



HAL
open science

Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères

Hubert Latappy

► **To cite this version:**

Hubert Latappy. Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères. Polymères. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112150 . tel-01059771

HAL Id: tel-01059771

<https://theses.hal.science/tel-01059771>

Submitted on 1 Sep 2014

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE
LABORATOIRE DE CHIMIE-PHYSIQUE

DISCIPLINE : CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 10 juillet 2014

par

Hubert LATAPPY

Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative de matériaux polymères

Directeur de thèse :

Pr. Hélène MESTDAGH

Professeur (LCP)

Composition du jury :

Président du jury :

Pr. Christophe COLBEAU-JUSTIN

Professeur (LCP – groupe Temic)

Rapporteurs :

Dr. Michel SABLIER

Directeur de recherche (MNHN)

Dr. Pierre-Olivier BUSSIÈRE

Maître de conférence (HDR) (ESCCF)

Examineurs :

Pr. Christophe COLBEAU-JUSTIN

Professeur (LCP – groupe Temic)

Dr. Jean-Yves SALPIN

Directeur de recherche (LAMBE)

Invités :

Dr. Michel HÉNINGER

Chargé de recherche (LCP)

Résumé

Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères

Les matériaux polymères sont aujourd'hui très présents dans notre environnement. La connaissance du cycle de vie de ces matériaux, de la production à leur destruction, devient importante pour nos sociétés. Par exemple, ces matériaux peuvent émettre des Composés Organiques Volatils (COV) qui sont souvent toxiques et leur impact sur le milieu doit être évalué. L'objectif de ce travail de thèse a été de développer une méthode pour identifier et quantifier ces émissions. La difficulté provient de la grande diversité de ces composés. Par ailleurs, la méthode nécessite une fréquence de mesure élevée (temps réel) souvent incompatible avec les techniques actuelles. Une solution analytique couplant un four et un spectromètre de masse haute résolution associé à une méthode d'ionisation chimique contrôlée a été développée. Celle-ci est basée sur un spectromètre FT-ICR compact à bas champ magnétique, couplés à l'ionisation chimique contrôlée par transfert de proton à partir de l'ion H_3O^+ .

La validation de cette méthode pour l'analyse de gaz traces a été effectuée au LPGP, sur un système de dépollution par plasma froid. Les résultats de dégradation de l'acétaldéhyde en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur sont présentés. L'ionisation par PTR conduit habituellement à la molécule protonée ce qui simplifie l'identification. Cependant, des fragmentations peuvent être observées. L'utilisation d'un précurseur d'ionisation chimique plus lourd et moins réactif que H_3O^+ pourrait minimiser ces phénomènes. L'utilisation du difluorobenzène protoné a été testée et comparée à celle de l'ion H_3O^+ et confirment l'intérêt du nouveau précurseur. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un matériau très répandu : plexiglas. Sa dégradation est *a priori* relativement simple puisqu'il s'agit très majoritairement d'une dépolymérisation, accompagnée de la formation de produits minoritaires. La dégradation du PMMA a été étudiée sous atmosphère inerte, puis oxydante. Les résultats obtenus sont présentés : produits émis, bilan en masse et apport du suivi en temps réel de la dégradation, montrant, en particulier, que les produits minoritaires sont émis après le monomère.

Mots-clés : dégradation thermique - oxydation - polymère - ionisation chimique - FT-ICR - spectrométrie de masse - PMMA - plasma - COV - PTRMS - mesure en temps réel.

Abstract

Study of VOC emitted by thermal and oxidative degradation of polymeric materials

Polymeric materials are now ubiquitous in our environment. Knowledge of the life cycle of these materials from production to destruction becomes important for our societies. For instance, plastics may release Volatile Organic Compounds (VOCs) are often toxic and their impact on the environment must be evaluated. The aim of this thesis work is the development of a method for identification and quantification of these emissions. The difficulty arises from the wide variety of those compounds. Moreover, the desired method requires a high measurement rate ("real time") often incompatible with existing techniques. An analytical device coupling a furnace and a high-resolution mass spectrometer associated with a controlled chemical ionization method has been developed. This device is based on a low magnetic field FT-ICR compact mass spectrometer used with controlled chemical ionization by proton transfer from H_3O^+ ion (PTRMS).

The validation of this instrument for trace gas analysis has been performed at LPGP, using a nonthermal plasma depollution device. The results of acetaldehyde degradation according to operating conditions in the discharge reactor are presented. PTR ionization usually leads to the protonated molecule, so that identification is simplified. However fragmentations are sometimes observed. Use of a chemical ionization precursor ion heavier and less reactive than H_3O^+ may minimize these drawbacks. Protonated difluorobenzene was selected as a precursor and its reactivity was tested and compared with H_3O^+ reactivity and confirm the interest of the new precursor. Polymethyl methacrylate (PMMA) is a widespread material : plexiglas. Its degradation process is relatively simple since it consists in predominant depolymerization, along with formation of minor products. Degradation of PMMA has been studied under inert, then oxidative atmosphere conditions. The presented results include identification of minor products and mass balance under different temperature conditions. Real-time monitoring of VOC emission showed time differences in emission peaks of MMA monomer and minor products, each of them being emitted slightly later than MMA.

Key-words : thermal degradation - oxidative degradation - polymer - chemical ionization - FT-ICR mass spectrometry - PMMA - plasma - VOC - PTR - real-time measurement.

À Juliette

Remerciement

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Michel SABLIER et à Monsieur Pierre-Olivier BUS-SIÈRE pour avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Yves SALPIN et Monsieur Christophe COLBEAU-JUSTIN pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse et d'avoir contribué à l'évaluation de ce travail.

Je souhaite remercier Monsieur Michel HÉNINGER pour m'avoir fait découvrir et aimer la spectrométrie de masse, pour m'avoir confié ce projet de thèse CIFRE et pour avoir financé mes recherches avec le concours de l'ANRT. Il m'a fait confiance et pour cela, j'aimerais vraiment lui témoigner toute ma reconnaissance.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui m'ont reçu au LCP et qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier particulièrement Hélène MESTDAGH, mon directeur de thèse, qui a toujours pris de son temps précieux pour répondre avec le sourire à mes questions et corriger mes résumés, mes présentations et mon manuscrit.

Merci aussi à Joël LEMAIRE : il a toujours été présent pour m'expliquer et discuter de manière pédagogique les principes de la FT-ICR... et pour passer de bon moment dans le RER!

Un grand merci à Clotilde LE VOT pour m'avoir aidé sur MICRA lors de mes expériences cinétiques. Merci pour toutes les discussions échangées et pour toutes les aides et les conseils que tu as pu me donner. Merci pour tout.

Je tiens à remercier toute l'équipe de la société d'AlyXan, Julien LEPROVOST, David ROBIN, Aurélie CHAPUT et Philippe GREMILLET pour tout les moments partagés.

Je remercie vivement le professeur Xavier COLIN du laboratoire PIMM de l'ENSAM, il était toujours là pour m'orienter et me conseiller sur la dégradation des polymères.

Je remercie également le professeur Stéphane PASQUIERS du LPGP qui m'a accueilli dans son laboratoire pour les expérimentations sur la dégradation de l'acétaldéhyde par décharge plasma ainsi que Bertrand RODUIT de la société AKTS grâce à qui j'ai pu effectuer les études thermocinétiques.

Merci également à tous les stagiaires que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de ces années de thèse.

Je souhaite tout particulièrement remercier ma famille qui a toujours cru en moi et m'a toujours soutenu, surtout dans les moments les plus difficiles. Merci à mon grand frère et à mes grandes sœurs. Merci Papa et Maman pour avoir toujours été présents, merci pour ces corrections qui ont grandement contribué à la satisfaction que je peux tirer de ce manuscrit. Je vous aime.

Merci à toi Pauline pour avoir été présente à mes côtés pendant toute cette thèse, merci de m'avoir encouragé avec patience et enfin, merci à notre petite Juliette qui nous comble par sa tendresse et sa bonne humeur. Je vous aime.

Introduction générale	1
I Synthèse bibliographique	5
1 Les polymères	9
1.1 Histoire des polymères industriels	9
1.2 Classifications	10
1.3 Cohésion des polymères et forces de liaison	14
1.4 Conclusion	16
2 La dégradation des polymères	17
2.1 Conséquences de la dégradation des polymères	17
2.2 Enjeux de l'analyse des COV émis et contexte	19
2.3 Facteurs influençant la thermodégradation	22
2.4 Techniques expérimentales d'étude des thermodégradations	26
2.5 Outils conceptuels : méthodes de modélisation	31
2.6 Conclusion	39
II Spectrométrie de masse	41
1 Spectrométrie de masse	45
1.1 Description générale d'un spectromètre de masse	45
1.2 Caractéristiques d'un spectromètre de masse	46
2 La spectrométrie de masse FT-ICR	49
2.1 Un peu d'histoire	49
2.2 Principe de la spectrométrie de masse FT-ICR	51
2.3 Conclusion	58
3 L'ionisation chimique pour l'analyse de traces	59
3.1 Méthodes d'ionisation	59
3.2 L'ionisation chimique contrôlée	62
3.3 Quantification absolue	73
3.4 Conclusion : avantages et difficultés de l'ionisation chimique	74

4	L'analyse en temps réel des permanents/COV	77
4.1	V&F (Airsense)	78
4.2	PTR MS Ionicon (DRIFT-QMS ; DRIFT-TOF-MS)	78
4.3	SYFT (Voice 200) et Trans Sprecetra	79
4.4	AlyXan	79
4.5	Comparaison de différents spectromètres de masse	79
III	Méthode expérimentale	81
1	Dispositifs expérimentaux	85
1.1	Dispositif expérimental : description physique et performances	85
1.2	Quantification	93
1.3	Conclusion	107
2	Couplage four	109
2.1	Four	109
2.2	Ligne de transfert	111
2.3	Conclusion	112
IV	Résultats	113
1	Dégradation de l'acétaldéhyde	115
1.1	Le plasma froid	115
1.2	Montage expérimental	117
1.3	Résultats	119
1.4	Conclusion	136
2	Mise en place d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique	137
2.1	L'ion H_3O^+	137
2.2	Choix d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique	139
2.3	Conditions d'utilisation de l'ion <i>p</i> -difluorobenzène protoné	141
2.4	Mesures cinétiques sur les BTrap	142
2.5	Résultats des études cinétiques	151
2.6	Utilisation du <i>p</i> -difluorobenzène en condition d'analyse de trace	164
2.7	Conclusion	167
3	Dégradation thermique du PMMA	171
3.1	Le PMMA	171
3.2	Mise au point des conditions opératoires	180
3.3	Résultats	185
	Conclusion générale	223
	Bibliographie	227
	Table des matières	243
	Liste des tableaux	253
	Table des figures	257

V Annexe	263
Annexe 1 : quelques polymères	265
Annexe 2 : éléments et masses exactes	267
Annexe 3 : traitement des données matériaux	269
Annexe 4 : expériences effectuées sur le PMMA	273
Annexe 5 : mesure de masses exactes et calibration	275

Les matériaux polymères sont aujourd'hui omniprésents autour de nous. Ils sont devenus irremplaçables pour quantités d'applications et procurent de nombreux avantages, tant pratiques, techniques et industriels qu'environnementaux. Ainsi, par exemple, leur utilisation, en tant qu'emballages, permet de diminuer la consommation de carton, réduisant ainsi la déforestation. Cependant, leurs déchets contribuent considérablement à la pollution de notre environnement à cause de leur faible biodégradabilité. En outre, ils relarguent, pendant tout le temps de leur utilisation, des produits indésirables comme par exemple, le bisphénol A dans les biberons après chauffage micro-onde, des phtalates qui migrent dans l'eau minérale embouteillée, celle-là même que nous buvons. Nous pouvons aussi citer l'émission lente mais constante de composés organiques tout au long de la durée de vie du polymère. Il est donc important de comprendre le vieillissement de ces matériaux et son impact sur notre environnement.

Cette thèse porte sur l'étude de la dégradation des polymères par la température et sur l'étude des composés organiques volatils (COV) issus de leur dégradation. Pour ces études une nouvelle méthodologie, basée sur l'association de la spectrométrie de masse haute résolution et de l'ionisation chimique, a été développée.

La dégradation des polymères de la vie courante est un phénomène très lent à température ambiante qui s'accompagne d'une très faible émission de produits de dégradation, caractéristique des mécanismes se déroulant au sein du matériau. Ces émissions sont trop faibles pour pouvoir être quantifiées mais participent d'une manière significative à la pollution de notre environnement et en particulier à celle de l'air. Il existe de nombreuses techniques analytiques permettant une analyse totale ou partielle des COV mais à des concentrations largement supérieures à celle de la dégradation naturelle. Couplées à des méthodes d'analyse thermique, qui permettent d'accélérer la dégradation d'un matériau polymère, elles permettent de reproduire, à l'échelle de la minute ou de l'heure des émissions qui auraient duré plusieurs années. Cette accélération de la dégradation s'accompagne, en effet, d'une augmentation de la vitesse d'émission et de la concentration des COV. Elle permet alors de pouvoir les détecter et d'en mesurer la teneur.

Dans ces études, la mesure des COV est réalisée en temps réel ce qui permet de suivre les émissions en continu. La technique est basée sur la spectrométrie de masse FT-ICR à bas champ associée

à une méthode d'ionisation douce et sélective : l'ionisation chimique. Cette technique analytique développée au LCP puis dans la société AlyXan permet une analyse quantitative et rapide des composés émis lors de la dégradation des polymères.

Ce travail de thèse a permis de valider et d'améliorer les méthodologies analytiques pour le suivi en temps réel des COV émis lors de la dégradation des matériaux. Celles-ci apportent de nouvelles informations afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de ces phénomènes. Les techniques d'ionisation chimique utilisent des réactions ion molécules pour ioniser les composés d'intérêt. Par exemple, la PTRMS utilise la réaction de transfert de proton à partir de H_3O^+ .

L'ionisation est douce (peu de fragmentations), cependant, pour des ions lourds, des fragmentations peuvent être observées entraînant des pertes d'informations sur les COV émis. Pour résoudre ce problème, l'utilisation d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique, l'ion *p*-difluorobenzène protoné, a été étudiée.

Enfin, les COV émis par dégradation des polymères, souvent nocifs, étant des sources non négligeables de la pollution atmosphérique, il a paru intéressant d'un point de vue analytique, d'étudier complémentaiement des moyens d'améliorer la qualité de l'air. Pour cela, notre outil analytique a été couplé à un système de dépollution par décharge plasma afin de suivre en temps réel la dégradation d'un des principaux polluant de l'air, l'acétaldéhyde.

La première partie de ce mémoire sera consacrée aux polymères, à leur dégradation et aux techniques d'analyse et de modélisation existantes. En effet, après un bref historique présentant l'évolution de l'utilisation des matériaux polymères industriels, nous présenterons les notions de base concernant les polymères, leurs structures, leurs classifications ainsi que leurs voies de synthèse. Après cela, nous verrons la dégradation des polymères en présentant tout d'abord les conséquences ainsi que la place de la dégradation thermique dans le sujet plus vaste de la combustion des matériaux polymères. Nous verrons ensuite l'intérêt d'étudier les COV émis puis les différents facteurs influant sur la dégradation thermique des polymères, qu'ils dépendent de l'échantillon en lui-même ou des facteurs extérieurs. Enfin, les différentes techniques d'analyse thermique et d'analyse des COV qui permettent d'élaborer des modèles, mécanistiques ou cinétiques seront présentées.

La deuxième partie décrira tout d'abord le principe de la spectrométrie de masse ainsi que les principales caractéristiques de ces instruments. Nous aborderons la spectrométrie de masse FT-ICR, utilisée ici, de manière historique puis théorique. Nous verrons ensuite les méthodes d'ionisation qui ont été utilisées et plus particulièrement l'ionisation chimique contrôlée pour enfin, présenter succinctement les différents spectromètres de masse commerciaux dédiés à l'analyse de traces dans l'air.

La troisième partie sera consacrée à la description des outils analytiques utilisés pendant ce travail, notamment le spectromètre de masse BTrap et aux développements effectués dessus. Nous en détaillerons les performances ainsi que la méthode de quantification absolue. Nous décrirons également le couplage des BTrap avec le four utilisé pour les thermodégradations.

Enfin, la quatrième partie exposera les différents résultats obtenus :

Le premier chapitre sera consacré à l'analyse en temps réel des effluents de la dégradation d'acétaldéhyde par décharge plasma lors d'un couplage entre spectromètre de masse BTrap et un tube à décharge.

Le deuxième chapitre présentera les résultats recueillis lors de la validation d'un nouveau pré-curseur d'ionisation chimique, le *p*-difluorobenzène, présentant certains avantages par rapport à ceux habituellement utilisés.

Le troisième chapitre abordera l'étude des COV émis lors de la thermodégradation de PMMA¹ sous différentes atmosphères de dégradation et sous différents cycles thermiques.

Enfin, nous présenterons dans la conclusion les perspectives ouvertes par cette méthode pour l'analyse des matériaux polymères.

1. PMMA : *poly(methyl metacrylate)* – poly(méthacrylate de méthyle) (plexiglas)

Première partie

Synthèse bibliographique

Après un bref historique de la découverte des polymères, certaines notions de base concernant leurs structures, les différentes voies de synthèses et les forces permettant le maintien de ces édifices structuraux sont présentées dans cette partie. Cela permet de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de leur combustion et plus particulièrement lors de leur dégradation ou décomposition ainsi que l'influence des différents facteurs ou paramètres modifiant leur dégradation.

Ces phénomènes ont pu être étudiés depuis plus d'un siècle grâce à des outils d'analyse thermique dans un premier temps et ensuite grâce à des couplages entre des méthodes d'analyse thermique et des outils d'analyse de composés organiques volatils (COV). Ils permettent d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de dégradation, jusqu'à envisager des chemins mécanistiques permettant une prédiction des dégradations de polymères soumis à un cycle thermique.

Un polymère est une substance composée de macromolécules, c'est-à-dire de molécules de masse moléculaire élevée pouvant varier de quelques milliers à plusieurs millions de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces macromolécules sont généralement constituées par la répétition de groupes d'atomes appelés motifs ou unités constitutives du polymère.

Les polymères naturels, indispensables à la constitution des êtres vivants, possèdent des structures variées : protéines, acides nucléiques, polysaccharides, lignine, etc. Cependant, l'activité humaine a considérablement étendu la gamme disponible de macromolécules et matériaux polymères. Leur élaboration constitue une part croissante de l'industrie chimique actuelle.

