (augmentation des points faibles ou des carbones tertiaires).

La présence du groupe acide $-SO_3H$ engendre la formation d'acides sulfurique et benzosulfonique, de sulfones, et de dioxyde de soufre. Dans ces conditions, le polymère résiduel se retrouve en milieu acide. De ce fait, l'attaque acide sur la chaîne provoque la formation de produits soufrés. Puisque certains d'entre eux sont connus comme étant corrosifs, notre objectif consistait en l'identification de ces éventuels composés soufrés formés et de comprendre leurs mécanismes de formation.

Si les phénomènes de perte de capacité d'échange ont été largement étudiés, en particulier la désulfonation avec formation d'acide sulfurique, il n'en est pas de même en ce qui concerne le comportement de cette résine copolymérique dans ce milieu à forte température. Pour cela, il nous a paru nécessaire :

- 1/ D'identifier tous les composés formés lors de la dégradation, qu'ils soient organiques ou minéraux.**

- 2/ De comprendre les mécanismes de dégradation en milieu aqueux.**

- 3/ De mettre au point un protocole d'analyse original qui permette d'évaluer rapidement l'état de dégradation de la résine.**

**III PRINCIPALES TECHNIQUE D'ANALYSES
DES POLYMERES**

INTRODUCTION

Le succès de n'importe quelle recherche scientifique est largement lié au choix et à l'utilisation rationnelle de méthodes expérimentales. Dans cette partie, les techniques les plus importantes pour l'analyse qualitative et quantitative des polymères seront exposées.

L'état actuel des outils disponibles pour l'analyse des polymères nous a incité à diviser cette partie en deux sections. La première concerne les techniques non-destructives directes alors que la deuxième traite des techniques destructives. Evidemment, du fait de leurs champs d'application bien plus larges, les techniques les plus nombreuses appartiennent au domaine destructif.

La caractérisation des polymères a été améliorée par des techniques de plus en plus performantes dans les domaines de la chromatographie, la spectroscopie, la chimie des surfaces, la microscopie électronique, l'analyse thermique et d'autres techniques spécialisées telle que, par exemple, la pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse.

Notre objectif est de rappeler ici les techniques essentielles qui apportent le plus d'informations sur la nature, la structure et les caractéristiques des polymères. Les théories ou principes de ces techniques ne seront pas présentés.

Nous allons présenter quatre techniques non-destructives :

- Les spectroscopies IR et Raman sont utilisées pour étudier les

modifications chimiques au cours d'une réaction comme, par exemple, la dégradation.

- Les progrès récents en RMN, sont appliqués aux polymères et apportent des résultats concernant la séquence des unités de comonomères, la tacticité et la morphologie.

- La technique d'analyse de surface SEM (scanning electron microscopy) est une méthode d'étude des contaminants et des défauts de surface. Les méthodes chromatographiques nous fournissent des renseignements sur la composition polymérique.

Les techniques destructives sont traitées en trois chapitres :

Les caractéristiques thermiques des polymères sont liées à leur performance. L'analyse thermogravimétrique (TGA) est employée pour déterminer la pureté des polymères et pour étudier les cinétiques de dégradation polymérique. Au cours des dernières années, on a vu se développer une nouvelle race de techniques couplées telles que la pyrolyse-GC-MS. Elles seront considérées dans le chapitre " Techniques Hybrides ".

A la pointe du développement instrumental et présentant un intérêt pour ce travail, des techniques utilisant les lasers se sont développées. Un précis sur les principes d'ionisation laser sera présenté avant d'aborder les techniques de l'analyse de masse par microsonde à impact laser (LAMMA), et la spectrométrie de masse à transformée de Fourier en

ionisation laser (LD-FT-ICR-MS).

Evidemment, les applications présentées concernent essentiellement les systèmes polymériques. Enfin, nous définissons notre stratégie expérimentale, la méthodologie de travail et les techniques qui ont été employées.

A) TECHNIQUES DIRECTES NON-DESTRUCTIVES

1) SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER FT-IR

La spectroscopie infra-rouge fournit des renseignements qualitatifs. Cette technique nous permet d'identifier les molécules et de connaître leur orientation dans une structure polymérique. Ce sont les états vibrationnels et rotationnels de la molécule qui sont étudiés et qui permettent l'identification des produits minéraux et organiques. Chaque spectre peut être considéré comme une "empreinte digitale" de la molécule.

Une revue complète du principe FTIR est présentée par Haseth (46) d'une part et des applications aux polymères par Craver (47) d'autre part. La microscopie-FTIR est une technique en plein essor (48, 49). Une application dans l'analyse des polymères est la cartographie ou "mapping" d'une lamelle de plusieurs polymères (48). La caractérisation des additifs polymériques par couplage de la chromatographie supercritique à la microscopie infrarouge à transformée de Fourier (50) en est une autre.

Pour ce type d'analyse, il existe certaines contraintes expérimentales.

Une analyse peut être effectuée facilement si le produit est liquide ; sinon, il doit être mélangé avec une substance inerte tel que le KBr et pressé sous forme de pastille fine. Si le polymère est transparent, un film d'épaisseur inférieure à quelques millimètres peut être analysé.

Les avantages de l'accumulation de spectres par ordinateur et l'application de la transformée de Fourier augmentent considérablement la sensibilité et la vitesse d'analyse. Les développements les plus récents concernent le couplage de la microscopie et de la spectroscopie photoacoustique à la spectroscopie infra-rouge pour créer des techniques d'analyses de surfaces polymériques.

Pearce et coll. (52) ont utilisé la technique FTIR afin d'étudier les dégradations thermique et thermo-oxydante du polyéthylène téréphthalate (PET). Les résultats de la figure 9 présentent la dégradation thermo-oxydante du PET sous forme de spectres FTIR où chaque graphe est le résultat d'une soustraction du spectre du polymère non dégradé à celui du polymère dégradé pour des temps et des températures variables. A partir de 230°C et au bout de 2 heures, on remarque des changements dus aux transformations des conformères trans - gauche. A 250°C et au bout d'1 heure, il y a des modifications chimiques, qui se manifestent par l'apparition de bandes d'absorption autour de 1700 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹ correspondant à la formation des produits de dégradation (apparition de nouvelles bandes

carbonyles). Donc, l'analyse par FTIR permet de caractériser la dégradation thermique des polymères par l'analyse des produits formés, la vitesse de formation et la stabilité relative des groupements fonctionnels attachés au polymère.

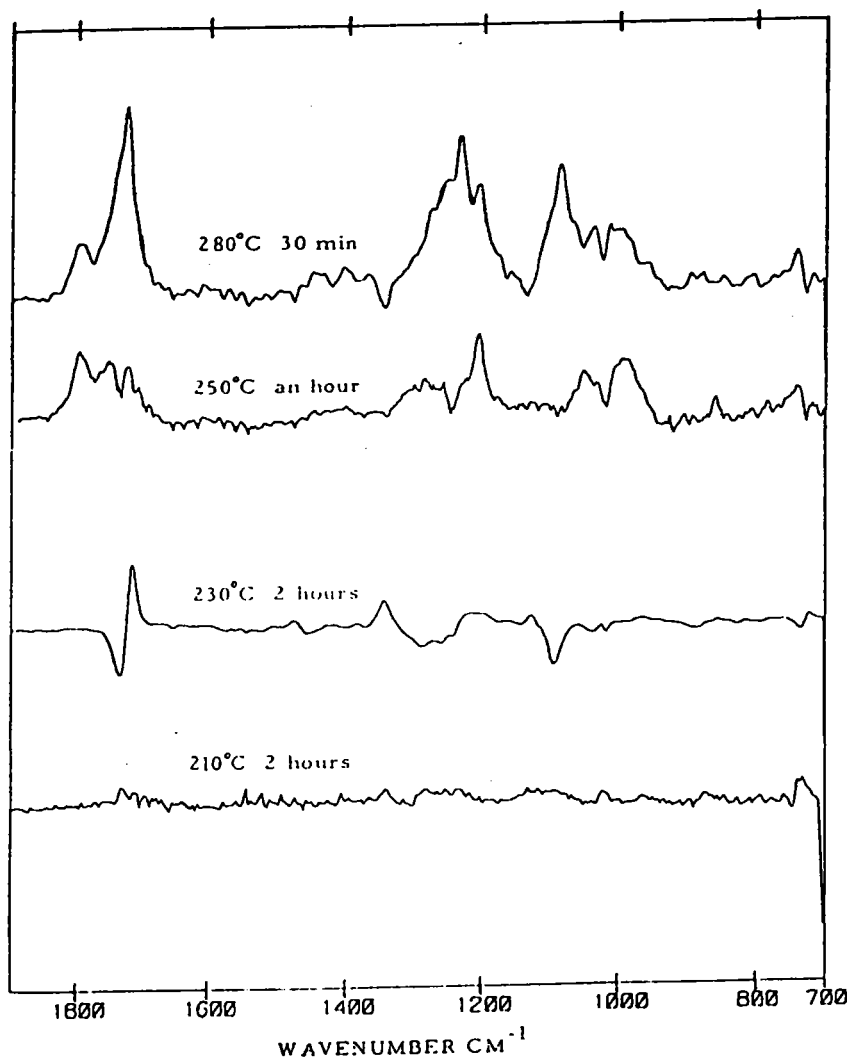


Figure 9 : Spectres FTIR des différences d'absorbance pour le PET en fonction du temps et des températures de dégradation thermo-oxydante (52).

2) SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie RAMAN est déjà bien connue pour la caractérisation des polymères (53,54). Elle a pris un élan considérable avec sa transformation en microsonde Raman "MOLE" (Molecular Optical Laser

Examiner) qui a été développée en France en 1973 par Delhaye et Dhamelincourt (55,56) et qui a permis l'analyse non-destructive de polymères sous formes de fibres, de lamelles, d'inclusions ou l'analyse de contaminants sur des surfaces (57,58,59).

Par exemple, on a observé qu'un film épais (200 μ m) du copolymère de (polystyrène / polybutadiène) avait un défaut identifié par MOLE comme étant une inclusion de polystyrène pur (59). La figure 10A montre un pic caractéristique du copolymère à 1650 cm^{-1} correspondant au cis-polybutadiène tandis que le spectre Raman (fig. 10B) confirme que l'inclusion est constituée de polystyrène pur. Les particules ou les inclusions (antioxydants non dissous ou polluants, etc...) analysées *in situ* sont alors facilement détectées si l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de quelques microns (environ 2 μ m).

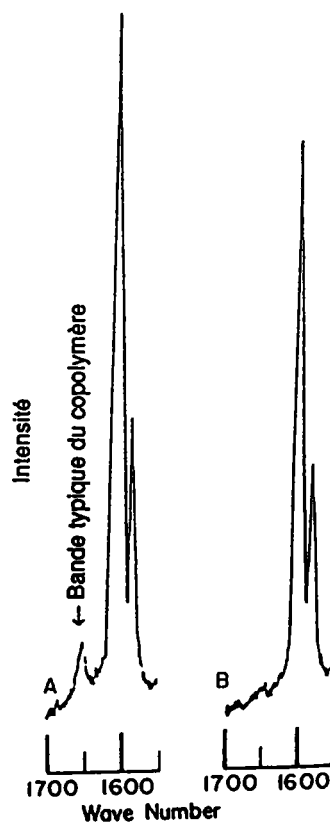


Figure 10 : Spectres RAMAN MOLE d'une inclusion (spectre B) dans le copolymère du polystyrène-polybutadiène (spectre A) (59).

3) RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE

En dehors de son utilisation comme technique d'identification, l'application de la RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F à l'étude des polymères fournit des renseignements sur leurs structures. Cette technique est utilisée pour la détermination de la tacticité, du branchement et de la séquence du comonomère d'une part et pour l'étude de la dégradation et de la stabilisation des polymères d'autre part (60,61).

Pour effectuer cette analyse, la matière doit être dans un état fondu ou en solution. Les spectres obtenus en phase solide sont moins bien résolus ; cependant, les expériences du découplage dipolaire, d'angle magique, de polarisation croisée et de séquences impulsionnelles en deux dimensions ont très largement amélioré la résolution spectrale (61,62,63,64). Le progrès de la RMN pour l'analyse des polymères passe par l'exploitation de ces nouveaux modes de détection (tableau 6)(60).

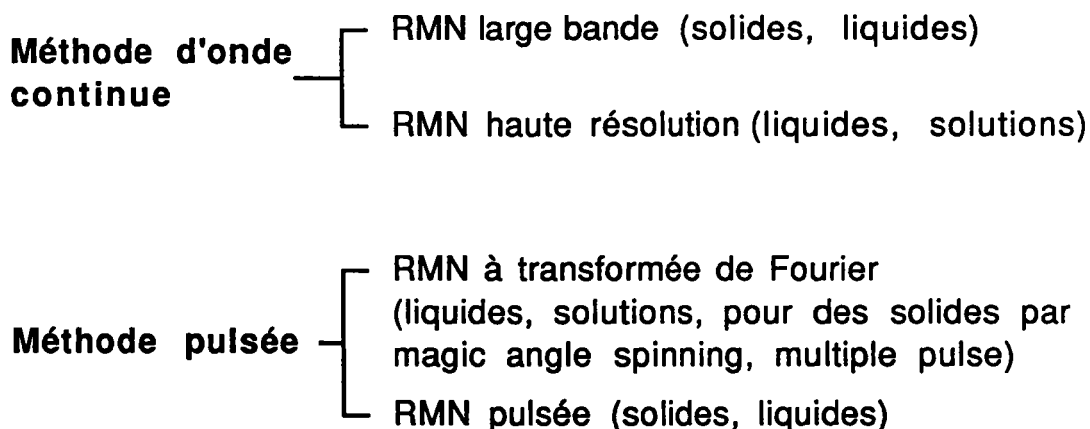


Tableau 6 : Modes d'analyse des polymères par RMN (60).

La RMN du ^{13}C de haute résolution appliquée à des solides de polyméthacrylate permet de déterminer la structure chimique de composés insolubles. Le spectre représenté sur la figure 11 (62), est celui d'une résine époxy insoluble. A chaque pic correspond une espèce de carbone bien déterminée et l'intégration nous donne les pourcentages de chaque espèce. Il est possible de déduire la composition de la résine.

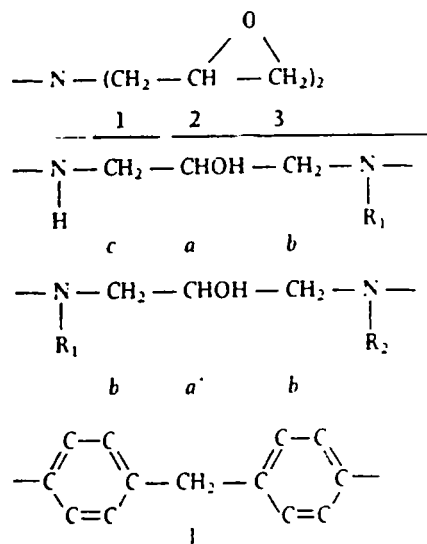
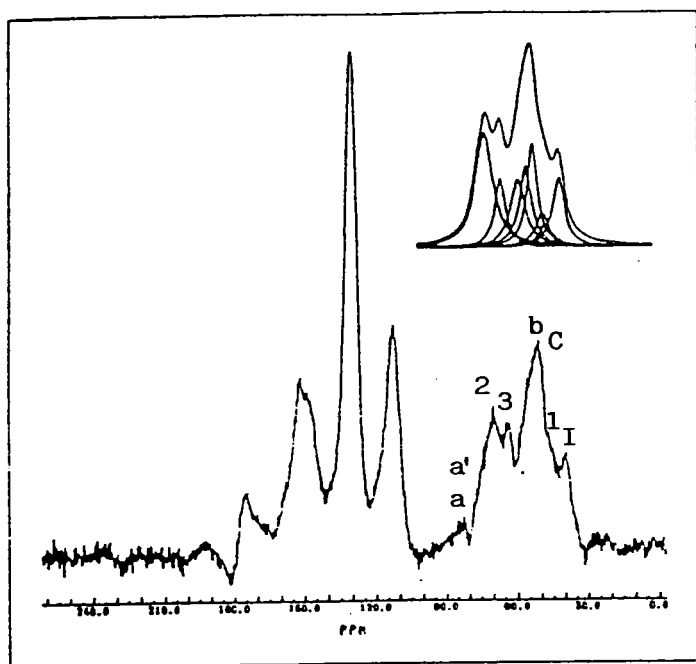


Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C en haute résolution d'une résine époxy solide. (polarisation croisée, angle magique, découplage avec suppression des bandes de rotation). La décomposition du massif des carbones aliphatiques en raies élémentaires est en insertion. A droite, la correspondance entre l'identification des pics et l'attribution des carbones est indiquée (62).

Un second exemple concerne l'étude des mouvements moléculaires. La dégradation et la stabilisation des polymères sont liées à la rupture de chaîne, la cristallisation, la séparation de phase, la pyrolyse etc.. En RMN, ces phénomènes sont détectés par les changements de certains paramètres de l'échantillon comme, par exemple, les temps de relaxation

du spin T₁ et T₂, la variation de la largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2}$, et/ou l'intensité du signal ; donc, l'intérêt de la technique à ce niveau réside dans sa sélectivité, c'est à dire que seules les raies correspondant aux carbones impliqués dans le mouvement ont des variations sur les paramètres décrits plus haut.

Ford et Balakrishnan (65), ont corrélié le mouvement relatif des molécules du copolymère styrène-chlorométhylstyrène avec le pourcentage du réticulant divinylbenzène (DVB 0.5-6%). Les polymères gels examinés sont " gonflés " avec du CDCl₃. La figure 12 montre l'influence du pourcentage du DVB sur l'allure spectrale des spectres RMN

¹³C.

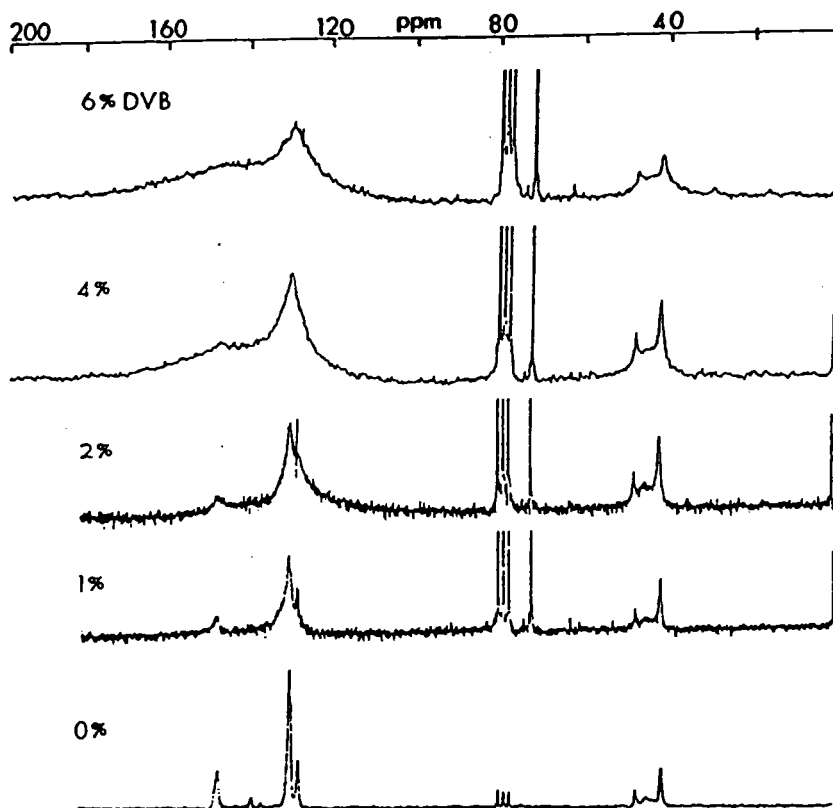


Figure 12 : Spectres RMN ¹³C avec découplage (gated decoupling) de polystyrène contenant 25% en poids de chlorométhylstyrène et 0-6% DVB. Les pics du CDCl₃ et de l'étalon interne (PEG) sont tronqués. Carbones aromatiques (C1 145 ppm, C2,3,5,6 128 ppm, C4 126 ppm); CH₂Cl (46 ppm); méthylène de la chaîne (40-47 ppm); et carbones méthine (=CH-) (40 ppm)(65).

L'adjonction du DVB a pour effet de réduire le mouvement moléculaire.

Ceci est caractérisé par un élargissement des bandes spectrales, notamment celles des carbones aromatiques (120 - 160 ppm), et méthyléniques (40 - 47 ppm) traduisant une diminution du temps de relaxation liée à la diminution de la mobilité moléculaire.

Ces exemples montrent bien que dans l'étude de relations structure-mouvements moléculaires, la RMN est une technique très importante.

4) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'imagerie et l'analyse des particules inférieures aux dimensions atteintes en microscopie optique sont permises par la microscopie électronique analytique (Analytical Electron Microscopy, AEM), la microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy, SEM) et la microscopie électronique par transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM). Ces instruments analysent les rayons X émis par des particules soumises à un bombardement d'électrons à haute énergie (66). Employée en parallèle avec des techniques d'analyse par Rayons X telle que la spectroscopie rayons X par dispersion d'énergie (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy, EDXRS), la microscopie électronique à balayage nous donne des renseignements élémentaires sur l'état de pureté d'une surface ou sur les défauts de substrat/couches ou sur d'autres problèmes associés à la surface. C'est donc une technique d'analyse de surface

importante pour les études morphologiques et l'analyse inorganique. Vis à vis des polymères, cette technique est exploitée dans le cas de l'analyse de contaminants de surface, d'analyse des défauts de surface polymérique entraînés par un traitement mécanique.

B) TECHNIQUES DESTRUCTIVES

Ces techniques sont fondées sur la fragmentation des macromolécules en unités plus petites, qui sont alors plus accessibles par les moyens classiques d'analyse. Elles sont indirectes, dans la mesure où il est nécessaire d'émettre des hypothèses sur le mécanisme de fragmentation pour remonter à la structure initiale ; toutefois, ces méthodes se révèlent irremplaçables. Dans cette partie, nous présentons les techniques d'analyse couramment employées pour les études sur les polymères. D'abord, nous verrons les méthodes thermiques avant de passer aux techniques de pyrolyse et de chromatographie. Nous traitons plus particulièrement les techniques de spectrométrie de masse, notamment les microsondes LAMMA et le FT-ICR-MS qui sont à notre disposition au sein de notre laboratoire.

1) TECHNIQUES D'ANALYSES THERMIQUES

Il existe trois méthodes principales qui utilisent la variation de la température comme variable indépendante.

a) Thermogravimétrie (TGA)

On mesure en continu la masse d'un échantillon, dont la température augmente linéairement avec le temps. La représentation de sa masse ou de sa masse relative en fonction de la température donne une courbe d'analyse thermogravimétrique. D'après la courbe, on peut tirer deux types de renseignements importants.

- L'allure de la courbe renseigne sur le gain ou la perte de masse et fournit une mesure quantitative.

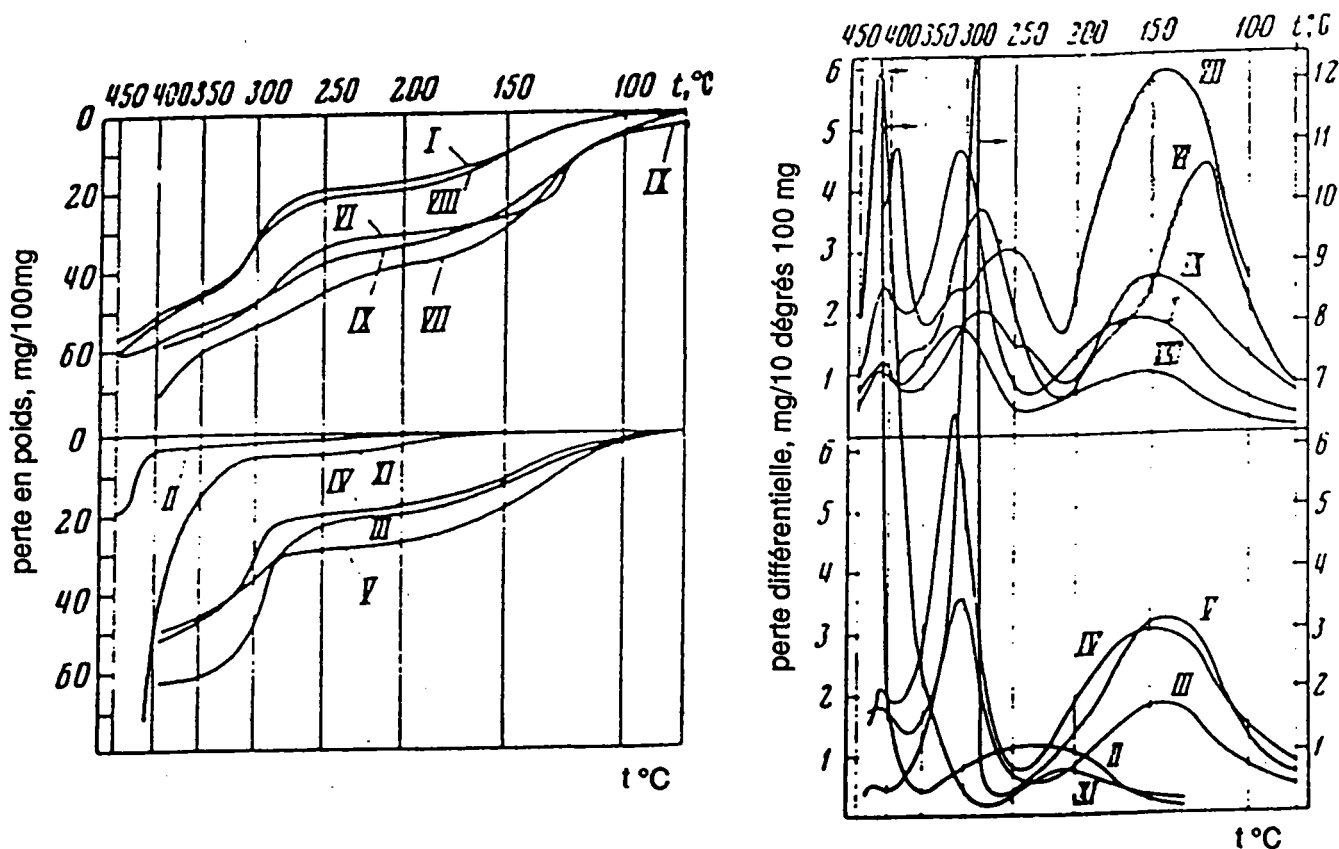
- Les variations de pentes nous donnent les températures de début ou de fin de réaction. Quand on connaît la composition de l'échantillon, des mesures qualitatives sont possibles. La thermogravimétrie est aussi connue comme une technique d'étude cinétique de la dégradation thermique des polymères (67).

On peut également faire un classement des matériaux (tableau) selon la température de demi-vie (correspondant à une perte de poids de 50%) (68) :

Polymère	T1/2 °C/(30 mins.)
PVC	260
PVAC	270
PMMA	330
PS	360
PAN	390
PP	400
PE	470
Polyimides	>500
PTFE	510

Tableau 7 : Température de demi-vie de quelques polymères (68).

Un exemple d'application est montré sur les figures 13 et 14 (69) . Les chiffres de I à XI représentent les échantillons (100 mg.) de différentes résines échangeuses d'ions de type cationique. L'échantillon XI est une résine sulfonée de styrène réticulé avec 8% de divinylbenzène. Pour cet échantillon, la courbe différentielle nous montre un maximum entre 180 et 280 °C, qui est attribué à la perte des impuretés ($\approx 7\%$ de la masse); une température supérieure à 370 °C conduit à la dégradation complète. Il faut remarquer la similitude de cette courbe avec celle du polystyrène; nous pouvons déjà donc dire que la dégradation thermique de la résine cationique présente quelques ressemblances avec la dégradation du polystyrène.



Figures 13 et 14 : Courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles de résines échangeuses d'ions de type cationique (69).

b) Analyse thermique différentielle (TDA)

L'ATD est la méthode thermique employée le plus souvent pour l'analyse des polymères (70). Ici, la variation de température est mesurée au cours du chauffage, entre un échantillon et une référence de même poids. La variation est liée à l'enthalpie de réaction. Les résultats nous donnent des informations sur les changements de phase, les changements et les réactions chimiques éventuelles. L'espace en dessous de chaque pic sur la figure 15 (71) est proportionnelle à l'enthalpie de réaction et à la quantité de matière. Cette méthode n'est pas limitée aux changements de masse, ce qui est un avantage en soi. Un autre avantage est la facilité de montage (figure 16)(72).

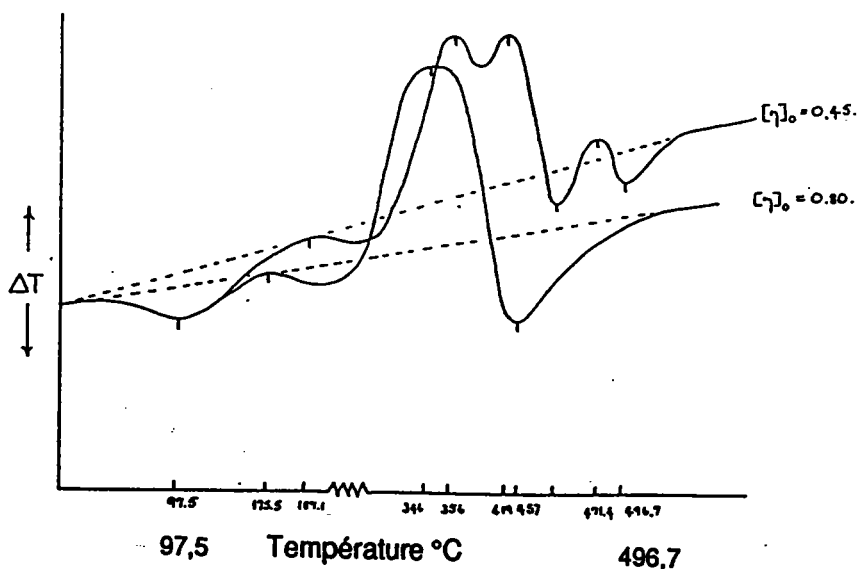


Figure 15 : Courbes d'ATD dans l'air d'homopolymères de viscosités intrinsèques différentes, du poly-m-aminostyrène. La ligne pointillée représente la ligne de base (71).

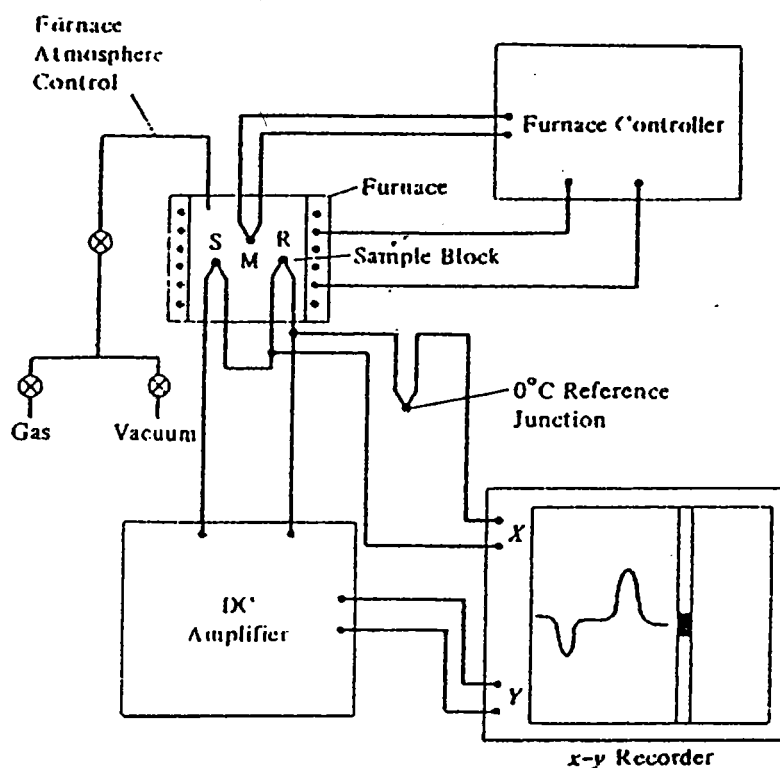


Figure 16 : Montage complet de l'analyse thermique différentielle. Les thermocouples de l'échantillon de référence et du four sont représentés respectivement par S, R et M, (72).

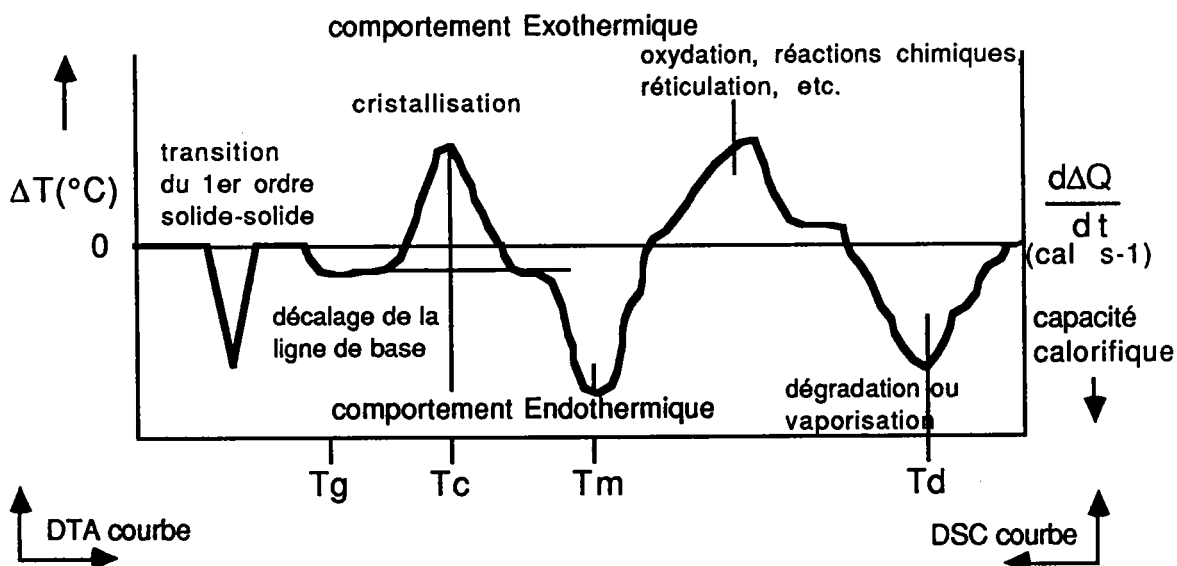
c) Calorimétrie par balayage différentielle (DSC)

Les courbes de CBD (DSC, differential scanning calorimetry), représentent la vitesse différentielle de chauffage en fonction de la température. L'espace occupé par un pic est directement proportionnel à la chaleur dégagée ou absorbée par une réaction. Avec cette technique, on mesure la capacité calorifique Δc_p , basée sur les propriétés d'enthalpie, d'entropie et d'énergie de Gibb's. Cette technique est utilisée pour déterminer les structures de polymères de hautes masses moléculaires. Normalement, ces polymères ont des petites valeurs

d'enthalpie, mais de grandes valeurs de Δc_p .

Cette technique peut être utilisée pour des études de dégradation thermique puisque tous changements physiques ou chimiques d'un matériel correspondent à un changement d'enthalpie, et peuvent être alors détectés par la DSC.

Les figure 17 (73) et 18 suivantes présentent respectivement l'interprétation de la variation d'une courbe DSC (ou DTA) et quelques exemples de polymères classiques.



T_g : température de vitrification, T_c : température de cristallisation

T_m : température de fusion, T_d : température de dégradation

La surface entre la courbe et la ligne de base représente la changement d'enthalpie.

Figure 17 : Interprétation de la variation d'une courbe DSC (ou TDA), (73).

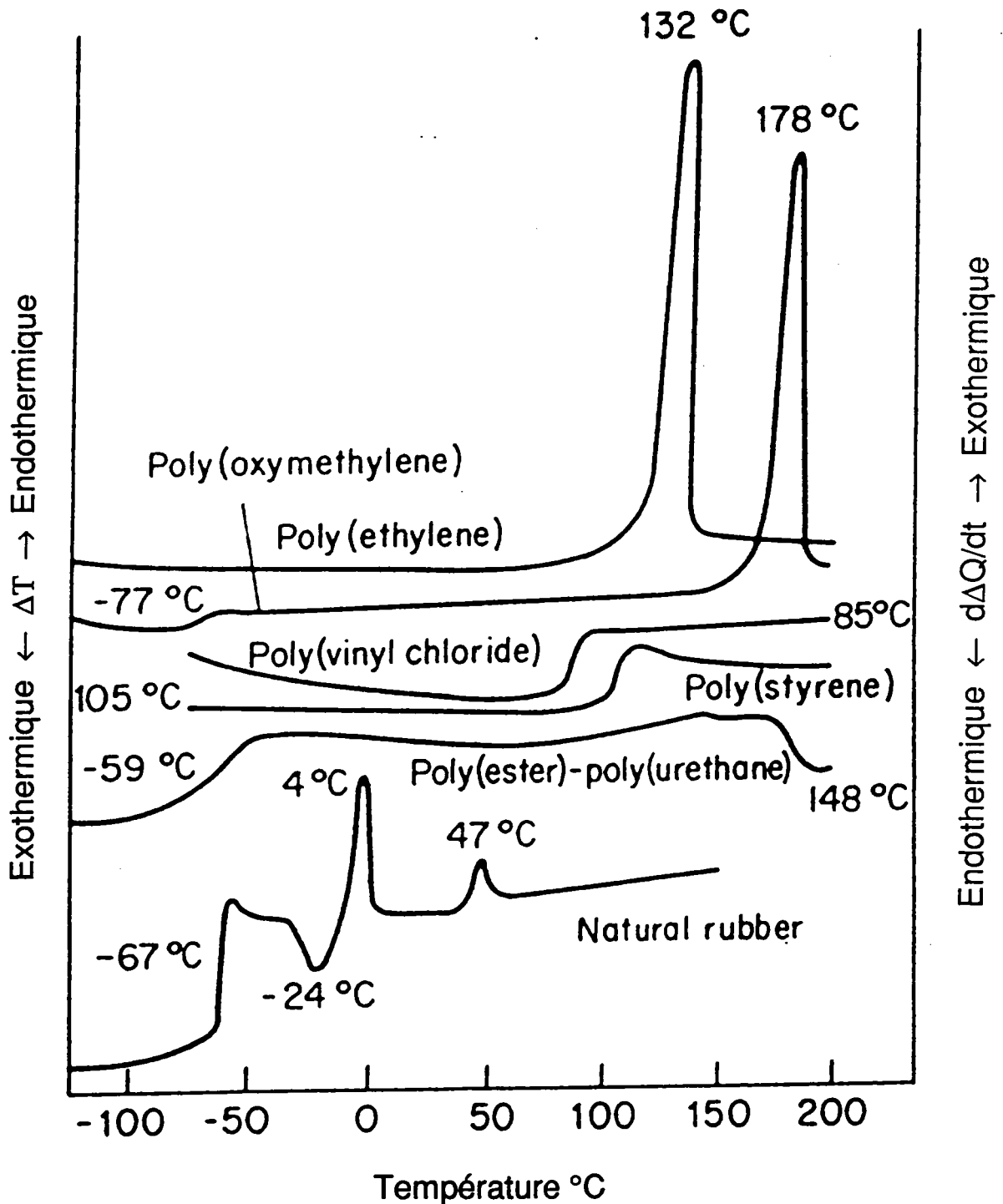


Figure 18 : Quelques exemples de polymères classiques (73). Notons que la température du point de fusion du polystyrène est d'environ 120 °C. L'abscisse est fonction de la température ou du temps.

2) TECHNIQUES HYBRIDES

Le monde analytique est actuellement en pleine révolution instrumentale. Le développement de nouvelles techniques avec deux ou plusieurs appareillages couplés permet d'obtenir des résultats plus complets. Une des techniques les plus utilisées est la chromatographie en phase vapeur couplée à la spectrométrie de masse GC-MS. Celle-ci permet d'obtenir à la fois des résultats quantitatifs et qualitatifs.

Dans le cadre de notre étude, la **spectrométrie de masse** est particulièrement adaptée.

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse en phase vapeur. Malgré tous ses avantages, l'application à l'analyse des polymères est limitée à cause de leur non-volatilité. Cette difficulté rend nécessaire l'utilisation de méthodes de pyrolyse ou de désorption avec ou sans couplage à des méthodes de séparation. A l'heure actuelle, des techniques et des modes d'ionisation nouveaux permettent d'ores et déjà l'analyse directe sur le produit total.

Dans un premier temps, nous allons présenter les modes d'ionisation appliqués à l'analyse des polymères ; la technique de GC-MS et les méthodes de pyrolyse couplées à la chromatographie en phase gazeuse seront exposées avant de décrire la Py-GC-MS. Nous expliquerons ensuite en détail les techniques du LAMMA et du FT-ICR-MS appliquées à l'analyse de ces polymères.

a) Modes d'ionisation en spectrométrie de masse

Pour mieux comprendre les progrès réalisés à ce jour en spectrométrie de masse sur l'analyse des polymères, nous présentons le tableau 8, des différents modes d'ionisation possibles.

Il faut noter que chaque mode donne naissance à des ions fragments ; seulement quelques modes forment des ions moléculaires comme M^+ , $M+H^+$, $M-H^-$, ou des ions cationisés tels que l'ion $M+Na^+$. Bien sûr, le choix du mode d'ionisation dépend de l'objectif de l'analyse. Notre tableau n'est pas exhaustif mais sert à montrer les différents modes et les types d'ions favorisés. L'impact électronique est de loin le mode d'ionisation le plus employé. Le mode d'ionisation par laser figure parmi les avancées technologiques récentes en spectrométrie de masse. Le mode de désorption/ionisation laser sera traité plus loin dans la section concernant le LAMMA et le FT-ICR-MS.

MODE D'IONISATION	REFERENCES	IONS OBSERVES
ELECTRON IMPACT	74(PS),75(R),76(PBA),77(PS),78(PA,PES),79(PA), 80(FPS),81(PVC,PO),82(PA),83(VP),84(PHA,POA), 85(PSB),86(PPS,PAS),87(PPS),88(PPS),89(PVTA), 90(PSO),91(PMMA),	M+, et fragments
CHEMICAL IONIZATION	92(PS),77(PS),75(R),81(PO),82(PA),84(PHA,POA), 88(PPS),	MH+
PLASMA DESORPTION 252Cf	92(PEG)	MH+, MH-
SIMS	92(HP),93(PEO,PS,PTFE,NY), 94(PE,PP,PS,PMMA,PEO,PC,PET,NY,PU,PDMS)	M+Cation+, M+, M-
FAB	92(PPG),95(PES),	MH+, (M-H)- M+Cation+
FIELD IONIZATION	75(R)	M+, (M-H)- M+Cat+ ou An-
FIELD DESORPTION	96(PBD),97(PS,TMDQ),95(PES),98(PS,TMDQ,PG), 99(PPG),92(PU),100(PS), 101(PP,PFR), 102(PP,PIB,PMS,PS,PBD,PPO,PVC,PAN,CP)	M+, (M-H)- M+Cat+ ou An-
ELECTROSPRAY	92(PS)	M+H+ Polychargés
ELECTROHYDRODYNAMIC	92(PEG)	M+Na+ Polychargés
COLLISION INDUCED DISSOCIATION CID	103(PS)	M+, M+H+ M+, fragments de base masse

Abréviations des polymères :

PS : polystyrène	VP : polymères vinyliques	NY : nylon
R : caoutchouc	PHA : polyhydrazides	PP : polypropylène
PBA : poly-β-alanines	POA : polyoxamides	PE : polyéthylène
PA : polyamides	PSB : poly-schiff bases	PC : polycarbonate
PES : polyesters	PPS : poly-phénylène sulfide	PDMS : polydiméthylsiloxane
FPS : polystyrène fonctionnalisé	PAS : poly-arylènes avec le soufre	PPG : polypropylèneglycol
PVC : chlorure de polyvinyle	PVTA : poly-vinyl thio acétals	PBD : polybutadiène
PO : poly-ol	PSO : polysulfone	CP : copolymères
PMMA : polyméthyl méthacrylate	PSS : polystyrylsulfone	PG : polyglycol
PEG : polyéthylène glycol	HP : polymères de haute masse	PU : polyuréthane
PTFE : polytétrafluoroéthylène	PEO : polyéthylène oxyde	PAN : polyacrylonitrile
PFR : polyformaldéhyde résine	PPO : polydiméthylphénylèneoxyde	
TMDQ : poly-triméthyl-dihydroquinoline		

Tableau 8 : Modes d'ionisation en spectrométrie de masse appliqués à l'analyse des polymères.

b) Couplages chromatographiques - Spectrométrie de masse GC-MS, LC-MS

i) Chromatographie en phase gazeuse - Spectrométrie de masse GC-MS

L'utilisation courante de la chromatographie en phase gazeuse est liée aux avantages suivants :

- c'est une méthode "Universelle" pour l'analyse organique, c'est à dire qu'en une seule analyse, il est possible de déterminer d'une façon qualitative et quantitative la composition d'un mélange complexe de composés volatiles qui peuvent être nombreux (quelques centaines).
- sa sensibilité est élevée (10⁴), grâce aux détecteurs qui permettent la détermination de composés à des concentrations de l'ordre du ppm .
- c'est une technique assez rapide et compatible avec le couplage à d'autres techniques d'analyse (10⁵) :

Paramètres	GC	MS	FTIR	FT-NMR	UV
Phase gazeuse	oui	oui	*	non	non
Sensibilité / nanogr.	oui	oui	non	non	+
Compatibilité en temps de balayage	-	oui	oui	oui	non
Marche en continu	-	oui	non	non	non
Compatible Temp.°C	-	oui	non	non	non
Pression ambiante	oui	non	oui	oui	oui

* non désirable, + en fonction de l'échantillon

• la GC peut être employée pour déterminer les valeurs de distribution d'un équilibre et pour étudier les caractéristiques cinétiques et la diffusion des systèmes (étalons volatiles, phases stationnaires liquides et solides).

Pour l'analyse des polymères, son grand inconvénient est sa limitation aux produits de faibles masses moléculaires moyennes et à leur non volatilité. De ce fait, les polymères de hautes masses moléculaires moyennes ne peuvent pas être analysés. Cependant la GC est souvent appliquée à la chimie des polymères, car les processus de formation ou les réactions de dégradation donnent des produits de faibles masses moléculaires qui peuvent être facilement détectés par la chromatographie en phase gazeuse. Un autre inconvénient est le risque de former des produits de décomposition thermique secondaires au cours d'un passage dans la colonne chauffée. La GC utilisée toute seule permet donc d'analyser les impuretés dans les monomères ou les solvants employés lors de la polymérisation et est appliquée à l'analyse des produits volatiles de dégradation. Pour de plus amples renseignements sur les principes, l'instrumentation et les applications de cette méthode, il convient de se référer aux publications spécifiques (106, 107). Les applications aux polymères sont largement étendues lorsque la chromatographie est couplée à d'autres méthodes d'analyse.

Le couplage GC-MS a eu un impact majeur dans le domaine des études de dégradation des polymères grâce à la possibilité de séparer les

produits complexes formés et à la capacité de détecter des traces. La GC-MS est la technique analytique la plus puissante actuellement. De nombreux ouvrages ont été réalisés sur les principes, la mise en oeuvre, l'optimisation et les applications diverses (104, 105, 108).

Afin d'optimiser les paramètres expérimentaux en GC-MS, l'analyste est appelé à connaître parfaitement la chromatographie en phase vapeur, la spectrométrie de masse, ainsi que les éléments instrumentaux (figure 19), et leurs influences sur le résultat :

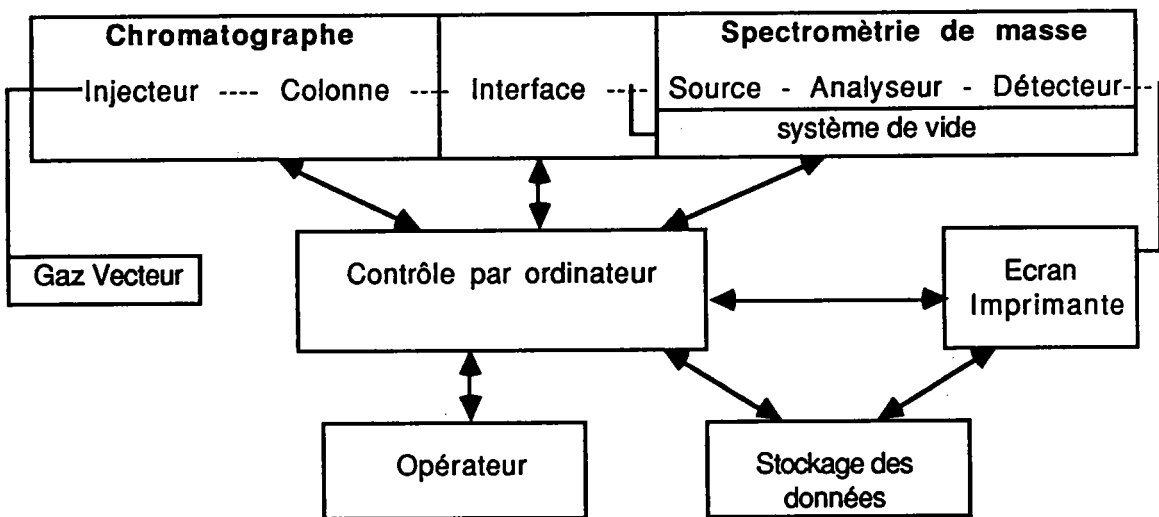


Figure 19 : Composants d'un instrument de GC-MS.

Grassie (109) a identifié les produits formés lors de la dégradation d'un copolymère du styrène-acrylonitrile. Les figures 20, 21 et 22 représentent respectivement le chromatogramme, les spectres MS des pics 2 et 3 du chromatogramme : ceux-ci correspondent à deux types de dimère du polymère. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer leurs fragmentations. Dans le spectre de la figure 22 , le réarrangement

de l'ion m/z 117 donne un ion plus stable m/z 115 : le phénylcyclopropane. Ce réarrangement est vérifié par l'ion m/z 57.5, caractéristique de la forte stabilité de cet ion cyclopropanyle. On observe également et logiquement l'ion tropyllium à m/z 91 dans les deux cas.

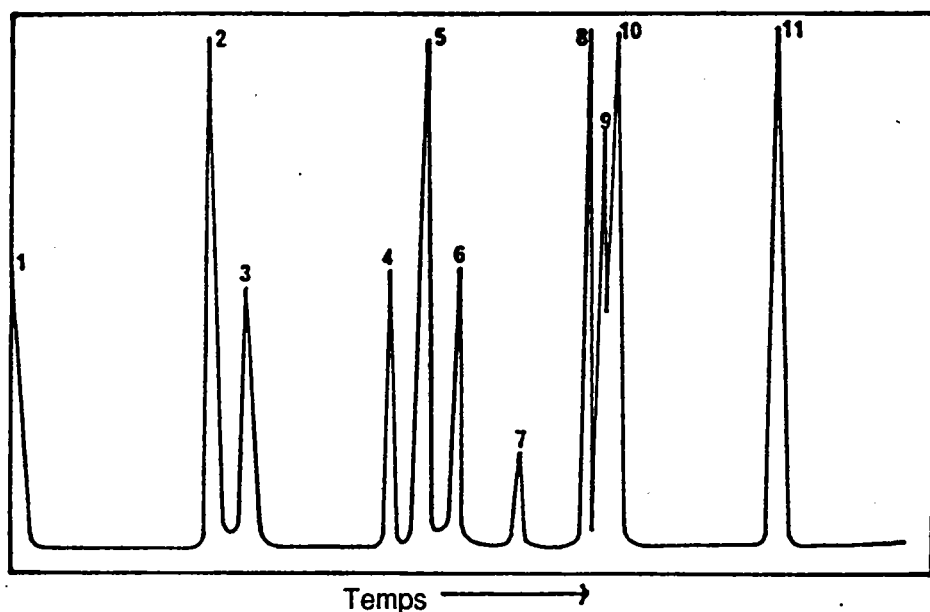


Figure 20 : Chromatogramme du copolymère styrène-acrylonitrile en rapports 3/1, pyrolysé à 330 °C, (109).

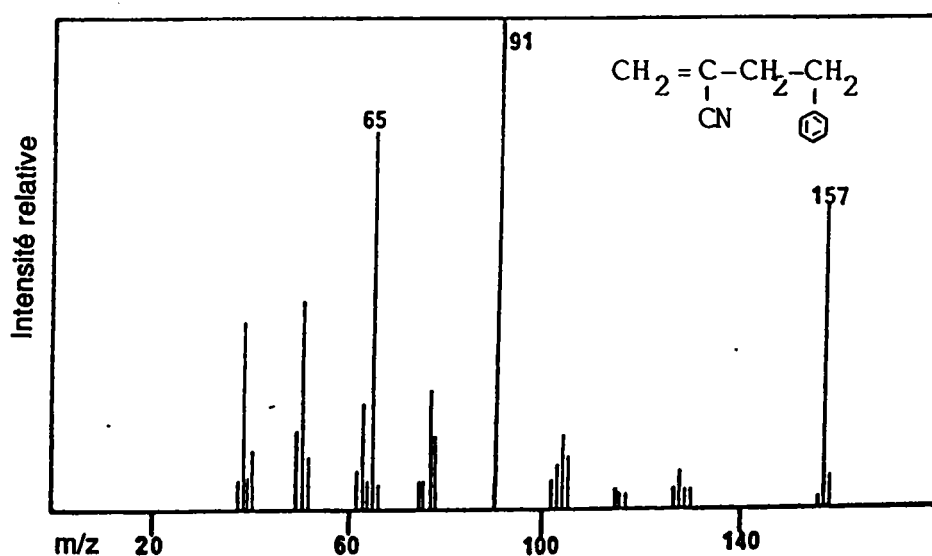


Figure 21 : Spectre MS du dimère styrène-acrylonitrile qui apparaît comme le pic 2 du chromatogramme, (109).

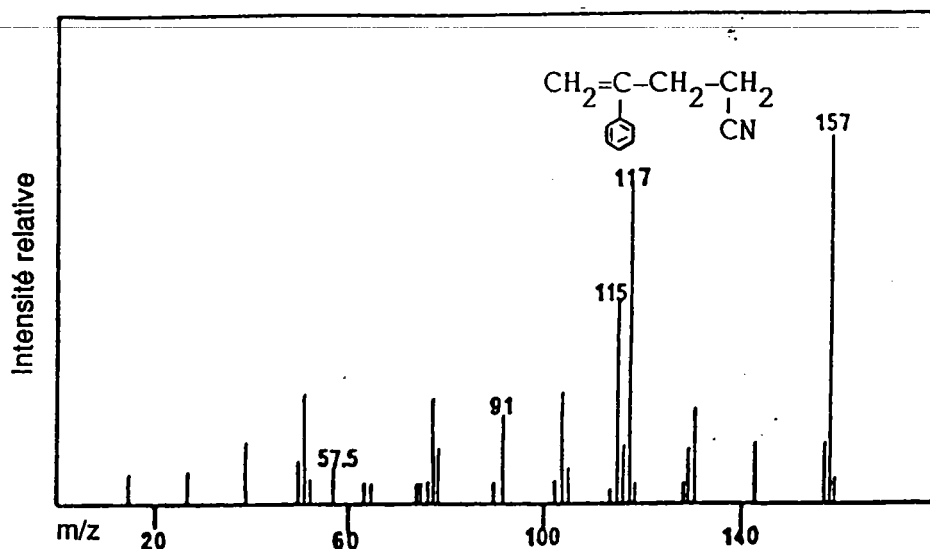


Figure 22 : Spectre MS du dimère styrène-acrylonitrile qui apparaît comme le pic 3 du chromatogramme, (109).

ii) CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE - SPECTROMETRIE DE MASSE LC-MS

Le développement de nouvelles méthodes comme, par exemple, la technique de thermospray (110) rend la GCMS plus intéressante pour l'analyse polymérique. Couplée à un spectromètre de masse, l'HPLC a été utilisée pour l'analyse des polymères (111). Une comparaison entre les techniques de GC-MS et de HPLC-MS révèle que la HPLC-MS est plus avantageuse pour l'analyse des additifs. D'abord, la gamme de masses moléculaires de la plupart des additifs (ca. 200 à >2000 amu.) est détectée par cette technique. Ensuite, l'additif est souvent non-volatile et thermiquement instable ; donc, l'analyse à température ambiante par HPLC est un avantage. Apparemment, cette technique est plus efficace que d'autres méthodes chromatographiques sur les mélanges complexes rencontrés dans les formulations commerciales. Engelhardt (112) et

Snyder et Kirkland (113) exposent les principes et quelques développements de l'HPLC.

Les autres formes de chromatographie appliquées aux polymères, (mais de moindre importance vis à vis de leurs couplages à la spectrométrie de masse) sont la chromatographie en couche mince (thin layer chromatography TLC), et la perméation sur gel (size exclusion chromatography SEC). La chromatographie en fluide supercritique (SFC) est la dernière méthode chromatographique couplée à la spectrométrie de masse dont les applications sont encore au stade de l'exploration (114).

Malgré tous les progrès réalisés dans toutes les méthodes chromatographiques, la technique la plus couramment employée pour l'analyse des polymères reste encore la pyrolyse couplée à chromatographie en phase gazeuse et éventuellement à la spectrométrie de masse.

c) Techniques de pyrolyse couplées à la chromatographie et à la spectrométrie de masse PY-GC, PY-MS et PY-GC-MS

Nous allons tout d'abord considérer les méthodes de pyrolyse avant les techniques analytiques de pyrolyse couplées à la chromatographie Py-GC, la spectrométrie de masse Py-MS et la Py-GC-MS. Plusieurs ouvrages et de nombreuses revues ont été écrits sur ces techniques bien adaptées pour notre travail, notamment par Irwin, "Analytical Pyrolysis" (115) et

par Jones et Cramers, "Analytical Pyrolysis"(116).

i) Méthodes de pyrolyse

La pyrolyse est de loin la méthode la plus employée pour la fragmentation des macromolécules par la chaleur (en grec pyr = feu, lysis = rupture). La pyrolyse d'un polymère a pour effet de réduire une macromolécule en petites molécules détectables et caractéristiques du polymère. Le choix du système de pyrolyseur est critique vis à vis de la qualité des résultats souhaités. La condition absolue requise pour le pyrolyseur est sa reproductibilité (117). Les analyses d'un même échantillon dans des conditions identiques doivent donner les mêmes produits avec la même efficacité de transfert vers le détecteur : chromatographe, spectromètre de masse, etc... Pour cela, un contrôle quantitatif de tous les paramètres du système de pyrolyse est nécessaire, tableau 9, présente des paramètres couramment utilisés (115). Le profil de température-temps (TTP), les "températures de pyrolyse complète" et le temps de montée en température sont les paramètres les plus importants. La température caractéristique de pyrolyse est définie comme étant celle pour laquelle $1/e$ (36,8%) de l'échantillon initial reste non-pyrolysé (118). Plus concrètement, dans le cas du **polystyrène**, on a constaté que les températures caractéristiques de pyrolyse variaient en fonction de la montée en

	FILAMENT CHAUFFE	POINT CURIE	FOUR	LASER
PYROLYSEUR	voltage fixe ou pulsé	fil, tuyau ou feuille	solides ou volatiles	puissance haute ou basse
	ruban, fil ou anneau	composition du conducteur	dynamique ou statique	pulsé ou en continu
	composition du conducteur	dimensions du conducteur	pulsé ou en continu	surface d'impact
	porte d'échantillon	position du conducteur	tuyau ouvert ou rempli	durée d'irradiation
	composition du porte d'échantillon	puissance R_f	matériau du chambre	présence d'additifs
TEMPERATURE	temps de montée en température TRT	température d'équilibre T_{eq}	température de pyrolyse T_{py}	durée de chauffage
	profil de refroidissement		variation du pyrogramme en fonction de la température	
ECHANTILLON	préparation	état	poids	échantillonnage
	solvant	étalon interne	position vis à vis la source de chauffe	
PRODUITS	identification	primaires ou secondaires	reproductibilité	spécificité
	contamination du pyrolyseur		dépendance du débit et gaz vecteur	
INSTRUMENT ANALYTIQUE	on-line ou off-line	GC, MS, GC-MS, GC-FTIR	position du pyrolyseur	température d'injection
	interface avec le pyrolyseur - volume mort		techniques spéciales (FIMS, FDMS, CAMS)	

Tableau 9 : Paramètres des systèmes de pyrolyse

de prudence les températures de pyrolyse.

Montée en température ms.	0,72	6,5	74	850	3 s	940
Température de pyrolyse complète °C	590	530	480	420	370	310
Température caractéristique °C	550	500	450	400	350	300

Tableau 10 : Variation des températures en fonction de la montée en température, (118).

La vraie température de pyrolyse est celle pour laquelle l'énergie consommée par l'échantillon est égale à l'énergie fournie par le système de pyrolyse (118).

La détection des pyrolysates d'un copolymère du styrène-divinylbenzène (96:4) vis à vis la quantité de produit utilisé pour la pyrolyse est montré sur les pyrogrammes ci-dessous (figure 23) (119).

La quantité d'échantillon et le transfert des produits dans l'appareil d'analyse sont donc des facteurs très importants.

Traditionnellement, il existe deux types de systèmes de pyrolyse définis selon le mode d'application de la chaleur : soit en **mode pulsé**, soit en **mode continu**.

En mode pulsé, les techniques utilisées sont :

- un filament chauffé,

- un point-curie (un fil ferromagnétique).

En mode continu, nous avons des microréacteurs et des fours tubulaires.

Récemment, un autre système pulsé a été développé : le pyrolyseur laser.

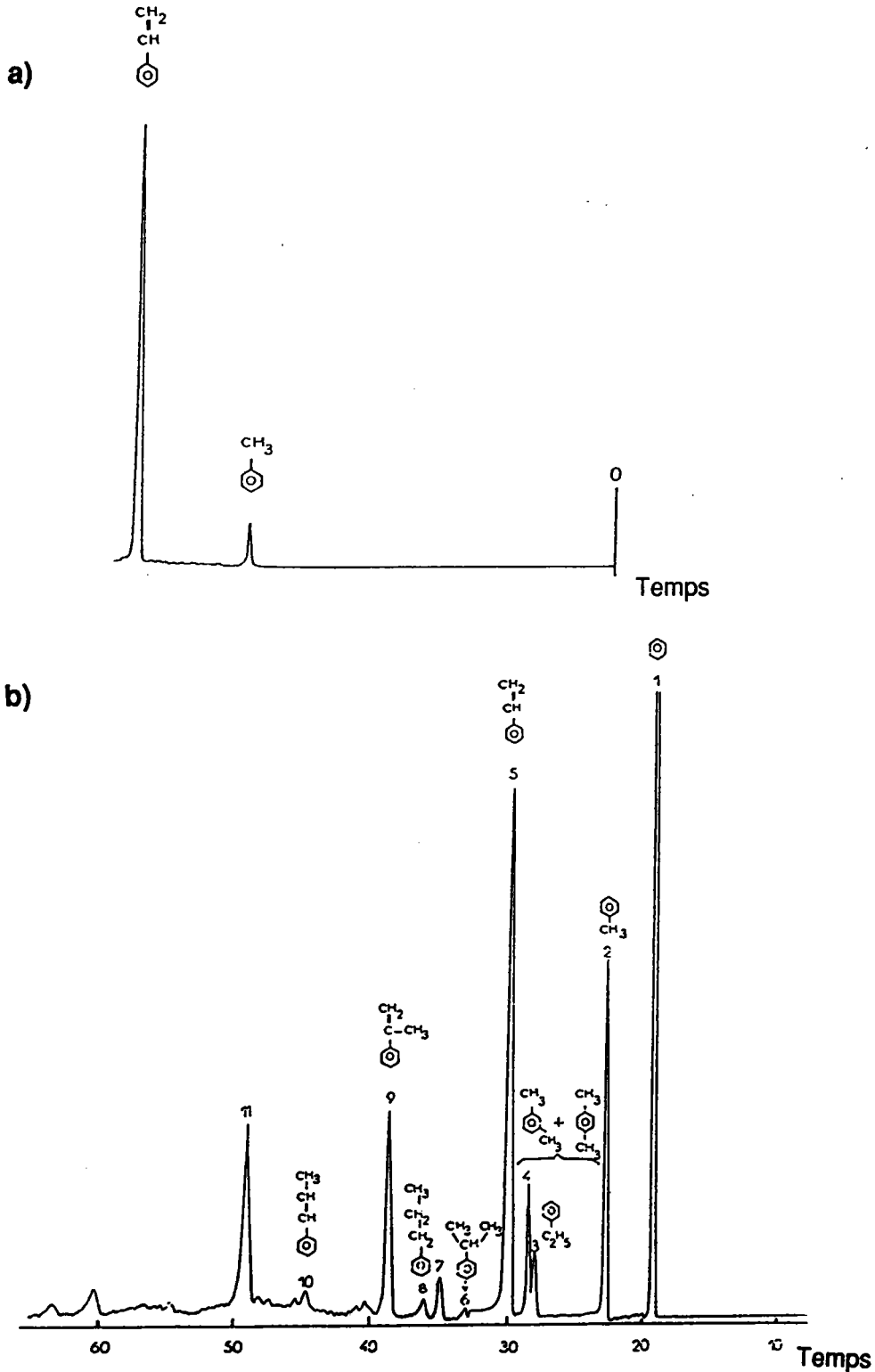


Figure 23 : Pyrogrammes pour un copolymère du styrène : DVB (96 : 4), en fonction de sa charge à une température de pyrolyse de 550°C. a) 100 µg, b) 650 µg., pic du styrène est atténué (119).

Les caractéristiques des systèmes de pyrolyse en mode pulsé et en mode continu sont présentées dans le tableau 11 (115).

Caractéristique	MODE PULSE	MODE CONTINU
•montée en température	rapide et mesurable	pas précise
•température de pyrolyse	atteint T_{eq} avec un TRT petit.	pas connue mais plus bas que la temp. du réacteur.
•dégradation isothermique	atteinte avec TRT petit	difficile
•transfert de la chaleur à l'échantillon	rapide avec des échts. de petites masses	lent
•transfert de la chaleur à l'intérieur de l'écht.	rapide	lent
•dépendance sur le débit	faible	grande
•libération des produits primaires	rapidement	lentement
•réactions secondaires	peu probables	très probables
•sensibilité du détecteur requise	haute	basse
•montage de l'échantillon	avec soin	facilement
•reproductibilité	haute	basse
•échelle	μg	mg

Tableau 11 : Caractéristiques des systèmes de pyrolyse (115).

ii) Types d'appareils de pyrolyse

-MODE PULSE

Avec le filament chauffé et le point-curie, (figures 24 et 25) (120, 121), l'échantillon est déposé directement sur le filament ou le fil ferromagnétique. Les systèmes de pyrolyse laser seront considérés lors de la présentation du LAMMA-500.

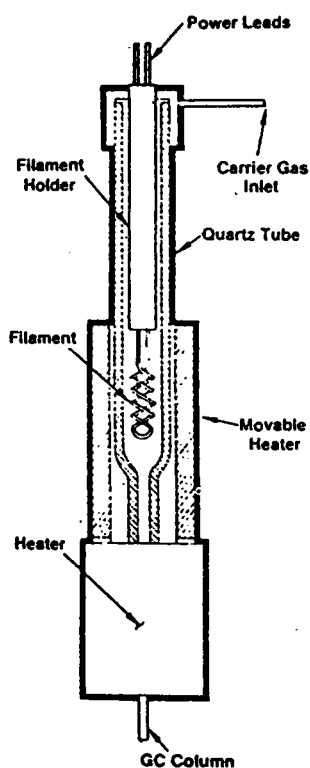


Figure 24 : Système de pyrolyse du filament chauffé (120).

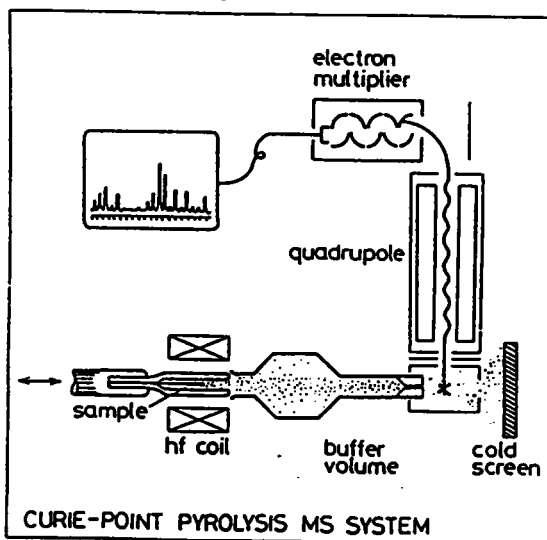
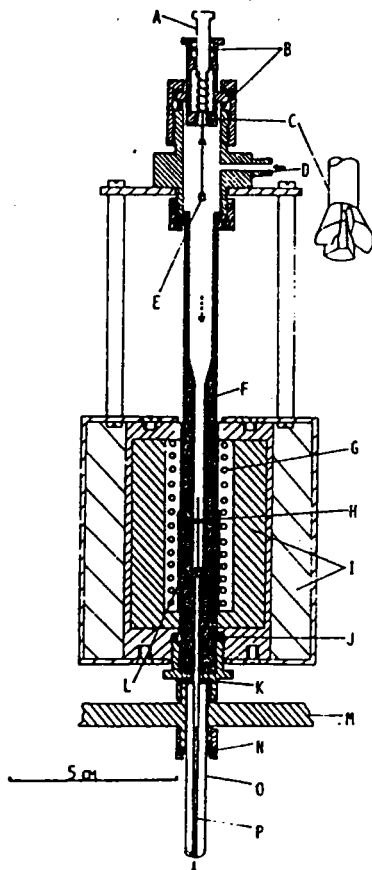


Figure 25 : Système de pyrolyse du Point-Curie (121).

- MODE CONTINU

La figure 26 représente un four tubulaire en position verticale. Il peut être couplé, ainsi que le système par filament chauffé, à un chromatographe en phase gazeuse ou directement à un spectromètre de masse (120).



Schematic diagram of a vertical furnace-type pyrolyzer with fall-down device for sample introduction: (A) push button, (B) O-ring, (C) fall-down device, (D) carrier gas inlet, (E) sample holder, (F) quartz tube, (G) heater coil, (H) hang-up gig, (I) heat insulation, (J) heat-resistant O-ring, (K) Teflon O-ring, (L) silver foil, (M) gas chromatographic body, (N) heat-resistant O-ring, (O) glass micropacked column, (P) packing material

Figure 26 : Four tubulaire (120).

Tous ces types de pyrolyseurs ont leurs avantages et leurs inconvénients. Le choix du type de pyrolyseur est réalisé en fonction de la nature du produit à analyser. Quelques aspects des différents pyrolyseurs sont cités ci-dessous (115):

Caractéristique	Filament chauffé	Point-Curie	Four solides	Four volatiles
Taille d'échantillon(µg)	0,1-500	0,1-500	50-5000	0,001-10
Etat d'échantillon	solide	solide	solide	volatile
Fluctuation de température	continu	discrète	continu	continu
Gamme de température °C	1000	980	1500	800
TRT	10ms	70ms-2s	0,2s-1min.	-

iii) Pyrolyse - Chromatographie en phase gazeuse PY-GC

En 1966, Levy a écrit une revue très complète sur la pyrolyse-GC (122). Depuis, cette technique a vu naître de nouvelles applications dans de nombreux domaines, et particulièrement dans l'analyse des polymères :

POLYMER	REFERENCE
POLYACRYLONITRILE	123
CAOUTCHOUC NATUREL ET SYNTHETIQUE	124, 125, 126, 127
POLYSTYRÈLE	128
SULFONE	129
URETHANE	130
NYLON	131, 132, 133, 134
COPOLYMERES	135, 136
POLYOLEFINES	137
POLYBUTADIENNE	

Tableau 12 : Application de la Py-GC à l'analyse de différents polymères.

La mise en oeuvre des systèmes de Py-GC est relativement facile. Toutefois, il faut porter beaucoup d'attention aux différentes étapes de pyrolyse, de séparation, de détection, d'identification et de quantification. L'objectif est d'obtenir un système intégré, qui soit à la

fois efficace et reproductible. Afin de contrôler ceci, des tests de corrélation et de standardisation ont été menés (138, 139) : les résultats obtenus par différents laboratoires, pour un même polymère dans des conditions d'analyses spécifiques, sont tout-à-fait comparables.

Il est conseillé de calibrer le chromatographe avec un liquide standard et le pyrolyseur avec un polymère standard. La calibration du pyrolyseur implique l'ajustement de la température finale, du temps de montée en température TRT, et/ou de la taille de l'échantillon.

De nombreuses études de caractérisations des polymères ont été effectuées par Py-GC, comme par exemple des études cinétiques de la dégradation du polystyrène (140, 141). Il a été ainsi confirmé que l'énergie d'initiation lors de la dégradation du PS ionique par scission est un processus du premier ordre et que cette énergie d'activation est comparable à l'énergie de dissociation de la liaison C-C. Dans le cas du PS radicalaire, l'énergie d'activation est alors inférieure et facilement comparable aux valeurs proposées pour les endroits supposés être des "points faibles" de la chaîne, par exemple, les liaisons "Tête à Tête", les points de branchements ou les insaturations(141).

Les résultats obtenus par Blasius et coll. (142, 143, 144, 145) et le travail de thèse de Lohde (146) sur la pyrolyse-GC (point-curie) des résines échangeuses d'ions cationiques et anioniques nous paraissent particulièrement intéressants dans le cadre de notre travail. Dans ces

études, ils ont pu déterminer le degré de réticulation du DVB employé dans des résines commercialisées, et constater une formation de composés soufrés favorisée lorsque la résine cationique sulfonée est pyrolysée sous forme H^+ et non pas sous forme Na^+ etc... Si la résine est pyrolysée sous forme de Na^+ , le rapport des produits de pyrolyse DVB/éthylbenzène augmente.

La figure 27 ci-dessous présente le chromatogramme de la pyrolyse et le tableau d'identification des produits de dégradation de la résine cationique sulfonée Dowex 50 WX12 (Dow Chemical Co.), sous forme H^+ .

Sur ce pyrogramme, 56 produits de pyrolyse ont pu être séparés. La température de pyrolyse est stabilisée à $770^{\circ}C$ pendant 2 secondes :

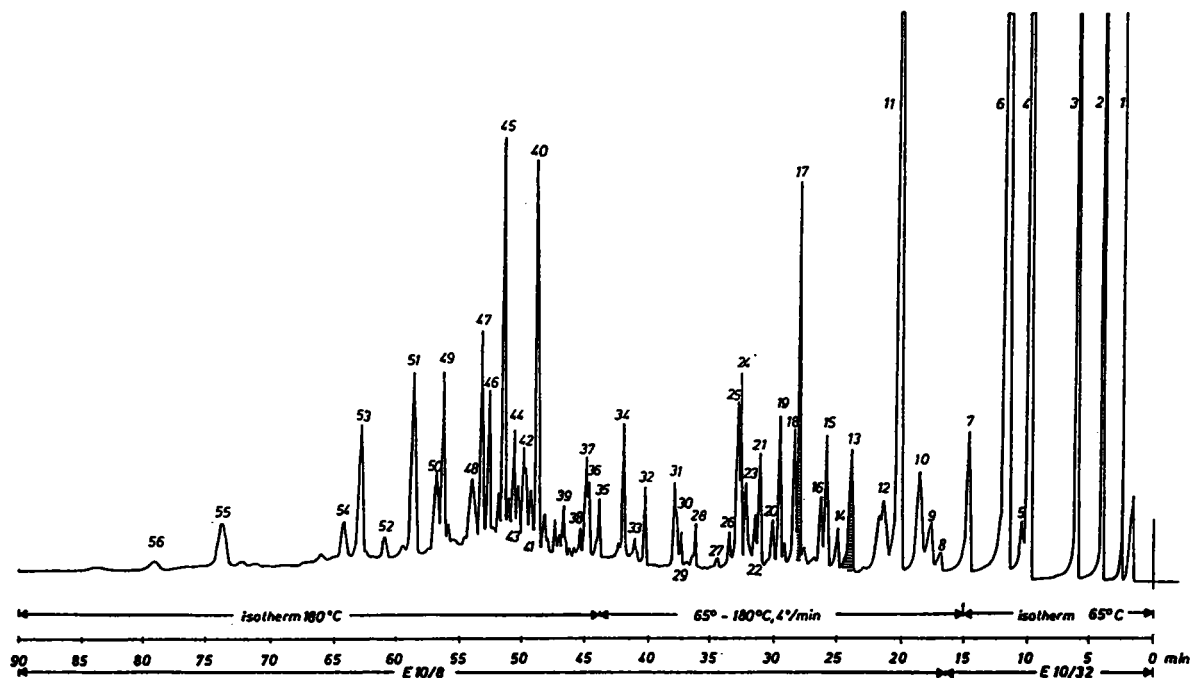


Figure 27 : Pyrogramme Py-GC de la résine DOWEX WX12 sous forme H^+ , (142, 146).

L'identification des pyrolysats est basée sur trois critères :

A) Comparaison avec les temps de rétention d'un mélange étalon, obtenus dans les mêmes conditions par GC-MS,

N°.Pic	Identification	Selon critère
1	CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , CO ₂	C
2	BENZENE	A, B, C
3	TOLUENE	A, B, C
4	ETHYLBENZENE	A, B, C
5	m- ou p-XYLENE	A, B, C
6	STYRENE	A, B, C
7	ISOPROPYLBENZENE	A, B, C
8	ALLYLBENZENE	A, B, D
9	n-PROPYLBENZENE	A, B, C
10	m- et p-METHYLSTYRENE	A, B, C
11	a-METHYLSTYRENE	A, B, C
12	m- et p-METHYLSTYRENE	A, B, C
13	INDANE	A, B, C
14	INDENE	A, B, C
15	m-DIETHYLBENZENE	A, B, C
16	p-DIETHYLBENZENE	A
17	m-ETHYLVINYLBENZENE	A, B, C
18	p-ETHYLVINYLBENZENE	A
19	m-DIVINYLBENZENE	A, B, C
20	p-DIVINYLBENZENE	A
24	NAPHTHALENE	A, B, C
25	2,3-BENZOTHIOPHENE	C
30	4- ou 5-METHYLBENZOTHIOPHENE	C
31	1-METHYLNAPHTHALENE	A, B, C
32	BIPHENYL	A, B, C
33	ETHYLBENZOTHIOPHENE	C
34	DIPHENYLMETHANE	A, B, C
36	1,2-DIPHENYLETHYLENE	A, B, C
37	1,2-DIPHENYLETHANE	A, B, C
38	1,2-DIPHENYLETHANE	C
40	1,3-DIPHENYLPROPANE	C
48	ANTHRACENE	A, B, C
21	INCONNU M/Z 130	-
22	INCONNU	-
26	INCONNU	-
27	INCONNU	-
23	INCONNU M/Z 138	-
28	INCONNU M/Z 142	-
29	INCONNU M/Z 142	-
35	INCONNUS M/Z 166 ET 182	-
39	INCONNUS M/Z 164 ET 184	-
41	INCONNU	-
42	INCONNUS M/Z 192 ET 208	-
43	INCONNU	-
44	INCONNUS M/Z 180 ET 176	-
45	INCONNUS M/Z 194 ET 206	-
46	INCONNU M/Z 192	-
47	INCONNU M/Z 206	-
49	INCONNU M/Z 204	-
50	INCONNU M/Z 192	-
51	INCONNUS M/Z 210 ET 204	-
52	INCONNU	-
53	INCONNU M/Z 204	-
54	INCONNU M/Z 218	-
55	INCONNU M/Z 218	-
56	INCONNU	-

Tableau 13 : Identification des pyrolysates de la résine DOWEX WX12 (142, 146).

B) Comparaison des spectres de masse avec ceux de l'étalon,

C) Recherche dans une bibliothèque de spectres de masse.

