

17-20 SEPTEMBRE  
**JFSM**  
ORLÉANS 2012



# Étude par spectrométrie de masse FT-ICR en temps réel de la thermodégradation de matériaux polymères

Hubert Latappy

# Besoins

Identifier et quantifier les émissions des matériaux

Un intérêt fort pour les composés organiques volatils (COVs)

Compréhension des mécanismes de dégradation

Contrôle d'un procédé industriel (café, cacao,...)

Anticipation des risques de pollution de l'air



# Techniques existantes

## Analyse thermogravimétrique (ATG)

Demande croissante pour l'analyse des gaz émis

⇒ Couplages avec l'ATG

ATG - MS Quad

CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O

ATG - FTIR

Fonctions  
chimiques

ATG - GC/MS

Analyse des COVs  
perte du temps réel



# Technique développée

La méthode utilisée :

Coupler un four ou une balance ATG à un spectromètre de masse FT-ICR associé à une méthode d'ionisation douce et sélective : l'ionisation chimique

**Suivi dynamique des COVs à l'état de trace dans l'air**

# BTrap : spectromètre de masse FT-ICR

*Fourier Transform – Ion Cyclotron Resonance*

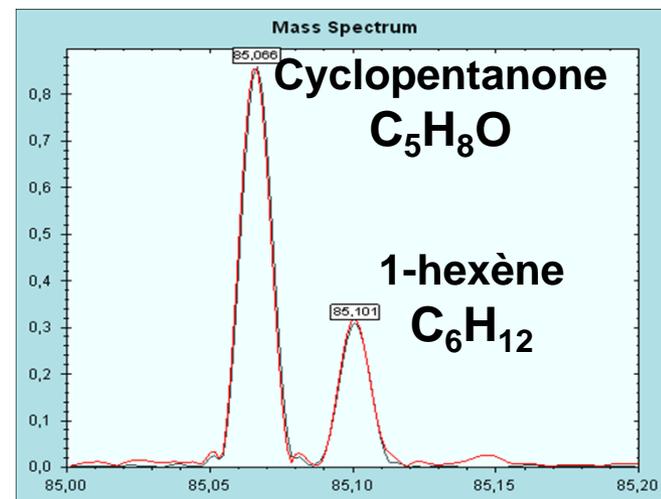
Aimant permanent à bas champ B de 1-1,5 T  
⇒ Instrument transportable

Détection large bande : 2-300 u

Spectre complet en 1 seconde  
⇒ Suivi temps réel

Technique en piège  
⇒ MS-MS

Pouvoir résolutif (10 000) et mesure de masses exactes  
⇒ Accès aux formules brutes



# Ionisation chimique

Principe : Utiliser une réaction ion-molécule pour ioniser directement les composés à détecter