1.1 Histoire des polymères industriels

L'histoire des polymères de synthèse commence dans les années 1830 [1]. Les premiers matériaux polymères élaborés sont obtenus par transformation chimique de polymères naturels : caoutchouc naturel ou latex issu de l'hévéa, cellulose. GOODYEAR découvre le processus de vulcanisation du caoutchouc en 1839 et protège son invention en 1844 [2]. En 1860, Greville WILLIAMS [3] obtient un liquide de formule brute C_5H_8 en distillant du caoutchouc : il l'appelle *isoprène*. C'est en 1879 qu'a lieu la première synthèse du caoutchouc quand Gustave BOUCHARDAT [4] découvre que chauffer de l'isoprène avec de l'acide chlorhydrique donne un polymère caoutchouteux. De nombreux autres polymères sont ensuite découverts. Le traitement de la cellulose par de l'anhydride acétique (1865) permet à CHARDONNET [5] d'obtenir le premier fil de soie artificielle.

Durant la seconde guerre mondiale, les situations économique et politique favorisent le développement des matières plastiques « classiques » synthétisées à partir de produits pétroliers : PVC, PS, poly(acétate de vinyle), PMMA ainsi que d'importants élastomères synthétiques – Buna en Allemagne, BRS aux États-Unis – qui utilisent du butadiène, du styrène et de l'acrylonitrile. Le poly(chloroprène) est inventé à la même période, tout comme les polyamides 6 et 6,6, ainsi que le poly(tetrafluoroéthylène) (Téflon). La synthèse des chlorosilanes ouvre la porte de l'industrie des silicones. Dès le commencement de la guerre, le poly(éthylène) basse densité (procédé haute pression) joue un rôle déterminant dans la fabrication des radars. Dans les années 50, l'industrie pétrochimique et l'industrie des plastiques « classiques » (PVC, LDPE, HDPE, PP, PET, PBT, ABS, PA,

PC, PPO, etc) sont grandement développées. Dans les années 60, période de la course à l'espace, les polymères haute performance commencent à être développés : il s'agit par exemple des polysulfones, des polyethercétones, des polyaramides (Kevlar®) et d'un grand nombre de polymères à la frontière des thermoplastiques et des thermodurcissables comme les polyimides (Kapton®).

La crise pétrolière de 1973 réveille l'idée d'économiser les dérivés pétroliers et oriente les développements vers la réutilisation ou le recyclage des plastiques et la recherche de matières premières naturelles. Ainsi, l'industrie automobile s'organise pour recycler ses propres pièces. Certaines découvertes dans le domaine de la catalyse aboutissent à la diversification des structures moléculaires obtenues à partir d'un même monomère, particulièrement pour les polyéthylènes. Les conséquences de ces découvertes permettent de mettre en adéquation le produit et l'utilisation finale, de réduire les prix et de prévoir le recyclage dès la conception. Dans les années 90, la mondialisation entraîne une haute concentration de la production et une augmentation des standards de qualité.

L'évolution précipitée de l'industrie des polymères soulève une question : est-il possible de faire de nouvelles découvertes dans ce domaine, de développer de nouveaux polymères avec de nouvelles propriétés ? En résumé, les polymères ont-ils un futur ? Les polymères biocompatibles comme les matériaux pour prothèses, implants, organes artificiels ou biorésorbables comme les fils chirurgicaux, n'en sont qu'à leurs débuts.

L'électronique et l'optoélectronique sont également des secteurs qui ont besoin de nouveaux matériaux. De nouveaux marchés sont développés. Même si le volume de ces polymères n'est pas très important et que les modèles des compagnies industrielles classiques sont de moins en moins impliqués dans les nouveaux développements, le niveau de recherche scientifique reste relativement le même. Des recherches en plein développement concernent, par exemple, les « polymères intelligents » incluant des capteurs sensibles à la température, à la lumière, au pH ou à différents agents chimiques.

Enfin, depuis quelques années, les développements de l'élaboration des matériaux polymères sont marqués par les préoccupations environnementales, en particulier liées au réchauffement climatique : il s'agit de mettre au point des produits et des méthodes d'élaboration aussi peu énergivores et aussi peu polluants que possible tout au long du cycle de vie du matériau, selon les principes de la « chimie verte » [6]. Outre les points déjà évoqués – utilisation de matières premières renouvelables issues par exemple de la biomasse, synthèses sélectives, élaboration de polymères recyclables – on peut citer la mise au point de polymères biodégradables [7], les synthèses en milieu aqueux ou micellaire.

1.2 Classifications

Les polymères peuvent être classés selon leur configuration, leurs propriétés thermophysiques et leur réaction de polymérisation.

1.2.1 La configuration des polymères

Un polymère peut être caractérisé par le mode d'enchaînement des motifs, selon trois formes moléculaires de base déterminées par la fonctionnalité du motif monomère qui le compose.

Ces trois configurations sont :

- Linéaire : longue chaîne linéaire de motifs ;
- Ramifiée : longue chaîne avec des « branches » ou des « bras » ;
- Réticulée : longues chaînes liées entre elles qui forment un réseau 3D.

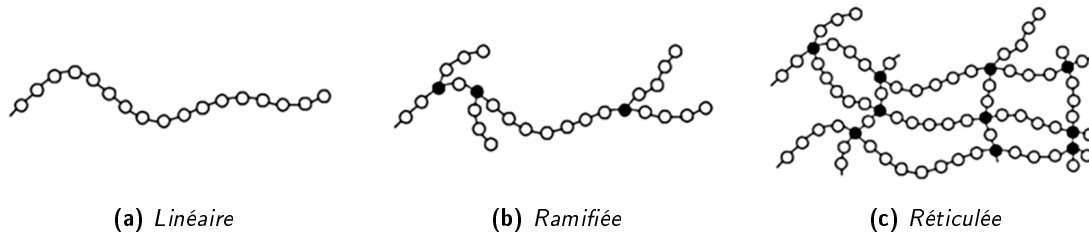


Figure 1.1 – Configuration des polymères.

Polymères linéaires

L'exemple le plus simple de polymère linéaire est le polyéthylène haute densité (PE-HD), qui peut contenir plus de 1000 groupements CH_2 . Ce polyéthylène possède une haute densité car les molécules linéaires peuvent se tasser fortement.

Polymères ramifiés

Certains polymères, comme le polyéthylène basse densité (PE-BD ou LD-PE), ont des branches de différentes tailles réparties le long de la chaîne principale. Ces polymères sont dits « ramifiés ». Cependant, les polymères avec des chaînes « pendantes », comme le groupement CH_3 dans le poly(propylène), sont considérés comme des polymères linéaires. Les ramifications empêchent les macromolécules de se tasser autant que les linéaires, réduisant alors leur densité.

Polymères réticulés

Certains polymères possèdent des liens covalents ou réticulations entre les différentes chaînes, qui vont former un réseau tridimensionnel. Une haute densité de réticulation restreint la mobilité des chaînes ce qui conduit à un matériau rigide.

1.2.2 Les propriétés thermophysiques

Les polymères qui ramollissent (ou s'assouplissent) et s'écoulent sous l'action de la chaleur sont appelés thermoplastiques. Ceux qui ont le comportement inverse sont appelés thermodurcissables.

Les thermoplastiques

Les molécules présentes dans un thermoplastique sont maintenues ensemble par des forces intermoléculaires relativement faibles, c'est pourquoi le matériau ramollit lorsqu'il est exposé à la chaleur puis revient à son état original lorsqu'il refroidit.

Les polymères thermoplastiques peuvent être ramollis par la chaleur puis solidifiés par le froid à plusieurs reprises consécutives, un procédé similaire à la fusion-refroidissement des métaux. La

plupart des polymères linéaires ou légèrement ramifiés sont des thermoplastiques. Tous les thermoplastiques majeurs sont obtenus par une polymérisation en chaîne [8]. Ils ont un large éventail d'applications car ils peuvent être modelés et remodelés en beaucoup de formes différentes. Quelques exemples : emballages de nourriture, isolants, pare-chocs de voiture et cartes de crédits.

Caractéristiques des polymères thermoplastiques :

- leur structure est linéaire ou ramifiée,
- ils fondent et s'écoulent sous l'effet de la chaleur,
- ils sont faciles à mettre en forme,
- ils sont sensibles à la température,
- leurs macromolécules sont maintenues par des interactions non covalentes détaillées dans le paragraphe suivant.

Exemples de thermoplastiques : polyéthylène, poly(méthacrylate de méthyle) – PMMA, polypropylène, nylon, polystyrène.

Les thermodurcissables

Les thermodurcissables se solidifient ou « durcissent » de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas être remodelés plus tard par un nouveau chauffage. Les thermodurcissables sont habituellement des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre les chaînes est très important une fois qu'ils sont durcis par la chaleur. Les réticulations restreignent les mouvements des chaînes et mènent à un matériau rigide, solide et résistant. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie automobile et les constructions. Ils servent également à créer des jouets, des vernis, des coques de bateau et des colles.

Ces polymères sont habituellement élaborés en deux étapes. La première est la préparation d'un « prépolymère » non rigide constitué de chaînes linéaires ou ramifiées. La deuxième est la réticulation de ce prépolymère conduisant à une structure rigide sous l'action de la chaleur et en général par l'ajout d'un autre réactif à partir duquel seront constituées les liaisons covalentes entre chaînes. Par exemple, l'addition de styrène à un polyester insaturé constituant le prépolymère pourra conduire par chauffage à la réticulation de ces chaînes : l'activation des doubles liaisons des molécules de styrène, par exemple sous l'action d'un initiateur radicalaire, permettra à celles-ci de réagir avec les doubles liaisons portées par les chaînes et de former des ponts covalents entre celles-ci.

Selon les polymères, la réticulation peut également être réalisée à l'aide d'un catalyseur ou d'une irradiation UV.

1.2.3 Classification basée sur la réaction de polymérisation

Il existe deux réactions de polymérisation fondamentales : la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étapes.

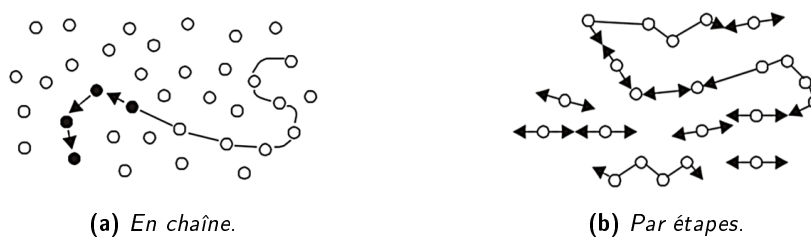


Figure 1.2 – Représentations schématiques de la polymérisation.

Polymérisation en chaîne (ou polyaddition)

La polymérisation en chaîne est caractérisée par la présence de quelques sites actifs situés sur les chaînes en formation. Chaque site actif peut réagir avec une molécule de monomère pour donner une chaîne plus longue d'une unité, elle-même porteuse d'un site actif. Elle nécessite la présence d'un amorceur afin de lancer le développement de la réaction. Les polymères vinyliques, qui composent la plus grande famille de polymères, sont produits par polymérisation en chaîne à partir de monomères portant une double liaison C=C. Un bon exemple est la polymérisation radicalaire du styrène. L'amorceur est un précurseur de radicaux libres, par exemple l'azobisisobutyronitrile (AIBN), qui se décompose par chauffage en donnant des radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet - \text{CN}$ notés R^\bullet (figure 1.3).

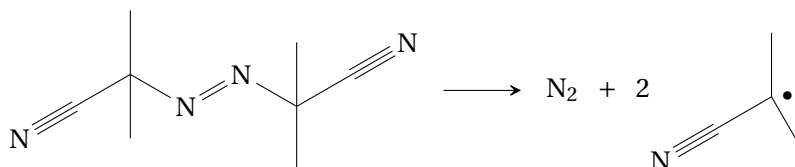


Figure 1.3 – Polymérisation en chaîne du styrène : étape d'initiation.

Le radical libre R^\bullet , très réactif, réagit avec le styrène. Le composé formé est toujours un radical libre, qui peut de nouveau réagir (figure 1.4).

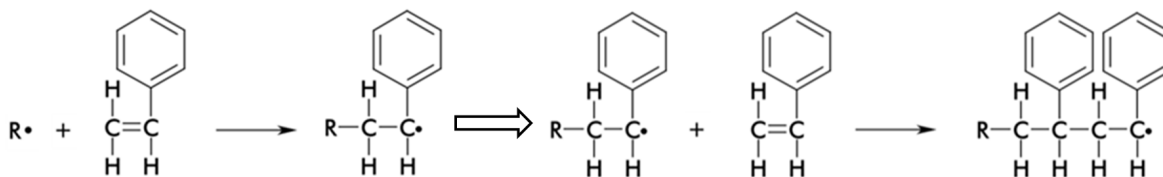


Figure 1.4 – Polymérisation en chaîne du styrène : étape de propagation.

La terminaison de la chaîne pour donner une molécule neutre peut se produire par couplage entre deux radicaux ou encore par transfert de H^\bullet d'un radical à un autre. La polymérisation en chaîne des doubles liaisons peut se produire selon 3 mécanismes, selon la nature des intermédiaires réactifs :

- radicalaire,
- cationique,
- anionique.

Quelques exemples de polymères synthétisés par polymérisation en chaîne : Polyéthylène, polystyrène, poly-propylène, poly(chlorure de vinyle), poly(chlorure de vinylidène), poly(méthacrylate de méthyle).

Polymérisation par étapes

Dans un mécanisme de polymérisation par étapes, les monomères réagissent avec n'importe quel monomère proche. Contrairement à la polymérisation en chaîne, il n'y a pas besoin d'activation chimique pour que le monomère réagisse : tous les sites pouvant donner lieu à une réaction, présents sur les chaînes en formation ou sur les monomères, peuvent réagir. Ces réactions sont le plus souvent des copolymérisations où deux types de monomères sont présents et chacun réagira seulement avec l'autre (et non avec un monomère commun).

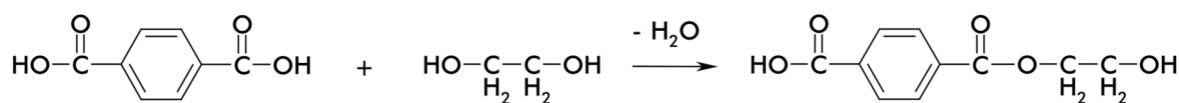


Figure 1.5 – Polymérisation par polycondensation du PET.

La plupart de ces polymérisations sont des polycondensations, c'est-à-dire des polymérisations où une petite molécule est libérée lors de la formation d'une liaison dans le polymère. Il s'agit en général d'une molécule d'eau.

La synthèse du poly(téréphtalate d'éthylène) est un exemple de polycondensation par étapes. Elle met en jeu la réaction d'un diacide, l'acide téréphtalique, avec un diol, l'éthanediol ou glycol.

La formation du polymère débute avec la réaction d'une molécule de diacide avec une molécule de dialcool qui forme un ester et élimine une molécule d'eau (figure 1.5). L'unité ester possède un alcool à une extrémité et un acide à l'autre, qui sont disponibles pour des réactions supplémentaires.

Le polyester qui en résulte est appelé poly(téréphtalate d'éthylène) ou PET.

Ainsi, polyesters et polyamides sont des polymères de condensation qui contiennent moins d'atomes dans l'unité de répétition du polymère que dans les réactants à cause de la formation de sous-produits comme H₂O ou NH₃ pendant la polymérisation. La plupart des fibres synthétiques sont des polymères de condensation.

Typiquement, polyesters, polyamides, polyuréthane et polycarbonate sont formés par polymérisation par étapes.

1.3 Cohésion des polymères et forces de liaison

Nous avons vu que les polymères réticulés sont en général des matériaux solides et rigides. En effet leur cohésion est assurée par des liaisons covalentes donc fortes, dans les trois dimensions : la force d'une liaison C-C est de l'ordre de 350 kJ.mol⁻¹. Leur résistance est d'autant plus grande que le degré de réticulation est plus élevé.

Au contraire, la cohésion d'un polymère non réticulé est assurée par les forces intermoléculaires liant les chaînes entre elles. Ses propriétés mécaniques sont alors contrôlées par l'intensité de ces forces, très variable selon les polymères, qu'il est important de connaître.

1.3.1 Forces intermoléculaires dans les polymères non réticulés

L'ensemble des attractions intermoléculaires sont connues [9] comme les forces de VAN der WAALS, mais les différents types de forces ont été décrits par différentes personnes à des périodes différentes. Les forces de dispersion, par exemple, ont été décrites par LONDON en 1930 ; les interactions dipôle-dipôle par KEESOM en 1912.

- (i) Les forces de dispersion, les plus faibles parmi les forces intermoléculaires, sont présentes dans tous les polymères. Elles sont dues à l'attraction entre dipôle instantané formé aléatoirement dans une molécule et dipôles induits par celui-ci dans les molécules voisines. Il s'agit des seules forces possibles dans des polymères apolaires comme le polyéthylène. L'intensité des forces de dispersion dépend de la polarisabilité des molécules. Les grosses molécules sont généralement plus polarisables, donc les gros polymères avec de très hautes masses molaires peuvent avoir des forces de dispersion significatives. Le polyéthylène à haut module (UHMWPE), qui possède une masse molaire de $3\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est utilisé pour produire des gilets pare-balles.

L'intensité des forces de dispersion décroît très vite quand la distance intermoléculaire r augmente, l'énergie d'interaction étant inversement proportionnelle à $1/r^6$. C'est pourquoi la présence de ramifications ou encore de « groupes pendants » comme le groupement CH_3 dans le polypropylène ou le groupement phényle dans le polystyrène, modifie les propriétés du polymère en diminuant sa cohésion ;

- (ii) Si les chaînes comportent des groupements polaires, ceux-ci peuvent donner lieu à des interactions dipôle-dipôle, souvent plus fortes que les précédentes. On les trouve, par exemple, dans les polyesters ou les polymères vinyliques contenant des groupements chlorés ;
- (iii) Les liaisons hydrogène sont un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle et sont les plus fortes liaisons intermoléculaires. Elles mettent en jeu le dipôle formé par un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, par exemple dans les groupements $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}$: cet atome d'hydrogène pourra établir une interaction attractive avec un autre atome électronégatif, interaction relativement forte à cause de la petite taille de l'hydrogène. Les polymères comme le poly(alcool vinylique) et les polyamides et de nombreux polymères naturels tels que la cellulose ou la soie sont associés par liaisons hydrogène. Ces polymères peuvent donner des matériaux très résistants utilisables comme fibres textiles : coton (cellulose), polyamides naturels (soie) ou artificiels (nylons, polyaramides du type Kevlar).