De cette manière, vingt-trois produits ont pu être identifiés (tableau 13), dont sept seulement par le critère C, parmi lesquels se trouvent le 2,3-benzothiophène, le 4 ou 5-méthylbenzothiophène et l'éthylbenzothiophène.

iv) Pyrolyse - Spectrométrie de masse PY-MS

La Py-GC présente quelques inconvénients, notamment au niveau du temps nécessaire d'analyse. Ce temps peut être particulièrement long pour des éluions de mélanges complexes (150 à 300 produits, comme par exemple dans le cas des biopolymères ou des microorganismes). Un autre problème est que tous les composés ne peuvent pas être élués par la colonne chromatographique, notamment les plus lourds. De petites variations de pression, de débit ou de température peuvent faire varier les temps de rétention et la résolution des pics chromatographiques. Les progrès réalisés dans l'instrumentation en spectrométrie de masse et l'utilisation de systèmes informatiques plus performants ont contribué au développement actuel de la Py-MS. Le couplage direct d'un spectromètre à un système de pyrolyse apporte certains avantages (147):

- Les pyrogrammes de masse sont caractéristiques et permettent des identifications par "empreinte spectrale",

- Des renseignements chimiques par analyse "directe" sont parfois obtenus,
- Les analyses sont très rapides,
- L'échelle de masse, linéaire et reproductible, avec sa ligne de base uniforme facilite la collection de renseignements pour le traitement par ordinateur,
- De nombreux logiciels pour des analyses des composants principaux (PCA), pour des analyses statistiques, etc...sont disponibles.
- Le transfert des produits du pyrolyseur au spectromètre est très efficace, permettant une très haute sensibilité de détection des produits,
- La détection des composés très polaires ou des produits instables est possible,
- La technique est facilement automatisable,
- Grâce à la rapidité de la technique, l'analyste peut passer des étalons et obtenir de nouveaux renseignements. Ainsi l'interprétation ne dépendra pas seulement des banques de données,
- Les applications sont nombreuses :

**Biologique
et Médicale**

**Géochimique
et Environnementale**

**Industrielle
et Criminologique**

biopolymères
microorganismes
cellules et tissus
fluides humaines
fractions
biochimiques

géopolymères
sédiments
matière humique
eau et boues
particules
atmosphériques

plastiques et fibres
revêtements
produits naturels
vaccins et drogues
boissons et
nourritures

La séquence des évènements de Py-MS est présentée sur la figure 28

(115). Les facteurs importants à noter sont :

- Un seul composé de pyrolyse peut donner plusieurs pics sur le spectre (pyrogramme de masse) : des fragmentations sont tout à fait possibles dans la source d'ions.
- Plusieurs composés de pyrolyse peuvent se fragmenter en donnant le même ion fragment.
- Les composés isomériques de même masse donnent un seul pic sur le "pyrogramme de masse" (résolu par le Py-GC-MS).

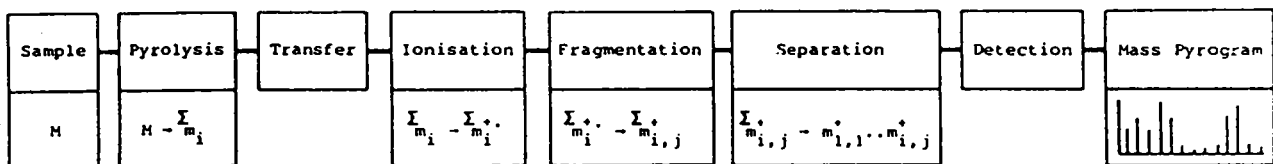


Figure 28 : Séquence des évènements de la Py-MS (115).

L'exemple d'identification d'un tuyau en matière polymérique par analyse Py-MS en mode pulsé est illustré par les figures 29, 30 et 31 (148). Dans le cas présent, il s'agit d'un mélange des copolymères du styrène-butadiène (fig.30) et du acrylonitrile-butadiène, (fig. 31), où parmi les pics caractéristiques de ces copolymères, on retrouve : m/z 53 = A, acrylonitrile ; m/z 54 = B, butadiène ; m/z 104 = S, styrène. Le pic PBNA est le phényl- β -octylphtalate (m/z 219), identifié comme un additif

plastifiant. Egalement, le BHT qui est un antioxydant de type phénolique a été identifié dans le spectre du copolymère de l'acrylonitrile-butadiène. Les analyses ont été effectuées avec un système de pyrolyse "point-curie" à une température de 610 °C sur 4 µg de produit. Le temps de montée en température est de 5 secondes et le spectromètre a fonctionné en mode d'ionisation par impact électronique à 11 eV, privilégiant ainsi la détection des pics moléculaires.

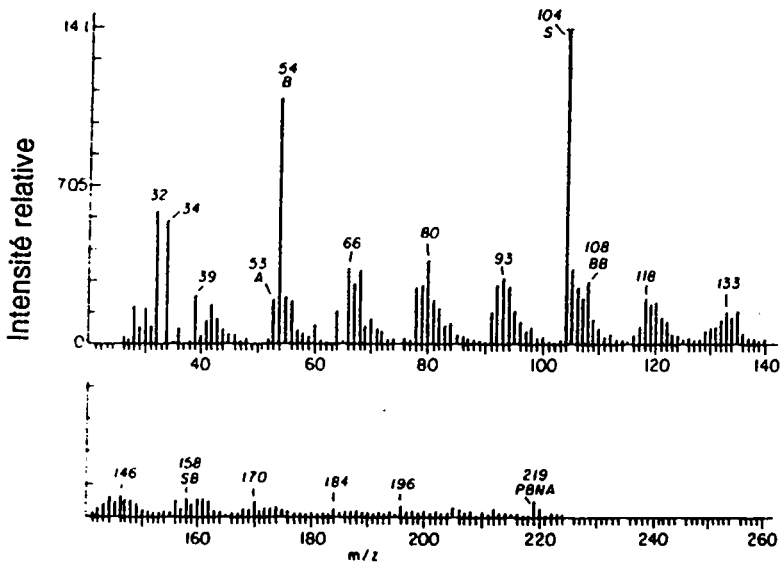


Figure 29 : Spectre Py-MS d'un tuyau polymérique.

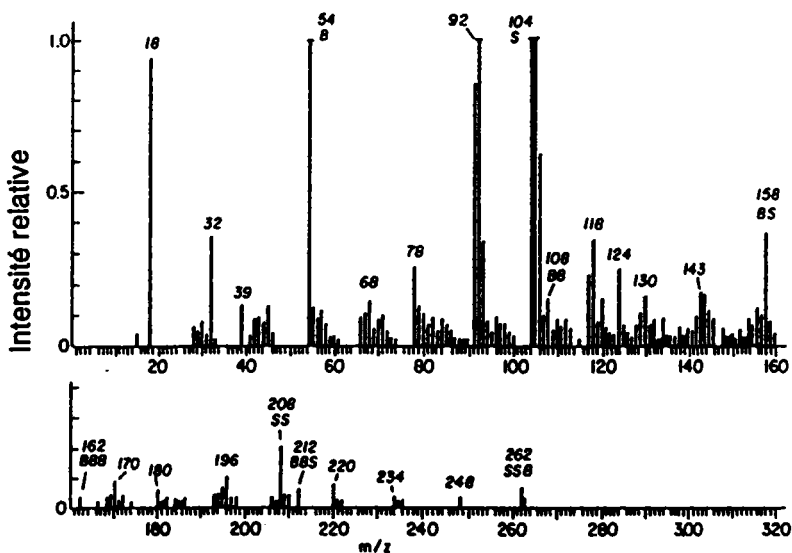


Figure 30 : Spectre Py-MS du copolymère styrène-butadiène, où S et B sont les monomères respectifs.

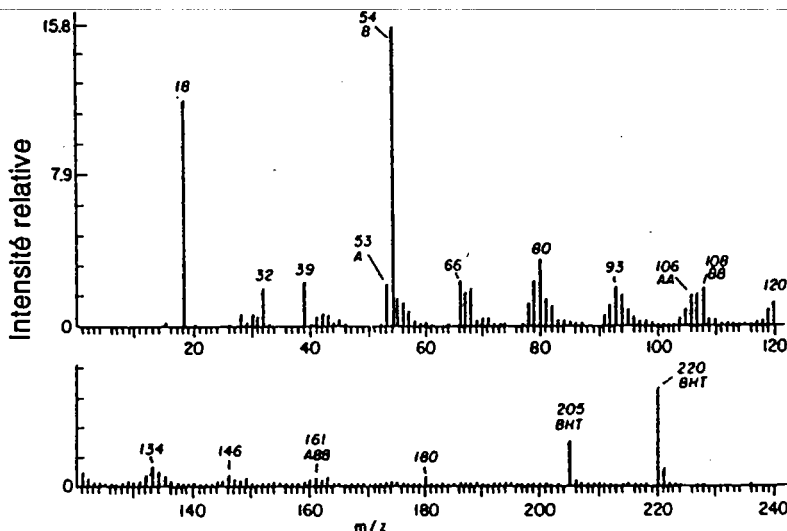


Figure 31 : Spectre Py-MS du copolymère acrylonitrile-butadiène.

Dans le cadre de notre étude, les spectres Py-MS, (figures 32, 33, 34 et 35), les composés suivants sont particulièrement révélateurs :

- Le polystyrène,
- La résine cationique DOWEX 50 WX8 sous forme H^+ ,
- La résine anionique DOWEX 1X2 sous forme Cl^- ,
- La résine anionique DOWEX 2X8 sous forme Cl^- .

Ils proviennent du livre publié par Meuzelaar, Haverkamp et Hileman (147). Le pyrolyseur est du type "point-curie" et les données expérimentales sont les suivantes :

- T_{eq} : $510^{\circ}C$
- TRT : 0,1s
- Temps total de chauffage : 0,9 s
- Impact électronique : 14 eV

- Gamme de masse m/z 15-162

- Nombre de balayages accumulés :150.

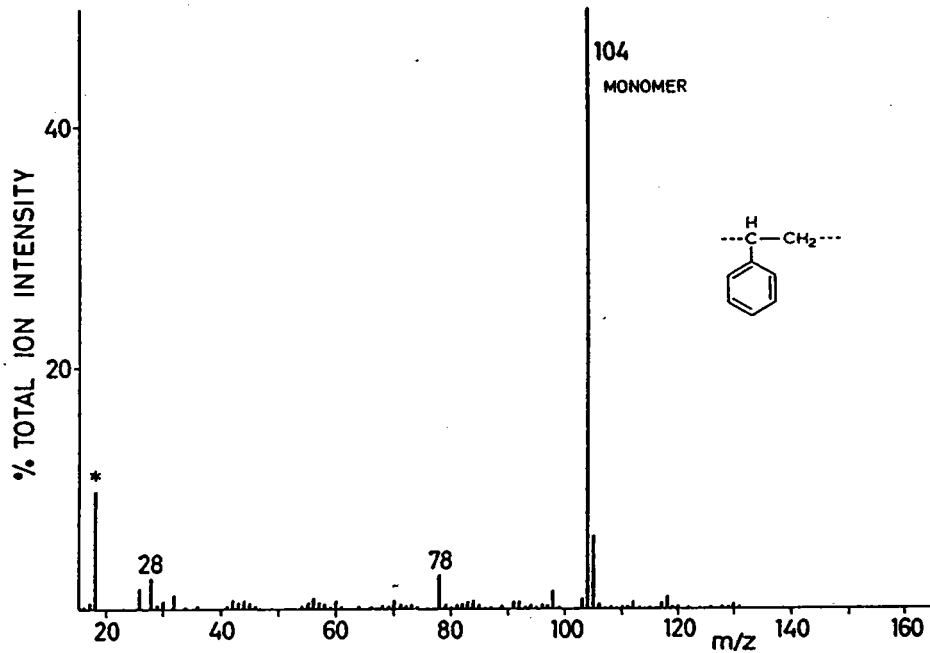


Figure 32 : Spectre Py-MS du Polystyrène ($M_w = 270,000$) : ce simple spectre montre le monomère (m/z 104), un peu de benzène (m/z 78) et un peu de phénylpropène (m/z 118), (147).

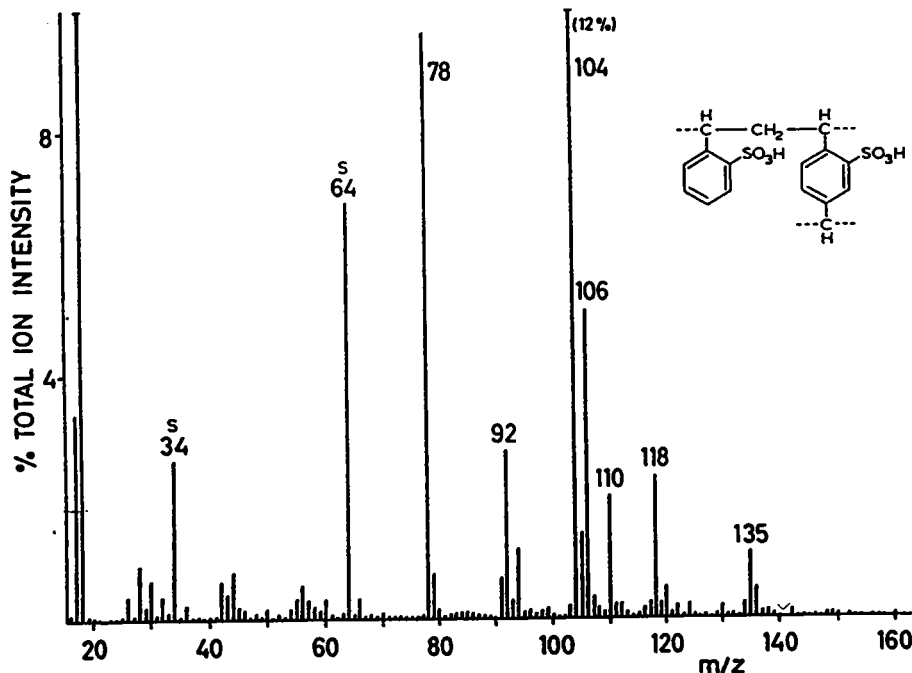


Figure 33 : Spectre Py-MS du DOWEX 50WX8 sous forme H^+ :

Ce spectre montre le pic du monomère du styrène (m/z 104). La présence réelle du divinylbenzène n'est pas mise en évidence (le pic m/z 130 se confond avec le bruit de fond). Les pics à m/z 78, 92, et 118 doivent être respectivement le benzène, le toluène et le phénylpropène. Le pic (m/z 64) est le SO_2^+ , dérivé du groupement $-SO_3H$. Les présences de H_2S^+ (m/z 34) et probablement du thiobenzène (m/z 110) semblent être représentatives d'un processus de réduction du groupement sulfonique soit dans le polymère, soit pendant le processus de pyrolyse, (147).

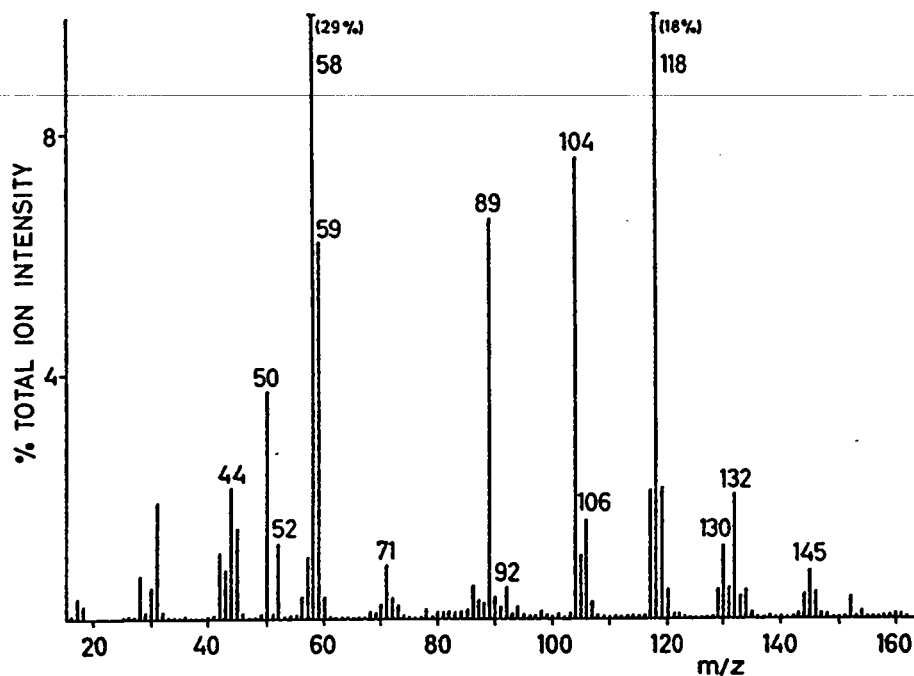


Figure 34 : Spectre Py-MS du DOWEX 2X8 sous forme Cl⁻ :

Les pics à m/z 92, 104, 106, 118 (130) et 132 (alkylbenzènes) sont caractéristiques de la chaîne polymérique. Les pics à m/z 50, 52 (CH₃Cl⁺), 58 (Me₂N=CH₂⁺), 59 (Me₃N⁺), 71 (N,N-diméthylvinylamine) et 89 (N,N-diméthylaminoéthanol) sont tous caractéristiques du groupement amino, (147).

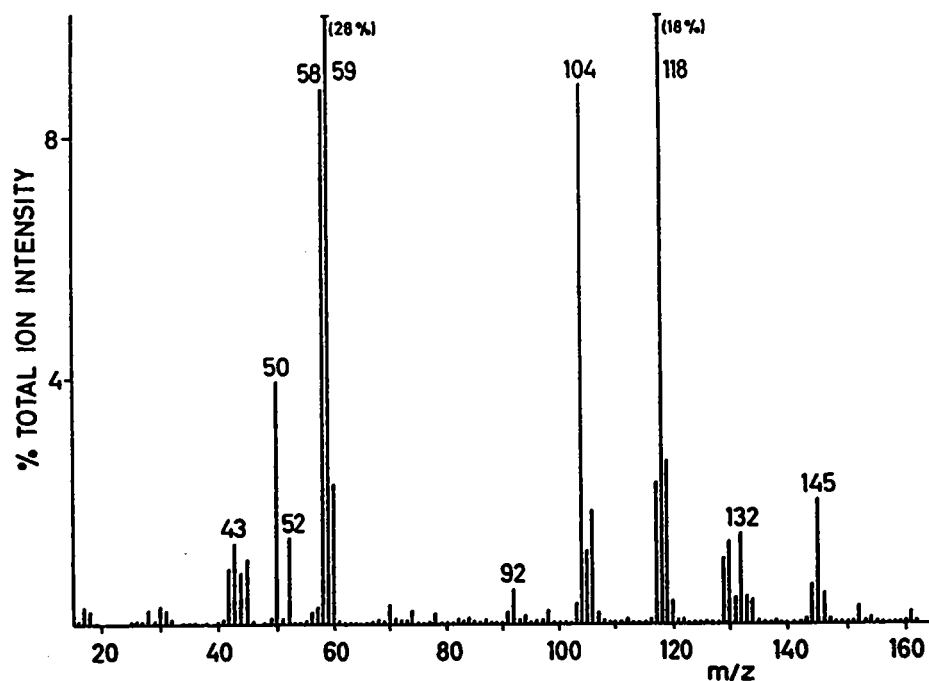


Figure 35 : Spectre Py-MS du DOWEX 1X2 sous forme Cl⁻ :

Il est comparable au spectre précédent. Les pics à m/z 92, 104, 106, 118 (130), 132 proviennent de la chaîne polymérique, et les pics m/z 50, 52, 58, 59 sont dérivés du groupement fonctionnel, (147).

v) Pyrolyse - GC - MS

La troisième née des techniques de pyrolyse couplée à un détecteur analytique, la Py-GC-MS, malgré son retard sur la Py-GC et la Py-MS, est une technique d'analyse encore plus performante. En effet, les avantages de la Py-GC sont combinés avec ceux de la Py-MS. Par conséquent, la Py-GC-MS est une technique à la fois quantitative et qualitative. Il sera inutile de reprendre les avantages et les inconvénients de la chromatographie et la spectrométrie de masse mentionnés dans les précédentes sections, mais Il suffit de dire que la Py-GC-MS permet une analyse "Directe" sur des matériaux qui ne se donnent pas à l'analyse par d'autres techniques spectroscopiques ou chromatographiques. Les applications de cette technique sont très vastes : à titre d'exemple, on cite l'analyse des résines, de la peinture, des fibres, des polymères, des colles et des composites polymériques (149, 150).

Avant de terminer cette section, il faut noter que de nouvelles techniques sont en cours d'élaboration, par exemple la Pyrolyse-GC-FTIR (151). Dans les années qui viennent, il est plus probable que d'autres techniques "hybrides" et peut être d'autres systèmes de pyrolyseurs seront développés. La base de toutes ces techniques est le système de pyrolyseur et si l'on est confronté au choix d'un système de pyrolyse, notre jugement doit admettre les conditions suivantes :

1/ Pour réduire le problème des dégradations compétitives, la montée en température doit être rapide (10 à 100 msec.),

2/ Une température d'équilibre est définie, (par exemple 500 °C pour des polymères synthétiques) afin de permettre une décomposition complète sans pour autant avoir des fragments non-caractéristiques.

3/ Le système doit comprendre un transfert rapide de la zone de pyrolyse des produits formés, pour réduire la risque d'avoir les réactions secondaires éventuelles entre les pyrolysats.

4/ Le poids de l'échantillon pourrait-être faible si la composition est représentative. Aussi, une petite quantité de produit utilisé donne une pyrolyse homogène. Autrement, pour simuler les résultats obtenus sur une plus grande échelle, la masse de l'échantillon doit être plus élevée. Dans la plupart des cas, on emploie une quantité de l'ordre du microgramme.

Le tableau 14 présente les avantages et les inconvénients de deux systèmes de pyrolyse les plus couramment employés : "Pulsé ou Flash" et "Continu ou Lent" (152) :

Technique	Avantages	Inconvénients
Pyrolyse Flash GC-MS	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reproductible et rapide. 2. Analyse MS de chaque pic est obtenue. 3. Analyse quantitative des pics GC. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Seulement une trace cumulative de GC par pyrolyse. 2. Ne détecte que des composés thermiquement stables. 3. Ne détecte que des composés de basse masse moléculaire.
Pyrolyse Lente	<ol style="list-style-type: none"> 1. Des balayages répétitifs permet une collection de spectres pendant pyrolyse. 2. Permet la détection des différentes étapes de dégradation. 3. Pyrolyse sous vide permet la détection de composés thermiquement instables. 4. Les temps de transfert des pyrolysats d'une zone de pyrolyse au détecteur sont courts. 5. Permet la détection des hautes masses moléculaires. 6. Des expériences de MS sont possibles (balayages couplés, CAD, haute résolution etc.) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Produits de pyrolyse détectés en mélange sur le spectre de masse. Il nécessite une interprétation experte. 2. L'analyse quantitative est parfois imprécise.

Tableau14: Avantages et inconvénients des systèmes de pyrolyse (152)

Effectivement, les deux systèmes de pyrolyse sont complémentaires et doivent être employés pour l'étude de pyrolyse du polymère. La technique "Flash" est facilement adaptable et couramment employée ; pourtant elle ne permet que la détection des composés de basses masses qui sont thermiquement stables et non-réactifs. La technique dite "Lente" permet de suivre en continu les produits de pyrolyse, et permet la détection de molécules de masse élevées (153). En effet cette technique donne des résultats comparables à ceux obtenus lors d'une analyse thermogravimétrique (14, 21, 152).

4. ANALYSE DE POLYMERES PAR LA SPECTROMETRIE DE MASSE

A IMPACT LASER

Le laser est une source d'ionisation appliquée avec succès à l'analyse des polymères (154, 155, 156, 157). Les résultats obtenus avec la spectrométrie de masse à impact laser apportent des renseignements structuraux sur le monomère et permettent la détermination des poids moléculaires moyens. Cette technique est de grande actualité et à ce jour, peu de travail a été effectué sur l'étude des polymères dégradés.

Les avantages des lasers pour la vaporisation et l'ionisation des matériaux sont variés. Tout d'abord, c'est un moyen facile d'obtenir le matériau sous forme gazeuse et de former des ions. Puis, le rendement ionique est assez bon pour permettre la détection dans le spectromètre. Ensuite, la préparation de l'échantillon est minime. Enfin, l'analyse est "Directe".

Quand le laser est en mode pulsé, il est possible de le coupler à un spectromètre de masse à temps de vol ou à un spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions, car ces deux spectromètres fonctionnent dans un mode dit "pulsé".

De plus, de nouvelles techniques d'ionisation résonante multiphotoniques ont été récemment développées (158, 159).

Ce n'est pas ici notre objectif de passer en revue ces différentes techniques mais cependant, pour la compréhension des deux parties qui suivent, les principes de base seront soulignés .

a) Principes de base de l'Ionisation Laser

Le débat est toujours ouvert à propos de la compréhension des processus d'ionisation / désorption laser (160, 161, 162). La formation d'ions par laser est fonction de plusieurs paramètres : la morphologie de l'échantillon, son énergie de réseau, son potentiel d'ionisation, la densité de puissance laser, la longueur d'onde, la focalisation du faisceau, la durée de pulsation etc... Aussi peut-on dire que la formation des ions est un processus extrêmement complexe. La revue de Muller (163) considère les aspects de l'interaction laser-matière. L'irradiance d'un faisceau laser pulsé (pendant une durée de quelques nanosecondes ou même quelques picosecondes) au point d'impact peut atteindre des valeurs de 10^{11} W/cm². Une irradiance moyenne (10^7 à 10^{11} W/cm²) provoque plusieurs phénomènes d'interaction. D'abord, l'absorption non-linéaire des premiers photons conduit à la formation de paires d'électrons-trous et de charges de surface avec émission de photo-électrons. Ensuite, intervient l'ionisation des atomes et molécules des premières couches de la surface. Ce processus est thermique, impliquant la formation d'un microplasma au point d'impact. Les interactions dans la phase gazeuse, au-dessus de la surface de l'échantillon doivent être prises en compte (164). Comme il y a beaucoup plus de neutres que d'ions formés (approximativement 1 pour 10000), les collisions ion-molécules se produisent dans la couronne du microplasma, formant des ions clusters. La formation des ions peut être un processus photonique dans la mesure

où les derniers photons de l'impulsion (> dizaine de nanosecondes) sont réabsorbés par des espèces dans la phase gazeuse (165, 166).

Si l'irradiance est inférieure à 10^6 W/cm², les phénomènes de désorption laser prédominent. Au point chaud de l'impact, des ions élémentaires sont formés, comme Na⁺ et K⁺ (ils ont en effet un faible potentiel d'ionisation) et ces derniers réagissent avec les molécules organiques de la surface pour donner des ions cationisés (M+Na)⁺, (167, 168). Les ions quasimoléculaires ainsi que les ions protonés (M+H)⁺ sont également formés. En ions négatifs, (M-H)⁻ est préférentiellement formé et, s'il y a des protons labiles, des réactions de capture d'électrons ou la présence d'anions (halogénures) sont aussi possibles.

Donc, les ions sont formés à la suite d'un transfert d'énergie thermique ultrarapide inférieur à la microseconde. La montée en température est tellement rapide que les réactions de décomposition ne sont pas favorisées cinétiquement, contrairement à la pyrolyse conventionnelle où l'ionisation thermique est en compétition avec la dégradation thermique de l'échantillon (169).

Un faisceau laser bien focalisé avec une irradiance supérieure à 10^6 W/cm², crée des conditions qui correspondent à celles d'un équilibre thermodynamique local (LTE : Local Thermodynamic Equilibrium). Il est possible de calculer le degré d'ionisation à partir de la relation de Saha Eggert (163):

$$\alpha_X = \frac{n_e n_i}{n_0}$$

α_X , n_i , n_e , n_0 sont respectivement les populations électroniques,

ioniques et neutres du microplasma. Connaissant le degré d'ionisation et l'irradiance, le type de laser, et les caractéristiques physiques du matériau, on peut alors calculer la température du microplasma. Celle-ci peut varier entre 6000 et 15000 Kelvins.

Quelques travaux importants, réalisés dans le domaine de l'ionisation laser sur des molécules organiques, sont présentés dans le tableau 15 (170), avec des caractéristiques instrumentales importantes (171, 172, 173). La plupart des références concernent les instruments de type microsonde (174-179).

Les avantages de la microsonde laser sont :

- Sa résolution spatiale de l'ordre d'un μm ,
- L'analyse élémentaire est très sensible (de l'ordre du ppm),
- Des picogrammes de matériaux sont suffisants pour l'analyse,
- Un seul impact laser est nécessaire pour chaque analyse.

Le premier instrument commercialisé par la société allemande Leybold-Heraeus, est l'analyseur de masse par microsonde à impact laser, le LAMMA-500 (LAser Microprobe Mass Analysis). Son concurrent est le LIMA (Laser Ionisation Mass Analysis) commercialisé par Cambridge Instruments, Royaume-Uni. La société Brüker a récemment mis sur le marché un spectromètre à ionisation laser, le TOF-1. Il y a environ 30 à 40 LAMMA dans le monde, et uniquement deux en France: à Metz (LSMCL) et à Paris (IBM). Cette technique sera d'abord présentée avant d'exposer la toute récente microsonde laser FT-ICR MS, unique au monde.

CARACTERISTIQUES	Kistemaker et al.		Wilkins et al.	Leybold-Heraeus
	Amsterdam 1978		Riverside 1985	Cologne
Type de laser	TEA-CO ₂	Nd:verre	TEA-CO ₂	Nd:YAG
Mode	pulsé	pulsé	pulsé	Q-switch
Longueur d'onde (µm)	1,06	1,06	1,06	266
Durée de pulse (ns)	150	10 ⁻⁵	40	15
Energie par pulse (J)	0,1	1	0,3	2 x10 ⁻³
Diamètre de spot (µm)	>10 ²	10 ²	10 ³	0,5 - 5
Puissance normale (W/cm ²)	10 ⁶	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁸	10 ⁷ - 10 ¹¹
Géométrie	90/0	90/0	80/90	90/90, 45/90
Echantillon et support	couche mince sur		couche mince sur	couche mince
	métal	quartz	métal	ou échantillon massif
Spectromètre de masse	secteur magnétique	double focalisation	FTMS	TOF + réflecteur
Gamme de masse	1500	500	7000	?
Résolution du spectromètre	300 à m/z 600	2000 à m/z 400	10 ⁴ à m/z 1000	800 à m/z 208
Détecteur	OMA	plaque photographique	néant	SEM + MCA
Ions	+ / -	+	+ / -	+ / -
Applications	peptides, sucres, biologiques		peptides et polymères	polymères, biologiques,

Tableau 15 : Caractéristiques importantes des systèmes de LD-MS. Kistemaker (170), Wilkins (171), Leybold-Heraeus (172). OMA : analyseur optique à multicanaux, SEM : multiplicateur des électrons secondaires, MCA : analyseur multicanaux, TOF : temps de vol.

b) Analyse de masse par microsonde à impact laser LAMMA-500

L'analyseur de masse par microsonde à impact laser LAMMA-500 (Leybold-Heraeus GmbH, Cologne RFA) est un instrument de microanalyse (il existe également le LAMMA-1000 pour les échantillons plus massifs) qui permet l'analyse en transmission d'échantillons solides (180). Apparu à la fin des années '70 (174), le LAMMA pourrait être classé dans les systèmes de pyrolyse-spectrométrie de masse.

Le LAMMA-500 combine à la fois une haute résolution spatiale (de l'ordre du micron) et une grande sensibilité (de l'ordre du ppm pour les minéraux et de 1 à 10% pour les organiques).

La préparation de l'échantillon est très simple : la matière (dans un état assez fin, par exemple des fibres, des microbilles, des poudres etc.) est déposée sur une grille (TEM) habituellement employée en microscopie électronique. Cette grille est maintenue sur le porte-échantillon qui est placé ensuite dans la chambre d'échantillonnage située entre le microscope et le spectromètre de masse, (figure 36) :

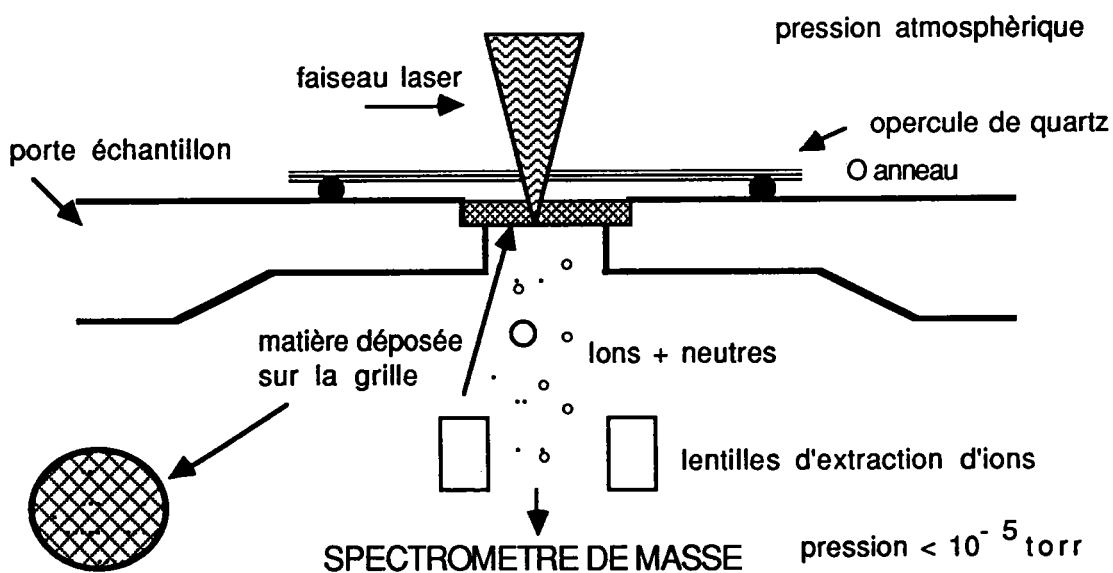
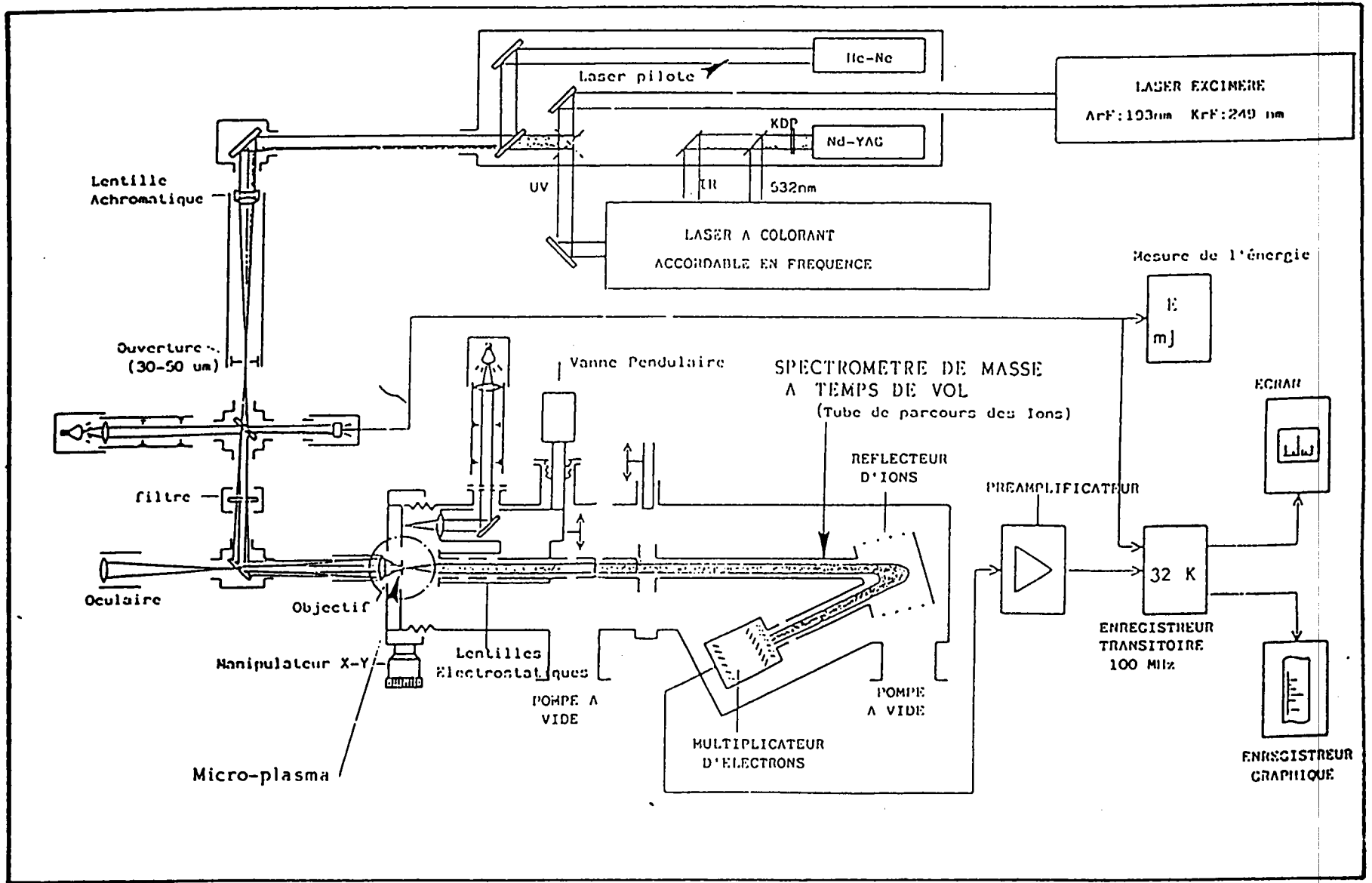


Figure 36 : Disposition de l'échantillon dans le LAMMA-500, en mode de transmission.

La description de l'appareil peut être divisée en quatre parties (figure 37) :

- Systèmes de visualisation et de focalisation,
- Les lasers,
- Spectromètre et système de détection,
- Traitement du signal .

Figure 37 : Microsonde LAMMA-500 avec couplage à un laser à colorant.



i) Visualisation et focalisation

Un microscope (immersion dans l'huile) permet l'observation et la focalisation des faisceaux lasers sur l'échantillon. Ce microscope présente un agrandissement de X320 et X1000, qui permet l'observation de particules de taille de $1\mu\text{m}$. La visualisation de la position du point d'impact du laser ionisant est possible grâce à un laser visible ($\lambda = 633$ nm rouge) de faible puissance, le **laser pilote He:Ne**. La position du point d'impact sur la grille est réglée par un déplacement en X-Y. Le faisceau laser peut être focalisé sur $1\mu\text{m}$ de l'échantillon.

ii) Les lasers

Dans sa version originale, le LAMMA-500 se compose d'un spectromètre de masse à temps de vol (Time Of Flight TOF), couplé à un laser Néodyme:YAG. Le Nd:YAG (Néodyme: Yttrium, Atrium, Germanium) est utilisé en mode Q-switched et pulsé (la durée de la pulsation laser est égale à 10ns.). On peut faire varier la densité de puissance laser entre 10^6 et 10^{10} Watts/cm². Cela correspond à la focalisation ou à la défocalisation du faisceau laser.

Dans notre laboratoire, l'appareil a été modifié par un couplage à un laser à colorant afin d'obtenir une longueur d'onde d'ionisation variable (181). La double harmonique du laser Nd:YAG sert à pomper le laser à colorant. Le colorant utilisé est la Rhodamine 590 Exciton, qui émet entre 565 et 604 nm. Les longueurs d'onde d'ionisation possibles sont calculées selon la formule :

$$1/\lambda = 1/\lambda_1 + 1/\lambda_2$$

<u>Mode de fonctionnement des lasers</u>	<u>Longueurs d'onde (nm)</u>
harmonique visible	565 à 604
harmonique doublé	282,5 à 302
mixage : visible + IR	368 à 382
mixage : harmonique doublé + IR	225 à 232

iii) Spectromètre de masse à Temps de Vol (TOF), et détection de signal

Les ions (+/-) créés à la source, (derrière la grille d'échantillon), (figure 38), sont soumis à une différence de potentiel U tout au long d'un trajet L (1,2m). Ils acquièrent ainsi une certaine énergie cinétique. D'après le principe de la conversion de l'énergie, on peut écrire :

$$E^{\circ} \text{ pot} - E_f \text{ pot} = E_f \text{ cin} - E^{\circ} \text{ cin}$$

E° = énergie à l'état initial

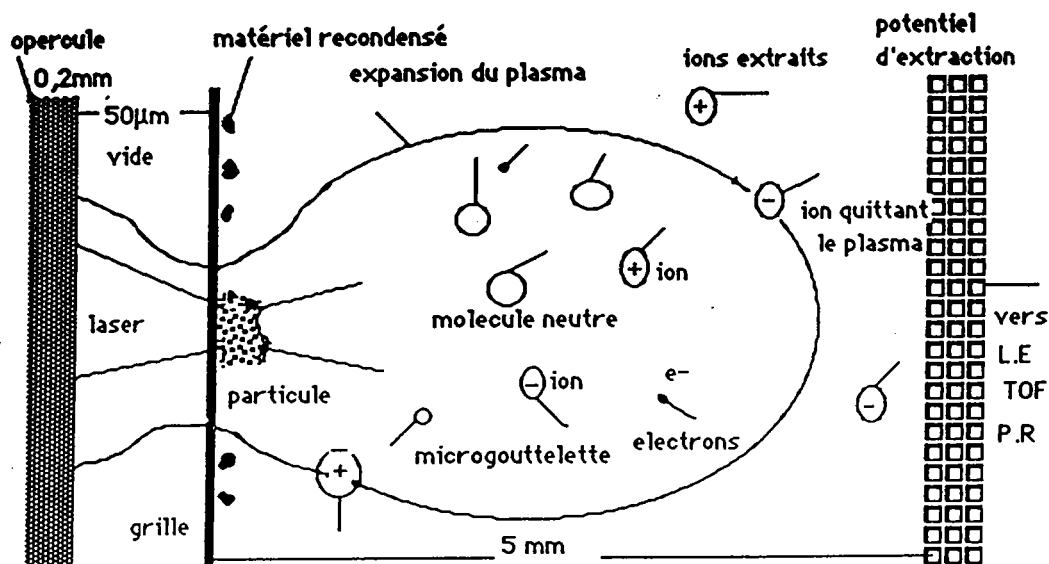
E_f = énergie à l'état final

Lorsqu'un ion de charge q et de masse m est soumis à une différence de potentiel U, ce principe peut encore s'inscrire :

$$qU = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2}m\left\{\frac{L}{t}\right\}^2 \quad \therefore t = K\sqrt{m/q}$$

v = vitesse acquise par l'ion

K = constante



ESPECES FORMEES PAR L'INDUCTION LASER :

- Atomes
- Molécules
- Fragments moléculaires
- Recombinaisons (ex : clusters)

Figure 38 : Source des ions dans le LAMMA-500

On peut remarquer que le temps t mis par les ions pour effectuer le trajet "L" n'est fonction que de leurs masses. Les ions arrivent à la fin de leur trajet ou ils heurtent un électron multiplicateur. Ils déclenchent une cascade d'électrons qui nous donne le signal. Ceci est ensuite préamplifié, puis amplifié et enfin stocké dans la mémoire d'un enregistreur transitoire rapide (Soit le Biomation 8100, dont la résolution temporelle est de 10 ns., soit l'oscilloscope digital (200 MHz.) Nicolet 4094C, dont la résolution temporelle est de 5 ns.). L'affichage du signal est donné avec les axes x (temps) et y (intensité relative). L'oscilloscope permet, entre autres, d'accumuler les spectres et de les stocker sur disquette.

iv) Traitement du signal

Le spectre peut être tracé directement sur papier, sans être linéarisé, ou alors, le signal peut être traité par un programme de linéarisation et sorti sur papier via un ordinateur Apple Macintosh IICX. L'ordinateur est couplé à l'oscilloscope Nicolet et assure la saisie, le traitement et la linéarisation du signal. Le programme d'exploitation a été conçu dans notre laboratoire (182).

Les avantages de la technique sont :

- L'analyse est très rapide et est exprimée en secondes,
- Cette technique est idéale pour analyser les produits non-volatiles ou insolubles,
- La résolution spatiale ($1\mu\text{m}$, $3-4\mu\text{m}^2$) est excellente pour les microanalyses,
- La sensibilité est élevée (ppm pour minéraux, 1 à 10% pour organiques),
- Une très grande variation de la longueur d'onde d'ionisation est possible (entre 220 et 1080 nm, avec une précision de $0,1\text{Å}$).

Les inconvénients sont :

- La plage de masse est trop étroite,
- La résolution du spectromètre est moyenne,
- Impossibilité de réaliser des expériences ion/molécule

Le LAMMA a été conçu initialement pour les analyses biomédicales mais il a rapidement été appliqué à de nombreux domaines, et particulièrement aux polymères. Les spectres LAMMA du polystyrène linéaire (183) en ions positifs et ions négatifs sont présentés sur la figure 39 .

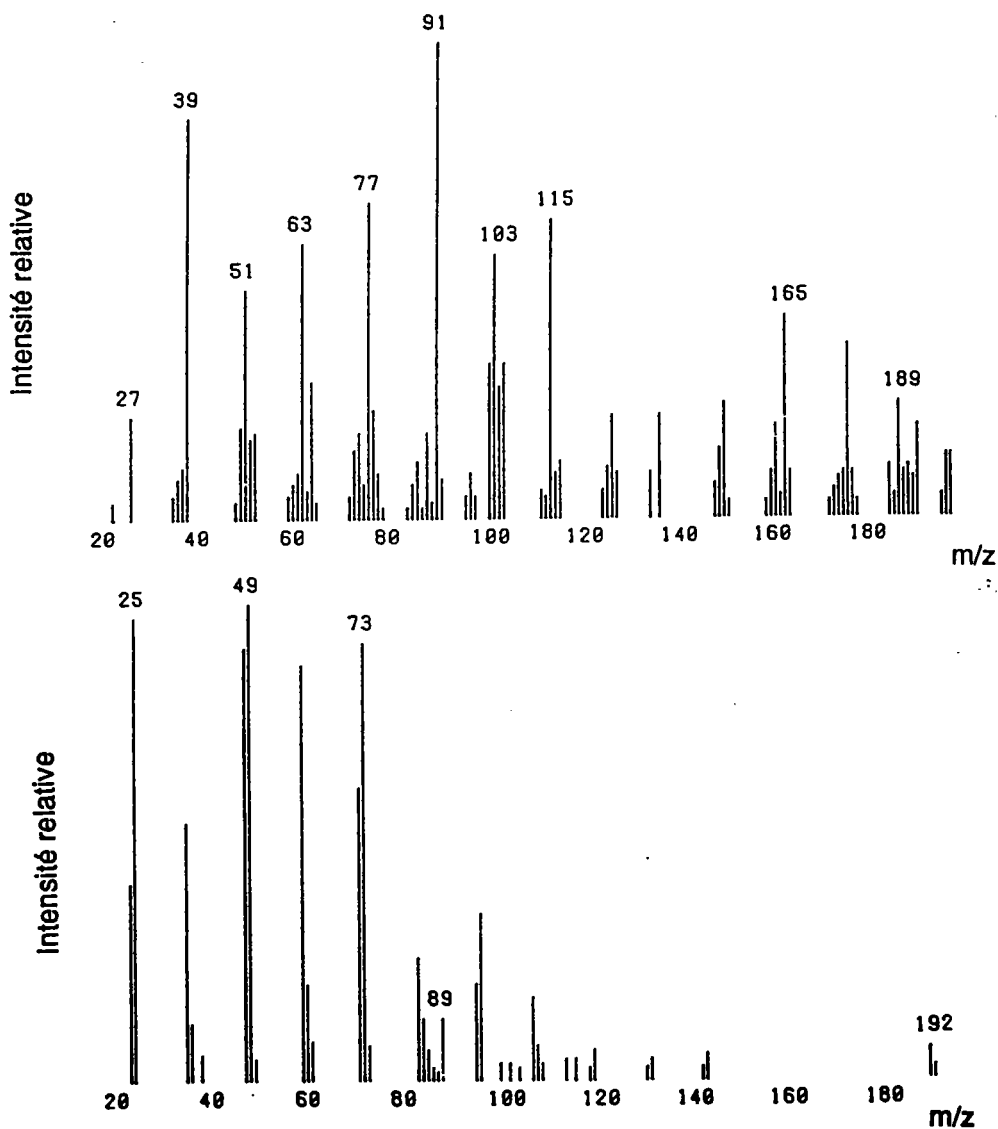



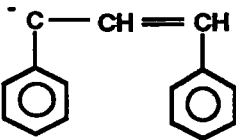
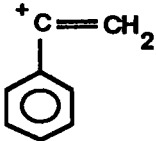
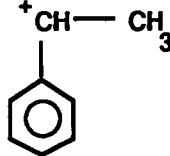
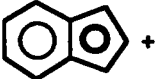
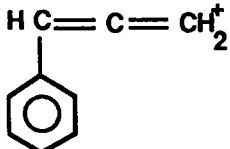


Figure 39 : Spectres LAMMA du polystyrène linéaire (183), a) ions positifs, b) ions négatifs. Echelle de masse : 20 à 200 daltons.

Les structures des ions majeurs proposés par Gardella et coll. (183)

sont les suivants :

<u>Ions Positifs</u>	<u>Masse</u>	<u>Ions Negatifs</u>	<u>Masse</u>
	77		89
	91		192
	103		
	105		
	115		
	193		

c) Spectrométrie de masse par Résonance Cyclotronique des ions à

Transformée de Fourier FT-ICR-MS (FTMS-2000)

La technique de FT-ICR-MS est aussi récente que la microsonde LAMMA. La première référence est celle de Comisarow et Marshall en 1974 (184). Le premier instrument (FTMS-1000) a été commercialisé par la société américaine Nicolet Instrument Corporation en 1981 (185), Un instrument encore plus performant, le FTMS-2000, a été mis sur le marché en 1984. Ce dernier a été modifié en microsonde laser dans notre

laboratoire (186-188). Plusieurs ouvrages et articles ont décrit les principes de piégeage des ions (Ion Trapping), le fonctionnement et les applications analytiques de la FT-ICR-MS (189-195). Cette technique, mises à part ses applications en chimie analytique, est aussi un outil pour étudier des réactions ion/moléculaires en phase gazeuse, intéressant fortement les organiciens (196-199). Nous allons brièvement exposer cette technique.

i) INSTRUMENTATION

La FTMS est consiste de plusieurs éléments :

- Système d'introduction de l'échantillon,
- Système d'ultra-haut vide (10^{-9} torr),
- Système de piégeage des ions (cellule et champ magnétique),
- Système électronique d'excitation, de détection et de transformation du signal par FFT (fast fourier transform),
- Aimant solénoïde supraconducteur de 3,181 Teslas,
- Système informatique,
- Source ionique (EI canon, CI, laser etc.),
- Imprimante et traceur.

Il serait possible d'écrire un ouvrage sur tous ces éléments, mais il nous suffit de décrire le fonctionnement du FTMS, pour la compréhension, par les figures suivantes :

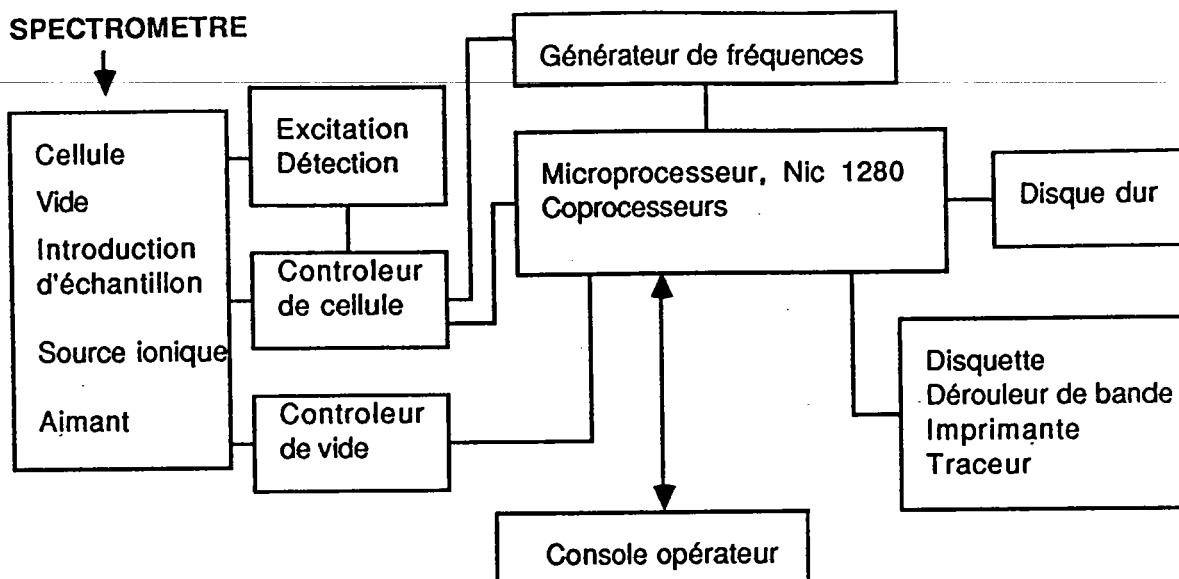


Figure 40 : Architecture du FTMS-2000

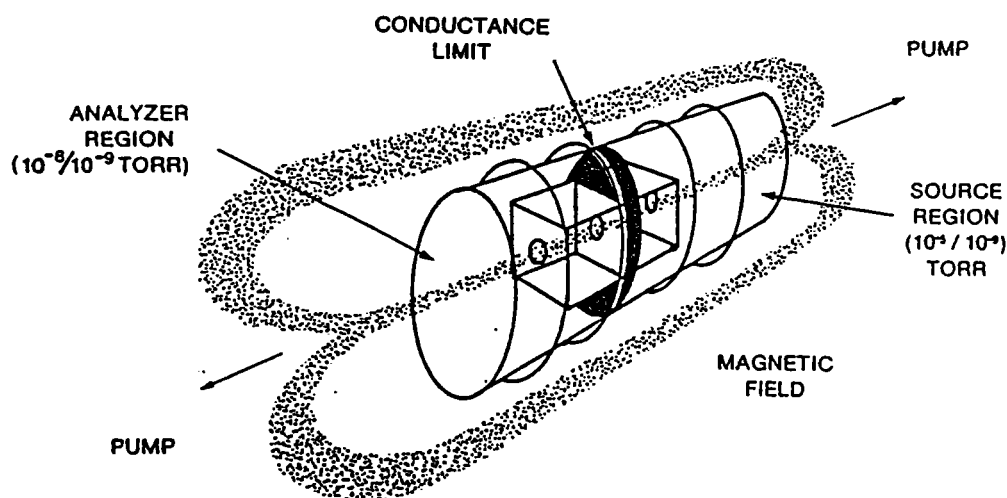


Figure 41 : Schéma général du FTMS-2000

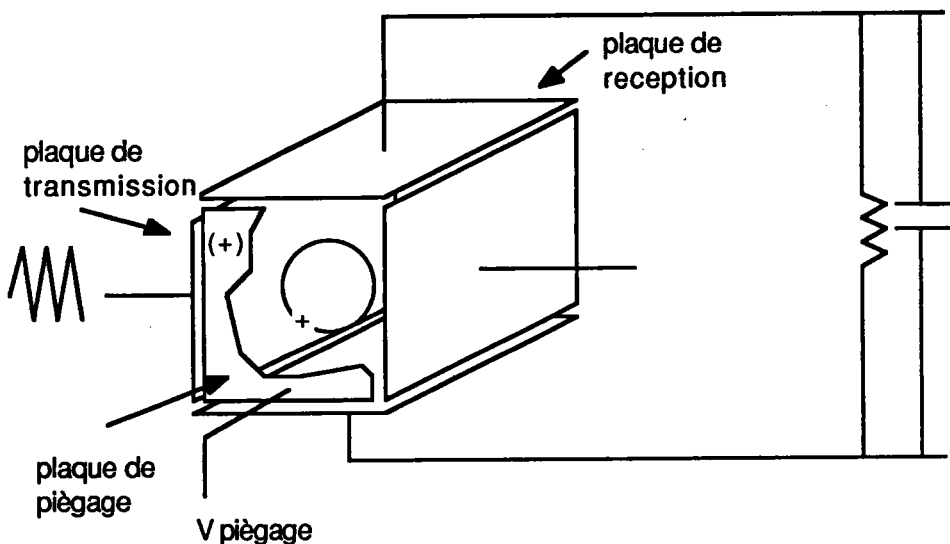
ii) Principes et paramètres importants

Nous résumons ici brièvement les principes d'ICR, (Pour cela, on prend le cas d'un ion se trouvant dans une cellule cubique ; en effet, la FTMS-2000 se comporte d'une double cellule, ayant un coté analyse et un coté source).

Après l'ionisation de l'échantillon (soit dans une cellule ou placé a coté) les ions sont formés à l'intérieur d'une cellule cubique, (figure 42)

Les huit plaques de la cellule se divisent en trois paires différentes.

- Plaques de transmission
- Plaques de reception
- Plaques de piégeage



Cellule "Source" de la double cellule FTMS-2000

Figure 42 : Côté source de la double cellule, montrant un ion + en orbite stationnaire.

Les ions sont piégés grâce à un faible champ électrique appliqué sur les deux plaques de piégeage et un champ magnétique interne.

Sur les deux plaques de transmission, il y a un champ électrique oscillant : un balayage de radiofréquences est appliqué. Les ions ayant la même fréquence, adoptent une trajectoire circulaire avec une vitesse angulaire. C'est à dire qu'ils tombent en résonance, la fréquence est alors la fréquence de résonance cyclotronique de l'ion. Ceci est appelé l'excitation des ions.

$$\omega = B \cdot q / m = 2\pi \nu$$

ω = vitesse angulaire

q / m = rapport charge sur masse

B = intensité du champ magnétique

ν = fréquence cyclotronique de l'ion

Donc, pour des ions de masse $m/z = 18$ et 4000 la fréquence cyclotronique est comprise entre 2.714 MHz et 12 KHz pour $B = 3.18$ Tesla.

Ensuite, le champ électrique est arrêté, l'orbite circulaire de l'ion induit un courant image sur les plaques de réception de la cellule situées dans un plan orthogonal à celui du mouvement des ions. Le signal du courant image en domaine de temps est transformé en domaine de fréquences par la transformée de Fourier. Finalement, le spectre de fréquence est traduit en spectre de masse grâce à une table de conversion.

Les paramètres importants à considérer sont :

- La pression à l'intérieur de la cellule.

Plus la pression est basse, plus la durée de vie de l'ion est longue et donc le temps d'acquisition de signal augmente. Cela conduit à une résolution plus élevée donnée par l'expression :

$$\text{Résolution} = m/\Delta m \text{ à mi-hauteur}$$

En mode direct, on peut atteindre une résolution de $10,000$ pour $m/z = 250$, et en mode hétérodyne des résolutions $> 500,000$.

- Le temps de détection et son niveau d'amplification.
- Le nombre de points d'acquisition (de la mémoire d'ordinateur).
- La vitesse de balayage de la radiofréquence et son amplitude.

iii) Modes d'analyse

Il existe différents séquences d'analyses dont le schéma général est donné, figure 43. Tout d'abord, la cellule est purgée : c'est le "quench". Ensuite, après l'ionisation, le piégeage, l'excitation, et la détection du signal "courant image" et sa transformation, on obtient le spectre de masse et ce type d'analyse est appelé mode direct (figure 44).

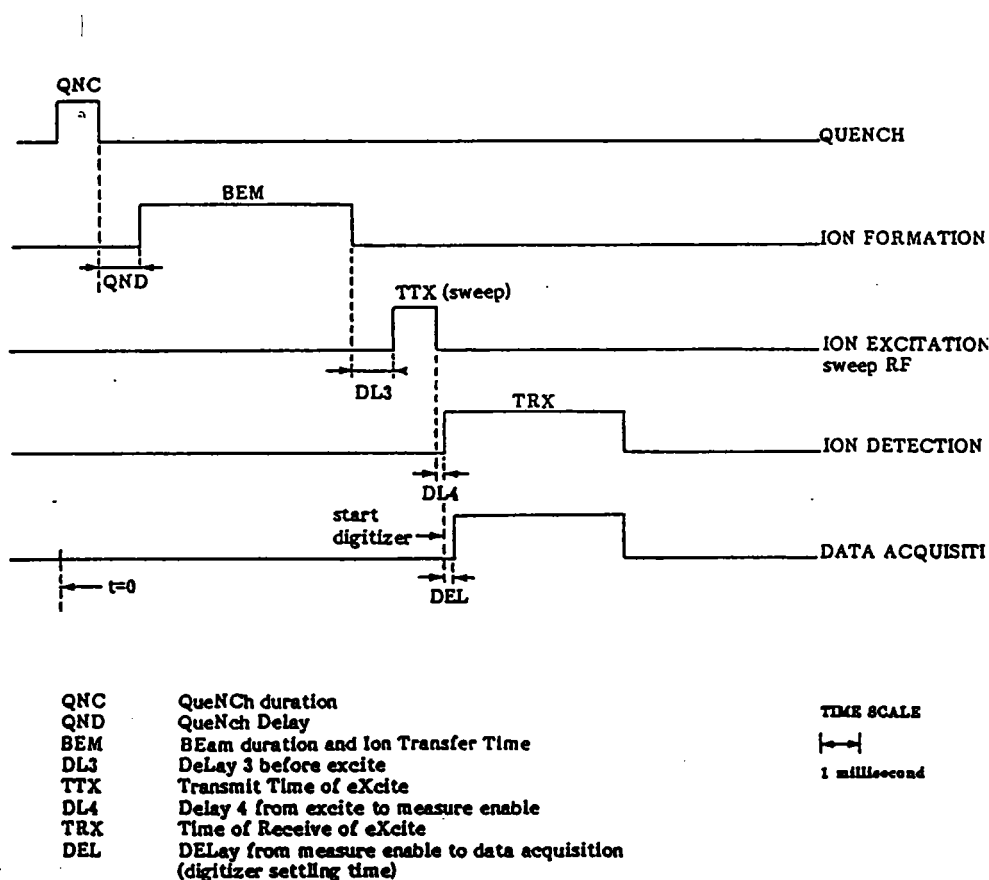


Figure 43 : Séquences des événements d'analyse FTMS.

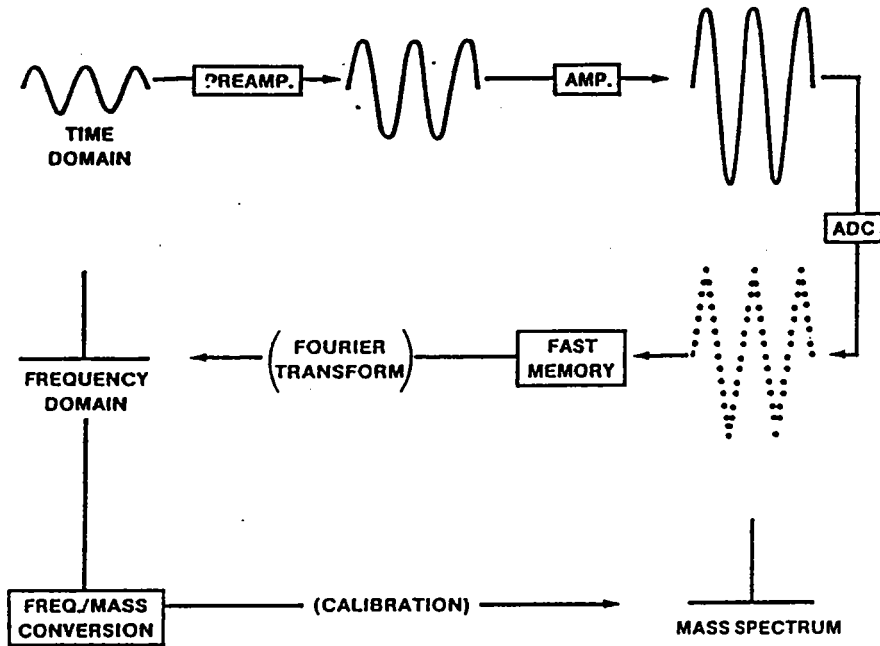


Figure 44 : Mode d'analyse FTMS "Directe".

Le signal obtenu est une superposition de courants dont la T.F. va transférer le domaine temporel en domaine de fréquences. L'addition et la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence avec une fréquence proche de la résonance de la plage de masse étudiée et le filtrage des HF donnent un interférogramme de BF (FID = Free Induction Decay : de fréquence de battement) qui, après transformation, fournit un spectre de meilleure résolution que dans le mode direct. Ce type d'analyse est appelé mode hétérodyne (figure 45).

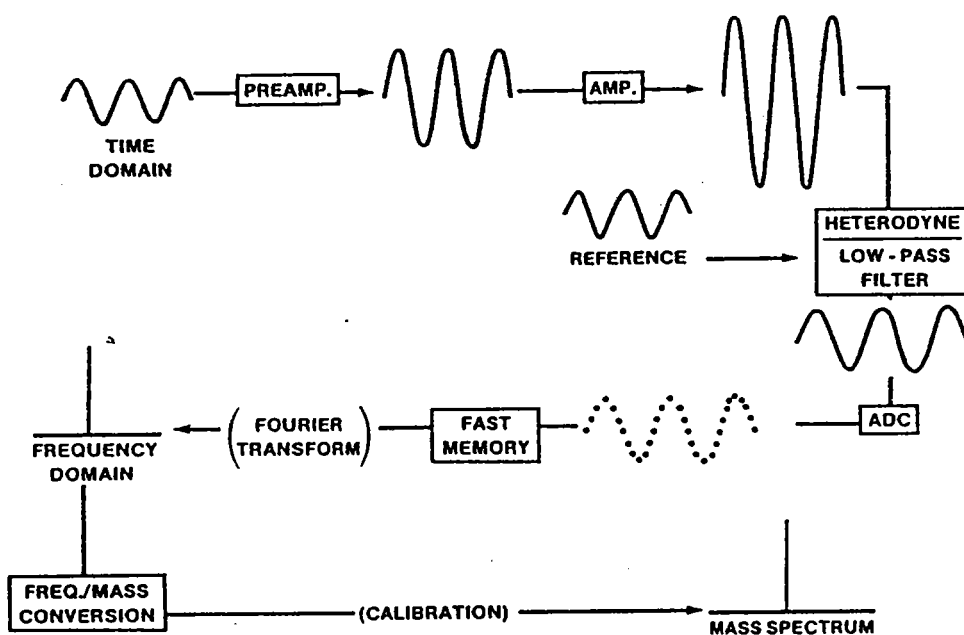


Figure 45 : Mode d'analyse FTMS "Hétérodyne".

d) La microsonde laser FTMS

Notre laboratoire a contribué au développement instrumental du FTMS-2000 par sa modification en microsonde laser (186-188).

i) Instrumentation

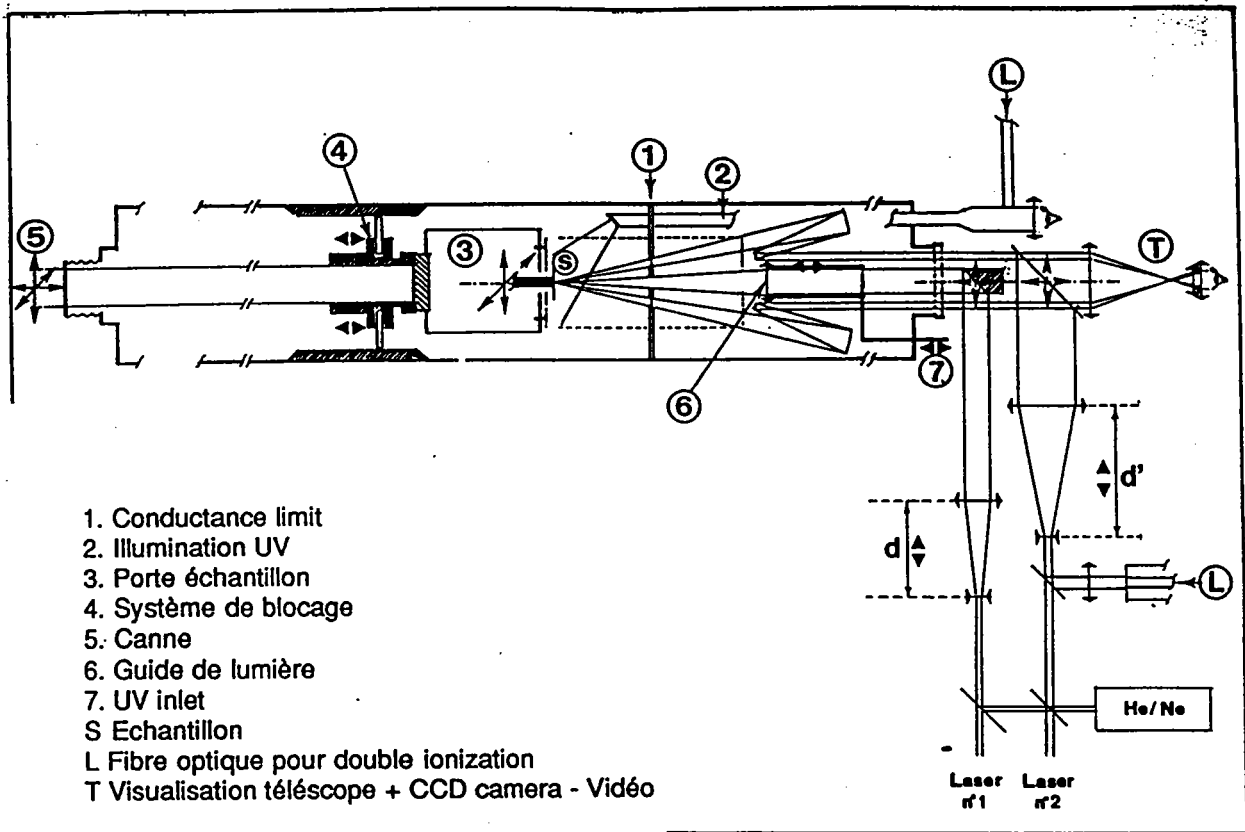
En effet, l'appareil de base a été largement modifié. En ce qui concerne les systèmes informatisés, l'électronique, le vide et l'aimant, aucune modification n'a eu lieu. Par contre, la configuration de la canne d'introduction (pour les échantillons solides), et la double cellule, ont subi des modifications importantes. Le schéma de la partie microsonde est montré sur la figure 46 .

La microsonde FTMS permet à la fois la visualisation de l'échantillon et la focalisation d'un laser sur celui-ci. Un laser excimère est couplé directement avec le FTMS. Sa focalisation sur l'échantillon est assurée par un système optique qui comporte :

- L'optique cassegrain,
- La conductance limite en quartz (figure 46). La conductance limite est un séparateur percé (diamètre 0,3 mm), séparant les deux parties "analyseur" et "source" de la double cellule ; par conséquent, le transfert des ions se fait par là et il est donc indispensable pour réaliser des expériences MS/MS.
- Illumination par lampe UV et fibre optique,
- Télescope couplé à une caméra CCD (charge coupled display) et à un moniteur vidéo.

Ce système permet un agrandissement de X300 et donc de visualiser des particules de $1\mu\text{m}$.

La manipulation des échantillons solides est réalisée grâce à un système de porte-échantillon piézoélectrique. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon qui est fixé sur un manipulateur X-Y-Z au bout de la canne d'introduction. Le déplacement de l'échantillon selon ces axes est réalisé par le phénomène de piézoélectricité des lames constituées de métal à mémoire.



La microsonde laser FT-ICR, schéma de la double cellule, le système d'introduction, ionisation laser et visualisation de l'échantillon.

Figure 46 : Microsonde Laser FTMS

La microsonde laser FTMS a été construite principalement pour l'analyse des solides et, éventuellement, pour des expériences de spectroscopie résonante (avec deux lasers). Les liquides et les gaz peuvent être analysés avec une autre configuration de l'appareil. Les liquides peuvent être introduits dans le côté source de la cellule par l'intermédiaire d'un capillaire contrôlé par une vanne piézoélectrique.

Les gaz peuvent être introduits également par un système d'inlets.

Les avantages de la microsonde FTMS sont :

- **Analyses de solides, liquides et gaz,**
- **Haute résolution et calcul très précis de masse (200, 201)**
- **Etudes des hautes masses (200, 202)**
- **Variétés de sources d'ionisation : EI, CI, laser, CID, Cs+**
- **Permet le couplage avec la chromatographie GC (194, 203)**
- **expériences MS/MS (204-206)**
- **Avec la microsonde FTMS, on obtient une résolution spatiale de l'ordre de $20 \mu\text{m}^2$.**
- **La microsonde permet des analyses de traces ainsi que l'analyse de plus grands échantillons (quelques cm^2 en surface), haute sensibilité,**
- **L'ionisation par laser excimère (ArF $\lambda = 249 \text{ nm}$, KrF $\lambda = 193 \text{ nm}$) permet une plus forte irradiance.**

Les inconvénients sont :

- **L'opération implique une maîtrise de nombreux paramètres dont l'influence sur la formation / détection des ions n'est pas entièrement comprise,**
- **L'analyse nécessite les fluides cryogènes coûteux,**
- **Pour la microsonde, difficulté de mise au point du laser, sensibilité aux vibrations et fluctuations en température.**

La couplage d'un laser à un FTMS conventionnel est tout récent. Pourtant, quelques études sur des polymères ont été réalisées. Par exemple, le poids moléculaire moyen et la distribution ont été caractérisés pour le polystyrène dopé avec du KBr (207). Les objectifs étaient de tester l'application de LD-FTMS à l'analyse de hautes masses afin de vérifier les données du fournisseur sur la masse moyenne. Ils ont comparé leur résultats avec ceux d'autres méthodes d'analyse de masse moyenne et ont trouvé la technique de LD-FTMS fiable.

La figure 47 correspondant au spectre LD-FTMS, montre la distribution des poids moléculaires pour le polyéthylène glycol "Carbowax" ($M_w = 4000$) (209).

D'autres polymères ont été examinés tels que les polymères conducteurs obtenus à partir de composés benzénoides et hétérocycliques (208, 210), comme le poly(p-phenylène) PPP, le poly(2,5-thienylène), le poly(1-méthyl-2,5-pyrrolyène). Ces types de polymères qui deviennent conducteurs par dopage, sont des solides non-solubles et sont donc très difficiles à étudier. Les auteurs de ces études ont constaté que LD-FTMS permet une caractérisation détaillée qui est impossible par d'autres techniques analytiques actuelles.

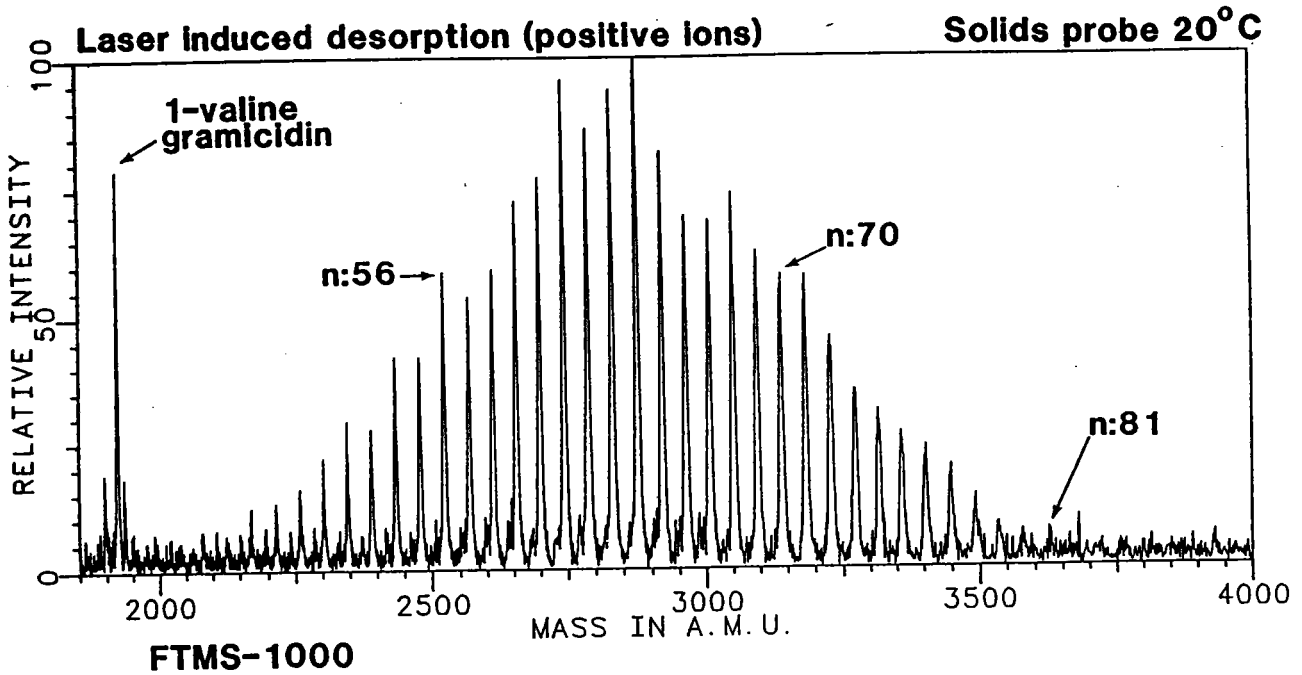
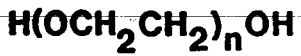
CARBOWAX 4000 (PEG-4000)

Figure 47 : Spectre FTMS du Polyéthylène glycol (PEG) "Carbowax",

La distribution du poids moléculaire est caractérisée (209).

Quelques aspects de la spectrométrie de masse à ionisation laser ont été traités. Il paraît évident que les techniques LAMMA et FT-ICR-MS seront de plus en plus appliqués à l'étude et à l'analyse de polymères et, de ce fait, feront l'objet de publications qui, sans doute, seront de plus en plus nombreuses. Pour finir cette section sur le LAMMA et le FTMS, on présente dans le tableau suivant juste quelques exemples de polymères étudiés par ces techniques avec leurs références.

POLYMERE	LAMMA	FTMS	AUTRE MICROPROBE LASER
Polystyrène	175, 183	207	
Polyéthylène glycol	156, 172, 175	200, 207	
Polypropylène glycol	156	200, 207	
Poly(éthylénimine)	156	207	
Poly(caprolactone diol)		207	
Poly(p-phenylènes)		208, 210	
Poly(pyrrolylènes)		209	
Poly(thiénylènes)		209	
Polyméthacrylates	154, 177, 183, 212, 219		
Polyéthylène	154, 183		
Polychlorure de vinyle	154, 183, 219		155
Polytetrafluoroéthylène	154, 183		
Polypropylène	183		
Polyacrylamide	175, 183		
Polycaprolactam	183		
Polydiméthylsiloxane	183, 213		
Polyéthère estère			155
Polyoxyméthylène			155
Polyamide/Nylon	219	211	
Résines Echangeuses	214, 215, 216, 217	218	
Caoutchouc	219		

Tableau 16 : Techniques de microsonde laser appliquées aux polymères.

CONCLUSIONS

Pour cerner la méthodologie de travail qui sera employé pour l'étude de la dégradation thermique des résines échangeuses d'ions, on était amené à faire un tour d'horizon des techniques souvent employées pour l'analyse de polymères. Les techniques auxquelles nous avons accès au sein de notre laboratoire, ont été également exposées. Dans la partie expérimentale nous allons préciser la méthodologie utilisée, et faire un rappel des objectifs et les contraintes qui existait au début de ce travail.

***"L'expérience ne trompe jamais,
c'est votre jugement seul qui s'égare
en se promettant des résultats qui
ne découlent pas directement de
votre expérimentation"***

Léonard De Vinci (vers 1510)

IV PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION - METHODOLOGIE DE TRAVAIL

1. OBJECTIFS ET CONTRAINTES

Les objectifs suivants ont été constatés :

- Identifier tous les composés formés lors de la dégradation de la résine de référence (ARC 9351). Une attention spéciale sera portée sur la détection des composés soufrés et la compréhension de leur formation.
- De comprendre et proposer un mécanisme de dégradation pour la résine de référence.
- De mettre au point un protocole d'analyse qui permette de caractériser l'état de dégradation de la résine.