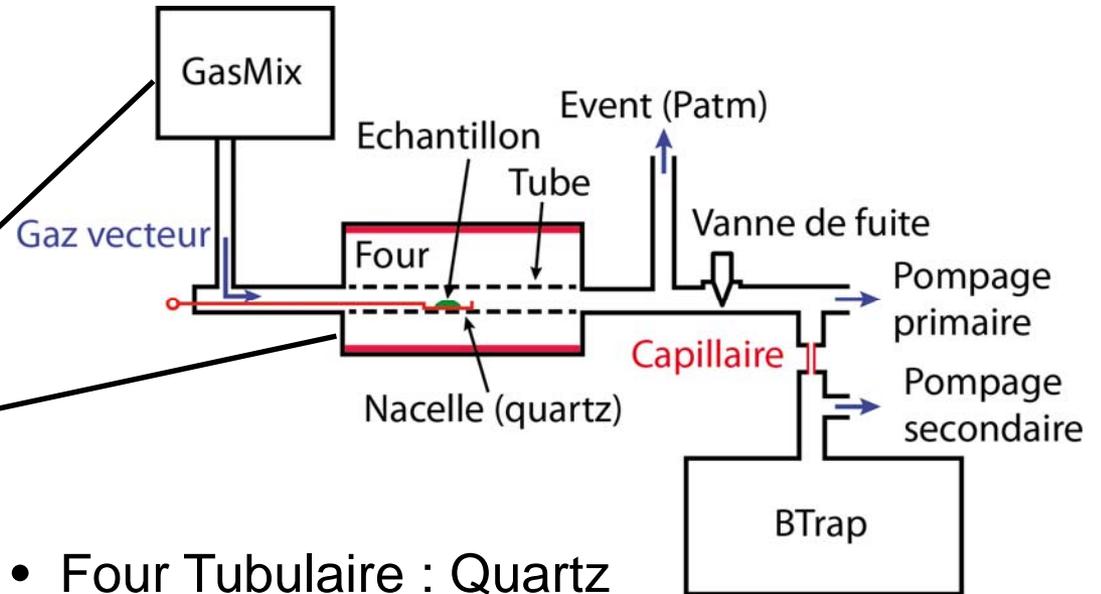
- ✓ Inerte vis-à-vis de la matrice
- ✓ Sélectivité, peu de fragmentation
- ✓ Méthode quantitative ( $k$  connue)

**Quantification Absolue : sans calibration**

Cf poster : **P-006** *Le Vot et al.*

# Couplage Four-BTrap

Etude des COVs émis lors de la thermodégradation de matériaux

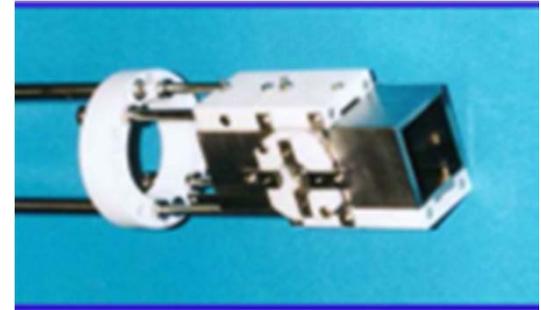


- Four Tubulaire : Quartz
- Chauffage :
  - Isotherme : ambient à 1000°C
  - Non isotherme : de 1 à 40 K.min<sup>-1</sup>