1.3.2 Cristallinité et transitions de phase dans les polymères

Les propriétés mécaniques d'un polymère dépendent de son état physique, lui-même dépendant de la température. Un polymère n'est jamais entièrement cristallin. S'il est semi-cristallin il possède une température de fusion T_f au-dessus de laquelle c'est un liquide visqueux. En-dessous de T_f il est partiellement cristallin et partiellement amorphe « caoutchouteux » plus ou moins visqueux.

D'autres polymères sont entièrement amorphes. Cette phase amorphe possède une transition de phase sans chaleur latente : la transition vitreuse à la température $T_g < T_f$. Aux températures inférieures à T_g , le polymère est un solide vitreux peu ductile. Les transitions de phase des polymères

sont souvent difficiles à déceler car les réarrangements moléculaires sont lents pour les molécules de grande taille. Comme l'intensité des liaisons intermoléculaires, le degré de cristallinité dépend des paramètres structuraux du polymère [10, 11]. La cristallinité est définie par un agencement régulier des chaînes, le maintien de cet édifice étant obtenu grâce aux liaisons faibles. La température de transition vitreuse et la température de fusion éventuelle sont d'autant plus élevées que ces liaisons intermoléculaires sont fortes. Il en est de même pour la résistance à la dégradation thermique.

1.4 Conclusion

Les polymères synthétiques ont vu le jour dans la première moitié du 19^e siècle. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux développements. Grâce à leur diversité et au fait qu'ils sont irremplaçables sur de nombreuses applications, ils sont aujourd'hui omniprésents dans notre environnement. Cependant, un point a été longtemps occulté : leur impact sur l'environnement pendant leur durée de vie, mais aussi après. Ces matériaux, pour la plupart organiques, voient, comme nous l'avons exposé dans ce chapitre, leur structure maintenue par des liaisons de différents types : des liaisons covalentes et des liaisons faibles. L'apport d'énergie sous forme de chaleur peut rompre ces liaisons et créer des radicaux amenant à une modification de leurs propriétés mécaniques et chimiques accompagnée de l'émission de COV souvent nocifs. Nous allons voir dans le chapitre suivant les différents mécanismes aboutissant à la dégradation des polymères.

La dégradation des matériaux polymères est due à une modification structurale au sein du matériau souvent liée à la rupture de liaisons. Ces modifications microscopiques s'accompagnent de modifications des propriétés macroscopiques.

Nous verrons dans ce chapitre les conséquences de la dégradation des polymères en l'insérant dans un phénomène plus vaste qui est la combustion. Ce phénomène est sensible à de nombreux facteurs modifiant la stabilité du matériau mais aussi la nature et la quantité des COV émis.

De nombreuses méthodes ont été mises au point afin d'analyser les mécanismes de dégradation des plastiques et ainsi de pouvoir proposer des modèles permettant de prédire la durée de vie du matériau polymère et son impact sur son environnement.

2.1 Conséquences de la dégradation des polymères

Les matériaux polymères sont très répandus dans notre environnement direct. D'une utilité certaine, ils sont cependant impliqués dans un certain nombre de phénomènes néfastes. La migration de molécules dans les aliments provenant des plastiques d'emballage fait l'objet de nombreuses recherches : citons par exemple, la migration de phtalates dans les sodas et l'eau en bouteille [12, 13] ou encore de polluants dans l'alimentation ou les médicaments [14]. L'influence sur ce phénomène du mode de chauffage des aliments emballés, notamment le chauffage micro-onde [15, 16], est aussi étudiée : la migration du bisphénol A des biberons dans le lait après chauffage micro-onde a fait polémique et a abouti à son interdiction dans la fabrication des biberons en France en 2009.

2.1.1 Les dégradations lentes ou rapides et leurs conséquences

La dégradation des matériaux est un phénomène universel qui peut se produire sur des échelles de temps très variées. Les phénomènes cités ci-dessus, correspondant à la libération progressive par le matériau de petites molécules toxiques, sont dus à une dégradation extrêmement lente de celui-ci. À l'autre extrême, les dégradations les plus rapides sont associées aux incendies et explosions.

Les matériaux polymères ont un fort pouvoir calorifique et sont impliqués dans de nombreux incendies. Ils peuvent accélérer la propagation de l'incendie et certains d'entre eux émettent des

molécules toxiques [17, 18] lors de leur combustion. Le nombre de morts liées aux combustions de plastique est d'environ 10 à 20 par an et par millions d'habitant [19] dans les pays industrialisés (les pertes financières sont évaluées à 25 milliards d'euros en Europe). La compréhension des phénomènes liés à leur combustion est donc cruciale pour pouvoir réduire le risque lié à leur utilisation.

Outre ces accidents tragiques, les polymères subissent des phénomènes de dégradation plus insidieux, dus à la chaleur et à la lumière ambiante ou encore à des conditions particulières d'utilisation du matériau : exposition à des rayonnements UV [20–23] ou gamma, au bombardement d'ions lourds, à des atmosphères oxydantes [24] ou corrosives ou encore à divers agents chimiques [25]. Ces sources de dégradation ont tendance à modifier les propriétés chimiques des polymères, ainsi que leurs propriétés physiques macroscopiques : on peut citer entre autres les propriétés optiques – une vitre en plexiglas perdra de sa transparence et aura tendance à jaunir – électriques ou mécaniques – un vieil élastique deviendra cassant. Tous ces phénomènes engendrent un vieillissement prématuré du polymère.

En effet, le chauffage des plastiques engendre des modifications structurales qui sont à l'origine de ces modifications des propriétés physico-chimiques. Ce vieillissement peut d'ailleurs commencer dès l'élaboration du produit : les polymères subissent une étape de chauffage, abaissant leur viscosité, permettant ainsi leur mise en forme. Cette étape, en début de vie du matériau, dégrade déjà ses propriétés en engendrant des modifications chimiques, en créant des défauts.

Il est donc important de pouvoir analyser les caractéristiques physiques du matériau lors de sa dégradation, notamment ses caractéristiques mécaniques. Pour interpréter les résultats obtenus et surtout prévoir le comportement d'un matériau, il est nécessaire de pouvoir comprendre les modifications structurales qui se déroulent au sein du polymère. Cela peut se faire grâce à des analyses chimiques et physico-chimiques des molécules émises d'une part et du matériau résiduel d'autre part. Ces phénomènes, lorsque la dégradation est provoquée ou accélérée par chauffage, sont rapides et évoluent dans le temps. Il est donc nécessaire, autant que possible, de faire des mesures en continu permettant de suivre en temps réel l'évolution des vitesses d'émission des composés issus de la dégradation thermique des matériaux.

2.1.2 De la thermodégradation des matériaux à leur combustion

La combustion des plastiques, comme tout phénomène dangereux, a donné lieu à des études approfondies [26]. Son déroulement est schématisé sur la figure 2.1. Chacune des étapes explicitées dans cette figure fait l'objet d'études spécifiques. Ces études ont pour finalité de déterminer les différents paramètres (3^e colonne) intrinsèques au polymère en cours de dégradation et de décrire les différentes grandeurs caractéristiques (4^e colonne), régissant chacun des processus physico-chimiques explicités dans la 2^e colonne.

Comme le décrit VOVELLE et coll., une étape de thermodégradation conduisant à des composés volatils est nécessairement impliquée dans la combustion. En effet, lors de la combustion d'un plastique, il est nécessaire qu'il y ait un apport de chaleur convectif ou radiatif, entraînant un échauffement du matériau. Suite à cet échauffement, il va pouvoir se produire un changement d'état du matériau entraînant la formation d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. La phase gazeuse, mélangée à l'oxygène de l'air, peut s'enflammer de manière spontanée (point d'éclair, point d'inflammation) ou provoquée (étincelle). Une fois l'inflammation mise en route, le phénomène de

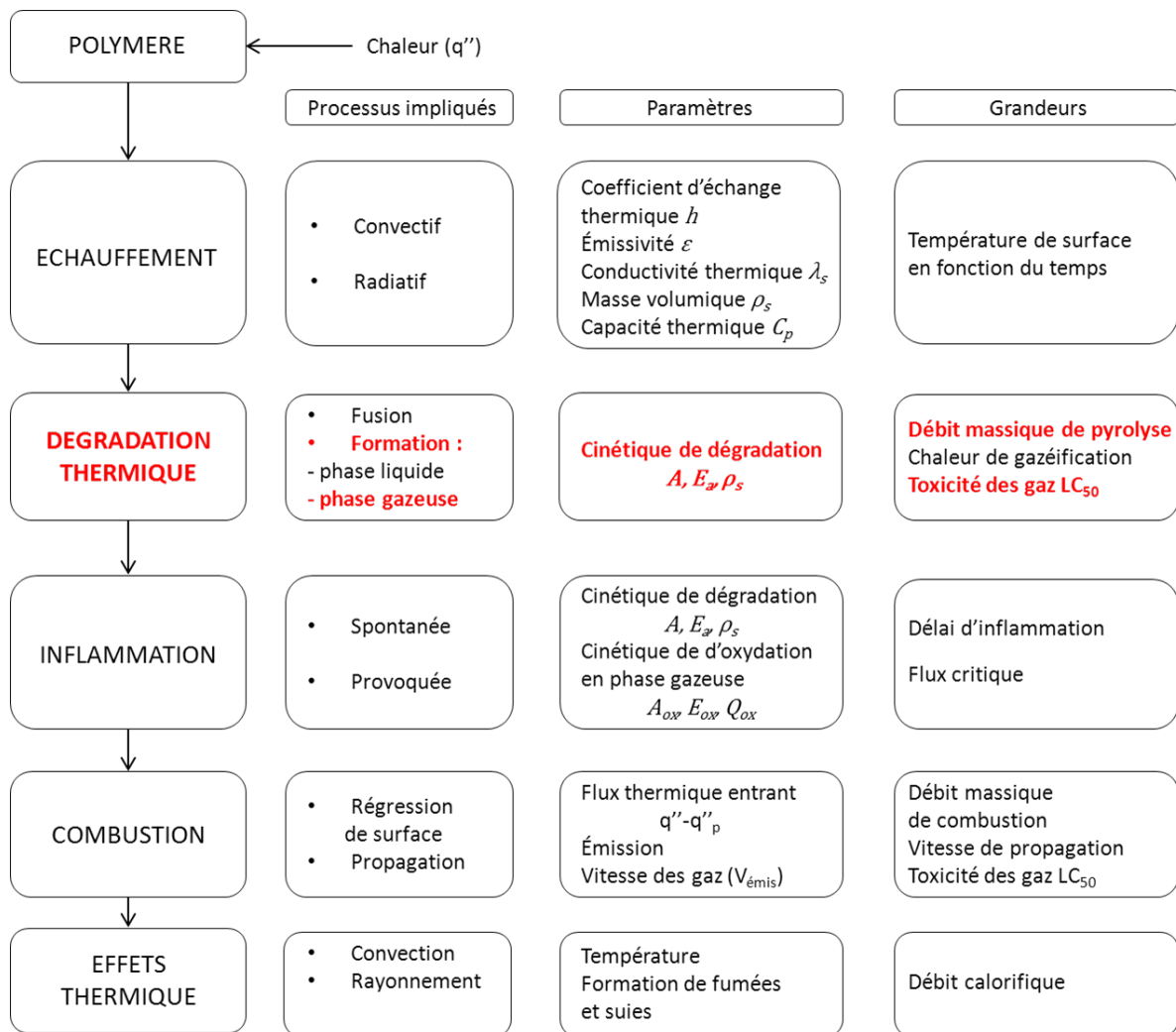


Figure 2.1 – Processus mis en jeu dans la combustion d'un matériau plastique [26].

combustion proprement dit a lieu et consiste en une réduction de matière du polymère. C'est là que le polymère devient un combustible amenant les composés nécessaires à l'entretien de l'inflammation. On peut remarquer que certains effets de la combustion influent à leur tour sur le déroulement de celle-ci : par exemple, la formation de fumées et de suies peut limiter le rayonnement. Pour comprendre ce mécanisme global de combustion, il est nécessaire de comprendre chacune des étapes qui le composent.

Dans ce cadre, les méthodes mises au point dans ce travail pourraient aider à préciser les variations de composition de la phase gazeuse produites lors de l'étape de dégradation thermique d'un polymère donné.

2.2 Enjeux de l'analyse des COV émis et contexte

Ce travail contribue à l'analyse chimique en temps réel des COV émis par la thermodégradation d'un matériau dans des conditions contrôlées, sous atmosphère inerte ou oxydante.

2.2.1 Pourquoi analyser les émissions de COV ?

Les polymères étant des matériaux organiques, leurs décompositions thermiques rapides ou lentes sont accompagnées d'émission de molécules souvent toxiques et polluantes [17, 27]. Les réactions rapides de thermodégradation se traduisent alors par les intoxications et troubles variés constatés au cours d'incendies de plastiques. Les gaz nocifs dégagés sont par exemple HCl lors de la combustion du PVC, l'acrylonitrile et HCN lors de celle de polyamides ou polynitriles et très souvent différents aldéhydes. Les problèmes liés aux thermodégradations lentes apparaissent dans les résultats d'analyses d'air intérieur révélant la présence de traces de polluants dans l'air des habitations. Ces pollutions sont liées à divers matériaux : par exemple les résines phénol-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde libèrent lentement du formaldéhyde, composé irritant et cancérigène.

Pour prévoir et anticiper les risques liés à la toxicité des émissions dues aux polymères, il est indispensable de connaître les composés toxiques dégagés et donc d'effectuer l'analyse détaillée du mélange de gaz émis dans différentes conditions. Par ailleurs, l'analyse des COV¹ dégagés peut fournir des indices intéressants sur le déroulement, la cinétique et les mécanismes de la thermodégradation. En effet, la thermodégradation des matériaux recouvre des phénomènes extrêmement complexes et encore très mal élucidés. La quantité de paramètres influant sur le déroulement des thermodégradations est, à elle seule, un important obstacle à leur compréhension et à leur prévision. De nombreuses données expérimentales, dont celles qui concernent la nature et la quantité des COV émis, sont alors nécessaires pour élaborer des tentatives de modélisation.

Les émissions de COV devront donc être suivies expérimentalement par des analyses chimiques, de préférence en temps réel, éventuellement complétées par des données concernant la masse de l'échantillon ou ses propriétés physiques et spectroscopiques.

2.2.2 Deux types de modélisation possibles

Pour rendre compte de toutes ces données expérimentales, de nombreuses modélisations ont été proposées, selon que l'on s'intéresse à l'évolution de telle ou telle propriété du matériau. En ce qui concerne la composition et la vitesse des émissions de COV, nous retiendrons deux approches.

L'approche « mécanistique » (cf. chapitre 2.5.1, p.31) consiste à développer des modèles mécanistiques représentant les étapes élémentaires successives des réactions chimiques mises en jeu. À partir de l'ensemble de ces étapes élémentaires, des constantes de vitesse de ces étapes et des caractéristiques initiales de l'échantillon, on peut déduire les lois de vitesse suivies par la formation de chacun des produits de dégradation.

Ces lois de vitesse conduisent à l'expression de la quantité de chacun des produits en fonction du temps. Le mécanisme envisagé permet donc de prévoir la nature et les proportions relatives des produits de dégradation. Les expressions résultantes font en général intervenir des paramètres non connus, par exemple les constantes de vitesse de chaque étape. Les courbes d'abondance données par le modèle dépendent donc de paramètres ajustables, dont la valeur pourra être déterminée à partir des courbes d'abondance expérimentales ;

L'approche « thermocinétique » (cf. chapitre 2.5.2, p.35) s'attache aux caractéristiques cinétiques des réactions qui ont lieu au cours de la thermodégradation, sans s'intéresser aux transforma-

1. COV : tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

tions chimiques structurales mises en jeu. Il s'agit alors de se placer à température variable pour déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la réaction considérée. Contrairement à la cinétique chimique classique où l'énergie d'activation d'une réaction est liée à sa constante de vitesse et donc indépendante du taux d'avancement de cette réaction, la thermocinétique considère l'énergie d'activation comme variable en fonction de l'avancement de la réaction de dégradation.

De nombreuses méthodes thermocinétiques sont développées depuis les années 50 et ont été largement appliquées à l'analyse thermogravimétrique [28]. Ces modèles permettent de prévoir la vitesse de la dégradation dans différentes conditions de température. Ils peuvent porter sur la globalité de la dégradation ou bien individuellement sur chaque voie. Les deux types de modèles, mécanistique et cinétique, ne sont évidemment pas indépendants : la vitesse de dégradation est influencée par la nature de l'étape limitante dans le cadre d'un mécanisme donné.

Idéalement les modélisations devraient pouvoir prendre en compte la diversité des produits et des conditions, mais dans la pratique, on semble avoir le choix entre deux types d'approches, les deux imparfaites mais peut-être complémentaires :

Les approches individuelles qui portent individuellement sur chaque voie de dégradation, de type mécanistique : pour éviter une trop grande complexité, on est obligé de considérer exclusivement quelques voies majoritaires ;

Les approches globales de type thermocinétique : « boîtes noires » qui peuvent permettre des prévisions mais ne donnent pas accès à la compréhension du mécanisme.

D'où l'intérêt d'associer des études expérimentales par diverses méthodes avec divers types de modélisations.

Les approches expérimentales aussi bien que les modélisations constituent des problèmes extrêmement difficiles, aujourd'hui loin d'être résolus. En effet, la dégradation de polymères fournit des mélanges complexes de composés volatils ou semi-volatils qui engendrent des difficultés d'analyse : les différentes molécules émises sont très nombreuses, de structures souvent variées, réparties sur de larges gammes de masses et de concentrations et elles comportent généralement des espèces isomères difficiles à séparer. De plus, la dégradation des polymères est sensible à de très nombreux paramètres et la variation d'un de ces facteurs modifiera le type de mécanisme de dégradation ou encore l'étape limitante ce qui aura un impact direct sur la cinétique de réaction et la nature des produits formés. Comme nous allons le voir plus loin, les facteurs qui peuvent influencer sur la dégradation d'un matériau sont d'une part les caractéristiques de l'échantillon de polymère dégradé, telles que sa nature chimique, le degré de polymérisation, la nature des bouts de chaîne, la présence d'impuretés, la granulométrie, etc. et d'autre part, les conditions de dégradation comme la température, la pression et la composition de l'atmosphère.