D'après des recherches bibliographiques sur l'état d'avancement du sujet (enquêtes des bases de données (STN-International Chemical Abstracts Search), demandes de renseignements auprès des sociétés Duolite International S.A., Rohm et Haas S.A., et les renseignements internes d'Electricité de France), on a constaté que l'on connaît peu de choses sur le comportement chimique d'une résine échangeuse cationique sulfonée dans les conditions de 300°C en milieu aqueux. La source de la plupart des renseignements sur la résine provenait d'un mémoire CNAM de Mr. P. Nassoy (1). D'autres facteurs limitants pourraient être l'accès aux instruments analytiques, le temps et bien sûr les finances. De plus, il faut savoir qu'une démarche scientifique peut changer en route, en

fonction des avancements ou des retards d'un travail.

2. CHOIX DES TECHNIQUES

a) EXPERIENCES DE PYROLYSES

Pour simuler les conditions semblables à celle d'une résine se trouvant dans la partie chaude d'une centrale nucléaire, (donc une pyrolyse isothermique), les pyrolyses seront conduites dans un autoclave. La résine est en milieu aqueux, et sous une légère pression. Des expériences de pyrolyse vont être également conduites en ampoule scellée sous vide et cela a donc nécessité un montage spécial.

b) ANALYSES

Les travaux précédents réalisés sur les résines du même type, nous conduisent à préciser les classes de produits prévisibles. Ceux sont les acides sulfurique et sulfonique, des résidus organiques solubles et insolubles, les résidus minéraux solides et les polymères solides. Il n'y a pas de technique "Universelle" qui nous donne des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur toutes les classes de produits. Les limitations de ce travail nous obligent dans un premier temps à conduire une étude extensive faisant appel à nombreuses techniques d'analyse.

Afin de nous aider dans le choix des techniques, les tableaux (17, 18) récapitulatifs des techniques exposées au cours de cette partie sont présentés.

Etant donné que la résine de référence est sous forme de petites perles et qu'après la dégradation thermique, elles sont encore plus

petites, le premier tableau présente les techniques appropriées à l'étude des particules.

TECHNIQUE	TAILLES DES PARTICULES		
	100 à 10 μm	10 à 2 μm	1 μm
Microsonde FTIR	oui		
Microscope OPTIQUE	oui		
Microsonde RAMAN	oui	oui	
Microscopie ELECTRONIQUE	oui	oui	oui
Microsonde LAMMA	oui	oui	oui
Microsonde FTMS	oui	oui	oui

Tableau 17 : Microsondes et leurs capacités.

Le second tableau nous présente une indication de la fréquence d'emploi d'une technique par rapport aux autres pour des types de déterminations possibles à l'analyse de polymères. Il n'est pas étonnant que les techniques destructives nous donnent le plus de renseignements.

TYPES DE DETERMINATION	LAMMA	FT-ICR MS	GC-MS	Py-GC-MS	NMR	FTIR / RAMAN	UV-visible	ESR / RPE	TGA / DSC	GC	HPLC	IC
Identification des produits de décomposition thermique		
Identification de polymères et copolymères			
Identification des résines thermodurcissables et chargées			
Analyse fine des irrégularités structurales						
Stéréochimie										
Dosage d'adjuvants et de plastifiants			
Dosage de stabilisants			
Cristallinité							
Orientation						...						
Dosage du monomère résiduel			
Contamination superficielle	.	.				.						
Etude du vieillissement	
Taux de réticulation					
Transitions, mobilité moléculaire							
Dosage des colorants et pigments						
Formation des radicaux											
Dosage des ions inorganiques											

Tableau 18 : Techniques pour l'analyse des polymères, • indique la fréquence d'emploi d'une technique par rapport aux autres.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi parmi l'éventail des techniques suivantes pour les analyses préliminaires (tableau 19). Au fur et à mesure de l'avancement de notre travail, les techniques analytiques seront choisies en accordance.

CLASSE DE PRODUIT	TECHNIQUE D'ANALYSE
POLYMERES/RESINES RESIDUS INSOLUBLES	Py-GC-MS LAMMA FT-ICR-MS FTIR DSC
MINERAUX	LAMMA FTIR
RESIDUS/PRODUITS DE DEGRADATION : ORGANIQUES SOLUBLES	GC-MS LAMMA FT-ICR-MS NMR

Tableau 19 : Techniques choisies pour les analyses préliminaires.

3. MATERIELS ET METHODES

a) RESINES

La résine de référence est l'ARC 9351, fabriquée par la société Duolite International S.A., (filiale de Rohm et Haas). La résine a été employée neuve, sous forme H⁺. Pour certaines expériences de pyrolyse, elle a été séchée à 80°C pendant 12 heures ou jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

Les autres résines étudiées sont :

- Cationique faible carboxylique : l'Amberlite IRP-64

- Anionique forte : IRA-900
- Anionique faible : l'Amberlyst A-21

Toutes ces résines sont fabriquées par la société Rohm et Haas. Elles ont été employées dans leur état neuve.

b) PYROLYSES ET RECUPERATION DES PRODUITS

i) Pyrolyse en autoclave

Autoclave : Prolabo ZG CNDT 17,12 en acier inoxydable, vol. 1000 ml, avec une pression de 20 MPa (200 bar) ; une solution de nettoyage contient 2% du produit DECON 90.

Avant une expérience de pyrolyse, l'autoclave est rincé à froid puis à 300°C avec de l'eau déminéralisée. L'eau déminéralisée ($< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$) qui est utilisée pour les essais provient d'un purificateur MILLI-Q. L'éthanol absolu est de qualité Normapur fourni par Prolabo.

- Déroulement de l'essai
- Introduction de 600 ml d'eau déminéralisée
- Montée en température à 130°C et dégazage thermique de 100 ml d'eau
- Montée en température à 300 °C pendant la durée de pyrolyse de 24 h

Les produits des pyrolyses en autoclave sont récupérés par rinçage à l'eau et à l'alcool. L'organigramme suivant (figure 48) présente les divers procédés de traitement des solutions aqueuses et alcooliques.

ii) Traitement d'une solution aqueuse

La solution contiendra des particules solides nécessitant d'abord une filtration ; mais avant et après filtration, quelques mesures physiques de la solution seront effectuées : le pH et la conductivité. Le bilan massique sera réalisé.

Ensuite, un aliquot de la solution sera mélangé avec une quantité égale d'un solvant aprotique pour l'extraction des produits organiques solubles, le dichlorométhane (b.p. 40-41°C). Les produits récupérés seront ensuite analysés par les techniques choisies (figure 48).

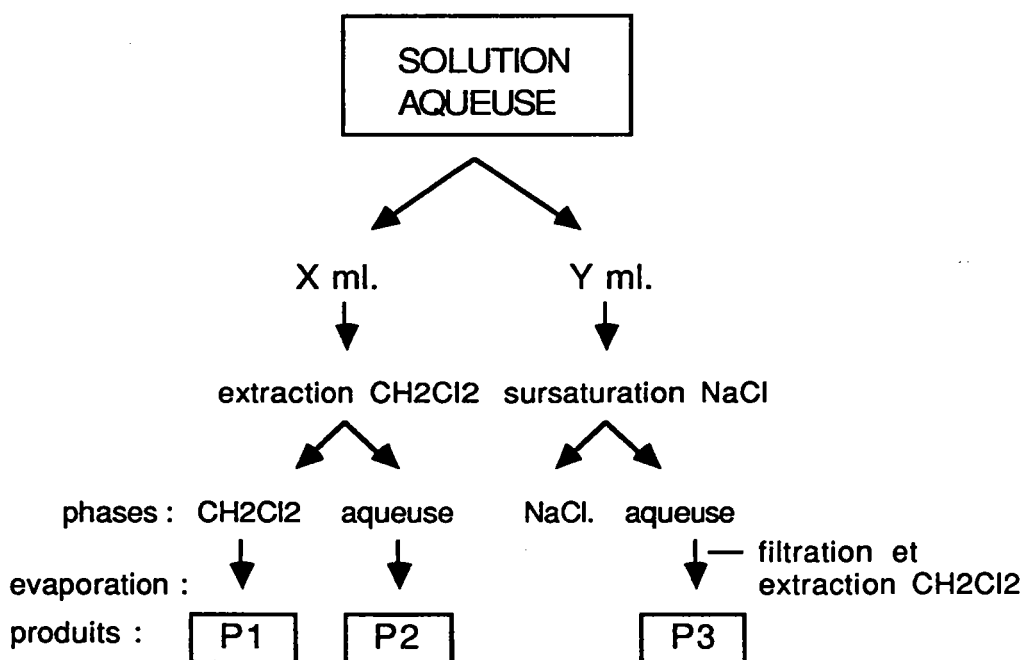


Figure 48 : Organigramme des extractions d'une solution aqueuse.

iii) Traitement d'une solution alcoolique

A ce stade, il n'y a plus de particules solides insolubles et les produits dans la solution alcoolique sont ceux qui sont solubles. Il suffit de faire évaporer le solvant et de faire des analyses (figure 49).

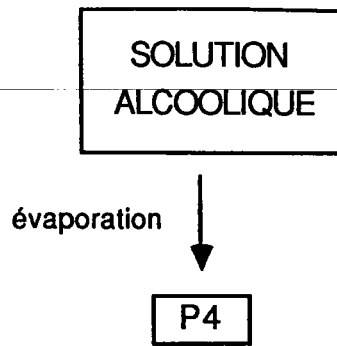


Figure 49 : Organigramme de traitement d'une solution alcoolique.

Pour toutes les solutions, une quantité de la solution sera conservée au froid.

Les produits récupérés ont été séchés et placés dans des pilluliers en verre et non pas plastique pour éviter une possible contamination.

iv) Pyrolyse en ampoule scellée sous vide

Une quantité de résine est pesée dans une ampoule en pyrex. Les volumes des ampoules varient de 20 à 30 ml. Ces dernières sont branchées sur une chaîne à vide (pompe primaire + pompe à diffusion d'huile + piège d'azote liquide). La pression est inférieure à 10^{-3} torr. Après une durée suffisante (5 mins), l'ampoule est scellée à l'aide d'un chalumeau de paille. La conduction de la chaleur n'atteint pas la résine dans l'ampoule. Après refroidissement, une expérience de pyrolyse est conduite en plaçant l'ampoule à l'intérieur d'un tuyau en acier inoxydable bouchée à chaque bout avec de la laine de verre, mise au centre d'un four tubulaire programmable (ERALY S.A.) et isolée avec la laine de verre. Le four peut être programmé pour avoir une montée en

température désirée (50°C /min max.). La mesure de la température est faite par thermocouple.

Les produits (perles et produits de dégradation) sont entraînés avec du dichlorométhane dans un pillulier, et le solvant est évaporé.

c) CONDITIONS D'ANALYSE STANDARD

Pour toutes les techniques employées, les conditions standard d'analyse sont trouvées en annexe 2.

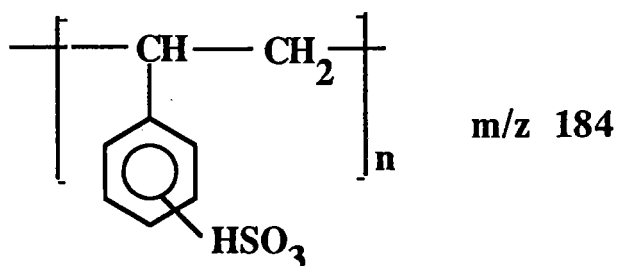
Dans tous les cas, des analyses ont été d'abord effectuées afin de déterminer les conditions optimales d'analyse des échantillons. Ces conditions servaient comme conditions d'analyse standard pour l'analyse des autres produits. Dans un cas, les conditions GC-MS ont changé par addition d'une isotherme de 2 min au début de l'élution.

**IV-A Caractérisation de la résine cationique forte
(ARC 9351) par analyse LAMMA-500, LD-
FT-ICR MS et DSC**

*Characterization of the Strong Cation Resin
(ARC 9351) by LAMMA-500, LD-FT-ICR MS and
DSC Analysis*

A) CARACTERISATION DE LA RESINE CATIONIQUE FORTE**(ARC 9351) PAR ANALYSE LAMMA-500 ET LD-FT-ICR ET DSC**

La résine de départ, l'ARC 9351 (fabriquée par la société Rohm & Haas France), est une résine de type cationique forte. Rappelons sa structure de base :



La résine neuve contient de l'eau (la siccité) correspondant à environ 50% de son poids ; le tableau 20 montre la perte en poids après séchage pendant 24h à 80°C.

Poids de résine	Poids après séchage	% siccité
9,62	4,63	48,2
11,88	5,98	50,4
10,48	5,35	51

Tableau 20 : Perte de poids mesurée après séchage complet.

Presque tous les polymères commerciaux contiennent des additifs, tels que les plastifiants, les antioxydants etc. Nous avons conduit des essais d'extraction sur la résine neuve par Soxhlet entre 12 et 24 heures. Cependant, nous n'avons pas récupéré de produits pour les analyses.

1) ANALYSE PAR LAMMA-500

Pour les analyses LAMMA-500, la résine a été préalablement broyée à l'état de poudre pour la déposer sur une grille d'échantillonnage TEM (grille de microscopie électronique). Le faisceau laser avec un diamètre d'impact laser de $2\mu\text{m}$ était focalisé avec une énergie laser de $2\mu\text{J}$ sur l'échantillon, et une longueur d'onde de 286.5 nm . Les paramètres d'analyse sont répertoriés dans l'annexe 3.

La figure 50 représente les spectres de masse LAMMA en continu (non-linéarisé) en ions négatifs et en ions positifs de la résine neuve.

En ions négatifs, l'ion caractéristique $(\text{M-H})^-$ de l'unité structurale de la résine est observé à $m/z\ 183\text{ amu.}$, et la série d'ions caractéristiques du groupement sulfonique (SO_2^- , SO_3^- , SO_3H^- , SO_4^- , SO_4H^-) est présente. La formation des ions clusters du type C_nH_m est inhérente au processus d'ionisation laser (avec formation d'un microplasma) et c'est le cas pour le spectre en ions positifs. L'intensité et la quantité de clusters ionisés est fonction de l'irradiance (W/cm^2) et de la focalisation du faisceau laser (point d'impact). Ceci a pour effet de compliquer l'allure spectrale. Suivant le choix entre les 2 modes d'ionisation avec un faisceau laser focalisé ou défocalisé, on peut favoriser la formation soit des ions clusters, soit des ions quasimoléculaires ou moléculaires. Sur un spectre en ions négatifs et positifs, on retrouve les ions fragments caractéristiques de la résine neuve :

- En ions négatifs

Ion structure	m/z
(M-H)-	183
HSO ₄ -	97
SO ₄ -	96
HSO ₃ -	81
SO ₃ -	80
SO ₂ -	64
S-	32

- En ions positifs

Ion structure	m/z
C _n H ₂ (n=1 à 14)	26 à 170
SC _n H (n=1 à 7)	45 à 117

Le spectre en ions positifs montre des séries d'ions clusters allant de C₂H₂⁺ jusqu'à C₁₄H₂⁺ et des séries d'ions clusters soufrés allant de SCH⁺ à SC₇H⁺. L'ion à m/z 105 est le styrène. Cependant, le spectre en ions négatifs nous donne plus de renseignements structuraux sur la résine.

2)-ANALYSE PAR FT-ICR-MS

L'analyse FTMS-2000 (Nicolet Instrument Corp.) en ionisation laser n'est pas la même que par la technique LAMMA. D'abord, l'expansion du microplasma se fait en mode réflexion (analyse de matériaux massifs) alors que l'analyse par LAMMA est en mode transmission.

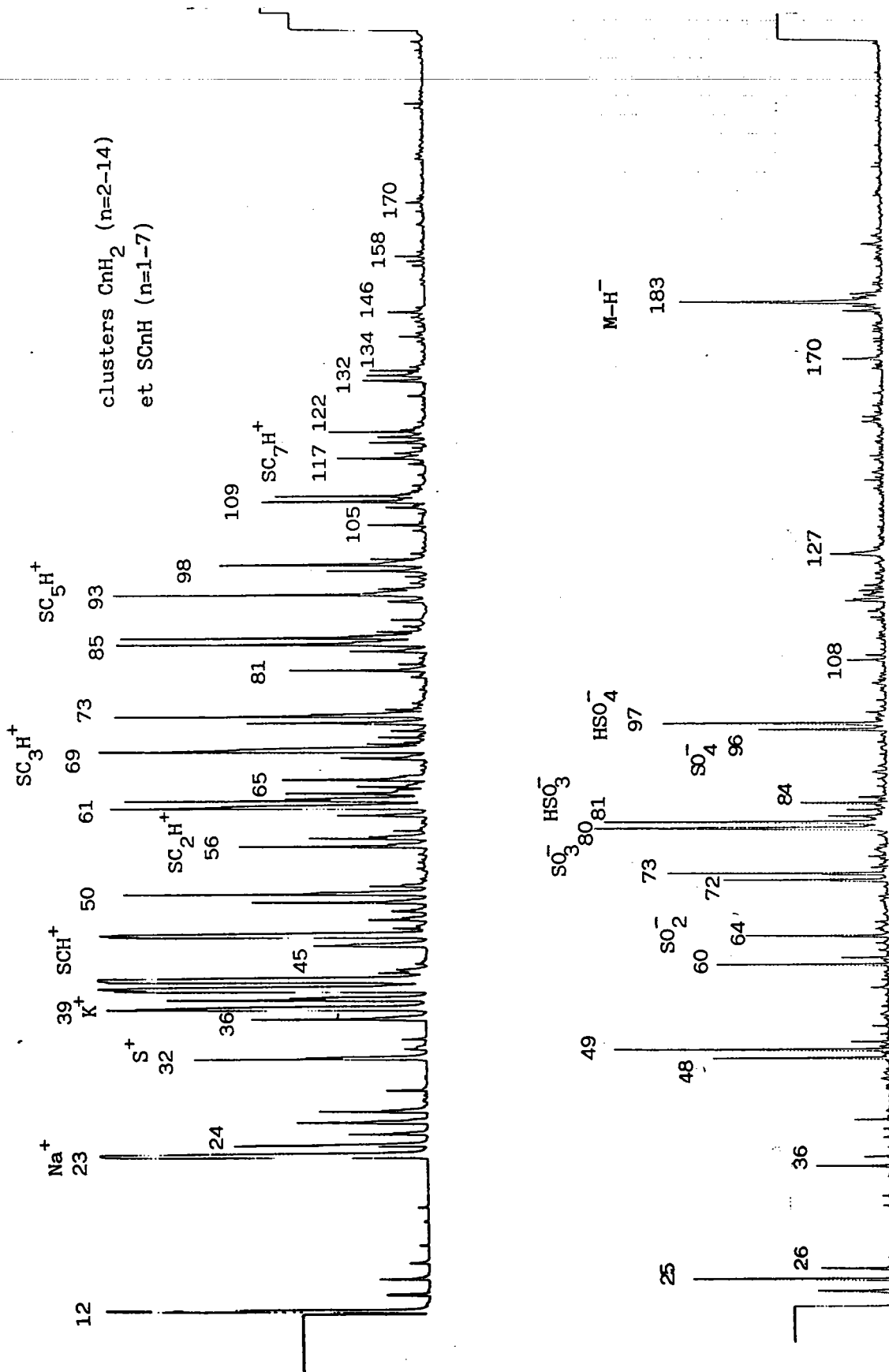


Figure 50 : Spectres LAMMA de la résine neuve a) ions positifs,
b) ions négatifs.

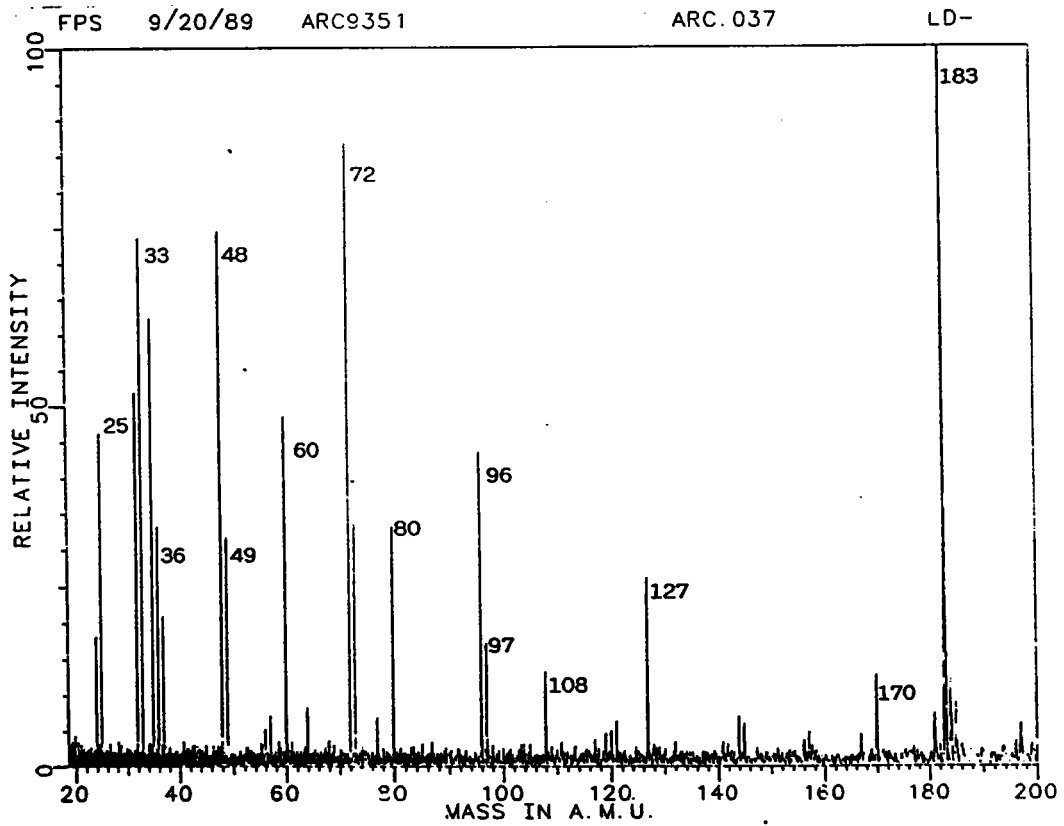
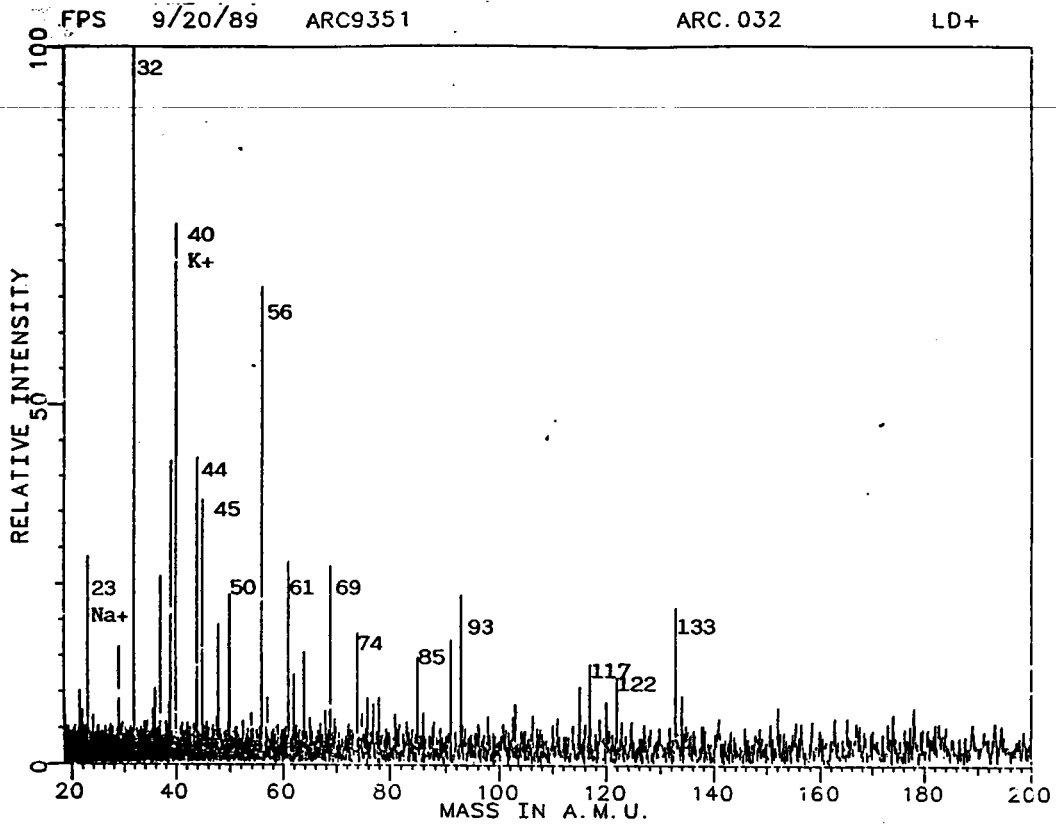


Figure 51 : Spectres LD-FTMS de la résine neuve a) ions positifs,
b) ions négatifs.

Ensuite, la technique de sélection des ions formés diffère de celle appliquée par LAMMA (partie III techniques).

La figure 51 présente les spectres FTMS en ions négatifs et positifs. Des analyses réalisés à $\lambda = 193$ nm et 249 nm sont identiques à celles effectuées par LAMMA (spectre à $\lambda = 286.5$ nm). La longueur d'onde pour les analyses FTMS a été choisie à 286.5 nm à l'aide du couplage du laser ionisant du LAMMA avec la FTMS.

On remarque la similitude spectrale en ions négatifs par LAMMA et par FTMS : les mêmes séries d'ions clusters et les mêmes ions fragments sulfonés sont présents. En ions positifs, les ions du sodium (m/z 23) et potassium (m/z 39) ou même du césium (m/z 133) sont presque toujours présents due à leur très grande abondance naturelle dans l'atmosphère et à leur potentiel d'ionisation faible.

3) ANALYSE PAR DSC

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage complète les analyses nécessaires pour caractériser la résine de référence ARC 9351. La valeur de la capacité calorifique nous donne la quantité d'énergie calorifique nécessaire pour effectuer la dégradation de la résine.

La quantité de résine est de 7,6 mg. La résine a été chauffée à 400 °C avec une montée en température de 20°C / minute.

Les expériences ont montré le changement d'enthalpie au cours d'une pyrolyse. La courbe de la figure 52 présente le résultat de cette analyse :

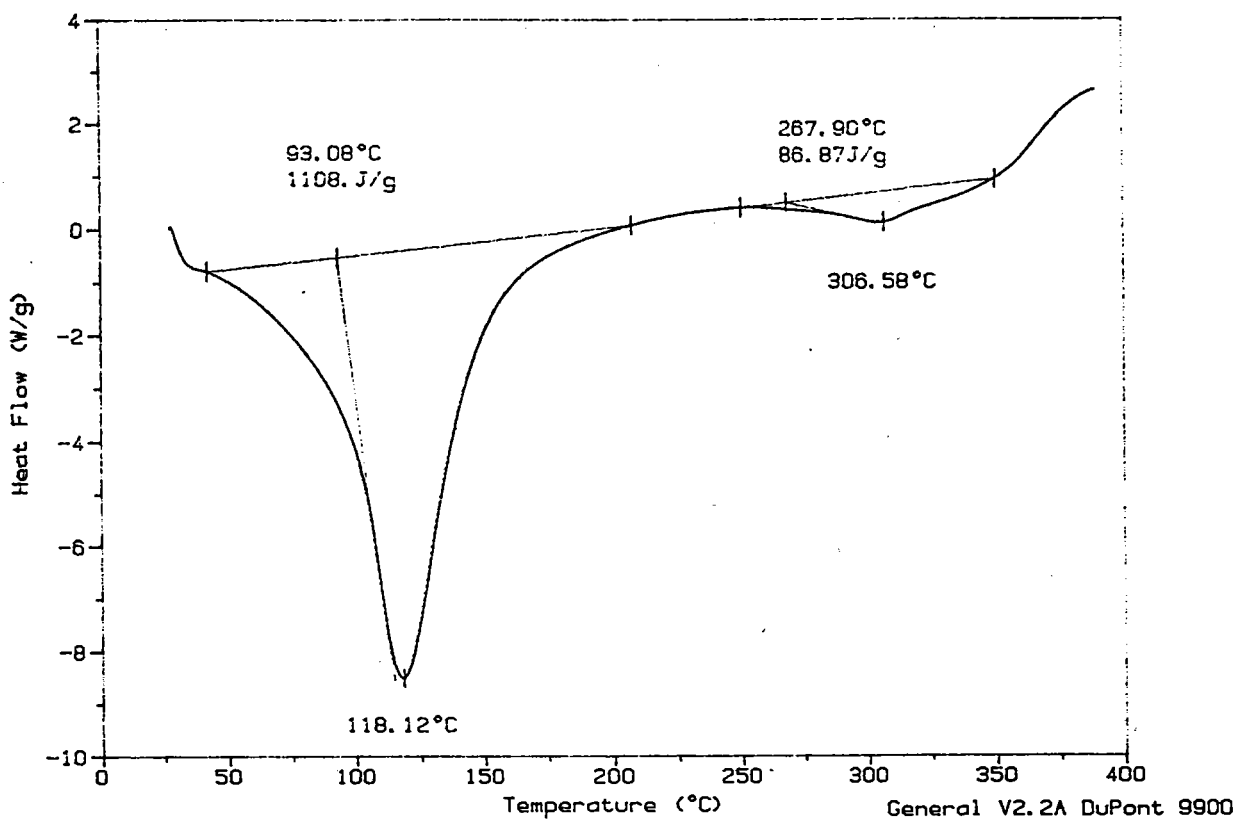


Figure 52 : Analyse DSC de la résine de référence ARC 9351.

La première déflexion de la ligne de base à 118.12°C est significative. Elle correspond soit au point de fusion, soit à une réaction telle que la déshydratation ou la désulfonation de la résine. Du fait de l'allure très large du pic, on a estimé qu'il s'agissait d'une combinaison de ces processus, tous deux endothermiques. En effet, la déflexion sur la courbe est négative, ce qui implique que la résine absorbe la chaleur avec une capacité calorifique de 1,14 kJ/g. La courbe DSC donne les autres indications suivantes :

- Il n'y a pas de cristallisation de la résine (pic exothermique);
- Il n'y a pas d'oxydation au cours de la pyrolyse jusqu'à 300°C. De 300°C à 400°C, on a fait à une réaction exothermique qui pourrait être une oxydation. Notons qu'une réticulation de l'échantillon est toujours caractérisée par des pics larges et endothermiques à haute température.
- L'absence d'un tel pic fin indique qu'il n'y a pas de transition du premier ordre solide-solide.

Calculs Thermodynamiques et Cinétiques

La surface de la courbe, calculée par rapport à la ligne de base est proportionnelle au changement enthalpique de l'échantillon. Une déflexion de la ligne de base fait suite à un changement de la capacité calorifique (ou masse) de l'échantillon (73).

- Enthalpie $\Delta H_m = KA$

où A est la surface, K est une constante dépendante de la géométrie et de la conductivité du porte-échantillon, et m la masse.

La valeur obtenue par l'intégration de la courbe est à la fois l'enthalpie et la quantité de la chaleur absorbée ΔQ , si la pression est constante.

- Capacité calorifique spécifique $c_p = \Delta Q/m\Delta T$

Une valeur moyenne de c_p peut être calculée sur toute la courbe correspondant donc à la première déflexion de la courbe plus la deuxième $1108 + 86,87 \text{ J/g} = 1194,87 \text{ J/g}$

$$\underline{cp} = 1194,87/(673-298) = \underline{3.16} \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (unités SI)}$$

- Capacité calorifique molaire $C_p = M_{cp}$ ou M nombre de moles.

Dans notre cas, le fournisseur ne nous a délibérément pas communiqué la masse moyenne de la résine dans le cadre du secret industriel.

Il est évident qu'une dégradation de la résine est endothermique, nécessitant une addition d'énergie correspondant à cette valeur moyenne de la capacité calorifique molaire. Ceci n'empêche pas des réactions exothermiques à la suite de la formation des produits de dégradation qui réagissent.

IV-B Etude de la pyrolyse de la résine ARC 9351
Pyrolysis study of the ARC 9351 Resin

B)- ETUDE DE LA PYROLYSE DE LA RESINE

L'étude de la pyrolyse comporte cinq chapitres, chacun d'eux ayant trait à la présentation des objectifs et des résultats obtenus au fûr et à mesure de l'avancement de notre travail. Ceux-ci suivent l'ordre chronologique de ce travail. Pour des raisons d'homogénéité, toutes les expériences en autoclave sont présentées en premier lieu. Les organigrammes d'extraction des produits permettent de retrouver l'origine d'un produit mentionné dans les chapitres suivants. Les analyses préliminaires sur les produits des premières pyrolyses en autoclave sont ensuite présentées (chapitre 2). Les conclusions de ces premières analyses nous ont amenés à mettre en oeuvre des analyses plus approfondies (chapitre 3). Afin de mieux étudier le mécanisme de dégradation et la formation de certains composés lors des dégradations thermiques, des essais de pyrolyses du polystyrène avec adjonction de soufre ont été réalisés (chapitre 4). Certains des composés de dégradation de la résine ont du être synthétisés afin d'être certain de leur identification (chapitre 5). Enfin, les produits secondaires de ces synthèses et ceux issus des pyrolyses du polystyrène nous ont également fourni des renseignements importants sur les mécanismes de formation de ces mêmes composés (chapitre 6).

Nous avons expérimenté deux méthodes pour l'étude de pyrolyse de résine. La première concerne la pyrolyse en autoclave dont les bilans massiques seront présentés dans cette partie. Les premières expériences (II-1, II-2 et EMA-1, EMA-2) de pyrolyse ont été conduites dans un autoclave en inox d'un litre. La deuxième concerne la pyrolyse en ampoule scellée sous vide afin de simuler les pyrolyses en autoclave.

IV-B1 Expériences de pyrolyses de l'ARC 9351 en autoclave
Autoclave Pyrolysis Experiments of ARC 9351

1) EXPERIENCES DE PYROLYSES DE L'ARC 9351 EN AUTOCLAVE

Plusieurs essais de pyrolyses ont été effectués en autoclave au sein des laboratoires physico-chimiques de l'Electricité de France à St. Denis. Ces expériences ont été réalisées selon le protocole expérimental mis au point par les laboratoires EDF. Le protocole de traitement des échantillons issus de ces essais de pyrolyses est décrit dans la partie technique (chapitre III).

Pour toutes les solutions en phases aqueuse et alcoolique, nous reportons leurs apparences physiques, les mesures de pH et de leur conductivité ainsi que les organigrammes et les bilans massiques des différentes étapes d'extraction et de séparation. Tous ces renseignements constituent pour chacune d'elle une sorte de carte d'identité.

Pour l'extraction, une quantité égale de dichlorométhane pur est mélangée avec la solution à extraire. Dans le cas d'une solution aqueuse, deux phases sont récupérées : une phase d'extraction organique préalablement séchée sur sulfate de sodium et une phase aqueuse. Les deux phases sont évaporées et la matière restante est pesée et répertoriée. Les résidus d'extraction sont ensuite analysés par LAMMA et éventuellement par GC-MS. Les premiers extraits des solutions II-1 et II-2 ont été analysés également par RMN en ^1H et ^{13}C , et FT-IR afin d'obtenir des renseignements les plus complets possibles.

a) Essais de pyrolyses en autoclave II-1 ET II-2

Chaque essai comporte deux solutions : une aqueuse, l'autre alcoolique.

Un essai de contrôle a été fait sans résine : 600 ml. d'eau déminéralisée ont été employés et la solution restante après opération de dégazage est appelé solution "blanc". Tous les essais ont été conduits à 300°C pendant 24 heures dans un autoclave en acier inoxydable. Pour chacun d'eux, 12,5 grammes de résine ARC 9351 neuve (humide) ont été employés.

i) Apparences physiques

Solution II-1 aqueuse : couleur brun-clair, forte odeur, matière au fond du flacon.

Solution II-1 alcoolique : couleur jaune, odeur d'alcool.

Solution II-2 aqueuse : couleur faible brun-clair, forte odeur, matière au fond du flacon.

Solution II-2 : couleur jaune, odeur d'alcool.

Solution blanc : aqueuse, incolore, inodore.

Lors des travaux avec la solution II-2 aqueuse, nous avons remarqué la forte odeur caractéristique des produits soufrés, alors que la solution II-1 aqueuse avait la même odeur mais moins prononcée. Après décantation prolongée des solutions, un dépôt de résidu de même odeur s'était retrouvé sur les parois du récipient. Ce produit a été également récupéré avec le dichlorométhane et analysé.

ii) Mesures de pH et conductivité

Les résultats de mesures de pH et de conductivité sont présentés dans le tableau 21:

SOLUTION	Avant filtration		Après filtration		Filtré/g
	pH	conductivité / μ S	pH	conductivité/ μ S	
II-1 aqueuse	2,92	$19,5 \times 10^2$	2,9	21×10^2	0,226
II-1 alcoolique	2,86	3,8	2,84	3,9	0,056
II-2 aqueuse	2,75	$19,5 \times 10^2$	2,75	22×10^2	0,197
II-2 alcoolique	3,03	4,15	3,16	4,2	0,018
Blanc	5,07	$1,05 \times 10^2$	5,3	$1,5 \times 10^2$	0,228

Tableau 21 : Mesures de pH et de conductivité des essais II-1 et II-2.

Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux trouvés par Nassoy

(1). En effet, les solutions aqueuses et alcooliques sont acides ($\text{pH} \approx 2.9$).

iii) Organigrammes d'extractions des essais II-1 et II-2

Les organigrammes d'extraction des produits sont présentés sur les figures 53, 54, 55 et 56.

- Traitement de la solution aqueuse II-1

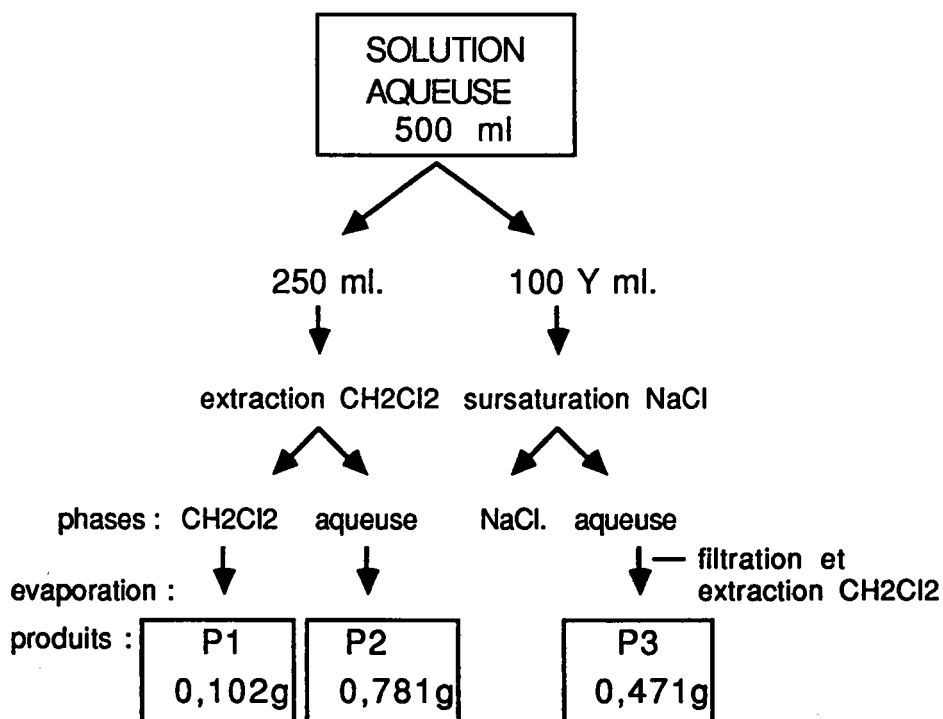


Figure 53 : Organigramme d'extraction de la solution aqueuse II-1.

- Traitement de la solution alcoolique II-1

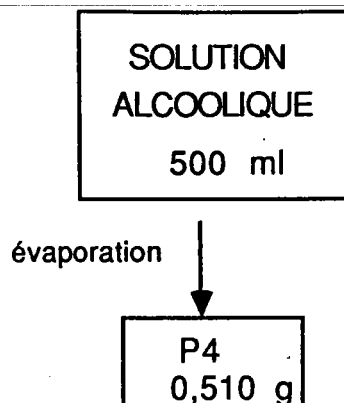


Figure 54 : Organigramme d'extraction de la solution alcoolique II-1.

- Traitement de la solution aqueuse II-2

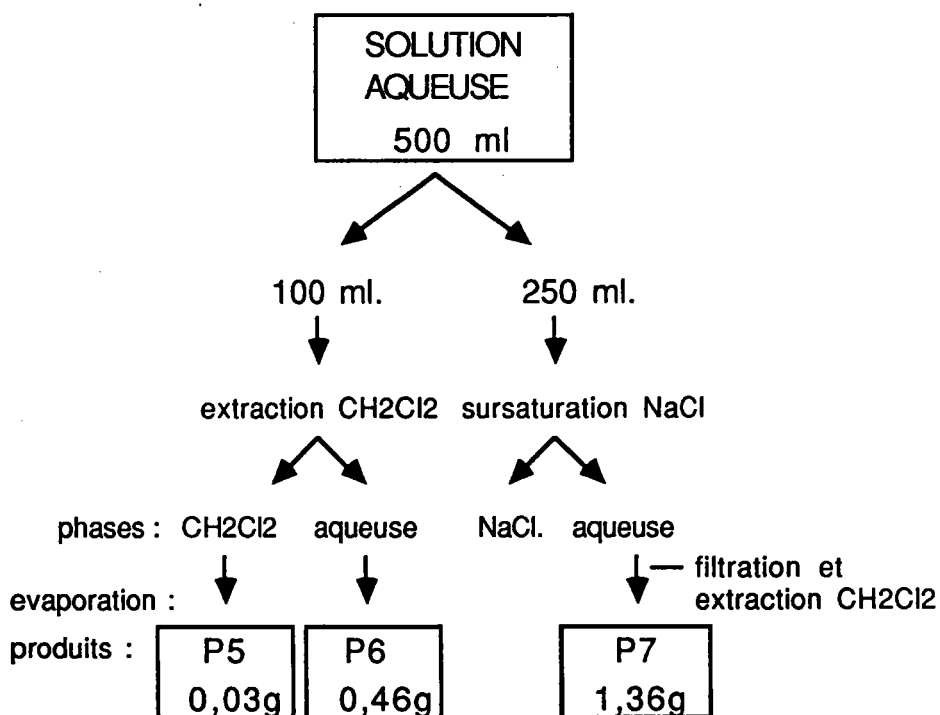


Figure 55 : Organigramme d'extraction de la solution aqueuse II-2.

Pour la solution filtré II-2 aqueuse, nous avons modifié les quantités traitées afin d'augmenter la quantité de produit extrait après l'étape de sursaturation.

- Traitement de la solution alcoolique II-2

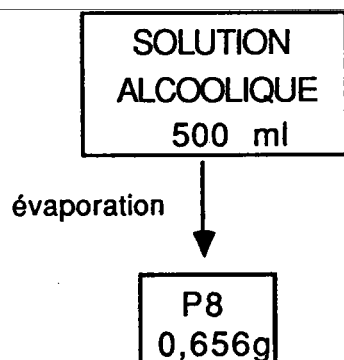


Figure 56 : Organigramme d'extraction de la solution alcoolique II-2

iv) Bilans massiques totaux

- Essai II-1

$$P1 + P2 + P3 + P4 = 1,864 \text{ g}$$

$$1,864 + \text{le filtré } 0,282 = \underline{2,146 \text{ g}}$$

Donc, à partir de 12,5 g de résine employée pour la pyrolyse, 2,146 g de matière a été extrait au total.

- Essai II-2

$$P5 + P6 + P7 + P8 = 2,506$$

$$2,506 + \text{le filtré } 0,215 = \underline{2,721 \text{ g}}$$

A partir de 12,5 g de la résine de départ, nous avons obtenu une quantité totale de matière égale à 2,721 g.

b) Essais de pyrolyses EMA-1 et EMA-2

Ces deux essais de pyrolyse comporte chacune trois solutions . Pour l'essai EMA-1, nous avons les solutions aqueuses EMA3, EMA4 et alcoolique

EMA5. Pour l'essai EMA-2, nous avons les solutions aqueuses EMA6, EMA7 et alcoolique EMA8. Afin d'améliorer les quantités extraites, le protocole comporte dans ces deux cas, deux rinçages à l'eau de l'autoclave. De plus, si un dépôt sur les parois des récipients est observé, il sera récupéré. Pour ces pyrolyses, 15 g de résine ont été employés . Pour le reste, le même protocole d'extraction a été employé sur les solutions EMA 3, 4, 5 et EMA 6, 7, 8, que sur les précédents. (Remarque : Le déroulement d'un essai de pyrolyse en autoclave nécessite un dégazage au cours de la montée en température et cette perte de vapeur d'eau explique pourquoi les quantités des solutions ne sont pas toujours les mêmes.)

i) Apparences physiques

Solution EMA3 : couleur gris-brun, forte odeur soufrée, matière au fond du flacon.

Solution EMA4 : couleur rosâtre, odeur faible soufrée, matière au fond du flacon.

Solution EMA5 : couleur jaunâtre, odeur d'alcool.

Solution EMA6 : couleur gris-brun, forte odeur soufrée, matière au fond du flacon.

Solution EMA7 : couleur rosâtre, faible odeur soufrée, matière au fond du flacon.

Solution EMA8 : couleur jaunâtre, odeur d'alcool.

ii) Mesures de pH et conductimétrie

Les résultats de pH et de conductivité sont présentés sur le tableau 22.

En comparant les présentes mesures à celles mentionnées auparavant, on remarque que les valeurs de pH et de conductivité (solutions aqueuses et alcooliques) sont très similaires.

SOLUTION	AVANT FILTRATION		APRES FILTRATION		FILTRE /GRAMS
	pH	conductivité	pH	conductivité	
EMA 3	3,23	1,22 mS	3,26	1,08 mS	0,035
EMA 4	2,75	7,1x10 ² uS	2,75	7,2x10 ² uS	4,424
EMA 5	3,08	2,1 uS	3,43	2,5 uS	0,365
			Total		4,824
EMA 6	2,96	1,05 mS	2,84	1,05 mS	0,015
EMA 7	2,75	4,1x10 ² uS	2,94	4,0x10 ² uS	3,495
EMA 8	3,30	1,3 uS	3,78	1,5 uS	0,02
			Total		3,53

Tableau 22 : Mesures de pH et de conductimétrie des essais EMA.

iii) Organigrammes d'extractions des essais EMA

- Traitement de la solution de premier rinçage EMA3

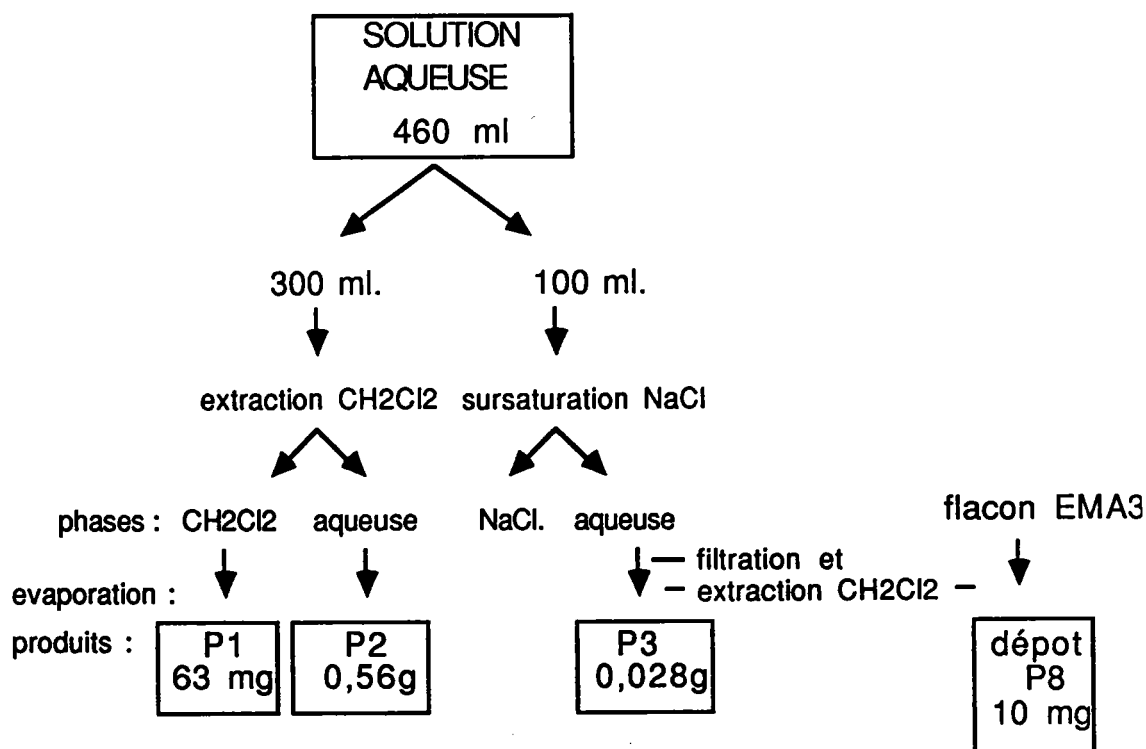


Figure 57 : Organigramme d'extraction de la solution EMA3

- Traitement de la solution de deuxième rinçage EMA4

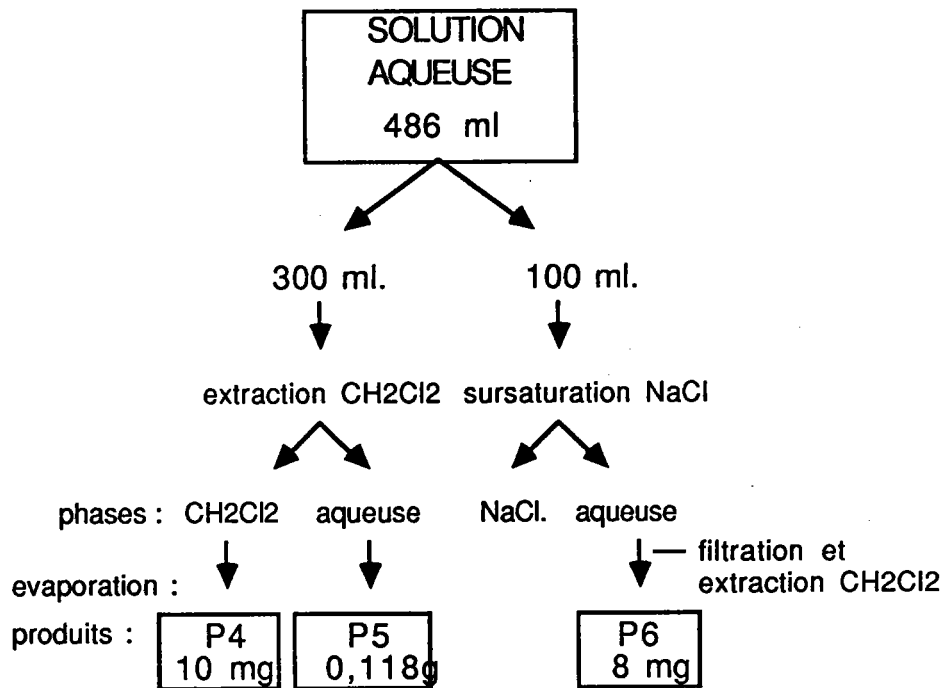


Figure 58 : Organigramme d'extraction de la solution EMA4

- Traitement de la solution alcoolique EMA5

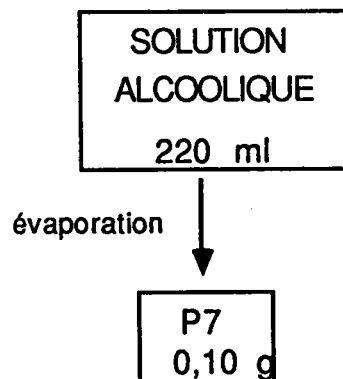


Figure 59 : Organigramme d'extraction de la solution alcoolique EMA5.

- Traitement de la solution de premier rinçage EMA6

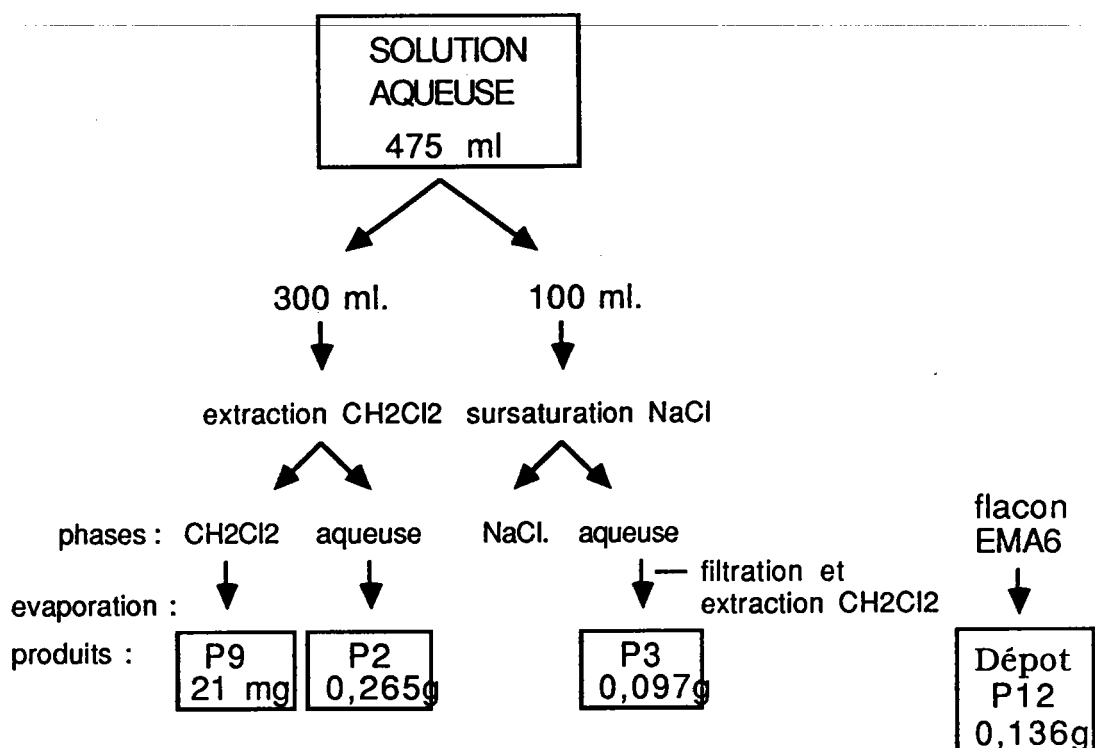


Figure 60 : Organigramme d'extraction de la solution EMA6.

- Traitement de la solution de deuxième rinçage EMA7

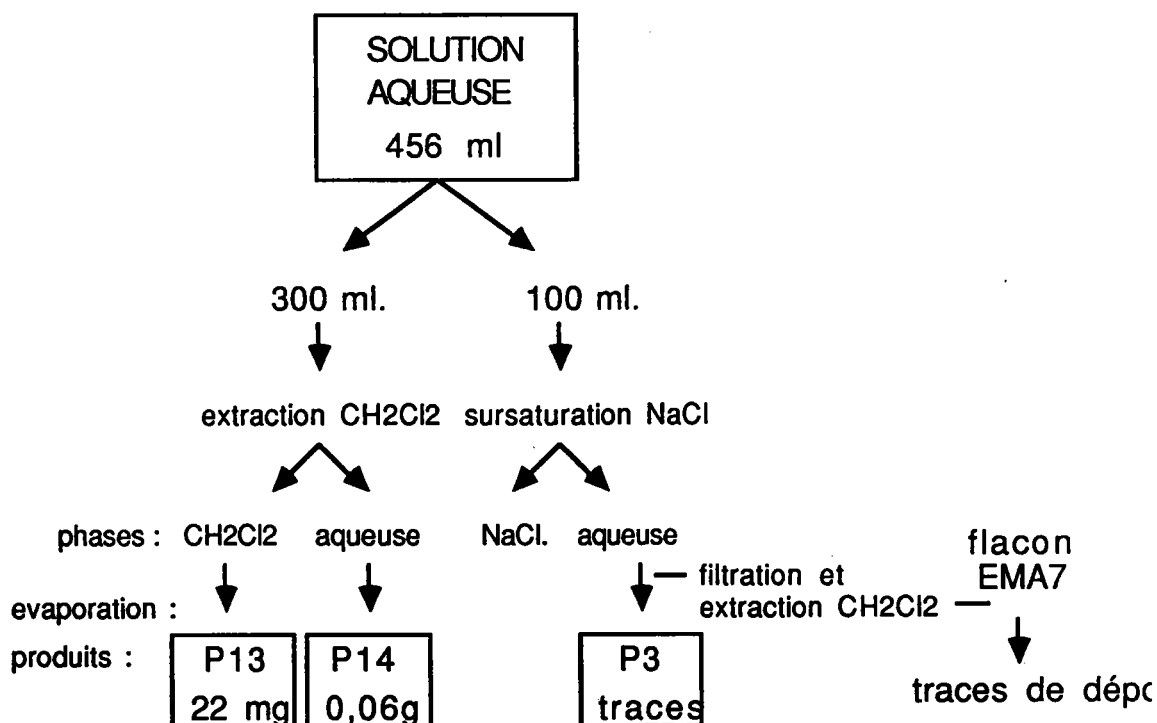


Figure 61 : Organigramme d'extraction de la solution aqueuse EMA7.

- Traitement de la solution alcoolique EMA8

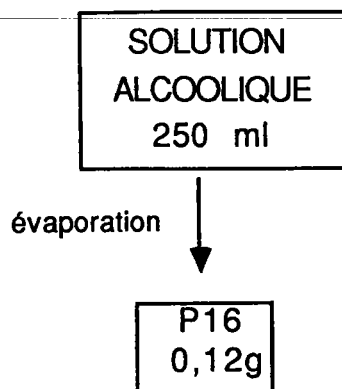


Figure 62 : Organigramme d'extraction de la solution alcoolique EMA8.

iv) Bilans massiques totaux

Pour tous les essais EMA3 à EMA8, les bilans massiques sont présentés dans le tableau 23.

ESSAI	EXTRAIT PX/g (X=No.)	ESSAI	EXTRAIT PX/g (X=No.)
EMA 3	P1 = 0.063	EMA 6	P9 = 0.021
	P2 = 0.56		P10 = 0.265
	P3 = 0.028		P11 = 0.097
	* P8 = 0.020		* P12 = 0.136
	Sous-total = 0.671		Sous-total = 0.519
EMA 4	P4 = 0.009	EMA 7	P13 = 0.023
	P5 = 0.118		P14 = 0.061
	P6=0.008		P15 = traces
	Sous-total 0.135		Sous-total = 0.084
EMA 5	P7 = 0.100	EMA 8	P16 = 0.121
	TOTAL = 0.906		TOTAL = 0.724

Tableau 23 : Bilans massiques des solutions EMA

* : dépôt sur les parois du récipient

Le tableau 24 présente les quantités de produits récupérés lors de la première filtration des solutions. On constate une quantité plus élevée par rapport aux produits récupérés à partir des essais II-1 (2.146 g) et II-2 (2.721 g).

Solution	Produits Récupérés / g	Solution	Produits Récupérés / g
EMA3	0,035	EMA6	0,015
EMA4	4,424	EMA7	3,495
EMA5	0,365	EMA8	0,025
	TOTAL = 4,824		TOTAL = 3,535
	TOTAL GLOBAL = 5,73		TOTAL GLOBAL = 4,259
	% RECUPERATION = 76,4		% RECUPERATION = 56,7

Tableau 24 : Bilan massique global pour les essais EMA.

Les quantités de produits récupérés ajoutées aux quantités de résidus filtrés (on entend par là, la matière carbonisée que l'on a obtenue par la première filtration), représentent les totaux globaux pour chaque essai. Le pourcentage de récupération est calculé à partir de 15 g. de résine neuve humide employée, donc à partir de 7,5 g de résine en tenant compte du taux de siccité (environ 50 %). Ces pourcentages sont supérieurs aux essais II-1 et II-2.

IV-B2 Analyses préliminaires des pyrolysats par GC-MS, Py-GC-MS, NMR ^1H et ^{13}C , FT-IR. Application de la chromatographie ionique au dosage des ions sulfates formés au cours de pyrolyse de la résine ARC 9351
Preliminary Analysis of Pyrolysats by GC-MS, Py-GC-MS, NMR ^1H and ^{13}C , FT-IR. Ion chromatography for the quantification of sulfate ions formed during pyrolysis of the ARC 9351 resin

IV-B2 (a-f) ont donné lieu à une publication, P. NASSOY, F.P. SCANLAN, J-F. MULLER, J. KISTER, "An Analytical Investigation of the Thermal Degradation of a Cation-Exchange Resin - PART 1, J. ANAL. APPLIED PYROLYSIS, 16, 255-268, (1989).*

2) ANALYSES PRELIMINAIRES DES PYROLYSATS PAR GC-MS,

Py-GC-MS, RMN 1H ET 13C, FT-IR.

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AU DOSAGE DES IONS SULFATES FORMES AU COURS DE PYROLYSE DE LA RESINE

ARC 9351

a) Récapitulatif

Dans ce chapitre, les résultats préliminaires de la dégradation thermique de l'ARC 9351 en milieu aqueux sont présentés. Les analyses ont été effectuées sur les extraits des solutions aqueuse et alcoolique des essais de pyrolyse II-1, II-2 (cf. figures 53, 54, 55, 56).

La désulfonation et la dégradation de la résine sont suivies par LAMMA et Py-GC-MS. L'attaque des parois de l'autoclave par l'acide sulfurique ainsi que l'identification des produits minéraux ont été confirmées par les techniques LAMMA et FT-IR. Les résultats de NMR ont indiqué peu ou pas de produits insaturés parmi les produits organiques de dégradation. L'analyse par GC-MS a permis d'identifier un produit majeur, en l'occurrence, le 1,3-diphénylpropane. Une étude par Py-GC-MS sur les résidus de pyrolyse a montré que la formation des produits soufrés est favorisée à haute température.

b) Résultats LAMMA

Les conditions d'analyse sont standard.

L'analyse LAMMA sur des échantillons de résines neuve et dégradée ont permis de suivre sa désulfonation. Les figures 63 et 64, présentant respectivement des spectres LAMMA en ions positifs et négatifs, montrent clairement la désulfonation entre la résine neuve et le résidu polymérique.

Le spectre présenté sur la figure 63a révèle la présence de clusters ionisés du type SC_nH^+ ($n = 1$ à 8), alors qu'ils sont absents sur le spectre de la figure 63b. On peut remarquer que les intensités des clusters ionisés de masse impaire sont plus grandes que celles des clusters de masse paire. Par conséquent, les ions SCH^+ , SC_3H^+ etc., sont plus nombreux que les ions SC_2H^+ , SC_4H^+ etc...

La figure 64 permet de comparer les spectres LAMMA en ions négatifs de la résine neuve et du résidu. Dans le cas de la résine neuve, les ions dûs au groupement sulfonique sont présents : HSO_4^- , HSO_3^- , SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- et le soufre moléculaire S^- . Les ions clusters du type C_n^- ($n=1$ à 9) et C_nH^- ($n=1$ à 13) sont également présents. Le spectre du résidu montre la présence des ions C_n^- ($n=1$ à 13), et C_nH^- ($n=1$ à 14), mais d'aucun ion soufré.

Les figures 65 et 66 représentent les spectres LAMMA en ions positifs et négatifs de l'extrait de la solution aqueuse obtenu après filtration et extraction par CH_2Cl_2 . Ils révèlent la présence des ions d'oxydes de fer (FeO^+ , Fe_2O^+ , $Fe_2O_5^+$) ainsi que celles de Cr^+ , Mn^+ , Fe^+ et Ni^+ . Ces derniers ions sont représentatifs de la composition de l'alliage inoxydable, dont est constitué l'autoclave. Le spectre en ions négatifs (figure 66) présente une série d'ions typiques des sulfates aux masses $m/z = 32, 48, 64, 80, 97$.

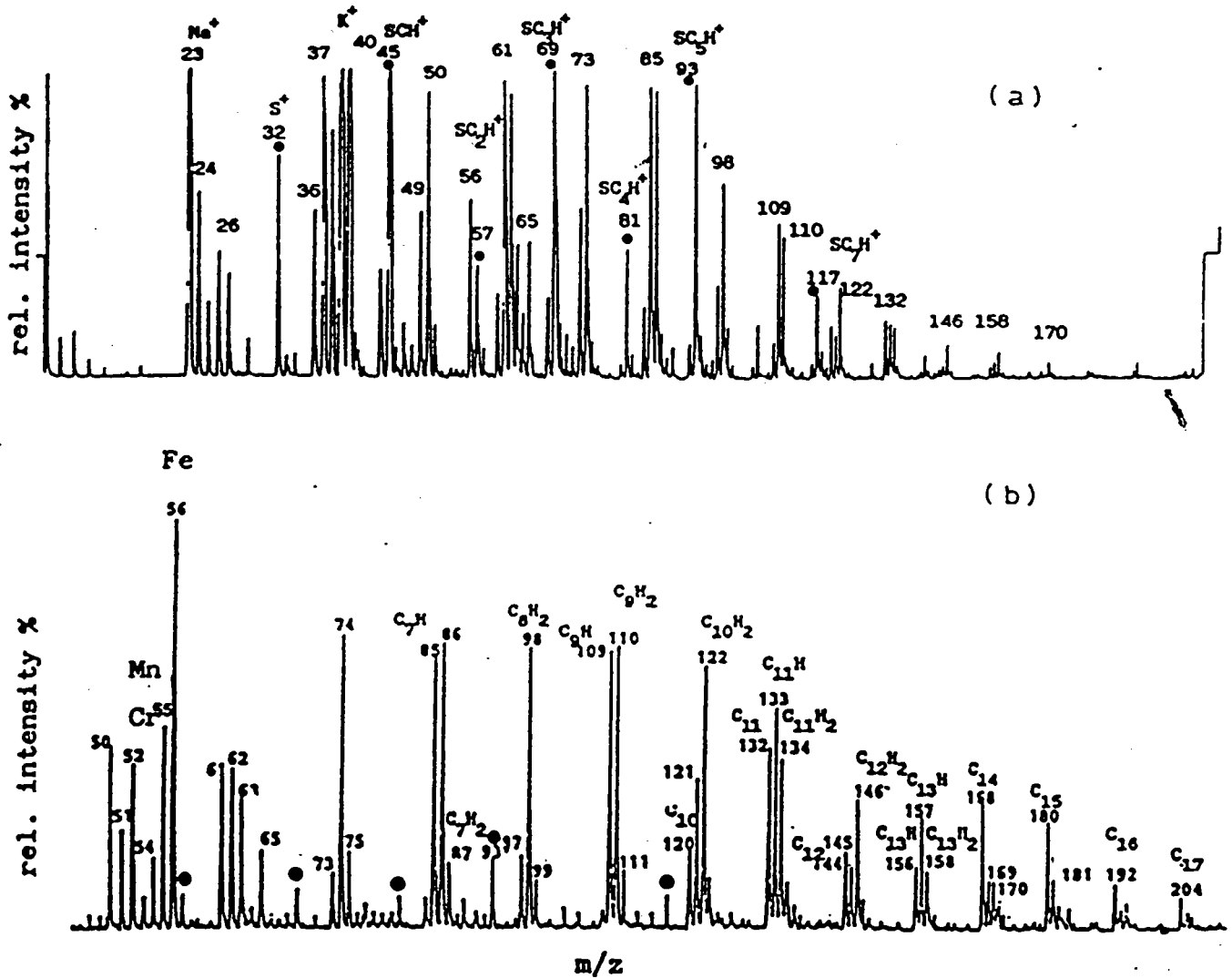


Figure 63 : Spectres LAMMA en ions positifs. a) la résine neuve, b) le résidu de la résine dégradée. Le symbole • indique un ion sulfuré.

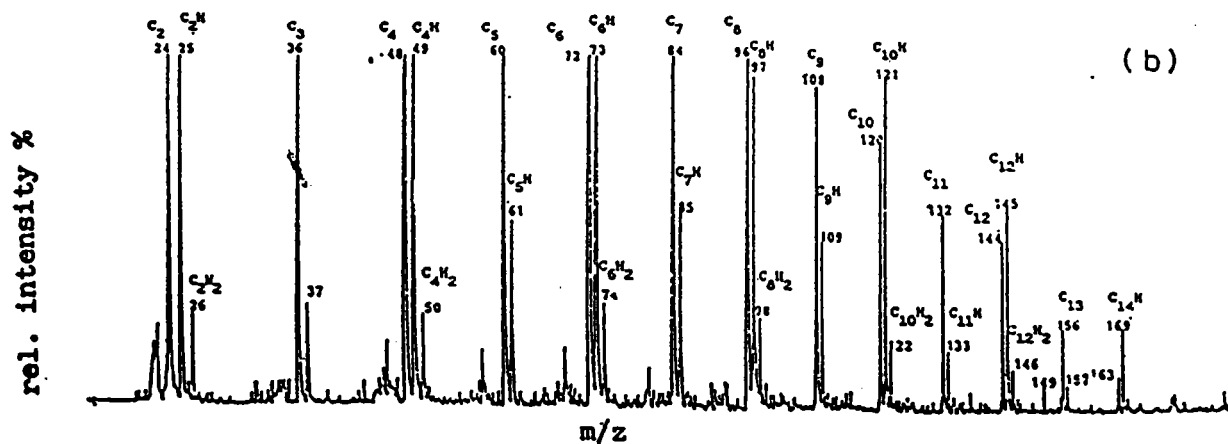
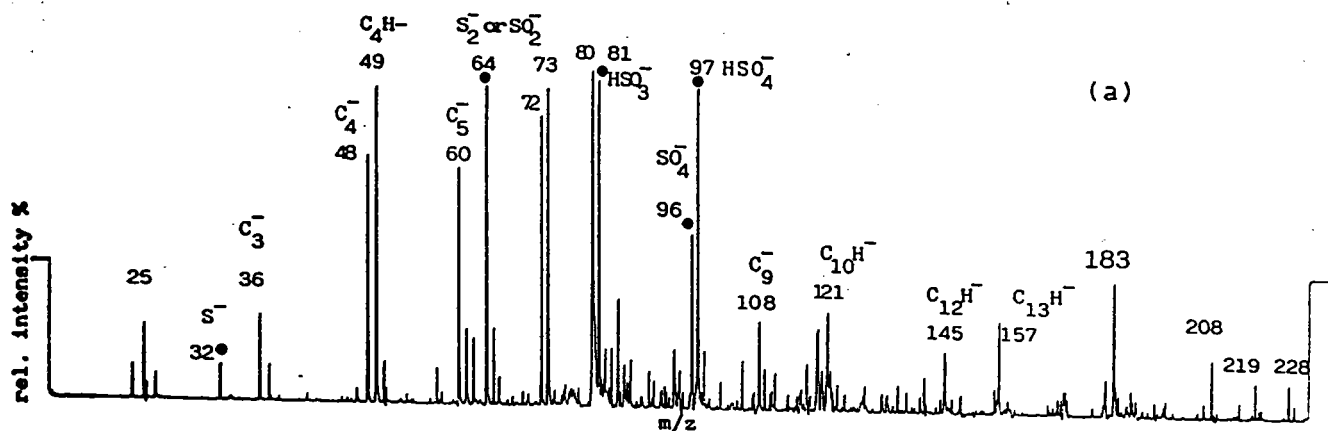


Figure 64 : Spectres LAMMA en ions négatifs. a) la résine neuve avec ses ions sulfonés caractéristiques, b) le résidu polymérique avec uniquement des ions clusters carbone-hydrogène. Le symbole • indique un ion soufré.

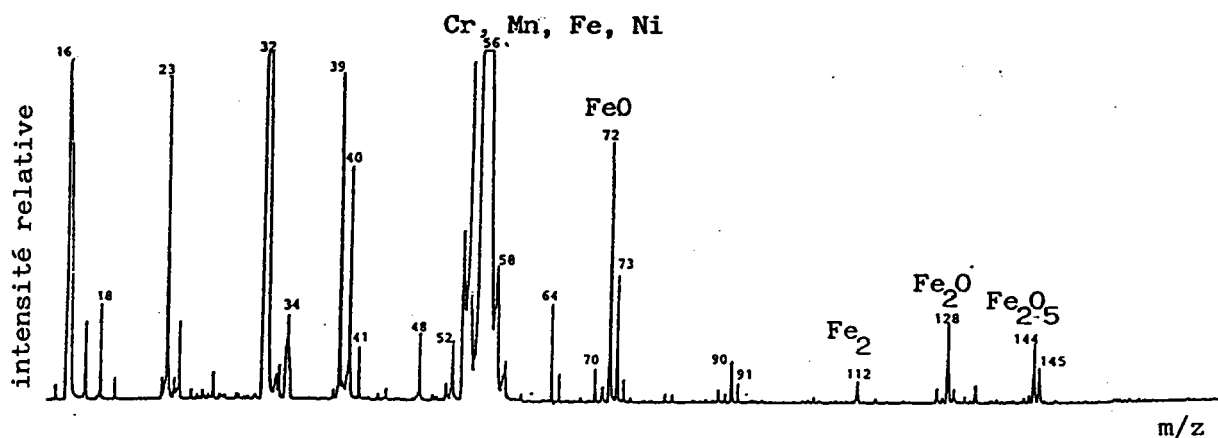


Figure 65 : Spectre LAMMA en ions positifs du résidu de la solution aqueuse.

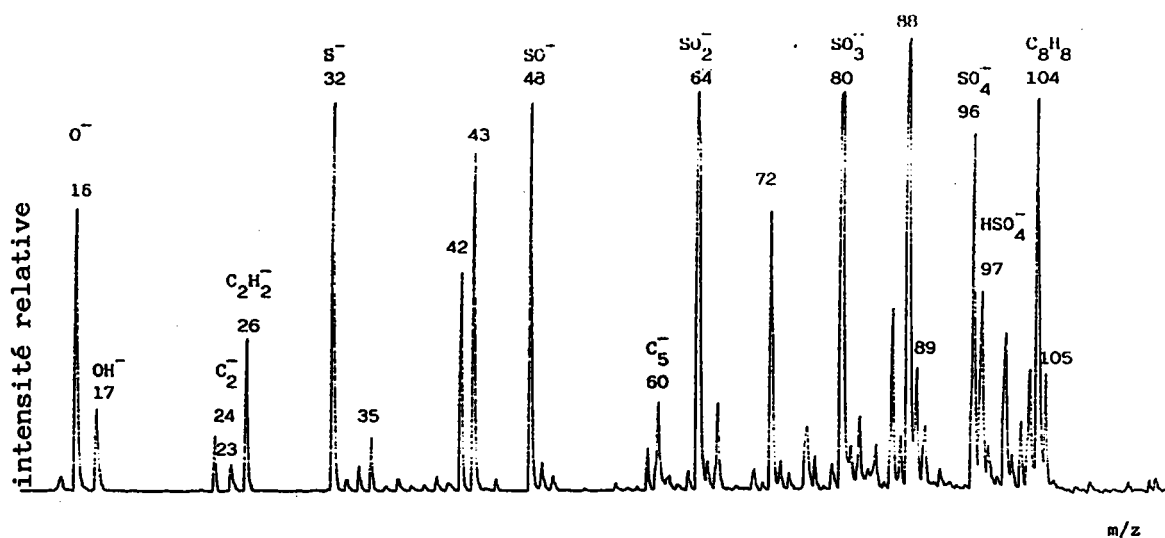


Figure 66 : Spectre LAMMA en ions négatifs du résidu de la solution aqueuse.

c) Résultats FT-IR

Les figures 67, 68 et 69 représentent respectivement les spectres FT-IR de la résine neuve séchée, du résidu polymérique et du résidu de la solution aqueuse. La première montre que l'absorption aromatique est faible tandis que la seconde, correspondant au résidu polymérique, présente des bandes d'absorption plus fortes pour les aromatiques. De plus, ce spectre (figure 68) est très semblable à celui du polystyrène répertorié dans le catalogue de spectres IR de Aldrich (spectre no. 1593F).

La présence des sels de sulfate de fer (indiquée par une étoile) dans le résidu polymérique et du résidu de la solution aqueuse est observée. Les bandes d'absorption larges, attribuées aux sulfates de métaux (fer, cobalt, zinc, nickel et/ou manganèse) (220), sont détectées entre 1626 et 601 cm^{-1} . Le spectre en spectroscopie infra-rouge lointaine est montré sur la figure 70 et indique la présence de sulfates de manganèse et de zinc ; une des bandes pourrait être attribuée à MnSO_4 ou à ZnSO_4 .

d) Résultats NMR ^1H et ^{13}C

L'analyse par NMR- ^1H (400 MHz., solvant CDCl_3) et NMR- ^{13}C (100 MHz., solvant CDCl_3) des extraits organiques obtenus à partir des solutions alcooliques (figures 71 et 72), indiquent une présence très faible de produits insaturés. En effet, s'il y avait des produits insaturés, les pics correspondants apparaîtraient entre 4,5 et 6,5 ppm. Les pics détectés sont

dûs aux protons aromatiques, aux méthyls ou aux petits cycles.

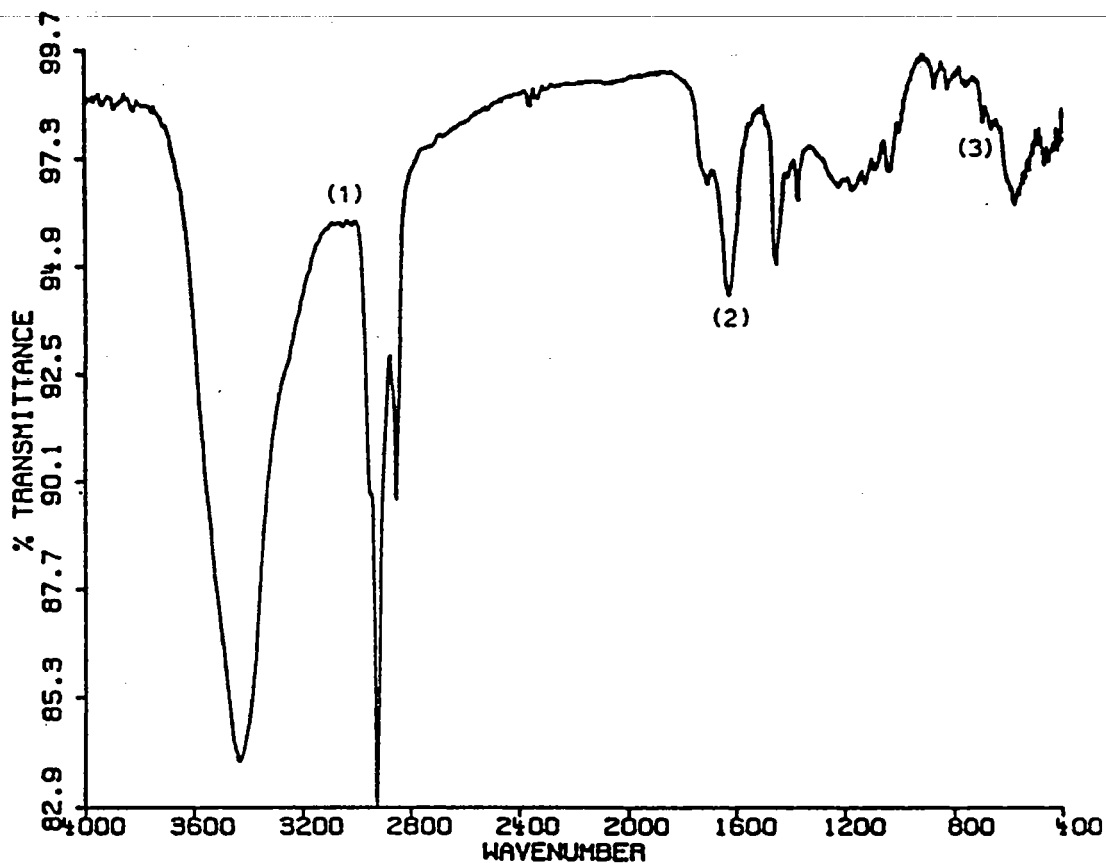


Figure 67 : Spectre FTIR de la résine neuve séchée. (1) = $\nu(\text{C-H})$

aromatique, (2) = $\nu(\text{C-C})$ aromatique, (3) = $\nu(\text{C-H})$ aromatique.