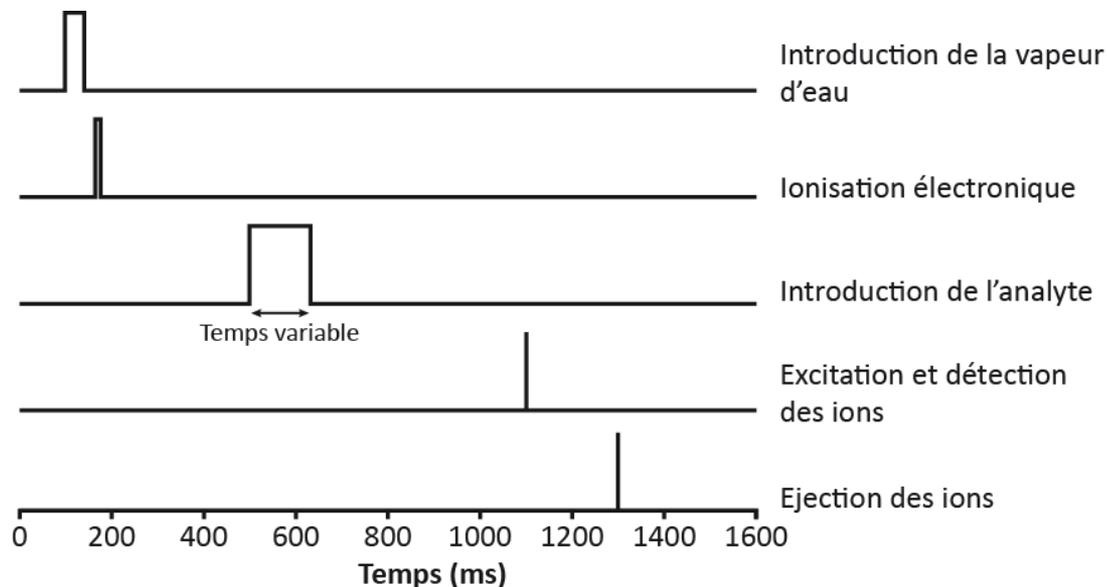
# Séquence expérimentale

Ionisation : Source IE  
Réaction ion-molécule  
Détection

Réalisés dans  
la cellule ICR

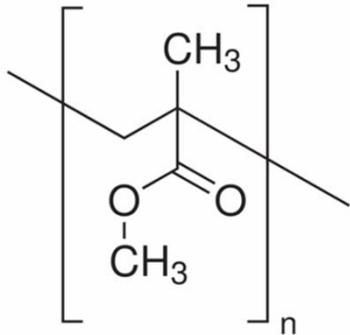


Gaz pulsés  $\Rightarrow$  Contrôle de la quantité de matière introduite



# Polyméthacrylate de méthyle PMMA « Plexiglas »

Polymère de choix pour valider la méthode d'étude de  
thermodégradation de matériaux



Monomère : MMA  
 $C_5H_8O_2$   
 $M = 100 \text{ g/mol}$

Réaction ultra majoritaire : dépolymérisation  
 $\Rightarrow$  MMA  $>90\%$  sous  $N_2$  ou sous Air

Produits minoritaires de thermodégradation connus

Résidu de charbonnage : 0%

## Exemples d'applications

Panneaux signalétiques et publicitaires

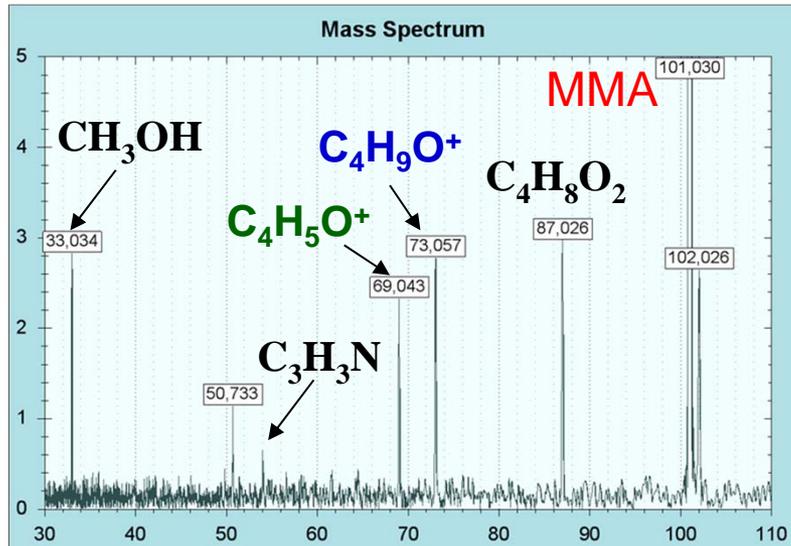
Ameublement, décoration

Fibres optique

Implant en ophtalmologie ...



# Produits issus de la thermodégradation du PMMA sous N<sub>2</sub>



Masse détectée	Formule brute	Fragment	T (V <sub>max</sub> )
101	MMA	non	372
87	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	non	379
73	-	oui	372
69	-	oui	372
54	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	non	375
33	CH <sub>3</sub> OH	non	389