Cette complexité rend nécessaire le développement de méthodes analytiques permettant de suivre en temps réel l'évolution du processus de dégradation et en particulier l'émission de COV.

2.2.3 Contexte de cette étude

L'étude des COV issus de la thermodégradation de matériaux polymères, menée en collaboration entre les équipes du LCP, d'AlyXan et du PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, Arts et Métiers ParisTech), a débuté en 2008 sur un projet d'analyse des COV issus de la thermodégradation du polypropylène dans l'air. Le groupe TemPo du PIMM est spécialiste du vieillissement des polymères et matériaux organiques. Les processus de vieillissement sont abordés à la fois au moyen d'études expérimentales de vieillissement accéléré et par des modélisations mécanistiques et cinétiques des processus mis en jeu.

La mise au point d'un premier dispositif expérimental permettant l'analyse en temps réel – à l'aide d'un spectromètre de masse FT-ICR compact – des COV issus d'un échantillon de polypropylène chauffé dans l'air à 256 °C, a permis de caractériser 4 produits majoritaires et de suivre leur vitesse d'émission au cours de cette dégradation du polypropylène sous atmosphère oxydante [29]. Des mécanismes ont été proposés par l'équipe du PIMM pour interpréter la formation de ces produits ainsi que de plusieurs produits minoritaires détectés [30]. Ces études ont montré que les COV détectés représentent seulement quelques pour cent de la masse du polymère dégradé. Le reste du matériau, en termes d'atomes de carbone, pouvait se retrouver sous forme d'oxydes de carbone CO et CO₂ non détectables par le dispositif expérimental ou de molécules semi-volatiles non détectées. Les résultats intéressants obtenus nous ont poussés à poursuivre l'étude de la thermodégradation des polymères. L'un des objectifs des études expérimentales est bien sûr de pouvoir « boucler » le bilan de matière correspondant à la masse de matériau dégradé. Il s'agit d'abord de confirmer le caractère quantitatif des analyses effectuées et éventuellement d'améliorer dans ce but le dispositif de prélèvement et d'analyse. L'extension de la méthode à d'autres polymères et d'autres conditions de dégradation s'impose également. Le choix d'une dégradation donnant un produit très majoritaire avec un rendement presque quantitatif présente des avantages certains. Enfin, il est intéressant de vérifier que le dispositif d'analyse est capable de détecter une large gamme de composés de concentrations variées, en particulier des produits très minoritaires à côté du produit majoritaire.

Pour être en mesure de terminer ce bilan de matière, il faudra encore résoudre un problème difficile qui n'est pas abordé dans ce travail : mettre au point le suivi de CO, CO₂, H₂O parallèlement à celui des COV.

2.3 Facteurs influençant la thermodégradation

La dégradation thermique d'un polymère est régie par de nombreux paramètres (figure 2.1). Toute variation de ces paramètres pourra *a priori* modifier la nature des produits émis, la vitesse de dégradation, ainsi que les mécanismes mis en jeu.

2.3.1 Influence des paramètres caractérisant l'échantillon

Les matériaux polymères sont caractérisés par la nature des motifs constituant les chaînes macromoléculaires. Cependant, lors de sa synthèse, de nombreux additifs sont incorporés dans le matériau dans le but de modifier les propriétés physiques ou chimiques, améliorant le plus souvent la résistance à la chaleur. D'autre part, lors de sa mise en forme ou de sa synthèse, des défauts peuvent apparaître dans le polymère.

Nature du polymère

Le principal paramètre influençant la thermodégradation d'un polymère est bien évidemment sa nature chimique, c'est-à-dire la nature des monomères utilisés pour synthétiser les polymères. En effet, un polymère comme le polypropylène (PP) (ne contenant pas d'oxygène dans sa composition) n'émettra pas les mêmes composés que le poly(tétrafluoroéthylène) qui ne contient que des atomes de carbone et de fluor.

Pour un type de polymère, il est possible d'obtenir des longueurs de chaînes différentes, ce qui aura une incidence certaine sur la thermodégradation du polymère en question. La dégradation des polymères tend aussi, avant même l'émission de composés, à diminuer la longueur des chaînes et à modifier sa répartition statistique [31–33]. D'autres paramètres concernant l'agencement des monomères entre eux, comme l'enchaînement tête-queue ou tête-tête [34] ou bien la tacticité [11, 35–38], modifient la résistance des polymères au vieillissement, mais aussi la nature des composés émis lors de leur dégradation thermique.

Aussi, afin d'affiner les propriétés des polymères en fonction de leur application, de nombreux mélanges de polymère sont synthétisés : les co-polymères. Ils ne se dégradent pas de la même manière que les polymères non mélangés [39–43]. La proportion de chacun des polymères entrant dans la composition du copolymère, leur agencement, par blocs ou aléatoire, modifieront leur résistance à la chaleur et à la dégradation.

La voie de synthèse [44–48] influe sur de nombreux paramètres : la présence d'impuretés (monomère résiduel, initiateur de polymérisation), mais aussi des paramètres structuraux du polymère : la cristallinité, la longueur des chaînes, la tacticité, l'enchaînement des monomères ou encore la structure chimique des extrémités des chaînes. Ce dernier paramètre a une grande influence sur la dégradation thermique [44, 49–51], notamment sur la vitesse de dégradation ainsi que sur les mécanismes de dégradation.

Dans le cas d'une polyaddition radicalaire effectuée à l'aide d'un initiateur, l'extrémité de la chaîne est constituée par un fragment de l'initiateur. L'influence des conditions de polymérisation sur la vitesse de thermodégradation a été mise en évidence sur des échantillons de PMMA préparés par polymérisation soit anionique, soit radicalaire en présence d'AIBN ou de peroxyde de benzoyle (C_6H_5COO-)₂ [10, 47] : la thermodégradation des échantillons obtenus par voie radicalaire montre une dépendance en température plus complexe.

Présence d'additifs

Lors de leur synthèse, de nombreux ajouts peuvent être incorporés à la formulation du polymère pour différentes raisons, notamment pour améliorer leurs propriétés vis-à-vis du vieillissement ou de la température. On peut citer parmi les additifs ayant un rôle diminuant la dégradation thermique des polymères : les stabilisants thermiques ou UV [49, 52], les retardateurs de flamme [53, 54], les antioxydants [55, 56].

Un autre type d'additif est constitué de « charges » de types variés, mélangées au polymère : charge solide [57], nanoparticule [58, 59], charge métallique [60]. Ces charges forment un composite avec le polymère. Elles modifient ses propriétés physiques mais aussi thermiques.

D'autres additifs courants sont les plastifiants. Ces petites molécules dissoutes dans le polymère sont en général des phtalates d'alkyle, incorporés dans de très nombreux objets comme les bou-

teilles en plastique. Sous l'effet de la dégradation du polymère, ces molécules sont libérées lentement tout au long de la durée de vie du matériau. Les conséquences sanitaires sont préoccupantes car les phtalates sont des perturbateurs endocriniens [12, 13].

Défauts

Les défauts éventuels au sein de la chaîne polymère peuvent être nombreux [61]. Ces défauts peuvent se former au cours de la synthèse ou provenir d'un vieillissement déjà établi ou bien lors de contraintes mécaniques ayant entraîné une déformation. Ils consistent souvent en liaisons plus faibles que celles de la chaîne ou en insaturations. Ils peuvent alors servir d'initiateurs de rupture de chaîne permettant une initiation précoce de la dégradation, ce qui accélère la thermodégradation.

Présence d'impuretés

Elles consistent souvent en molécules de monomères ou oligomères liées le plus souvent à des synthèses mal maîtrisées [22, 62] mais aussi à des impuretés dans le produit de base. Ces impuretés sont des molécules petites par rapport au polymère. Tous ces composés, ou leurs produits de dégradation, feront donc partie des produits détectés lors d'une thermodégradation.

Facteurs géométriques

La taille [63–66], la masse [67] et la forme de l'échantillon ont aussi une influence sur la thermodégradation. En effet, sur un échantillon de l'ordre du milligramme, la température est considérée comme homogène dans le matériau alors que pour un échantillon de l'ordre du kilogramme ou plus, des équations de diffusion de la température sont à prendre en compte. Ainsi, une plus forte perte de masse relative est observée sur des échantillons de petite taille que sur ceux de plus grande taille.

2.3.2 Influence des paramètres liés aux conditions de thermodégradation

Les principaux paramètres liés aux conditions de dégradation sont d'une part la composition chimique de l'atmosphère de dégradation, d'autre part la température et la vitesse de chauffe. Leur influence sur la dégradation du PMMA, étudiée avec notre dispositif expérimental, sera détaillée dans la partie consacrée aux résultats. L'influence générale de ces facteurs sur la dégradation de la majorité des polymères est résumée ci-dessous.

Composition chimique de l'atmosphère de dégradation

Selon l'utilisation qui est faite du polymère considéré, on peut chercher à minimiser sa thermodégradation dans des conditions d'atmosphère très variées. Certains polymères sont spécialement conçus pour résister sous atmosphère « hostile », par exemple dans des milieux très corrosifs, le PTFE (Téflon) résiste, entre autres, à l'acide fluorhydrique, à l'acide nitrique concentré et à la soude chaude. Mais les conditions usuelles de dégradation des matériaux correspondent à deux grandes catégories : atmosphère inerte ou atmosphère oxydante.

L'étude de la thermodégradation d'un matériau sous atmosphère inerte est intéressante soit si ce polymère est réellement mis en œuvre à l'abri de l'air dans ses conditions habituelles d'utilisation, soit si l'on souhaite isoler le phénomène de dégradation thermique proprement dit pour mieux comprendre son déroulement. Il s'agit alors d'exclure le dioxygène de l'air ; on procède en général sous azote.

L'atmosphère oxydante correspond aux conditions habituelles d'utilisation de la plupart des matériaux, c'est-à-dire dans l'air. La thermodégradation s'accompagne alors en général de réactions d'oxydation, par exemple au niveau des ruptures de chaîne qui se produisent par dégradation des macromolécules. Pour comprendre ces processus, il est souvent intéressant de faire varier la proportion de dioxygène dans l'atmosphère de thermodégradation, en procédant avec des mélanges N_2-O_2 en toutes proportions.

Selon la nature du polymère d'autres constituants de l'atmosphère peuvent également influencer sur sa vitesse de dégradation [68]. Notamment l'eau qui est l'agent du principal processus de dégradation chimique de certains polymères : polyesters, polycarbonates, polyamides sont dégradables par hydrolyse. Enfin, précisons que la composition de l'atmosphère à la surface du polymère, donc sur le lieu exact de la thermodégradation, est fortement conditionnée par le renouvellement du gaz à proximité immédiate de la surface, puisque des produits volatils s'en dégagent. Ce renouvellement peut être assuré par exemple par un courant de gaz au voisinage de la surface du matériau. On peut s'attendre à ce que de telles conditions accélèrent la thermodégradation contrairement au cas où l'atmosphère n'est pas renouvelée. Ce phénomène est d'autant plus probable s'il s'agit d'une dégradation sous atmosphère oxydante, dont un constituant intervient directement dans les réactions chimiques de thermo-oxydation.

Température et vitesse de chauffe

Comme toute réaction chimique, la dégradation d'un matériau est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. La gamme de température concernée dépend beaucoup de la nature du polymère. Certains matériaux polymères sont conçus pour résister à des températures très élevées comme par exemple la résine phtalonitrile qui résiste à des températures de 500 °C.

Pour étudier l'influence de la température sur la vitesse de thermodégradation d'un polymère, on peut procéder en conditions isothermes, c'est-à-dire placer l'échantillon à température fixée et suivre l'évolution de sa dégradation en fonction du temps. L'expérience doit être répétée à d'autres températures.

Une autre possibilité consiste à utiliser une « rampe de température » : on impose à l'échantillon une croissance linéaire de température entre une température initiale, en général la température ambiante, et une température maximale à laquelle le chauffage est stoppé. Si cette température est suffisamment élevée pour que l'échantillon soit totalement dégradé au cours du chauffage, le facteur à prendre en compte est ici la vitesse de chauffe. Si celle-ci est très élevée, la dégradation est observée à plus haute température qu'avec un chauffage lent, ce « retard » étant lié à la cinétique des réactions de thermodégradation. Ce point sera illustré par nos résultats.

2.4 Techniques expérimentales d'étude des thermodégradations

Afin d'analyser l'influence de la chaleur sur certaines propriétés chimiques ou physiques, de nombreuses méthodes d'analyse thermique existent et sont présentées dans cette partie. Pour analyser les produits issus de la thermodégradation des matériaux polymères, il existe différentes techniques d'analyses des COV avec chacune ses avantages et ses limitations. Afin d'analyser les COV émis lors de la dégradation de polymères, il est nécessaire de coupler une techniques d'analyse thermique à une méthode d'analyse des COV.

2.4.1 Méthodes d'analyse thermique

Généralités

La définition de l'analyse thermique couramment acceptée a été donnée par l'ICTAC (*International confederation for thermal analysis and calorimetry*) et MACKENZIE [69] :

« Un groupe de techniques dans lequel la propriété physique d'une substance ou ses produits de réaction sont mesurés en fonction de la température lorsque la substance est soumise à un cycle thermique programmé. »

Cette définition implique trois critères pour qu'une technique soit une technique d'analyse thermique :

1. une propriété physique ou les produits de réaction doivent être mesurés ;
2. ces mesures doivent être exprimées en fonction de la température ;
3. la dégradation doit être effectuée sous température contrôlée.

Il est important de noter que cette définition différencie bien l'analyse des propriétés physiques de l'analyse des composés émis. Comment la température de l'échantillon doit-elle être programmée ? Dans la pratique, deux procédures sont utilisées :

- La température est maintenue à une valeur constante soigneusement contrôlée et le suivi de la grandeur d'intérêt est fait en fonction du temps. La mesure est réitérée à différentes températures ;
- La température est contrôlée de manière à augmenter linéairement en fonction du temps, avec une pente ou « rampe » soigneusement contrôlée. La température initiale est généralement la température ambiante, la température finale à laquelle on stoppe le chauffage doit être suffisamment haute pour que la thermodégradation de l'échantillon puisse être considérée comme totale. La dépendance, en temps, de la grandeur d'intérêt peut alors être directement convertie en dépendance en température. La mesure est réitérée pour différentes rampes de température.

Les champs d'application étant très larges et les conditions de dégradation très différentes, les analyseurs étudiant ces phénomènes sont aussi très variés. Le tableau 2.1 présente les différentes techniques permettant d'analyser les propriétés physiques en fonction de la température.

Les matériaux les plus étudiés sont les matériaux inorganiques, les polymères, les métaux et leurs alliages, suivis des produits organiques. Les principales applications sont le contrôle qualité, les expertises de matériaux défectueux et la recherche pour l'innovation. L'analyse thermique est

Tableau 2.1 – Principales méthodes d'analyse thermique des propriétés physiques [70–72].

Propriété mesurée	Nom de la technique	Abréviation	
		français	anglais
masse	thermogravimétrie	ATG	TGA
gaz permanent	evolved gas detection		EGD
différence de température	analyse thermique différentielle	ATD	DTA
chaleur transférée : enthalpie	differential scanning calorimetry		DSC
dimensions	thermo dilatométrie		
mécaniques	analyse thermomécanique	ATM	TMA
viscoélasticité	analyse mécanique dynamique	AMD, ADM	DMA
magnétiques-aimantation	thermo magnétométrie	TM	TM
électriques	thermo électrométrie		
acoustiques	thermo sonimétrie	TS	TS

le type d'analyse le plus fréquemment utilisé dans le domaine des polymères. Les principales méthodes d'analyse utilisées pour étudier la dégradation des matériaux sont l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), la calorimétrie différentielle programmée (DSC), ainsi que les analyses thermomécaniques [73]. Les techniques ATG, ATD et DSC sont brièvement décrites ci-après. Toutes trois utilisent des rampes de température.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un cycle thermique programmé. La dégradation peut être faite sous atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante) ou sous vide. C'est une analyse simple à mettre en œuvre, très répandue pour étudier la thermodégradation des matériaux.

L'ATG fournit une courbe, le thermogramme, qui représente :

$$\frac{m}{m_0} = f(T) \quad (2.1)$$

Avec m , la masse au temps t , m_0 la masse initiale de l'échantillon et T la température au temps t .

La mesure ATG permet de déterminer si la dégradation est totale ou s'il existe un résidu solide en fin de dégradation qui corresponde au charbonnage dans le cas des polymères.

La figure 2.2 montre le cas d'une masse résiduelle finale nulle, correspondant à une dégradation totale.

Cette mesure permet aussi d'accéder à deux températures caractéristiques :

- la température à laquelle le matériau initie sa dégradation, elle est ici de 300 °C ;
- la température à laquelle la pente du thermogramme est maximale, qui correspond à la vitesse maximale de dégradation. Elle est visualisée sur la courbe dérivée ou courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) (DTG – *differential thermogravimetric analysis*) : maximum à 360 °C sur la figure 2.2.

Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD permet de suivre l'évolution de la différence de température, ΔT , entre l'échantillon étudié et un échantillon de référence chauffé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec les mêmes

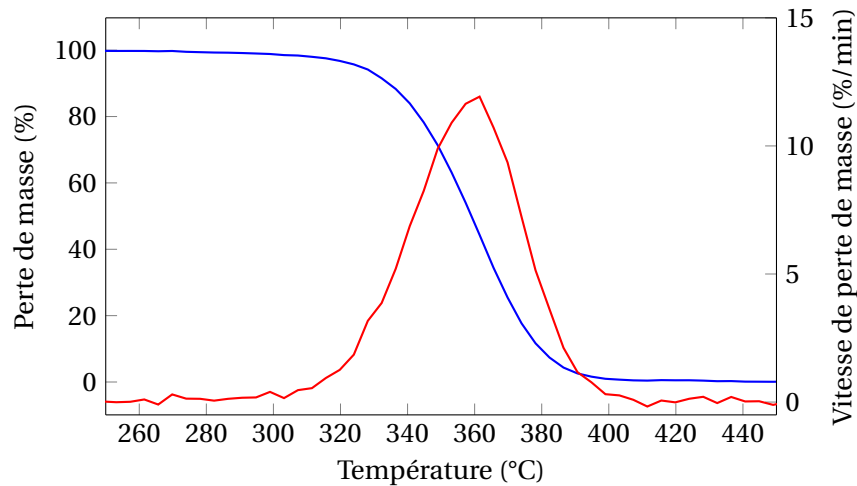


Figure 2.2 – Courbe ATG en rouge de la dégradation de PMMA sous azote à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. La dérivée de la courbe de masse (DTG) est représentée en bleu.

transferts thermiques. La référence doit être « inerte thermiquement », c'est-à-dire ne pas subir de processus endo- ou exo-thermique, comme un changement de phase ou une réaction chimique, dans le domaine de température exploré.