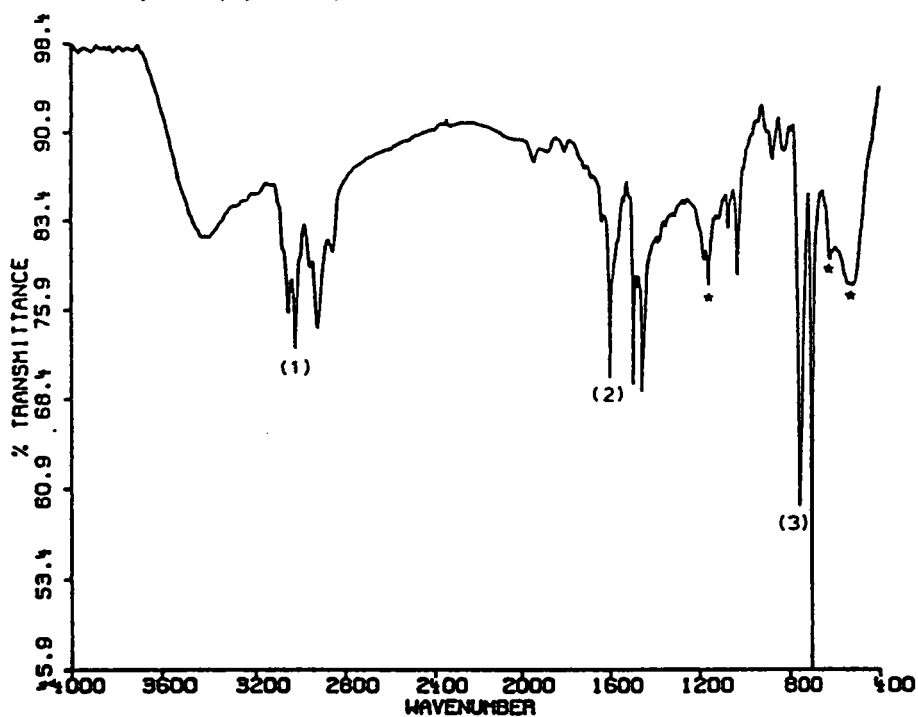


Figure 68 : Spectre FTIR du résidu polymérique. Une étoile indique FeSO₄.

(1)(2)(3) identiques à ceux de la figure 67.

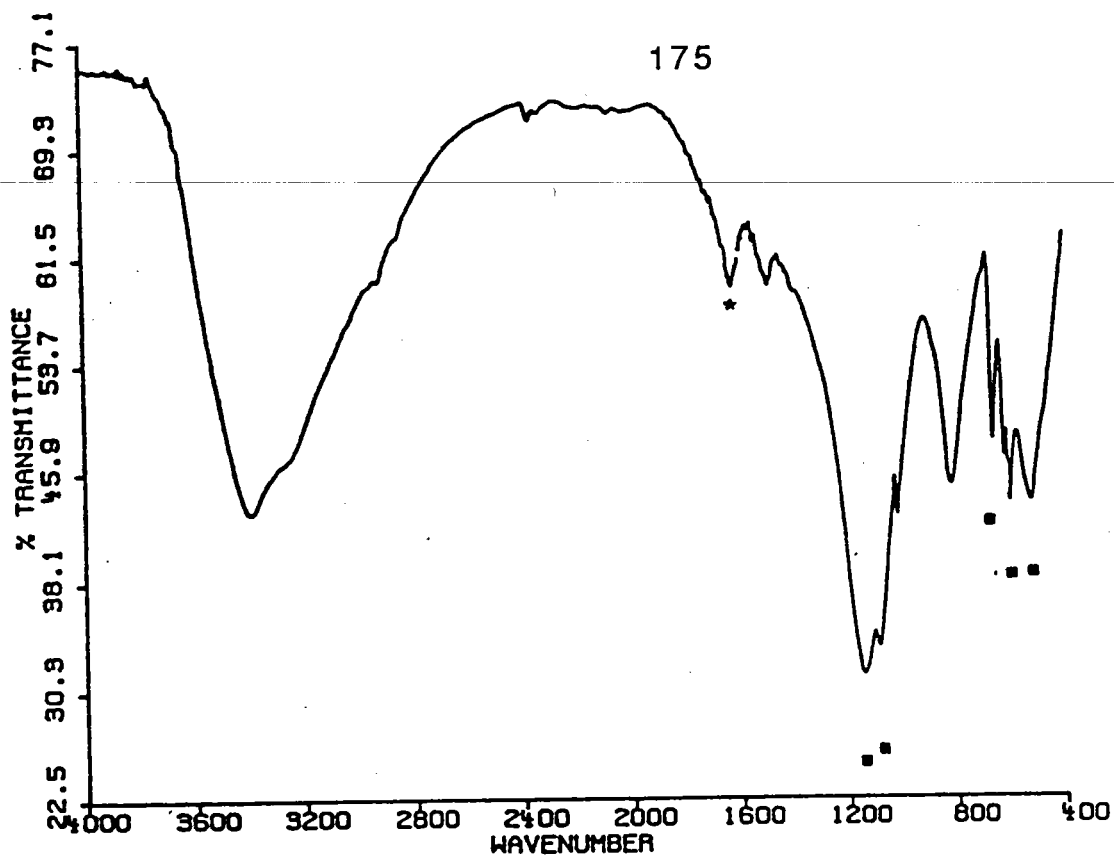


Figure 69 : Spectre FTIR du résidu de la solution aqueuse. Une étoile indique FeSO_4 , un carré indique SO_4^{2-} .

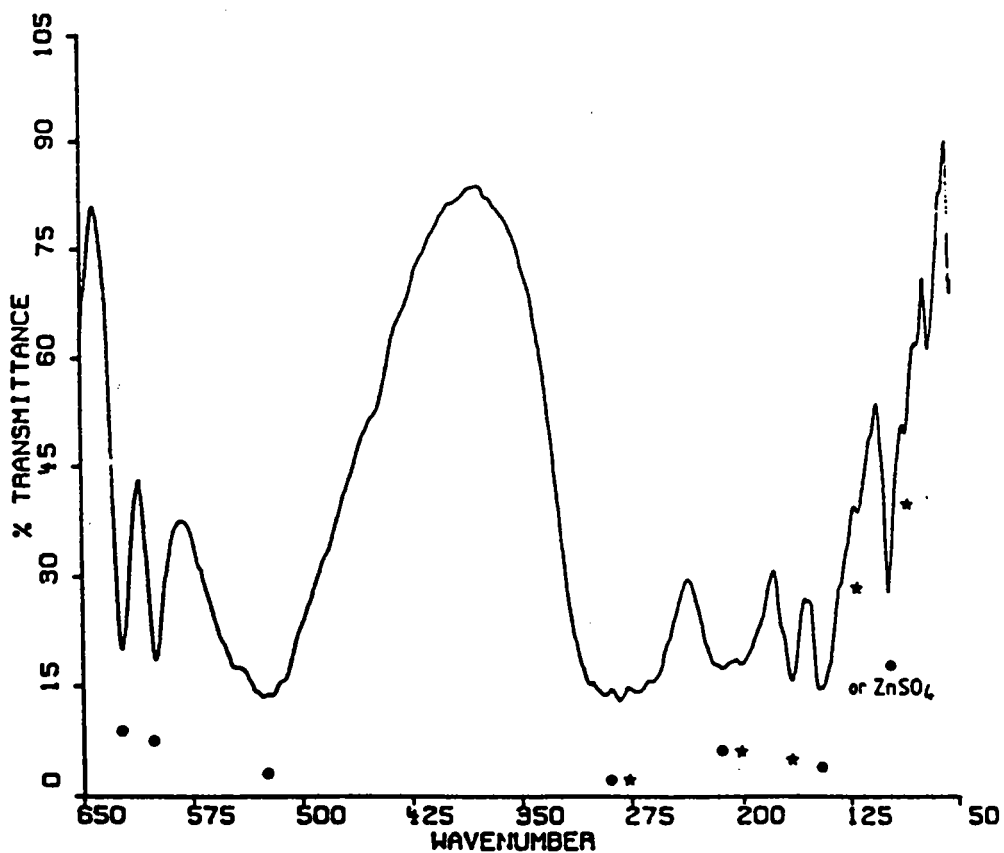


Figure 70 : Spectre FTIR lointain du résidu de la solution aqueuse. Une étoile indique FeSO_4 et le symbole • indique MnSO_4 .

Le spectre ^{13}C indique la présence de carbones aromatiques entre 120 et 135 ppm, et un petit pic de carbone quaternaire au-delà de 140 ppm; à 30 ppm, les pics sont attribués aux méthyles.

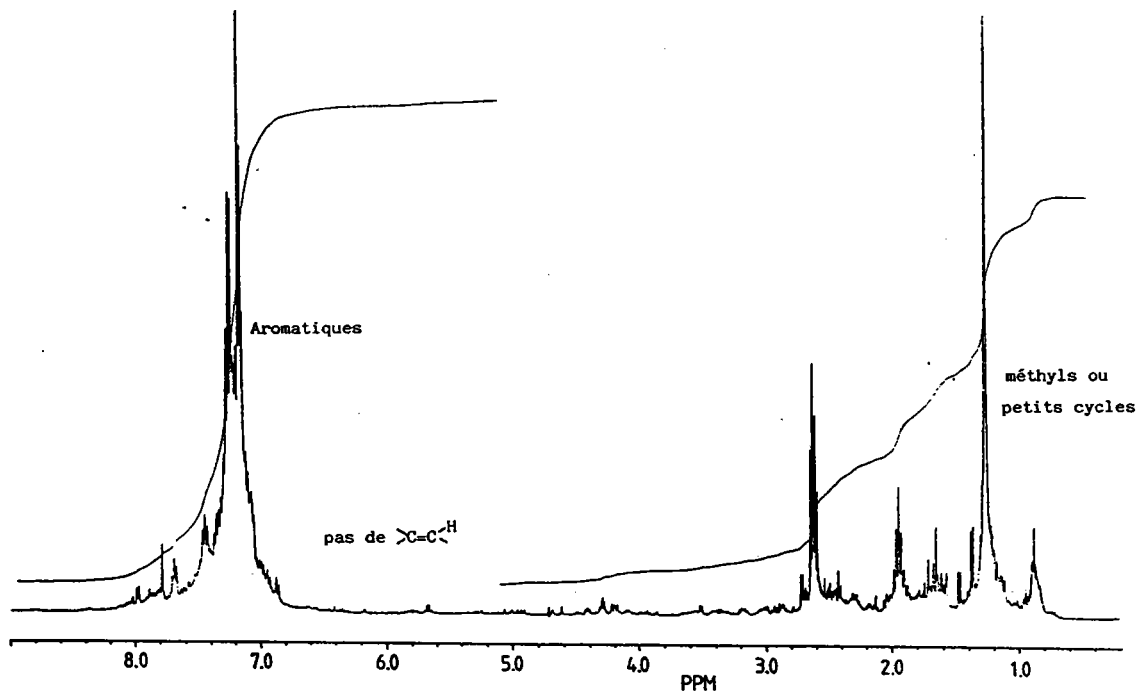


Figure 71 : Spectre ^1H NMR (400 MHz) du résidu de la solution alcoolique.

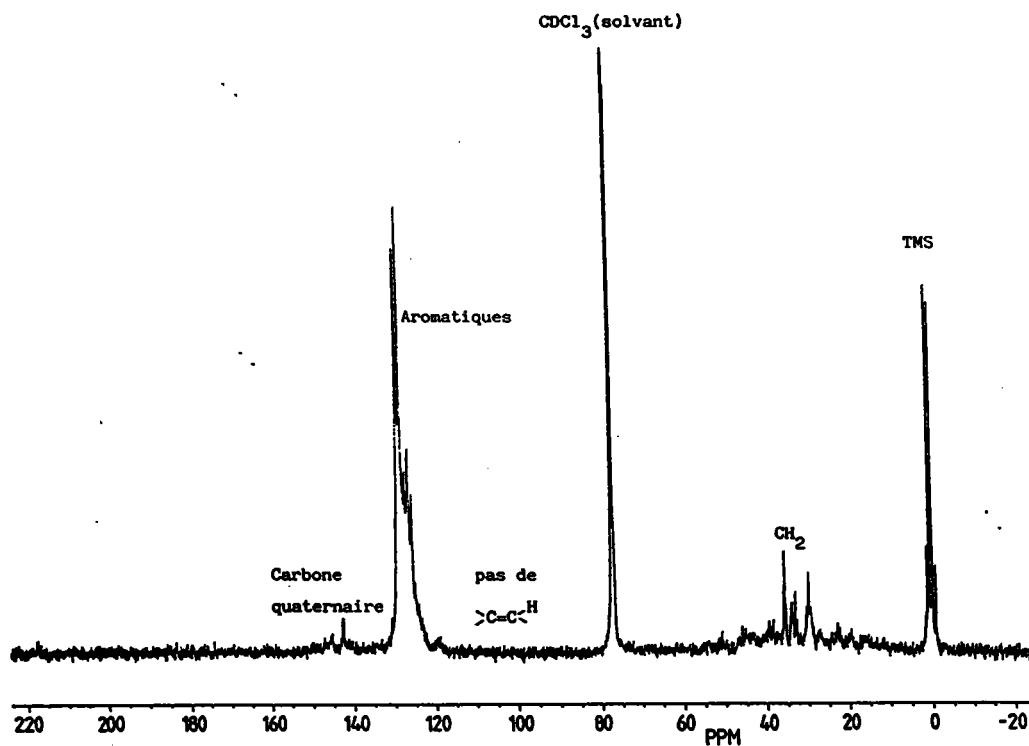


Figure 72 : Spectre ^{13}C NMR (100 MHz) du résidu de la solution alcoolique

e) Résultats GC-MS

Ces analyses ont été effectuées avec un chromatographe CARLO ERBA couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire NERMAG R 1010-C / SIDAR 111B et l'ordinateur est un PDP 11/23. La calibration du spectromètre est faite avec le Tris(nonafluorbutyl)-amine C₁₂F₂₇N. L'interface avec le chromatographe est de type "split", ce qui signifie que seulement 10% de la quantité injectée est réellement introduite dans le spectromètre. Les injections GC-MS sont de 1 à 2µl pour toutes les analyses.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Température d'injection : 300°C,
- Température de la colonne : 150°C,
- Montée en température : 5°C/min.

La colonne capillaire a une phase stationnaire SE30 à base de silicone. Sa longueur est de 25 m et sa largeur de 0,3 mm. Le gaz vecteur est l'hélium avec une pression constante contrôlée en tête de colonne à 0,7 bar. Le spectromètre de masse dont la résolution est l'unité de masse fonctionne en mode "ions positifs" à 70 eV.

L'interprétation des spectres est alors facilitée par une recherche comparative dans une bibliothèque de spectres EPA/NIH contenant 33 849 spectres.

Les chromatogrammes et les spectres de masse présentés ici sur les figures 73, 74 et 75 sont représentatifs des résultats obtenus.

Les produits typiques des solutions alcooliques des essais : II-1, II-2, sont représentés sur le chromatogramme de la figure 73 correspondant à l'analyse qui a permis de séparer 22 produits différents.

Le pic (1) sur le chromatogramme représente $\approx 39\%$ du mélange. Ce produit à une masse m/z de 196 daltons. Il convient ici de faire une hypothèse sur ces produits à partir de leurs spectres de masse. Si ce pic correspondait au styrène, nous aurions automatiquement ^1H et ^{13}C éthyléniques sur les spectres NMR, alors qu'ils sont absents. Ce produit à m/z 196 est censé être le 1,3-diphénylpropane. Afin de le vérifier, la synthèse de ce produit a été réalisée ainsi que son analyse par GC-MS. Le spectre du 1,3-diphénylpropane est présenté sur la figure 74, afin de le comparer avec celui obtenu pour la solution alcoolique (figure 75).

Pour les autres pics majeurs, leurs spectres de masse indiquent des produits à m/z 194, 210, 224, 300 et 314. Ils peuvent être attribués à des structures voisines qui sont déshydrogénées (visibles par l'analyse NMR) et ne sont donc pas des structures insaturées, mais plutôt oligomériques ou même cycliques. Les spectres NMR comportent aussi des pics blindés entre 1 et 0 ppm caractéristiques des cyclopropanes. Le produit à m/z 194 peut être le 1,2-diphénylcyclopropane, à m/z 210 un diphénylbutane, et à m/z 300 le 1,3,5-triphénylpentane.

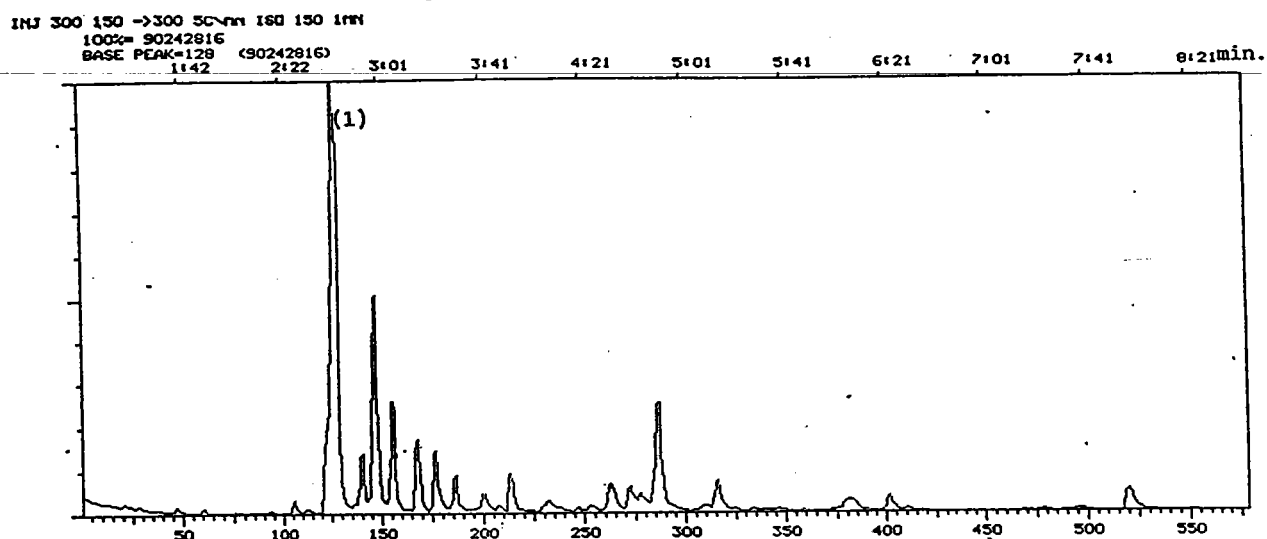


Figure 73 : Chromatogramme du résidu de la solution alcoolique. Le pic 1 représente 39% des produits élués.

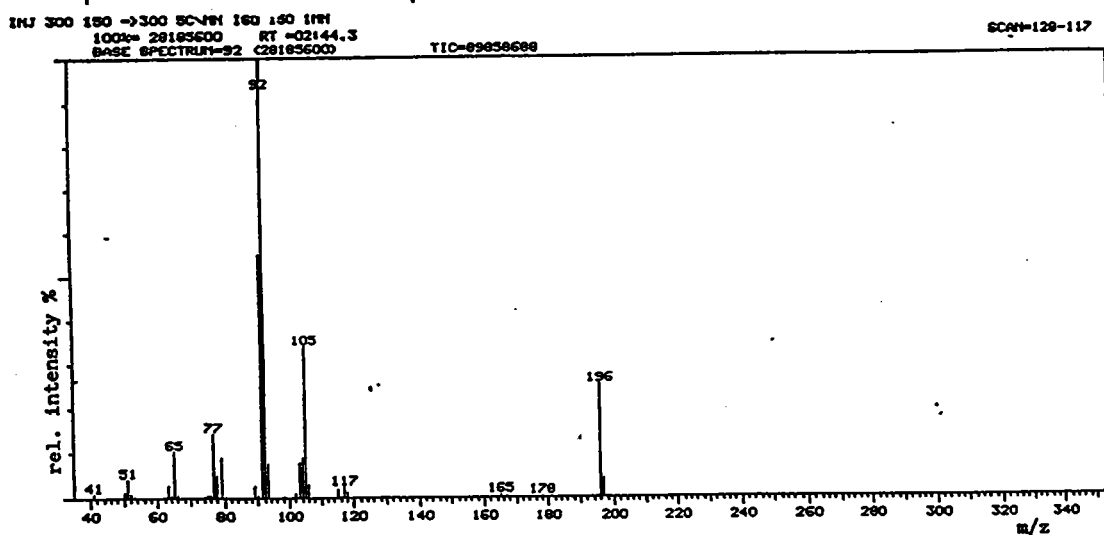


Figure 74 : Spectre de masse EI, en ions positifs, du pic 1.

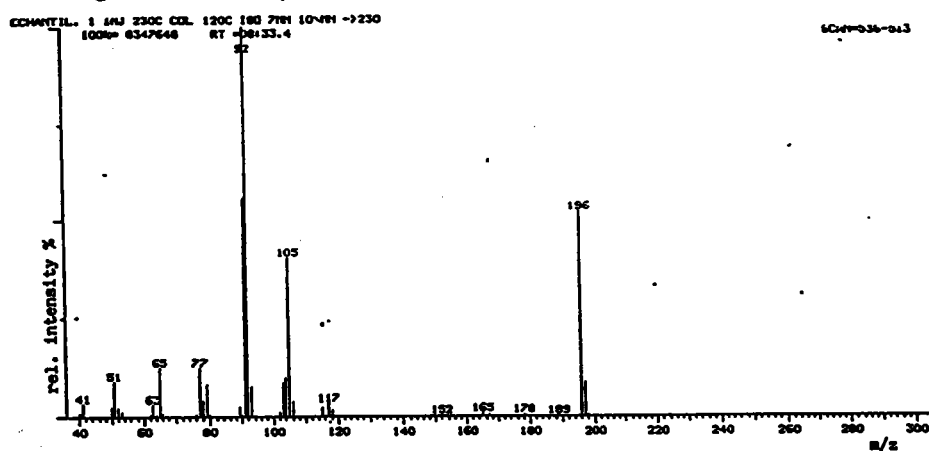


Figure 75 : Spectre de masse EI, en ions positifs du 1,3-diphénylpropane synthétisé.

f) Résultats Py-GC-MS

Les analyses des quatre échantillons suivants ont été effectuées :

1. La résine séchée;
2. Le résidu de la résine à 250°C/2hr.;
3. Le résidu à 300°C/2hr.;
4. Le résidu à 300°C/24hr.

Les résultats d'analyses Py-GC-MS sont présentés sur la figure 76. Les abscisses représentent les valeurs m/z des pyrolysats et les ordonnées, leurs abondances relatives. Cette figure combine les résultats GC-MS avec les spectres de masse globaux obtenus pour chaque échantillon. Les intensités sont rapportées au pic le plus intense obtenu en considérant tous les pyrolysats détectés. Les valeurs des intensités ont été calculées à partir des chromatogrammes.

Les produits CS_2 et SO_2 sont communs à tous les échantillons. La formation de SO_2 n'est pas surprenante car la résine contient le groupement $-HSO_3$. Cependant, la formation de CS_2 implique une réduction du $-HSO_3$ à température élevée.

Cette figure montre également l'évolution des produits de dégradation. Dans le cas de la résine neuve séchée, le produit majoritaire est SO_2 . Puisqu'il n'y a pas de dégradation thermique, les produits typiques de la dégradation (le styrène et l'éthylbenzène) sont moins abondants que dans le cas de la résine dégradée (figure 75d) à 300°/24hr. Sur la figure 75c

(ampoule scellée 300°C/2hr.) et 75d, le pyrolysateur COS est commun. Sa valeur n'est pas étonnante puisque les abondances des produits oligomériques sont plus grandes que celles des produits soufrés. C'est particulièrement vrai pour la perte de SO₂, car cet échantillon a déjà subi une désulfonation.

Une comparaison entre la pyrolyse en autoclave à 300°C/24hr. et la pyrolyse en ampoule scellée à 300°C/2hr. permet d'affirmer que ces deux méthodes différentes donnent des produits similaires, mais dans des proportions différentes. Aussi, ces essais montrent que la pyrolyse en ampoule scellée simule qualitativement bien ce qui se passe lors des essais de pyrolyse en solution aqueuse dans l'autoclave.

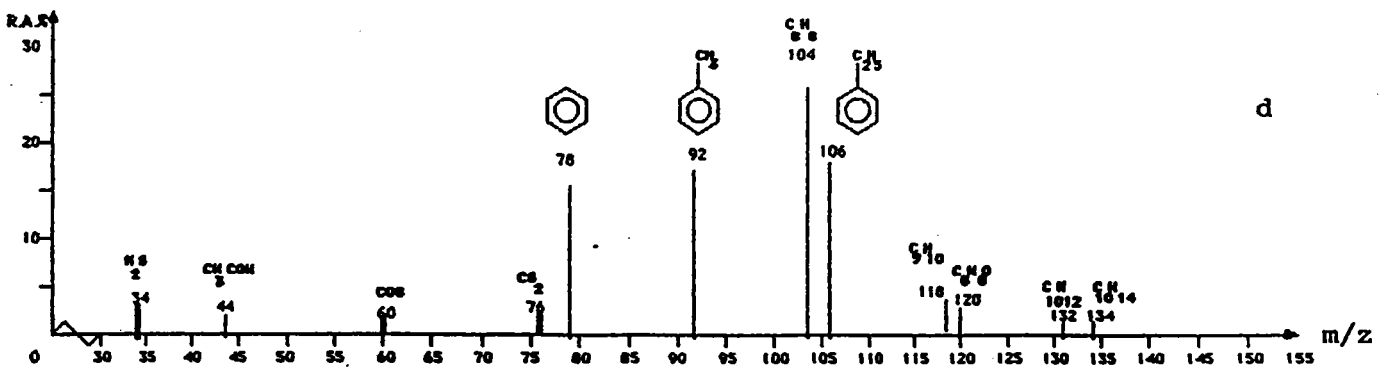
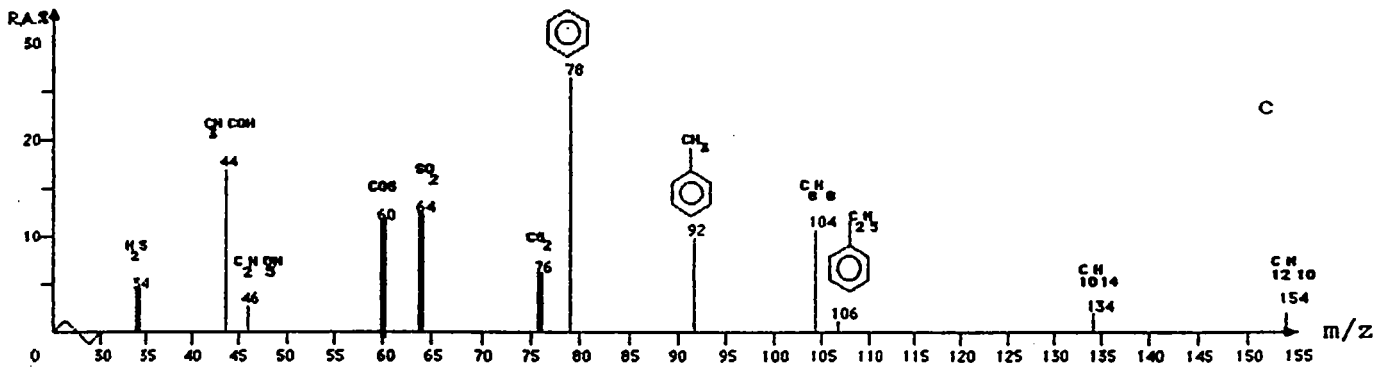
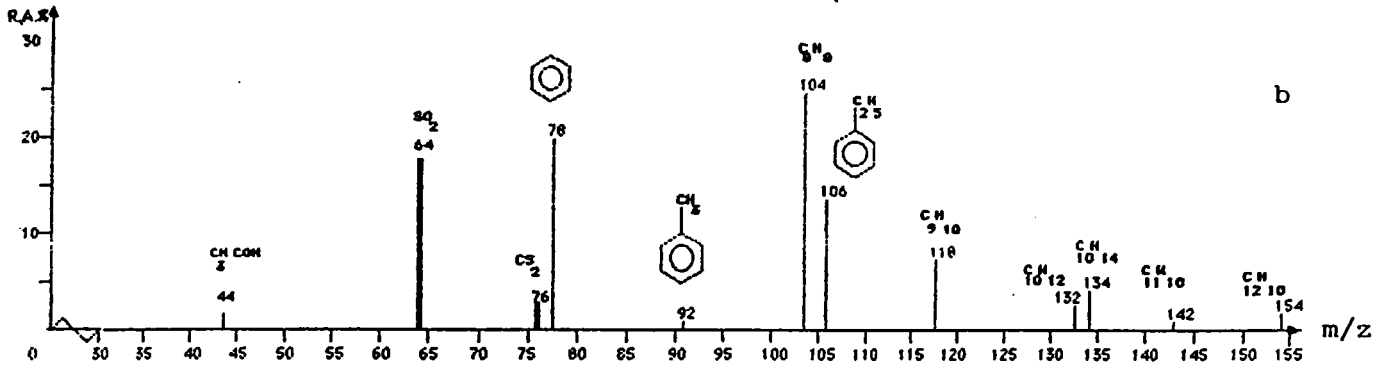
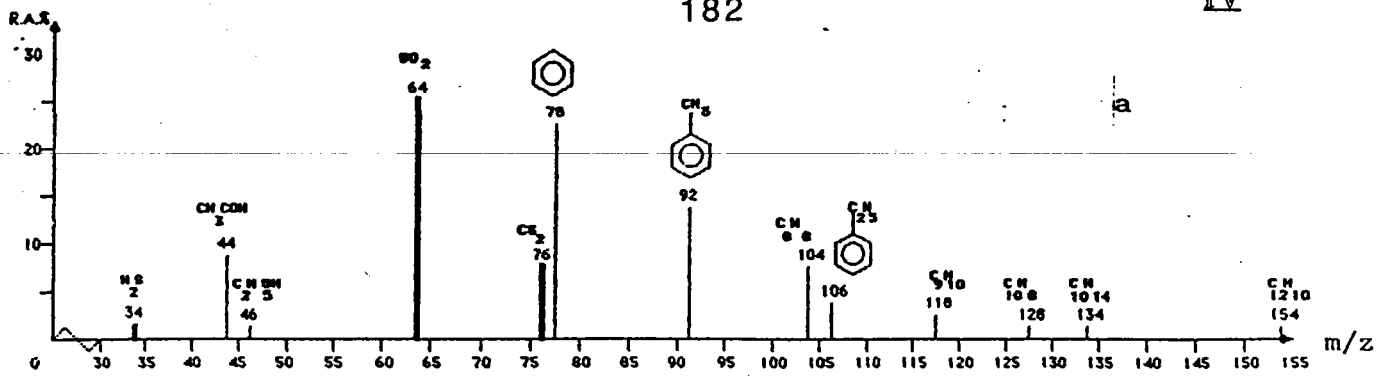


Figure 76 : Résultats Py-GC-MS. L'axe x est une échelle de masse et R.A.% est l'abondance relative en pourcentage.

g) Application de la chromatographie ionique au dosage des ions sulfates

formés au cours de la pyrolyse de la résine ARC 9351

Les expériences de pyrolyses en tube "ouvert" ont été réalisées afin de suivre les différents stades de dégradation de la résine. L'évolution de la production d'acide et la formation d' H_2S pendant la pyrolyse ont été mises en évidence par des méthodes de chimie classique et par des analyses de chromatographie ionique.

Le montage expérimental de ces expériences de pyrolyses est présenté :

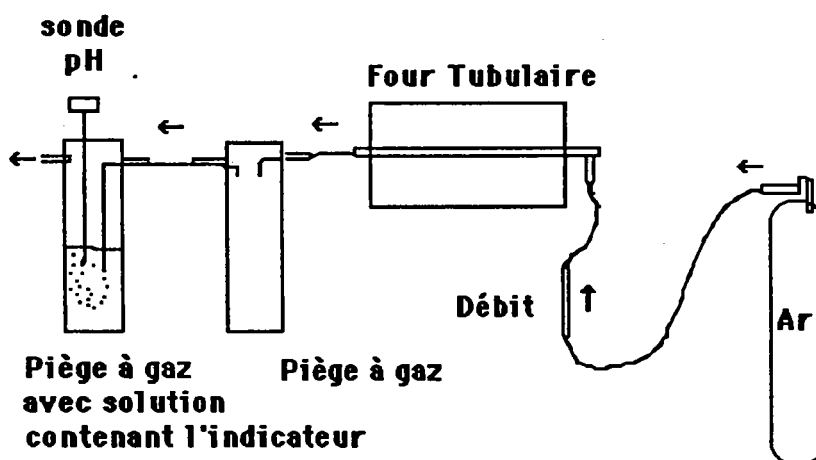


Figure 77 : Montage expérimental des pyrolyses en tube "ouvert".

i) Expériences de pyrolyses sous courant de gaz inerte

Dix expériences de pyrolyses ont été réalisées. Une certaine quantité de résine est placée dans une ampoule de pyrolyse (verre pyrex) et introduite ensuite dans le four. L'ampoule est ouverte aux deux extrémités afin de permettre le passage d'un courant d'argon. Les deux extrémités du

four sont également branchées au cylindre de gaz Ar via un débitmètre et à l'autre bout, au piège à gaz. Les mesures de pH sont effectuées à l'aide d'un pHmètre équipé d'une électrode standard à calomel qui est plongée dans la solution d'eau distillée. Le pHmètre a été préalablement calibré avec une solution tampon à pH 7.

Dans un premier temps, nous suivions la formation d'acide à l'aide des mesures du pH. Ensuite, cette expérience a été réalisée à trois reprises en faisant barboter les gaz après pyrolyse dans une solution aqueuse contenant des agents indicateurs pour le H₂S : l'acétate de plomb, le chlorure de cadmium et le permanganate de potassium. Ceux-ci sont sélectifs pour la détection d'H₂S. Ainsi, H₂S réduit le permanganate de potassium pour donner l'ion manganoux et un précipité de soufre :



Avec l'acétate de plomb comme indicateur, le H₂S donne un précipité noir de PbS. Dans le cas du chlorure de cadmium, un précipité jaune de CdS se forme. L'identification des précipités a été confirmée par l'analyse LAMMA.

Les stades de dégradation de la résine en fonction de l'augmentation de la température sont présentés sur les figures 78 et 79 . La première figure présente l'augmentation du pH :

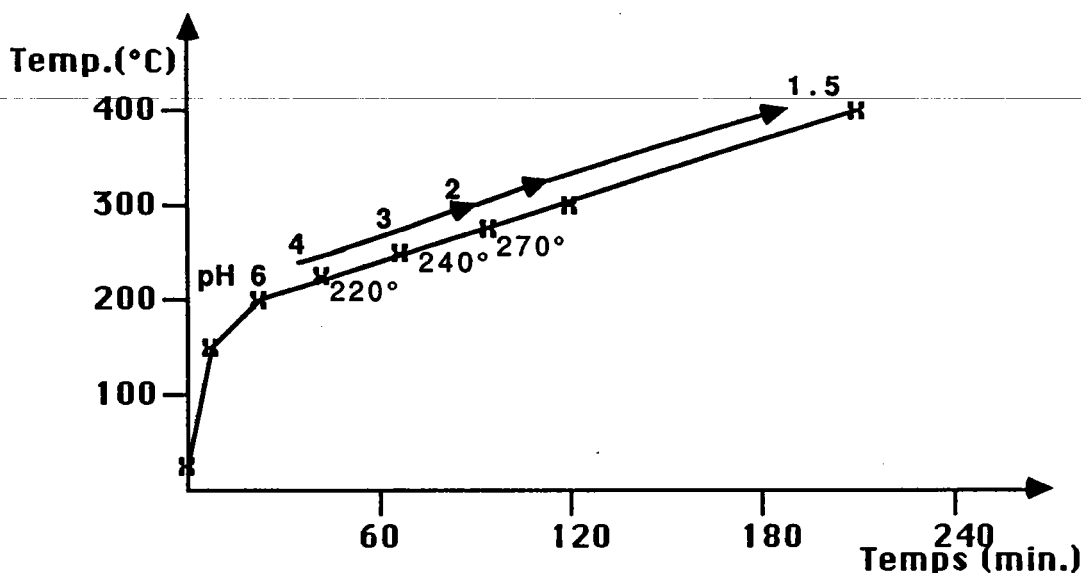


Figure 78 : Courbe d'augmentation de l'acidité du gaz sortant du four de pyrolyse. L'élevation de température est de $1^{\circ}/\text{min.}$ à partir de 200°C.

La seconde présente les stades de dégradation en fonction de la montée en température et du temps de pyrolyse. Le premier stade correspond à la libération d'eau entre 90° et 150°C. , le second à la libération d'acide sulfurique ou sulfonique à partir de 200°C. , et enfin, le troisième stade correspond à la libération de H_2S et d'autres corps formés lors de réactions globalement réductives.

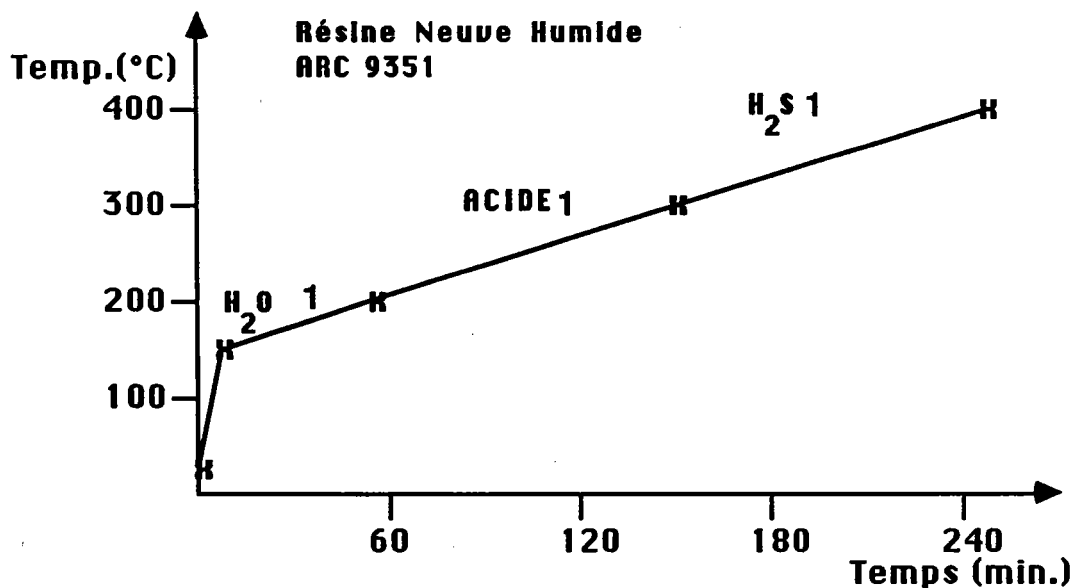


Figure 79 : Processus de dégradation au cours de la pyrolyse de la résine ARC 9351. $\text{Tr} = 1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ à partir de 150°C.

ii) Analyses par chromatographie ionique

Une expérience de pyrolyse a été effectuée, appelés IC-1. La méthode de pyrolyse en tube "ouvert" a été employée à la différence près que les gaz de sortie ont été barbotés dans des pilluliers contenant 5 ml. d'une solution de 0.1M NaOH. La solution de NaOH est censée permettre une bonne dissolution des ions sulfates et être utilisée comme éluant dans la colonne de l'appareil Dionex (221, 222). Un échantillon a été prélevé toutes les 10 minutes entre 200° et 400°C et le temps de barbotage est de 10 minutes, ce qui donne donc 20 échantillons pour l'analyse immédiate en chromatographie ionique.

Il faut constater que les résultats obtenus sont approximatifs. Néanmoins, ils sont utilisés comme indicateurs et permettent de conduire des essais avec un montage expérimental amélioré. Pour obtenir des résultats qui reflètent la réalité, il fallait avoir un chromatographe ionique branché directement à la sortie du four pour connaître le temps exact de formation des ions sulfates, et une interface chauffée pour éviter la condensation et la perte de produits. Cependant, les résultats de ces analyses nous montrent l'augmentation des anions du soufre SO_4^{2-} , en fonction de la température et du temps, (tableau 25 et figure 80), pour la courbe de T °C en fonction du temps (en minutes).

On peut constater que la détection des ions sulfates se fait à 270°C et au bout de 80 minutes de pyrolyse. La concentration des sulfates augmente très rapidement avant de diminuer à partir de 350°C. En fait, la vraie

valeur est inférieure à celle-ci, car il y a délai d'arrivée des gaz du four jusqu'au pillulier.

Echantillon No.	T °C	temps min	Sulfate mg/l
1	200	10	< 5
3	230	30	< 5
5	250	50	< 5
7	270	70	< 5
8	280	80	129
9	290	90	412
10	300	100	416
11	310	110	1898
13	330	130	2013
15	350	150	1903
17	370	170	973
18	380	180	838
20	400	200	449

Tableau 25 : Résultats du dosage des ions sulfates.

Au sujet des expériences de détection de H₂S, on a remarqué que dans les trois cas, les solutions d'indicateurs ont formé des précipités entre 308°C, 350°C et 300°C respectivement pour l'acétate de plomb, le chlorure de cadmium et le permanganate de potassium. Il est certain que la formation de H₂S a lieu entre 300° et 350°C.

Les bilans massiques de toutes les expériences de pyrolyses "ouvertes" sont présentés dans le tableau 26.

Les valeurs données des résines sont calculées en tenant compte de la siccité de la résine neuve, à savoir 50%.

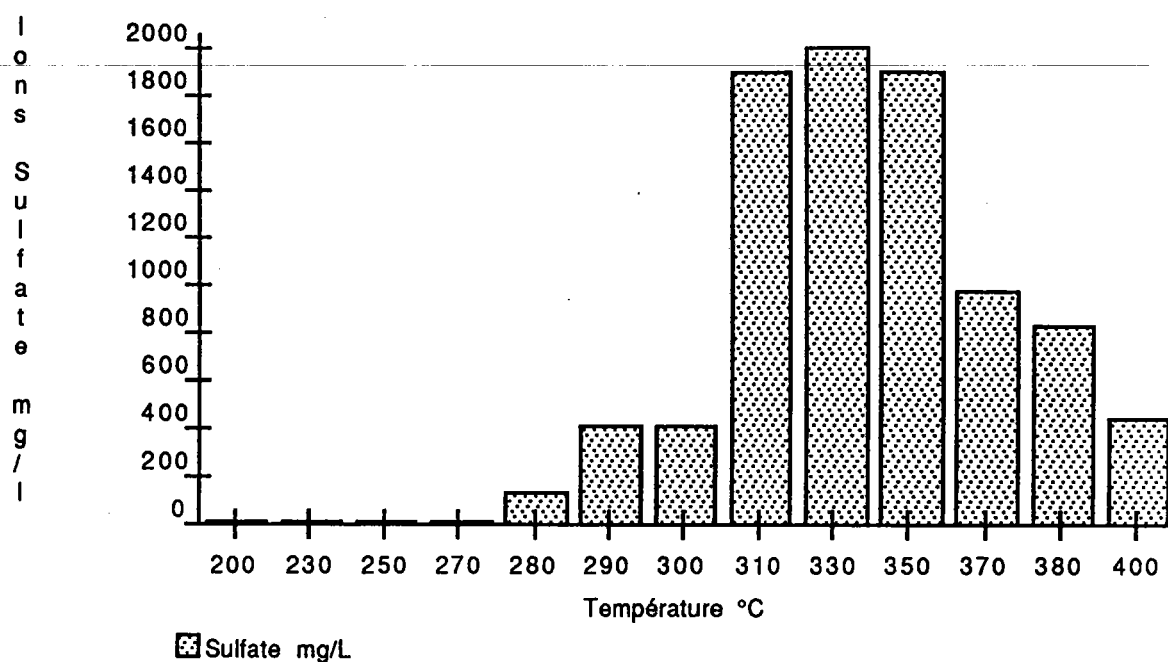


Figure 80 : Représentation du dosage des ions sulfates en fonction de la température.

EXPERIENCE	RESINE g	MASSE DE RESIDU g	VOLATILES %
1	1,075	0,683	31,6
2	1,054	0,731	30,6
3	1,333	0,778	41,6
4	1,485	0,852	42,6
5	1,669	0,928	44,4
6	1,317	1,007	23,5
7	2,168	1,459	32,7
IC-1	1,704	1,179	30,8

Tableau 26 : Bilans massiques des expériences de pyrolyses "ouvertes".

Considérons le bilan massique de l'expérience IC-1,

Résine sèche \approx 1,704 g

Masse de résidu récupéré = 1,179 g

Donc, volatiles = 0,525 g

Les résultats de l'analyse IC ont donné une valeur de 9 051 mg / litre (de solution NaOH) SO_4^{2-} détectée, donc, une quantité de SO_4^{2-} de 0,588 g / 65 ml.

La différence entre cette valeur et la valeur des produits volatiles libérés est due à l'erreur intrinsèque de l'expérience et à l'erreur de détection de l'appareil. L'erreur est de l'ordre de 10 %. Cependant, nos résultats d'analyse tombent dans la fourchette d'erreur. Si les résultats ne sont pas semi-quantitatifs, l'intérêt de cette analyse est que la résine libère la plus grande quantité d'acide autour de 300 °C avec une durée de pyrolyse de 100 minutes.

h) CONCLUSIONS DES ANALYSES PRELIMINAIRES

A partir de ces résultats, on peut conclure que la première étape de dégradation de la résine est une désulfonation avec formation d'acide sulfurique attaquant les parois de l'autoclave. Pendant 24 heures à 300°C, les sulfates inorganiques sont formés (FeSO_4 , MnSO_4) ainsi que les oxydes ou les hydrates de fer (FeO , Fe_2O , Fe_2O_5). On note que le spectre FT-IR de la résine dégradée ressemble beaucoup à celui du polystyrène.

Dans le processus standard de fabrication des résines cationiques fortes (1a,2,5), la stoechiométrie de la sulfonation est contrôlée afin d'avoir un groupement sulfonique par anneau benzénique. En principe, la quantité d'acide formé lors de la dégradation paraît suffisante pour provoquer l'attaque des parois de l'autoclave ; les analyses par LAMMA et FT-IR

confirment la présence des sulfates.

La formation des produits insaturés est négligeable. Aussi, les mécanismes de dégradation, qui impliquent la formation de tels produits, ne sont pas, et de loin, les processus les plus importants dans la dégradation de cette résine.

Un produit majeur, identifié par GC-MS, est le 1,3-Diphénylpropane. Celui-ci avait été identifié lors de la dégradation du polystyrène par Staudinger et Steinhöfer en 1935 (223), et vérifié plus tard par Madorsky (22). Ceci s'explique bien pour la résine qui contient $\approx 92\%$ de styrène sulfoné.

Les résultats LAMMA complètent ceux de Py-GC-MS et nous permettent de conclure que la désulfonation et la scission de la chaîne sont vraisemblablement des événements successifs. La pyrolyse à 300°C pendant 2 heures en autoclave se déroule en deux étapes : la désulfonation suivie de la dégradation de la chaîne polymérique. La comparaison des différents pyrolysats obtenus, soit en ampoule scellée, soit en autoclave permet d'affirmer que l'on obtient pratiquement les mêmes fragments, qualitativement parlant, pour une température de pyrolyse donnée.

Les expériences de pyrolyses "ouvertes" sous courant de gaz inerte sont importantes dans la mesure où elles permettent d'avoir une vision globale de certains processus de dégradation. La déshydratation, la formation d'acide et la formation du H_2S sont mises en évidence.

L'analyse qualitative par LAMMA est directe et très rapide par rapport à l'analyse GC-MS. Il serait peut-être utile de savoir si cette technique seule peut suivre la dégradation de la résine? Pour cela, une étude complémentaire est nécessaire.

**IV-B3 Analyses approfondies des expériences de pyrolyses
en ampoule scellée, comparaison avec ceux en
autoclave. Analyses GC-MS et LAMMA-500**
*In-depth Analysis of Sealed Tube Pyrolysis
Experiments, their Comparison with Autoclave
Experiments;. GC-MS, and LAMMA-500
Analysis*

*Cette partie a donné lieu à une présentation "Poster" au
au 11th International Mass Spectrometry Conference,
Bordeaux 1988 ; et une communication est paru:*
**F. P. SCANLAN, J. F. MULLER*, J. M. ZIEGLER,
J. M. FIQUET,**
ADVANCES IN MASS SPECTROMETRY, Vol. 11B,
Ed. P. LONGEVIALLE, Heyden & Son, London, (1989).

3) ANALYSES APPROFONDIES DES EXPERIENCES DE PYROLYSE EN AMPOULE SCHELLEE ET COMPARAISON AVEC CELLES EFFECTUEES EN AUTOCLAVE. ANALYSES GC-MS ET LAMMA-500

a) Récapitulatif

Le chapitre précédent a présenté des résultats préliminaires, notamment, la mise en évidence de la désulfonation et la rupture de la chaîne polymérique. Les résultats d'analyses par GC-MS et NMR ont permis d'émettre des hypothèses sur les types et les structures des composés formés lors de la dégradation, en particulier, la formation des composés cycliques. Dans ce chapitre, nous avons conduit des analyses plus approfondies de GC-MS et de LAMMA d'une part sur les mêmes extraits des solutions aqueuses et alcooliques des essais de pyrolyses II-1 et II-2, et d'autre part sur les produits des nouvelles pyrolyses en autoclave EMA-1 et EMA-2. Les bilans massiques, les mesures de pH et de conductivité des essais EMA-1 et EMA-2 ont été présentés pour des raisons d'homogénéité dans le chapitre IV-B-a.

b) Identification des composés par GC-MS des essais II-1 et II-2

Pour ces analyses, les conditions standard (en annexe 2) ont été employées et sont identiques aux analyses préliminaires. D'abord, les produits issus des extractions des solutions aqueuses seront présentés avant de considérer les produits issus des solutions alcooliques. Lors des manipulations d'extraction de produits, on a remarqué que les parois intérieures des flacons dans lesquels les solutions ont été transférées ont été recouvertes d'un dépôt soupçonné être à l'origine d'une forte odeur

caractéristique de composés soufrés tels que les thiophènes, thiols etc. Ce dépôt a été également extrait et analysé en GC-MS.

i) Produits de dégradation des solutions aqueuses II-1 et II-2

Sept produits majeurs ont été séparés par chromatographie gazeuse. Les chromatogrammes des produits typiques d'extraction des solutions en phase aqueuse des essais II-1 et II-2 sont présentés sur la figure 80. La figure 80 sert aussi à montrer nos critères d'identification des produits. Nous avons effectué trois démarches : A) analyse de la fragmentation spectrale ; B) recherche bibliothèque NIH/EPA ; C) comparaison avec le produit synthétisé. Un exemple de chaque investigation est présenté sur la figure 80. L'analyse de la fragmentation est faite à l'aide de certaines références, notamment : "Interpretation of Mass Spectra" de F.W. McLafferty (224), "Eight Peak Index" (225).

Les données de chaque produit séparé se trouvent dans le tableau 27. Les données sont les suivantes : temps de rétention (RT/min:sec), concentrations (en pourcentage relatif) et valeurs m/z des spectres de masse correspondants. Finalement, l'identification des produits est présentée selon les critères mentionnés.

D'après ces analyses, on peut classer les types de produits en quatre classes :

- Aromatiques cycliques,

- Fragments aromatiques de la chaîne polymérique,

Certains des composés appartenant à ces deux premières classes ont nécessité une identification absolue par synthèse (leurs synthèses seront décrites plus loin).

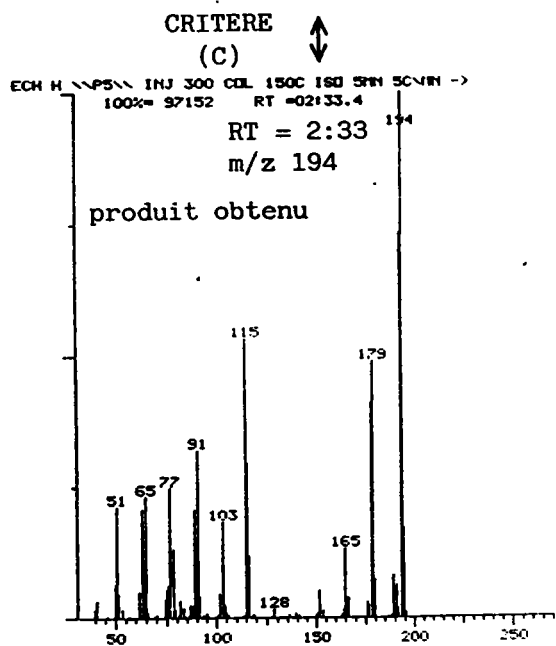
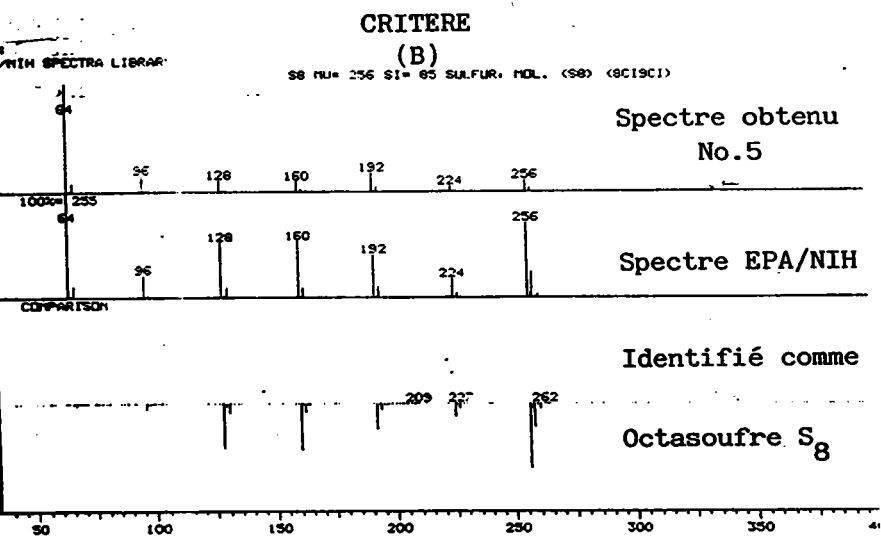
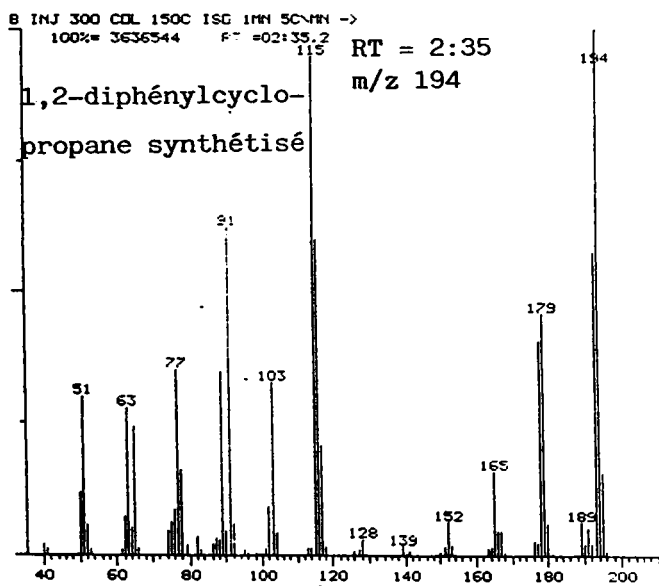
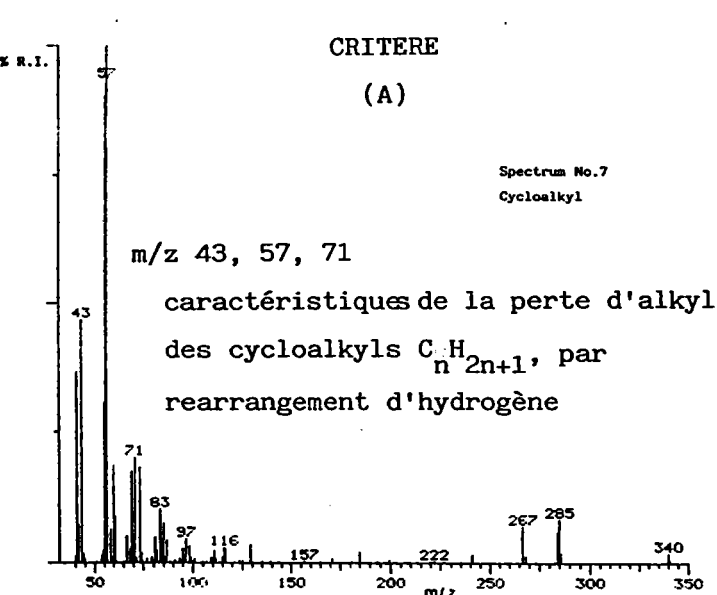
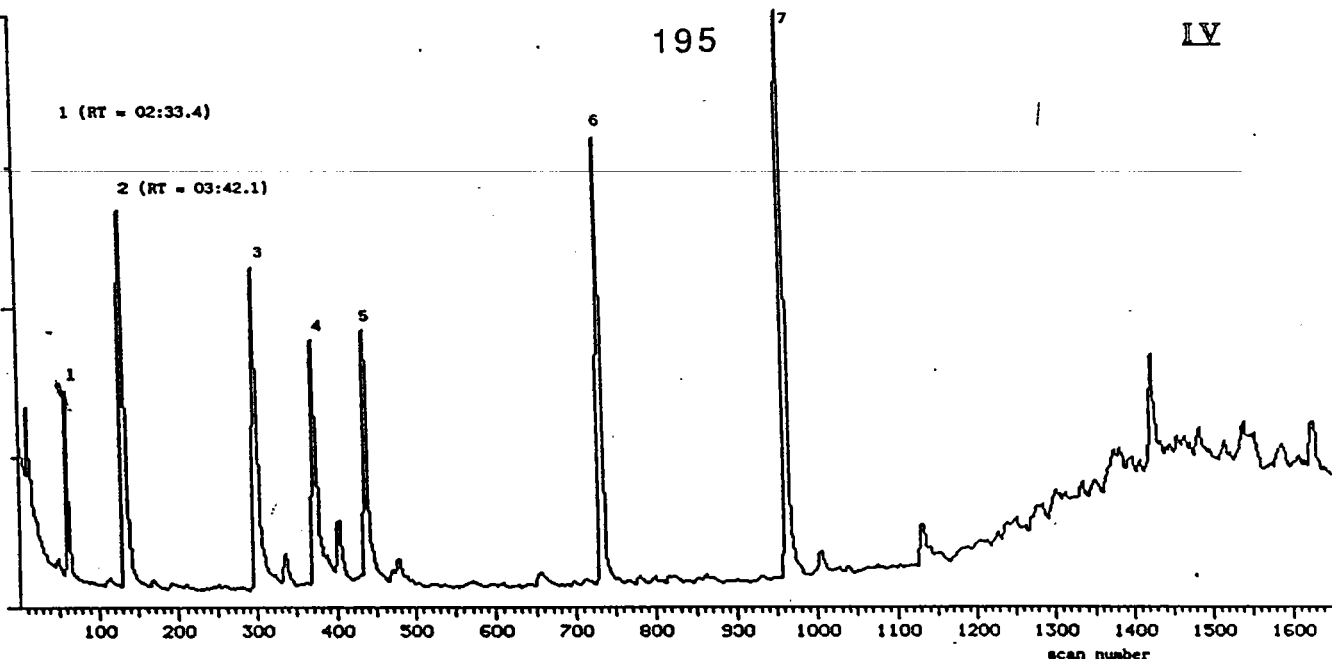


Figure 80 : Chromatogramme et critères d'identification des produits typiques issus des solutions aqueuses des essais II-1 et II-2.

- Soufre moléculaire,

La présence du soufre moléculaire demande également à être expliquée.

- Aliphatiques cycliques.

Leur fragmentation est caractéristique des cycloalkyles. Le réarrangement d'atomes d'hydrogène conduit à une perte de groupements alkyls C_nH_{2n+1} , qui permet d'expliquer la présence des pics de masses m/z 43, 57 et 71.

Numero du Pic	Masse m/z	R.T. / min.	Produit avec critère	% de Mélange
1	194	2.33	1,2-Diphénylcyclopropane (A, C)	4.6
2	194	3.42	1,2-Diphénylcyclopropane (A, C)	11.5
3	208	6.22	Dimère du styrène (A,B)	15.2
4	224	7.34	Derivé du dimère du styrène (A)	9.8
5	256	8.36	Soufre moléculaire S8 (A,B)	11
6	312	13.23	Cycloalkyl (A,B)	21.3
7	340	17.04	Cycloalkyl (A,B)	26.6

Tableau 27 : Produits typiques identifiés dans les solutions aqueuses II-1 et II-2.

ii) Produits de dégradation des solutions alcooliques II-1 et II-2

A partir du chromatogramme des extraits des solutions alcooliques (figure 81), quinze produits majeurs ont été séparés et leur identification est présentée dans le tableau 28. De la même façon, ces composés peuvent être répartis en quatre classes :

- Fragments aromatiques à petits cycles,
- Produits organo-soufrés,
- Fragments aromatiques longues chaîne,

- Hydrocarbures polycycliques aromatiques.

Parmi ces composés, certains sont clairement représentatifs de la dégradation de la chaîne polymérique. Par exemple, le 1,3,5,7-tetraphénylheptane (m/z 404) par perte du phényl donne le 1,3,5-triphénylhexane (m/z 314), qui ensuite, par perte du $-CH_2$, donne le 1,3,5-triphénylpentane (m/z 300). On constate donc bien une dégradation successive des différents maillons de la chaîne. Même si ces molécules ne constituent qu'un faible pourcentage de la masse totale, elles permettent d'évaluer le degré de dégradation de la résine, donc d'une macromolécule allant vers des molécules de plus en plus petites (par exemple, parmi les plus abondantes : le dimère du styrène et le 1,3-diphénylpropane).

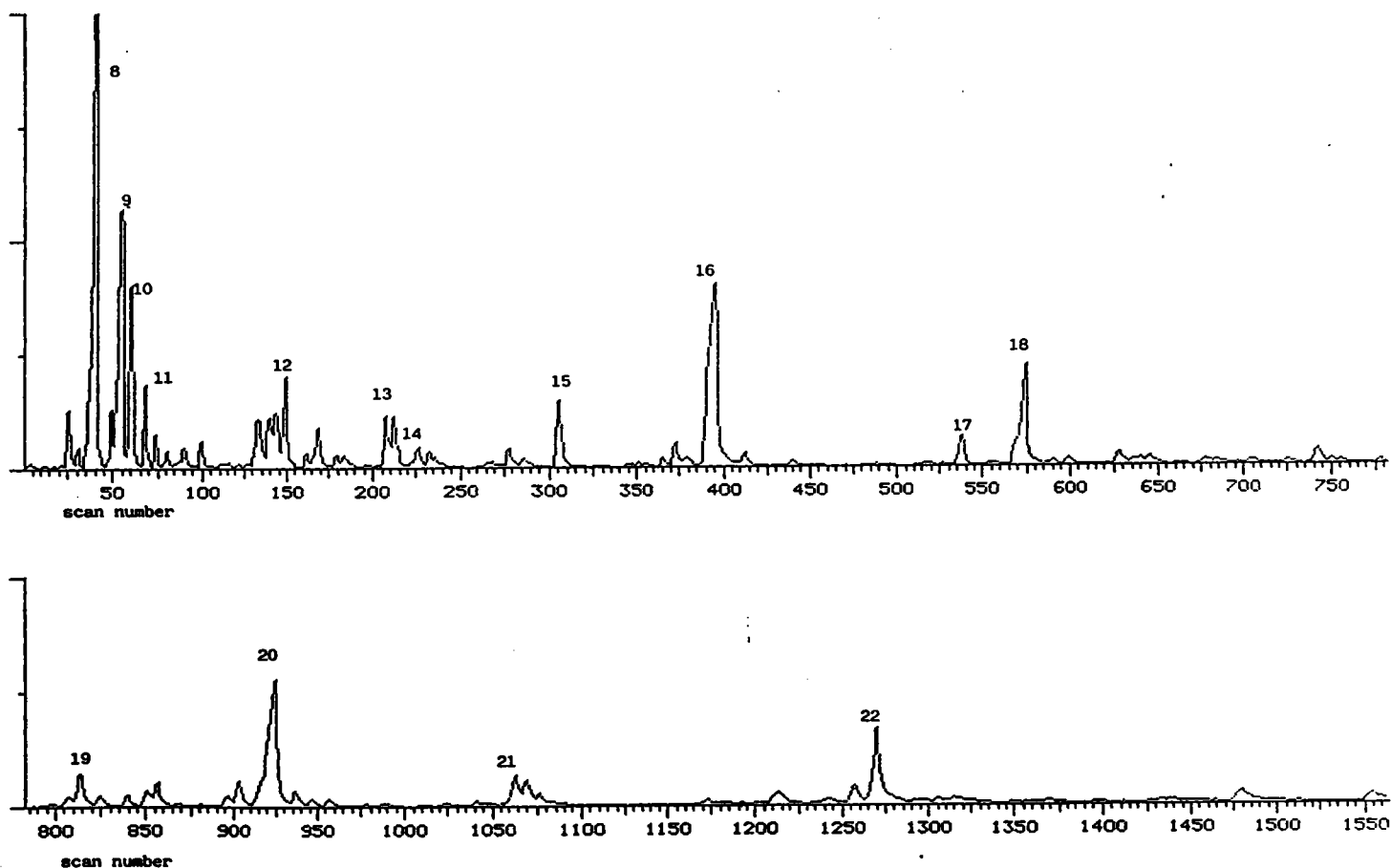


Figure 81 : Chromatogramme des produits typiques obtenus des solutions alcooliques des essais II-1 et II-2.

Numero du Pic	Masse m/z	R.T. / min.	Produit avec critère	% de Mélange
8	196	2.52	1,3-diphénylpropane (A,B,C)	27
9	210	3.09	1,4-diphénylbutane (A,B)	15
10	224	3.18	styrene+DVB ou 1,2-diméthyl-diphénylcyclopropane	4
11	222	3.26	possible 1,2-diphényl-2-éthylcyclopropane (A)	2,4
12	238	5.06	composé aromatique (A)	2,4
13	236	6.17	2,4 ou 2,5-diphénylthiophène (A,B)	2
14	278	6.25	H390 (fragments caractéristiques des phthalates)	2
15	234	8.18	C16H26O (A)	2,6
16	236	10.06	2,4 ou 2,5-diphénylthiophène (A,B)	12,4
17	314	13.01	1,3,5-triphénylhexane (A,B)	0,7
18	300	13.45	1,3,5-triphénylpentane (A,B)	7,4
19	324	18.41	C22H28S aromatique (A)	4,5
20	306	20.52	derivé de quaterphényl ou triphénylbenzène (A,B)	8,9
21	404	23.48	1,3,5,7-tetraphénylheptane (A,B)	1,5
22	394	28.02	C31H22 derivé du tetracène ou chrysène (A,B)	7,3

Tableau 28 : Les produits typiques des solutions alcooliques des essais II-1 et II-2.

iii) Produits de dégradation d'un dépôt issu des solutions Aqueuse II-1 et II-2

Le chromatogramme d'un dépôt de la solution aqueuse de l'essai II-2 "Aq.II" (figure 82), révèle la présence de cinq produits : une quantité importante du soufre moléculaire S₈, du diphénylthiophène, du 1,3,5-triphénylpentane ainsi qu'un hydrocarbure aromatique polycyclique. Le tableau 29 récapitule les résultats obtenus à partir du chromatogramme.

Numero du Pic	Masse m/z	R.T. / min.	Produit avec critère	% de Mélange
23	256	8.52	Soufre moléculaire S ₈ (A,B)	33
24	236	13.17	2,4 ou 2,5-diphénylthiophène (A,B)	15,1
25	300	17.25	1,3,5-triphénylpentane (A,B)	9,6
26	306	24.55	derivé de quaterphényl ou triphénylbenzène (A,B)	22,1
27	394	32.02	C31H22 derivé tetracène ou chrysène (A,B)	19,9

Tableau 29 : Produits typiques des dépôts des solutions aqueuse II-1 et II-2.

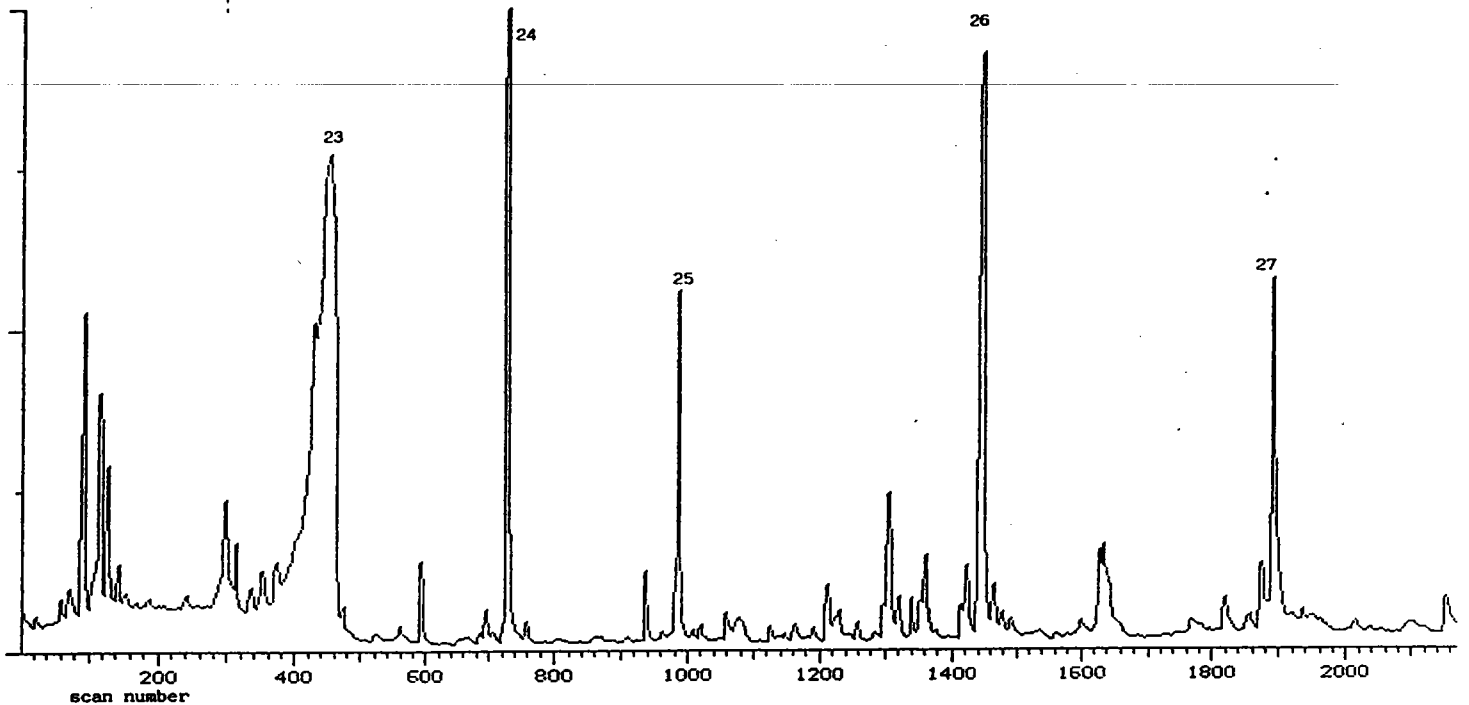


Figure 82 : Chromatogramme du dépôt de la solution aqueux II-2.

c) Analyses LAMMA

- Produits de dégradation des solutions aqueuses

Le contraste entre les techniques GC-MS et LAMMA est important. Par exemple, sans séparation préalable du mélange obtenu à partir des extraits de solutions aqueuses, l'ionisation privilégiée d'un seul composé par la microsonde LAMMA est possible. Il en est ainsi des spectres de dimère du styrène et du soufre moléculaire (figure 83). La fragmentation de l'ion moléculaire du dimère du styrène obtenu par LAMMA est identique à celle observée sur un spectre à impact électronique (EI), avec les ions à m/z 165, 105, 91, 77. Par contre, le spectre LAMMA en ions négatifs du soufre moléculaire indique la formation de clusters ionisés allant jusqu'à S₁₆. L'ionisation par EI ne conduit pas à la formation de tels clusters du soufre.

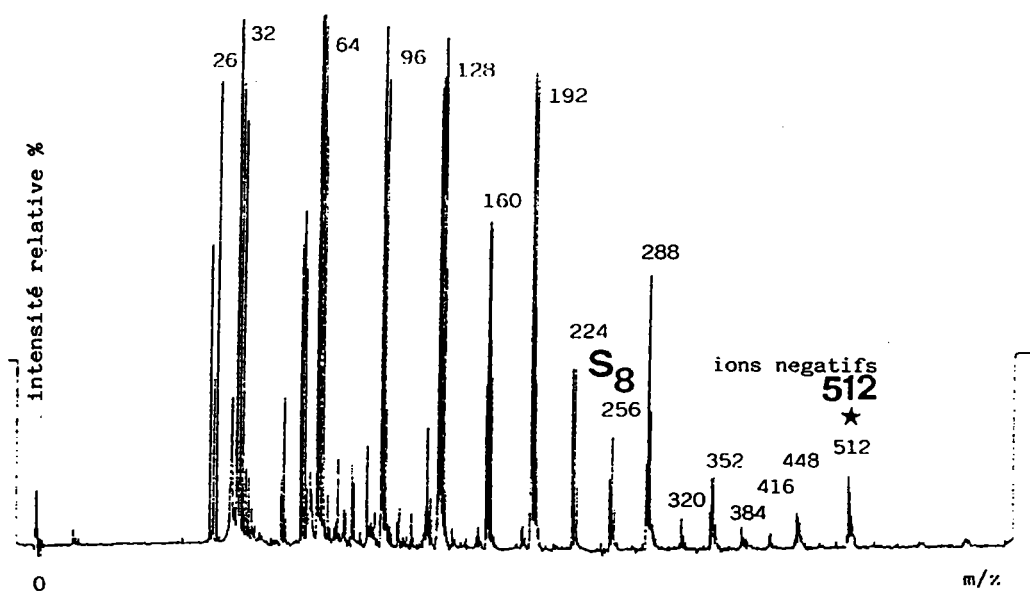
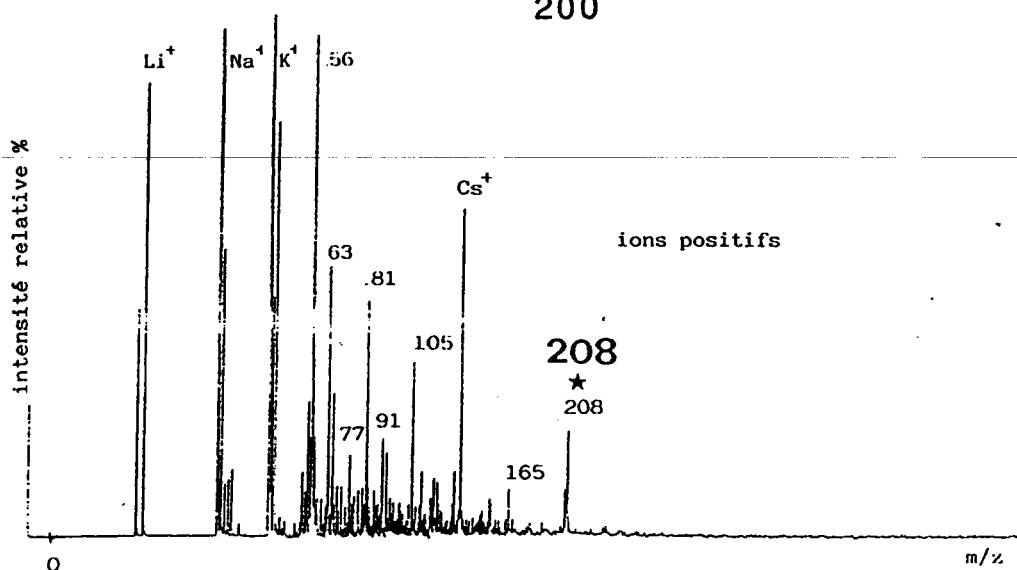


Figure 83 : Spectres LAMMA du dimère de styrène et du soufre moléculaire.

d) Identification des composés de dégradation

L'analyse par GC-MS en mode d'ionisation EI facilite l'identification des produits inconnus, en utilisant des bibliothèques de spectres qui, pour la plupart, sont obtenus dans les conditions standard d'impact électronique à 70 eV. Dans ce cas, les règles usuelles de fragmentation caractéristique des familles de composés en spectrométrie de masse sont applicables.

L'interprétation des spectres nous a amenés à proposer les structures mentionnées dans les tableaux qui suivent chaque chromatogramme.

En résumé, deux grandes familles de produits de dégradation sont formées : d'une part, les fragments caractéristiques de la chaîne et d'autre part, les hétérocycles soufrés.

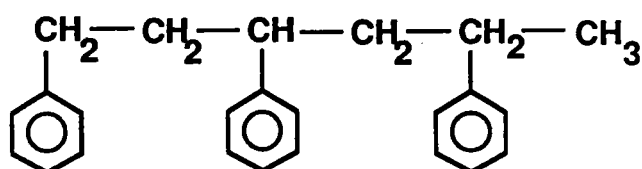
L'analyse des surfaces des pics du chromatogramme permet de quantifier les différents composés formés :

- Les fragments caractéristiques de la chaîne polystyrénique : 55,3%,

Masse m/z

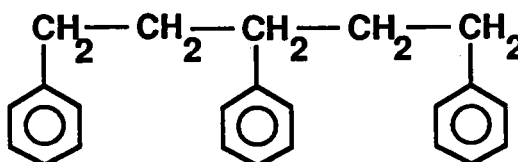
Structure

314



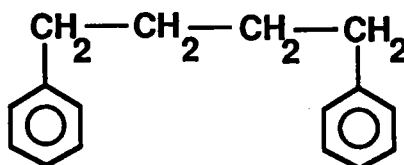
1,3,5-Triphénylhexane

300



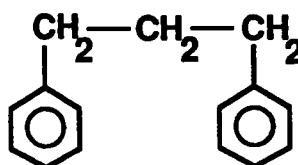
1,3,5-Triphénylpentane

210



1,4-Diphénylbutane

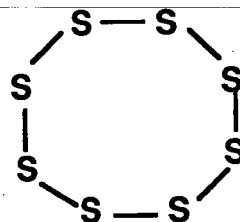
196



1,3-Diphénylpropane

- Le soufre moléculaire :14,6%,

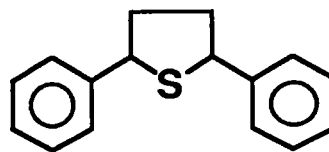
256



Octasoufre

- Les hétérocycles soufrés : 11,3%,

236



2,5-Diphénylthiophène

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : 9,7 %,

- Les alicycliques :7,5 %,

- Les composés oxygénés : 1,5 %.

La présence du soufre moléculaire témoigne du fait qu'une réaction réductrice a eu lieu pendant la pyrolyse. L'acide formé lors de la désulfonation de la résine attaque les parois de l'autoclave (voir dernière partie).

La formation de certains des composés nous a suggérés qu'il y a transfert d'hydrogène lors de la rupture de la chaîne polymérique et donc, apparition de radicaux libres. D'autres possibilités d'obtention de radicaux libres sont envisageables comme, par exemple, les radicaux du

soufre d'ailleurs réactifs (226), ou les radicaux vinyliques provenant du réticulant (le divinylbenzène présent en faible proportion). Il est plausible que le soufre moléculaire se soit formé avant la formation des composés organo-soufrés, puisque les groupements sulfoniques ne sont plus attachés à la chaîne et sont alors incapables de participer à des réactions intramoléculaires. Il est bien connu que la pyrolyse du styrène en présence du soufre conduit à la formation de produits thiophéniques (227).