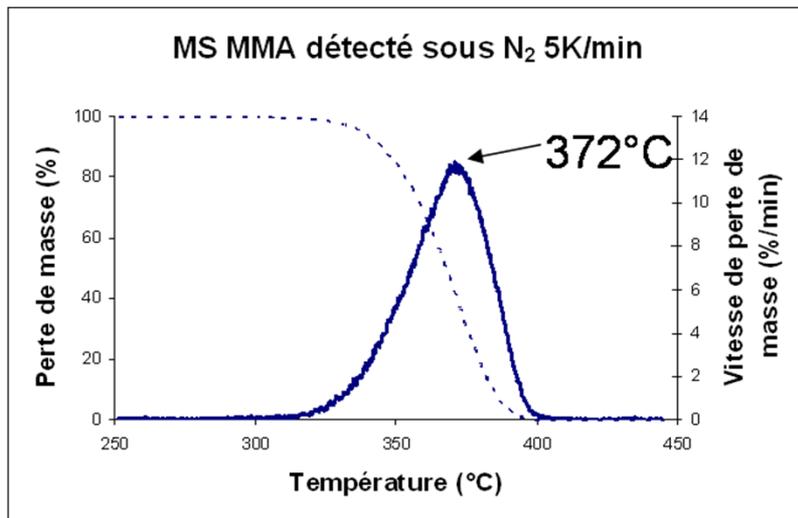
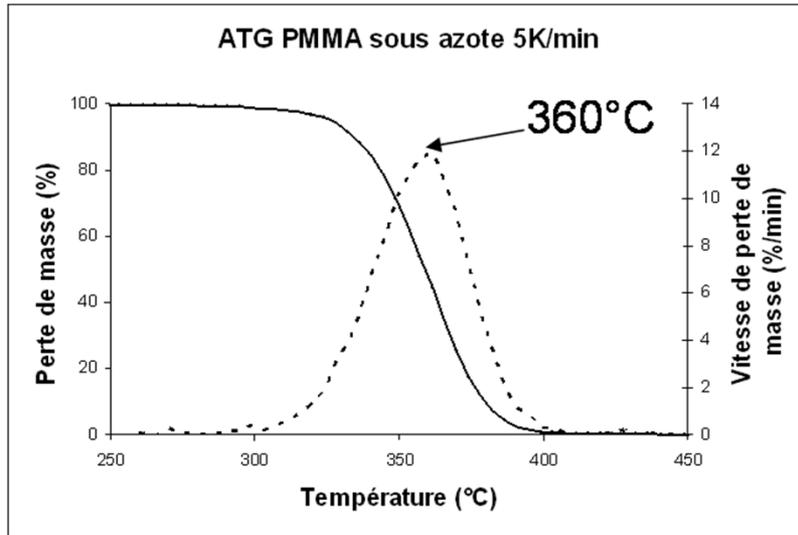
Ions C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup> (m/z 73) et C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup> (m/z 69) : Fragments de MMA.H<sup>+</sup>

Réactivité étudiée sur MMA pur

Suivi dans le temps des intensités des pics

Quantification en ppm puis en masse

# Comparaison entre ATG et BTrap



	ATG	BTrap
<b>m</b> échantillon (mg)	9,35	4,06
<b>Débit</b> (ml/min)	50	100
<b>Rampe</b> (K/min)	5	4,2
<b>V<sub>max</sub></b> (%/min)	11.9	11.6
<b>T (V<sub>max</sub>)</b> (°C)	360	372