Cette méthode, développée en 1899 par ROBERTS-AUSTEN [74], permet d'accéder à de nombreuses caractéristiques des matériaux : par exemple changement d'état, changement de phase, changement de structure.

Calorimétrie différentielle programmée (DSC)

La calorimétrie différentielle programmée (DSC – *differential scanning calorimetry*) fournit le même type de renseignements que l'ATD, mais elle mesure la quantité de chaleur que le dispositif fournit à l'échantillon pour le maintenir à la température programmée. Plus précisément, l'appareil mesure la différence entre la puissance électrique fournie par le four à l'échantillon et la puissance fournie à la référence, soumise au même cycle thermique.

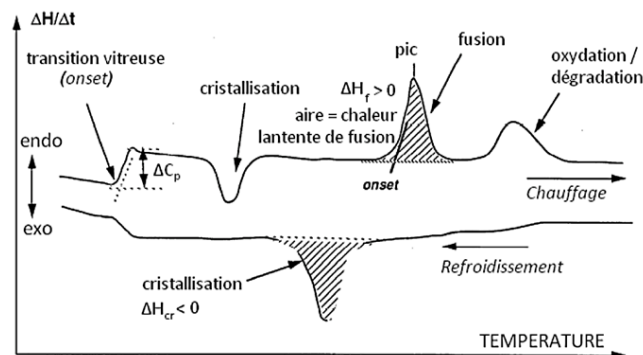


Figure 2.3 – Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin [56].

Cette méthode calorimétrique permet de mesurer quantitativement des quantités de chaleur plus faibles que celles qui sont déduites des mesures ATD et d'accéder avec précision à la température et à la chaleur produite ou absorbée lors d'une transformation, comme, entre autres, les chaleurs latentes de changement de phase ou d'état et les capacités calorifiques [75].

En raison de sa sensibilité, la DSC a pratiquement remplacé l'ATD pour l'étude des polymères, où les échanges de chaleur sont souvent faibles comme par exemple, la caractérisation des transitions vitreuses.

2.4.2 Méthodes d'analyse des gaz

L'analyse des gaz pendant la dégradation peut apporter des informations utiles à la compréhension des mécanismes. Dans cette partie, nous distinguerons les gaz dit « permanents » (CO_2 , CO, ou H_2O ...), des composés organiques volatils.

Les premiers sont classiquement analysés par couplage avec un analyseur infra-rouge (IR) ou de masse de type quadripolaire. Concernant les seconds, leur mesure était jusqu'à présent plus difficile. La méthode utilisée consistait à piéger l'ensemble des COV émis pendant la dégradation puis à faire une analyse GC-MS. Cette méthode ne permet pas l'analyse en temps réel bien qu'elle ait beaucoup progressé en rapidité.

Cependant, des analyseurs thermogravimétriques sont parfois couplés à des méthodes d'analyse en temps réel permettant une caractérisation partielle des gaz et des COV émis. La technique la plus couramment utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).

Le tableau 2.2 résume les différentes techniques d'analyse ou de caractérisation des COV émis.

Tableau 2.2 – Principales méthodes d'analyse des COV.

Nom de la technique	Propriété mesurée	Abréviation	Temps réel ?
analyse infra-rouge	absorption IR : liaisons chimiques	FTIR	oui
analyse élémentaire	éléments	AE	non
GC	temps de rétention	GC	non
GC-MS	spectre de masse des COV	GC-MS	non
CI-FTICR/MS	masse des COV	BTrap	oui
RMN	résonance magnétique nucléaire	RMN	non

GC : chromatographie en phase gazeuse

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

CI-FTICR/MS : spectromètre de masse FTICR couplé à l'ionisation chimique

Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC – *gas chromatography*) est une méthode séparative qui consiste à entraîner le mélange, à l'aide d'un gaz vecteur inerte (phase mobile), à travers une « colonne » contenant la phase stationnaire pour laquelle chaque constituant a plus ou moins d'affinité. La phase stationnaire est en général un polymère déposé sur un support. La colonne est placée dans un four qui la maintient à température constante ou programmée. Selon leur affinité pour le polymère, les constituants entraînés par l'éluant gazeux vont migrer à des vitesses différentes et donc parvenir à des instants différents à la sortie de la colonne. Les composés ainsi séparés peuvent ensuite être détectés ou caractérisés par différentes techniques. En l'absence d'analyseur spécifique, l'identification de chaque constituant est effectuée par comparaison du temps de rétention avec un échantillon du produit authentique, injecté dans les mêmes conditions.

Les techniques d'analyse des composés le plus fréquemment couplée à une GC sont la spectrométrie de masse pour l'identification et un détecteur FID pour la quantification. D'autres types

de détecteur existent comme le détecteur à conductibilité thermique (TCD – *thermal conductivity detector*) ou le détecteur à absorption électronique (ECD – *electron capture electron*). La GC-MS donne accès à différents types de renseignements : le chromatogramme du courant ionique total renseigne sur l'ensemble des produits émis, le chromatogramme d'un ion particulier renseigne spécifiquement sur le ou les constituants qui présentent cet ion sur leur spectre de masse. Cette technique, malgré de grandes avancées, reste tout de même lente. Elle est quantitative mais nécessite une calibration préalable.

Analyse infra-rouge à transformée de FOURIER ou FTIR

L'analyse infrarouge (IR) est une technique de spectroscopie d'absorption des ondes électromagnétiques qui permet de caractériser des liaisons chimiques ou des molécules. Le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé se place entre 2,5 et 25 μm soit, en nombre d'onde : 4 000 à 400 cm^{-1} . Ce domaine correspond aux modes de vibration/déformation des liaisons des molécules organiques.

Une longueur d'onde donnée est absorbée par l'échantillon si l'énergie du photon correspond à celle d'un mode vibrationnel des molécules présentes dans l'échantillon analysé. Ces vibrations peuvent correspondre soit à l'élongation de liaisons chimiques spécifiques, soit à des déformations pouvant impliquer les angles de liaison de l'ensemble de la molécule. Ces dernières ont généralement des énergies plus basses (400-1 500 cm^{-1}) que les élongations (1 000-3 600 cm^{-1}).

Un spectre infra-rouge représente la transmittance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}). L'absorption du rayonnement IR est régie par la loi de BEER-LAMBERT. Elle permet donc une analyse quantitative si la bande observée est due à un seul analyte, mais nécessite une calibration préalable.

Initialement, dans l'analyse infrarouge, un faisceau monochromatique était utilisé, puis un réseau permettait de faire varier la longueur d'onde pour balayer tout le spectre d'étude. Aujourd'hui, un faisceau polychromatique est utilisé et le faisceau recueilli est analysé par transformée de FOURIER pour obtenir le spectre d'absorption complet. Un avantage de la FTIR, par rapport à la technique à balayage, est sa rapidité : quelques centaines de millisecondes par spectre.

L'IR détecte la présence de certains types de liaisons (comme C=O, O-H, C≡N...) mais le spectre est peu spécifique de leur environnement. Il sera donc difficile de différencier deux composés appartenant à la même famille chimique.

La spectroscopie IR permet aussi de détecter certains gaz inorganiques, comme les oxydes de carbone CO et CO₂ presque toujours formés lors des réactions de thermo-oxydation des polymères. Grâce à leurs bandes caractéristiques, chacun des oxydes CO (2 000 et 2 070 cm^{-1}) et CO₂ (2 350 cm^{-1}) peut ainsi être quantifié après étalonnage.

2.4.3 Caractérisations chimiques du matériau résiduel

Ces caractérisations chimiques permettent de doser certaines fonctions formées dans le matériau résiduel au cours de la dégradation. Elles sont particulièrement utiles dans le cas des thermo-oxydations où diverses fonctions oxygénées peuvent être formées.

Comme dans le cas des COV, la spectroscopie IR peut également être utilisée pour caractériser et doser l'apparition de fonctions carbonyle ou hydroxyle. Le dosage par titrage des fonctions

hydroperoxydes, souvent formées au cours des réactions lentes de dégradation oxydante, est aussi une méthode classique. Différents réducteurs ont été utilisés [76].

2.5 Outils conceptuels : méthodes de modélisation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.2.2, p.20, il existe deux types d'approche de modélisation : mécanistique et thermocinétique.

2.5.1 Modèles mécanistiques

Généralités sur les mécanismes de thermodégradation

Les réactions chimiques de thermodégradation, en milieu oxydant ou non, se traduisent par des ruptures de liaison sur les chaînes formant le polymère. Ces ruptures successives conduisent finalement à de petites molécules, en général gazeuses. Le polymère incomplètement dégradé, formé de molécules ou macromolécules non volatiles, reste dans un premier temps à l'état condensé.

Les réactions chimiques qui traduisent la thermodégradation des polymères peuvent suivre des mécanismes variés dépendant non seulement de la structure du polymère, mais aussi des conditions de la dégradation, en particulier du milieu.

Ainsi, le nylon 6,6 chauffé en milieu aqueux réagit par hydrolyse partielle des fonctions amides selon un mécanisme probable d'addition-élimination [77], alors que par chauffage dans l'air entre 90 et 200 °C, il conduit à divers produits de décomposition portant des fonctions amides primaires et aldéhydes, selon un mécanisme radicalaire en chaîne qui met en jeu des intermédiaires hydroperoxydes et peroxydes [78]. Plus généralement, les thermodégradations de polymères dans un milieu gazeux inerte ou oxydant mettent en jeu des mécanismes radicalaires [79].

Pour que ces réactions se produisent, il faut un apport d'énergie par le biais du chauffage. La chaleur apportée au système va permettre la rupture homolytique de certaines liaisons, créant des radicaux. Ci-dessous, un tableau présentant l'énergie de quelques liaisons :

Tableau 2.3 – Énergies des liaisons présentes dans les principaux matériaux organiques.

Liaisons	Énergie (kJ.mol ⁻¹)	Liaisons	Énergie (kJ.mol ⁻¹)
C≡N	875	P–O	376
C≡C	837	Si–O	372
C=O	728	C–O	364
C=C	607	N–H	351
C–C (aromatique)	519	C–C (aliphatique)	348
C–F	498	C–Cl	327
P=O	460	C–Br	288
O–H	460	C–S	276
C–H (éthylénique)	443	C–N	272
C–H (méthane)	410	O–O (peroxyde)	268
N–H	391	C–I	214

Les radicaux ainsi formés vont ensuite réagir avec le polymère pour former d'autres espèces radicalaires, elles-mêmes rapidement réactives, ainsi que des molécules stables.

Les différents modes de thermodégradation

Il existe 4 principaux modes de décomposition [80] des polymères illustrés sur la figure 2.4 :

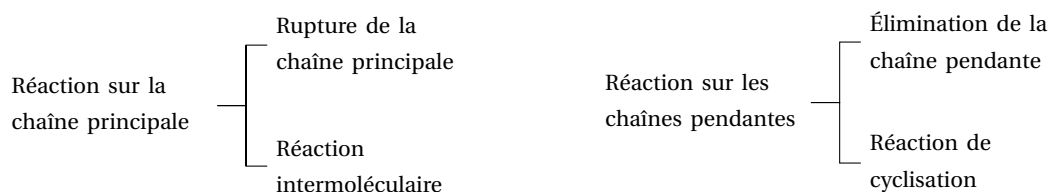


Figure 2.4 – Principaux modes de dégradation.

Ces réactions différencient les ruptures de liaisons impliquées sur les chaînes principales et celles impliquées sur les chaînes pendantes. Alors que la dégradation de certains polymères a lieu par une seule de ces voies, d'autres sont la combinaison de ces quatre modes.

Pour les thermoplastiques, la réaction de thermodégradation le plus souvent rencontrée implique la rupture de liaison sur la chaîne principale. Cette rupture peut soit se produire en bout de chaîne [81], soit de manière aléatoire le long de la chaîne [82]. La rupture en bout de chaîne a pour effet de produire le monomère lors de la thermodégradation [83] : ce mécanisme est connu sous le terme de dépolymérisation, ou en anglais : *unzipping*.

Si cette rupture a lieu aléatoirement le long de la chaîne, alors les composés produits lors de la dégradation seront des monomères et des oligomères ainsi que d'autres espèces chimiques. La répartition statistique des tailles de chaîne dépend alors de la volatilité relative des composés produits. En effet, un produit peu volatil formé au sein du matériau pourra subir de nouvelles ruptures [84, 85].

Les réactions intermoléculaires (*cross-linking reaction*) impliquant plusieurs chaînes polymères se produisent après la rupture d'une liaison, par création d'une liaison chimique entre deux chaînes polymères adjacentes. Ce mécanisme a pour effet d'augmenter la réticulation du polymère ainsi que sa masse moléculaire. Ce mécanisme est très important pour comprendre la *charbonnation*.

Les principales réactions impliquant des chaînes pendantes sont les réactions d'élimination ou les réactions de cyclisation. Dans les réactions d'élimination, la liaison chimique liant le groupe pendent à la chaîne principale se rompt en produisant un radical réagissant souvent sur d'autres chaînes pendantes. Les produits de dégradation sont souvent des composés volatils.

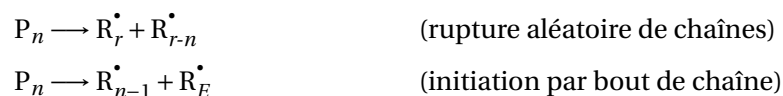
Les mécanismes de cyclisation se produisent lorsqu'il y a formation de liaisons entre groupes pendants de chaînes polymères différentes pour conduire à des structures cycliques. Ce processus aussi est important pour la compréhension des phénomènes de *charbonnation*.

Thermodégradations radicalaires en chaîne

Le mécanisme le plus souvent rencontré lors de la thermodégradation de polymères est le mécanisme en chaîne, qui décrit fréquemment les réactions radicalaires. Ces réactions se composent de trois étapes : l'*initiation*, la *propagation* et la *terminaison*.

L'initiation L'étape d'initiation correspond à la formation d'au moins une espèce radicalaire à partir d'espèces où tous les électrons sont appariés.

Un processus possible d'initiation est la rupture homolytique d'une liaison du polymère. La réaction d'initiation est différente en fonction de l'endroit où la rupture de chaîne se produit. Soit la rupture de chaîne se produit aléatoirement le long de la chaîne, dans ce cas les forces des liaisons entre chaque unité monomère sont égales. Soit la rupture se produit en bout de chaîne. Dans tous les cas, il y a production de radicaux R^\bullet :



P_n représente une unité polymère contenant n monomères, R_i^\bullet représente un radical contenant i unités monomère et R_E^\bullet est un radical de bout de chaîne. L'étape d'initiation peut posséder une énergie d'activation importante puisqu'elle implique la rupture endothermique d'une liaison, sans processus exothermique associé.

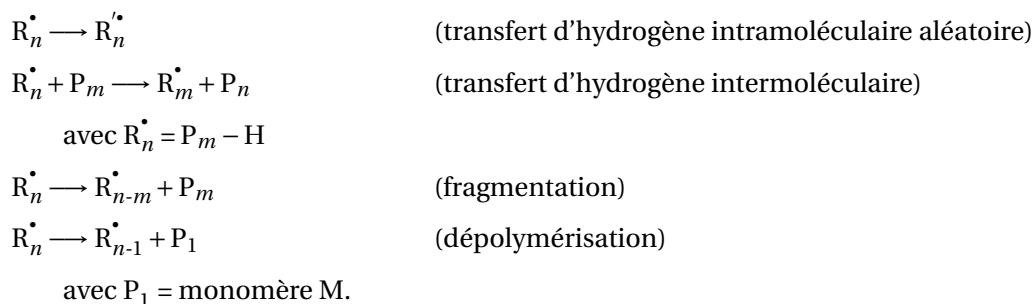
Une autre possibilité d'initiation est l'intervention d'un initiateur radicalaire : il s'agit d'une espèce radicalaire extérieure au polymère notée In^\bullet , qui peut réagir sur le polymère, par exemple par transfert d'atome d'hydrogène :



Le radical In^\bullet peut être par exemple un radical OH^\bullet , présent à l'état de traces dans l'atmosphère ou encore le dioxygène O_2 : l'état fondamental de O_2 étant triplet, cette molécule pourrait à haute température se comporter en diradical vis-à-vis d'un atome d'hydrogène particulièrement mobile (allylique par exemple). Ce type de processus d'initiation est moins coûteux en énergie que l'initiation par rupture de chaîne.

La propagation Lors d'une réaction de propagation, un intermédiaire radicalaire réagit avec le polymère ou une autre espèce stable pour produire une autre espèce radicalaire. Cette dernière peut réagir à son tour sur une molécule stable, d'où le terme de « propagation » : il y a conservation de la quantité d'espèces radicalaires, très réactives. Du fait de cette grande réactivité, les réactions de propagation sont souvent rapides.

Ces réactions sont de plusieurs types :



La propagation peut comporter plusieurs étapes successives. Par exemple, le cas (b) schématisé sur la figure 2.5 comporte un transfert d'hydrogène intermoléculaire suivi d'une rupture de chaîne.