Deux produits ne sont pas encore identifiés avec certitude : ce sont les composés de masses m/z 194 et 236. Nos hypothèses quant à leur structures moléculaires, nous ont amenés à faire la synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane et du 2,5-diphénylthiophène (partie IV-B5) qui rassemble les synthèses de ces composés hypothétiques.

La comparaison du spectre de masse du 1,2-diphénylcyclopropane synthétisé avec le spectre obtenu a confirmé notre hypothèse. De même, l'identification du 2,5-diphénylthiophène est confirmée.

e) IDENTIFICATION DES COMPOSES PAR GC-MS DES ESSAIS EMA-1 ET EMA-2

i) Analyses GC-MS des extraits EMA3 à 8

Les sept extraits (par le dichlorométhane) ont été analysés en GC-MS : EMA3-P1, EMA3-P8; EMA5-P7; EMA6-P9, EMA6P-11; EMA7-P13 et EMA8P-16. Du fait des faibles quantités récupérées, les autres extraits EMA3-P3,

EMA4-P4, EMA7-P15 n'ont pu être analysés par GC-MS.

Les résidus de la phase aqueuse (EMA3-P2, EMA4-P5, EMA4-P6, EMA6-P10, EMA7-P14) ne peuvent pas être analysés par GC-MS, puisqu'ils ne sont pas solubles dans un solvant aprotique.

Les deux dépôts EMA3-P8 et EMA6-P12 sont partiellement solubles dans le dichlorométhane : ils forment une légère suspension après addition du solvant.

Les deux tableaux 30 et 31 présentent, pour chaque extrait, le nombre de produits séparés avec leurs masses m/z et leurs temps de rétention chromatographique. Le symbole (*) indique qu'il s'agit d'un produit soufré et le symbole (") qu'il s'agit du spectre d'un mélange contenant au moins deux produits. Les conditions chromatographiques sont les mêmes que précédemment.

EXTRAIT	MASSE M/Z	RT / min.	PRODUIT ET CRITERE	% DU MELANGE
EMA3-P1	182	2:25	BENZOPHENONE (A,B)	9,3
9 PRODUITS	196	3:10	DIPHENYLPROPANE (A,B,C)	2,4
	208	4:35	DIMERE STYRENE (A,B)	1,5
	224	5:17	DERIVE DU DIMERE DU STYRENE OU STYRENE-DVB (A)	14,4
	238	5:34	AROMATIQUE (A)	3,2
	254	16:48	SERIE ALIPHATIQUE (A)	1,7
	279	15:06	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	18,7
	-	9:16	SERIE ALIPHATIQUE (A,B)	18,7
	-	12:31	SERIE ALIPHATIQUE (A,B)	21,1
	-	19:44	SERIE ALIPHATIQUE (A,B)	8,6
EMA3-P8	256	6:12	SOUFRE MOLECULAIRE S8 * (A,B)	66,3
3 PRODUITS	306	20:11	1,3,5-TRIPHENYLBENZENE (A,B)	19,9
	394	3:19	DERIVE TETRACENE OU CHRYSENE (A,B)	13,5
EMA5-P7	182	2:22	BENZOPHENONE (A,B)	1,7
15 PRODUITS	202	2:14	AROMATIQUE SOUFRE * (A,B)	1,1
	204	4:30	PHENYL NAPHTHALENE (A,B)	3
	204	5:56	DERIVE ETHENOANTHRACENE (A,B)	2,1
	210	5:01	AROMATIQUE SOUFRE * (A,B)	1,4
	218	4:09	AROMATIQUE DISULFURE * (A,B)	1,7
	-	2:26	SERIE ALIPHATIQUE (A,B)	2,5
	236	5:46	ISOMERE DU DIPHENYLTHIOPHENE * (A,B)	3,4
	236	9:33	2,5-DIPHENYLTHIOPHENE * (A,B,C)	14,6
	254	4:25	N-ALCANE SUBSTITUE (A)	1,8
	256	6:09	SOUFRE MOLECULAIRE S8 * (A,B)	2,8
	264	13:03	CYCLOALCANE SUBSTITUE (A)	33
	266	15:23	AROMATIQUE DISULFURE * (A,B)	11,6
	306	20:11	DERIVE DU TRIPHENYLBENZENE (A,B)	14,1
	394	3:15	DERIVE TETRACENE OU CHRYSENE (A,B)	5,2
EMA6-P9	208	4:38	DIMERE STYRENE (A,B)	7,9
10 PRODUITS	-	10:23	ALIPHATIQUE (A)	2,7
	222	7:15	DERIVE BENZOPYRYLIUM (A,B)	4,8
	223	5:57	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	3,3
	224	5:20	DERIVE DU DIMERE DU STYRENE OU STYRENE-DVB (A)	50
	234	8:29	ALIPHATIQUE (A)	5,6
	238	5:37	AROMATIQUE (A)	5,7
	257	9:22	ALIPHATIQUE (A)	3,5
	-	15:11	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	9
	285	12:35	ALIPHATIQUE (A)	5,6

Tableau 30 : Analyses GC-MS des extraits des essais EMA-1 et EMA-2

* : produit soufré

• : produit de la dégradation de la chaîne polymérique

L'attribution de structures probables pour des composés classés par famille est reportée en annexe 5 afin d'éviter une surcharge dans cette partie. Nous signalons la présence de plastifiants du type acide benzène carboxylique et d'antioxydants du type dérivé phénolique. Nous les avons

détectés par GC-MS dans les analyses précédentes et les présents résultats le confirment.

EXTRAIT	MASSE M/Z	RT / min.	PRODUIT ET CRITERE	% DU MELANGE
EMA6P-11	209	5.23	AROMATIQUE• (A)	9,2
3 PRODUITS	223	5.58	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	13,6
	279	15.15	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	76
EMA7-P13	-	20.02	SERIE ALCANE• (A,B)	7,6
22 PRODUITS	-	21.27	SERIE ALCANE• (A,B)	7,3
	-	22.51	SERIE ALCANE• (A,B)	8,4
	-	13.49	ALIPHATIQUE• (A)	1,8
	-	30.23	SERIE ALCANE• (A,B)	2,2
	-	17.01	SERIE ALCANE• (A,B)	4,4
	-	24.10	SERIE ALCANE• (A,B)	7,1
	-	28.00	SERIE ALCANE• (A,B)	3,7
	-	29.11	SERIE ALCANE• (A,B)	2,5
	-	31.47	SERIE ALCANE• (A,B)	1
	256	6.17	SOUFRE MOLECULAIRE S8 * (A,B)	2
	256	6.44	ACIDE HEXADECANOIQUE (A,B)	3
	270	6.02	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	2,4
	-	25.35	SERIE ALCANE• (A,B)	3,6
	279	15.25	DERIVE BENZENECARBOXYLIQUE ACIDE (A,B)	6
	284	9.55	ACIDE OCTADECANOIQUE (A,B)	2,8
	-	18.32	SERIE ALCANE• (A,B)	6,1
	326	10.30	CYCLOALCANE (A)	2,8
	340	13.15	DERIVE PHENOLIQUE (A,B)	8,8
	-	26.46	SERIE ALCANE• (A,B)	4,1
	414	25.52	DERIVE STIGMAST 7 EN 30L (A,B)	8,2
	424	25.01	DERIVE STIGMASTEROL (A,B)	3,1
EMA8-P16	226	2.30	ALIPHATIQUE• (A)	2,2
13 PRODUITS	254	4.32	ALIPHATIQUE• (A)	1,5
	236	5.53	ISOMERE DU DIPHENYLTHIOPHENE * (A,B)	3,6
	204	6.01	ETHANOANTHRACENE DERIVE• (A,B)	3,8
	256 **	6.14	SOUFRE MOLECULAIRE S8 * (A,B)	2,3
	210 **	6.14	AROMATIQUE SOUFRE * (A,B)	idem
	240	7.19	AROMATIQUE• (A)	2,1
	236	9.34	2,5-DIPHENYLTHIOPHENE * (A,B,C)	14
	266 **	12.49	AROMATIQUE DISULFURE * (A,B)	2,6
	266	14.23	AROMATIQUE DISULFURE * (A,B)	2,6
	266	15.31	AROMATIQUE DISULFURE * (A,B)	16,8
	324	18.05	AROMATIQUE SOUFRE * (A,B)	1
	306	20.21	DERIVE DU TRIPHENYLBENZENE • (A,B)	33,2
	394	27.24	DERIVE DU TETRACENE OU CHRYSENE (A,B)	11,4

Tableau 31 : Analyses GC-MS des extraits des essais EMA-1 et EMA-2

* : produit soufré

• : produit de la dégradation de la chaîne polymérique

La figure 84 présente une récapitulation des produits majeurs identifiés parmi les produits de dégradation des essais de pyrolyse EMA.

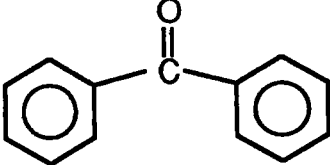
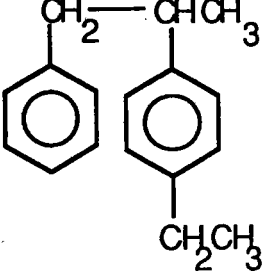
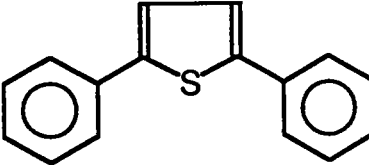
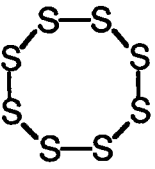
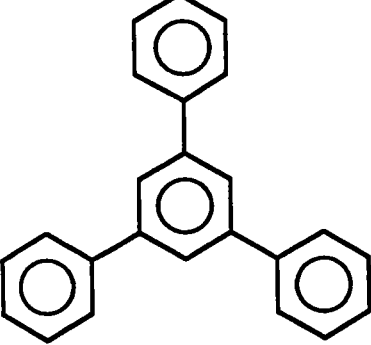
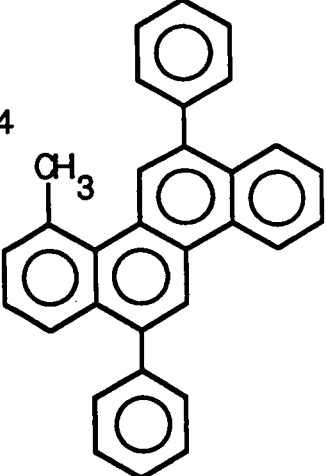
Produit	Masse m/z	Structure
Benzophénone	182	
le produit des deux monomères du Styrène-DVB	224	
2,5-Diphénylthiophène	236	
Soufre moléculaire	256	
1,3,5-Triphénylbenzène	306	
Derivé du Tétracène ou Chrysène	394	

Figure 84 : Produits majeurs identifiés parmi les produits de dégradation des essais de pyrolyse EMA.

f) Analyses LAMMA des extraits et résidus EMA3 à EMA8

Les extraits EMA3-P1, P2; EMA4-P5; EMA5-P7; EMA6-P9, P10, P11; EMA8-P16 ont été analysés par LAMMA. Des pics moléculaires ont été identifiés en mode d'ionisation douce, et la comparaison avec les analyses GC-MS a permis de cerner la structure d'un certain nombre de composés soufrés.

En fait, la technique d'ionisation laser en spectrométrie de masse est très sensible pour détecter le soufre, puisque cet élément forme facilement des ions chargés négativement.

Avec un seul impact laser et une analyse directe, nous pouvons identifier plusieurs produits dans un mélange. A titre d'exemple, nous présentons le spectre LAMMA en ions positifs de l'extrait alcoolique EMA8-P16 (figure 85). Pour montrer la capacité d'investigation de l'analyse LAMMA, une comparaison avec l'analyse GC-MS est présentée sur les figures 86a et 86b . Au moins cinq produits sont détectés directement sur le spectre LAMMA par leurs pics moléculaires (ou quasimoléculaires).

Ce dernier a été enregistré grâce au nouvel oscilloscope digital, le "Nicolet 4094C", dont le laboratoire s'est doté et qui a largement amélioré les performances d'enregistrement, notamment au niveau de la résolution spectrale (de 10ns à 5ns !) et de l'accumulation des spectres. De plus, avec un nouveau logiciel conçu spécialement pour notre appareil, les résultats sont compilés et traités beaucoup plus rapidement.

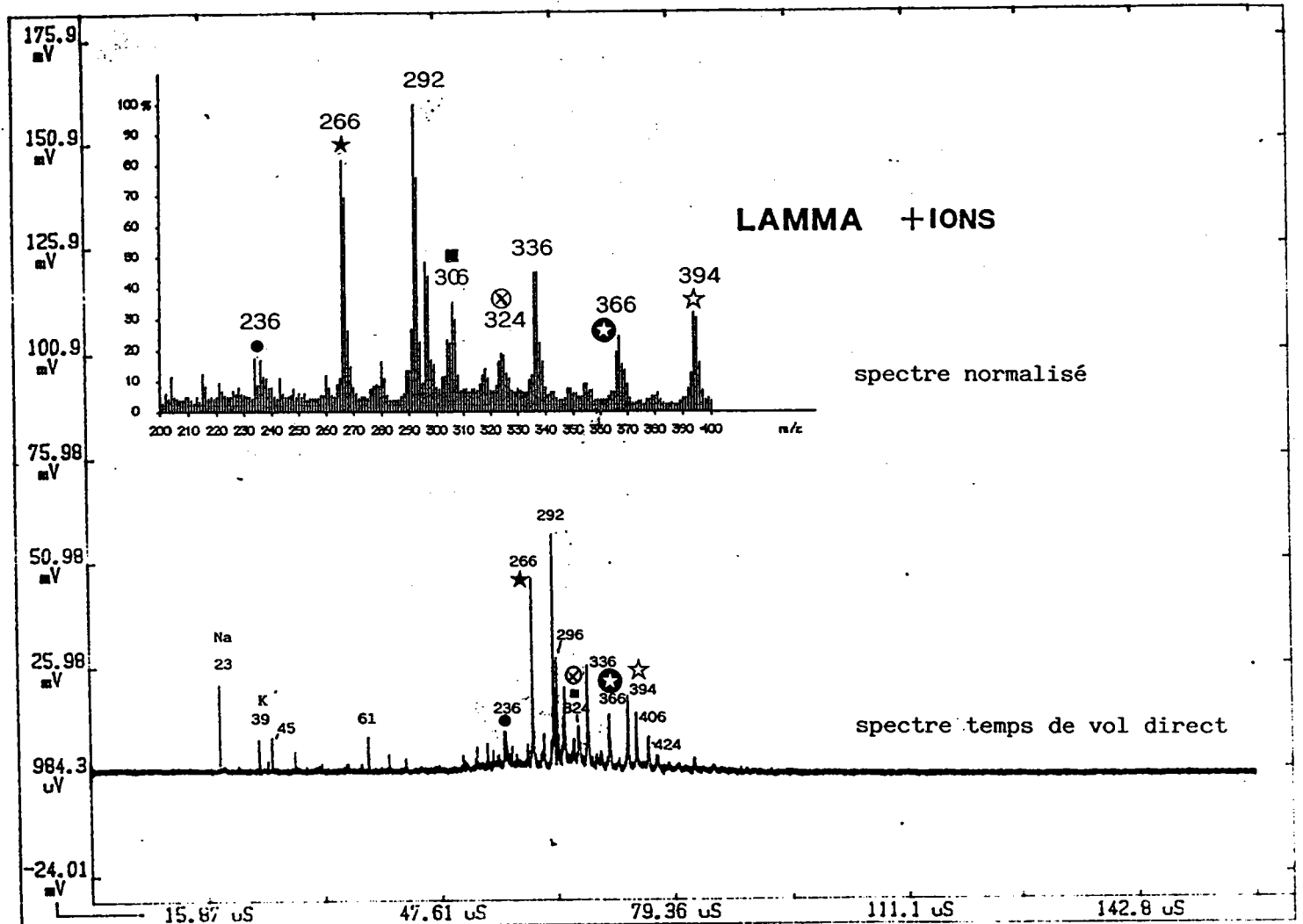


Figure 85 : Spectres LAMMA normalisé et temps de vol direct sur le mélange de la solution alcoolique EMA8-P16, montrant des pics moléculaires : m/z 236 diphénylthiophène, m/z 266 aromatique soufré, m/z 306 dérivé du triphénylbenzène, m/z 324 aromatique soufré C₂₂H₂₈S, m/z 394 dérivé tétracène ou chrysène C₃₁H₂₂

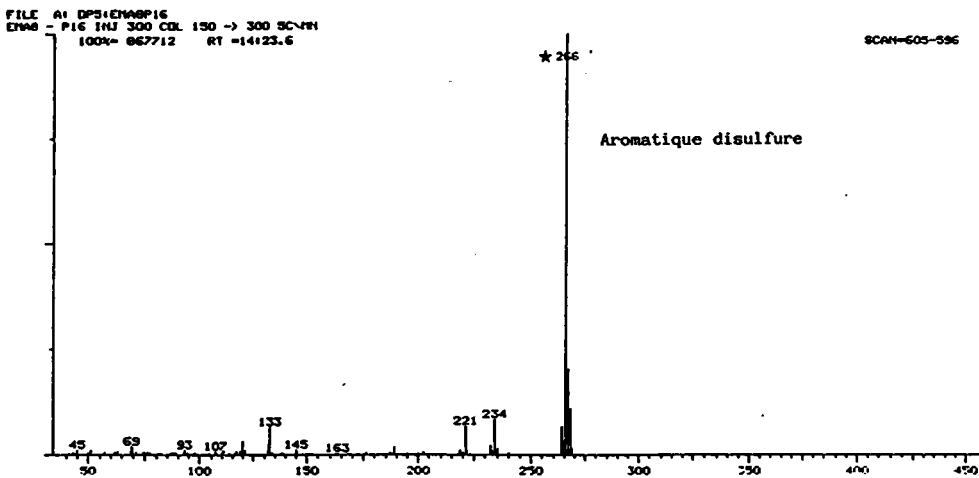
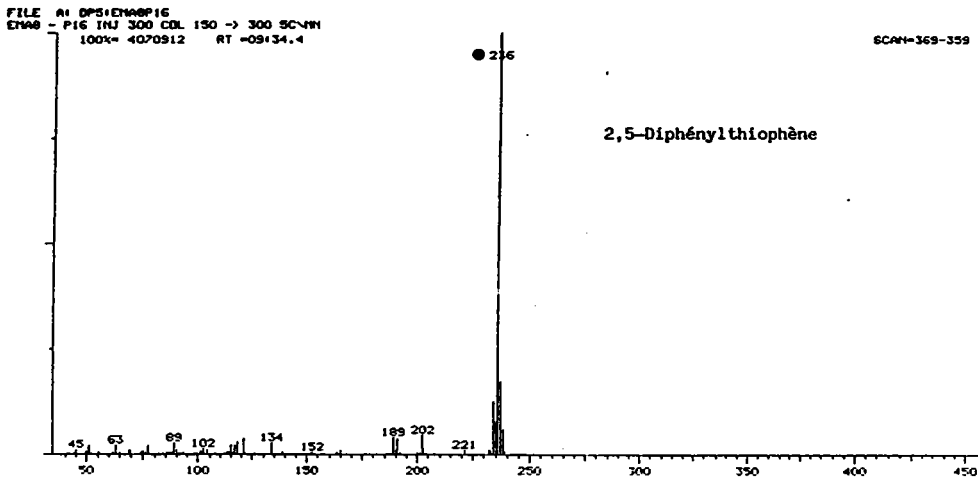
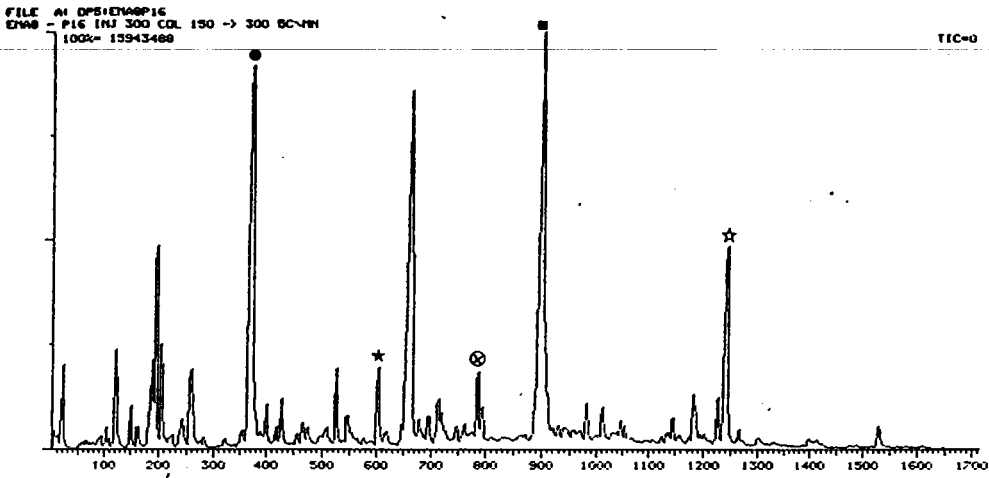


Figure 86a : Chromatogramme et spectres de masse de l'analyse GC-MS sur EMA8-P16.

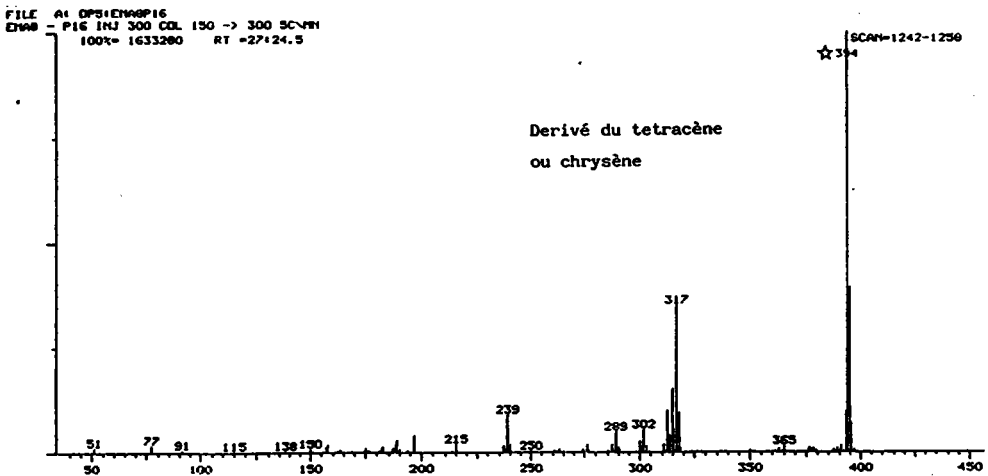
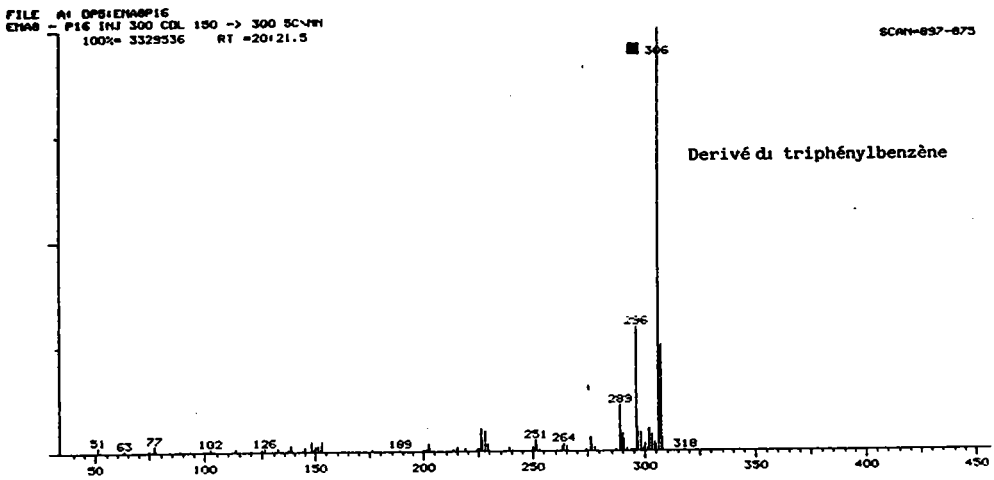
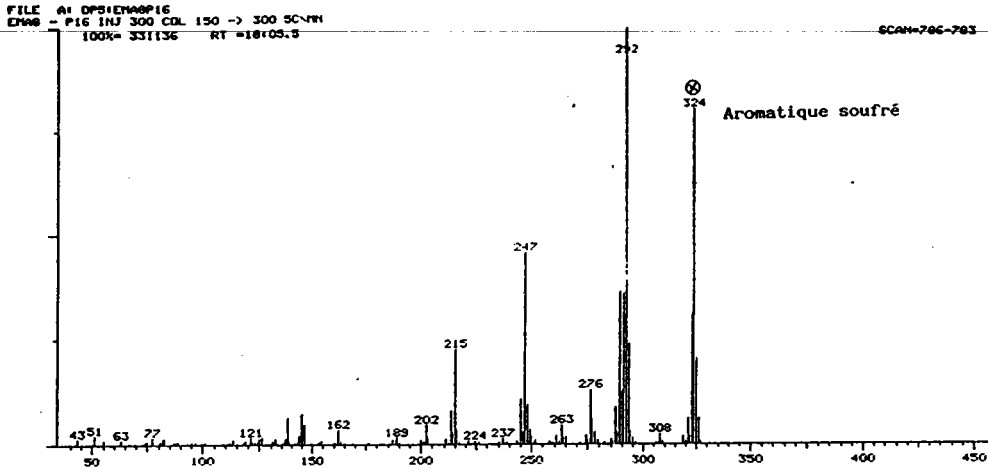


Figure 86b : Chromatogramme et spectres de masse de l'analyse GC-MS sur EMA8-P16.

g) Identification des composés soufrés

Les résultats combinés de la spectrométrie LAMMA et du couplage GC-MS nous ont permis de progresser notablement dans l'identification des corps soufrés. A ce jour, nous avons pu en identifier huit.

Nous les avons répertoriés dans le tableau 32 qui indique l'unité de masse atomique, les temps de rétention chromatographique (RT minutes : secondes), la provenance du produit et le taux relatif en pourcentage.

Pour tous les composés, il est impossible sur le seul critère d'un seul spectre de masse d'identifier de façon univoque leur structure. De ce fait, nous préférons donner leur famille et, pour quelques-uns, la formule la plus probable, contrôlée par les calculs des rapports isotopiques du pic moléculaire correspondant. Ces calculs ont été exécutés avec l'ordinateur du FTMS-2000. La précision dépend de la résolution spectrale R du spectromètre quadripolaire employé pour les analyses GC-MS (dans ce cas, $R = 2500$ à la masse 1000, mesurée à 50% de vallée). Ceci se traduit par une précision de masse donnée en unités de masse.

Le temps de rétention chromatographique d'un composé est également une donnée importante puisqu'il constitue une de ses caractéristiques.

Notons que, pour toutes les analyses référencées "EMA", nous obtenons pour le soufre moléculaire, un temps de rétention d'environ six minutes et quelques secondes. Le temps de rétention pour le soufre moléculaire analysé en 1987 est de 8:36 et 8:52. Ces variations d'une année sur l'autre s'expliquent par le fait que les colonnes capillaires avec la phase SE30

n'ont pas été utilisées rigoureusement dans les mêmes conditions opératoires (débit, pression du gaz vecteur en tête de colonne).

COMPOSESOUFRE	MASSE m/z	RT / min	EXTRAIT	TAUX %	CRITERE
Aromatique Soufré	202	2.14	EMA5-P7	1,5(90)	A, B
C14H10S Aromatique Soufré	210	5.01	EMA5-P7	0,6(90)	A, B
C12H10S2 Derivé Soufré	218	4.09	EMA5-P7	1,2(90)	A, B
S8 Soufre Moléculaire	256	8.36	Phase aqueuse '87	11(95)	A, B
		8.52	Residu extrait	33(90)	A, B
		6.12	EMA3-P8	46(79)	A, B
		6.17	EMA7-P13	2(94)	A, B
		6.14	EMA8-P16	2(90)	A, B
		6.09	EMA5-P7	2.6(90)	A, B
Isomère du Diphénylthiophène C16H12S	236	6.17	Phase alcoolique	2(95)	A, B
		5.46	EMA5-P7	3,4(90)	A, B
		5.53	EMA8-P16	7(90)	A, B
2,5-Diphénylthiophène C16H12S	236	10.06	Phase alcoolique '87	12,4(95)	A, B, C
		13.17	Residu extrait '87	15,1(90)	A, B, C
		9.33	EMA5-P7	18,2(90)	A, B, C
		9.34	EMA8-P16	18(90)	A, B, C
C22H28S Aromatique	324	18.41	Phase alcoolique '87	4,5(95)	A, B
		18.05	EMA8-P16	2(90)	A, B
C16H10S2 Aromatique Soufré	266	15.23	EMA5-P7	11,3(90)	A, B
		15.31	EMA8-P16	16(90)	A, B

Tableau 32 : Composés soufrés identifiés ou attribués à une famille de composés. Les valeurs des taux sont données relativement à la concentration totale employée pour le calcul (entre crochets).

Le taux relatif de chaque composé est donné en pourcentage par rapport au taux global des composés pris en compte (chiffre entre crochets).

Le soufre moléculaire est le plus abondant et il se retrouve dans quatre extraits des essais EMA. La concentration du soufre moléculaire est très élevée dans EMA3-P8, représentant 46% du poids global. EMA3-P8 est le dépôt que nous avons extrait du récipient contenant la solution aqueuse

EMA3. Les isomères du diphénylthiophène sont aussi abondamment trouvés dans les deux extraits des solutions alcooliques EMA5 et EMA8 , avec des taux de 18%.

Il faut noter que tous les produits soufrés, mis à part le soufre moléculaire, sont essentiellement détectés dans les extraits des solutions alcooliques. Ces produits sont aromatiques et, de ce fait, beaucoup plus solubles dans l'alcool que dans l'eau. La récupération des produits après pyrolyse en autoclave est d'abord effectuée par rinçage avec de l'eau. De ce fait, il semble que le soufre moléculaire soit entraîné dans les solutions aqueuses car il se trouve de préférence dans ces solutions. Cela semble curieux puisque le soufre moléculaire ne se dissout pas dans l'eau. De plus, les extractions de ces solutions par CH_2Cl_2 ont révélé la présence de S_8 . Par contre, le soufre moléculaire se dissout dans le chloroforme et il a une longueur d'onde d'absorption $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$ ($\epsilon = 794$).

Hormis le soufre moléculaire et le diphénylthiophène mentionnés ci-dessus, les autres composés soufrés détectés ont probablement les structures suivantes basées sur les recherches bibliothèques EPA/NIH et leur fragmentation :

Phényl sulfoxyde, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ $m/z = 202$

Dibenzo-b-f' thiepin, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}$ $m/z = 210$

Diphényl disulfide, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ $m/z = 218$

Benzo-1,2-b:4,3-b''-dithiophène-1-phényl, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$ $m/z = 266$

IV-B4 Pyrolyse du polystyrène avec adjonction du soufre
Polystyrene pyrolysis with the addition of sulphur

4) PYROLYSE DU POLYSTYRENE AVEC ADJONCTION DU

SOUFRE

Afin de simuler le processus de dégradation de l'ARC 9351, il est intéressant d'effectuer la pyrolyse du polystyrène avec et sans soufre. Les analyses par GC-MS montrent que cette simulation conduit à la formation de pyrolysats semblables à ceux de la dégradation de la résine ARC 9351. Cette expérience apporte des renseignements complémentaires sur le mécanisme de dégradation de la résine. Le tableau 33 présente les différentes pyrolyses du polystyrène :

EXP. Réf. No.	ECHANTILLON	Tpy °C	tpy / hr.	poids / g.	additif / g.
10	PS	300	4	0,21	-
7	PS	300	6	0,171	-
6	PS	300	8	0,24	-
11	PS	300	15	0,267	-
8	PS	300	24	0,164	-
12	PS	300	24	0,132	soufre 0,025
13	PS	250	24	0,132	soufre 0,020

Tableau 33 : Pyrolyses du polystyrène en ampoule scellée.

U = 25°C/min. et à l'approche de la T finale U = 5°C/min.,
afin de ne pas dépasser la température T finale.

Le polystyrène utilisé lors de ces pyrolyses est un standard secondaire, fabriqué par EGA-Chemie (RFA), et fourni par Aldrich (Strasbourg). Il est sous forme de petites perles de diamètre 0,5mm.

Mw = 430165 , Mn = 119628.

Au cours de ces pyrolyses, nous avons remarqué la décoloration du polystyrène dans le cas des essais N^{os} 11 et 8 (15 hr. et 24 hr.).

Les analyses des pyrolysats du PS seul sont effectuées par GC-MS dans les mêmes conditions que celles des extraits de pyrolyse de la résine

humide. Par contre, elles ont été modifiées dans le cas des pyrolysats obtenus lors des expériences PS + soufre : une isotherme de 2 minutes a été introduite au début dans les conditions de montée en température afin d'améliorer la détection des produits de basses masses. Entre temps, un nouveau manomètre a remplacé celui qui était employé lors des analyses précédentes. La pression en tête de colonne n'est alors plus exactement la même.

a) Résultats d'analyse GC-MS

Nous présentons ici les résultats GC-MS des pyrolysats du polystyrène standard. La figure 87 présente les chromatogrammes relatifs aux expériences de pyrolyses du polystyrène. Elle permet de suivre l'évolution des produits de dégradation et de leurs quantités respectives (tableau 34).

Les proportions sont calculées à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Concentration (exprimée en \% de surface)} = \frac{\sum \text{de chaque pic}}{\sum \text{des pics totaux}}$$

La somme totale des pics n'atteint pas 100% car les pics de surface inférieure à 1% ne sont pas pris en compte.

Les résultats GC-MS nous montrent la décroissance du styrène-trimère (de 58% à 34%) en fonction du temps, ainsi que celle des deux dimères du styrène (de 30% à 25%). Parallèlement, l'apparition de certains dérivés (1,3-diphénylpropane et 1,5-triphényl-1,6-hexène) et des isomères du tétramère styrénique est observée.

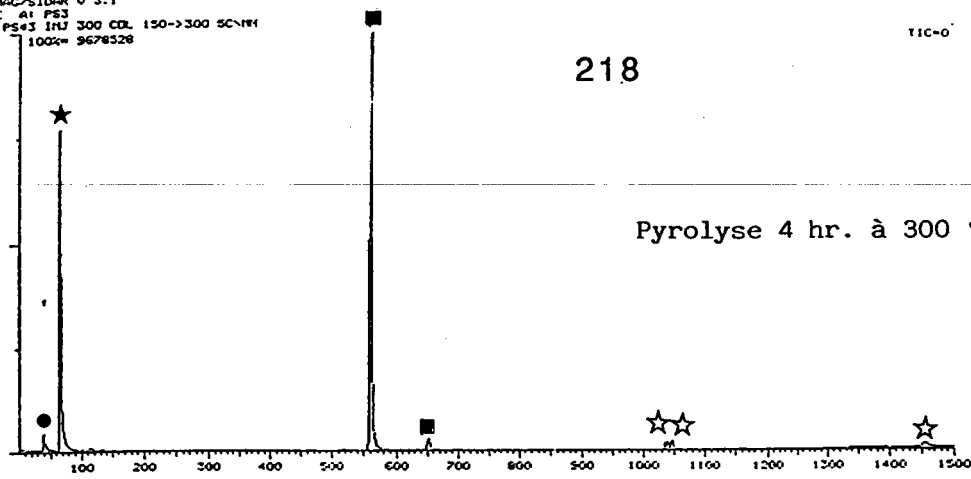
NERMAC/SIDAR V 3.1
FILE A1 PS3
ECH PS#3 INJ 300 COL 150->300 SC-NH
100% 9678528

TIC=0

218

IV

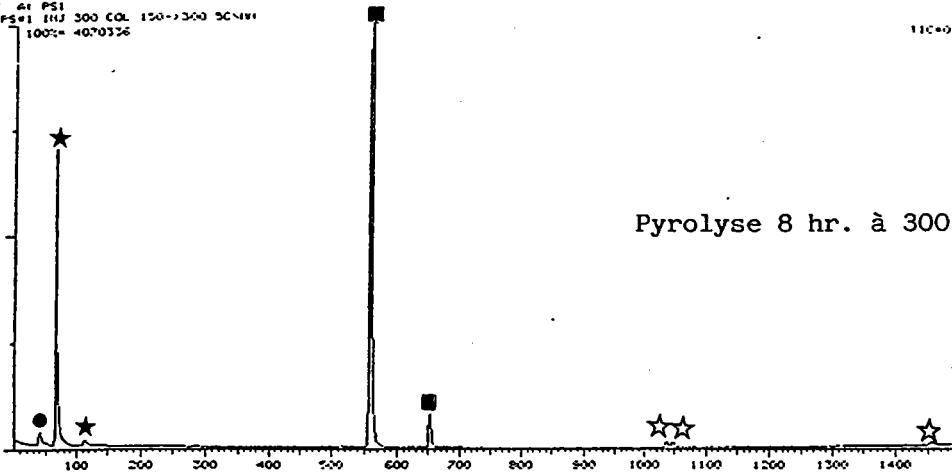
Pyrolyse 4 hr. à 300 °C



NERMAC/SIDAR V 3.1
FILE A1 PS1
ECH PS#1 INJ 300 COL 150->300 SC-NH
100% 4670326

TIC=0

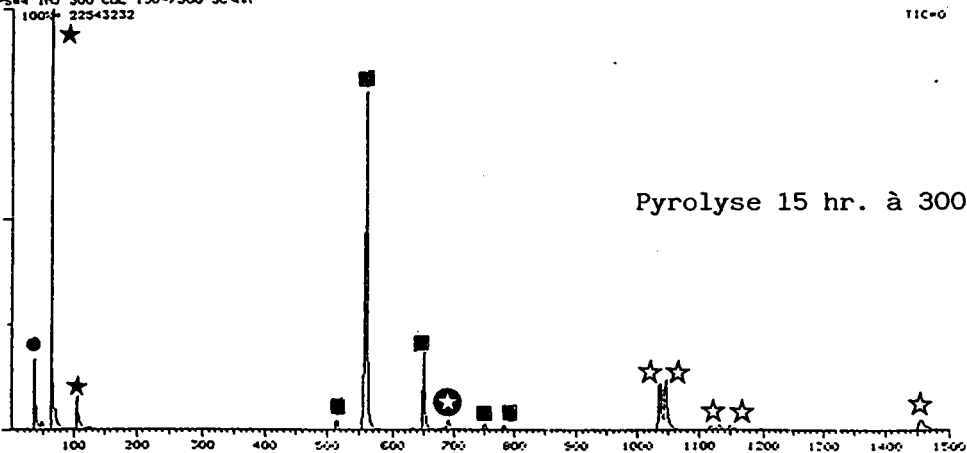
Pyrolyse 8 hr. à 300 °C



NERMAC/SIDAR V 3.1
FILE A1 PS4
ECH PS#4 INJ 300 COL 150->300 SC-NH
100% 22943232

TIC=0

Pyrolyse 15 hr. à 300 °C



NERMAC/SIDAR V 3.1
FILE A1 PS2
ECH PS#2 INJ 300 COL 150->300 SC-NH
100% 28942816

TIC=0

Pyrolyse 24 hr. à 300 °C

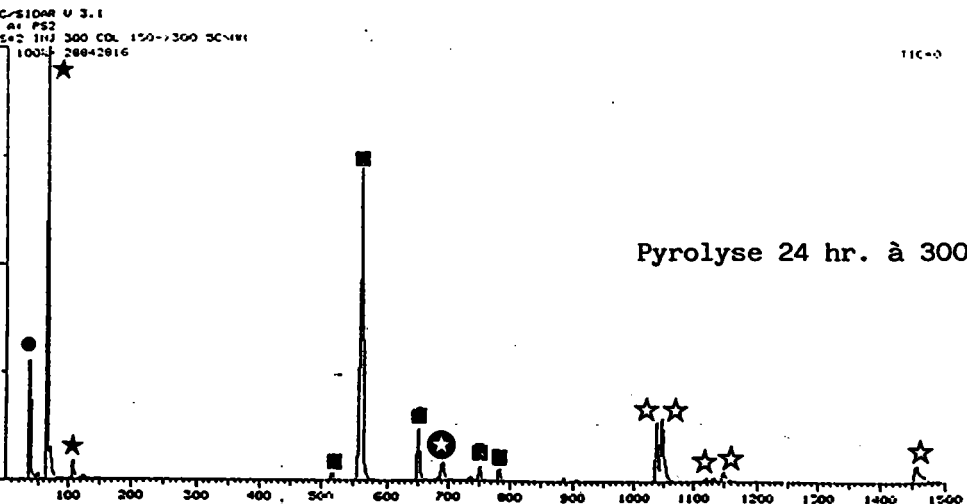


Figure 87 : Chromatogrammes GC-MS des essais de pyrolyses du PS.

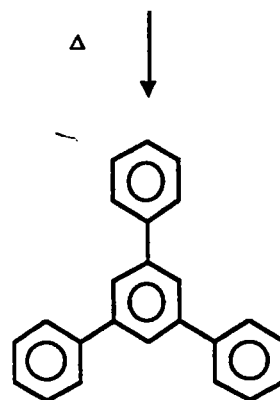
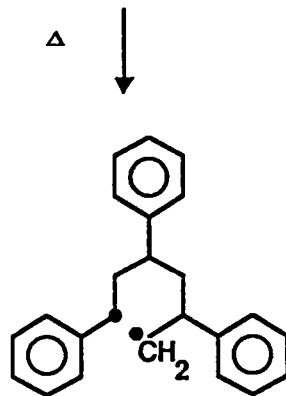
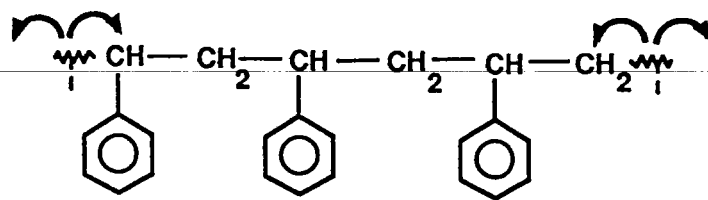
MASSE m/z	PRODUIT	RT / min	ESSAI 4 h	ESSAI 8 h	ESSAI 15 h	ESSAI 24 h
196	1,3-Diphénylpropane	2.49	2	2	5	6
208	Styrène Dimère	3.23	30	29	25	25
208	Styrène Dimère	4.14	0	1	2	1
312	Styrène Trimère	12.35	0	0	1	1
312	Styrène Trimère	13.32	58	57	38	34
312	Styrène Trimère	15.22	2	5	7	5
310	1,5-Triphényl-1,6-Hexène	16.10	0	0	1	2
312	Styrène Trimère	17.23	0	0	1	1
312	Styrène Trimère	18.01	0	0	0	1
416	Styrène Tetramère	23.14	2	1	5	5
416	Styrène Tetramère	23.25	2	1	6	8
416	Styrène Tetramère	25.09	0	0	1	1
416	Styrène Tetramère	25.30	0	0	1	1
416	Styrène Tetramère	31.47	2	2	3	5
		Σ total %	97	98	96	95

Tableau 34 : Abondances relatives des produits de pyrolyse du PS à 300°C selon la durée de pyrolyse.

b) Résultats GC-MS des pyrolyses du PS avec du soufre

Les figures 88 et 89 suivante présente les chromatogrammes des essais 12 et 13 correspondant aux pyrolyses pendant 24 heures à 300°C et 250°C respectivement. La quantité du soufre par rapport au PS est de 15% de la masse.

La pyrolyse à 250°C conduit à la formation de 9 produits, notamment le 2,5-diphénylthiophène (m/z 236) et le 1,3,5-triphénylbenzène (m/z = 306). La présence de ce dernier composé est caractéristique car il s'agit d'un produit qui n'apparaît jamais lors de la pyrolyse du PS seul. La formation de ce composé s'explique aisément. Mais, dans le mécanisme ci-dessous, le soufre n'intervient pas directement :



1,3,5-Triphénylbenzène
m/z 306

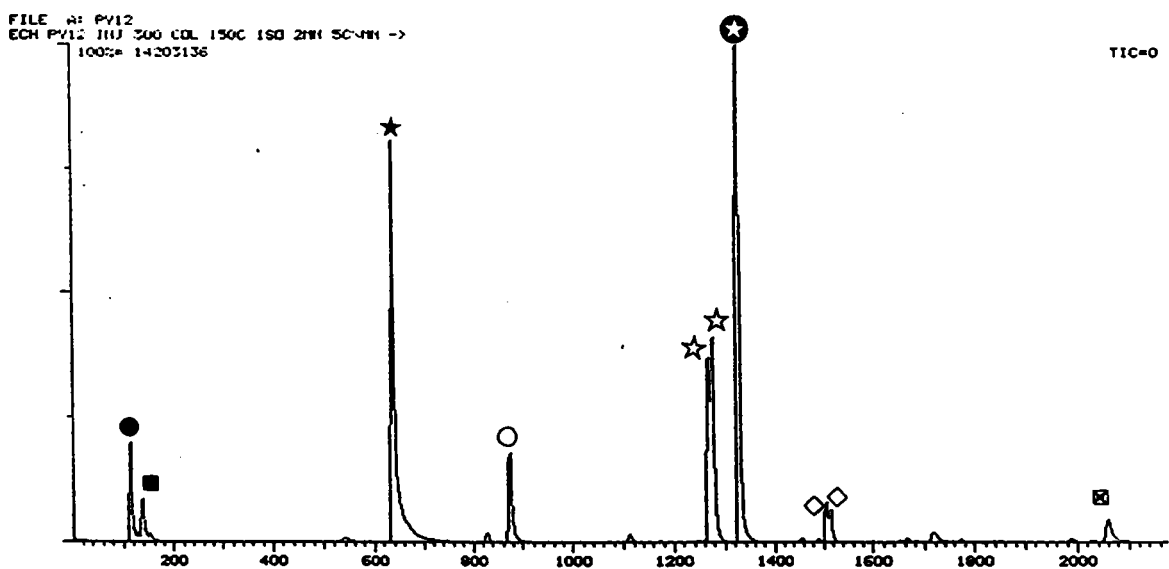


Figure 88 : Chromatogramme des produits de la pyrolyse du PS+S à 250°C.

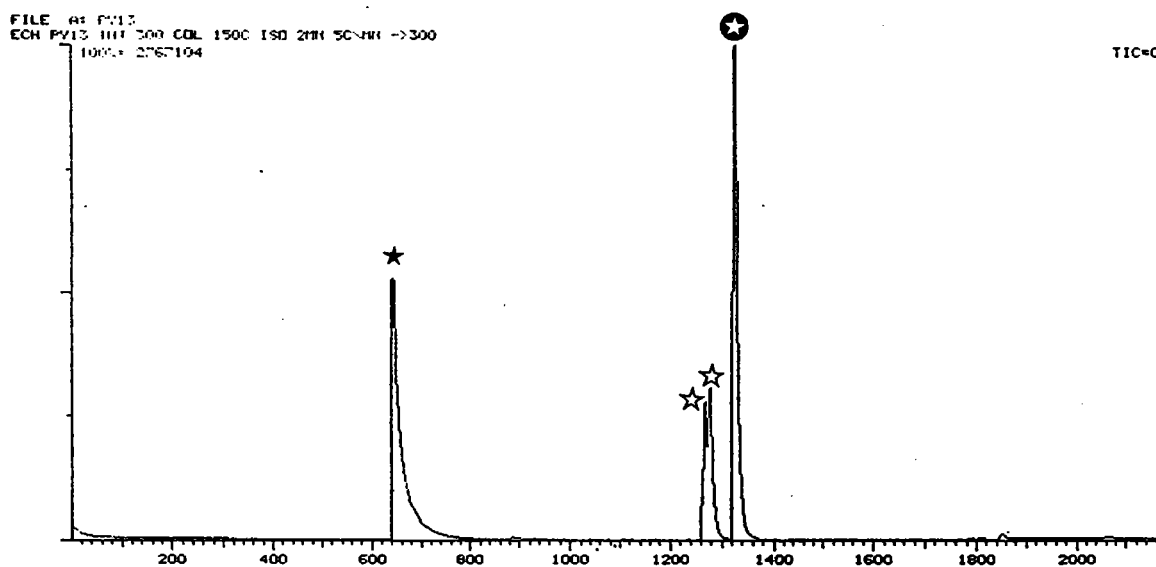


Figure 89 : Chromatogramme des produits de la pyrolyse du PS+S à 300°C.

Les tableaux récapitulatifs 35 et 36 suivants présentent les produits détectés :

PRODUIT	M/Z	RT. / min.	IDENTIFICATION	SELON CRITERE	% DU MELANGE
196		3.24	1,3-diphénylpropane	A, B, C	3,6
210		3.47	1,4-diphénylbutane	A, B	1,1
236		11.50	2,5-diphénylthiophène	A, B, C	23,8
300		15.37	1,3,5-triphénylpentane	A, B	6,32
340		21.57	derivé thiophène	A	9,9
326		22.06	derivé thiophène	A	17,7
306		22.56	1,3,5-triphénylbenzène	A, B	29,7
404		25.47	1,3,5,7-tetraphénylheptane	A, B	1,5
404		25.56	1,3,5,7-tetraphénylheptane	A, B	2,7
508		34.43	1,3,5,7,9-pentaphénylnonane	A, B	2,9

Tableau 35 : Produits de pyrolyse du PS + S à 250°C / 24 hrs.

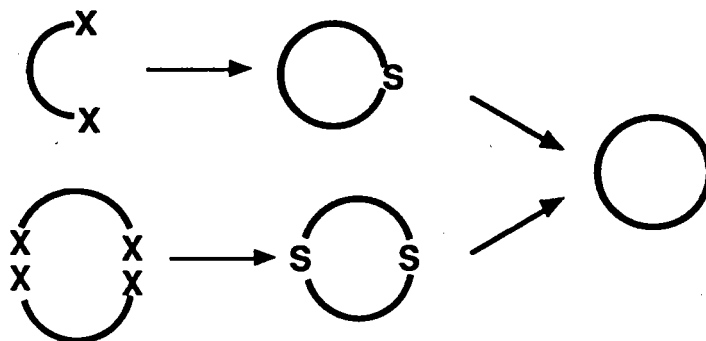
PRODUIT	M/Z	RT. / min.	IDENTIFICATION	SELON CRITERE	% DU MELANGE
236		11.53	2,5-diphénylthiophène	A, B, C	25,3
340		21.57	derivé thiophène	A	12,6
326		22.09	derivé thiophène	A	21
306		22.53	1,3,5-triphénylbenzène	A, B	41

Tableau 36 : Produits de pyrolyse du PS + S à 300°C / 24 hr.

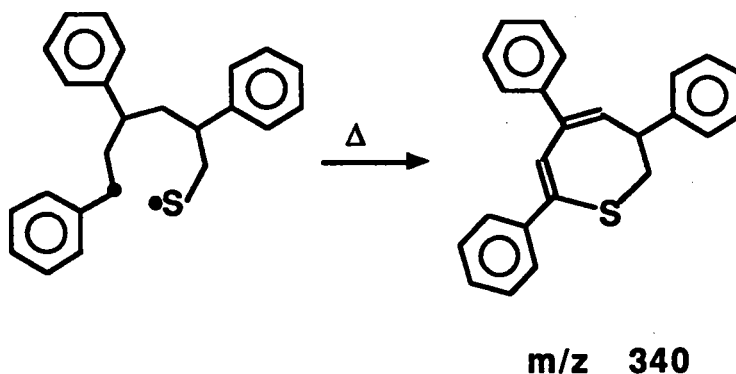
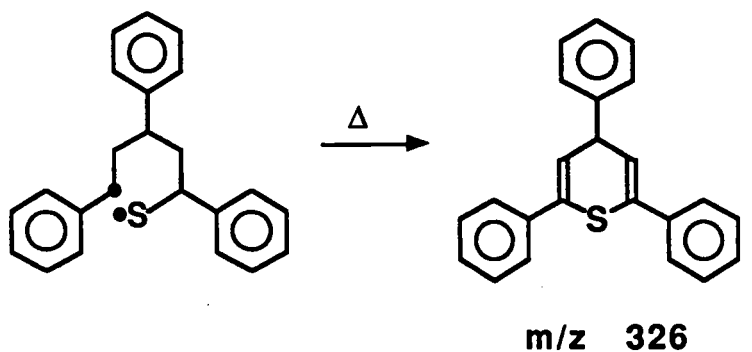
La réaction entre le polystyrène et le soufre semble être une première étape possible pour la formation des produits organo-soufrés, de la même façon que le 1,4-diphénylbutane est un autre produit de départ possible pour la synthèse du 2,5-diphénylthiophène. Par ces remarques, nous apportons un argument supplémentaire à l'hypothèse que le soufre doit être sous forme moléculaire, pour participer aux réactions chimiques donnant naissance aux produits de dégradation organo-soufrés. Ces réactions, ayant lieu lors de la dégradation du polymère, sont donc de type intermoléculaire et non pas intramoléculaire.

Des espèces radicalaires du soufre moléculaire $\cdot S-(S)_n-S \cdot$ sont connues et ont été identifiées par des expériences de RPE ($g = 2,024$) (228). De nombreux composés organo-soufrés subissent une rupture homolytique facile pour donner des radicaux du soufre aux températures inférieures à 150°C (229). Certains composés organo-soufrés ont des énergies de rupture de liaison autour de 40 kcal/mole, mais la plupart montrent une stabilité thermique considérable avec des énergies de dissociation élevées (≈ 74 kcal pour les liaisons C-S et S-S). Ils ont trouvé des applications dans les polymères où ils sont employés comme adjuvants pour améliorer la stabilité thermique du polymère. La rupture homolytique des liaisons C-S allylique,

benzylique ou autres, est effectués par pyrolyse entre 300°-600°C. Les méthodes pyrolytiques sont en effet employées dans la synthèse des composés carbocycliques, basé sur l'introduction et élimination conséquent du soufre qui sert comme pont (226).



Dans notre cas, X peut être une unité styrénique sur la chaîne polymérique ou un phényl par exemple. Une voie de formation telle que celle-ci peut expliquer la formation des composés soufrés ayant les valeurs de masse à m/z 326, m/z 340 lors de nos pyrolyses du PS.



La formation de ces composés est dépendante du point de rupture sur la chaîne. Ce mécanisme est donc en faveur des ruptures aléatoires de la chaîne polymérique.

D'après ces expériences, il apparaît que la réaction de dégradation thermique du PS + S à 300°C soit beaucoup plus complète. En effet, on ne trouve plus à 300°C le moindre aliphatique. Nous avons comparé les produits de dégradation de la résine ARC 9351 avec les produits identifiés à la suite des synthèses et des expériences sur le polystyrène et le soufre. Il est alors possible de faire la distinction entre les produits issus des réactions avec des radicaux du soufre et ceux issus de la dégradation de la chaîne polymérique.

IV-B5 Synthèse de quelques produits de dégradation
Synthesis of some degradation products

5) SYNTHÈSE DE QUELQUES PRODUITS HYPOTHÉTIQUES DE DÉGRADATION

Trois produits ont attiré plus spécialement notre attention . Ces produits encore au stade "inconnus" sont à identifier d'une façon certaine parmi les produits de dégradation de la résine de départ l'ARC 9351. Ce sont :

1/ Inconnu à m/z 196.

Composé soupçonné : le **1,3-Diphénylpropane**.

La formation de ce produit parmi les produits de dégradation du polystyrène a été prévue par Staudinger et Steinhöfer dans les années trente (223). Dans les analyses préliminaires, un produit de même masse a été détecté qui, par sa fragmentation, indiquait un produit aromatique.

2/ Inconnu à m/z 194.

Composé soupçonné : le **1,2-Diphénylcyclopropane**.

C'est une structure possible pour le produit aromatique détecté. Notre hypothèse est basée sur le fait qu'aucun ou très peu de produits non saturés ont été formés ; sa formation peut être parallèle à celle du 1,3-diphénylpropane mais toutefois moins compétitive. La formation des produits cycliques lors de la dégradation des polymères est déjà connue, du fait de leur stabilité thermique. Dans le cas du PS, nous n'avons jamais trouvé de références concernant la formation de ce type de composés.

3/ Inconnus à m/z 236.

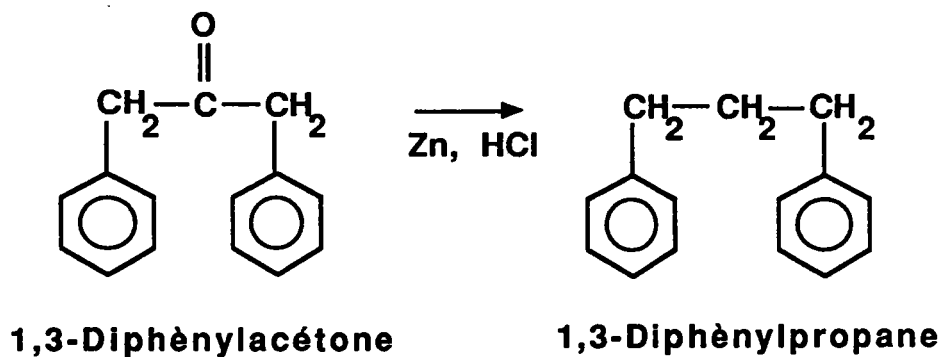
Composés soupçonnés : les isomères du **Diphénylthiophène**.

D'après son spectre de masse, il s'agit vraisemblablement d'un produit soufré aromatique . L'analyse des rapports isotopiques indique la présence d'un atome de soufre. Son spectre de masse contient peu de pics, ce qui est caractéristique des produits hétérocycliques.

a) Synthèse du 1,3-Diphénylpropane

Référence (230) : Sandler et Karo, "Organic Functional Group Preparations", Vol.12 Academic Press, N.Y., (1968).

Principe : Le 1,3-diphénylacétone est réduit selon la réaction de Clemmensen :



Le chromatogramme des produits de la synthèse, ainsi que le spectre de masse du 1,3-diphénylpropane sont présentés sur la figure 90.

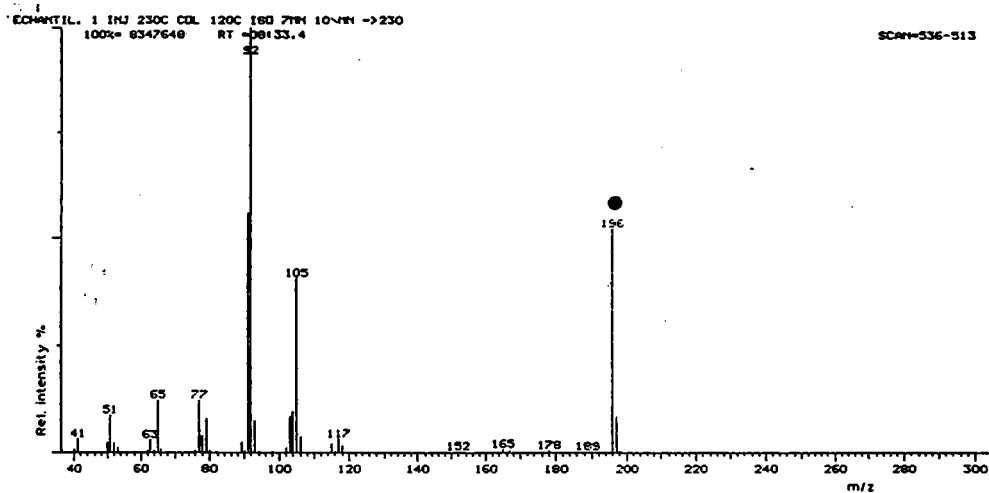
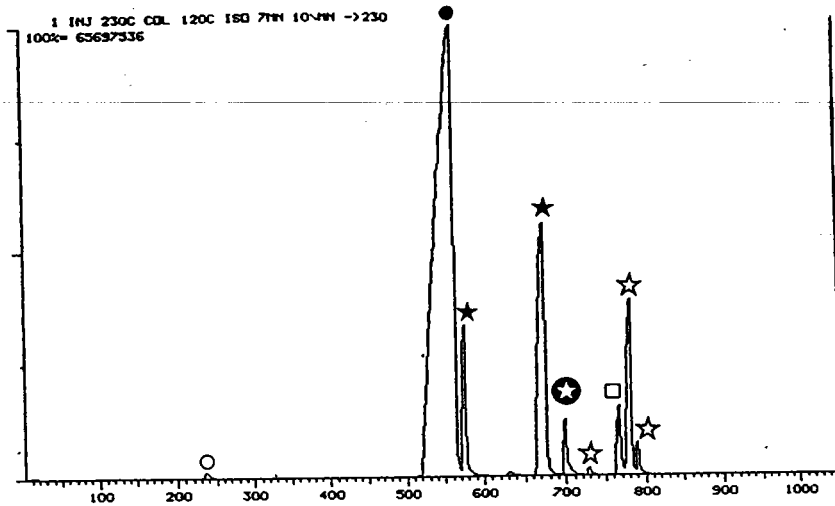


Figure 90 : Chromatogramme et spectre de masse du 1,3-diphénylpropane.

Les produits obtenus lors de la synthèse sont répertoriés dans le tableau

37 suivant :

PRODUIT	M/Z	RT. / min.	IDENTIFICATION	CRITERE	% DU MELANGE
	182	4:37	aromatique inconnu	A	0,3
	196	8:33	1,3-diphénylpropane	A, B, C	61,2
	194	9:04	1,2-diphénylcyclopropane	A, B, C	4,4
	194	10:21	1,2-diphénylcyclopropane	A, B, C	22
	210	10:41	aromatique inconnu	A	1,4
	232	11:05	aromatique inconnu	A	0,3
	212	11:34	aromatique inconnu	A	3,2
	232	11:45	aromatique inconnu	A	7,1
	232	11:53	aromatique inconnu	A	0,5

Tableau 37 : Produits obtenus lors de la synthèse du 1,2-diphénylpropane

Les critères d'identification sont :

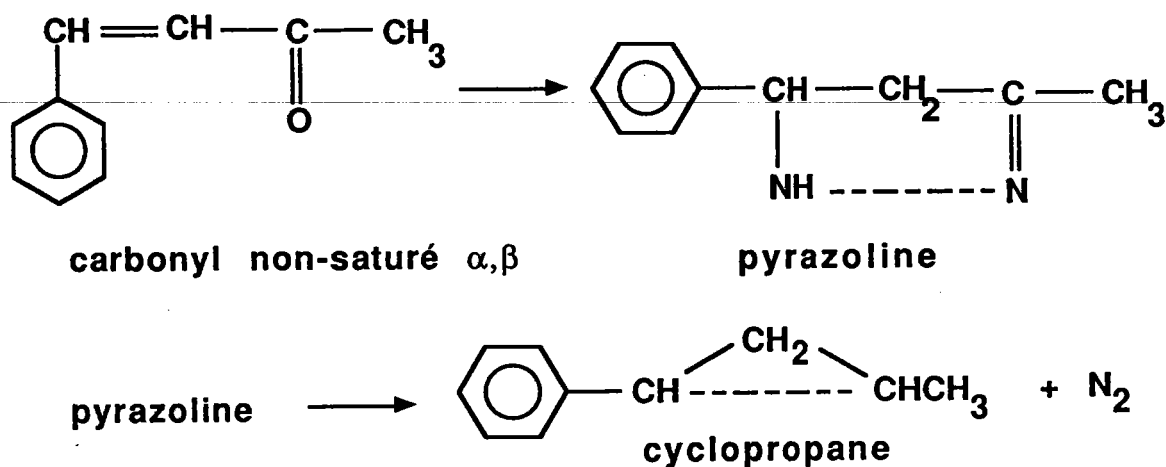
- L'analyse spectrale, la fragmentation;
- La recherche dans une bibliothèque de spectres EPA/NIH;
- La comparaison avec le produit synthétisé.

Outre le produit de synthèse, il est intéressant de noter que quatre des produits secondaires de la synthèse sont également présents parmi les produits de dégradation de la résine de départ l'ARC 9351. Ce sont les produits aux masses $m/z=182$, 194, 194, 210. L'identification du 1,2-diphénylcyclopropane a pu être faite après sa propre synthèse. A chaque fois que ce produit est présent, il est accompagné de son isomère, le 2,4- ou le 2,5- ou le 3,4- mais cela reste à prouver.

b) Synthèse du 1,2-Diphénylcyclopropane

Référence (231) : Kishner H., J. Russ.Phys.Chem.Soc., 47, 1102-1111, (1915).

Principe : La voie de synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane est celle de Wolff-Kishner (autres références : 232, 233, 234, 235). La méthode est employée pour la réduction des aldéhydes et des cétones en hydrocarbures correspondants. Les composés carbonyles non saturés- α,β sont réduits en pyrazoline par l'hydrazine hydratée. Par traitement avec un alcalin chaud, le pyrazoline est transformé en dérivé cyclopropane.



En résumé, les trois étapes de la synthèse sont :

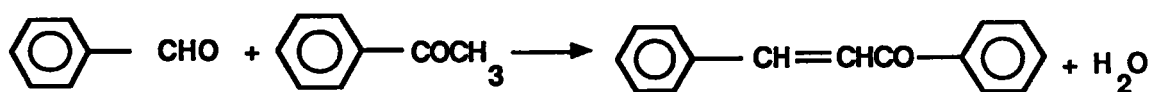
- Synthèse du benzalacétophénone
- Formation du 3,5-diphényl- Δ -pyrazoline
- Décomposition du pyrazoline en 1,2-diphénylcyclopropane.

Pour de nombreux composés, la méthode donne des rendements variables selon les modes opératoires, la température et l'ordre d'adjonction du catalyseur (normalement la potasse).

Nous avons abouti à la formation du 1,2-diphénylcyclopropane avec un rendement de 48% (par rapport au benzalacétophénone).

- Synthèse du benzalacétophénone

Nous avons synthétisé le benzalacétophénone par condensation aldolique entre le benzaldéhyde et l'acétophénone. Le produit final est aussi connu sous le noms de chalcone ou de benzylidène-acétophénone.



Nous avons suivi d'un côté, le mode opératoire selon Kohler (236) et d'un autre côté, la méthode améliorée de Wattanasin (237) avec des

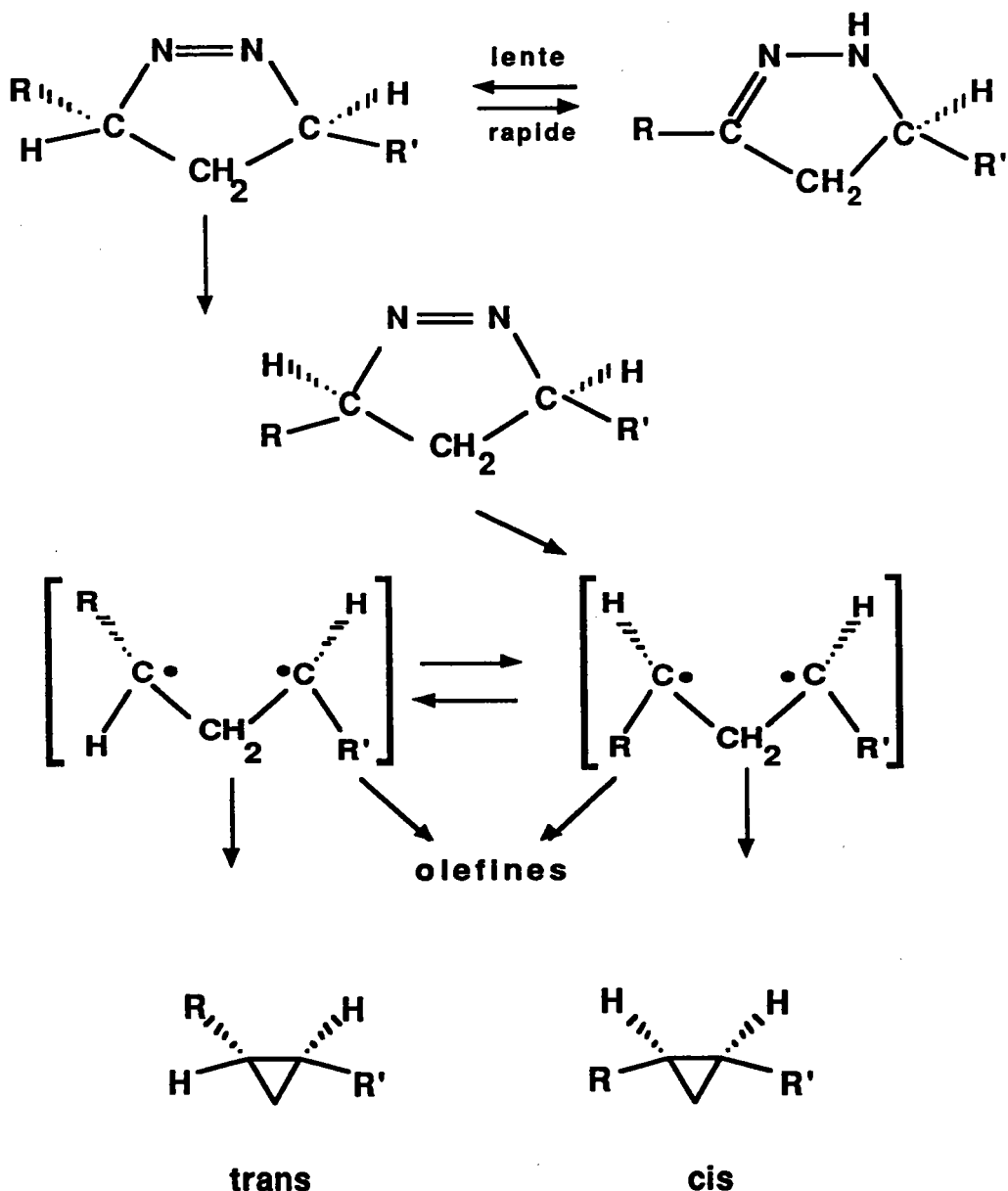
rendements respectifs de 50% et 70%.

- Formation du 3,5-diphényl-Δ-pyrazoline

Le reflux de la benzalacétophénone et de l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol, suivi d'une évaporation, ont conduit à la formation d'un produit blanc cireux : le 3,5-diphényl-Δ-pyrazoline. Ce produit est un pentacycle azoté. Un échantillon a été prélevé pour les analyses en RMN 1H à 60MHz.

- Formation du 1,2-diphénylcyclopropane

La décomposition par pyrolyse à 200°C du pyrazole en présence de potasse conduit aux isomères du 1,2-diphénylcyclopropane (238).



- Analyses des composés de synthèse

COMPOSE	Pf°C	n_D^{20}	RMN1H δ	Masse
Benzalacétophénone CAS No. 94-41-7	55-57	-	7-8	M ⁺ -H 207
3,5-Diphénylpyrazoline	84-86	-	7,1-7,4 4,6t 2,9q	M ⁺ +H 223
1,2-Diphénylcyclopropane CAS No. 138-48-3	15	1,5958	6, 8-7 1,1-1,3	M ⁺ 194

Les spectres de masse par LAMMA d'un prélèvement du 3,5-diphénylpyrazoline et du 1,2-diphénylcyclopropane sont présentés sur la figure 91. Ce spectre du 1,2-diphénylcyclopropane a été très difficile à obtenir à cause de son évaporation rapide avant qu'on puisse l'analyser. Les spectres montrent les pics moléculaires, (M+H)⁺ et M⁺ pour le 3,5-diphénylpyrazoline et 1,2-diphénylcyclopropane respectivement.

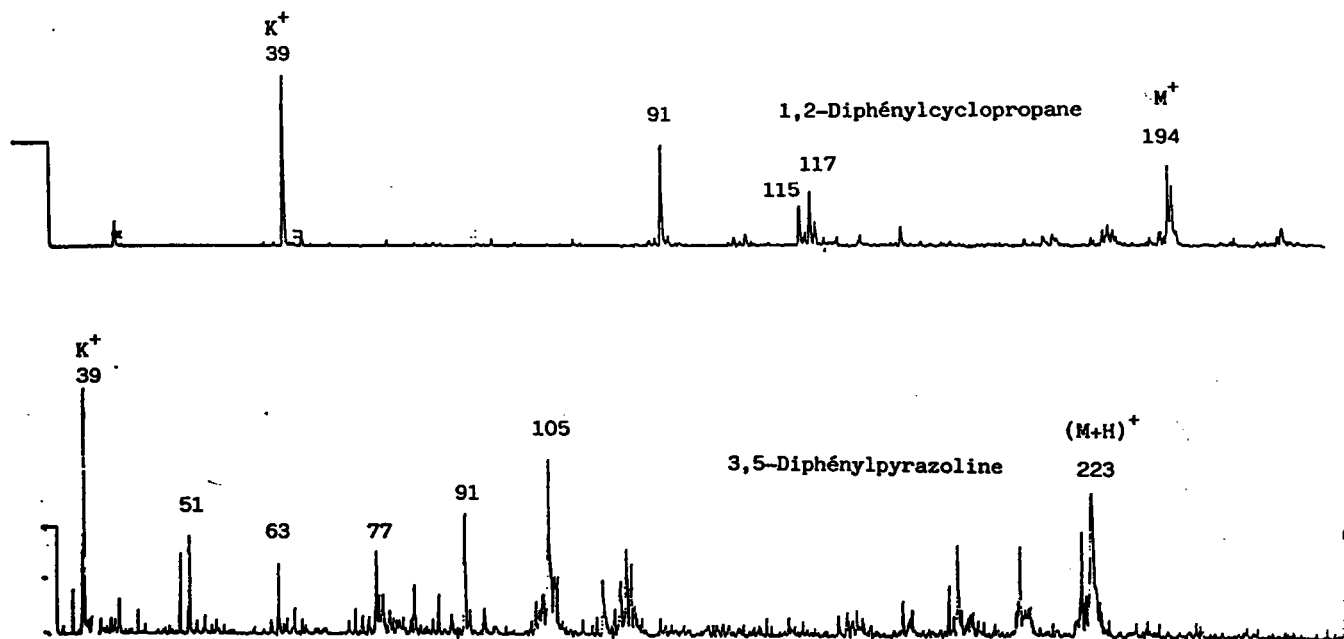


Figure 91 : Spectres LAMMA en ions positifs du 3,5-diphénylpyrazoline et 1,2-diphénylcyclopropane.

L'indice de réfraction de notre produit indique un mélange des stéréoisomères cis et trans ($n_{D20} = 1,5887$ et $1,5997$ respectivement) (233). En effet, notre synthèse a abouti à la formation des deux isomères du 1,2-diphénylcyclopropane ; ceci a été vérifié par l'analyse GC-MS, les isomères de 194 daltons ayant des temps de rétention différents (RT = 2:35 et 3:39 min). Le chromatogramme du mélange de la synthèse est présenté sur la figure 92 avec les deux spectres de masse du produit de synthèse. Les autres produits de synthèse sont répertoriés dans le tableau 38.

PRODUIT M/Z	RT. / min.	IDENTIFICATION	CRITERE	% DU MELANGE
194	2:35	1,2-diphénylcyclopropane	A, C	11,6
196	3:01	1,3-diphénylpropane	A, B, C	4,4
194	3:39	1,2-diphénylcyclopropane	A, C	46,4
210	4:58	diphénylbutane	A, B,	4,6
207	6:11	aromatique inconnu	A	0,9
207	6:47	aromatique inconnu	A	1,4
222	7:24	aromatique inconnu	A	4,6
236	8:17	aromatique inconnu	A	11
220	11:59	aromatique inconnu	A	8,8
311	17:43	aromatique inconnu	A	1,2
309	18:01	aromatique inconnu	A	0,4
311	18:20	aromatique inconnu	A	3,9

Tableau 38 : Produits de synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane.

Les critères d'identification sont :

- L'analyse spectrale et fragmentation;
- La recherche dans la bibliothèque de spectres EPA/NIH;
- La comparaison avec le produit synthétisé.

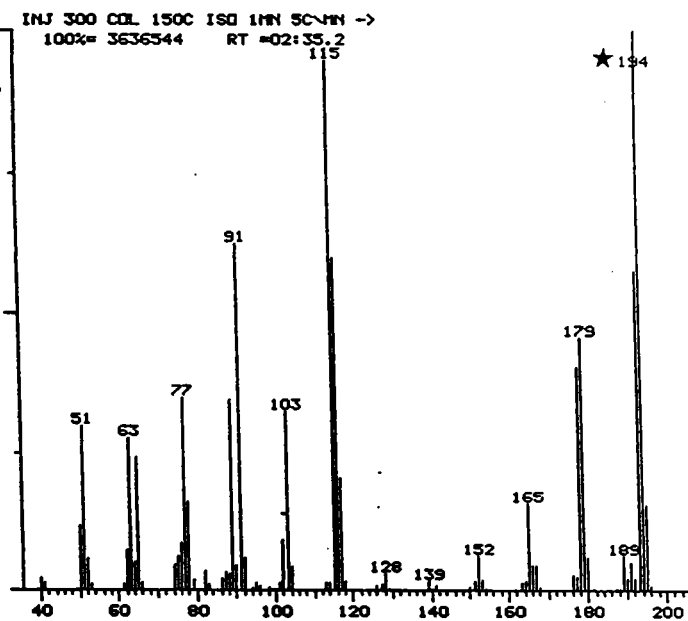
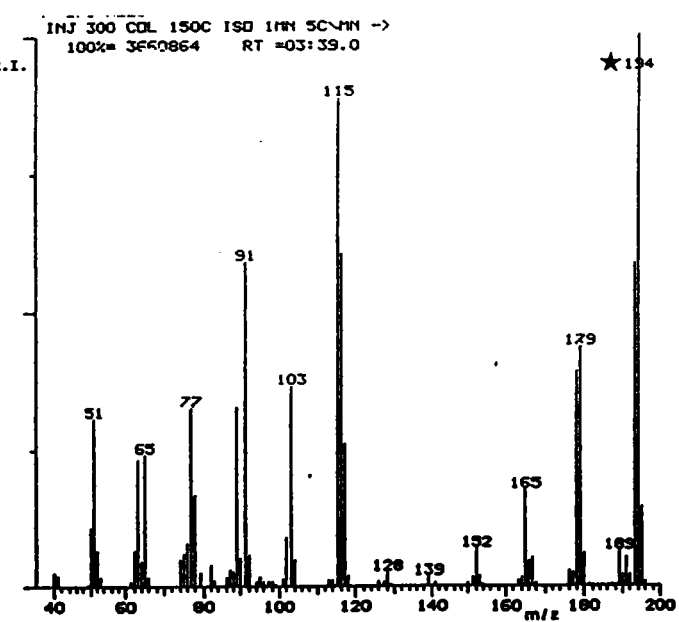
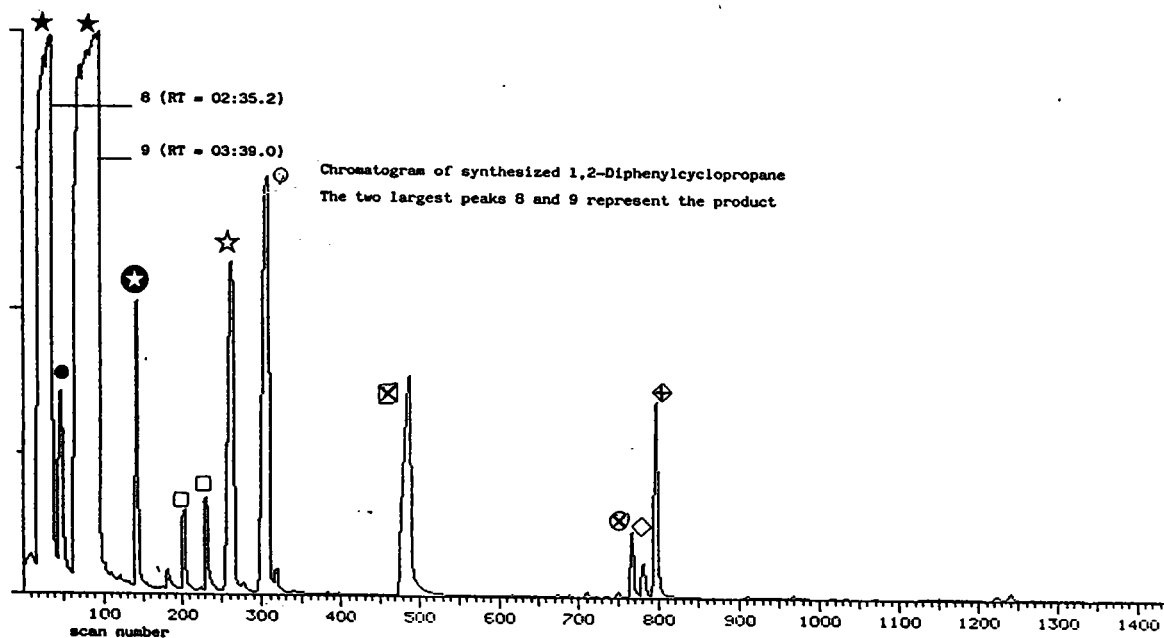


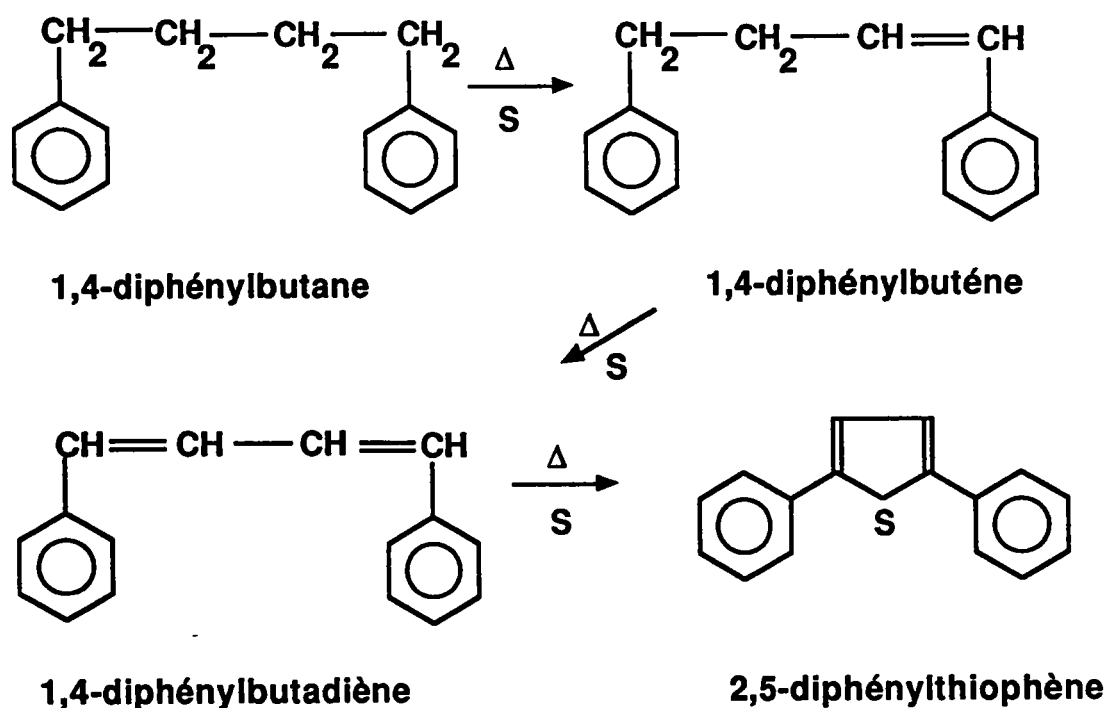
Figure 92 : Chromatogramme du mélange de la synthèse du 1,2-diphénylcyclopropane et les spectres de masse des deux isomères synthésés.