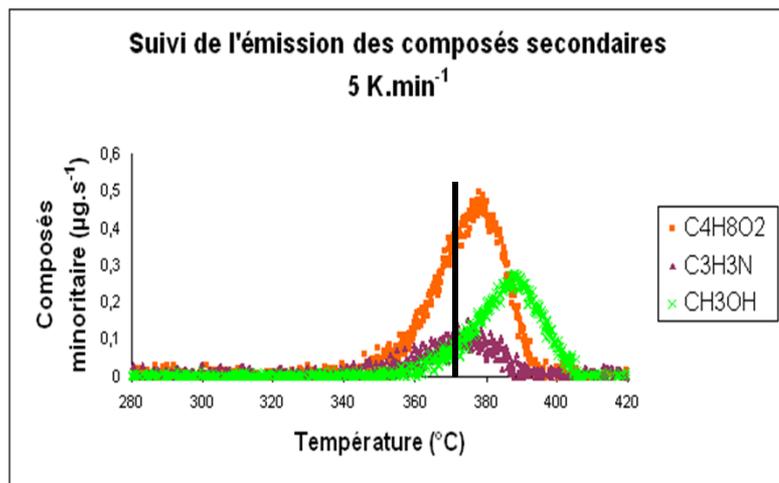
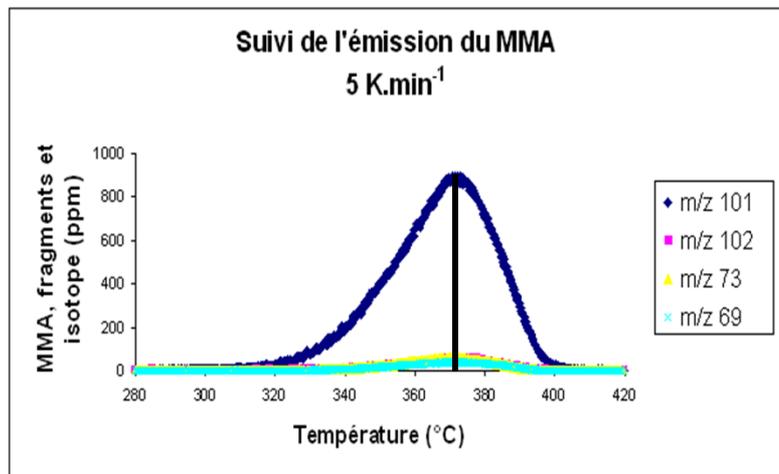
Profil identique

V<sub>max</sub> égales

Décalage en température

- Mesure de température
- ATG mesure directe
- BTrap : couplage

# Produits mineoritaires et quantification



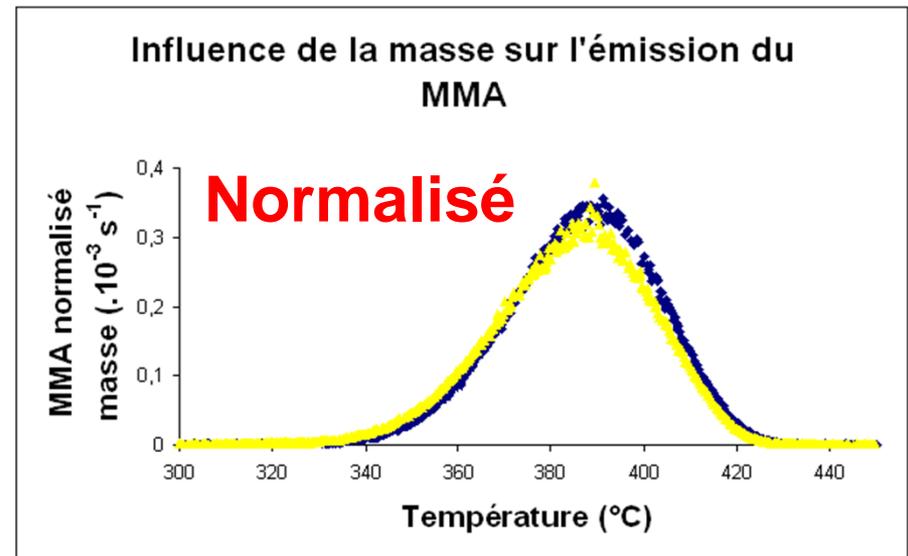
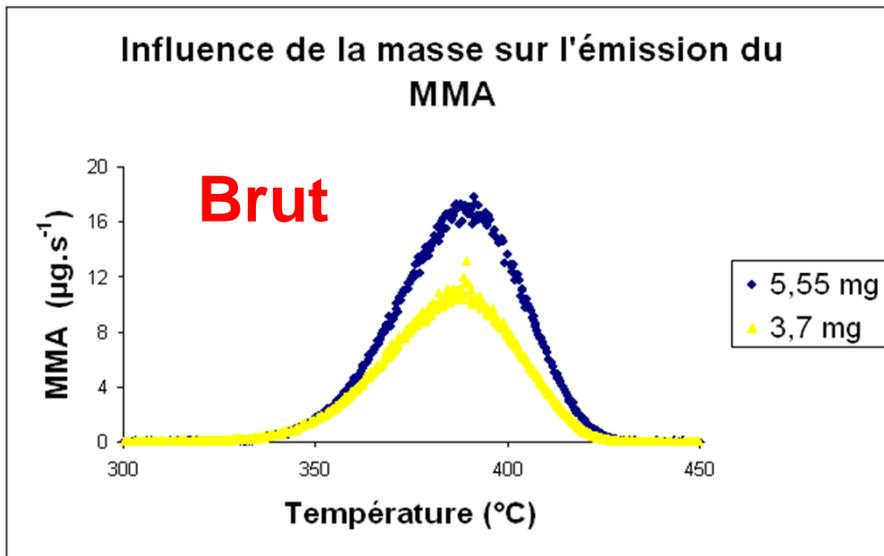
Les produits mineoritaires sont formés après le monomère