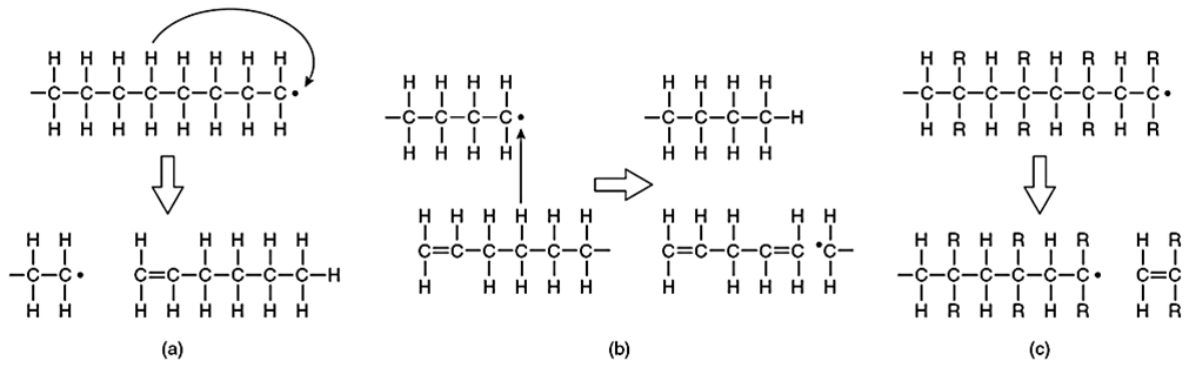


Figure 2.5 – Réactions de (a) transfert d'hydrogène intramoléculaire suivi de fragmentation, de (b) transfert d'hydrogène intermoléculaire suivi de fragmentation et (c) dépolymérisation [80].

Les réactions de transfert d'hydrogène désignent le transfert d'un radical H^\bullet . Pour les réactions de transfert intramoléculaire (figure 2.5 (a)), la valeur de m est comprise entre 1 et 4. Le transfert se fait avec l'atome d'hydrogène le plus proche du radical. Cette valeur de m n'est pas nécessairement constante sachant qu'elle peut varier en fonction de la conformation de la chaîne polymère.

Pour les réactions de transfert d'hydrogène intermoléculaire (figure 2.5 (b)), un atome d'hydrogène est transféré d'une chaîne polymère P_m^\bullet à un radical R_n^\bullet entraînant une rupture de la chaîne polymère P_m aboutissant à la formation d'un radical R_j^\bullet et d'une chaîne polymère P_{m-j} qui possède une liaison double. Pour la réaction de dépolymérisation (figure 2.5 (c)), aucun transfert de proton n'a lieu, il s'agit réellement de la réaction inverse d'une polymérisation.

Si les transferts d'hydrogène sont empêchés pour une quelconque raison, alors seule la réaction de dépolymérisation aura lieu. Plus les chaînes pendantes sont encombrées, plus les transferts d'hydrogène se font difficilement, privilégiant ainsi les réactions de dépolymérisation comme on peut le voir dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 – Rendement en monomère pour quelques polymères.

polymères	rendement en monomères (%)
poly(méthylstyrène)	100
poly(méthacrylate de méthyle)	98
polystyrène	40
polyacrylonitrile	5
polubutadiène	1,5
polyéthylène	1
polypropylène	0,2
poly(acrylate de méthyle)	0

La terminaison Les réactions de terminaison consomment les espèces radicalaires pour conduire uniquement à des espèces stables :



La dismutation consiste en un transfert d'atome d'hydrogène entre deux radicaux, pour donner une espèce portant une insaturation et une espèce saturée.

2.5.2 Thermocinétique

Modélisation cinétique des réactions à l'état solide

Les réactions de dégradation d'un solide peuvent s'écrire sous la forme :



Les études cinétiques permettent la détermination de l'équation de vitesse, à savoir la description de l'avancement de la réaction en fonction du temps *via* le taux de conversion α du réactif ou le rendement en produit. Si les études cinétiques sont menées à température variable, elles permettent aussi l'évaluation de l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Le taux d'avancement α s'exprime simplement en fonction de la masse initiale m_0 de réactif, de la masse de solide m_t à l'instant t et de la masse m_∞ de résidu non dégradé restant éventuellement présent après dégradation totale :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2.3)$$

La vitesse de réaction, $d\alpha/dt$, dépend d'une constante de vitesse, k , qui varie avec la température et d'une fonction de conversion [71, 86, 87], $f(\alpha)$, dépendante du taux de conversion α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.4)$$

Par exemple, dans le cas d'une réaction unimoléculaire du premier ordre de constante k , on aurait :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha) \quad (2.5)$$

d'où la fonction de conversion $f(\alpha) = 1 - \alpha$.

La dépendance de la constante de vitesse de réaction k avec la température est donnée par la relation d'ARRHENIUS [88].

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.6)$$

R , constante des gaz parfaits $R=8,312 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T , température (K)

Les valeurs des paramètres de l'équation d'ARRHENIUS, E_a , l'énergie d'activation en J.mol^{-1} et A le facteur pré-exponentiel en min^{-1} , décrivent quantitativement la barrière d'énergie de la réaction et la fréquence d'apparition de l'événement conduisant à la formation de produit. La connaissance de ces données cinétiques permet donc d'évaluer la réactivité du système et surtout de prévoir le comportement de la réaction à des températures différentes des mesures expérimentales effectuées.

La fonction de conversion $f(\alpha)$ dépend quant à elle du type de mécanisme de la dégradation [71, 89]. Les modèles cinétiques en phase solide et leurs interprétations mécanistiques sont résumés dans la revue de KHAWAM et FLANAGAN [90]. Malgré le grand nombre de modèles de réaction, ils peuvent être décrits par trois principaux types décrivant le profil temporel caractéristique du taux de conversion (figure 2.6) : *décéléré*, *accéléré* ou *sigmoïde*.

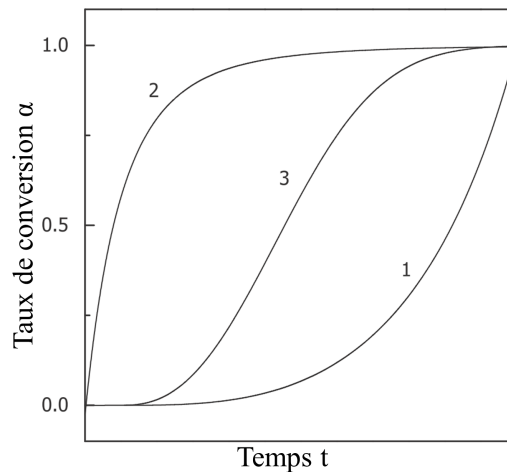


Figure 2.6 – Profil de réactions caractéristiques montrant le taux de conversion α en fonction du temps t pour des réactions : 1 accélérées, 2 décélérée, 3 sigmoïde [91].

Le modèle du type *décéléré* est observé lorsque le maximum de la vitesse d'émission se produit au début de la dégradation. Il correspond par exemple à $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, où n est l'ordre de réaction.

Le modèle du type *accéléré* se produit lorsque la vitesse de dégradation augmente lorsque α augmente. Il est issu de modèles de « nucléation » où le démarrage de la réaction en un site du solide nécessite la formation d'un « noyau de croissance » formé en n étapes dont chacune survient de manière aléatoire. La loi la plus simple résultant d'un tel modèle est la loi « puissance » qui correspond à $f(\alpha) = n\alpha^{(1-\frac{1}{n})}$.

Le modèle de réaction *sigmoïdale* ou *auto-catalytique* est caractérisé par un profil temporel de α en forme de sigmoïde : la vitesse de dégradation augmente lorsque α est proche de 0 et diminue lorsque α est proche de 1. Il correspond au modèle de PROUT-TOMPKINS décrit par l'équation $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$. Ce type de réaction a une grande période d'induction et dans ce cas, l'histoire du matériau peut avoir introduit une dégradation initiale qui doit être prise en compte. En effet, si le matériau utilisé lors de l'étude a déjà subi un début de dégradation avec un taux d'avancement très faible mais différent de 0, alors cela accélère sa dégradation. Dans ce type de réaction, il peut être nécessaire d'introduire un nouveau paramètre cinétique : le taux de conversion initial : α_0 .

Bien évidemment, la réalité des thermodégradations correspond le plus souvent à une combinaison de ces différents modèles. Le modèle empirique de ŠESTÁK et BERGGÉN permet de rendre compte de cela : $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$ où les valeurs des exposants m , n et p correspondent à la contribution des différents modèles dans la réaction étudiée. On peut noter que, si $p = 0$, il s'agit du modèle de PROUT-TOMPKINS.

Un des plus grands intérêts de l'évaluation des paramètres cinétiques est la prédiction de la durée de vie du matériau sous différentes conditions. La plus grande difficulté est de pouvoir faire une prédiction en considérant la dégradation comme étant en une seule étape alors qu'il s'agit le plus souvent d'un ensemble de réactions complexes. Pour cela, des données, le plus souvent globales car obtenues par analyse thermique, permettent d'accéder à E_α et à A_α . Ainsi, la prédiction est faite comme si la dégradation se déroulait en une seule étape ou en plusieurs étapes parallèles ayant des paramètres cinétiques identiques. Or une dégradation est souvent la combinaison de plusieurs étapes élémentaires simultanées et consécutives. Par exemple, une dégradation peut suivre

simultanément deux chemins de réaction, selon l'équation 2.7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)f_1(\alpha) + k_2(T)f_2(\alpha) \quad (2.7)$$

En effet, le fait que différents composés soient émis lors de la thermodégradation indique bien que plusieurs mécanismes se sont produits aboutissant à la formation de ces différents composés. Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir les paramètres cinétiques A et E_a de la réaction en phase condensée. Elles sont pour la plupart présentées dans la revue de VYAZOVKIN et coll. [91]. On peut citer les modèles de KISSINGER [28], de FLYNN, WALL et OZAWA [92, 93], et les méthodes isoconversionnelles.

Les différentes méthodes, isoconversionnelles ou non, reposent sur l'analyse de dégradation de matériau (par ATG, DSC, Py-MS, Py-FTIR) dans différentes conditions isothermes ou non isothermes (par exemple avec une rampe de température où $\beta = \frac{dT}{dt}$). Les données expérimentales α , $d\alpha/dt$, β , t et T sont recueillies pour chacune des expériences sous différentes conditions pour être analysées. Cette analyse a pour but de déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel du processus étudié. Ces grandeurs sont indépendantes de la température et permettent des prévisions à température variable. Elles sont éventuellement dépendantes du taux d'avancement α .

Tableau 2.5 – Exemples de fonctions de conversion.

modèle	abréviation : $f(\alpha)$	modèle	abréviation : $f(\alpha)$
premier ordre	$F_1 : 1 - \alpha$	AVRAMI-EROFEEV	$A_{1.5} : 1,5(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
deuxième ordre	$F_2 : (1 - \alpha)^2$	AVRAMI-EROFEEV	$A_2 : 2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
troisième ordre	$F_3 : (1 - \alpha)^{3/2}$	AVRAMI-EROFEEV	$A_n : n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(1-1/n)}$
ordre n	$F_n : (1 - \alpha)^n$	cylindrique	$R_2 : 2(1 - \alpha)^{1/2}$
loi puissance	$P_1 : \alpha^0$	sphérique	$R_3 : 3(1 - \alpha)^{1/3}$
loi puissance	$P_2 : 2\alpha^{1/2}$		$R_n : n(1 - \alpha)^{1-1/n}$
loi puissance	$P_3 : 3\alpha^{2/3}$	diffusion 1D	$D_1 : 1/(2\alpha)$
loi puissance	$P_4 : 4\alpha^{3/4}$	diffusion 2D	$D_2 : [- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$
loi puissance	$P_n : n\alpha^{(1-1/n)}$	diffusion 3D	$D_2 : 1,5[1 - (1 - \alpha^{1/3})](1 - \alpha)^{2/3}$
loi puissance		auto catalytique	$(1 - \alpha)^n \alpha^m$

Dans les méthodes non-isoconversionnelles, il faut d'abord fixer un modèle de réaction représenté par $f(\alpha)$. L'allure des courbes expérimentales $\alpha(t)$ aide à choisir entre modèles décéléré, accéléré ou auto catalytique, mais la forme exacte de $f(\alpha)$ reste difficile à sélectionner. Le principe est de maximiser le coefficient de corrélation entre données expérimentales et modèle en prenant en compte différents modèles de réaction, par des méthodes itératives [93-95].

À partir de $f(\alpha)$ et des profils de dégradation expérimentaux, il est facile d'accéder aux différentes variables de réaction en utilisant la relation 2.8 déduite de la relation 2.4 et 2.7.

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.8)$$

En traçant $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-E/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$. L'inconvénient de ces méthodes réside dans le choix de la fonction $f(\alpha)$ (tableau 2.5), souvent fait de manière arbitraire.

Méthodes isoconversionnelles

Les méthodes isoconversionnelles ne nécessitent pas de faire une hypothèse sur la forme de la fonction de conversion $f(\alpha)$, c'est leur principal avantage. La vitesse de réaction $d\alpha/dt$ est exprimée dans la relation 2.9 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A(\alpha)e^{-\frac{E(\alpha)}{RT}}f(\alpha) \quad (2.9)$$

Le principe des méthodes isoconversionnelles consiste à se placer à des valeurs définies du taux de conversion α , indiquées par l'indice α dans les relations qui suivent. En effet, si α et donc $f(\alpha)$ sont fixés, $d\alpha/dt$ dépend exclusivement de la température :

Conditions isothermes La méthode isoconversionnelle différentielle utilise la relation suivante déduite de la relation 2.9 :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln(f(\alpha)A_\alpha) - \frac{E(\alpha)}{RT_{\alpha,i}} \quad (2.10)$$

Où i correspond aux différentes expériences effectuées à différentes températures.

La valeur $\ln(f(\alpha)A_\alpha)$ est une constante pour α fixé. Donc, en traçant pour chaque α , $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $1/RT$, on obtient une droite de pente $-E_\alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(f(\alpha)A_\alpha)$. Alors que la méthode différentielle ci-dessus fait intervenir la fonction de conversion $f(\alpha)$, la méthode isoconversionnelle intégrale utilise la fonction $g(\alpha)$ déduite de $f(\alpha)$ par intégration :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k(T)dt = A(\alpha) \int_0^t e^{\frac{E(\alpha)}{RT}} dt \quad (2.11)$$

En conditions isothermes $T = T_i$, l'expression de $g(\alpha)$ est simple :

$$g(\alpha) = A(\alpha)e^{-\frac{E_\alpha}{RT_i}} t \quad (2.12)$$

On en déduit l'équation permettant d'accéder aux paramètres cinétiques par la méthode isoconversionnelle intégrale en condition isotherme :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (2.13)$$

Où $t_{\alpha,i}$ est la durée nécessaire pour atteindre le taux de conversion α à la température fixée T_i .

Conditions non isothermes On se place dans le cas d'une rampe de température :

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.14)$$

Avec la vitesse de chauffe $\beta = dT/dt$ en $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour utiliser la méthode isoconversionnelle différentielle on exprime $d\alpha/dT$:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T)f(\alpha) \quad (2.15)$$

L'indice i correspond à différentes expériences utilisant des vitesses de chauffe β_i . La température $T_{\alpha,i}$ est celle à laquelle est atteint le taux de conversion α , pour la vitesse de chauffe β_i .

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2.16)$$

Pour chaque valeur de α , en traçant $\ln(d\alpha/dT)$ en fonction de $1/RT_{\alpha,i}$ on obtient une droite de coefficient directeur $-E_\alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A_\alpha f(\alpha))$.

Comme en conditions isothermes, on utilise la fonction $g(\alpha)$. Pour une rampe de température β_i , cette fonction s'exprime sous forme d'intégrale sur la température :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_{\alpha=0}}^T k(T) dT = \frac{A(\alpha)}{\beta} \int_{T_{\alpha=0}}^T e^{\frac{E(\alpha)}{RT(T)}} dT \quad (2.17)$$

Cette intégrale n'a pas de solution analytique mais diverses approximations ont été proposées et plus récemment des résolutions numériques [91].

2.5.3 Aspect vieillissement et prédiction

Une fois les différents paramètres thermocinétiques du matériau obtenus dans des conditions données, il est possible de les réinjecter dans les équations temporelles et ainsi de prédire la tenue du matériau dans le temps. Cependant, si la dégradation du matériau suit plusieurs chemins réactionnels, il est possible que certaines réactions négligeables dans le domaine de température étudié deviennent prépondérantes dans le domaine de température de prédiction. En effet, certaines voies de dégradation activées thermiquement ne peuvent pas se dérouler à température ambiante. Réciproquement, des processus importants à basse température peuvent être masqués par des processus plus rapides à température élevée [91, 94, 96].

2.6 Conclusion

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, les polymères émettent des COV lors de leur thermo-dégradation. Il existe déjà de nombreuses techniques analytique complémentaires permettant une analyse de ces composés. Le but est d'utiliser un outil analytique quantitatif, qui permette d'analyser les COV afin de pouvoir obtenir de nouvelles informations pour affiner les mécanismes de dégradation déjà proposés, et à haute fréquence afin de pouvoir appliquer des modèles thermocinétiques. L'outil analytique utilisé pendant cette thèse est un spectromètre de masse FT-ICR à bas champ couplé à l'ionisation chimique.

Deuxième partie

Spectrométrie de masse

Nous avons vu au chapitre précédent que les polymères, lors de leur dégradation, émettent des composés organiques volatils. Pour les détecter et les quantifier, nous allons utiliser la spectrométrie de masse FT-ICR à bas champ, couplée à une méthode d'ionisation douce et sélective : l'ionisation chimique. Dans cette partie sont d'abord présentées différentes techniques de spectrométrie de masse, en commençant par une description générale des différentes techniques de spectromètres de masse et de leurs caractéristiques. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la spectrométrie de masse FT-ICR : son développement, les principes théoriques ainsi que son fonctionnement. Ensuite, les différentes méthodes d'ionisation utilisées seront décrites. L'impact électronique permet de générer les ions précurseurs de réactions ion-molécule. Ces réactions sont utilisées comme méthode d'ionisation douce et sélective dans les instruments dédiés à l'analyse des COV. Ces instruments sont décrits succinctement dans le dernier chapitre de cette partie.

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet de mesurer l'abondance des ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Le principe consiste à ioniser les molécules neutres pour que les ions formés puissent être manipulés par des champs électriques ou magnétiques de manière à les guider au sein de l'instrument. Les ions sont ensuite triés en fonction de leur rapport masse sur charge m/z puis détectés. Le résultat exprimé graphiquement sous forme de spectre de masse donne l'abondance des ions détectés en fonction de leurs rapports m/z .

1.1 Description générale d'un spectromètre de masse

Un spectromètre de masse est constitué d'une *source d'ionisation*, d'un *analyseur* et d'un *détecteur* [97].

De nombreuses *sources d'ionisation* ont été développées et permettent aussi bien l'analyse des composés chimiques que des composés biologiques.

