

ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE FT-ICR EN TEMPS RÉEL DE LA THERMODÉGRADATION DE MATÉRIAUX POLYMÈRES : CONSTANTES THERMOCINÉTIQUES ET SCHÉMAS MÉCANISTIQUES

Hubert Latappy^{1,4}, Michel Heninger^{1,4}, Julien Leprovost¹, Xavier Colin², Bertrand Roduit³, Hélène Mestdagh⁴

1 - AlyXan, Bât 207B, Université Paris Sud, 91405 Orsay cedex ; <http://www.alyxan.fr.com>; hubert.latappy@alyxan.fr

2 - ARTS ET METIERS ParisTech, Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (UMR 8006), 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris

3 - AKTS AG Advanced Kinetics and Technology Solutions, <http://www.akts.com>, TECHNOArk 1, 3960 Siders, Switzerland

4 - Laboratoire de Chimie Physique (LCP), Université Paris Sud-11 / CNRS (UMR 8000), Bât. 350, F-91405 Orsay cedex, France

L'étude de la thermodégradation de matériaux organiques présente deux intérêts :

- l'identification de l'émission des composés organiques volatils (COV),
- l'obtention des paramètres cinétiques.

L'analyse de l'émission des COV se fait habituellement par GC/MS ou GC/FID après prélèvement, ce qui donne une information globale sur les différents produits émis mais aucune information sur la dynamique de dégradation. L'étude des constantes thermocinétiques est principalement effectuée par analyse thermogravimétrique (ATG) ou analyse thermique différentielle (ATD) qui permettent d'accéder aux constantes thermocinétiques globales de la thermodégradation^[1] mais pas à la cinétique d'émission de chacun des composés.

Nous utilisons ici la spectrométrie de masse FT-ICR à bas champs^[2] (1,5 T) associée à l'ionisation chimique permettant de suivre quantitativement et en temps réel les concentrations de COV durant l'émission. La grande résolution en masse de la technique FT-ICR permet d'identifier chaque COV par sa formule brute. Par exemple, l'ionisation chimique, par transfert de proton à partir de l'ion H_3O^+ , permet d'une part d'ioniser sélectivement les COV sans ioniser l'air, d'autre part de fournir un spectre de masse en général facilement interprétable puisque correspondant aux différents COV protonés. Cependant l'utilisation du précurseur H_3O^+ comme agent protonant induit pour de nombreuses molécules des fragmentations, rendant difficile l'identification des composés réellement émis. L'utilisation d'autres précurseurs de protonation permet de simplifier l'interprétation des spectres et ainsi la compréhension des processus de thermodégradation grâce à une plus faible fragmentation.

Les données ainsi obtenues permettent d'une part de remonter à la formule chimique brute des composés émis, ainsi que de les quantifier, pour accéder aux mécanismes chimiques de dégradation^[3]. D'autre part, grâce au logiciel d'analyse et de prédiction AKTS-Thermokinetics Software, ces données permettent d'obtenir les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels des constantes de vitesse d'émission de chacun des composés^[4].

L'étude du PMMA, matériau se dépolymérisant sous l'effet de la température, est présentée en vue de valider la technique, puis la thermodégradation du polypropylène sera exposée.

Ce double aspect de l'étude de la thermodégradation de matériaux organiques sera comparé aux différents modèles chimiques et cinétiques déjà proposés.

¹ Ozawa, T. ; *Thermochimica Acta* , 2000, 355, 35-42.

² Maucalire, G. ; Lemaire, J. ; Boissel, P. ; Bellec, G. ; Heninger, M. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2004, 10, 155-162.

³ Sarrahi, S. ; Colin, X. ; Tcharkhtchi, A. ; Heninger, M. ; Leprovost, J. ; Mestdagh, H. ; *Anal. Chem.*, 2009, 81, 6013-6020.

⁴ Roduit, B. ; *Thermochimica Acta*, 2000, 355, 1-2, 171-180.