Outre le produit de synthèse, il est intéressant de noter que deux des produits secondaires de la synthèse sont également présents parmi les produits de dégradation de la résine de départ l'ARC 9351. Ce sont le 1,3-diphénylpropane et le diphénylbutane.

c) Synthèse du Diphénylthiophène

Référence (239) : Voronkov M. G., Udre V., Taube A., Khim. Geterotsikl. Soedin., 7(6), 755, (1971); Chem. Abstracts, Vol. 76, 347, (1972).

Principe : Le mécanisme de réaction implique la formation de diradicaux linéaires du soufre $\cdot S-(S)_n-S\cdot$ ($n \geq 2$). Dans la synthèse citée, les auteurs sont partis du 1,4-diphénylbutane et du soufre, chauffés entre 210 et 250°C. Le 1,4-diphénylbutane est transformé en 1,4-diphénylbutène et ensuite en 1,4-diphénylbutadiène. La sulfuration de ce dernier aboutit à la formation de l'hétérocycle : le 2,5-diphénylthiophène avec un rendement de 38 à 42%.



D'autres voies de synthèse permettent la formation des diphénylthiophènes à partir de la pyrolyse du polystyrène en présence de soufre (227). Baumann et Fromm (240) ont également synthétisé un mélange de 2,4- et 2,5-diphénylthiophènes par pyrolyse de l'acide cinnamique avec du soufre à 240°C. Il est vraisemblable que le styrène est un intermédiaire dans la fermeture de l'anneau de l'acide cinnamique. Glass et Reid (241) ont chauffé l'éthylbenzène avec du soufre entre 340 et 350°C sous pression pour obtenir le 2,4-diphénylthiophène (18%), le styrène étant alors un produit secondaire de la réaction.

La synthèse selon Kazanskii (233) nous intéresse plus particulièrement : Les deux produits de départ sont le diphénylbutane et le soufre moléculaire, qui sont également des produits de dégradation de notre résine ARC 9351. Il est donc très important de réaliser cette synthèse afin de comprendre le mécanisme de formation des produits soufrés lors de la pyrolyse de notre résine. La synthèse est conduite dans une ampoule scellée sous vide de la même façon que les pyrolyses des résines : l'ampoule scellée est placée dans le four à 250°C pendant 24 heures.

Les résultats d'analyse par GC-MS sont présentés :

D'abord, le chromatogramme montre le produit majeur à 620 "scan number" (figure 93). Egalement, les spectres de masse correspondant aux isomères du diphénylthiophène sont présentés. Les autres produits de synthèse sont répertoriés dans le tableau 39.

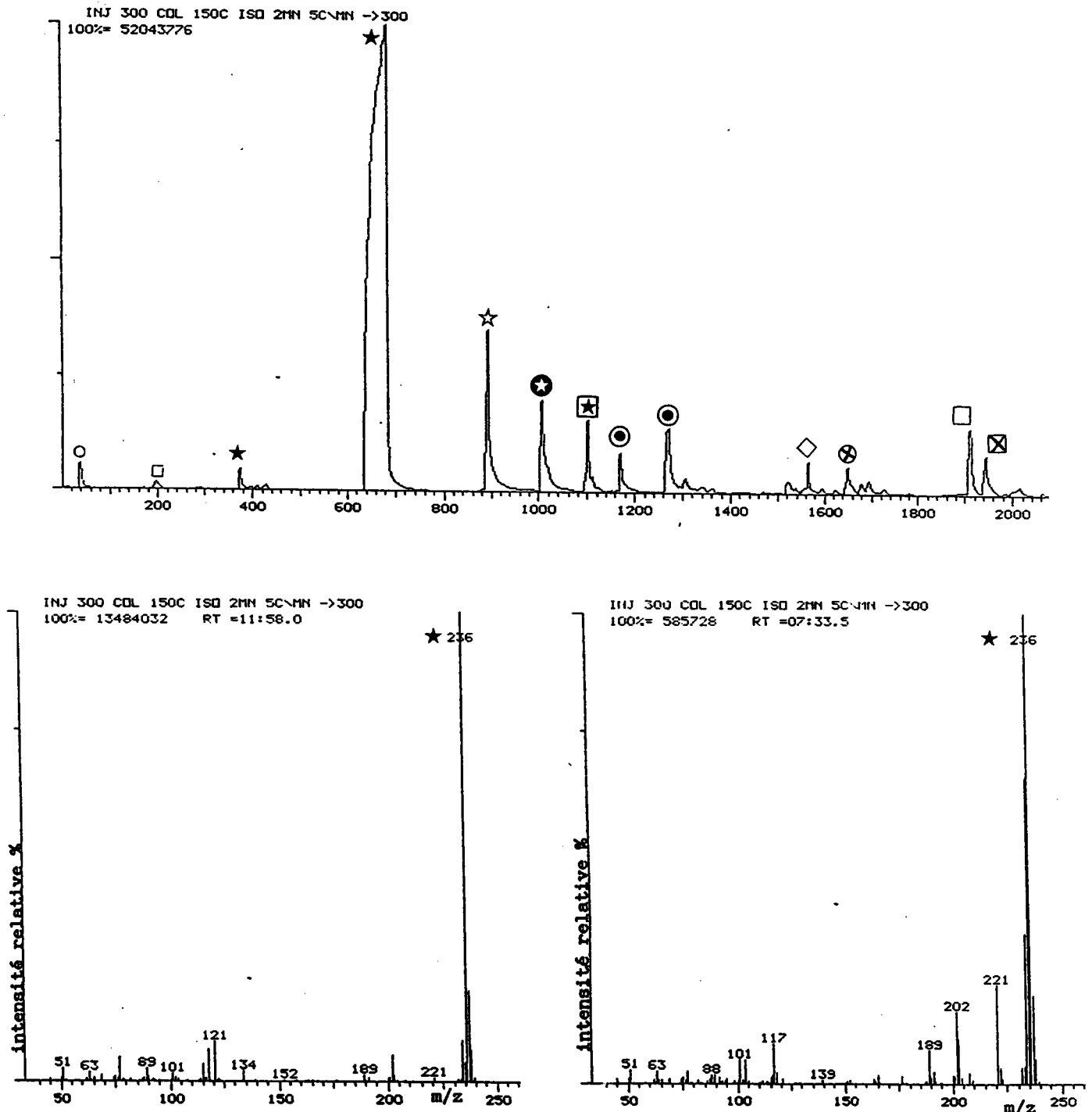


Figure 93 : Chromatogramme du mélange de synthèse du 2,5-diphénylthiophène et spectres de masse EI^+ des deux isomères le 2,4- et le 2,5-diphénylthiophène.

Les spectres de masse en impact électronique des HAP soufrés (hydrocarbures aromatiques polycycliques) sont caractérisés par un pic moléculaire de forte intensité ainsi que par des pics de faibles intensités (242, 243). Les spectres des composés soufrés présentent un pic en $(M+2)^+$ correspondant à l'isotope ^{34}S du soufre. Lors de nos investigations concernant la fragmentation des phénylthiophènes (244-247), nous retrouvons des ions communs avec le spectre de masse du 2,5-diphénylthiophène. Ce sont les ions $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}^+$ à m/z 134 et $\text{C}_7\text{H}_5\text{S}^+$ à m/z 121. La figure 94 présente la fragmentation du 2,5-diphénylthiophène.

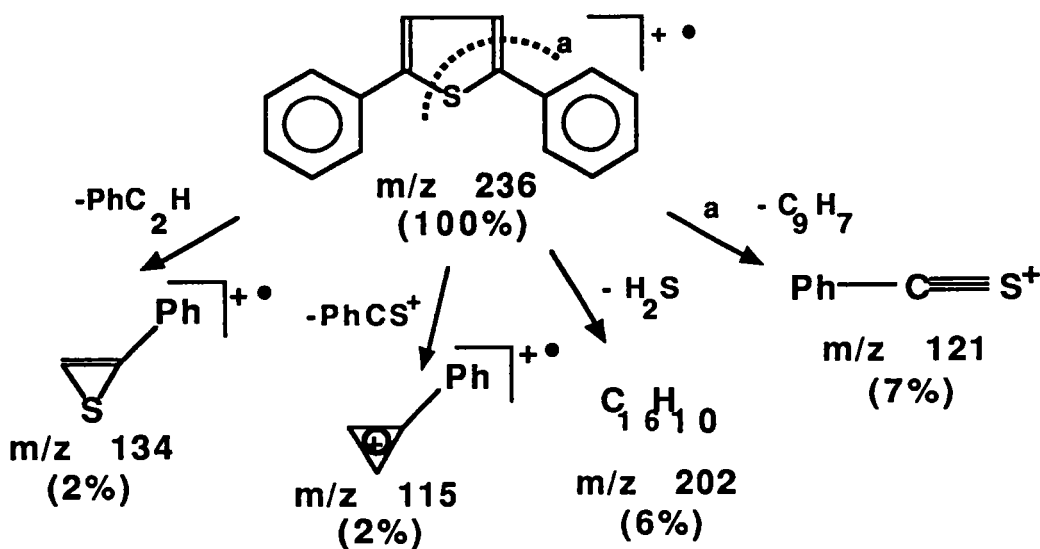


Figure 94 : Fragmentation de l'ion moléculaire du 2,5-diphénylthiophène

L'ion moléculaire du 2,4-diphénylthiophène montre des pertes du :

$(M - \text{CH}_3)^{+\bullet}$ pour donner l'ion à m/z 221 (25%); $(M - \text{SH}_2)^{+\bullet} \rightarrow m/z$ 202 (20%); $(M - \text{SCH}_3)^{+\bullet} \rightarrow m/z$ 189 (7%).

PRODUIT M/Z	RT. / min.	IDENTIFICATION	CRITERE	% DU MELANGE
182	2:11	1,2-diphényléthane	A, B	2,4
210	4:43	aromatique inconnu	A	0,9
236	7:33	2,4-diphénylthiophène	A, B	3,2
236	11:58	2,5-diphénylthiophène	A, B, C	30
268	15:55	aromatique soufré	A, B	12
266	17:46	aromatique soufré	A, B	9,8
306	19:15	1,3,5-triphénylbenzène	A, B	6,4
326	20:23	aromatique soufré	A, B	5,8
326	22:00	aromatique soufré	A	6,4
410	26.45	aromatique inconnu	A, B	7,1
382	28.07	aromatique inconnu	A, B	5
406	32.19	aromatique inconnu	A, B	9
388	32.53	aromatique inconnu	A, B	6,9

Tableau 39 : Produits de la synthèse du diphénylthiophène

Les critères d'identification sont :

- L'analyse spectrale et fragmentation;
- La recherche dans la bibliothèque de spectres EPA/NIH;
- La comparaison avec le produit synthétisé.

Exceptés les deux isomères du 2,5-diphénylthiophène, on retrouve deux autres produits de la dégradation de la résine : le 1,3,5-triphénylbenzène à m/z 306 et l'aromatique soufré à m/z 266.

Cette synthèse confirme l'identification des deux isomères du diphénylthiophène et nous donne des renseignements sur le mécanisme de dégradation de notre résine ARC 9351. Maintenant, elle ouvre une voie possible pour expliquer la formation du 1,3,5-triphénylbenzène. Il paraît évident que la formation des produits soufrés aromatiques ne commence qu'après la réduction du groupement sulfonique en **soufre moléculaire**. La rupture de la chaîne polymérique donne des fragments oligomériques ; leur réaction avec le soufre présent conduit à la formation de ces produits aromatiques soufrés. Parmi les produits de dégradation, nous n'avons pas

trouvé de produits insaturés. Or, dans la littérature, la formation de produits insaturés est constatée lors de la dégradation du polystyrène.

Nous pensons que la formation de produits insaturés a eu effectivement lieu lors de la pyrolyse de la résine. Mais, pendant les 24 heures de pyrolyse, ces composés ont pu réagir avec les radicaux réactifs du soufre.

**IV-C Proposition de mécanisme de dégradation
thermique de la résine ARC 9351**

*Proposal of a Thermal Degradation Mechanism for
the ARC 9351 Resin*

IV-B3 et IV-C ont donné lieu à une publication :

**F. P. SCANLAN, J-F. MULLER*, J-M. ZIEGLER,
J-M. FIQUET**

*"An Analytical Investigation of the Thermal
Degradation of a Cation-Exchange Resin - Part 2,*

J. ANAL. APPLIED PYROLYSIS, 16, 269-289, (1989).

Une autre publication a été envoyée :

F. P. SCANLAN, J-F. MULLER*,

*"Molecular Sulfur Formation in the Thermal Degradation
of a Sulfonated Cation Exchange Resin",*

SULFUR LETT., (1989).

C)- PROPOSITION DU MECANISME DE DEGRADATION DE LA RESINE

Le mécanisme de dégradation de la résine ARC 9351 ne tient pas compte du faible pourcentage de divinylbenzène (DVB \approx 7% en poids), ni de la formation des produits gazeux lors de la pyrolyse ou des produits gazeux à température ambiante. Il reste à savoir si le pourcentage de réticulant joue un rôle important dans la dégradation de la résine.

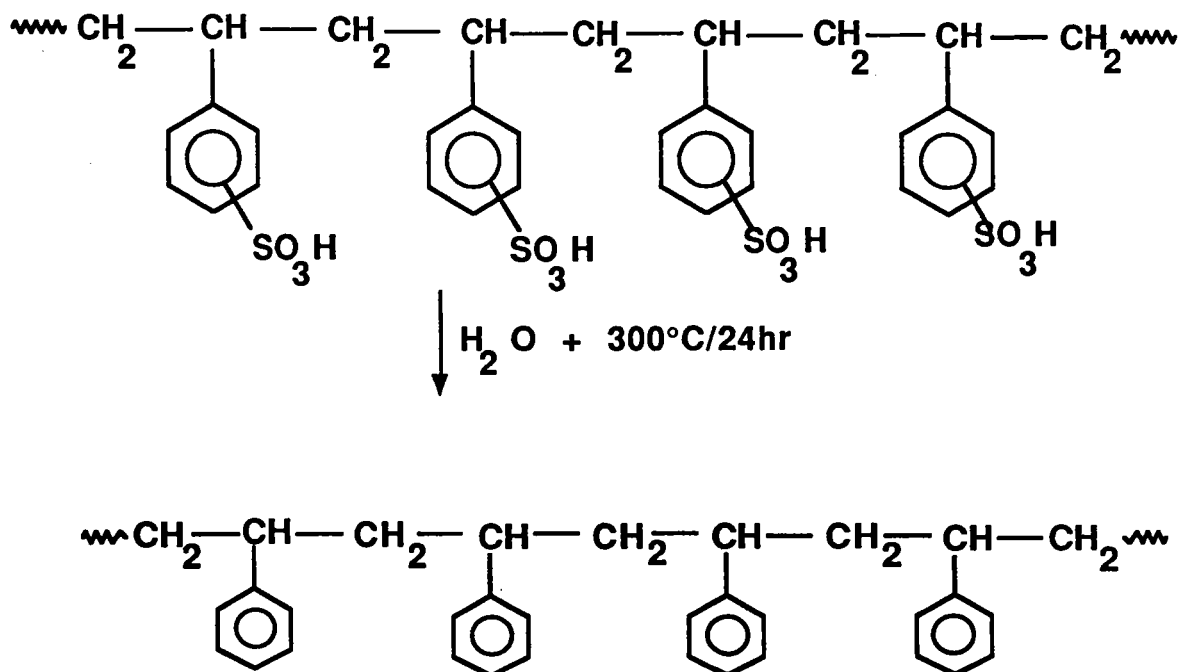
Afin de décrire un mécanisme correct, trois réactions importantes sont à considérer :

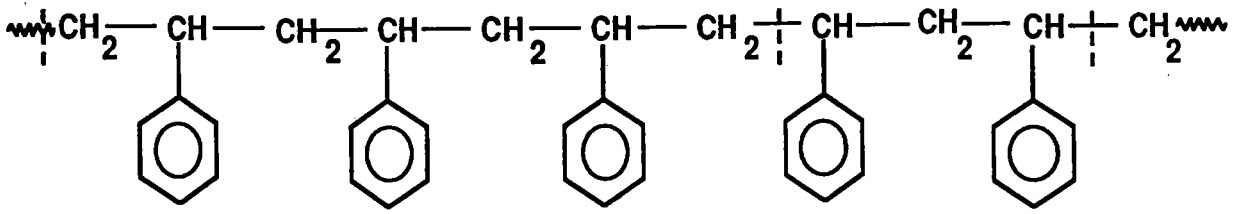
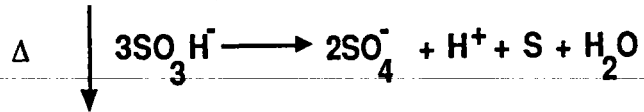
- D'abord, le processus primaire de dégradation thermique à 300°C pendant 24 heures qui conduit à une désulfonation avec formation d'acide sulfurique, est le plus important.
- Ensuite, il faut tenir compte de l'environnement acide après désulfonation de la résine.
- Enfin, il reste à considérer le processus de réduction, qui conduit à la formation du soufre moléculaire, et, par conséquent le rôle de ce dernier dans la réaction.

Il faut tenir compte des processus connus dans la dégradation des polymères de type vinyliques, notamment les réactions de dépolymérisation, l'élimination et la rupture aléatoire de la chaîne principale.

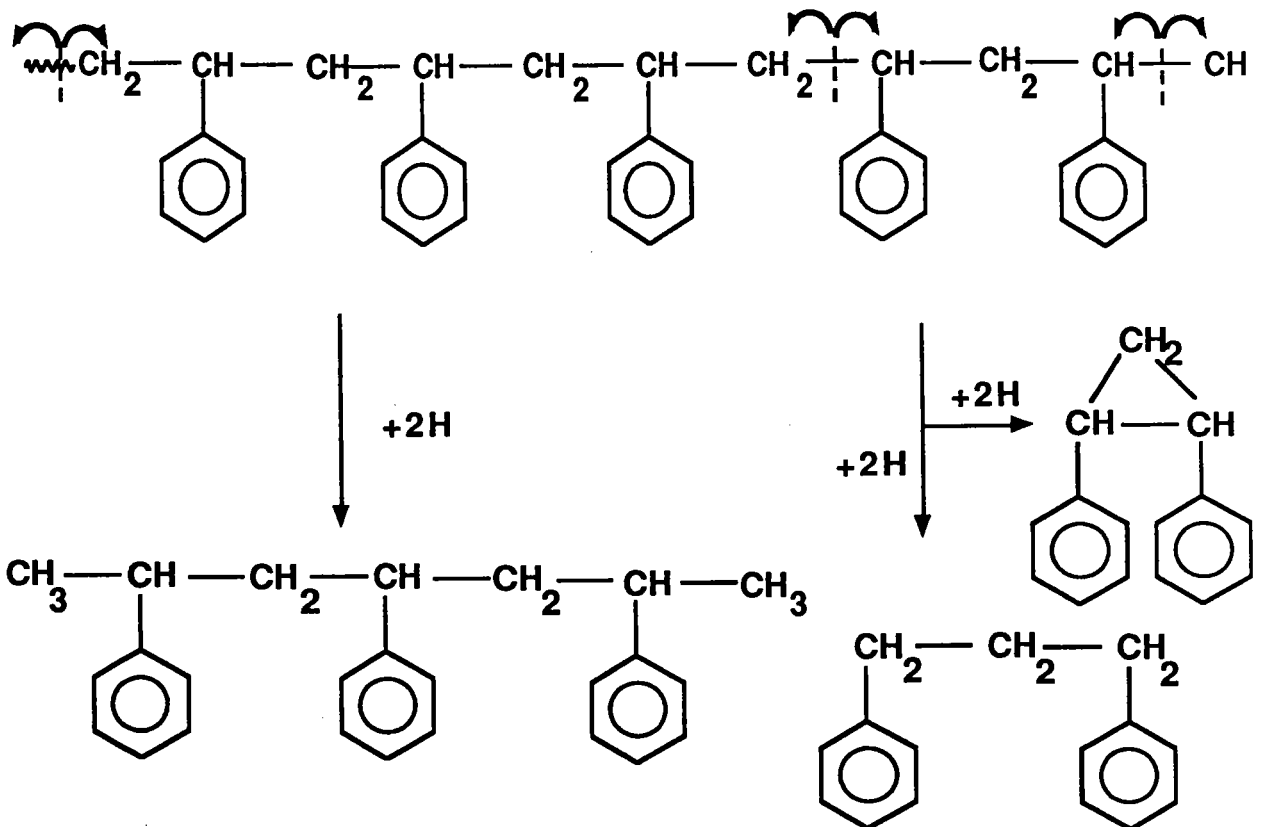
Une troisième source de renseignements est la formation de différents produits issus de la dégradation, qui nous donne des informations sur le polymère de départ et sur sa dégradation.

La première étape dans la dégradation thermique de la résine neuve est la déshydratation, suivie de la désulfonation des groupements sulfoniques pour donner l'acide sulfureux. La résine neuve contient à peu près 50% d'eau en poids. De plus, il faut se rappeler que de l'eau déminéralisée est ajoutée. L'eau reste en contact avec la résine, car la pyrolyse est conduite dans les conditions de saturation. L'acide formé est donc libre et attaque les parois du récipient. C'est effectivement ce qui arrive au cours des pyrolyses en autoclave et il y a alors formation de sels minéraux correspondant à la composition de l'acier. La désulfonation peut se dérouler à des températures situées entre 120° et 200°C (38, 43, 45,) en fonction du type et de la forme de la résine. La décomposition de l'acide sulfureux dans l'eau conduit à la formation de soufre moléculaire, d'ions sulfates et de protons (248, 249,250). Cette décomposition est en réalité une réaction de dismutation :





Les carbones tertiaires qui affaiblissent les liaisons carbone-carbone font partie de la chaîne du polystyrène. Notre hypothèse est que la chaîne polymérique subit une dégradation par voie radicalaire, les radicaux libres pouvant être formés de plusieurs manières. Des expériences de RPE (ESR) ont été réalisées afin de détecter des radicaux à température ambiante.



Remarque : Des expériences de RPE sur le PS, la résine humide et la résine séchée ont été réalisées. On ne constate à température ambiante aucune présence de radical pour le PS. La résine humide présente des difficultés de détection à cause de la présence de l'eau, et finalement des radicaux libres ont été détectés à faible concentration (gain $2,5 \times 10^5$) pour la résine sèche. Le spectre RPE est présenté. Par manque de structure fine, nous ne pouvons pas faire une identification sauf pour dire que le radical n'a pas de protons attachés (ceux-ci donnent une structure fine) ; donc, le radical n'est pas du type vinylique ni à l'origine peroxyde. Aux températures de pyrolyse, la formation des radicaux de ce genre n'est pas exclue.

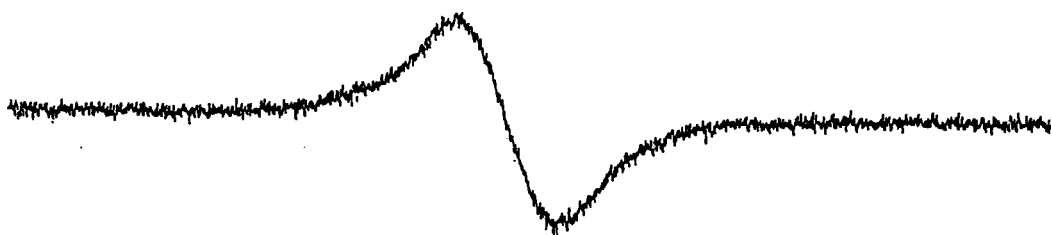


Figure 95 : Spectre RPE (ESR) des radicaux de la résine ARC 9351 sèche à température ambiante 290K. Les expériences ont été faites avec un appareil Bruker ER 200D, gain = $2,5 \times 10^5$, modul. : $3,2 \times 1$ Gpp, $T_c = 50 \times 1$ ms, $\gamma = 9,78$ GHz. (10 dB), CF = 3485 G, SW = 50 G.

Le transfert inter et intramoléculaire ainsi que la rupture aléatoire de la chaîne conduisent à la formation de radicaux libres. Des radicaux vinyliques peuvent être formés à partir du divinylbenzène ou de l'éthylbenzène associé au DVB en faible pourcentage. Toutefois, la "source" de radicaux réactifs la plus importante et la plus plausible reste le soufre moléculaire.

La dégradation thermique des polymères du type vinyliques est souvent caractérisée par trois voies principales : la dépolymérisation, l'élimination

et la rupture aléatoire. L'importance de ces voies de dégradation est fonction des groupements substitués sur la chaîne. La dépolymérisation correspond à la formation de radicaux qui ne se propagent pas sur la chaîne polymérique et donne des unités monomériques. Aussi, le polystyrène se retrouve sous forme du monomère, le styrène. Pour un copolymère, on retrouve des produits des unités du co-monomères. Dans les produits identifiés dans cette étude, le monomère du styrène n'était pas détecté ; par contre, un certain pourcentage de styrène-divinylbenzène à la masse m/z 224 est identifié. La dépolymérisation est présentement liée à la la formation de radicaux sur la chaîne.

L'élimination de petites molécules neutres est le cas des polymères tel que le PVC où HCl est libéré. Dans le cas de notre résine, ce n'est pas une voie de dégradation probable.

Dans le mécanisme de dégradation du polystyrène (22), la rupture homolytique de la chaîne conduit à trois sortes de terminaisons de chaînes possibles : saturée, insaturée et radical libre. La mise en évidence du transfert d'hydrogène est obtenue en substituant à des atomes d'hydrogène de la chaîne des atomes de deutérium ou des groupements méthyles, bien que ceci provoque des changements dans le mécanisme de dégradation. Il semble que l'homolyse aléatoire de la chaîne soit le processus le plus important dans la dégradation du polystyrène à une température de 300°C. En tenant compte de ces constats, la formation de certains produits de dégradation peut être expliquée.

1) FRAGMENTS OLIGOMERIQUES ET CYCLIQUES

La formation des produits identifiés tels que le 1,3-diphénylpropane ou le 1,3,5-triphénylpentane est possible par la capture des hydrogènes formés au cours de la pyrolyse. Par exemple, la capture de deux hydrogènes par le diradical 1,3-diphénylpropylène peut donner le produit cyclique, le 1,2-diphénylcyclopropane ou le composé 1,3-diphénylpropane. En fait, les deux produits sont formés, le 1,3-diphénylpropane étant le plus abondant et en accord avec les statistiques.

La dégradation du polystyrène par des mécanismes radicalaires n'est pas nouvelle en soi (14, 22, 25, 30) ; la formation de produits insaturés a déjà été vérifiée au cours des dégradations menées à des températures supérieures à 300°C et pendant des durées inférieures à 24 heures. Lors des analyses préliminaires, nous l'avons vu, la spectroscopie NMR n'a pas révélé la présence de ces composés insaturés.

Une constatation importante est que les produits oligomériques identifiés sont des produits **tête-à-queue** et cela implique donc que la résine possède principalement une structure tête-à-queue. La formation de ces composés implique la rupture aléatoire de la chaîne avec transfert d'hydrogène intramoléculaire et formation de radicaux.

La formation des produits cycliques est connue lors de la dégradation de certains polymères ; pourtant, elle semble être nouvelle dans le cas du polystyrène. La formation des diradicaux par rupture simultanée de chaque

côté des unités styréniques dans la chaîne semble être le processus le plus probable pour expliquer la formation de tels composés. Les sites de rupture peuvent correspondre aux points faibles de la chaîne, mais ceci n'a pas été prouvé. Le procédé exact de fabrication de la résine n'est pas connu ; or, deux composés oxygénés ont été identifiés parmi les produits de dégradation. Ceux-ci ont peut-être pour origine des initiateurs peroxydes ou des additifs tels que les plastifiants phtalates. Ces composés peuvent alors également être d'une part, une "source" de radicaux libres et d'autre part, s'ils sont incorporés à la chaîne polymérique, des points faibles qui se casseront facilement lors de la montée en température au début de la pyrolyse.

2) PRODUITS ORGANO-SOUFRES

La décomposition du groupement sulfonique conduit à la formation du soufre moléculaire. Il est plus plausible que le soufre moléculaire soit produit **avant** la formation des composés organo-soufrés pour les deux raisons suivantes :

- Puisque les groupements sulfoniques ne sont plus attachés à la chaîne, ils ne peuvent pas participer aux réactions intramoléculaires.
- La formation des composés organo-soufrés nécessite la présence simultanée des fragments de chaîne (le diphénylbutane par exemple) et du soufre moléculaire. Cette hypothèse a été confirmée par la synthèse du 2,5-diphénylthiophène, au cours de laquelle, l'autre isomère (le 2,4-

diphénylthiophène) ainsi que le composé soufré aromatique à m/z 266, retrouvés parmi les produits de dégradation de la résine ARC 9351, ont été formés. D'autres produits de départ possibles pour la formation des produits organo-soufrés peuvent être des produits du type trimère du styrène, bien que ces produits ne soient pas parmi les produits finaux de la dégradation mais ils peuvent exister comme intermédiaires avant de réagir avec le soufre, etc.

En résumé, nous proposons le mécanisme de dégradation suivant de la résine en deux étapes :

- Initiation

Par rupture homolytique aléatoire de la chaîne polymérique avec formation des radicaux et transfert d'hydrogène intramoléculaire.

- Terminaison

Par combinaison de radicaux, et réactions de formation de composés organo-soufrés.

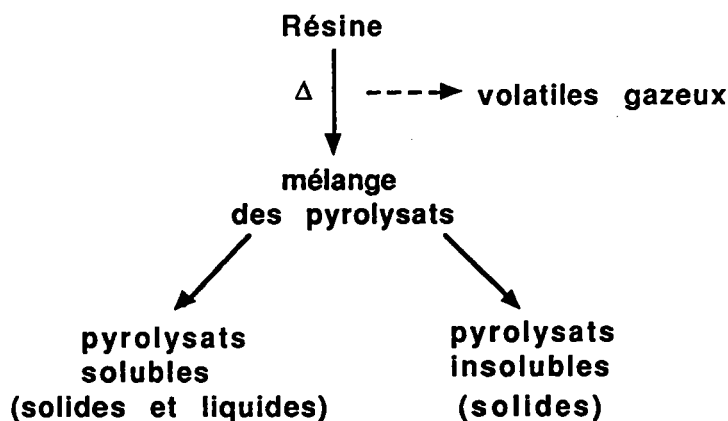
**IV-D Nouvelle méthodologie spectroscopique pour évaluer
le degré de dégradation thermique des polymères
fonctionnalisés**

*New Spectroscopic Methodology to evaluate the
Degree of Thermal Degradation of Functionalised
Polymers*

**D) NOUVELLE METHODOLOGIE SPECTROSCOPIQUE POUR EVALUER LE
DEGRE DE DEGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES
FONCTIONALISES**

L'objectif principal de tout analyste consiste à rechercher parmi les techniques spectroscopiques celles qui offrent le plus de renseignements structuraux. Si des analyses "Directes" sont possibles sans avoir aucun recours à une préséparation ou à un traitement préliminaire de l'échantillon, tant mieux !

Jusqu'a maintenant, chimiquement parlant, on a adopté la méthodologie conventionnelle faisant appel à de nombreuses techniques chromatographiques et spectroscopiques afin de rassembler des résultats qualitatifs et quantitatifs sur les mélanges des pyrolysats formés.



La parfaite connaissance des mécanismes nous a permis de mieux interpréter le spectre LAMMA des résines neuves ou dégradées et de mettre à profit cette conjonction pour proposer une nouvelle approche spectroscopique afin de mieux évaluer le degré de dégradation d'une résine

ou d'un polymère.

Les résultats quantitatifs des analyses chromatographiques et les résultats des analyses GC-MS, FT-IR, Py-GC-MS et NMR ont permis d'identifier les produits de dégradation. La figure 96 présente la comparaison de notre nouvelle méthodologie par rapport à l'ancienne.

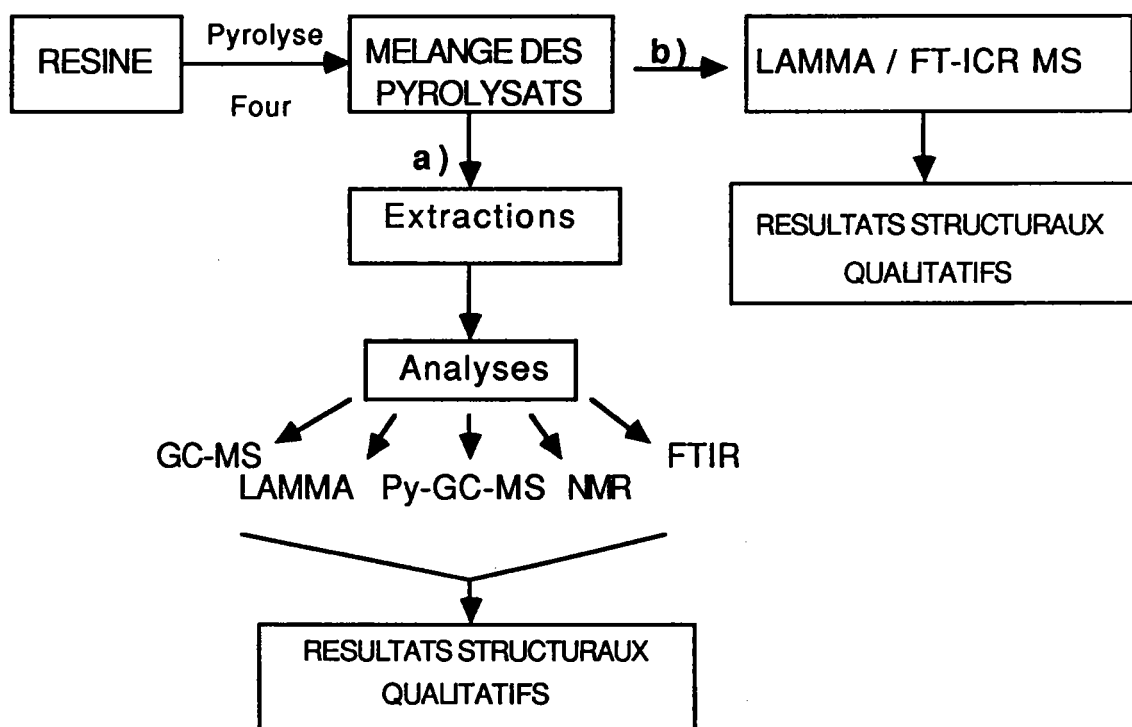


Figure 96 : Comparaison de la nouvelle méthodologie spectroscopique a) avec l'ancienne méthodologie b).

La nouvelle méthodologie va nous permettre d'atteindre nos objectifs, notamment pour caractériser l'état de dégradation de la résine d'une façon plus directe et plus rapide.

IV-D1 Caractérisation de l'état de dégradation des résines échangeuses d'ions par LAMMA et DSC
Characterization of the Thermally Degraded States of Ion Exchange Resins by LAMMA and DSC

Une partie de IV-6.1 a fait l'objet d'une présentation orale au conférence annuel du Microbeam Analysis Society, Asheville N.C. U.S.A., (1989). et une communication a apparu dans : F. P. SCANLAN, J-F. MULLER, J-M. FIQUET, "Study of Polymer Degradation by Laser Mass Spectrometry", in MICROBEAM ANALYSIS, Ed. P. E. Russell, San Francisco Press, San Francisco, 345-346, (1989)..*

Egalement une publication a été soumise au journal : F. P. SCANLAN, J-F. MULLER, " Characterization of Thermally Degraded Polymers by Laser Mass Spectrometry and Differentiel Scanning Calorimetry", ANAL. CHEM., (1989).

Analyses DSC ont été effectuées à Dupont de Nemours, Luxembourg

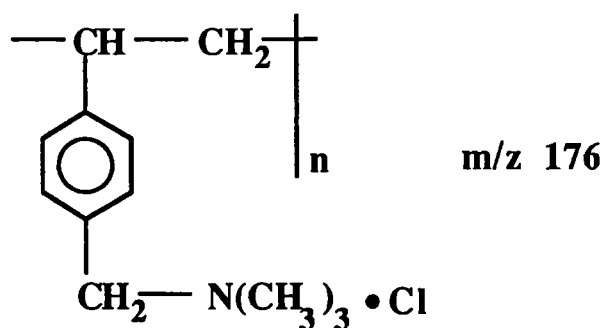
1) APPLICATION DU LAMMA POUR CARACTERISER LA DEGRADATION DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

De nombreuses expériences de pyrolyse en ampoule scellée ont été réalisées à des températures de pyrolyse allant de 200 à 400°C entre 2 et 24 heures. Le même protocole que celui des pyrolyses du polystyrène (IV-B4) a été employé pour la pyrolyse des résines échangeuses d'ions en ampoule scellée sous vide.

Nous avons choisi deux types de résines anioniques et deux types de résines cationiques qui sont représentatives des structures des résines les plus couramment employées dans l'industrie. Les résines ont les structures suivantes :

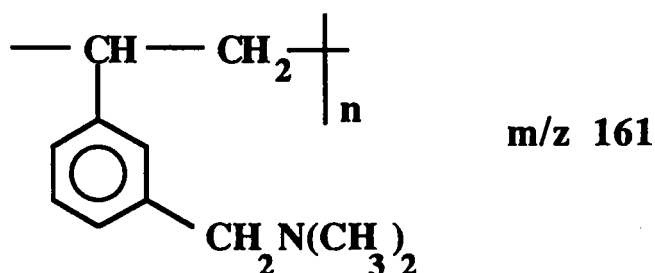
- Résine anionique forte

(IRA-900, fabriquée par Rohm et Haas)



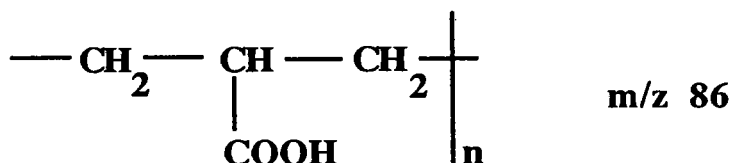
- Résine anionique faible

(Amberlyst A-21, fabriquée par Rohm et Haas)



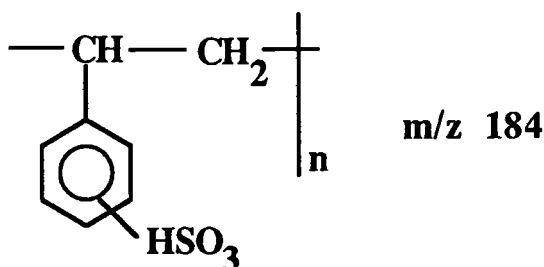
• Résine cationique faible

(Amberlite IRP-64, fabriquée par Rohm et Haas)



• Résine cationique forte

(ARC 9351, fabriquée par Rohm et Haas)



Les résines sont neuves et n'ont pas été traitées. Donc, les résines anioniques sont sous forme Cl^- et les résines cationiques sous forme H^+ .

Le même protocole de pyrolyse en ampoule scellée est donc suivi, comme dans les expériences de pyrolyses précédentes. Les produits de dégradation sont transférés dans des pilluliers par entraînement à l'aide du dichlorométhane. Le solvant est ensuite évaporé et l'ensemble de la résine dégradée (résidus etc.) est directement analysé par LAMMA. Le tableau 40 présente les expériences de pyrolyses réalisées sur d'autres résines échangeuses d'ions et sur la résine de référence.

RESINE	Tpy °C	tpy / h	POIDS /g
IRA-900	200	2	0,07
IRA-900	250	2	0,09
IRA-900	300	2	0,07
IRA-900	350	2	0,07
IRA-900	400	2	0,07
IRA-900	300	15	0,08
IRA-900	300	24	0,09
A-21	200	2	0,05
A-21	250	2	0,08
A-21	300	2	0,07
A-21	350	2	0,11
A-21	400	2	0,08
A-21	300	15	0,1
A-21	300	24	0,09
IRP-64	200	2	0,01
IRP-64	250	2	0,04
IRP-64	300	2	0,02
IRP-64	350	2	0,08
IRP-64	400	2	0,02
IRP-64	300	15	0,04
IRP-64	300	24	0,03
ARC-9351	200	2	0,4
ARC-9351	250	2	0,4
ARC-9351	300	2	0,4
ARC-9351	350	2	0,4
ARC-9351	400	2	0,4
ARC-9351	300	15	0,5
ARC-9351	300	24	0,3

Tableau 40 : Expériences de pyrolyses des résines échangeuses d'ions

ANALYSES PAR LAMMA-500

Le fait que nous puissions suivre la variation de l'intensité absolue d'un ion caractéristique selon les échantillons plus ou moins dégradés, nous permet d'étudier qualitativement l'état de dégradation. Ces valeurs d'intensité absolue en mv sont obtenues sur l'échelle de l'oscilloscope de l'enregistreur. Cependant, il est extrêmement important d'obtenir des valeurs reproductibles. Or, tous les instruments de spectrométrie de masse (LAMMA, LIMA, LD-FT-ICR MS, TOF-1) sont handicapés à ce niveau.

Ceci est dû, en grande partie, aux fluctuations de la puissance du laser et aux changements de la morphologie de l'échantillon entre deux impacts laser. Aussi, afin d'avoir des résultats reproductibles avec un rapport de signal sur bruit (S/N) optimal et de pouvoir les comparer, les conditions d'analyse sont identiques pour tous les échantillons. Les spectres obtenus sont le résultat d'une accumulation de cent spectres individuels. Egalement, les points sur les figures sont les valeurs moyennes de quatre cents spectres. L'accumulation des spectres est possible grâce à l'oscilloscope digital Nicolet 4094. Cet instrument est doté de nombreux programmes dont trois sont des moyennages. Pour nos besoins, le moyennage par addition de spectres a été utilisée. C'est la moyenne normale, c'est à dire avec le $n^{\text{ème}}$ spectre doté d'un coefficient de $1/n$, que nous avons choisie. Le nombre de 100 spectres à moyenner a été réalisé grâce à un compteur. Pendant l'accumulation de spectres, chacun est ajouté et enregistré dans une mémoire accumulative de 32 bits.

L'échantillon de résine dégradée est observé au microscope du LAMMA, ce qui permet de différencier les billes/résidus de la résine d'autre matière. Dans la plupart des cas, l'échantillon est sous formes de billes noires. C'est l'analyse de ces billes/résidus qui nous intéresse car notre but est de caractériser la perte du groupement fonctionnel sur ce matériel. Grâce à la résolution spatiale du LAMMA, nous avons pu focaliser le faisceau laser sur ces particules.

L'allure spectrale par LAMMA des échantillons non dégradés est en général très complexe car les spectres présentent de nombreux ions, alors que les spectres des résines bien dégradées sont faciles à interpréter. Effectivement, dans ce cas, nous obtenons des ions clusters ainsi que des

fragments caractéristiques de faible intensité (s'ils existent encore). La présence de ces différentes espèces ionisées n'est pas étonnante, puisque la structure polymérique est pratiquement ou complètement inexistante.

Les figures suivantes rassemblent les résultats obtenus lors des expériences de pyrolyse en ampoule scellée. D'abord, nous allons présenter les spectres LAMMA qui caractérisent les différents états de dégradation d'une résine. Ensuite, la figure illustrant la dégradation en fonction du temps de pyrolyse à température constante (300°C) ainsi que la figure montrant la dégradation en fonction de la température de pyrolyse, à temps de pyrolyse constant (2 heures) sont présentées ci-après.

a) Résine anionique faible

La figure 97 présente les spectres de la résine neuve, légèrement dégradée (200°C / 2hr.) et ensuite plus dégradée (400°C / 2hr.). La résine non dégradée présente un fragment caractéristique correspondant de l'unité de base (m/z 161) ainsi que l'ion déprotoné (m/z 160) (figure 97a). Les intensités absolues de ce pic pour les résines légèrement dégradée et bien dégradée sont de 17 et 0 mv (figures 97b et 97c). La caractérisation peut être également faite grâce à un autre fragment caractéristique du groupement amino, l'ion à m/z 58 par exemple. Son intensité absolue est de 188 mV pour la résine neuve, de 44 mV pour la résine un peu dégradée et enfin de 23 mV pour la résine bien dégradée. Donc, en comparant l'allure spectrale des différents échantillons de la résine, il est possible de connaître son état de dégradation.

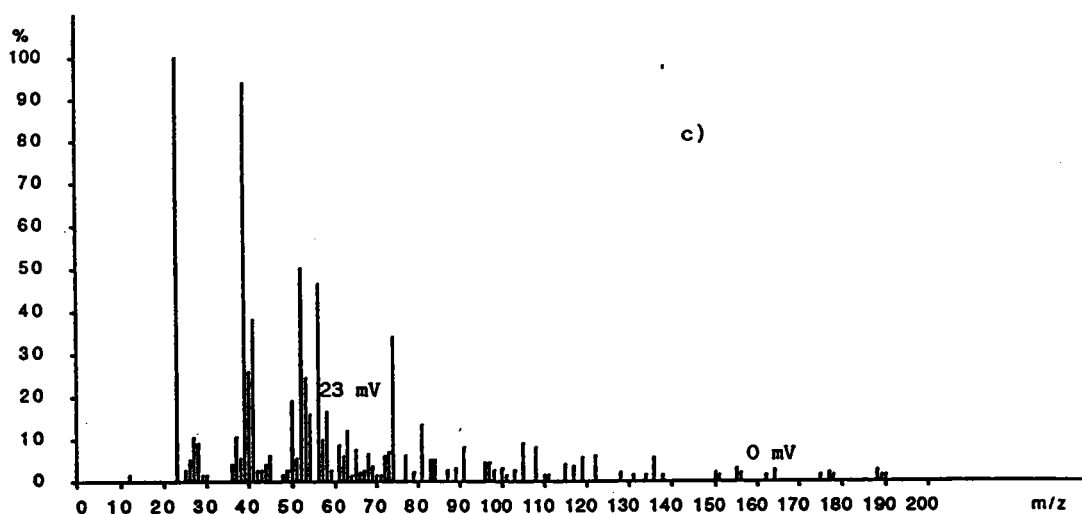
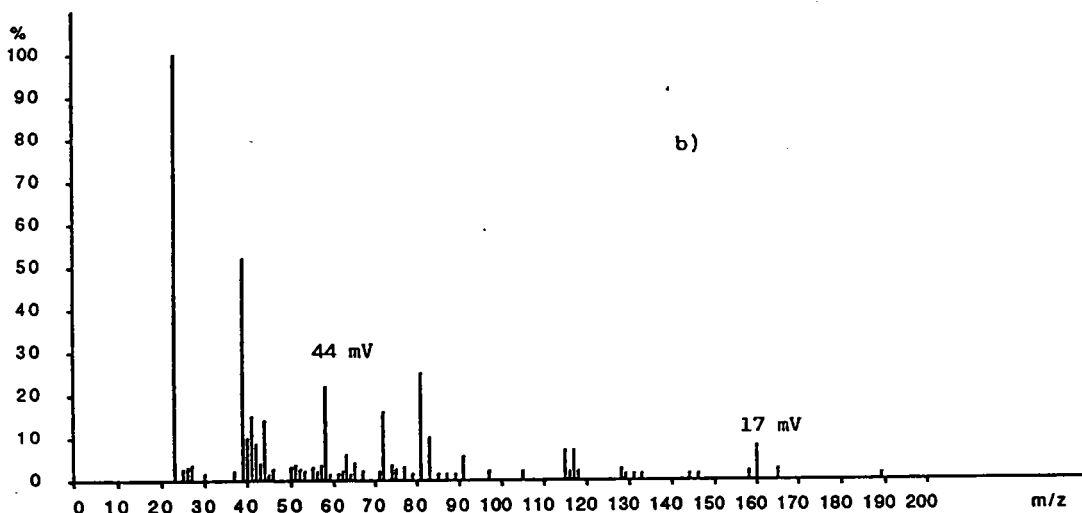
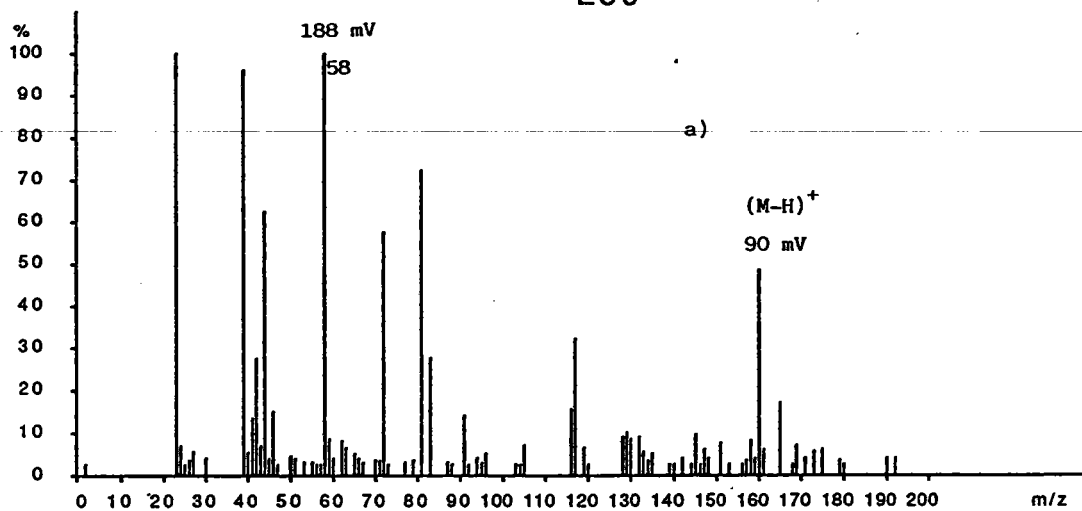


Figure 97 : Résine anionique faible (Amberlyst A-21)

Décroissance des pics fragment de l'unité de base (m/z 160) et $(CH_2N(Me)_2)^+$ (m/z 58)

a) résine non dégradée,

b) résine légèrement dégradée à 200°C/2hr.,

c) résine bien dégradée à 400°C/2hr.

Les valeurs d'intensités relatives sont récapitulés :

Intensité/Etat du fragment	Résine	NEUVE	LEG ^T DEGRADEE	TRES DEGRADEE
(C ₂ H ₃ (C ₆ H ₄)CH ₂ N(Me) ₂ -H) ⁺ m/z 160		90 mV	17 mV	0 mV
(CH ₂ N(Me) ₂) ⁺ m/z 58		188 mV	44 mV	23 mV

Il est intéressant de connaître la variation d'intensité absolue des pics caractéristiques en faisant varier la température et la durée de pyrolyse.

- Dégradation de la résine anionique faible en fonction du temps et de la température de pyrolyse

Sur la figure 98, les intensités absolues pour les pics à m/z 160 et m/z 58 sont indiquées. On constate que les décroissances en intensités pour les deux ions sont rapides au départ et décroissent simultanément. La résine anionique faible subit une dégradation forte à 300°C. Pendant 24hr., la perte du groupement fonctionnel est presque totale. On peut constater que la stabilité thermique de la résine est réduite à partir de la température de 200°C. La figure 99 présente l'analyse DSC de la résine montrant une défection à une température de 120°C. Ce pic large peut représenter à la fois le point de fusion et une dégradation de la résine. Le fait que la courbe soit quasiment linéaire entre 200° et 400°C, consolide cette hypothèse. L'analyse LAMMA indique une faible stabilité thermique.

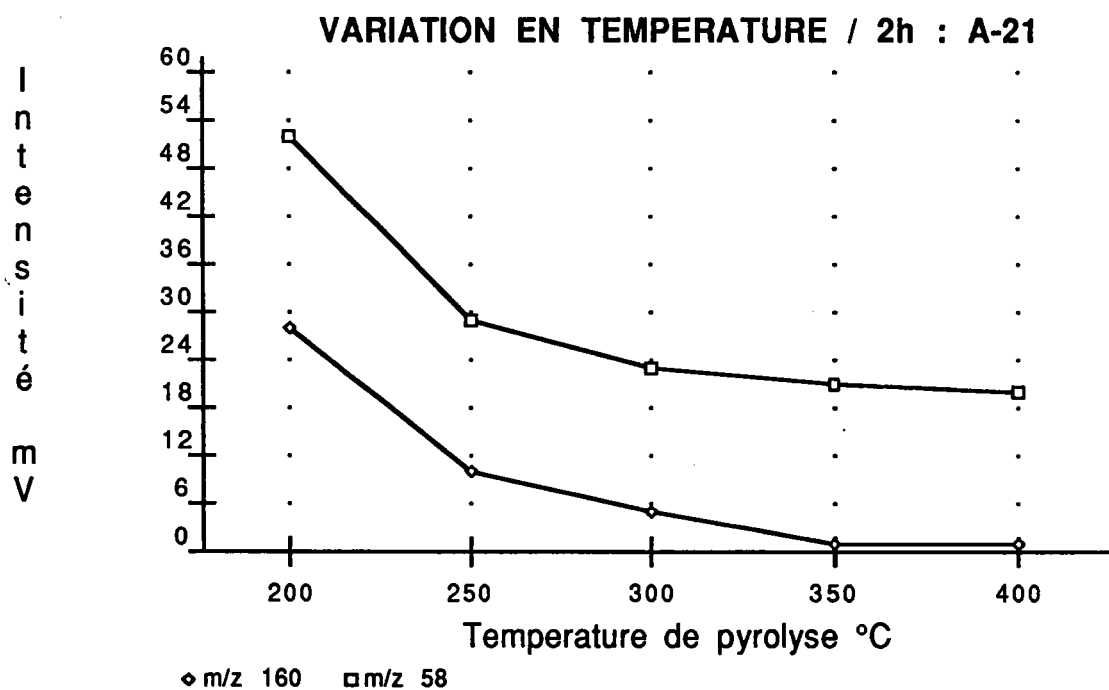
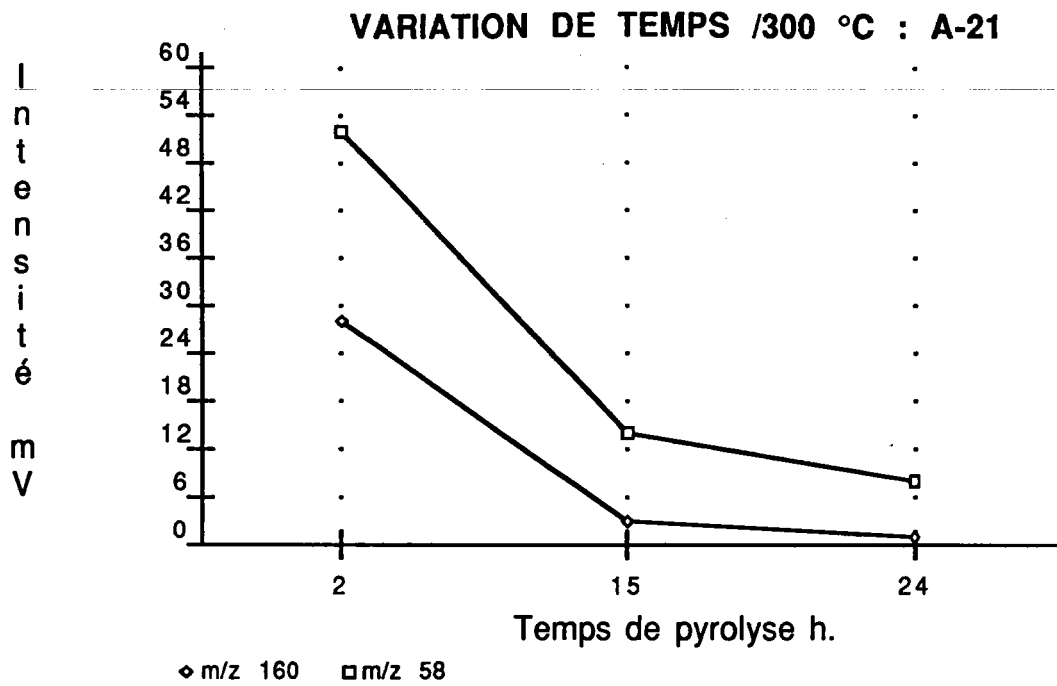


Figure 98 : Dégradation de la résine anionique faible (Amberlyst A-21), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constant 2hr.

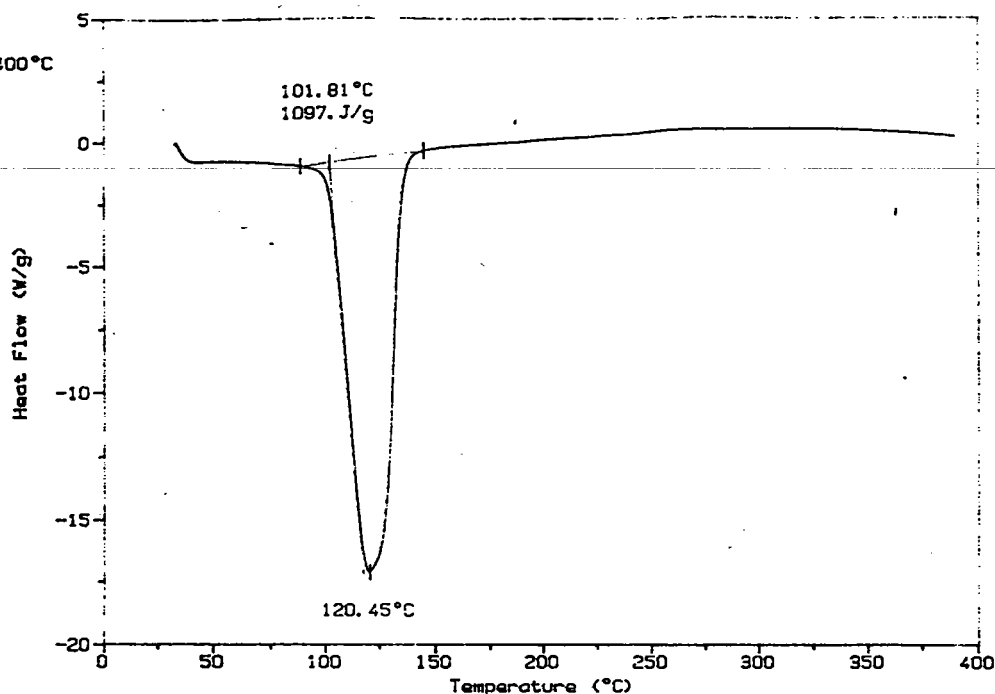


Figure 99 : Courbe DSC de la résine anionique faible A-21.

Résine anionique forte

L'interprétation est la même pour cette résine en suivant la décroissance en intensité absolue de l'ion m/z 58. L'ion moléculaire correspondant à l'unité de base ($m/z=175$) n'a pas été obtenu dans nos conditions d'analyse. Les spectres de la figure 100 montrent les cas correspondant respectivement à la résine neuve, légèrement dégradée (300°/2h) et bien dégradée (400°/2h).

La dégradation en fonction du temps (figure 101) à 300°C montre la baisse brutale de l'intensité de l'ion à m/z 58 au bout de 15h de pyrolyse. Bien que la résine se dégrade avec une augmentation de la température, celle-ci est fortement dégradée à 350°C. Par rapport aux températures de pyrolyse, les intensités décroissent entre 250°C et 350°C. Les variations d'intensités sont montrées ci-après :

Intensité/Etat du fragment	Résine	NEUVE	LEG ^T DEGRADEE	TRES DEGRADEE
(CH ₂ N(Me) ₂) ⁺ m/z 58		188 mV	81 mV	9 mV

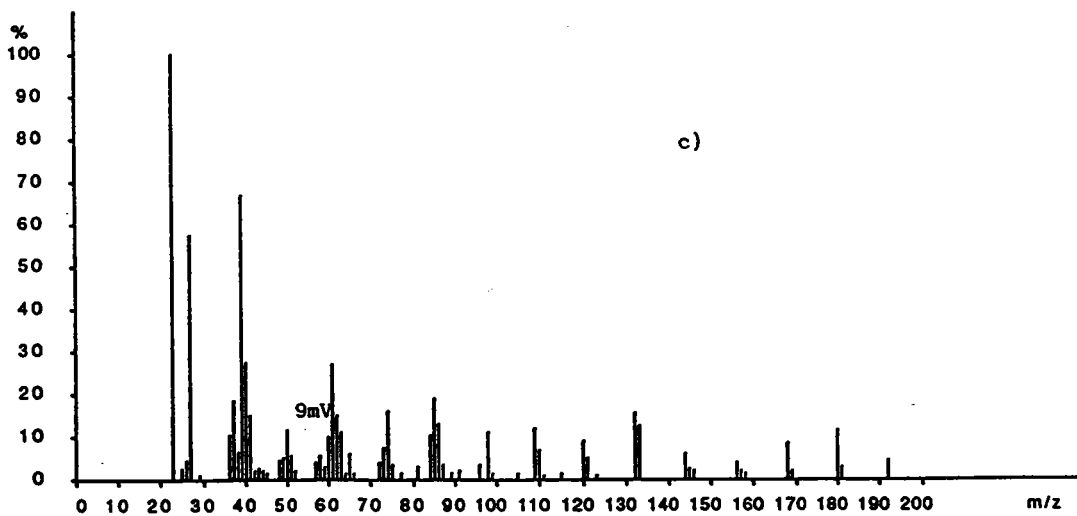
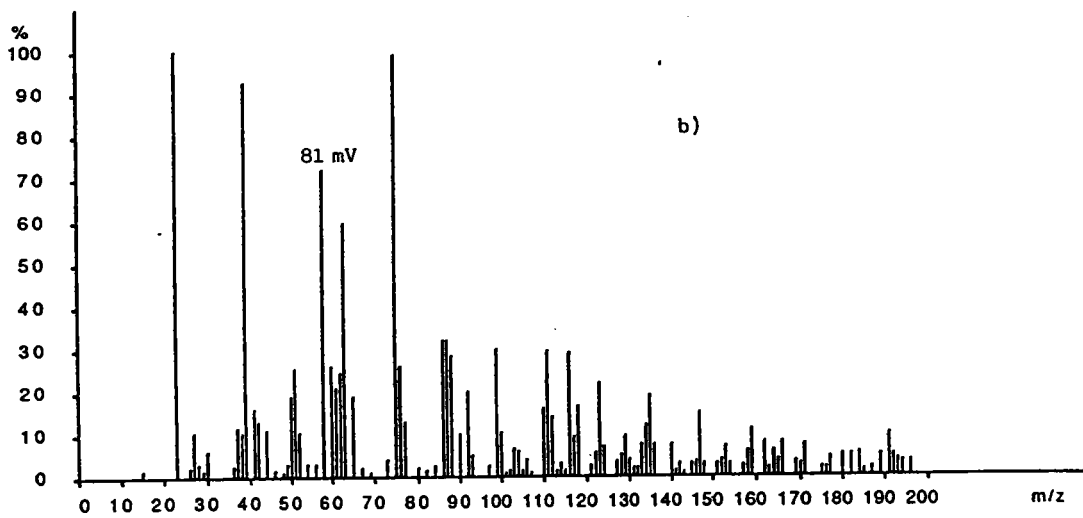
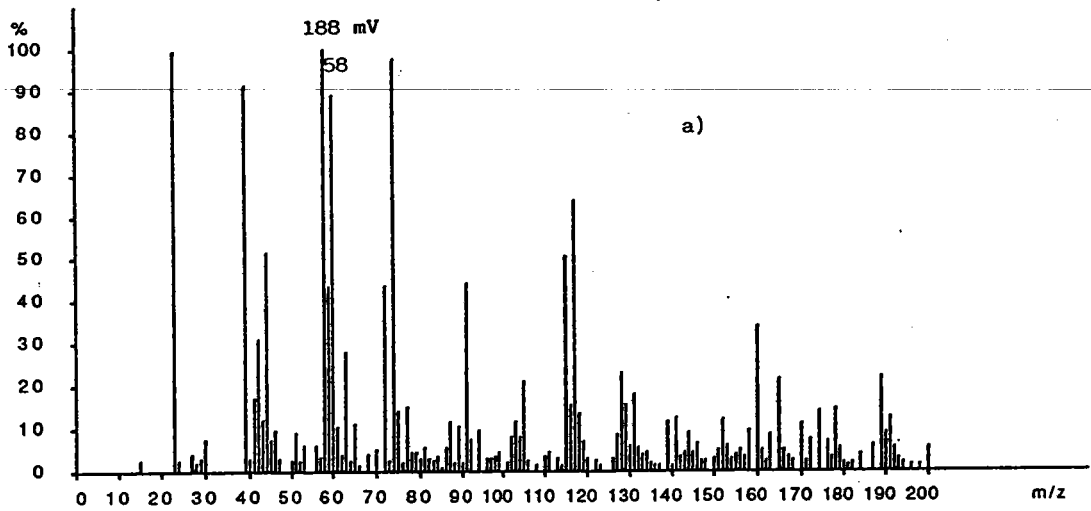


Figure 100 :

Résine anionique forte (IRA-900),
 Décroissance du pic $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})_2)^+$ (m/z 58)

a) résine non-dégradée,

b) résine légèrement dégradée à 300°C/2hr.,

c) résine bien dégradée à 400°C/2hr.

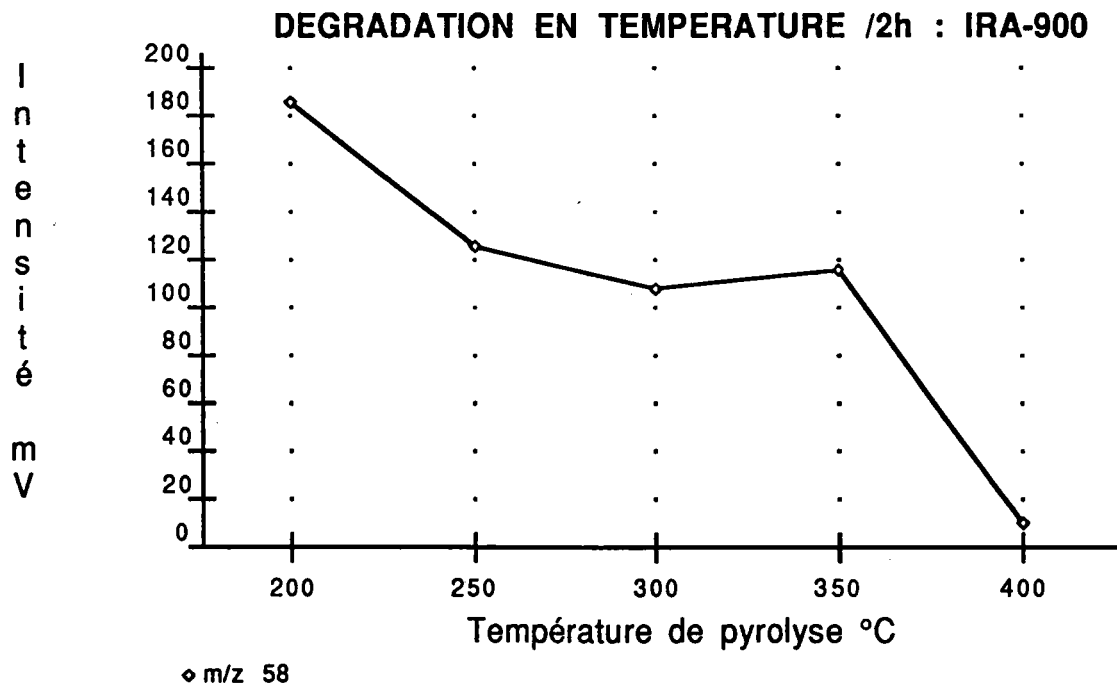
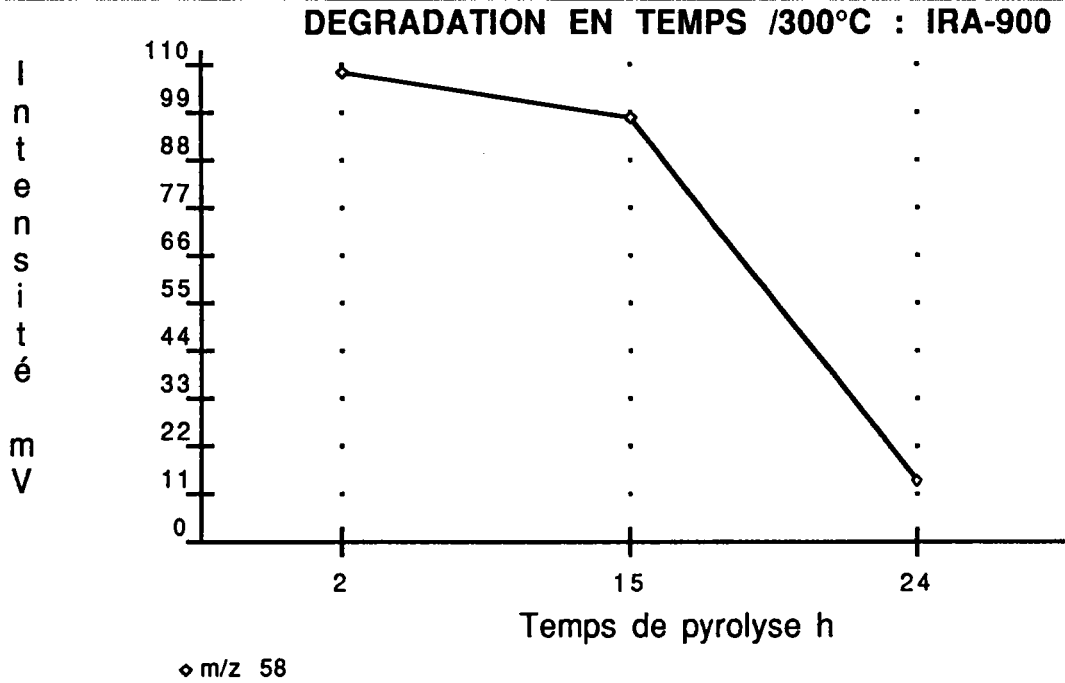


Figure 101 : Dégradation de la résine anionique forte (IRA-900), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C de la température de pyrolyse (200°C à 400°C) à temps constant 2hr.

L'analyse DSC de la résine anionique forte complète bien les observations de l'analyse LAMMA (figure 102). On voit qu'il y a trois déflexions sur la courbe. Evidemment, à partir de 250°C, la résine subit une réaction de dégradation et au-delà de 300°C, la dégradation est très prononcée conduisant à des réactions exothermiques.

échantillon: IRA -900
 masse: 6.6200 mg
 méthode: RAMP20°C/MINT0400°C

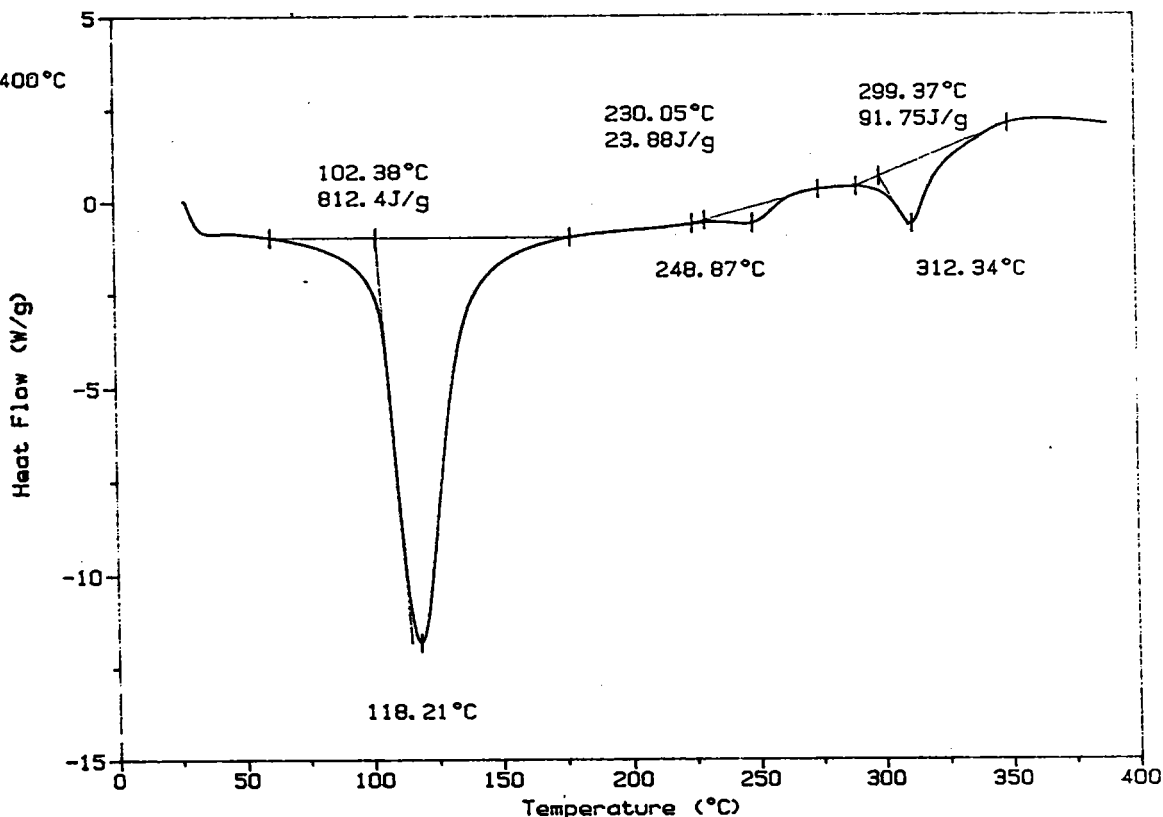


Figure 102 : Analyse DSC de la résine anionique forte IRA-900.

c) Résine cationique faible

Cette résine présente des ions fragments caractéristiques $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-H})^-$ ($m/z=85$) et COOH^- ($m/z=45$). Les résultats de la décroissance des ions de masse $m/z=85$ et $m/z=45$ sont récapitulés ci-dessous :

Intensité/Etat du fragment	Résine	NEUVE	LEG ^T DEGRADEE	TRES DEGRADEE
$(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-H})^-$ m/z 85		188 mv	138 mv	0 mV
COOH^- m/z 58		76 mv	66 mv	7 mv

Les figures 104 et 105 montrent que les intensités des ions m/z 85 et m/z 45 sont liées. La décroissance de l'ion à m/z 85 n'est pas trop importante entre 2 et 24 heures de pyrolyse à 300°C. Cependant, l'intensité de l'ion à m/z 85 décroît fortement à partir de 350°C au bout de 2 heures de pyrolyse.

L'analyse par DSC (figure 103) nous indique que la réaction de dégradation est prononcée autour de 250°C. A 300°C, la réaction est exothermique. La première déflexion sur la courbe est très large et cela peut indiquer un autre phénomène que le point de fusion mais plus probablement une déshydratation et une perte du groupement fonctionnel.

Sample: IRP-64
 Size: 4.2100 mg
 Method: RAMP20°C/MINT0400°C

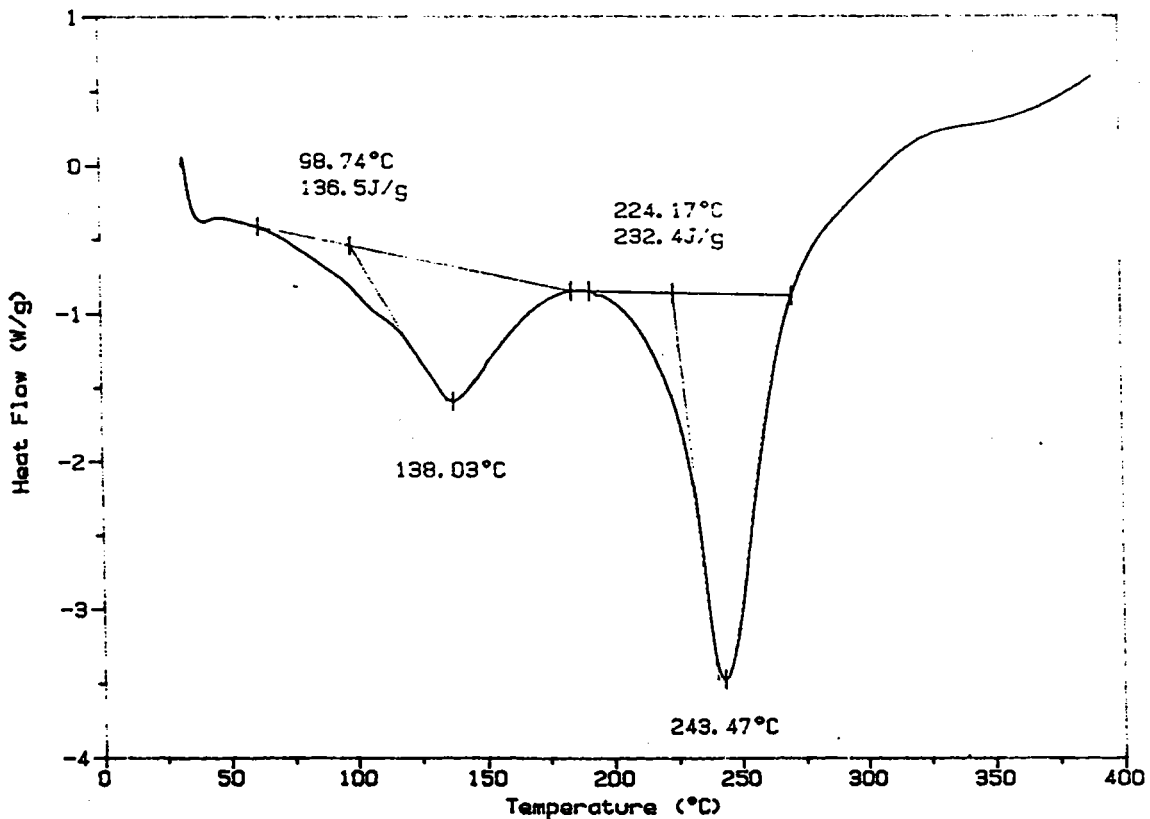


Figure 103 : Analyse DSC de la résine cationique faible IRP-64.