Il existe différents *analyseurs* qui utilisent des champs électriques ou magnétiques pour trier les ions en fonction de leur rapport m/z . On peut distinguer les analyseurs basse résolution comme les quadripôles ou les pièges radio fréquence et les analyseurs haute résolution comme les temps de vol (TOF – *time of flight*), les secteurs magnétiques ou les instruments à transformée de FOURIER (FT-MS). Plusieurs analyseurs peuvent être mis en série pour former des dispositifs plus performants : des instruments en tandem. Par exemple, un premier analyseur trie et sélectionne des ions de même rapport m/z qui sont ensuite fragmentés dans une chambre de collision. Les fragments sont ensuite triés à nouveau et détectés grâce à un second analyseur. Ces techniques permettent, par exemple, d'obtenir des informations sur la structure de l'ion initialement sélectionné. Cela est nécessaire lors de l'étude de macromolécules biologiques comme les protéines.

Enfin, certains analyseurs dits « pièges à ions » comme les pièges de PAUL ou les pièges de PENNING permettent de conserver les ions à l'intérieur d'un espace confiné pendant une durée relativement longue, supérieure à plusieurs secondes. Le même piège peut alors être utilisé non seulement comme analyseur, mais aussi comme source d'ions, chambre de réaction et détecteur.

1.2 Caractéristiques d'un spectromètre de masse

De nombreuses techniques de spectrométrie de masse existent, comme les analyseurs quadripolaires, les TOF, les instruments à secteurs magnétiques, les pièges quadripolaires, les pièges électrostatiques comme l'*Orbitrap*, les pièges radiofréquence (les pièges RF) ou encore les spectromètres FT-ICR. Leurs performances sont grandement dépendantes de la technologie utilisée. Ces caractéristiques sont présentées ci-après.

1.2.1 Précision en masse

Les molécules, constituées d'atomes, possèdent une masse bien définie. Cette masse dépend du nombre et du type d'atomes constituant la molécule (tableau 18, Annexe V, p.265). En spectrométrie de masse, les masses des espèces chimiques sont exprimées en unités de masse atomique unifiée (u.). Cette unité est définie comme le douzième de la masse d'un atome de carbone 12. La masse d'un isotope donné n'est jamais entière, sauf pour le ^{12}C . Il en résulte donc que deux molécules possédant la même masse nominale (entière) n'ont pas la même masse exacte si elles sont constituées d'éléments différents : ainsi l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) et le butane (C_4H_{10}) possèdent tous les deux une masse nominale de 58, mais des masses exactes différentes : 58,04186 u. pour l'acétone et 58,07825 u. pour le butane, soit une différence de masse Δm de 0,03639 u.

Un spectromètre de masse fournit le rapport m/z de chaque ion, z étant leur nombre de charge. Cependant, dans la suite de ce travail, on s'intéressera à des cations monochargés et on pourra parler simplement de mesure de la « masse » des ions.

L'intérêt de connaître la masse exacte d'un ion avec précision réside essentiellement dans la possibilité de déterminer sa formule brute. Pour des ions issus de COV dans la gamme de masse 50 - 300 u. environ, une précision de quelques millièmes d'unité est suffisante.

Les spectromètres de masse quadripolaires ou les pièges radiofréquence ont des précisions en masse de l'ordre du dixième d'unité de masse, certains spectromètres de masse de type TOF ont une précision de l'ordre de 0,005 u. à la masse 1 000 (tableau 1.2). Les spectromètres de masse FT-ICR ou l'*Orbitrap* possèdent des précisions en masse plus élevées d'un facteur 10 environ. En revanche, leur incertitude sur le rapport m/z est souvent croissante avec le rapport m/z mesuré.

1.2.2 Résolution en masse et pouvoir résolutif

Le pouvoir résolutif en masse caractérise la capacité d'un instrument à distinguer deux pics voisins.

D'après la définition du *measurements and standards committee of the american society for mass spectrometry*¹, le pouvoir résolutif en masse à la masse m est :

« le rapport $m/\Delta m_x$ où Δm_x est la différence de rapport masse sur charge entre deux pics proches d'intensité égale, possédant un recouvrement de hauteur x % de leur intensité. m est alors la moyenne des masses des deux pics. »

Dans la pratique, cette définition est inapplicable à la détermination expérimentale d'un pouvoir résolutif : il est pratiquement impossible de réaliser un même spectre comportant deux pics voisins

1. <http://www.asms.org>

qui possèdent le recouvrement recherché à la masse recherchée. Une autre définition du pouvoir résolutif est basée sur un seul pic : Δm_x est alors la largeur du pic à une hauteur x % de son intensité et m le rapport masse sur charge du pic. De manière générale, les pouvoirs résolutifs des instruments sont calculés, pour des raisons pratiques, à partir de la deuxième définition et le taux de recouvrement x est égal à 50 %. Cette définition correspond à la largeur à mi-hauteur du pic.

L'intérêt d'un grand pouvoir résolutif est, par exemple, la possibilité de séparer deux ions possédant une même masse nominale mais des masses exactes différentes (tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Exemples de masses nominales et exactes de quelques groupements isobariques.

Groupements	Masse nominale	Masse exacte
N	14	14,00307
CH ₂	14	14,02156
O	16	15,9949
NH ₂	16	16,01872
CH ₄	16	16,0313
OH	17	17,0027
NH ₃	17	17,0265
H ₂ O	18	18,0106
NH ₄	18	18,03437
CO	28	27,9949
N ₂	28	28,00615
C ₂ H ₄	28	28,0312
O ₂	32	31,9898
CH ₃ OH	32	32,02621
CO ₂	44	43,9898
N ₂ O	44	44,00106
C ₂ H ₄ O	44	44,0262
C ₃ H ₈	44	44,0625

1.2.3 Limite de détection et gamme dynamique

La « limite de détection » (LOD – *limit of detection*) est la concentration minimum permettant d'observer un signal statistiquement différent du bruit. Si la valeur moyenne du bruit est μ_b et l'écart-type est σ_b , le signal est considéré comme significatif si son intensité est supérieure à ($\mu_b + 3\sigma_b$) [98]. Dans certains appareils, qui détectent les ions par comptage, il est possible d'obtenir de très faibles limites de détection en accumulant longtemps le signal.

La « gamme dynamique » est le rapport entre le signal maximum et minimum observables sur un même spectre. En spectrométrie de masse, l'intensité du signal est proportionnelle au nombre d'ions détectés. La gamme dynamique est souvent très importante pour les analyseurs à faisceaux d'ions, mais plus faible dans les analyseurs à paquets d'ions, où le nombre maximal d'ions est limité par leur répulsion électrostatique.

1.2.4 Gamme de masse

La gamme de masse correspond à la fenêtre de masse détectable par l'appareil ; cependant, il faut garder à l'esprit que les spectromètres de masse mesurent le rapport masse sur charge, le terme « gamme de masse » devrait donc être « gamme de rapport masse sur charge ».

Elle détermine le champ d'application de l'appareil : les TOF et les FT-ICR commerciaux sont principalement employés pour la pétrologie ou la protéomique avec leurs très grandes gammes

de masse (par exemple : de m/z 10 à m/z 10 000 et même jusqu'à m/z 100 000 pour certains temps de vol).

Les gammes de charges usuelles en ionisation *electrospray* sont généralement comprises entre 6 et 14 et peuvent atteindre plus de 100 pour certaines macromolécules [99]. C'est par exemple le cas des ions multichargés de protéines pour lesquels les masses maximales accessibles correspondent à des molécules de plus d'un million d'unités de masse atomique. Les pièges radiofréquences et les quadripôles ont des gammes de masse plus réduites et vont jusqu'à m/z 6 000.

1.2.5 Temps de mesure

Le temps de mesure est la durée nécessaire pour l'acquisition d'un spectre de masse, le dispositif étant alors prêt à recommencer la mesure. Dans certains cas, il est possible de réduire ce temps de mesure en dégradant d'autres caractéristiques : par exemple pour un quadripôle, la gamme de masse ou la résolution.

1.2.6 Tableau récapitulatif des différents spectromètres de masse

Depuis 1897, de nombreuses techniques de spectrométrie de masse ont vu le jour, permettant d'augmenter la résolution, la précision dynamique, la gamme de masse, la fréquence de mesure, ainsi que la sensibilité. Le choix d'un instrument dépend du besoin qui détermine les caractéristiques, l'encombrement et aussi le coût. Un quadripôle peut coûter 10 000 euros et tenir dans une boîte d'allumettes, alors qu'un FT-ICR à supraconducteur vaut plus de 400 000 euros avec un coût de fonctionnement de l'ordre de de 30 000 euros par an.

Tableau 1.2 – Récapitulatif des caractéristiques pour différents types de spectromètres de masse [100].

Spectromètre de masse	gamme de masse m/z	précision 10^{-3} u.	pouvoir résolutif $\Delta m/m$	dynamique de détection sans unité	fréquence de mesure Hz	MS_n
Temps de vol	$>10^5$	5-50	10^3-10^4	$<10^6$	$10-10^4$	non
Quadripôle	10^4	100	10^2-10^4	$<10^7$	1-20	non
Secteur magnétique	10^4	1-5	10^2-10^5	$<10^9$	0,1-20	non
Piège quadripolaire	$1,5 \cdot 10^5$	50-100	10^3-10^4	$10^2 - 10^5$	1-30	oui
<i>Orbitrap</i>	4 000	0,5-3	10^5	$<10^5$	0,1-10	non
FT-ICR	$>10^4$	0,1-3	10^4-10^6	$<10^5$	0,001-10	oui

Les spectromètres de masse par résonance cyclotronique ionique à transformée de FOURIER (FT-ICR/MS – *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer*) sont des instruments de très grande performance offrant une très haute précision de mesure de masse et un très haut pouvoir résolutif [101–103]. Du point de vue analytique, ces instruments sont utilisés dans différents domaines de recherche, de la chimie aux sciences de la vie. Ses applications sont par exemple le séquençage de protéines ou l'analyse de mélanges complexes comme les pétroles [104, 105].

2.1 Un peu d'histoire

En 1930, LAWRENCE et coll. [106] construisent le premier accélérateur cyclotronique pour étudier les propriétés fondamentales des noyaux et de leurs constituants en recherche nucléaire. Ils montrent qu'une particule chargée adopte un mouvement circulaire dans un champ magnétique dont la fréquence angulaire ne dépend que du champ magnétique et du rapport m/z de la particule [107]. De plus, l'application d'un champ électrique périodique de fréquence égale à la fréquence cyclotronique permet d'exciter les ions de même rapport m/z en augmentant le rayon de leur orbite cyclotronique et donc l'énergie cinétique des ions. Grâce à cette découverte, LAWRENCE reçut le Prix NOBEL de physique, en 1939.

En 1936, PENNING [108] invente le premier piège à ions, appelé le piège de PENNING. Ce dispositif permet de stocker des particules chargées, grâce à la combinaison d'un champ électrostatique et d'un champ magnétique.

En 1949, HIPPLE et coll. [109, 110] adaptent le principe de la résonance cyclotronique des ions à la spectrométrie de masse et créent le premier instrument ICR/MS, nommé *Omegatron*. Cette invention permet une excitation résonante continue à la fréquence cyclotronique de l'ion. Les ions décrivent alors une trajectoire en spirale divergente et sont détectés grâce à un collecteur fixe par mesure de courant. En raison des limitations instrumentales dans les années 1950, l'*Omegatron* avait une faible résolution et une gamme de masse très limitée.

En 1965, WOBSCHELL [111] découvre que les ions résonants peuvent être détectés, par un oscillateur marginal, grâce à leur pouvoir d'absorption résonante et non plus en mesurant le courant recueilli sur les plaques d'un collecteur. Cette découverte permet à LLEWELLYN [112] de développer

le premier ICR/MS dédié à la physico-chimie : le *Syrotron*, commercialisé par VARIAN. Le *Syrotron* a été utilisé principalement pour l'étude de réactions ion-molécule en phase gazeuse [113, 114] et de substitutions nucléophiles [115]. À cette époque, la grande difficulté résidait dans la mesure de tous les rapports m/z des ions présents dans la cellule ICR.

L'introduction de la cellule de piégeage par McIVER [116], dans les années 1970, ouvre un nouveau chapitre de l'évolution de l'instrumentation ICR/MS. Les ions sont piégés en appliquant de faibles tensions sur des électrodes de piégeage et il est ainsi possible d'obtenir un temps de piégeage de plusieurs centaines de millisecondes. De cette façon, la sensibilité, la gamme dynamique et la résolution sont largement améliorées. Sur cette base, en 1974, COMISAROW et MARSHALL [117, 118] font le parallèle avec les méthodes utilisées en RMN et appliquent la transformée de FOURIER au courant image détecté dans les pièges de PENNING, créant ainsi la spectrométrie de masse FT-ICR. Cette méthode bénéficie ensuite des progrès de l'électronique et en particulier des convertisseurs analogique/numérique rapide, permettant la digitalisation en temps réel du signal électrique induit par les ions en mouvement dans la cellule ICR.

Depuis l'introduction de la cellule de piégeage de McIVER en 1970 [116], différents types de cellules ICR ont été développés (figure 2.3) [119].

Dans les années 90, TANAKA et FENN (prix NOBEL 2002) proposent respectivement le MALDI et l'electrospray. Ces techniques permettent de transférer en phase gazeuse des macromolécules biologiques sans les casser. Ces nouvelles sources d'ionisation externe ouvrent de nouveaux champs à la spectrométrie de masse et à la FT-ICR.

Le FT-ICR a été couplé à de nombreuses sources d'ionisation, qu'elles soient internes (EI – *electron ionisation* (ionisation électronique), CI – *chemical ionisation* (ionisation chimique), PI – *photo-ionisation* (ionisation par des photons), LD – *laser desorption* (désorption par laser), PD – *plasma desorption* (désorption par plasma) etc.) [101, 120, 121] ou externes (ESI – *electrospray ionisation* (ionisation electrospray), MALDI – *matrix assisted laser desorption mass spectrometry* (spectrométrie de masse à ionisation par désorption laser à partir d'une matrice), LD – *laser desorption* (désorption par laser), EI – *electron ionisation* (ionisation électronique), APCI – *atmospheric pressure chemical ionisation* (ionisation chimique à pression atmosphérique), APPI – *atmospheric pressure photo-ionisation* (ionisation à pression atmosphérique par des photons) etc.) [122–125]. Ces différents couplages ont conduit à de nombreux travaux notamment sur le transfert des ions entre la source d'ions et la cellule ICR. De plus, l'évolution de l'électronique et de l'informatique a donné accès à différentes méthodes d'excitation (« chirp », « SWIFT », etc.), de détection [101, 102] (« *broadband* », « *narrowband* ») et de traitement du signal par transformée de FOURIER (« *zero-filling* » [126], « *apodisation* » [127]).

Dans les années 1990, la technique FT-ICR a connu une grande avancée avec l'utilisation de champs magnétiques plus élevés [128], de pièges ioniques externes [129] ou d'un quadripôle pour la sélection externe des ions [130]. De plus, les techniques de dissociations induites par collision (SORI-CID – *sustained off-resonance irradiation - collision-induced dissociation*) [131–133], par multiphoton infrarouge (IRMPD – *multiphoton infrared photodissociation*) [134, 135] par la capture d'électron (ECD – *electron capture dissociation*) [136] et par détachement d'électron (EDD – *electron detachment dissociation*) [137], ont été développées et appliquées à la caractérisation de composés moléculaires.

2.2 Principe de la spectrométrie de masse FT-ICR

La détection de la masse d'un ion par spectrométrie de masse FT-ICR peut se décomposer en plusieurs étapes : le piégeage, l'excitation et la détection.

2.2.1 Principe de base

Mouvement cyclotronique des ions dans la cellule ICR

Un ion de masse m , de charge q et de vitesse \vec{v} placé dans un champ magnétique homogène $\vec{B} = -B_0\vec{z}$ subit une force \vec{F} décrite par la formule de LORENTZ :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (2.1)$$

Le produit vectoriel implique que la force de LORENTZ soit perpendiculaire au plan contenant les vecteurs \vec{v} et \vec{B} . Si le module de la vitesse de l'ion est constant, alors l'ion décrit un cercle de rayon r dans le plan xy perpendiculaire au champ magnétique.

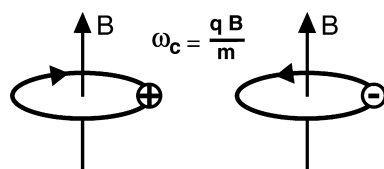


Figure 2.1 – Mouvement cyclotronique des ions positifs et négatifs dans un champ magnétique [138].

La vitesse de l'ion dans ce plan est donnée par $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$. L'accélération est donnée par $|dv/dt| = v_{xy}^2/r$. L'équation 2.1 devient :

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B_0 \quad (2.2)$$

La vitesse angulaire, ω (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) est définie par :

$$\omega = \frac{mv_{xy}}{r} \quad (2.3)$$

L'équation 2.2 devient donc :

$$\omega_c = \frac{qB_0}{m} \quad (2.4)$$

On obtient la fréquence cyclotron ν_c (en Hz) par :

$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1,53561 \cdot 10^7 B_0}{m/z} \quad (2.5)$$

Le mouvement décrit par un ion isolé dans un champ magnétique homogène est appelé le mouvement cyclotronique. La vitesse angulaire de l'ion ω_c ne dépend que de l'intensité du champ magnétique et du rapport m/z et est indépendante de la vitesse initiale des ions. Par contre, le rayon de l'orbite cyclotron est dépendant de la composante orthogonale au champ B de la vitesse initiale de l'ion (équation 2.6).

$$r = \frac{mv_{xy}}{zeB_0} \quad (2.6)$$

Piège de PENNING

Principe Le mouvement des ions dans un champ magnétique homogène est un mouvement hélicoïdal infini avec une vitesse constante suivant la direction du champ magnétique. Afin de piéger les ions suivant cette direction, on superpose au champ magnétique un potentiel électrostatique. Pour cela, on applique un potentiel électrique répulsif sur deux électrodes de la cellule, dites de « piégeage », afin de produire un puit de potentiel électrique ayant pour effet de confiner les ions au centre du piège. Ils décrivent ainsi entre les deux plaques un mouvement d'oscillation de fréquence ν_T appelé mouvement de piégeage (*mouvement de piégeage* figure 2.2). Les ions sont donc piégés dans le plan xy grâce au champ magnétique, et suivant l'axe z grâce au champ électrique. Ce type de piège est appelé un piège de PENNING [108].