Composés	Masse détectée (µg)	% détecté
<b>MMA</b>	<b>3600,3</b>	<b>88,7</b>
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>138,7</b>	<b>3,4</b>
<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N</b>	<b>32,7</b>	<b>0,8</b>
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>83,5</b>	<b>2,1</b>
<b>total détecté</b>	<b>3855,2</b>	<b>95,0</b>
<b>masse échantillon</b>	<b>4060,0</b>	

La quantification indique un rendement proche de 90% en MMA

# Influence de la masse d'échantillon

## Dégradation de PMMA à 10 K.min<sup>-1</sup>



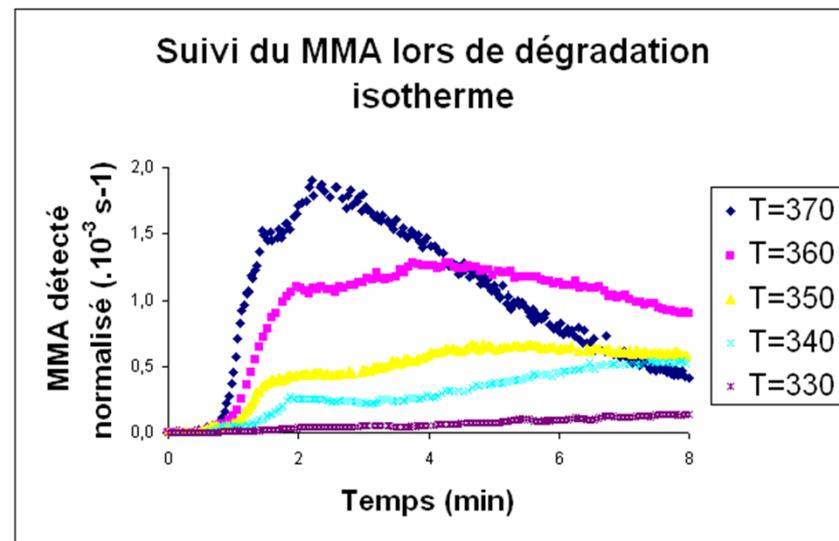
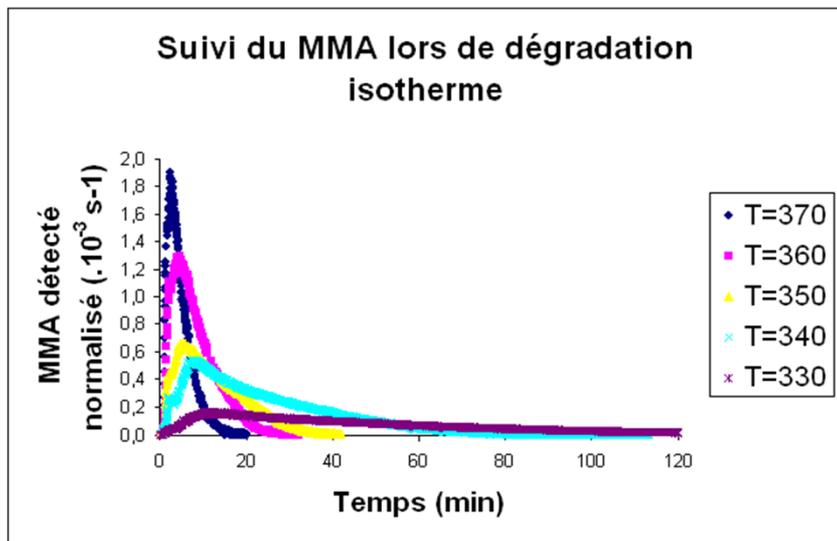
Reproductibilité des mesures