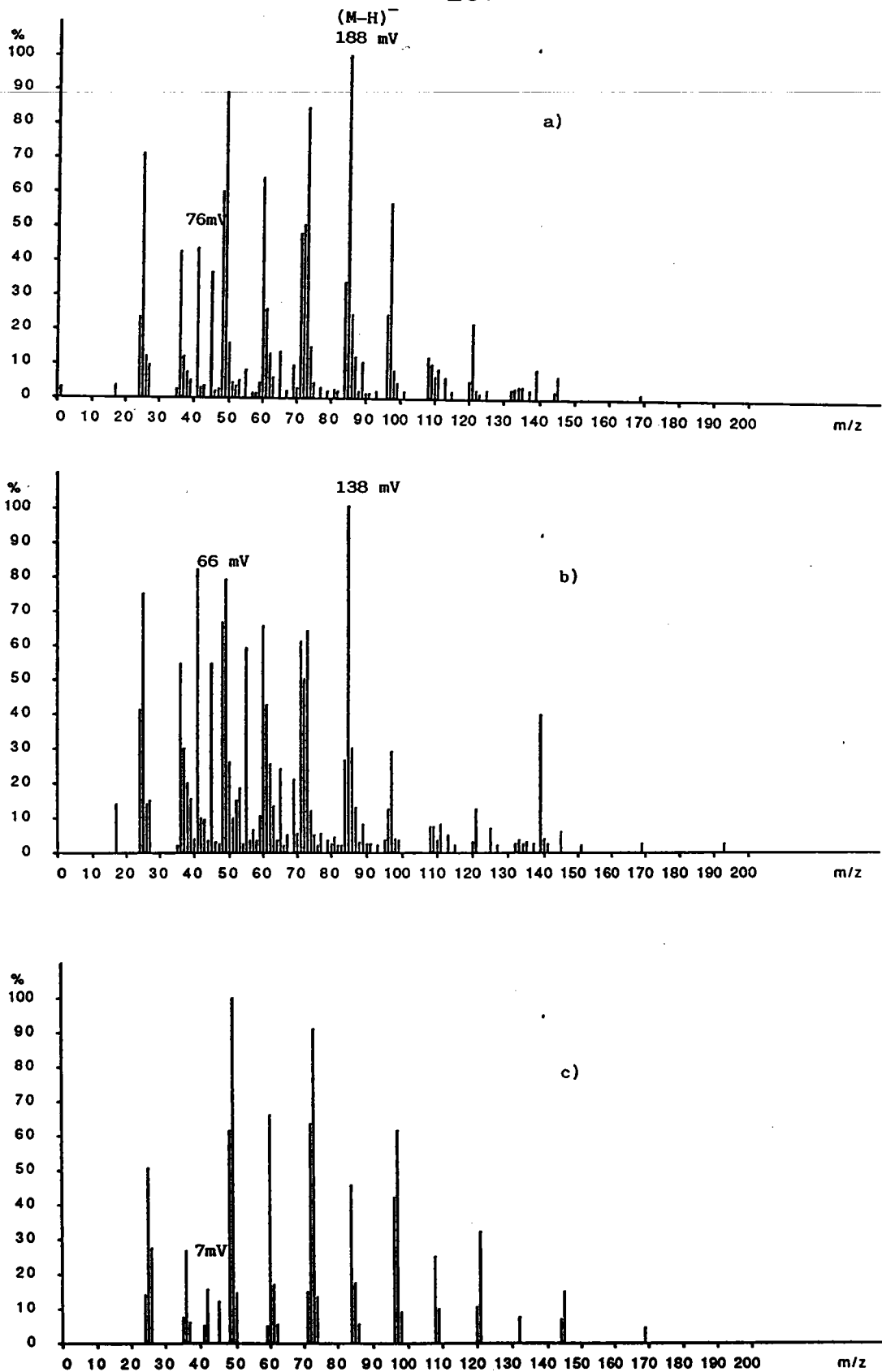


Figure 104 : Résine cationique faible (IRP-64)

Décroissance du pic $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-H})^-$ (m/z 85)

a) résine non dégradée,

b) résine légèrement dégradée à $300^\circ\text{C}/2\text{hr.}$,

c) résine bien dégradée à $400^\circ\text{C}/2\text{hr.}$

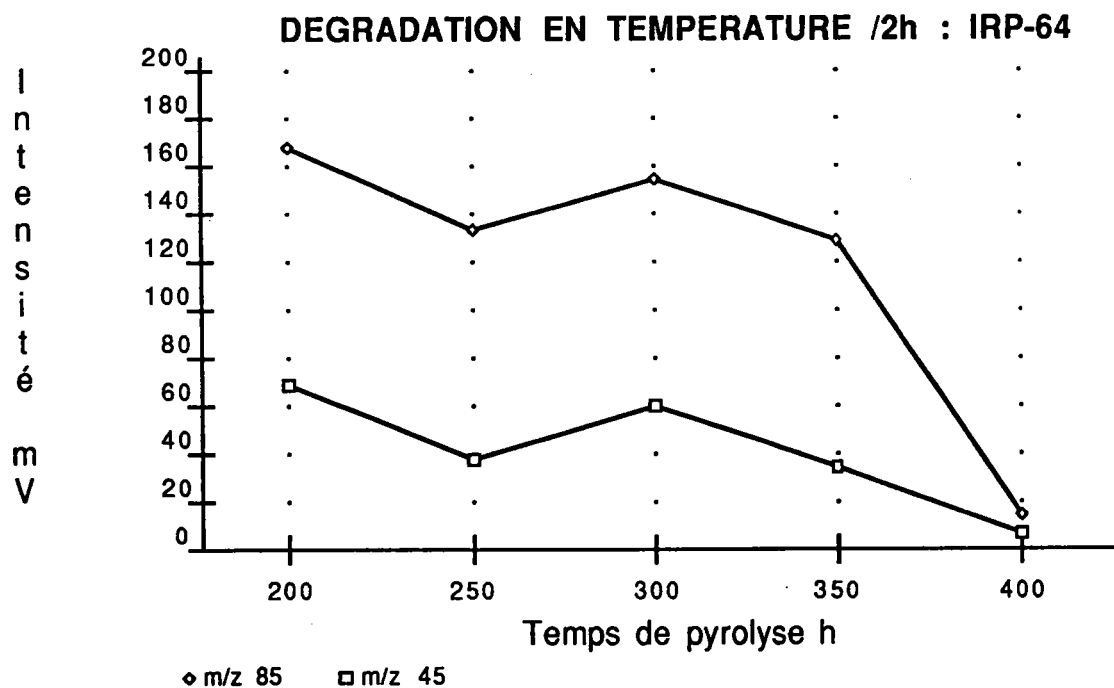
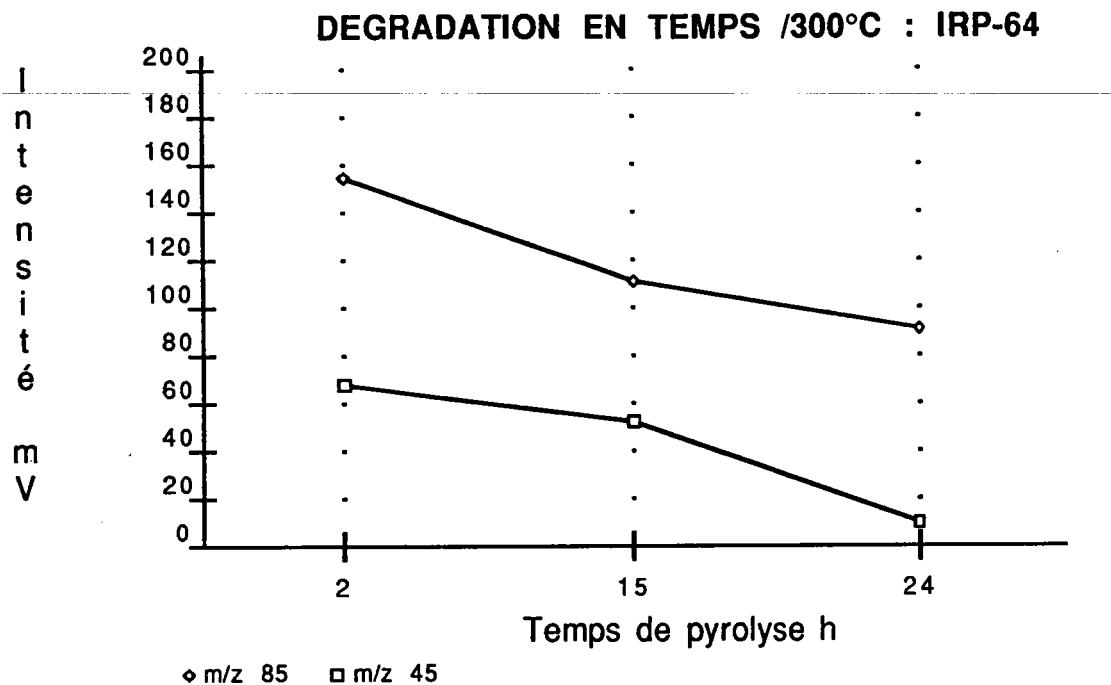


Figure 105 : Dégradation de la résine cationique faible (IRP-64), en fonction du temps à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constant 2hr.

d) Résine cationique forte

Notre résine de départ présente un fragment caractéristique qui correspond à l'unité de base à m/z 183 : l'ion $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3)\text{-H}^-$. La décroissance de l'intensité de ce pic ainsi que celle correspondant au pic du groupement sulfonique HSO_3^- ($m/z=81$) nous permet de suivre la désulfonation en fonction du stade de dégradation. Le groupement sulfonique donne naissance à des ions caractéristiques aux masses : $m/z=97$ HSO_4^- , $m/z=96$ SO_4^- , $m/z=81$ HSO_3^- , $m/z=80$ SO_3^- , $m/z=65$ HSO_2^- , $m/z=64$ SO_2^- , $m/z=48$ SO^- et $m/z=32$ S^- .

Intensité/Etat du fragment	Résine	NEUVE	LEG ^T DEGRADEE	TRES DEGRADEE
$(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3)\text{-H}^-$ 183		164 mV	91 mV	0 mV
HSO_3^- 81		156 mV	80 mV	10 mV

Le groupement acide sulfonique fournit une série de fragments caractéristiques utile pour étudier la dégradation du polymère. La première figure (figure 106) présente les intensités absolues des ions à m/z 183 (unité de base) et à m/z 81 HSO_3^- . Une décroissance en intensité est observée pour les deux ions mais il reste encore du HSO_3^- , même quand il n'y a plus $(\text{M-H})^-$ après 15 heures de pyrolyse. Donc, la résine est complètement désulfonée et le groupement sulfonique est alors libre pour former de l'acide avec de l'eau d'hydratation (rappeler que la résine contient $\approx 50\%$ de l'eau). La stabilité de la résine est réduite à partir de 200°C , avec la perte totale du groupement entre 200° et 350°C .

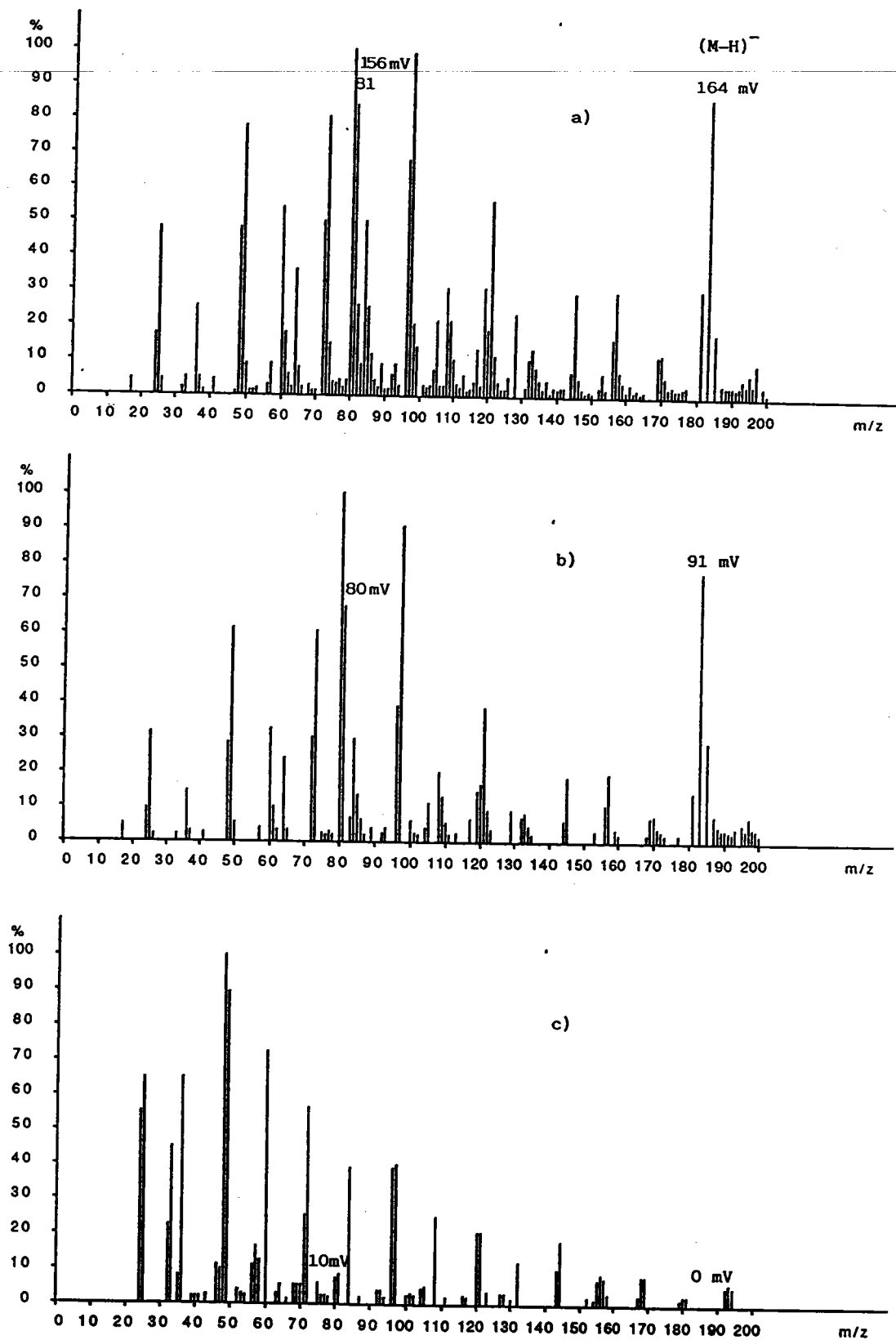


Figure 106 : Résine cationique forte (ARC 9351),
 Décroissance des pics $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3)\text{-H}^-$ ($m/z=183$) et
 HSO_3^- ($m/z=81$)
 a) résine non dégradée,
 b) résine légèrement dégradée à $300^\circ\text{C}/2\text{hr.}$,
 c) résine bien dégradée à $400^\circ\text{C}/2\text{hr.}$

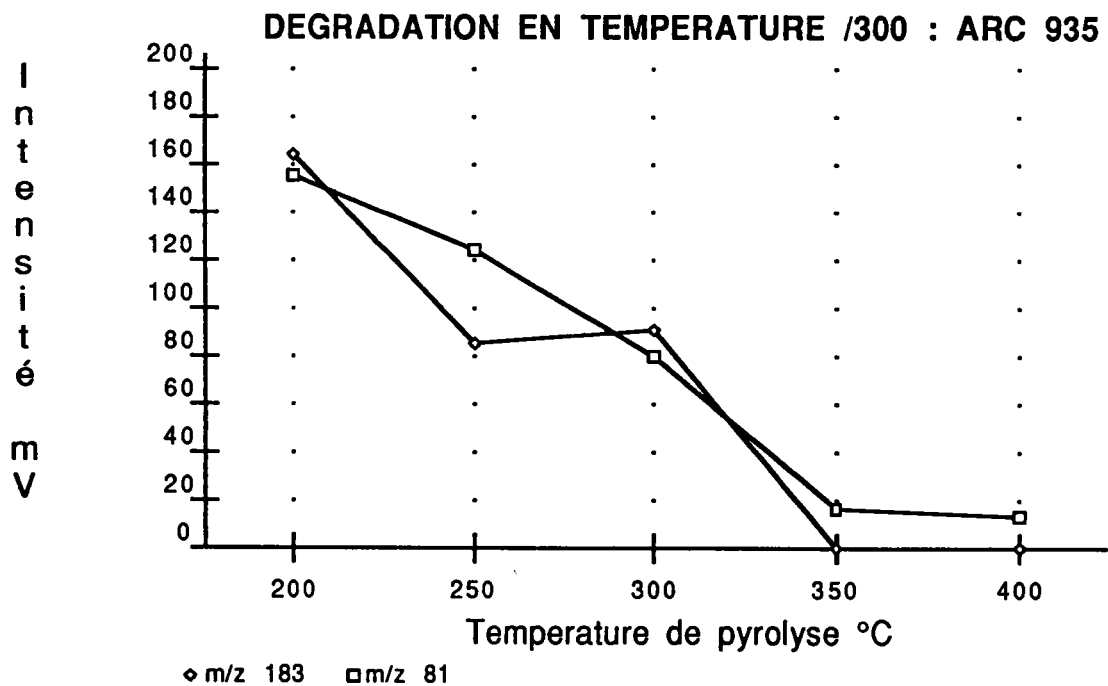
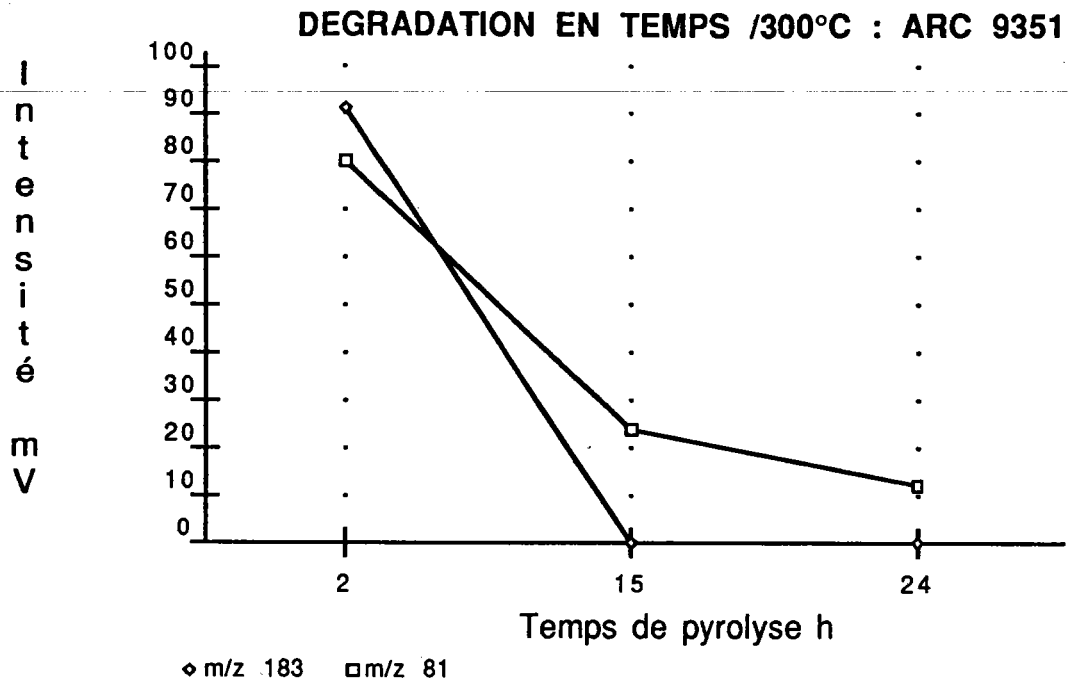


Figure 107 : Dégradation de la résine cationique forte (ARC 9351), en fonction du temps de pyrolyse à 300°C et de la température de pyrolyse (200°-400°C) à temps constante 2hr.

L'analyse thermique par DSC complète encore bien nos observations par analyse LAMMA. La courbe de la figure 108 présente d'abord une très large

déflexion correspondante au point de fusion, à la déshydratation et à la désulfonation de la résine autour de 120°C. Ensuite, le processus de dégradation est évident entre 250° et 350°C. Au dessus de 350°C, la résine subit des réactions exothermiques.

Sample: ARC-9351
 Size: 7.6000 mg
 Method: RAMP20°C/MINT0400°C

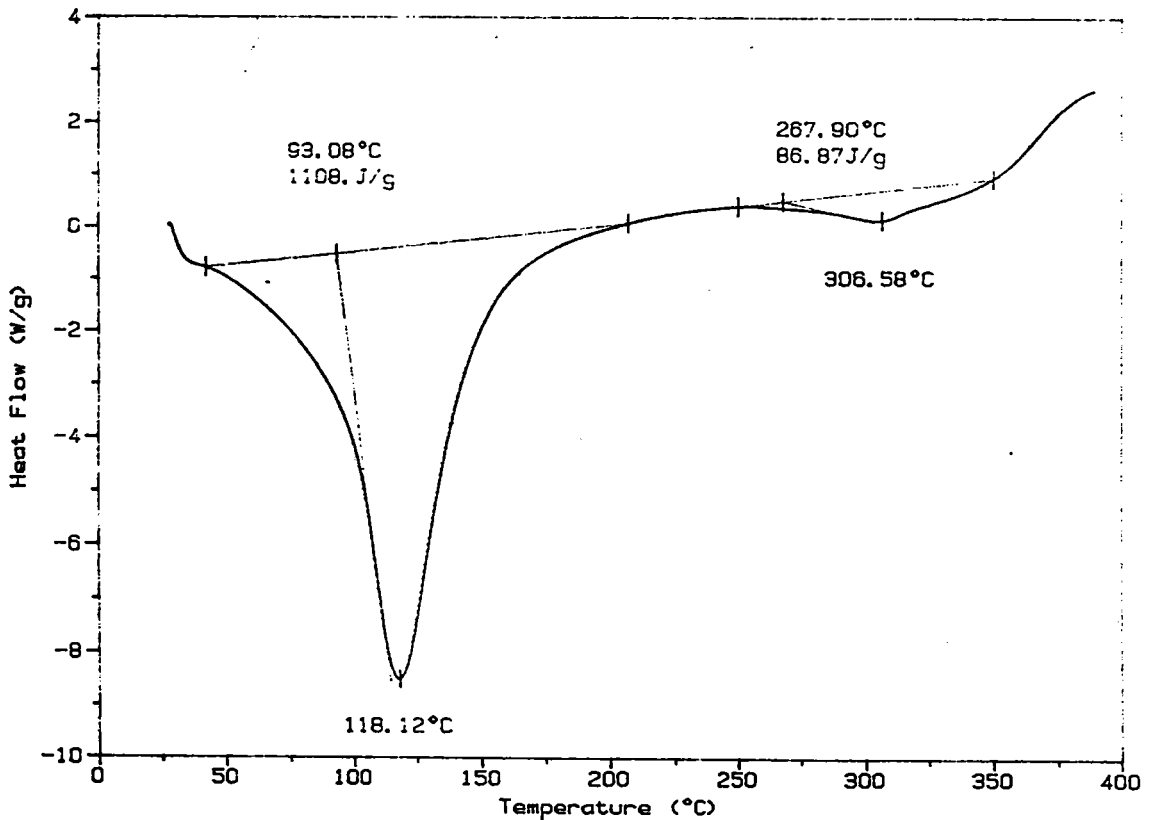


Figure108 : Courbe DSC de la résine cationique forte l'ARC 9351.

Alors que la résine perd son groupement sulfonique, en revanche le soufre est toujours présent dans l'échantillon. Comme pour les ions caractéristiques à m/z 183 et 81, on a suivi la variation en intensité absolue de l'ion du soufre m/z 32 et d'un autre ion soupçonné être un ion cluster formé avec du soufre à m/z 57, peut être un ion de structure $(C_2SH)^+$. La figure 109 présente la variation de ces ions en fonction de la

température à une durée de pyrolyse de 2 heures. On pense que l'ion à m/z 57 est probablement un ion du soufre car les variations d'intensités absolues suivent de très près celles du soufre. Sur cette figure, les intensités des deux ions sont faibles mais à partir de 300°C et augmentent considérablement jusqu'à 350°C avant de diminuer rapidement. A basse température, la dégradation n'a pas libéré une quantité importante du soufre mais, entre 300° et 350°C, la quantité de soufre est importante. Dans nos études GC-MS et LAMMA précédentes, le soufre moléculaire se retrouve parmi les produits de dégradation de la résine. A partir de 350°C, la décroissance de l'intensité du soufre et de l'ion cluster correspondant paraît curieuse mais comment l'expliquer ? En fait, à cette température, on approche la température de fusion du soufre à 444°C. Le soufre dans la matière est vaporisé et se condense sur les parois intérieures de l'ampoule. Une analyse LAMMA d'un dépôt prélevé sur la paroi est montrée sur la figure 110 . L'intensité absolue du soufre est de 157 mV, ce qui est considérablement plus élevée que la valeur du soufre dans l'échantillon pyrolysé à 350° ou 400°C.

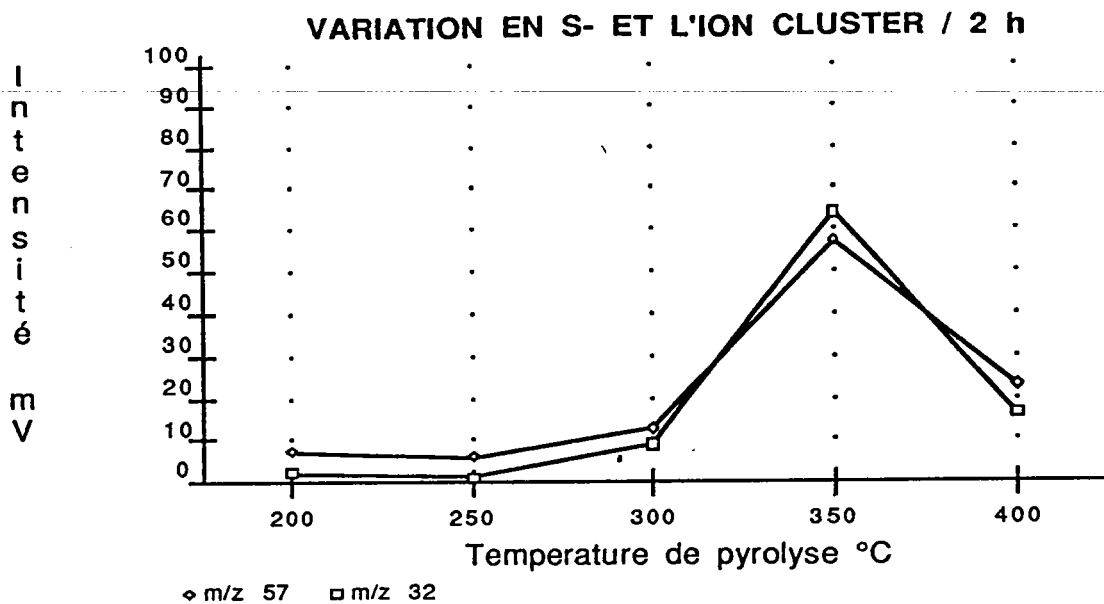


Figure 109 : Variation de l'intensité absolue du soufre et de celle d'un ion cluster à m/z 57 en fonction de la température de pyrolyse.

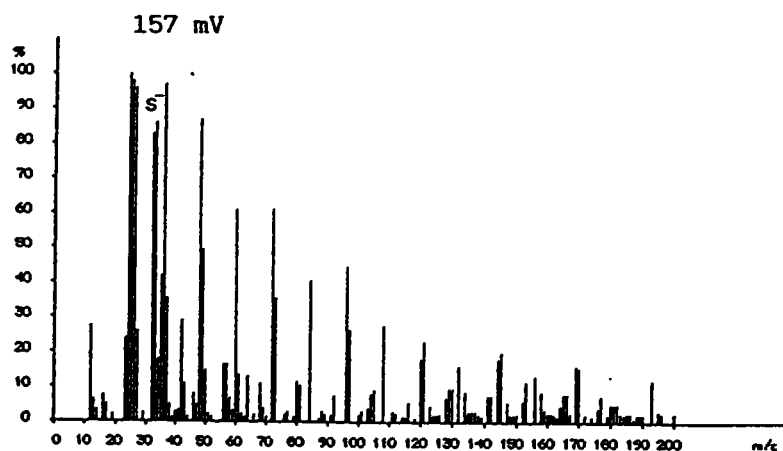


Figure 110 : Spectre LAMMA en ions négatifs du dépôt sur les parois à l'intérieur de l'ampoule. Cela montre que le soufre se condense sur les parois.

L'identité exacte de l'ion cluster à m/z 57 ne peut être élucidée à cause de la limite du pouvoir de résolution du LAMMA. Dans la prochaine partie, la haute résolution d'un autre spectromètre de masse en impact laser, le FT-ICR MS, permet d'identifier exactement cet ion mystérieux par le calcul de sa formule basée sur la valeur de sa masse exacte.

IV-D2 **Caractérisation de la dégradation thermique des
résines et de quelques polymères par FT-ICR-MS**
*Thermal Degradation of Polymers and Resins
Characterized by FT-ICR-MS*

*Cette partie a fait l'objet d'une présentation "poster" au 7ème
Congrès National de Spectrométrie de Masse Fondamentale
et Appliquée de la Société Française de Spectrométrie de
Masse (SFSM), Rennes (1989), et une communication a
apparu :*

F. P. SCANLAN, J-F. MULLER,
SPECTRA 2000, 141, 41-42, (1989).*

2) CARACTERISATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA RESINE ARC 9351 PAR MICROSONDE FT-ICR-MS

Partant du même principe que celui de la caractérisation de l'état de dégradation de la résine par la technique LAMMA (dernière partie), on a pu réaliser la même étude avec l'appareil FTMS-2000. En effet, à partir des résultats obtenus, on peut tirer les mêmes conclusions.

Il n'est pas dans notre intention de présenter une répétition des études précédentes mais il est indispensable d'exploiter les avantages de la microsonde FTMS afin de faire une identification absolue de l'ion cluster à m/z 57. Dans cette optique, nous n'allons que présenter l'étude faite sur la résine ARC 9351, mais on peut signaler que la microsonde FTMS est également capable de donner les mêmes résultats que ceux du LAMMA. Si l'on est dans la situation du choix entre les deux appareils, leurs avantages et inconvénients respectifs devraient être pris en compte en fonction des objectifs de la recherche.

-Echantillonnage

L'échantillonnage est différent de celui utilisé pour la technique LAMMA. La préparation des échantillons nécessite un support afin de les coller (avec du scotch double face) sur le porte-échantillon au bout de la canne du FTMS. Les échantillons de résine sont alors piégés (par polymérisation) sur une face d'un substrat "Spurr" (résine méthacrylate). Ensuite, cette surface plate est polie pour que les billes ou grains de polymère à analyser apparaissent comme une couche assez homogène à la surface. La résine du support est également analysée pour servir de contrôle. Grâce à

la résolution spatiale ($20\mu\text{m}^2$) de la microsonde FTMS, il est possible de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon et non pas sur le support. En effet, on n'a pas constaté de contamination du support au cours de nos analyses.

Résine cationique forte ARC 9351

Les mêmes échantillons ont été employés pour ces analyses que ceux utilisés pour les analyses LAMMA. Les spectres de la résine neuve légèrement dégradée et bien dégradée sont montrés sur la figure 111. Ces spectres sont les spectres résultant d'une accumulation de cent spectres individuels ; les conditions d'acquisition du signal sont constantes pour comparer les valeurs d'intensité absolue de l'ion caractéristique $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3\text{-H})^-$ m/z 183 de la résine (figure 112).

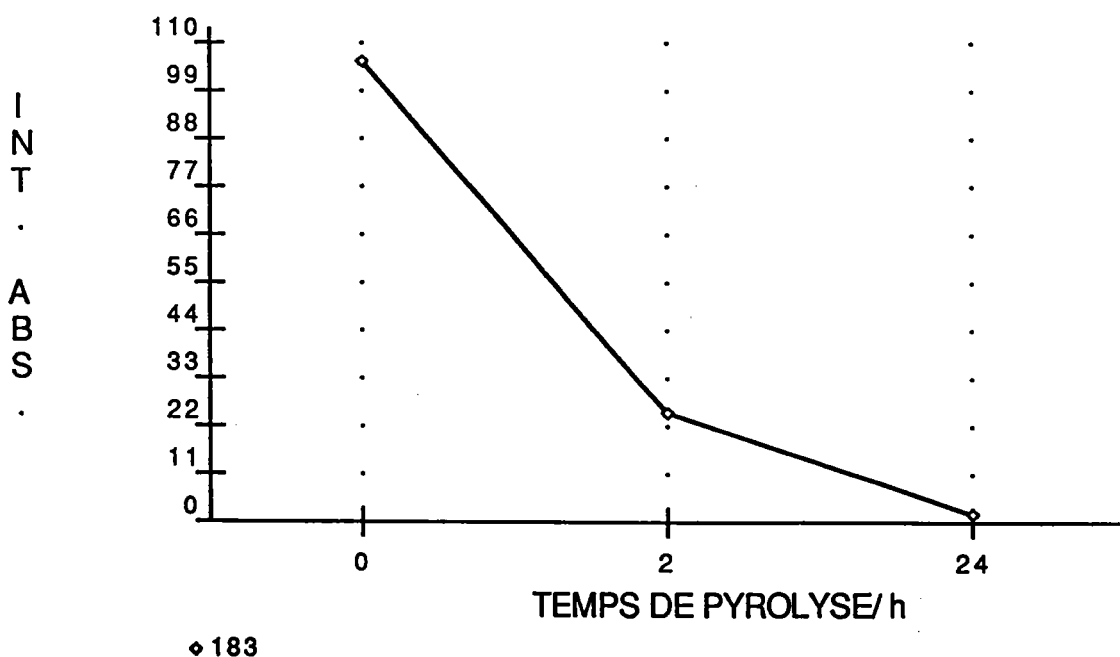


Figure 111 : Décroissance de l'intensité absolue de l'ion $(\text{CHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{HSO}_3\text{-H})^-$ à m/z 183 en fonction du temps de pyrolyse par microsonde LD-FTMS.

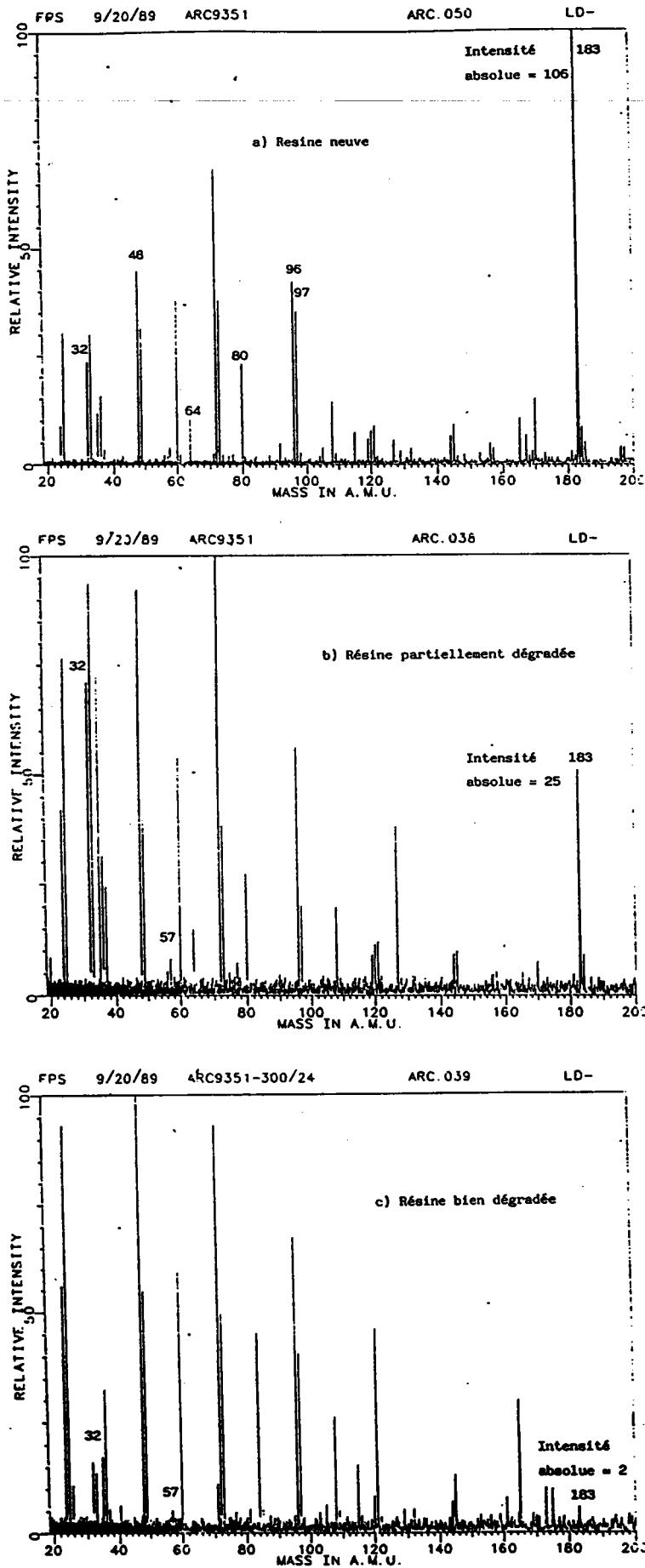


Figure 112 : Spectres LD-FTMS en ions négatifs de la résine ARC 9351
 a) neuve, b) légèrement dégradée, c) très dégradée.
 A.C. = autocalibration sur le soufre.

L'analyse par laser microsonde FTMS nous a permis d'identifier l'ion à m/z 57 comme l'ion cluster C_2SH^- (m/z 56.9798348 daltons) avec l'autocalibration sur le soufre. Les spectres du soufre S^- et SH^- avec l'ion cluster C_2SH^- sont présentés sur la figure 113. L'erreur de masse est due aux conditions instrumentales ; cependant, la précision de ces calculs de masse (obtenue à résolution moyenne) est largement suffisante pour nos vérifications.

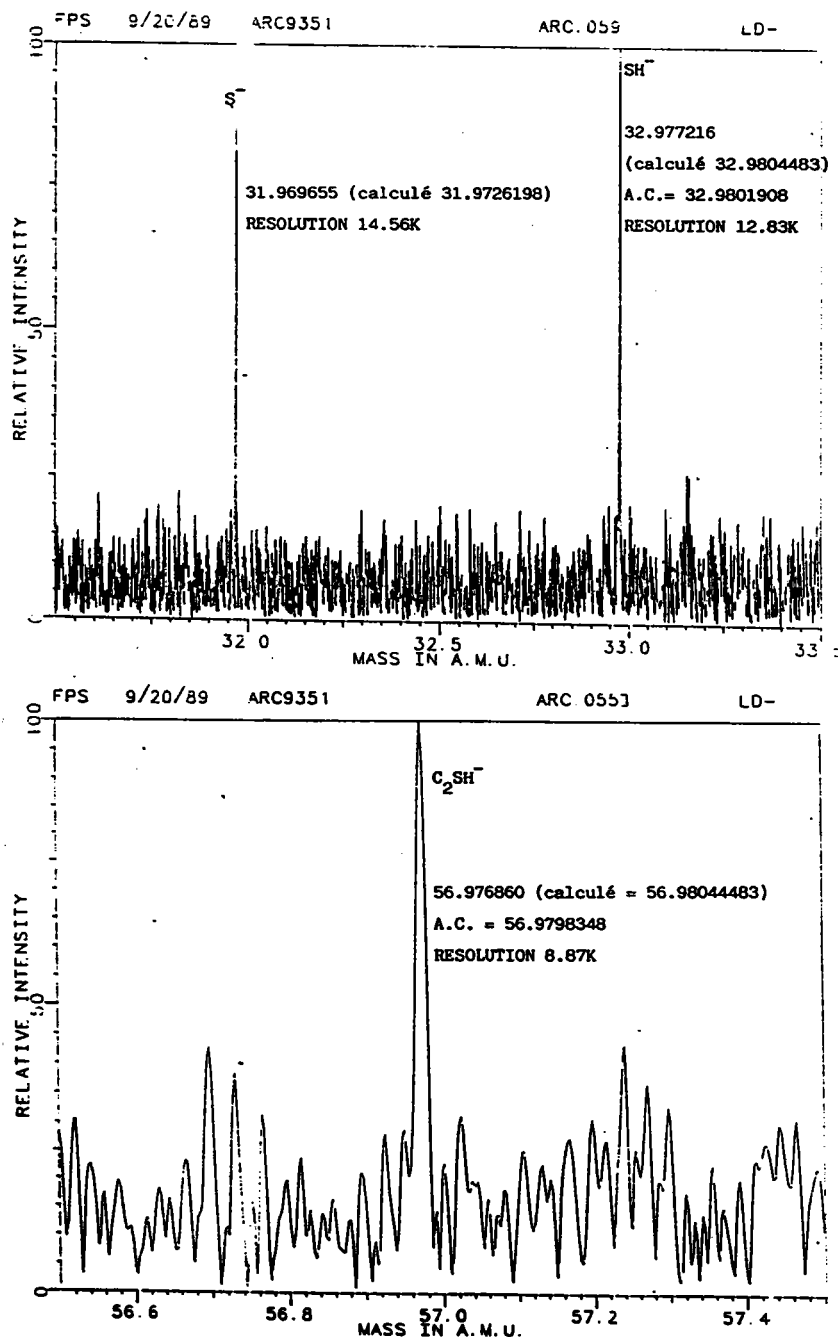


Figure 113 : Spectre LD-MS du S^- , SH^- et de l'ion cluster à m/z 57 identifié comme C_2SH^- . A.C. = autocalibration sur le soufre.

Les paramètres instrumentaux de ces analyses LD-FTMS sont trouvés en annexe 4.

En résumé, on constate qu'il est maintenant possible de caractériser la dégradation de n'importe quelle résine ou polymère fonctionnalisé en suivant la variation des intensités absolues des ions clusters caractéristiques grâce aux techniques de microsonde laser en spectrométrie de masse.

***"Et nous prendrons sur nous d'expliquer
le mystère des choses. Comme si nous
étions des espions de Dieux"***

Shakespeare, Le Roi Lear, V, 3.

**V PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS
 GENERALES**

V - PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS GENERALES

Au terme de cette étude, le bilan se traduit par plusieurs émergences, les unes en relation directes avec les objectifs définis dans l'introduction, les autres sur le plan méthodologiques.

Après une étude critique des différentes techniques permettant la caractérisation des polymères, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que les techniques d'ionisation directe par laser permettent d'offrir une qualité de diagnostic très prometteuse. Néanmoins, dans ce champ d'investigation, il est plus que nécessaire de disposer de plusieurs autres techniques complémentaires, comme la pyrolyse reliée à la chromatographie elle-même couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS). Cette technique est particulièrement efficace, surtout si le spectromètre de masse a la capacité de mise en oeuvre des expériences MS/MS.

Sur le plan de l'identification des différents composés de la dégradation thermique des résines échangeuses d'ions en milieu aqueux, les plus abondants ont été identifiés selon plusieurs critères, soit directement à partir de l'interprétation de spectre de masse en impact électronique, soit par comparaison avec une bibliothèque de spectres, soit encore par comparaison avec le spectre de masse et le temps de rétention du composé synthétique correspondant (70% identifiés avec une bonne certitude).

L'identification de certains composés notamment soufrés nous a

permis de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et d'en déterminer les différentes étapes.

La première étape se traduit par la désulfonation de la résine avec formation d'acide sulfurique et de soufre moléculaire selon une réaction de dismutation. La seconde étape est relativement classique puisque il s'agit de la dégradation de la chaîne polystyrénique désulfonée avec ruptures homolytiques aléatoires suivies du transfert d'hydrogène intramoléculaire. Ainsi s'explique la formation et la détection des composés du type diphényl-1,3-propane.

Or, un des faits les plus marquants entre la dégradation du polystyrène et la résine polystyrénique sulfonée se traduit dans ce dernier cas par l'absence de molécules insaturées issues de la dégradation.

En fait, cette absence s'explique très bien par la réaction immédiate avec le soufre moléculaire pour conduire à toute une variété de composés hétérocycliques soufrés dont le diphényl-2,5-thiophène est une molécule très représentative.

A la suite de l'étude de pyrolyse de la résine, une nouvelle méthodologie pour évaluer le degré de dégradation thermique de la résine a été mise au point. Il s'agit de la technique de spectrométrie de masse à ionisation laser, soit LAMMA ou FT-ICR-MS. Celle-ci permet une évaluation rapide selon la décroissance en intensités absolues des ions

caractéristiques de la résine. A notre connaissance, ceci est la première application de la spectrométrie de masse à ionisation laser adapté à l'analyse des polymères dégradés afin de suivre leur évolution. Cette méthodologie a été appliquée aux différents types de résines échangeuses d'ions en vue de valider notre travail. On constate également que cette méthodologie peut être appliquée à n'importe quel autre polymère à condition qu'il soit fonctionnalisé. Cette approche pourra être développée sur le plan industriel dès que les spectromètres à temps de vol et l'ionisation laser se seront vulgarisés.

Perspectives

La dégradation des polymères est un sujet très complexe et mène sans cesse à de nouvelles frontières d'exploration. Au début de notre travail, des questions précises ont été soulevées et leurs solutions trouvées pendant la durée de nos recherches. Cependant, au fur et à mesure de l'avancement de ce sujet, de nouvelles questions se sont révélées. Par exemple, quelle est l'influence du pourcentage du DVB sur les produits de dégradation de la résine et cette variation peut-elle être directement détectée? Dans ce domaine, des expériences de dégradation comparatives en relation avec l'analyse thermique gravimétrique (TGA) seront certainement utiles pour comparer la décroissance des intensités des ions caractéristiques en fonction du poids de la résine. Des approches fondamentales très récentes dans ce champ de recherche pourront être mises en oeuvre à l'aide de techniques encore plus fines comme la pyrolyse-GC-MS/MS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. NASSOY P.,
Mémoire C.N.A.M., "Etude par spectrométrie de masse de la thermolyse d'une résine cationique", October 1986.
- 1a. "ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY",
Vol. 7, Ion Exchange Polymers, Wiley Interscience (1967).
2. WOLF J. J.,
"ECHANGE D'IONS RESINES ECHANGEUSES D'IONS - PRINCIPES DE FABRICATION ET PROPRIETES",
Société Dia-Prosim, communication interne JJW/BF-173, (1980).
3. ADAMS B. A., HOLMES E. L.,
J. SOC. CHEM. IND., 54, 1, (1925).
4. AUSTERWEIL ET FIEDLER,
C. R. ACAD. SC. L., 205, 1235, (1937)
5. ARDEN T. V., de DARDEL F.,
"ECHANGE D'IONS", Extrait des cahiers Techniques de l'ingénieur,
J 2 860a.
6. D'ALELIO G. F.,
US Pat. 2366007.
7. ILLINOIS WATER TREATMENT CO., ALLEGHENY INTERNATIONAL,
Bulletin No. PKA-1086, (1986)
8. LKB BROMMA
Bulletin 2224, (1986).
9. "UTILISATION DES ECHANGEURS D'IONS DANS LES CENTRALES NUCLEAIRES",
Société Dia-Prosim, communication interne, (1985).
10. FLORY P. J.,
"Principles of Polymer Chemistry",
Cornell University Press, Ithaca N.Y., 6th Ed., (1967).
11. BILLMEYER F. W. Jr.,
"Textbook of Polymer Science",
3rd. Ed., Wiley-Interscience, N.Y., ISBN 0471828343, (1984).
12. Cours de Maîtrise - Chimie des Polymères
Madame le Professeur D. CAGNIANT, Université de Metz.
13. STAUDINGER H.,
BER., 53, 1073, (1920).
14. "Degradation and Stabilisation of Polymers", Vol. 1,
Editor H.H.G. JELLINEK, Elsevier Amsterdam (1983),
ISBN 0-444-42216-1.
15. "Degradation and Stabilisation of Polymers",
G. GEUSKENS, Applied Science Publishers London, (1975),
ISBN 0-85334-639-9.

16. "Developments in Polymer Degradation", Vols. 3, 5, 7,
Editor N; GRASSIE, Applied Science Publishers London, (1981-),
Vol.3 ISBN 0-85334-942-8, Vol.5 ISBN 0-85334-238-5, Vol.7
ISBN 1-85166-044-5.
-
17. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE : POLYMER CHEMISTRY
EDITION,
Editors : H. MARK, C. G. OVERBERGER; Interscience Publication,
ISSN 0360-6376.
18. POLYMER,
Editor : R. K. EBY; Butterworth Publishers London,
ISSN 0032-3861.
19. MACROMOLECULES,
Editor : F. H. WINSLOW, American Chemical Society,
Washington D.C., USA, ISSN 0024-9297.
20. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS,
Editor : H.-R. SCHULTEN, Elsevier Science Publishers Amsterdam,
ISSN 0165-2370.
21. DAVID C., in "Degradation of Polymers",
Ed. BAMFORD C. H., TIPPER C. F. H., Vol.14 Comprehensive Chemical
Kinetics, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1975).
22. MADORSKY S. L.,
"Thermal Degradation of Polymers",
Interscience, N.Y., (1964).
23. JELLINEK H. H. G., SPENCER B.,
"Thermal Degradation of Polystyrene in Solution",
J. POLYM. SCI., 8, 573, (1952).
24. MADORSKY S. L., McINTYRE D., O'MARA J. H., STRAUS S.,
"Thermal degradation of fractionated high and low molecular weight
polystyrenes",
J. RES. NAT. BUR. STAND., Sect.A, 66, 307, (1962).
25. CAMERON G. G.,
"Mechanism of volatile production during Pyrolysis of Polystyrene",
MAKROMOL. CHEM., 100, 255, (1967).
26. WALL L. A., BROWN D. W., HART V. E.,
"Pyrolysis of a- and b- deuterostyrene polymers",
J. POLYM. SCI., 15, 157, (1955).
27. CAMERON G. G., McWALTER I. T.,
EUR. POLYM. J., 6, 1601, (1970).
28. DAOUST D., BORMAN S., LEGRAS R., MERCIER J. P.,
"Thermal degradation of polystyrene : changes in molecular
composition",
POLYMER ENG. and SCI., 21(11), 721, (1981).
29. JELLINEK H. H. G.,
"Thermal Degradation of Polystyrene. Part 1",
J. POLYM. SCI., 3, 850, (1948).

30. GRASSIE N., KERR W. W.,
"The thermal depolymerization of polystyrene",
TRANS. FARADAY SOC., 53, 234, (1957).
31. GORDON M.,
"Theory of chain-end activated degradation of heterodisperse polymers",
TRANS. FARADAY SOC., 53, 1662, (1957).
32. GORDON M.,
in "THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS",
SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY, Monograph 13, London (1961).
33. CAMERON G. G., KERR G. P.,
"Thermal degradation of polystyrene - II The role of abnormalities",
EUR. POLYM. J., 6, 423, (1970).
34. NAKAJIMA A., HAMADA F., SHIMIZU T.,
"Change in molecular weight distribution accompanying thermal
degradation of isotactic polystyrene",
MAKROMOL. CHEM., 90, 229, (1966).
35. CAMERON G. G., KERR G. P.,
"Thermal degradation of polystyrene - I Chain scission at low
temperature",
EUR. POLYM. J., 4, 709, (1968).
36. CAMERON G. G., MEYER J. M., McWALTER I. T.,
"Thermal Degradation of Polystyrene - 3. A Reappraisal"
MACROMOLECULES, 11, 4, 696, (1978).
37. McNEIL I. C., MAKHDUMI T. M.,
"Radiochemical Investigation of low unsaturations in polystyrene - II,
polystyrene prepared by a free radical mechanism",
EUR. POLYM. J., 3, 637, (1967).
38. POLYANSKII N. G., TULUPOV P. E.,
"Thermal stability of cation exchange resins"
RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, 40(12), 1030, (1971).
39. ASAKURA Y., KARASAWA H., UCHIDA S.,
"Hydrolytic desulfonation of cation exchange resins in high temperature
water",
J. NUC. SCI. TECH., 22(11), 939, (1985).
40. MATSUDA M., FUNABASHI, YUSA H.,
"Effect of metallic impurities on oxidation reaction of ion exchange resin",
J. NUC. SCI. TECH., 23(9), 813, (1986).
41. PETRARIU I., NEAGU L. M., LUCA C., POINESCU I. G.,
PETRARIU P.,
"Degradation of anion exchangers in aggressive medium",
REVUE ROUMAINE DE CHIMIE, 23(9), 813, (1978).
42. ICHIKAWA T., HAGIWARA Z.,
"Effect of gamma-irradiation on cation exchange resin",
J. NUC. SCI. TECH., 10(12), 746, (1973).
43. FEJES P.,
"Thermal Stability of Ion-Exchange Resins",

44. BOTHE N., DOSCHER F., KLEIN J., WIDDECKE H.,
"Thermal stability of sulphonated styrene-divinylbenzene resins",
POLYMER, 20, 850, (1979).
-
45. MINTO M. A., MOODY G. J., THOMAS J. D. R.,
"The Stability of Ion Exchange Resins Part III",
LABORATORY PRACTICE, 21, 797, (1972).
46. DE HASETH J. A.,
"Fourier Transform Infrared Spectrometry",
dans "Fourier, Hadamard Transforms", Wiley, N.Y. 387-420, (198).
47. CRAVER C. D.,
"Polymer Characterization",
Advances in Chemical Series 203, American Chemical Society,
Washington D.C., ISBN 0-8412-0700-3, (1983).
48. RYAN J., KWIATKOSKI J., REFFNER J. A.,
"FTIR Microscopy : Diverging Perspectives",
INT. LABOARATORY., JULY/AUGUST, 26, (1989).
49. REFFNER J. A., COATES J. P., MESSERSCHMIDT R. G.,
"Chemical Microscopy with FTIR Microspectrometry",
INT. LABORATORY., APRIL, 38, (1987).
50. RAYNOR M. W., BARTLE K. D., DAVIES I. L., WILLIAMS A.,
CLIFFORD A. A., CHALMERS J. M., COOK B. W.,
"Polymer Additive Characterization by Capillary Supercritical Fluid
Chromatography / Fourier Transform Infared Microspectrometry"
ANAL. CHEM., 60, 427 (1988).
51. REFFNER J. A.,
"Infrared Spectral Mapping of Polymers bt FTIR Microscopy",
in MICROBEAM ANALYSIS, Ed. P. E. RUSSELL, San Francisco Press,
167-170, (1989).
52. PEARCE E. M., BULKIN B. J., NG M. Y.,
"Fourier Transform IR Spectroscopy for the Study of Polymer
Degradation : Thermal and Thermooxidative Degradation of
Polyethylene Terephthalate",
in "Polymer Characterization", Ed. CRAVER C. D., 571-593,(47).
53. SLOANE H. J., BRAMSTON-COOK R.,
"Raman Spectroscopy of some Polymers and Copolymers of
Styrene, Butadiene, and Methylmethacrylate",
APPLIED SPECTROSCOPY, 27(3), 217-225, (1973).
54. DELHAYE M., DHAMELINCOURT P.,
"Raman Microprobe and Microscope with Laser Excitation",
J. RAMAN SPECTROSCOPY, 3, 33-43, (1975).
55. DHAMELINCOURT P.,
THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES, Université de Lille, (1979).
56. CLARKE D. R., ADAR F.,
"Raman Microprobe Spectroscopy of Polyphase Ceramics",
in Advances in Materials Characterization, Vol. 15, Eds.
ROSSINGTON D. R., CONDRATE R. A., SNYDER R. L., Plenum Press,
199-214, (1983).

57. ADAR F.,
"Application of the Raman Microprobe to Analytical Problems of Microelectronics",
ACS Symposium Series 295, Ed. Casper L. A., American Chemical Society, Washington D.C., 230-239, (1986).
58. ADAR F.,
"Developments of the Raman Microprobe - Instrumentation and Applications",
MICROCHEMICAL J., 38, 50-79, (1988).
59. ANDERSEN M. E.,
"Molecular Optical Laser Examiner (MOLE) : Applications to Problems Encountered by Electron Microscopists in the Analysis of Polymers",
in "Polymer Characterization", Ed. CRAVER C. D., 383-400, (1983).
60. NISHI T., OIKAWA H.,
"Application of Broad Line and Pulsed NMR to the Study of Degradation and Stabilization of Polymers",
in Degradation and Stabilization of Polymers",
Ed. JELLINEK H. H. G., Elsevier Amsterdam (1983),
ISBN 0-444-42216-1.
61. BREITMAIER E., VOELTER W.,
"Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3rd.Ed., VCH Publishers N.Y., (1987), ISBN 0-89573-493-1.
62. LEGRAND A. P.,
"Résonance magnétique nucléaire pour solide",
L'ACTUALITE CHIMIQUE, MARS, 27-36, (1985).
63. VOELKEL R.,
"High-Resolution Solid-State ¹³C-NMR Spectroscopy of Polymers",
ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED. ENG., 27, 1468-1483, (1988).
64. BLÜMICH B., SPIESS H. W.,
"Two-Dimensional Solid-State NMR Spectroscopy : New Possibilities for the Investigation of the Structure and Dynamics of Solid Polymers",
ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED. ENG., 27, 1655-1672, (1988).
65. FORD W. T., BALAKRISHNAN T.,
"¹³C-NMR Spectra of Cross-linked Poly(styrene-co-chloromethylstyrene) gels",
in "Polymer Characterization", Ed. CRAVER C. D., 475-484, (1983).
66. HOPEN T. J., WORTMAN B. G., DETTER L. D., REBSTOCK J. M., WOOD V.,
"Problem solving by analytical microscopy",
INT. LABORATORY, JULY/AUGUST, 54-57, (1989).
67. FARRE-RIUS F., HURET J., PUYO M., GUIOCHON G.,
"The Use of Thermogravimetric Analysis in Kinetic Studies of the Thermal degradation of Polymers",
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 45, 467-483, (1969).
68. TROTIGNON J. P., PIPERAUD M., VERDU J.,
"Précis de Matières Plastiques",
AFNOR NATHAN, Luçon, ISBN 2-09-194018-6, (1988).

69. KARPOV O. N., TULUPOV P. E., VOLKOV.,
"Thermogravimetric Investigation of Sulfonated Styrene-Divinylbenzene
Cation Exchange Resins"
RUSS. J. PHYS. CHEM., 45(e), 995, (1971).
70. TURI. E. A.,
"Thermal Analysis in Polymer Characterization",
Heyden London, ISBN 0-85501-626-4, (1981).
71. STILL R. H., JONES P. B., MANSELL A. L.,
"Thermal degradation of Polymers. II Further Thermogravimetric
and Differential Thermal Analysis Studies of atactic Poly(m-
aminostyrene) Homopolymers, Copolymers, and related Polymers",
J. APPLIED POLYMER SCI., 13, 401-445, (1969).
72. WENDLANDT W. W.,
"Thermal Methods for Analysis",
J. Wiley New York, (1964).
73. RABEK J. F.,
"Experimental Methods in Polymer Chemistry",
Wiley-Interscience, New York, ISBN 0471-276049, (1980).
74. JONES G. G., McCOY R. W., PAULS R. E.,
"Electron Impact Ionization Mass Spectra of Polystyrene
Oligomers by Thermabeam LC/MS",
Proc. 36th. ASMS, S.F., USA, June (1989).
75. LATTIMER R. P., HARRIS R. E.,
"Mass Spectrometry for Analysis of Additives in Polymers"
MASS SPECTROM. REVS., 4, 369 (1985).
76. LUDERWALD V. I., RINGSDORF H.,
"Untersuchungen von Polymeren im Massenspektrometer :
Fragmentierungsreaktionen von oligomeren β -Alaninen"
DIE ANGEW. MAKROMOL. CHEM., 29/30, 441, Nr.436, (1973).
77. UDSETH H. R., FRIEDMAN L.,
"Analysis of Styrene Polymers by Mass Spectrometry with
Filament-Heated Evaporation"
ANAL. CHEM., 53, 29, (1981).
78. MISCHER G.,
"Mass Spectrometry of High Polymers",
Communication Bayer AG, 1444, (1975).
79. CACCAMESE S., FOTI S., MARAVIGNA P., MONTAUDO G.,
RECCA A.,
"Copolyamides from Adipic and Truxillic Acids: Synthesis and
Characterization by Direct Pyrolysis in the Mass Spectrometer",
J. POLY. SCI., POLY. CHEM. ED., 15, 5, (1977).
80. ARMITAGE G. M., LYLE S.J.,
"Mass Spectrometric Study of The Deterioration of Polystyrene-
Based Ion-Exchangers"
TALANTA, 20, 315 (1973).

81. CHATFIELD D. A., VOORHEES K. J., HILEMAN F. D., EINHORN I. N., FUTRELL J. H., "Characterization of Polymer Decomposition Products by Electron Impact and Chemical Ionization Mass Spectrometry" in "APPLICATIONS OF POLYMER SPECTROSCOPY", Academic Press 1978, ISBN 0-12-125450-X.
82. BALLISTRERI A., GAROZZO D., GIUFFRIDA M., MARAVIGNA P., MONTAUDO G., "Thermal Decomposition Processes in Aliphatic-Aromatic Polyamides Investigated by Mass Spectrometry" MACROMOLECULES, 19, 2693 (1986).
83. BALISTRERI A., FOTI S., MONTAUDO G., SCAMPORRINO E., "Evolution of Aromatic Compounds in the Thermal Decomposition of Vinyl Polymers" J. POLY. SCI., 18, 1147 (1980).
84. BALLISTRERI A., GAROZZO D., MONTAUDO G., POLLICINO A., GIUFFRIDA M., "Thermal Decomposition Processes in Polyhydrazides and Polyoxamides Investigated by Mass Spectrometry" POLYMER, 28, 139 (1987).
85. BALLISTRERI A., GAROZZO D., GIUFFRIDA M., MARAVIGNA P., MONTAUDO G., "Direct Mass Spectrometry of Polymers. XIV. Thermal Fragmentation Processes in Poly-Schiff Bases" J. POLY. SCI., 24, 331 (1986).
86. EHLERS G. F. L., FISCH K. R., POWELL W. R., "Thermal Degradation of Polymers with Phenylene Units in the Chain. II. Sulfur-Containing Polyarylenes" JOURNAL OF POLY. SCI.: PART A-1, 7, 2955 (1969).
87. GRAYSON M. A., SMITH E. G., ROBINSON M. J., "Low-Temperature Aging of Poly(Phenylene Sulfide) [PPS]" PROC. 36th. ASMS CONF. MASS SPEC. AND ALLIED TOPICS, SAN FRANCISCO, (1988).
88. MONTAUDO G., PUGLISI C., SCAMPORRINO E., VITALINI D., "Mass Spectrometric Analysis of the Thermal Degradation Products of Poly(o-,m- and p-phenylene sulfide) and of the Oligomers Produced in the Synthesis of These Polymers" MACROMOLECULES, 19, 2157 (1986).
89. KROKER R., RINGSDORF H., ZAHORSZKY U., "Thermal degradation of Poly-S-Vinylmonothioacetals In The Mass Spectrometer" in KINETICS AND MECHANISMS OF POLYREACTIONS, Vol.V Section 11: Depolymerization , Degradation and Stabilization of Polymers. Papers presented at the International Symposium On Macromolecular Chemistry at Budapest Hungary (1969). AKADEMIAI KIADO BUDAPEST.
90. GRITTER R. J., SEEGER M., GIPSTEIN E., "Study of the mechanism of Polysulfone Decomposition by Pyrolysis/Gas Chromatography and Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry", J. POLY. SCI., POLY. CHEM. ED., 16, 353, (1978).

91. GRITTER R. J., SEEGER M., JOHNSON D. E.,
"Hydro-carbon Formation in the Pyrolytic Decomposition of
Methacrylate Copolymers",
J. POLY. SCI., POLY. CHEM. ED., 16, 169, (1978).

92. SCHULTEN H-R., LATTIMER R. P.,
"Applications of Mass Spectrometry to Polymers"
MASS SPECTROMETRY REVS., 3, 231-315, (1984).
93. GARBASSI F., OCCHIELLO E.,
"Spectroscopic Techniques for the analysis of Polymer Surfaces
and Interfaces"
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 197, 1 (1987).
94. BRIGGS D.,
"SIMS for the study of polymer surfaces : a review"
SURFACE AND INTERFACE ANAL., 9, 391 (1986).
95. DOERR M., LUEDERWALD I., SCHULTEN H-R.,
"Investigations of Polymers by Field Desorption and Fast Atom
Bombardment Mass Spectrometry"
J. ANAL. APP. PY., 8, 109 (1985).
96. CRAIG A. G., CULLIS P. G., DERRICK P. J.,
"Field Desorption of Polymers : Polybutadiene"
INT. J. MASS SPECTROM. ION PHYS., 38, 297 (1981).
97. LATTIMER R. P., HARMON D. J., WELCH K. R.,
"Characterization of Low Molecular Weight Polymers by Liquid
Chromatography and Field Desorption Mass Spectroscopy"
ANAL. CHEM., 51(8), 1293 (1979).
98. LATTIMER R. P., WELCH K. R., PAUSCH J. B., RAPP U.,
"Field Desorption Mass Spectra of Polymers and Polymer
Chemicals",
APPLICATION NOTE No.27, VARIAN MAT, 5, (1978).
99. NEUMANN G. M., CULLIS P. G., DERRICK P. J.,
"Mass Spectrometry of Polymers : Polypropylene Glycol"
Z. NATURFORSCH. 35a, 1090 (1980).
100. GREY CRAIG A., DERRICK P. J.,
"Spontaneous Fragmentation of Cationic Polystyrene Chains",
J. AM. CHEM. SOC., 107, 6707, (1985).
101. BLEASE T. G., PATERSON G. A., SCRIVENS J. H.,
"Thermal Characterization of Polymeric Systems by Mass
Spectrometry",
BRIT. POLY. J., 21, 37, (1989).
102. HUMMEL D. O.,
"Mass Spectrometry" Ch. 5,
in POLYMER SPECTROSCOPY, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM, (1974).
103. GREY CRAIG A., DERRICK P. J.,
"Collision-induced Decomposition of Cationic Radical Polystyrene
Chains"
J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., 891 (1985).

104. BEREZKIN V. G., ALISHOYEV V. R., NEMEROVSKAYA I. B.,
"Gas Chromatography of Polymers", Journal of Chromatography
Library Vol. 10,
Elsevier Amsterdam, ISBN 0-444-41514-9, (1977).
-
105. McFADDEN W. H.,
"Techniques of Combined Gas Chromatography Mass
Spectrometry",
Wiley Interscience New York, ISBN 0-471-58388 X, (1973).
106. GROB R. L.,
"Modern Practice of Gas Chromatography",
Wiley Interscience, New York, ISBN 0-471-01564-4, (1977).
107. JENNINGS W.,
"Gas Chromatography with Glass Capillary Columns",
2nd. Edition,
Academic Press, London, ISBN 0-12-384360-X, (1980).
108. MESSAGE G. M.,
"Practical Aspects of Gas Chromatography Mass Spectrometry",
Wiley Interscience, London, ISBN 0-471-06277-4, (1984).
109. GRASSIE N.,
"The Application of some Modern Analytical Techniques to
Thermal Degradation Studies",
BRIT. POLY. J., 16, 244-252, (1984).
110. VESTAL M. L.,
"Studies of ionization mechanisms involved in thermospray LC-MS",
INT. J. MASS SPECTROM., 17, 499, (1982).
111. HIRATA Y., TAKEUCHI H., TSUGE S., YOSHIDA Y.,
"The application of a new sampling technique using an atomiser for
chemical ionization mass spectrometry to free amino acids, drug
components, higher phthalates and oligomers of styrene and
ethyleneglycol",
ORG. MASS SPECTROM., 14, 126, (1979).
112. ENGELHARDT H.,
"High Performance Liquid Chromatography",
Springer Verlag, New York, ISBN 3-540-09005-3, (1979).
113. SNYDER C. R., KIRKLAND J. J.,
"Introduction to Modern Liquid Chromatography",
Wiley Interscience, New York, ISBN 0-471-03822-9, (1979).
114. SMITH R. D., UDSETH H. R.,
"Direct Mass spectrometry analysis of supercritical fluid extraction
products",
SEP. SCI. TECHNOL., 18, 245, (1983).
115. IRWIN W. J.,
"Analytical Pyrolysis", Chromatographic Science Series Vol. 22,
Marcel Dekker, Inc. New York, ISBN 0-8247-1869-0, (1982).
116. ROLAND C. E., CRAMERS C. A.,
"Analytical Pyrolysis",
Proc. 3rd. Intl. Symp. Anal. Pyrol., Amsterdam 1976,

117. WAMPLER T. P., LEVY E. J.,
"Reproducibility in Pyrolysis Recent Developments",
J. ANAL. APP. PYROLYSIS, 12, 75, (1987).
118. LEVY R. L., FANTER D. L., WOLF C. J.,
"Temperature Rise Time and True Pyrolysis Temperature in Pulse
Mode Pyrolysis Gas Chromatography",
ANAL. CHEM., 44, 1, 38, (1972).
119. SELIER N., JONES C. E. R., GUICHON G.,
"Pyrolysis/gas chromatography as a means of determining the
quality of porous polymers of styrene cross-linked with divinyl
benzene",
in ROLAND C. E., CRAMERS C. A., "Analytical Pyrolysis"(116)(1977).
120. IRWIN W. J.,
"Analytical Pyrolysis - An Overview",
J. ANAL. APP. PYROLYSIS, 1, 3, (1979).
121. IRWIN W. J.,
"Analytical Pyrolysis - An Overview",
J. ANAL. APP. PYROLYSIS, 1, 89, (1979).
122. LEVY R. L.,
"Pyrolysis Gas Chromatography - A Review of the Technique",
CHROMATOGR. REV., 8, 48-89, (1966).
123. GOUGH T. A., JONES C. E. R.,
"Precision of the Pyrolysis-Gas Chromatography of Polymers.
Part IV. Assessment of the results of the Fourth Correlation Trial
Organised by the Pyrolysis Sub-Group of the Chromatography
Discussion Group (London)",
CHROMATOGRAPHIA, 8, 12, 696, (1975).
124. WALKER J. Q.,
"Pyrolysis Gas Chromatographic Correlation Trials of the
American Society for Testing and Materials",
J. CHROMATO. SCI., 15, 267, (1977).
125. MERTENS J. J. R., JACOBS E., CALLAERTS A., BUEKENS A.,
"Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Polystyrene by
Means of Pyrolysis Gas Chromatography"
MAKROMOL. CHEM., RAPID COMMUN., 3, 349 (1982).
126. LEHRLE R. S., PEAKMAN R. E., ROBB J. C.,
"Pyrolysis-Gas-Liquid-Chromatography Utilised for a Kinetic
Study of the Mechanisms of Initiation and Termination in the
Thermal Degradation of Polystyrene"
EUR. POLYM. J., 18, 517 (1982).
127. BLASIUS E., LOHDE H., HAUSLER H.,
"Charakterisierung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis
durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 264, 278 (1973).
128. BLASIUS E., LOHDE H., HAUSLER H.,
"Bestimmung des Vernetzungsgrades von Copolymerisaten aus
Styrol und Divinylbenzol sowie von stark sauren
Kationenaustauschern durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 264, 290 (1973).

129. BLASIUS E., HAUSLER H.,
"Ermittlung des Vernetzungsgrades und Beladungszustandes von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 277, 9 (1975).
130. BLASIUS E., HAUSLER H.,
"Charakterisierung von Anionenaustauschern auf Kunstharzbasis durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 276, 11 (1975).
131. LOHDE H.,
"Charakterisierung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
DISSERTATION DOKTOR, Universitat des Saarlandes, Saarbrücken R.F.A. (1972).
132. TSUGE S., HIRAMITSU S., HORIBE T., YAMAOKA M., TAKEUCHI T.,
"Characterization of Sequence Distributions in Methyl Acrylate-Styrene Copolymers to High Conversion by Pyrolysis Gas Chromatography"
MACROMOLECULES, 8(6), 721-725 (1975).
133. HAKEN J. K., HO D. K. M.,
"Quantitative Pyrolysis Studies of Styrene, Acrylate Ester Systems, and their Methyl-Substituted Homologs"
J. of CHROMATOGRAPHY, 126, 239-247 (1976).
134. SUGIMURA Y., TSUGE S., TAKEUCHI T.,
"Characterization of Ethylene-Methyl Methacrylate Copolymers by Conventional and Stepwise Pyrolysis-Gas Chromatography"
ANAL. CHEM., 50(8), 1173-1176 (1978).
135. WILLMOTT F. W.,
"Pyrolysis-Gas Chromatography of Poliolefins"
JOURNAL of CHROMATOGRAPHIC SCIENCE, 7, 101-108 (1969).
136. KOLB B., KEMMNER G., KAISER K. H., CIEPLINSKI E. W., ETTRE L. S.,
"Pyrolysis-Gas Chromatography with Linearly Programmed Temperature Packed and Opened Tubular Columns. The Thermal Degradation of Polyolefins"
PART II (1964).
137. ERICSSON I.,
"Sequential Pyrolysis Gas Chromatographic Study of the Decomposition Kinetics of Cis-1,4-Polybutadiene"
JOURNAL of CHROMATOGRAPHIC SCIENCE, 16, 340-344 (1978).
138. GOUGH T. A., JONES C. E. R.,
"Precisions of the Pyrolysis-Gas Chromatography of Polymers Part IV: Assessment of the Results of the Fourth correlation Trial Organised by the Pyrolysis Sub-Group of the Chromatography Discussion Group (London)"
CHROMATOGRAPHIA, 8(12), 696-698 (1975).

139. WALKER J. Q.,
"Pyrolysis Gas Chromatographic Correlation Trials of the
American Society for Testing and Materials"
JOURNAL of CHROMATOGRAPHIC SCIENCE, 15, 267-274 (1977).
-
140. MERTENS J. R., JACOBS E., CALLAERTS A., BUEKENS A.,
"Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Polystyrene by means of
pyrolysis gas chromatography",
MAKROMOL. CHEM., RAPID COMMUN. 3, 349, (1982).
141. LEHRLE R. S., PEAKMAN R. E., ROBB J. C.,
"Pyrolysis-Gas-Liquid-Chromatography Utilised for a Kinetic
Study of the Mechanisms of Initiation and Termination in the
Thermal Degradation of Polystyrene"
EUP. POLYM. J., 18, 517-529 (1982).
142. BLASIUS E., LOHDE H., HAUSLER H.,
"Charakterisierung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis
durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 264, 278-286 (1973).
143. BLASIUS E., LOHDE H., HAUSLER H.,
"Bestimmung des Vernetzungsgrades von Copolymerisaten aus
Styrol und Divinylbenzol sowie von stark sauren
Kationenaustauschern durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 264, 290-292 (1973).
144. BLASIUS E., HAUSLER H.,
"Ermittlung des Verneuzungsgrades und Beladungszustandes von
Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis durch Pyrolyse-Gas-
Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 277, 9-17 (1975).
145. BLASIUS E., HAUSLER H.,
"Charakterisierung von Anionenaustauschern auf Kunstharzbasis
durch Pyrolyse-Gas-Chromatographie"
Z. ANAL. CHEM., 276, 11-19 (1975).
146. LODHE H.,
"Charakterisierung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis
durch Pyrolyse-Gaschromatographie"
DISSERTATION, Saarbrücken, 1972.
147. MEUZELAAR H. L. C., HAVERKAMP J., HILEMAN F. D.,
"Pyrolysis Mass Spectrometry of Recent and Fossil Biomaterials",
Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-42099, (1982).
148. PAUSCH J. P., LATTIMER R. P., MEUZELAAR H. L. C.,
"A New Look at Direct Compound Analysis Using Pyrolysis Mass
Spectrometry"
RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 56, 1031-1044 (1983).
149. WUEPPER J. L.,
"Pyrolysis Gas Chromatographic-Mass Spectrometric
Identification of Intractable Materials"
ANAL. CHEM., 51(7), 997-1000 (1979).

150. MONCUR J. G., CAMPA A. B., PINOLI P.C.,
"Analysis of Aerospace Adhesives and Prepreg Composites
Fabrics"
JOURNAL of HIGH RESOLUTION CHROMATOGRAPHY
CHROMATOGRAPHY & C. C., 5, 322-324 (1982).
151. NISHIO E., IKUTA N., HIRASHIMA T., KOGA J.,
"Pyrolysis-GC/FT-IR Analysis for Silane Coupling Treatment of
Glass Fibers"
APPLIED SPECTROSCOPY, 43(7), 1159-1164 (1989).
152. MONTAUDO G., PUGLISI C.,
dans Developments in Polymer Degradation - Vol. 7, Ed. N. GRASSIE,
Elsevier, Amsterdam, ISBN 1-85166-044-5, (1985).
153. FLAMMANG R.,
Communication orale, Congrès Nationale de Spectrométrie de Masse,
Rennes, (1989).
154. GARDELLA J. A., HEINEN H. J., HERCULES D. M. and Jr,
"MASS SPECTROMETRY OF MOLECULAR SOLIDS: Laser Microprobe
Mass Analysis (LAMMA) of Selected Polymers"
SPECTROSCOPY LETTERS, 13(6), 347-360 (1980).
155. LUM R. M.,
"Direct Analysis of Polymer Pyrolysis Using Laser Microprobe
Techniques"
THERMOCHIMICA ACTA, 18, 73-94 (1977).
156. COTTER R. J., HONOVICH J. P., OLTHOFF J. K., LATTIMER R. P.,
"Laser Desorption Time-of-Flight Mass Spectrometry of Low
Molecular Weight Polymers"
MACROMOLECULES, 19, 2996-3001 (1986).
157. NUWAYSIR L. M., WILKINS C. L.,
"Laser desorption Fourier Transform Mass Spectrometry of Polymers :
Comparison with secondary Ion and fast Atom Bombardment Mass
Spectrometry",
ANAL. CHEM., 60, 279, (1988).
158. LETOKHOV V. S.,
"Nonlinear Laser Chemistry",
Springer-Verlag, Berlin, (1983).
159. DEMTRODER W.,
"Laser Spectroscopy",
Springer-Verlag, Berlin, (1981).
160. HILLENKAMP F.,
Communication orale, 11th. IMSC, Bordeaux, août (1988).
161. HILLENKAMP F.,
Communication orale, 24th. Microbeam Analysis Society Meeting,
et Fourth International Laser Microprobe Mass Spectrometry Workshop,
Asheville North Carolina, juillet (1989).
162. KAUFMAN R.,
Roundtable discussion, Fourth International Laser Microprobe Mass
Spectrometry Workshop, Asheville North Carolina, juillet (1989).