Proportion de MMA émis

⇒ Indépendant de la masse d'échantillon

# Dégradation isotherme

## Accès aux profils temporels de l'émission



Existence d'un épaulement :

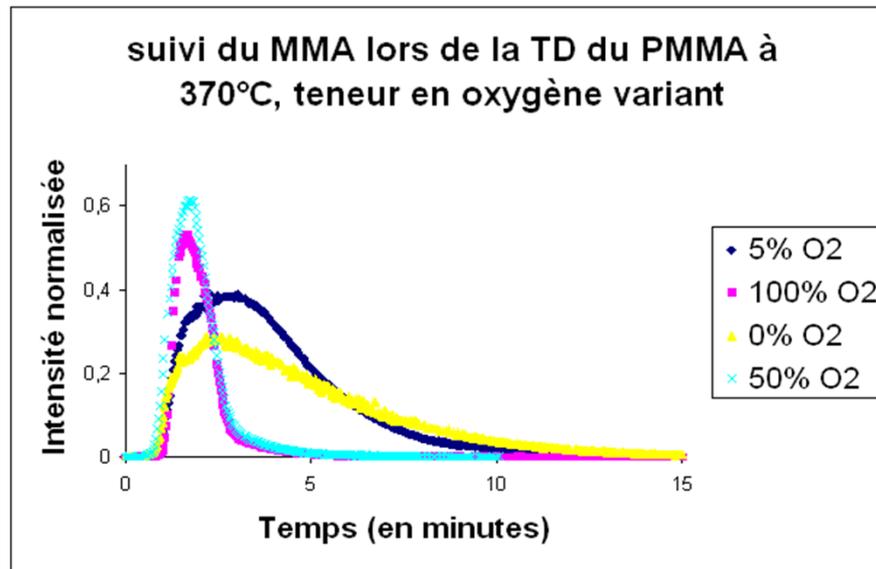
2 phases de dégradation :

1<sup>ère</sup> phase dépend peu de la température  $t(V_{\max}) \sim 1,5\text{-}2 \text{ min}$

2<sup>ème</sup> phase sensible à la température  $t(V_{\max}) = 2\text{-}10 \text{ min}$

# Influence O<sub>2</sub> en isotherme

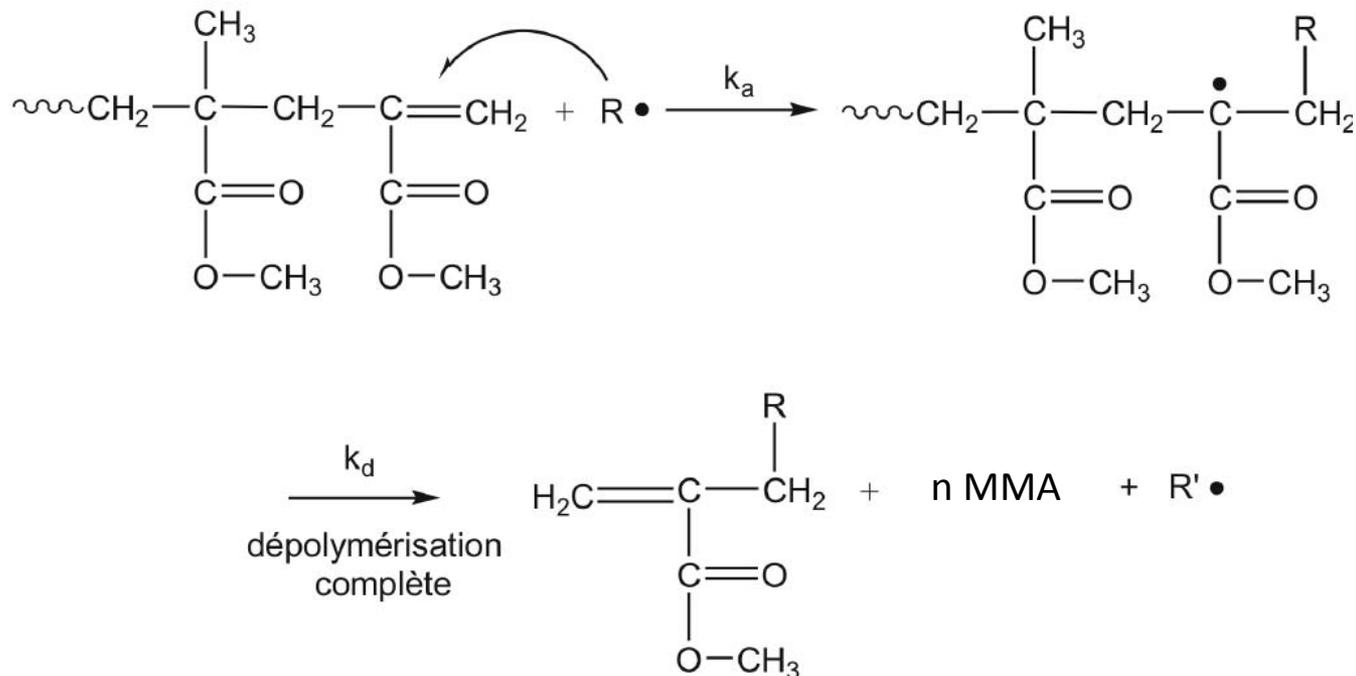
En présence d'oxygène :



- Accélération de la dégradation
- Disparition épaulement
- Existence d'un seuil où la concentration d'oxygène n'a plus d'influence

# Schéma mécanistique

Scission initiée par le transfert de radicaux aux extrémités vinyliques



L.E. Manring. *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer*, *Macromolecules* 22 (1989) 2673–2677

# Conclusions et perspectives

Le couplage Four-BTrap apporte de nouvelles informations à l'étude de la thermodégradation de matériaux

- Technique reproductible
  - Identification des composés émis
  - Quantification vérifiée
  - Profil temporel individuel de chaque composé
- 
- Etudier l'influence des caractéristiques du PMMA sur la nature et le profil temporel des produits émis
  - Comparaison des profils isothermes avec les mesures ATG dans les mêmes conditions (température, masse, atmosphère, débit, ...)
  - Etudier l'influence de l'oxygène

Etendre ces études à d'autres polymères (PE, PP,...)

# Remerciements



Michel Héninger  
Julien Leprovost  
Philippe Gremillet  
David Robin  
Gérard Mauclaire  
Pierre Boissel



Xavier Colin



Laboratoire de  
Chimie-Physique

Hélène Mestdagh  
Joël Lemaire  
Essyllt Louarn  
Clotilde Le Vot





# Merci de votre attention

Hubert Latappy : [hubert.latappy@alyxan.fr](mailto:hubert.latappy@alyxan.fr)