163. MULLER J. F.,
"Ionisation laser pontuelle des solides et spectromètres de masse",
SPECTRA 2000, 120, 15, 23, (1987).
164. VAN DER PEYL G. J. Q., HAVERKAMP J., KISTEMAKER P. G.,
"Gas Phase Ion/Molecule Reactions in Laser Desorption Mass
Spectrometry"
ORG. MASS SPECTROM., 16(9), 416-420 (1981).
165. EGOROV S. E., LETOKHOV V. S., SHIBANOV A. N.,
CHEM. PHYS., 85, 303, (1984).
166. VERDUN F. R., KRIER G., MULER J. F.,
"Increased Sebsitivity in Laser Microprobe Mass Analysis by
Using Resonant Two-Photon Ionization Processes"
ANAL. CHEM., 59(10), 1383-1387 (1987).
167. STOLL R., RÖLLGEN F. W.,
"Cationization by Alkali Ion Attachment in Laser Desorption Mass
Spectrometry"
Z. NATURFORSCH., 37a, 9-14 (1982).
168. VAN DER PEYL G. J. Q., ISA K., HAVERKAMP J.,
KISTEMAKER P. G.,
"Cationization in Laser Desorption Mass Spectrometry"
NUCLEAR INSTRUMENTS and METHODS, 198, 125-130 (1982).
169. COTTER R. J.,
"Lasers and Mass Spectrometry"
ANAL. CHEM., 56(3), 485A-504A (1984).
170. VAN VAECK L., GIJBELS R.,
"Overview of Laser Microprobe Mass Spectrometry Techniques"
MICROBEAM ANALYSIS, XVII-XXV , 1989.
171. POSTHUMUS M. A., KISTEMAKER P. G., MEUZELAAR H. L. C.,
"Laser Desorption-Mass Spectrometry of Polar Nonvolatile Bio-Organic
Molecules",
ANAL. CHEM, 50(7), 985, (1978).
172. WILKINS C. L., WEIL D. A., YANG C. L. C., IJAMES C. F.,
"High Mass Analysis by Laser Desorption Fourier Transform Mass
Spectrometry"
ANAL. CHEM., 57, 520-524 (1985).
173. VOGT H., HEINEN H. J., MEIER S., WECHSUNG R.,
"Lamma 500 Principle and Technical Description of the
Instrument"
FRESENIUS Z. ANAL. CHEM., 308, 195-200 (1981).
174. HILLENKAMP F., UNSÖLD E., KAUFMANN R., NITSCHKE R.,
"Laser Microprobe Mass Analysis of Organic Materials"
NATURE, 256, 119-120 (1975).
175. HERCULES D. M.,
"Laser Microprobe Mass Spectrometry: The Past, Present, and
Future"
MICROCHEMICAL JOURNAL, 38, 3-23 (1988).

176. LUM R. M.,
"Microanalysis of Trace Contaminants by Laser-Probe Pyrolysis"
AMERICAN LABORATORY, 47-56 (1978).
177. HERCULES D. M., DAY R. J., BALASANMUGAM K., DANG T.A., LI
C.P.,
"Laser Microprobe Mass Spectrometry
2 Applications to Structural Analysis"
ANAL. CHEM., 54(2), 280A-305A (1982).
178. SIMONS D. S.,
"Laser Microprobe Mass Spectrometry: Description and Selected
Applications"
APPLIED SURFACE SCIENCE, 31, 103-117 (1988).
179. COTTER R. J.,
"Laser Mass Spectrometry: An Overview of Techniques,
Instruments and Applications"
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 195, 45-59 (1987).
180. KRIER G., MULLER J. F.,
"La Technique LAMMA"
MEMOIRES et ETUDES SCIENTIFIQUES REVUE de METALLURGIE
(1987).
181. KRIER G., VERDUN F., MULLER J. F.,
"Coupling a Tunable Dye Laser to a LAMMA 500 Microprobe"
FRESENIUS Z ANAL. CHEM., 1-4 (1985).
182. HIFF Y.,
Rapport de Maîtrise en Informatique, Université de Metz, (1988).
183. GARDELLA J. A., GRAHAM S. W., HERCULES D. M.,
"Structural Analysis of Polymeric Materials by Laser Desorption Mass
Spectrometry",
in "Polymer Characterization", Ed. CRAVER C. D., 571-593,(47).
184. COMISAROW M. B., MARSHALL A. G.,
Chem. Phys. Lett., 25, 282, (1974).
185. Instruction Manual, Nicolet Analytical Instruments,
FTMS-1000 Fourier Transform Mass Spectrometer, Madison WI., June
(1982).
186. PELLETIER M., KRIER G., MULLER J. F., WEIL D., JOHNSTON M.,
"Laser Microprobe Fourier Transform Mass Spectrometry - Preliminary
results for Feasibility and Evaluation",
RAPID COMM. IN MASS SPECTROM., 2,(7), 146, (1988).
187. PELLETIER M., KRIER G., TOLLITTE F., MULLER J. F., WEIL D.,
JOHNSTON M.,
"Laser Microprobe Fourier Transform Mass Spectrometry :
Instrumentation and Applications",
PROC. 36th ASMS CONF., San Francisco, JUIN, 626, (1988).
188. PELLETIER M., KRIER G., MULLER J. F., WEIL D., CAMPANA J. E.,
"The Laser Microprobe FTMS",
PROC. 37th ASMS, Miami Beach, MAY, 1506, (1989).

189. LEYMAN T. A., BURSEY M. M.,
"Ion Cyclotron Resonance Spectrometry",
Wiley-Interscience, New York, (1976).
190. BUCHANAN M.,
"Fourier Transform Mass Spectrometry",
ACS Symposium Series No. 359, American Chemical Society,
ISBN 0 8412 1441 7, (1987).
191. MARSHALL A. G.,
"Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry",
ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 18, 316, (1985).
192. WILKINS C. L., GROSS M. L.,
"Fourier Transform Mass Spectrometry for Analysis",
ANAL. CHEM., 53, 1661A, (1981).
193. COMISAROW M. B.,
"Fundamental Aspects and Applications of Fourier Transform Ion
Cyclotron Resonance Spectrometry",
ANALYTICA CHIMICA ACTA, 178, 1, (1985).
194. JOHLMAN C. L., WHITE R. L., WILKINS C. L.,
"Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry",
MASS SPECTROM. REV., 2, 389, (1983).
195. NIBBERING N. M. M.,
"Application of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance in Analytical
and Ion Chemistry Studies",
ADVANCES IN MASS SPECTROM., Ed. J. F. J. TODD, Wiley, London
(1986).
196. SO H. Y., DUNBAR R. C.,
"Time-Resolved Slow Dissociation of Benzonitrile Ions by Trapped- Ion
Cyclotron Resonance Photodissociation",
J. A. C. S., 110, 3080, (1988).
197. LAND D. P., PETTIETTE-HALL C. L., McIVER R. T.,
HEMMINGER J. C.,
"Detection of Reaction Intermediates in the Conversion of Cyclohexane to
Benzene on Pt(111),
J. A. C. S., 111, 5970, (1989).
198. VULPIUS T., HAMMERUM S., HOURIET R.,
"Protonation of Anisole and Halobenzenes : Sites and Mechanisms",
ADVANCES IN MASS SPECTROM., VOL. 11B, Ed. P. LONGEVIALLE,
Heyden & Son, London, ISBN 0-86344-002-9, (1989).
199. MOINI M., EYLER J. R.,
"Toward Quantitation of Ion/Molecule Kinetics in Fourier Transform Ion
Cyclotron Resonance Mass Spectrometry",
INT. J. MASS SPECTROM. ION PROC., 87, 29, (1989).
200. IJAMES C. F., WILKINS C. L.,
"First Demonstration of High Resolution Laser Desorption Mass
Spectrometry of High Mass Organic Ions",
J. A. C. S., 110, 2687, (1988).

201. LEDFORD E. B., GHADERI S., WHITE R. L., SPENCER R. B.,
KULKARNI P. S., WILKINS C. L., GROSS M. L.,
"Exact Mass Measurement by Fourier Transform Mass Spectrometry",
ANAL. CHEM., 52, 463, (1980).
-
202. RUSSELL D. H.,
"An evaluation of Fourier transform mass spectrometry for high mass
applications",
MASS SPECTROM. REVS., 5, 167, (1986).
203. LEE E. D., HENION J. D., CODY R. B., KINSINGER J. A.,
"Supercritical Fluid Chromatography/Fourier Transform Mass
Spectrometry",
ANAL. CHEM., 59, 1309, (1987).
204. McLAFFERTY F. W., WILLIAMS E. R., WANG B. H., LOO J. A., LOH
S. Y., HENRY K. D.,
"Tandem Fourier Transform Mass Spectrometry",
ANAL. PROC., 25, 358, (1988).
205. McLAFFERTY F. W.,
"Tandem Mass Spectrometry",
Wiley-Interscience, New York, ISBN 0-471-86597-4, (1983).
206. WISE M. B., BUCHANAN M. V.,
"Fourier Transform tandem Mass Spectrometry for the Qualitative
Analysis of Complex Mixtures",
PROC. 36th. ASMS, San Francisco, (1988).
207. BROWN R. S., WEIL D. A., WILKINS C. L.,
"Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry for the
Characterization of Polymers",
MACROMOLECULES, 19, 1255, (1986).
208. BROWN C. E., KOVACIC P., WILKIE C. A., CODY R. B., HEIN R. E.,
KINSINGER J. A.,
"Laser Desorption/Fourier Transform Mass Spectral Analysis of Various
Conducting Polymers",
SYNT. METALS, 15, 265; (1986).
209. BROWN C. E., KOVACIC P., CODY R. B., HEIN R. E.,
KINSINGER J. A.,
"Laser desorption / Fourier Transform Mass Spectral Analysis of
Heterocyclic Aromatic Polymers",
J. POLY. SCI. Part C, POLY. LETT., 24, 519, (1986).
210. BROWN C. E., KOVACIC P., WILKIE C. A.,
"Polynuclear and Halogenated Structures in Polyphenylenes synthesized
from benzene, biphenyl, and p-terphenyl under various conditions :
characterization by laser desorption / Fourier Transform Mass
Spectrometry",
J. POLY. SCI., 24? 255, (1986).
211. WEIL D. A.,
"Polyamide Characterization by using laser desorption mass
spectrometry",
Documentation Nicolet (1989).

212. HSU A. T., MARSHALL A. G.,
"Identification of Dyes in Solid Poly(methyl methacrylate) by means of
laser desorption Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
Spectrometry",
ANAL. CHEM., 60, 932, (1988).
213. HOLM R., KARAS M., VOGT H.,
"Polymer Investigations with the Laser Microprobe (LAMMA)",
PROC. 3 rd. INTL. LASER MICROPROBE WORKSHOP, Antwerp (1986).
214. SCANLAN F. P., MULLER J. F., ZIEGLER J.M., FIQUET J. M.,
"Direct Analysis of Degraded Resins by Laser Ionization Mass
Spectrometry",
ADVANCES IN MASS SPECTROM., VOL. 11B, Ed. P. LONGEVIALLE,
Heyden & Son, London, ISBN 0-86344-002-9, (1989).
215. SCANLAN F. P., MULLER J. F., FIQUET J. M.,
"Study of Polymer Degradation by Laser Mass Spectrometry",
in MICROBEAM ANALYSIS, Ed. P. E. RUSSELL, San Francisco Press,
345 (1989).
216. NASSOY P., SCANLAN F. P., MULLER J. F., KISTER J.,
"An Analytical Investigation of the Thermal Degradation of a Cation
Exchange Resin - Part 1",
J. ANAL. APPLIED PYROLYSIS, 16, 255, (1989).
217. SCANLAN F. P., MULLER J. F., ZIEGLER J. M., FIQUET J. M.,
"An Analytical Investigation of the Thermal Degradation of a Cation
Exchange Resin - Part 2",
J. ANAL. APPLIED PYROLYSIS, 16, 269, (1989).
218. SCANLAN F. P., MULLER J. F.,
"Analyse de polymères et de leurs pyrolysats par la spectrométrie de
masse à transformée de Fourier",
SPECTRA 2000, 141, 41, (1989).
219. HOLTkamp D., BAYER G., HOLM R.,
"Laser Micro Mass Analysis of Bulk Polymeric Samples",
soumise à MIKROCHIMICA ACTA, Oct. (1989).
220. NYQUIST R. A., KAGEL R. O.,
"Infrared Spectra of Inorganic Compounds",
Academic Press, New York, (1979).
221. Documentation DIONEX
LPN 32611, (1985).
222. "Handbook of Ion Chromatography",
Dionex, ISBN 0-961-7173-0-0.
223. STAUDINGER H., STEINHOFER A.,
"Beitraege Zur Kenntnis der Polystyrole in Uber hochpolymere",
VERBINDUNGEN, (1935).
224. McLAFFERTY F. W.,
"Interpretation of Mass Spectra",
University Science Books, ISBN 0-935702-04-0, (1980).
225. "Eight Peak Index",
Mass Spectrometry Data Center, ISBN 8551-8051, Vol. 1, (1974).

226. BLOCK E.,
"Reactions of Organosulfur Compounds",
Academic Press, New York, (1978).
227. HARTOUGH H. D.,
"The Chemistry of Heterocyclic Compounds - Thiophene and its
derivatives",
Interscience, New York, LCCCN 51-13781, (1952).
228. GARDNER D. M., FRAENKEL G. K.,
J. A. C. S., 78, 3279, (1956).
229. KICE J. L.,
in "Free Radicals", Ed. J. K. KOCHI, Wiley, New York, (1973).
230. SANDLER, KARO,
"Organic Functional Group Preparations", Vol. 12, Academic Press,
(1968).
231. KISHNER H.,
J. RUSS. PHYS. CHEM. SOC., 47, 1102, (1915).
232. TODD D.,
in "Organic Reactions", Vol. 4, Wiley, New York, (1946).
233. ACADEMICIAN B. A., KAZANSKII M., LUKINA Y.,
"Synthesis and catalytic hydrogenation of ciphencyclopropanes",
DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR, VOL. 130, 2, 322, (1960).
234. BEECH S. G., TURNBULL J.H., WILSON W.,
"Alicyclic compounds. Part 1, The formation of cyclopropanes in the
Kishner-Wolff Reduction of unsaturated carbonyl compounds",
J. A. C. S., 914, 4686, (1952).
235. HUANG M. L., CHUNG T. S., KU T. S., CHOW W. Z.,
"Modified Wolff-Kishner Method",
Chemical Abstracts, 59, 11480, (1963).
236. KOHLER E. P., CHADWELL H. M.,
Org. Synth., Coll., Vol.1, 78, (1941).
237. WATTANASIN S., MURPHY W. S.,
"An Improved Procedure for the preparation of Chalcones and related
Enones",
SYNTHESIS, 647, aug. (1980).
238. OVERBERGER C. G., ANSELME J. P.,
"Azo compounds. Five membered cyclic azo compounds",
J. A. C. S., 86, 658, (1964).
239. VORONKOV M. G., UDRE V., TAUBE A.,
KHIM. GETEROSIKL. SOEDIN., 7(6), 755 (1971).
Chem. Abs. Vol. 76, 347, (1972).
240. BAUMANN, FROMM,
BER, 28, 890, (1895).
241. GLASS H. B., REID E. E.,
"The direct introduction of sulfur into aromatic hydrocarbons",
J. A. C. S., 51, 3428, (1929).

242. LEE M. L., NOVOTNY M. V., BARTLE K. D.,
"Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds",
Academic Press, New York, ISBN 0-12-440840-0, (1981).
243. JOSEFSSON B.,
in "Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons",
Marcel Dekker, ISBN 0-8247-1845-3, (1983).
244. MEYERSON S., FIELDS E. K.,
"Organic Ions in the Gas Phase - Mass spectra of Phenylthiophenes",
Org. Mass Spectrom., 1, 263, (1968).
245. PORTER Q. N.,
"Mass Spectrometric Studies",
AUST. J. CHEM., 20, 103, (1967).
246. PORTER Q. N.,
"Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, 2nd. Ed.,
Wiley-Interscience, New York, ISBN 0-471-09901-5, (1985).
247. WERINGA W. P., SINNIGE H. J. M., JANSSEN M. J.,
Org. Mass Spectrom., 5, 139, (1971).
248. JUNGFLEISCH E., BRUNEL L.,
J. PHARM. CHIM. 7, 8, 145, (1913).
(actuellement ANNALES PHARMACEUTIQUES FRANCAISES, Institut
National Agronomique).
249. JUNGFLEISCH E., BRUNEL L.,
"Sur le soufre mis en liberté dans l'action entre l'acide sulfureux et l'eau",
COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE DES SCIENCES,
Paris, 28 juillet (1913).
250. FOERSTER, LANGE, DROSSBACH, SEIDEL,
Z. ANORG. CHEM., 128, 245, (1923).

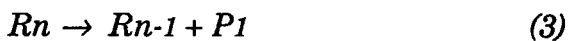
ANNEXES

ANNEXE 1

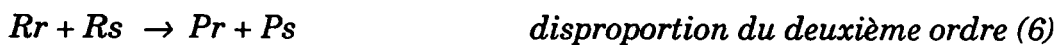
FORMULES CINÉTIQUES DES VITESSES DE DÉGRADATION DE
POLYMERES SOLIDES

Les formules générales seront abordées; elles sont correctes pour des polymères dont la distribution du poids moléculaire est régulière ou non-régulière (21).

La dégradation d'un nombre de macromolécules P_n du degré de polymérisation n est traitée selon les trois étapes : initiation, propagation, et terminaison.

Initiation*Propagation*

Un cas spécial est la propagation par transfert intramoléculaire; cela donne des fragments moléculaires plus grands que le monomère.

*Terminaison*

La vitesse de changement en concentration des macromolécules P_n est donnée par la différence entre la vitesse de formation par les formules (4) à (7), et la vitesse de disparition par les formules (1), (2) et (4);

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & -k_s (n-1)P_n - k_E P_n - k_1 (R/V)(n-1)P_n \\ & + k_1 \frac{R}{V} \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_1 \frac{R_n}{V} \sum_{n=L}^{\infty} n P_n + k_T \alpha_n \end{aligned}$$

Ceci est valable si le monomère est volatil.

La six termes de la formule développée représente :

- (1) la vitesse de disparition par rupture aléatoire, (formule 1);
- (2) la vitesse de disparition par l'initiation en bout de chaîne, (formule 2);
- (3) la vitesse de disparition par l'initiation en transfert intramoléculaire, (formule 4);
- (4) la vitesse de formation par transfert, Pr (formule 4);
- (5) la vitesse de formation par terminaison d'un radical par transfert Ps, (formule 4);
- (6) la vitesse de formation due aux réactions de terminaison, (formules 5 à 7).

R est le nombre total des radicaux,

V le volume d'échantillon,

$$R/V = \bar{R},$$

L est le degré de polymérisation de la plus petite molécule non-volatile dans l'échantillon et,

$$\alpha \begin{cases} R_n, \text{ si la terminaison est du premier ordre,} \\ R_n \times R/V \text{ s'il y a une disproportion du deuxième ordre,} \\ \frac{1}{2} \sum_{i+j=n} R_i R_j / V, \text{ s'il y a une recombinaison du deuxième ordre.} \end{cases}$$

On peut montrer,

$$k_1 \frac{R_n}{V} \sum_{n=i}^{\infty} n P_n = k_1 R_n \frac{d_0}{m_0}$$

où d_0 est la densité de l'échantillon.

Alors, notre formule développée devient :

$$\frac{dP_n}{dt} = - (n-1)(k_s + k_1 \bar{R}) P_n - k_E P_n + k_1 \frac{d_0}{m_0} R_n + k_1 \bar{R} \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_T \alpha_n$$

La vitesse de changement de la concentration des espèces radicalaires, R_n , obtenue de la même manière est donnée par :

$$\frac{dR_n}{dt} = (2k_s + k_1 \bar{R}) \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j + k_E P_{n+1} - \left(\frac{k_1 d_0}{m_0} + k_p + k_T \beta \right) R_n + k_p R_{n+1}$$

où

$\beta = 1$ pour une terminaison du premier ordre, ou

$\beta = R/V = R$ pour une terminaison du deuxième ordre

Nous pouvons appliquer le principe de l'état stationnaire qui simplifie cette formule. De cette formule on peut obtenir également la relation pour la variation du nombre total de molécules du polymère ou la vitesse de perte de poids. Aussi ces formules peuvent être encore simplifiées selon les processus particuliers de l'initiation, de la terminaison, ou de la distribution du poids moléculaire ou la concentration de radicaux.

ANNEXE 2**CONDITIONS D'ANALYSE STANDARD****- GC-MS**

Chromatographe : Carlo Erba

Colonne capillaire : phase stationnaire SE30 (un silicone),

longueur : 25 m, largeur : 0,3 mm

Température d'injection : 300 °C, colonne à 150°C montée en température 5°C / min à 300 °C

injection : 1-2 µl

Gaz vecteur : He

Interface : split

Spectromètre de masse : Nermag R 1010-C quadrupôle ions positifs EI 70 eV, gamme de masse 0 - 600 daltons résolution 1000 à 50% vallée

Système d'exploitation : Digital PDP 11/23

Bibliothèque de spectres : EPA/NIH 33 849 spectres

- LAMMA-500

Longueur d'onde : 286,5 ou 225 nm

En ions positifs ou ions négatifs

Gamme de masse : 0 à 740 daltons

Résolution 800 à la masse 208 daltons à 10% vallée

Echantillon placé sur les grilles de microscopie électronique en cuivre ou nickel avec ou sans film de formvar.

- LD-FTMS Microprobe

Longueur d'onde : 286,5 ou 249 nm

Support d'échantillon : résine "Spurr" (méthacrylate)

En ions positifs ou négatifs

Gamme de masse : 18 à 3000 daltons

Résolution variant de quelques centaines à quelques milliers en mode directe ou hétérodyne

- Py-GC-MS

Pyrolyseur du type filament (Gridel Co.)

Tpy 900 °C

Tpy 10 s

GC-MS Hewlett Packard HP 5992A

Ions positifs EI 70 eV

gaz vecteur : He

- NMR

Bruker 400 MHz (1H), 100 MHz (13C)

Perkin-Elmer 60 MHz (1H), spectromètre utilisé pour les analyses de contrôle des produits de synthèses. solvant CDCl₃

- FTIR

Nicolet 20 SX

Nicolet 20 F pour IR lointain

- DSC

DuPont 9900

Température : 0 à 400 °C, 20°C/min

- Chromatographie Ionique IC

Dionex 16 IC

Dionex Anion micro membrane suppressor

Dionex Potentiostat

Colonne A55, A51

Intégrateur ENICA 10

- ESR

Bruker ER 200 D

Les mesures de pH ont été réalisées avec un pH mètre de marque Radiometer Copenhagen pH M62, serial no. 273187, équipé d'une électrode standard calomel. L'appareil a été calibré avec une solution tampon à pH = 7.

Pour les mesures de conductivité, un appareil Tacussel CD 6 NG serial no. 69276 a été employé avec une électrode de même marque CM 02/55/6, serial no. 405621.

ANNEXE 3

PARAMETRES D'ANALYSE LAMMA-500

Figure 50 : Spectres de la résine neuve

a) plage de masse de 10 à 200 daltons; longueur d'onde 286,5 nm; ions positifs.

b) plage de masse de 23 à 253 daltons; longueur d'onde 286,5 nm; ions négatifs.

Figure 97 : Résine A-21

a) non-dégradée

Spectre A-21 NEUVE $\Sigma 100$ IONS +

obtenu le 07-03-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes $c1=0.208362$ et $c2=3.675482$

intensité maximale 188.8 mV

de la masse 1 à la masse 200 avec un bruit de 4 mV

b) légèrement dégradée

Spectre A-21 200°/2H $\Sigma 100$ 1+

obtenu le 07-09-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes $c1=-.035659$ et $c2=3.707524$

intensité maximale 173.7562 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2.5 mV

c) bien dégradée

Spectre A-21 400°/2H $\Sigma 100$ 3+

obtenu le 07-09-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes $c1=-.080187$ et $c2=3.719936$

intensité maximale 158.6562 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

Figure 100 : Résine IRA-900

a) non-dégradée

Spectre IRA-900 NEUVE $\Sigma 100$ IONS +
obtenu le 07-10-1989
LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm
Sensibilité : 0.1 V
Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
linéarisé avec les constantes c1=-.010659 et c2=3.707524
intensité maximale 188.8 mV
de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

b) légèrement dégradée

Spectre IRA-900 300°/2H $\Sigma 100$ 4+
obtenu le 07-10-1989
LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm
Sensibilité : 0.1 V
Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
linéarisé avec les constantes c1=0.093894 et c2=3.677382
intensité maximale 185.7625 mV
de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

c) bien dégradée

Spectre IRA-900 400°/2H $\Sigma 100$ 2+
obtenu le 07-10-1989
LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm
Sensibilité : 0.1 V
Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
linéarisé avec les constantes c1=-.030659 et c2=3.707524
intensité maximale 170.2906 mV
de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

Figure 104 : Résine IRP-64

a) non-dégradée

Spectre IRP-64 NEUVE $\Sigma 100$ IONS -

obtenu le 07-09-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes c1=0.011936 et c2=3.703613

intensité maximale 168.6562 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2.5 mV

b) légèrement dégradée

Spectre IRP-64 300°/2H $\Sigma 100$ 1-

obtenu le 07-06-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes c1=-.020031 et c2=3.703006

intensité maximale 138.4187 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2.5 mV

c) bien dégradée

Spectre IRP-64 400°/2H $\Sigma 100$ 3-

obtenu le 07-06-1989

LASER : Energie 2 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes c1=0.020262 et c2=3.706948

intensité maximale 57.51249 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2.5 mV

Figure 106 : ARC 9351

a) non-dégradée

Spectre ARC 9351 NEUVE $\Sigma 100$ IONS -
 obtenu le 07-11-1989
 LASER : Energie 2 μJ / Longueur d'onde 286 nm
 Sensibilité : 0.1 V
 Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
 linéarisé avec les constantes $c1=-.010405$ et $c2=3.703915$
 intensité maximale 186.275 mV
 de la masse 1 à la masse 200 avec un bruit de 2 mV

b) légèrement dégradée

Spectre ARC 9351 300°/2H $\Sigma 100$ IONS -
 obtenu le 07-11-1989
 LASER : Energie 2 μJ / Longueur d'onde 286 nm
 Sensibilité : 0.1 V
 Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
 linéarisé avec les constantes $c1=-.011672$ et $c2=3.700091$
 intensité maximale 114.0344 mV
 de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

c) bien dégradée

Spectre ARC 9351 400°/2H $\Sigma 100$ IONS -
 obtenu le 07-11-1989
 LASER : Energie 2 μJ / Longueur d'onde 286 nm
 Sensibilité : 0.1 V
 Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s
 linéarisé avec les constantes $c1=-.098651$ et $c2=3.724990$
 intensité maximale 133.0187 mV
 de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

Figure 110 : Dépôt du soufre sur les parois de l'ampoule

Spectre ARC 9351 400°/2H DEPOT Σ 100 1-

obtenu le 07-12-1989

LASER : Energie 5 μ J / Longueur d'onde 286 nm

Sensibilité : 0.1 V

Balayage temps : 5E-09 s / Retard temps : 0 s

linéarisé avec les constantes $c1=-.021217$ et $c2=3.709184$

intensité maximale 185.3531 mV

de la masse 1 à la masse 400 avec un bruit de 2 mV

ANNEXE 4

PARAMETRES D'ANALYSE FTMS

Figure 51 : Spectres de la résine neuve

a) en ions positifs

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.032	LD+
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = 2.000 V	
BEM = 100.000 →sec.		VNB = .000 V	VBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 0. dB		
ES1 = .000 Hz		ET1 = .000 sec.		
EL1 = .000 Hz		EH1 = .000 Hz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = 2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 →sec.	DEL = 200.000 →sec.	
TTX = 833.333 →sec.		TRX = 6.448 msec.	TIM = 1.009 sec.	
NSW = 10.		NIN = 10.	FNC = 3.	
NDP = 32768.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TP2 = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 18.621 amu	RMA = 500.000 amu	
PRS = 1.7×10^0 .		PRA = 1.7×10^0 .		
ECC = .000 A		RPC = .000		

b) en ions négatifs

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.037	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 100.000 →sec.		VNB = .000 V	VBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 5. dB		
ES1 = 50.000 Hz		ET1 = 149.414 →sec.		
EL1 = 599.382 KHz		EH1 = 606.853 KHz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 →sec.	DEL = 200.000 →sec.	
TTX = 833.333 →sec.		TRX = 6.448 msec.	TIM = 1.009 sec.	
NSW = 10.		NIN = 10.	FNC = 4.	
NDP = 32768.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TP2 = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 18.621 amu	RMA = 500.000 amu	
PRS = 1.7×10^0 .		PRA = 1.7×10^0 .		
ECC = .000 A		RPC = .000		

Figure 112 : Spectres FTMS pour caractériser l'état de dégradation de la résine.

a) non-dégradée

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.050	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 400.000 \rightarrow sec.		VNB = .000 V	UBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 5. dB		
ES1 = 50.000 Hz		ET1 = 149.414 \rightarrow sec.		
EL1 = 599.382 KHz		EH1 = 606.853 KHz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 \rightarrow sec.	DEL = 200.000 \rightarrow sec.	
TTX = 833.333 \rightarrow sec.		TRX = 6.448 msec.	TIM = 1.009 sec.	
NSW = 100.		NIN = 29.	FNC = 9.	
NDF = 32768.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TP2 = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 18.621 amu	RMA = 250.000 amu	
PRS = 5.0 x 10 ⁰⁰		PRA = 5.0 x 10 ⁰⁰		
ECC = .000 A		RPC = .000		

b) légèrement dégradée

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.038	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 100.000 \rightarrow sec.		VNB = .000 V	UBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 5. dB		
ES1 = 50.000 Hz		ET1 = 149.414 \rightarrow sec.		
EL1 = 599.382 KHz		EH1 = 606.853 KHz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 \rightarrow sec.	DEL = 200.000 \rightarrow sec.	
TTX = 833.333 \rightarrow sec.		TRX = 6.448 msec.	TIM = 1.009 sec.	
NSW = 10.		NIN = 10.	FNC = 6.	
NDF = 32768.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TP2 = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 18.621 amu	RMA = 500.000 amu	
PRS = 1.7 x 10 ⁰⁰ .		PRA = 1.7 x 10 ⁰⁰ .		
ECC = .000 A		RPC = .000		

c) bien dégradée

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351-300/24	ARC.039	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = ANALYZER	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 400.000 \rightarrow sec.		VNB = .000 V	VBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 0. dB		
ES1 = .000 Hz		ET1 = .000 sec.		
EL1 = .000 Hz		EH1 = .000 Hz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 \rightarrow sec.	DEL = 200.000 \rightarrow sec.	
TTX = 833.333 \rightarrow sec.		TRX = 6.448 msec.	TIM = 1.009 sec.	
NSW = 0.		NIN = 26.	FNC = 7.	
NDP = 32768.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TPZ = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 18.621 amu	RMA = 500.000 amu	
PRS = 2.0×10^{00}		PRA = 3.3×10^{00}		
ECC = .000 A		RPC = .000		

Figure 113 : Spectres des ions soufrés
a) des ions S- et SH-

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.059	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 400.000 \rightarrow sec.		VNB = .000 V	VBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 0. dB		
ES1 = .000 Hz		ET1 = .000 sec.		
EL1 = .000 Hz		EH1 = .000 Hz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 \rightarrow sec.	DEL = 200.000 \rightarrow sec.	
TTX = 833.333 \rightarrow sec.		TRX = 24.880 msec.	TIM = 1.028 sec.	
NSW = 100.		NIN = 100.	FNC = 10.	
NDP = 131072.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TPZ = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 31.500 amu	RMA = 33.500 amu	
PRS = 5.0×10^{00}		PRA = 5.0×10^{00}		
ECC = .000 A		RPC = .000		

b) de l'ion C2SH-

TTL = FPS	9/20/89	ARC9351	ARC.0551	LD-
MOD = DIR		EXN = SLE	REC = SOURCE	
QNC = 500.000 msec.		QND = 1.000 msec.	VTR = -2.000 V	
BEM = 400.000 \rightarrow sec.		VNB = .000 V	VBM = .000 V	
DL1 = .000 sec.		AT1 = 0. dB		
ES1 = .000 Hz		ET1 = .000 sec.		
EL1 = .000 Hz		EH1 = .000 Hz		
ES2 = .000 Hz		ET2 = .000 sec.		
EL2 = .000 Hz		EH2 = .000 Hz		
DL2 = .000 sec.		AT3 = 0. dB	DL5 = .000 sec.	
ES3 = .000 Hz		ET3 = .000 sec.		
EL3 = .000 Hz		EH3 = .000 Hz		
ES4 = .000 Hz		ET4 = .000 sec.		
EL4 = .000 Hz		EH4 = .000 Hz		
		DL7 = .000 sec.	VCL = -2.000 V	
DL3 = .000 sec.		DL4 = 200.000 \rightarrow sec.	DEL = 200.000 \rightarrow sec.	
TTX = 833.333 \rightarrow sec.		TRX = 12.592 msec.	TIM = 1.015 sec.	
NSW = 100.		NIN = 100.	FNC = 12.	
NDP = 65536.		ZFL = 2.		
REF = 2.667 MHz		TPZ = .000 deg.	FDB = .000 Hz	
SWR = 3.200 KHz			AT2 = 0. dB	
BWI = 2.667 MHz		LOF = .000 Hz	HIF = 2.667 MHz	
MFV = 3.181 Tesla		LMA = 55.500 amu	RMA = 57.500 amu	
PRS = 5.0 x 10 ⁰⁰		PRA = 5.0 x 10 ⁰⁰		
ECC = .000 A		RPC = .000		

ANNEXE 5

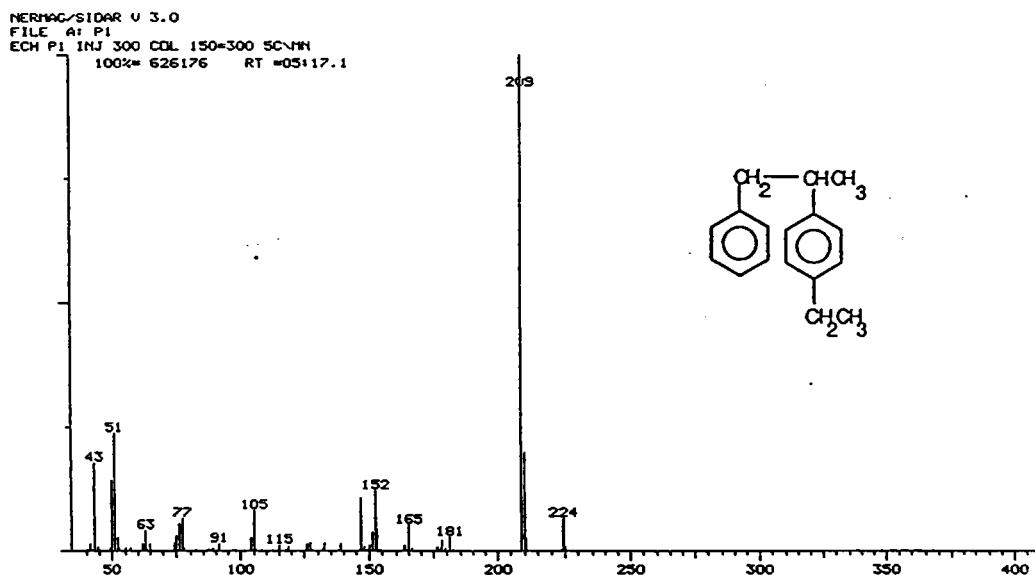
Attribution de structures probables pour des composés classés par famille (correspondant aux tableaux 30 et 31).

Nous allons présenter les composés qui ont une abondance supérieure à 8% du mélange. Dans le cas où la recherche par la bibliothèque de spectres a paru utile, ces résultats seront montrés (une valeur de l'indice de probabilité "SI" supérieure à 70 est importante).

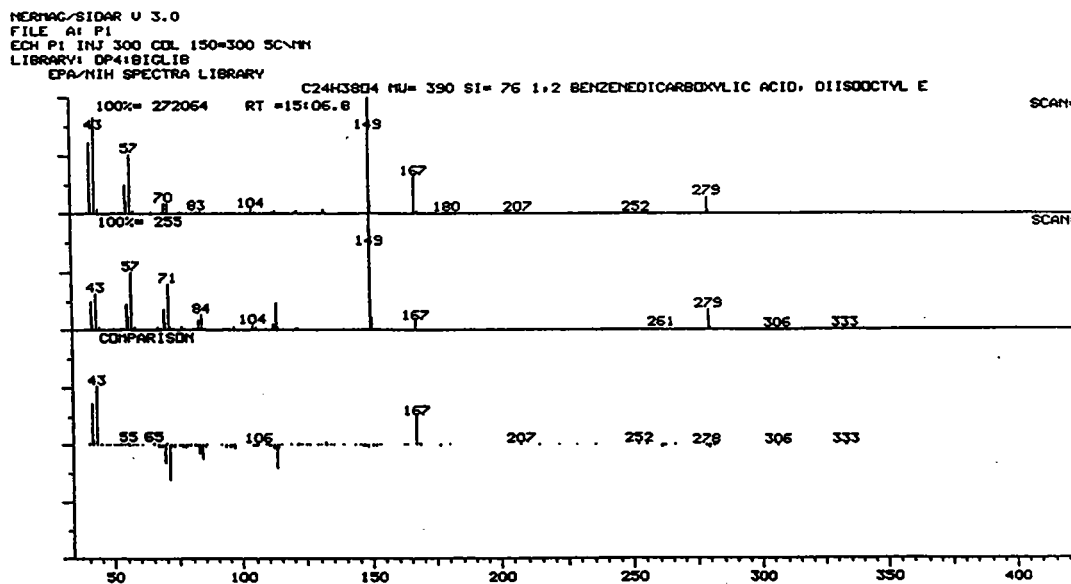
Tableau 30

EMA3-P1

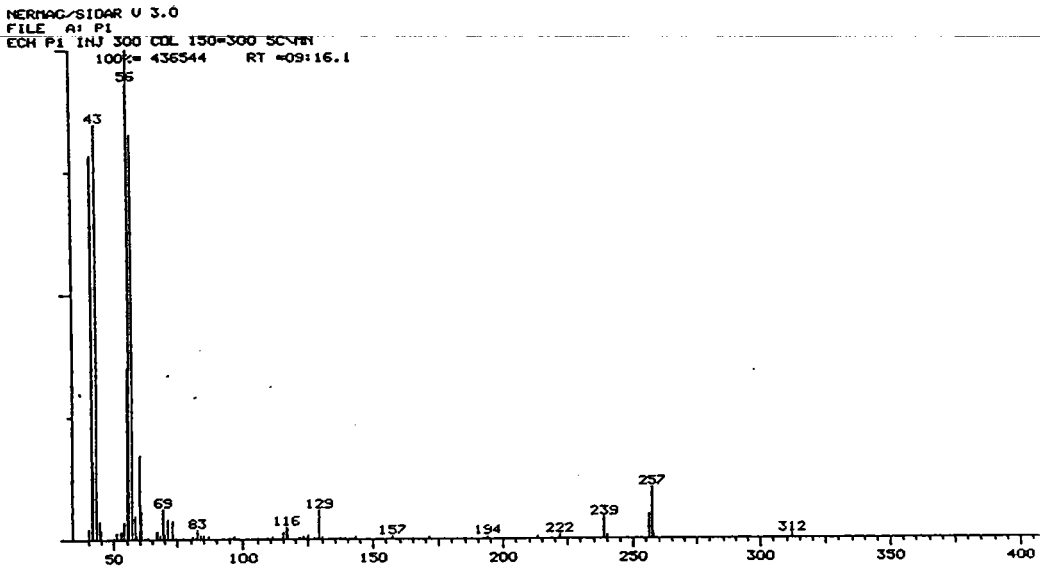
- m/z 224 ; RT = 5:17 ; abondance relative 14,4%
- attribution : dérivé du dimère du styrène ou styrène-DVB



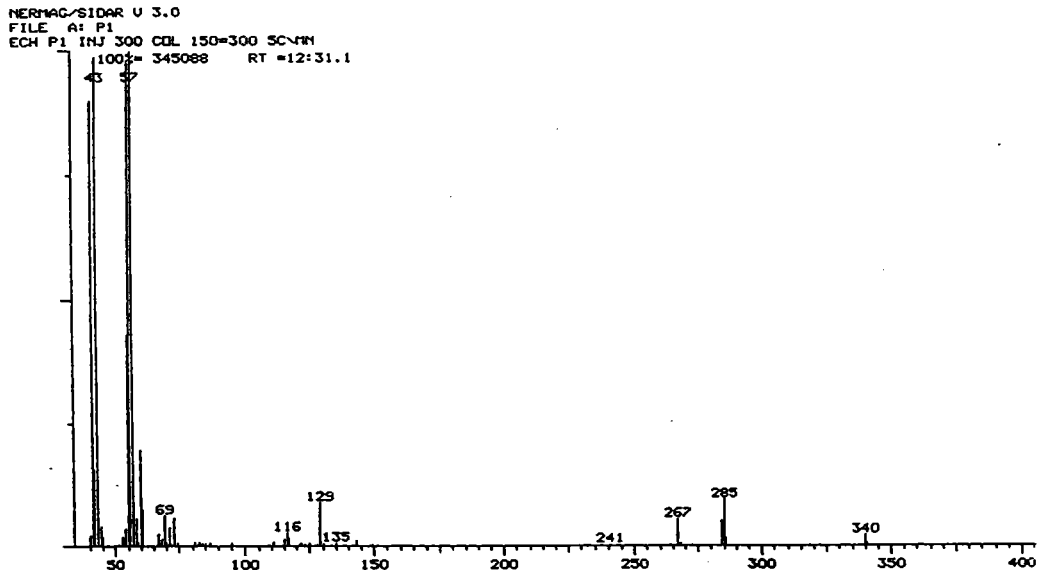
- m/z 279 ; RT = 15:06 ; abondance relatif 18,7%
- attribution : dérivé de l'acide benzènedicarboxylique (SI = 76), (ces types de composés sont connus pour leurs propriétés plastifiantes).



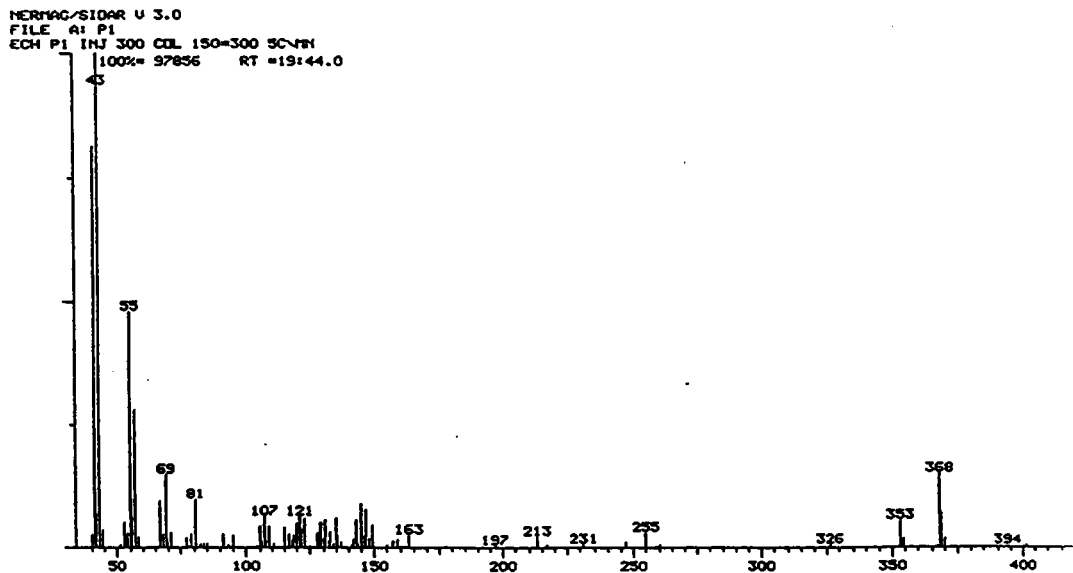
- m/z difficile à distinguer ; RT = 9:16 ; abondance relative = 18,7%
attribution : pics à m/z 43, 57, 71, caractéristiques de la serie alcane.



- m/z difficile à distinguer ; RT = 12:31 ; abondance relative = 21,1%
attribution : pics à m/z 43, 57, 71, caractéristiques de la serie alcane.

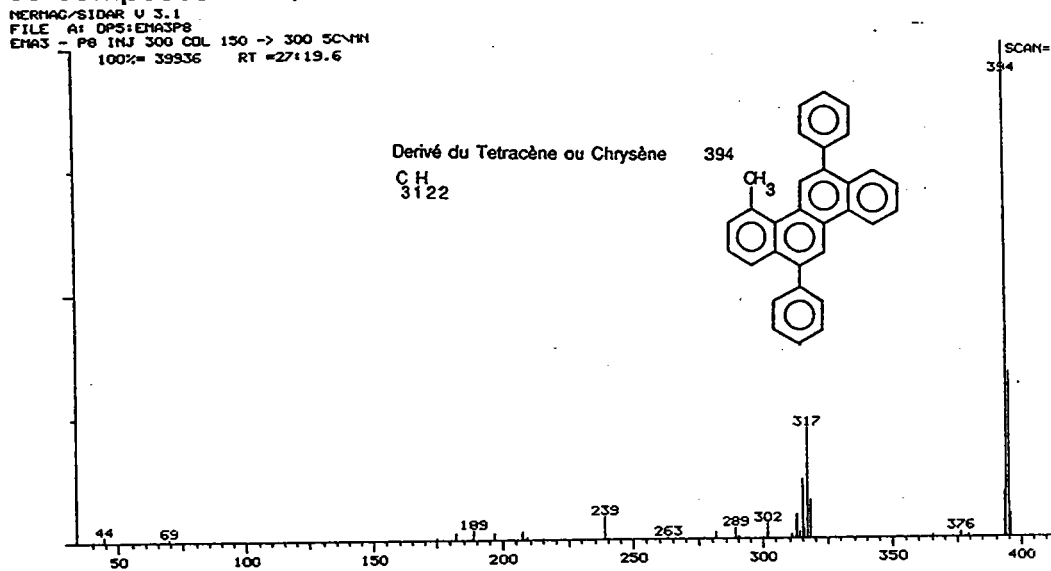


- m/z difficile à distinguer ; RT = 19:44 ; abondance relative = 8,6%
attribution : écarts entre pics de basse masse de m/z 14, caractéristiques de la serie alcane.

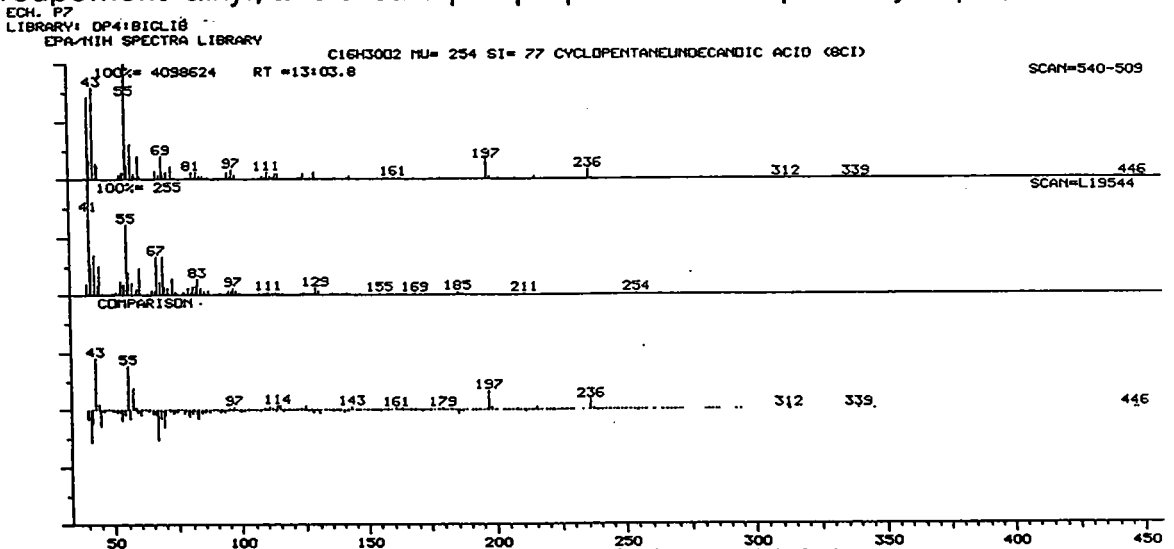


EMA3-P8

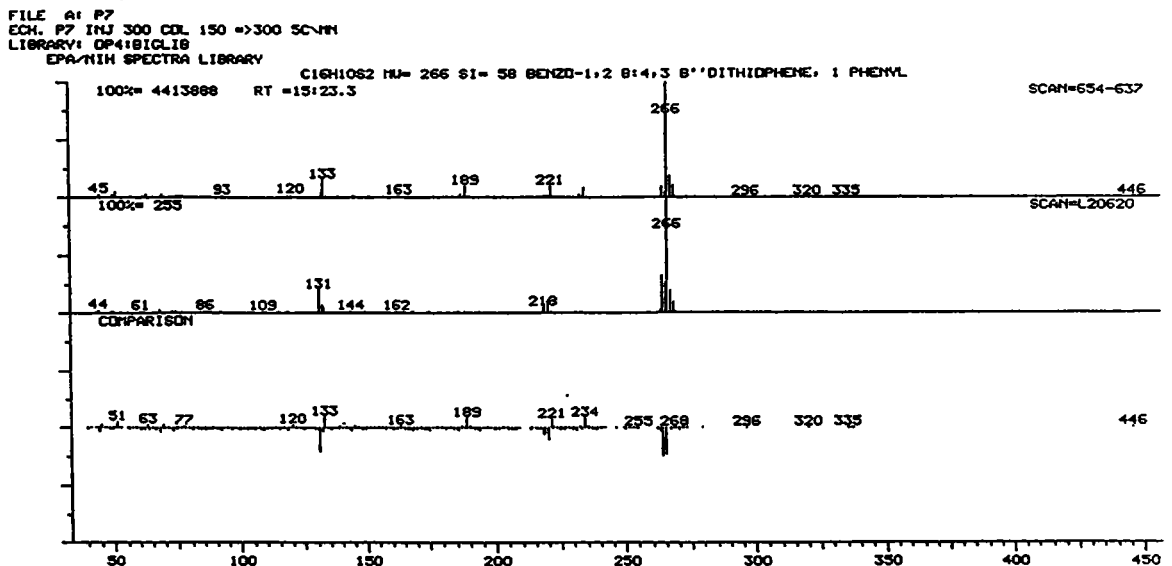
• m/z 394 ; RT = 27:19 ; abondance relative = 13,5%
 attribution : dérivé du chrysène ou tetracène, (spectre caractéristique des composés HAP).

EMA5-P7

• m/z difficile à distinguer ; RT = 13:03 ; abondance relative = 33%
 attribution : pics de basse masse caractéristiques de la perte du groupement alkyl; la bibliothèque propose un composé cyclique, SI=77.



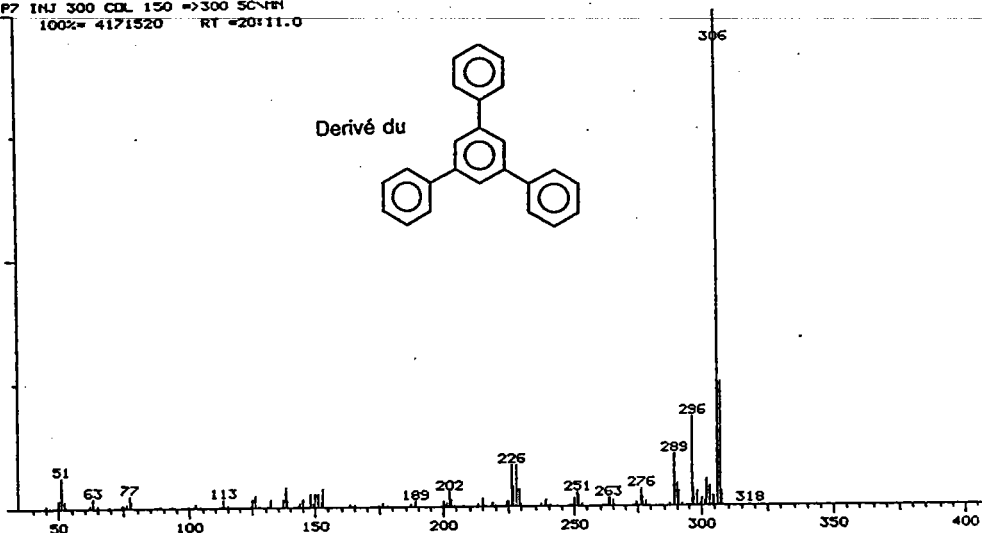
• m/z 266 ; RT = 15:12 ; abondance relative = 11,6%
 attribution : les intensités isotopiques suggèrent un composé disulfuré, présence du m/z 77 (aromatique) ; la bibliothèque propose un dithiophène.



326

• m/z 306 ; RT = 20:11 ; abondance relative = 14,1%
attribution : dérivé du 1,3,5-triphénylbenzène.

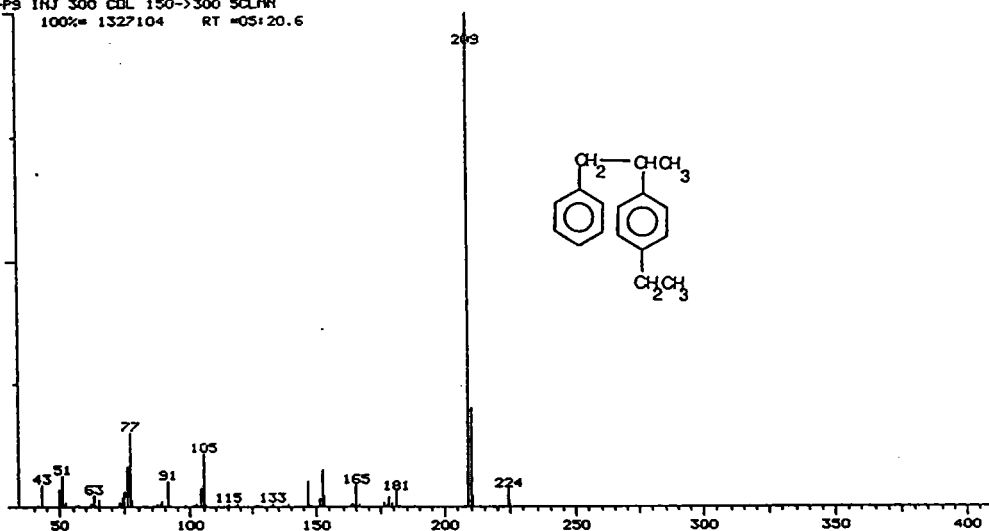
NERNAG/SIDAR U 3.0
FILE A1 P7
ECH. P7 INJ 300 COL 150 =>300 SCLM
100%= 4171520 RT =20:11.0



EMA6-P9

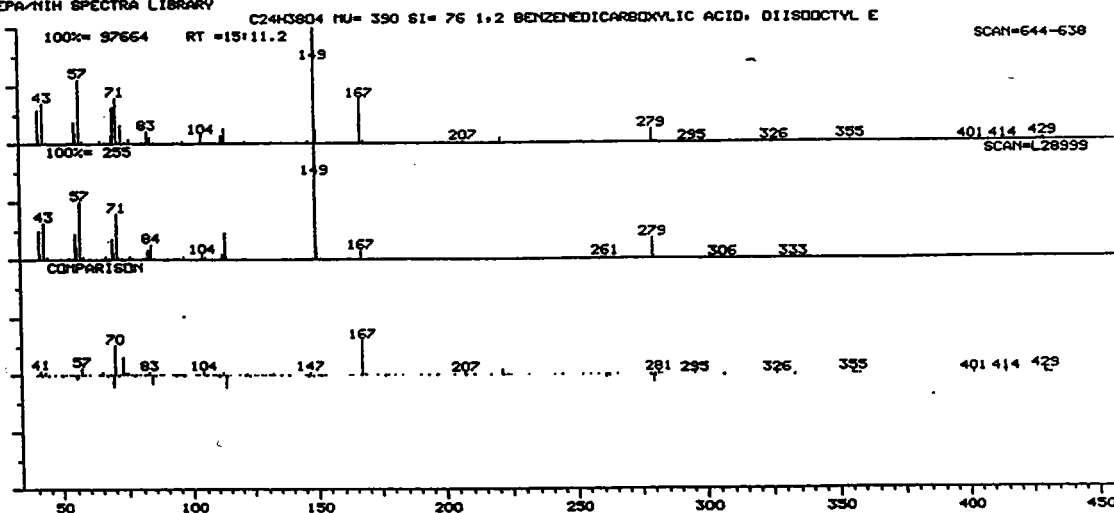
• m/z 224 ; RT = 5:20 ; abondance relative 50%
attribution : dérivé du dimère du styrène ou styrène-DVB

NERNAG/SIDAR U 3.1
FILE A1 DPS1EMA6P9
EMA6-P9 INJ 300 COL 150->300 SCLM
100%= 1327104 RT =05:20.6



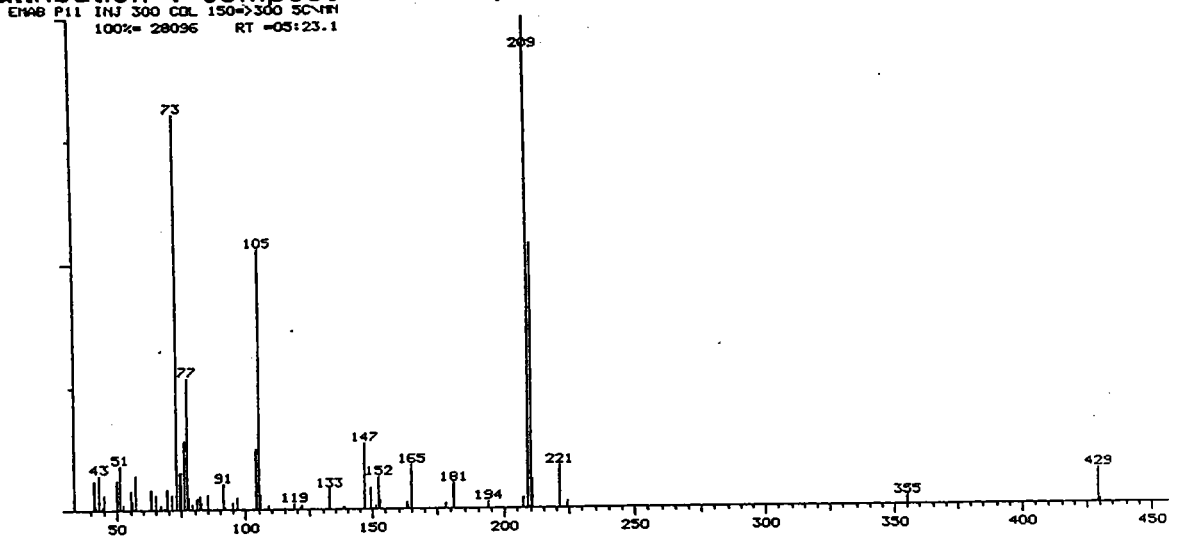
• m/z difficile à distinguer ; RT = 15:11 ; abondance relative = 9%
attribution : dérivé de l'acide benzoedicarboxylique (SI = 76), (ces types de composés sont connus pour leurs propriétés plastifiantes).

NERNAG/SIDAR U 3.1
FILE A1 DPS1EMA6P9
EMA6-P9 INJ 300 COL 150->300 SCLM
LIBRARY: DP4:BIOLIB
EPA-NIH SPECTRA LIBRARY

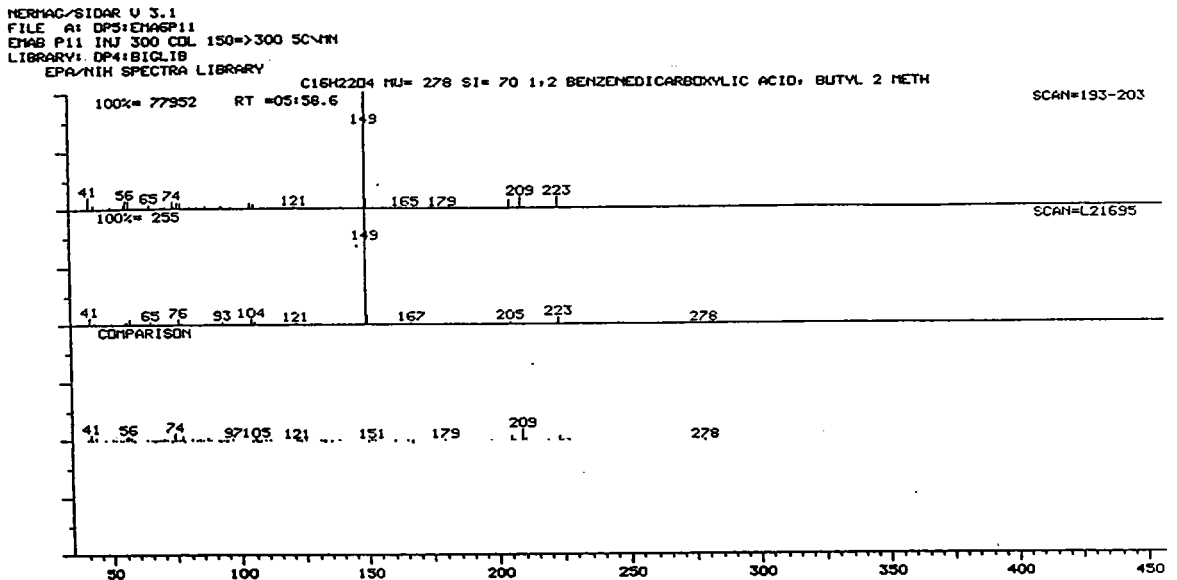


EMA6-P11

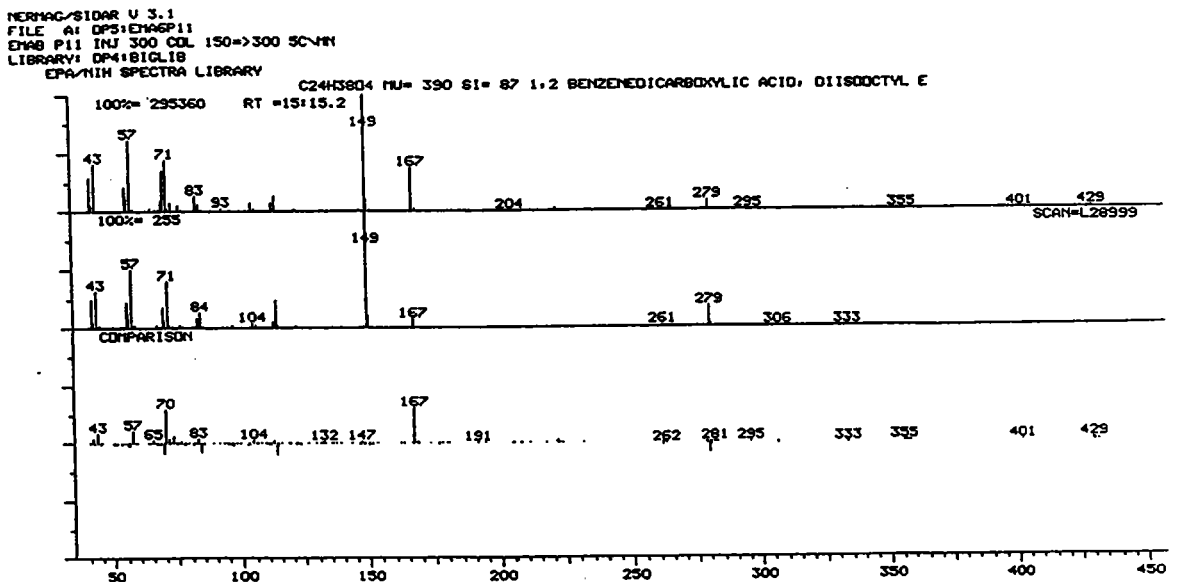
- m/z difficile à distinguer (contient impureté) ; RT = 5:23 ;
abondance relative 9,2%
attribution : composé aromatique.



- m/z 223; RT = 5:58 ; abondance relative 13,6%
attribution : dérivé de l'acide benzènedicarboxylique (SI = 70), (ces types de composés sont connus pour leurs propriétés plastifiantes).

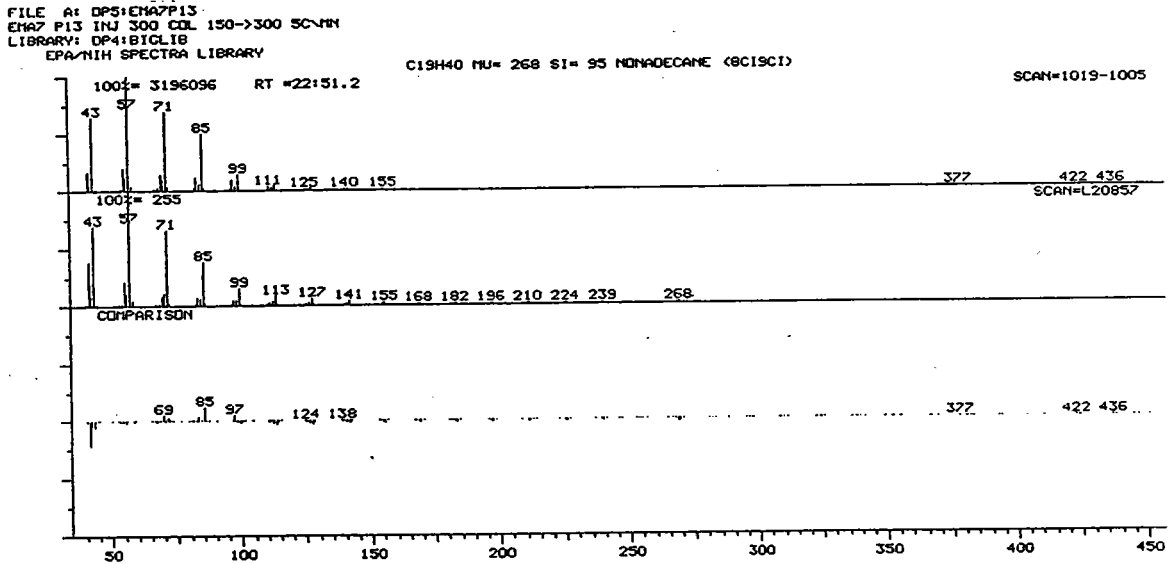


- m/z difficile à distinguer ; RT = 15:15 ; abondance relative 76%
attribution : dérivé de l'acide benzènedicarboxylique (SI = 87), (ces types de composés sont connus pour leurs propriétés plastifiantes).

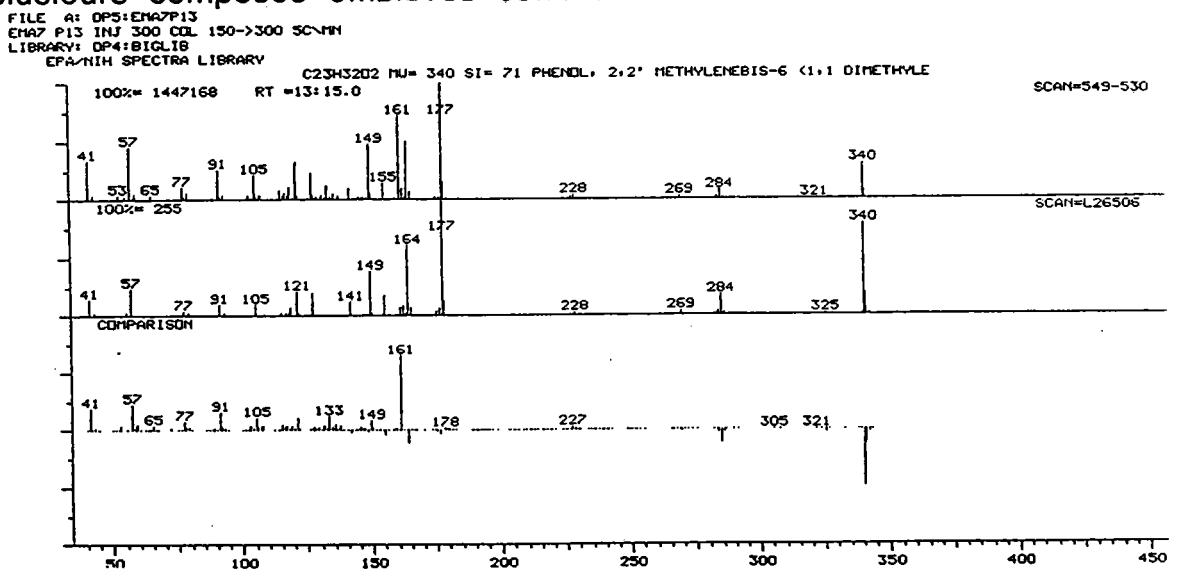


EMA7-P13

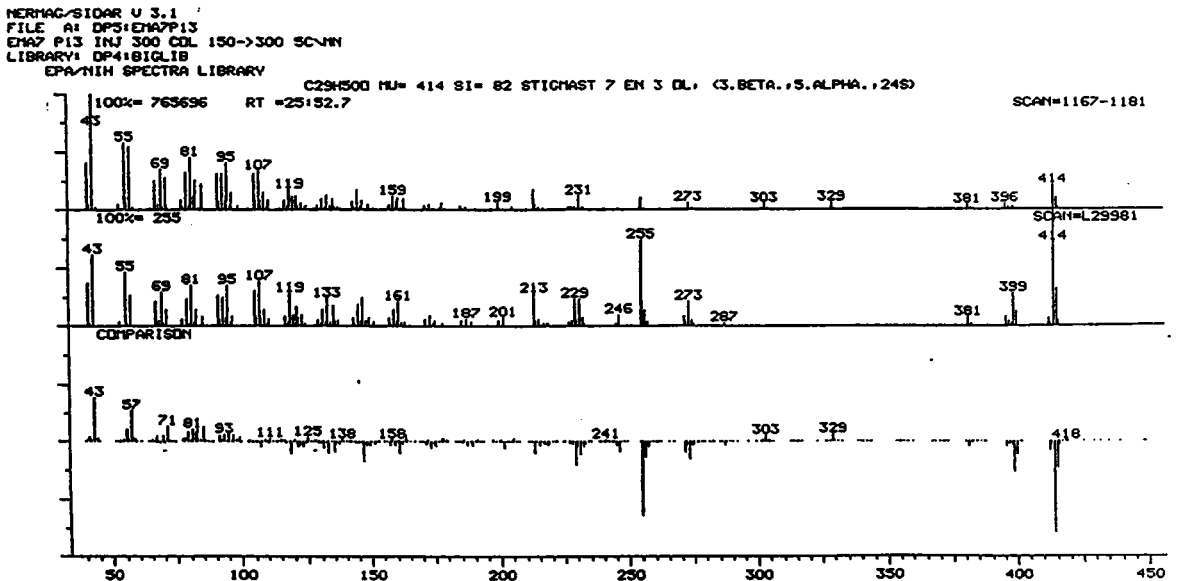
• m/z difficile à distinguer ; RT = 22:51 ; abondance relative 8,4%
 attribution : pics à m/z 43, 57, 71, caractéristiques de la serie
 alcane, la bibliotheque propose le nonadecane à SI = 95.



• m/z 340 ; RT = 13:15 ; abondance relative 8,8%
 attribution : derivé phenolique (SI = 71), la bibliotheque suggère
 plusieurs composés emlovés comme antioxydants.



• m/z 414 ; RT = 25:52 ; abondance relative 8,2%
 attribution : la bibliotheque suggère un composé derivé du stigmast-
 7-en-ol (probablement un antioxydant) avec un SI = 82.

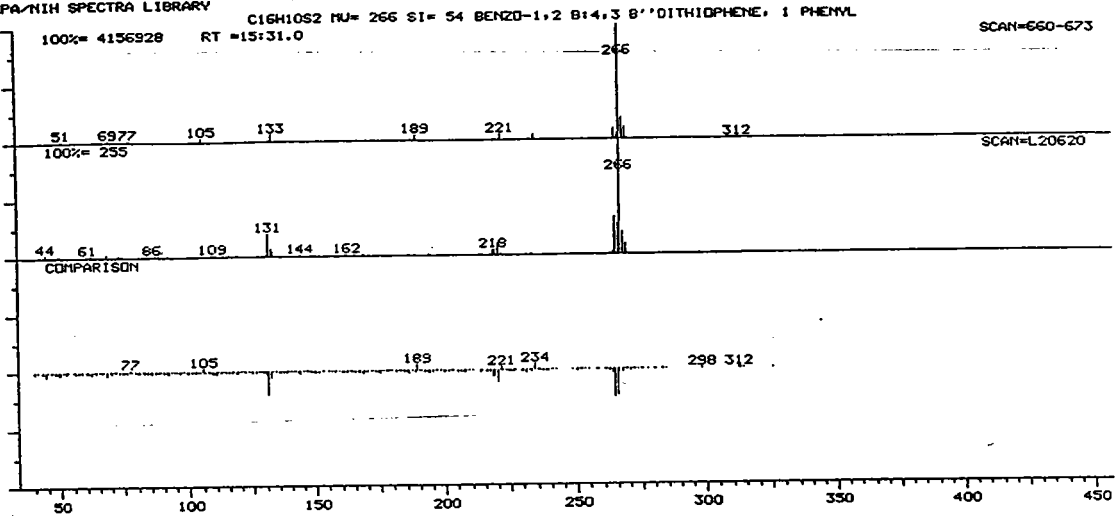


EMA8-P16

• m/z 266 ; RT = 15:31 ; abondance relative = 16,8%

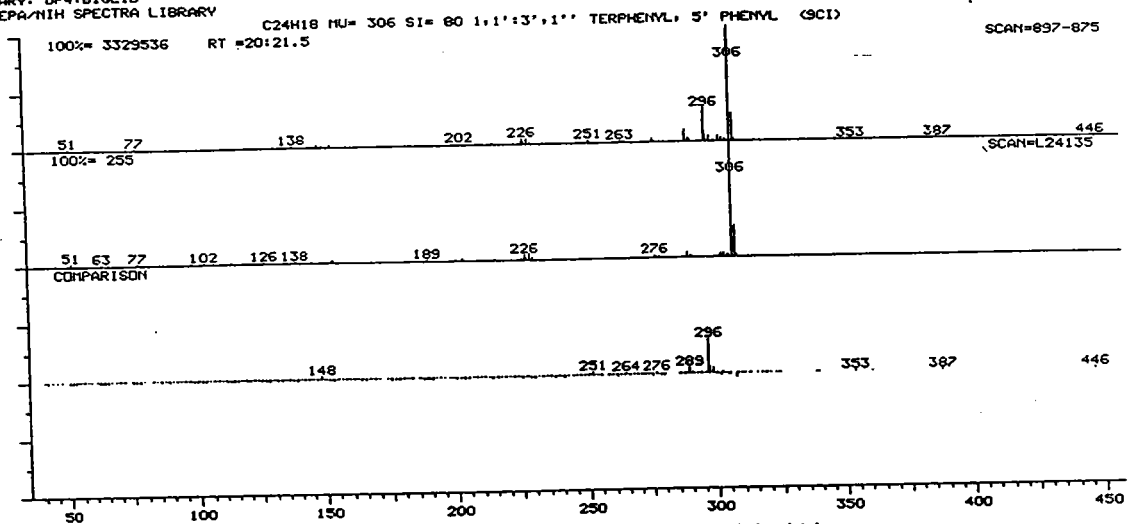
attribution : les intensités isotopiques suggèrent un composé disulfuré, présence du m/z 77 (aromatique) ; la bibliothèque propose un dithiophène.

FILE A: DPS:EMA8P16
EMA8 - P16 INJ 300 COL 150 -> 300 SC-NH
LIBRARY: DP4:BIGLIB
EPA/NIH SPECTRA LIBRARY



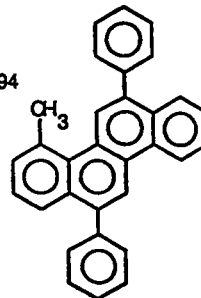
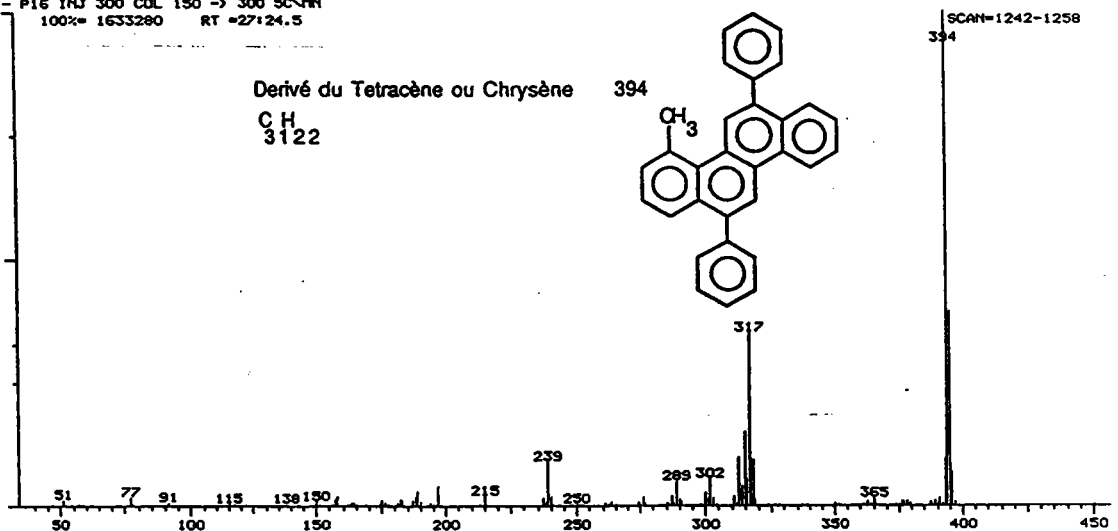
• m/z 306 ; RT = 20:21 ; abondance relative = 33,2%
attribution : la bibliothèque suggère un dérivé du 1,3,5-triphénylbenzène avec un SI = 80.

FILE A: DPS:EMA8P16
EMA8 - P16 INJ 300 COL 150 -> 300 SC-NH
LIBRARY: DP4:BIGLIB
EPA/NIH SPECTRA LIBRARY



• m/z 394 ; RT = 27:24 ; abondance relative = 11,4%
attribution : dérivé du chrysène ou tetracène, (spectre caractéristique des composés HAP).

NERMAC/SIDAR U 3.1
FILE A: DPS:EMA8P16
EMA8 - P16 INJ 300 COL 150 -> 300 SC-NH
100%= 1633280 RT =27:24.5



SCANLAN Francis Patrick

Thèse de Doctorat en Chimie, Physique Chimie
Université de Metz - 1990

TITRE : Etude de la dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions du type cationique forte (ARC 9351).

Mots-clés : Résines échangeuses d'ions, Résine cationique forte, Dégradation thermique, Désulfonation, Polymères, Pyrolyse, Spectrométrie de masse, Spectrométrie de masse à impact laser, Py-GC-MS, GC-MS, LAMMA-500, LD-FTMS, FTIR, NMR.

RESUME :

La dégradation thermique en milieu aqueux d'une résine échangeuse d'ions cationique forte (l'ARC 9351) a été étudiée. La résine est un copolymère sulfoné du polystyrène réticulé avec du divinylbenzène. Cette résine, après avoir été caractérisée notamment par spectrométrie de masse à impact laser et par analyse thermique par calorimétrie à balayage différentielle (DSC), est dégradée selon deux méthodes de pyrolyse. La première consiste en une hydropyrolyse en autoclave à 300°C pendant 24 heures, et l'autre a été conduite en ampoule scellée sous pression réduite de 200°C à 400°C pendant des temps variables. Dans chaque cas, les produits de dégradation, qu'ils soient organiques ou minéraux ont été analysés par un ensemble de techniques spectroscopiques et chromatographiques complémentaires entre elles. Certaines nous ont permis de suivre les processus de dégradation. Dans ce contexte, l'analyse directe des résines dégradées ou non, par microsonde à impact laser s'est avérée être une technique particulièrement efficace et rapide pour évaluer le degré de dégradation thermique de la résine. Cette nouvelle approche expérimentale a pu être étendue aux autres résines échangeuses d'ions ou à d'autres polymères fonctionnalisés.

Ce travail propose également un mécanisme plus complet de la dégradation des résines cationiques fortes sulfonées, qui explique la formation de certains composés de dégradation, notamment soufrés, lesquels n'avaient pas été jusqu'à présent mis en évidence.