Dans le cas idéal où le champ de piégeage est harmonique, le mouvement des ions est hélicoïdal avec des oscillations sinusoïdales suivant l'axe z .

La fréquence de ces oscillations est donnée par l'équation 2.7.

$$\nu_T = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2zeV_{trap}\alpha}{ma^2}} \quad (2.7)$$

a , distance entre les plaques de piégeage,

V_{trap} , potentiel de piégeage (en V),

α , facteur géométrique.

L'application d'un champ de piégeage induit un troisième mouvement (*le mouvement magnétron*). En effet, le potentiel de piégeage implique la création d'un champ électrique radial. Ce mouvement est indépendant du mouvement cyclotron. Il s'agit d'une rotation du centre de rotation cyclotron dans le plan xy et de fréquence beaucoup plus faible que le mouvement cyclotron.

La présence du champ électrostatique a comme effet d'abaisser la fréquence cyclotronique qui est donnée par la fréquence cyclotronique réduite ν_+ (équation 2.8), la fréquence magnétron ν_- est donnée par l'équation 2.9 [139].

$$\nu_+ = \frac{\nu_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\nu_c}{2}\right)^2 - \left(\frac{\nu_T}{2}\right)^2} \quad (\text{Fréquence cyclotronique réduite}) \quad (2.8)$$

$$\nu_- = \frac{\nu_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\nu_c}{2}\right)^2 - \left(\frac{\nu_T}{2}\right)^2} \quad (\text{Fréquence magnétron}) \quad (2.9)$$

La fréquence magnétron étant faible par rapport à la fréquence cyclotronique $\nu_+ \gg \nu_-$, on considère que $\nu_+ \approx \nu_c$. Cela est vérifié pour de faibles rapports m/z . Mais lorsque le rapport m/z augmente, la fréquence magnétron et la fréquence cyclotron deviennent du même ordre de grandeur. La fréquence de rotation des ions ne peut alors plus être considérée comme inversement proportionnelle à m/z . Un moyen de diminuer l'influence du mouvement magnétron sur la fréquence mesurée est d'abaisser la fréquence magnétron en utilisant un faible potentiel de piégeage.

La trajectoire réelle d'un ion dans une cellule ICR (figure 2.2) est la combinaison des mouvements cyclotron, magnétron et de piégeage. Les fréquences magnétron et de piégeage sont petites par rapport à la fréquence cyclotron. Si la symétrie du potentiel électrostatique coïncide parfaitement avec le champ magnétique et si l'ion est situé dans l'axe central du piège, les trois mouvements

sont indépendants. Si cet alignement n'est pas respectée [138], on observe des couplages entre les différents mouvements, qui se traduisent par l'apparition de pics supplémentaires correspondant à des combinaisons linéaires des fréquences ν_+ , ν_c et ν_- [140].

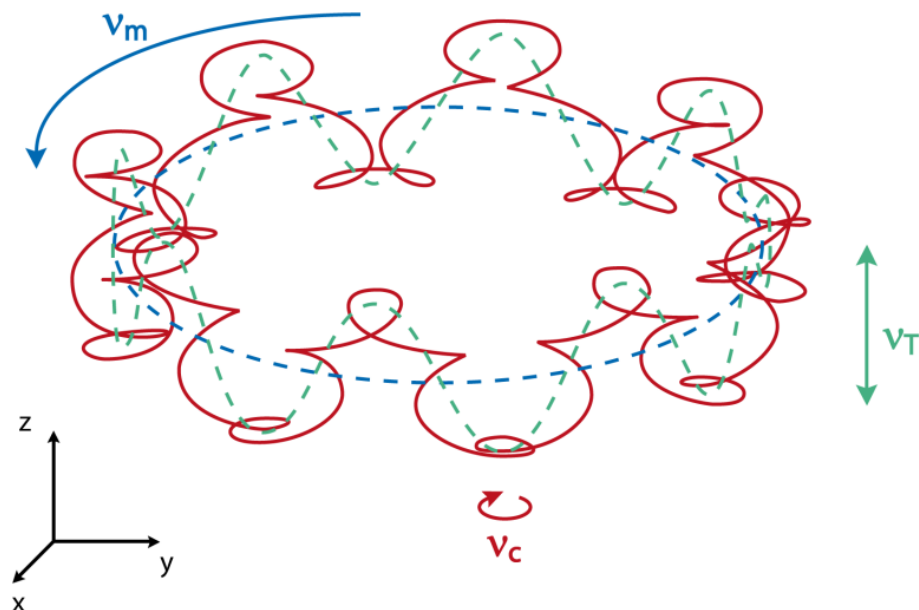


Figure 2.2 – Trajectoire d'un ion dans la cellule ICR montrant le couplage des trois mouvements cyclotron ν_c , magnétron ν_m , et de piégeage ν_T [139].

Cellules Depuis l'introduction de la cellule cubique, différents types de cellules ICR ont été développés.

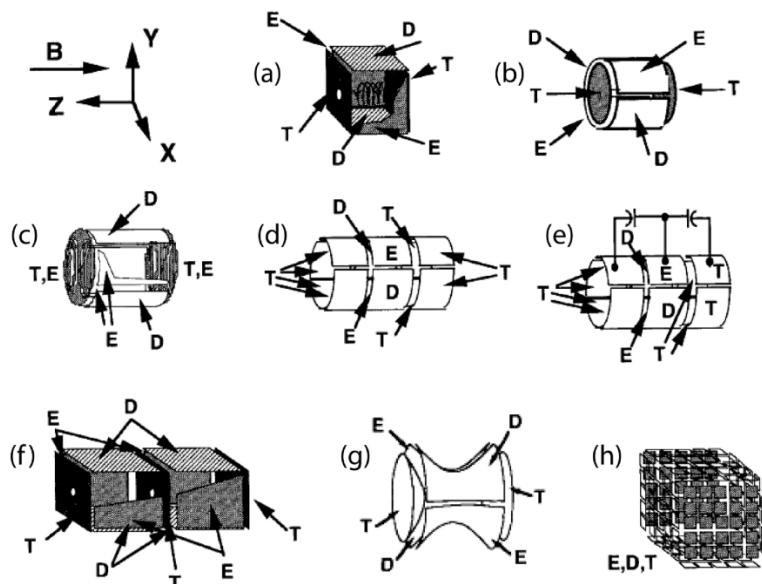


Figure 2.3 – Différents types de cellule FT-ICR [139].

Elles sont présentées dans figure 2.3 : cellule (a) cubique, (b) cylindrique, (c) cylindrique dite « infinie », (d) et (e) cylindrique ouverte sans ou avec un couplage capacitif, (f) double cubique, (g)

hyperboloïdale et (h) en matrice, avec leurs différentes plaques : E = excitation, D = détection ; T = piégeage.

L'objectif de ces modifications est d'obtenir une cellule permettant de piéger un grand nombre d'ions pendant une longue durée, en réalisant :

- un potentiel de piégeage proche d'un potentiel harmonique, en compensant le fait d'avoir des plaques de piégeage de dimension finie ;
- les plus grandes cellules possibles afin de piéger le plus grand nombre d'ions possible ;
- une meilleure homogénéité du champ d'excitation afin de ne pas déstabiliser la trajectoire des ions au cours de leur excitation.

Limite haute en masse

Dans un piège de PENNING, il existe une limite haute de masse au-delà de laquelle les ions ne sont plus piégés. Cette masse s'appelle la masse « critique » d'un ion et s'obtient lorsque la fréquence réduite cyclotron est égale à la fréquence magnétron [141].

Elle est donnée par l'équation 2.10

$$m_{critique} = \frac{1,20607 \cdot 10^7 z B_0^2 a^2}{V_{trap} \alpha} \quad (2.10)$$

a , distance entre les plaques de piégeage (en m),

V_{trap} , potentiel de piégeage (en V),

α , facteur géométrique.

Pour $m/z > m_{critique}$, le mouvement des ions est une spirale dont l'amplitude augmente indéfiniment. Leur trajectoire n'est donc pas stable et ils sont très rapidement perdus par neutralisation sur les parois.

2.2.2 Principe de détection

Contrairement aux quadripôles, TOF et secteur magnétique, où les rapports m/z des ions sont mesurés en les interceptant, en FT-ICR, la détection consiste à mesurer le courant induit dans un système de détection par les paquets d'ions tournant dans la cellule après excitation résonante ; ils ne sont pas détruits lors de leur détection.

Excitation résonante des ions

Les ions ont initialement un mouvement non cohérent, c'est-à-dire que les ions sont déphasés les uns par rapport aux autres. De plus, le rayon de leur orbite cyclotron est initialement faible. Il est donc nécessaire dans un premier temps de les exciter, c'est à dire de les mettre en cohérence et d'augmenter le rayon de l'orbite. On peut exciter des ions de rapport m/z donné, en leur appliquant un champ radiofréquence homogène situé dans le plan xy , de fréquence égale à leur fréquence cyclotron. Ce champ est produit par un potentiel imposé à la paire de plaques d'excitation, notée E sur la figure 2.3. Pour une cellule cubique, ces plaques sont colinéaires à la direction du champ magnétique. Les fréquences mises en jeu dépendent de B, pour un champ de 1 Tesla, elles vont de

quelques kHz au MHz.

Différentes méthodes d'excitation résonante « large bande » ont été développées :

- La méthode *Chirp* utilise une fonction sinus dont on fait varier la fréquence linéairement en fonction du temps, sur une gamme de fréquence déterminée *a priori* [117, 142, 143]. Les ions de différentes masses seront ainsi excités successivement au fur et à mesure du balayage de fréquence. Les défauts de cette méthode résident dans l'inhomogénéité de l'amplitude de l'excitation sur la gamme de fréquence et sur le manque de sélectivité aux limites de la gamme de fréquence (figure 2.4 a).
- La méthode *SWIFT* (*stored-waveform inverse Fourier transform*) excite les ions grâce à un signal radiofréquence calculé par transformée de FOURIER inverse d'un signal rectangulaire contenant la gamme de fréquence d'intérêt [143, 144]. On définit donc le signal souhaité dans le domaine des fréquences, généralement d'amplitude constante sur la plage correspondant aux fréquences cyclotron possibles (figure 2.4 b).

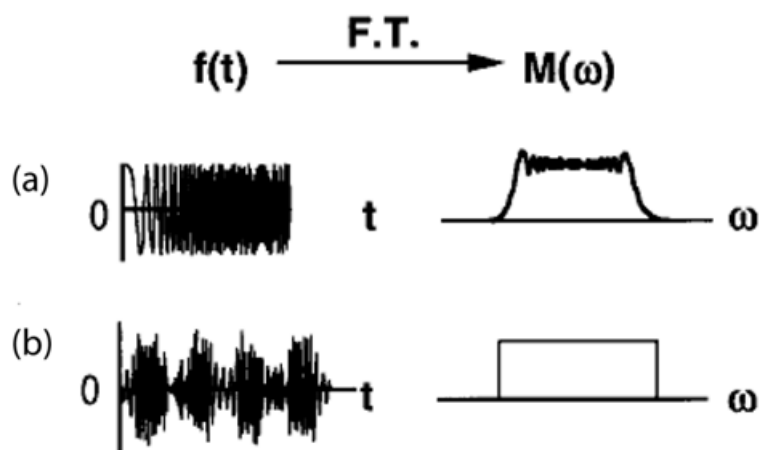


Figure 2.4 – Différentes méthodes d'excitation avec le domaine de temps à gauche et le domaine de fréquence à droite.

Ces excitations sont générées en appliquant des tensions alternatives en vue d'obtenir un champ électrique dipolaire et homogène au sein de la cellule ICR. Lorsqu'une des fréquences appliquées correspond à la fréquence cyclotron d'ions présents dans la cellule, ces ions adoptent un mouvement cohérent et absorbent l'énergie pour se placer sur une orbite de rayon plus important : le rayon cyclotronique post excitation (équation 2.11).

$$r = \frac{V_{p-p} t_{excit}}{2dB_0} \quad (2.11)$$

V_{p-p} , tension d'excitation (en V),

t_{excit} , durée de l'excitation,

d , distance entre les plaques d'excitation.

Le rayon cyclotronique post-excitation est indépendant de la valeur du rapport m/z . Lors d'une excitation large bande, tous les ions excités ont une orbite de même rayon. Ainsi, le courant induit

dans les plaques de détection est identique quel que soit le rapport m/z .

Cette caractéristique de l'excitation résonante permet d'avoir une détection homogène sur toute la gamme de rapport m/z sans discrimination. En effet, plus l'orbite sera grande, plus les ions circuleront à proximité des plaques de détection et plus le courant induit sera grand.

Cependant, le champ électrique n'étant pas homogène dans la cellule, il faut positionner les ions sur un rayon cyclotronique post excitation un peu inférieur au rayon maximal théorique, qui approcherait la moitié de la distance entre deux plaques. En général, le rayon optimal est environ 0,4 fois la distance entre deux plaques.

L'excitation est principalement utilisée pour la détection des ions, mais elle peut aussi servir à :

- éjecter des ions indésirables – purification,
- donner de l'énergie cinétique aux ions pour effectuer une étape de dissociation induite par collision avec le gaz tampon ou augmenter l'efficacité des réactions ion-molécule.

Si l'on cherche à éjecter sélectivement certains ions de masse donnée, l'excitation sera effectuée à une seule fréquence.

Au cours de l'excitation, les ions se groupent en « paquets d'ions » qui passent périodiquement à proximité des parois de la cellule, avec la fréquence cyclotron. Ces charges en mouvement induisent un courant dans les plaques de détection, notées D sur la figure 2.3. Ce signal électrique, de fréquence égale à la fréquence cyclotron de ces ions et d'intensité proportionnelle à leur nombre, peut alors être amplifié et mesuré.

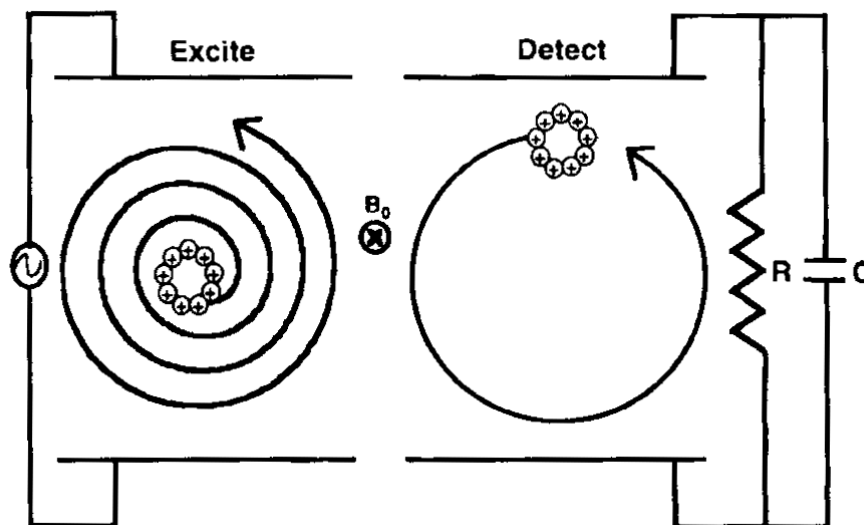


Figure 2.5 – Processus de fonctionnement de la cellule FT-ICR cubique pour l'obtention de spectre de masse.

Détection

Un paquet d'ions cohérents mis sur leur orbite de rayon cyclotronique post-excitation entre deux plaques opposées créent un courant induit i [117] proportionnel au nombre d'ions contenus

dans le paquet. Le courant induit pour un ion est décrit par l'équation 2.12.

$$i = -\frac{2zev_y}{d} \quad (2.12)$$

i, courant induit,

v_y, composante de la vitesse suivant l'axe *y*,

d, distance entre les plaques d'excitation.

Le courant induit *i* est indépendant de l'intensité du champ magnétique. Il dépend cependant du rayon cyclotronique post-excitation, ce qui paraît logique puisque plus le rayon cyclotronique post-excitation sera grand, plus les ions auront une vitesse *v_y* importante, induisant un courant plus intense.

Pendant la détection, certains phénomènes peuvent venir perturber le mouvement des ions et ainsi dégrader le signal obtenu. Par exemple, les collisions ion-neutre tendent à étaler le paquet d'ions et induire un déphasage des ions soit une perte de cohérence. L'effet global des collisions est un amortissement exponentiel du signal transitoire ICR obtenu. Cet amortissement est dû d'une part aux déphasages causés par l'étalement du paquet d'ions, d'autre part à la perte d'une partie des ions, déviés par les collisions et neutralisés sur les parois. Cette perte de signal amène à la limitation de la durée du signal transitoire détecté, qui entraîne une diminution du pouvoir résolutif de l'instrument. Le nombre de collisions dépendant de la pression, il est essentiel de pouvoir détecter les ions sous un très bon vide (10^{-9} - 10^{-10} mbar).

Il faut noter que le phénomène de charge d'espace apparaît lorsqu'un nombre important d'ions est présent dans la cellule du FT-ICR.

Lorsqu'un trop grand nombre d'ions est présent dans la cellule, il devient nécessaire de prendre en compte les effets des interactions de répulsion entre les ions de même polarité. Ces répulsions peuvent conduire à un décalage de la fréquence des ions dans la cellule. Il a été montré que ce décalage dépend du rayon cyclotronique. Ainsi, pour avoir une précision de masse optimale, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage de l'instrument avec un nombre d'ions proche de celui de l'analyse.

De la même manière, lorsque le nombre d'ions est trop important, des phénomènes de coalescence peuvent apparaître : des ions de masses voisines seront détectés avec une différence de masse inférieure à la différence réelle et éventuellement confondus. Ce phénomène peut être attribué à la perturbation mutuelle des trajectoires des paquets d'ions. Il réduit le pouvoir résolutif de l'appareil, c'est-à-dire sa capacité à séparer deux pics de masses proches. Ces phénomènes de coalescence augmentent avec la masse des ions.

Traitement du signal – Transformée de FOURIER

Le courant induit par les paquets d'ions est de quelques centaines de nanoampères. Il est amplifié puis digitalisé grâce à un convertisseur analogique-numérique. Cette acquisition du signal doit être faite avec une fréquence d'échantillonnage qui doit être égale ou supérieure à deux fois la fréquence maximale contenue dans le signal [145].

La résolution en masse est directement liée à la durée du signal transitoire qui est égale au rapport entre le nombre de points échantillonnés et la fréquence d'échantillonnage. Le signal transi-

toire est ensuite traité par FFT (*fast Fourier transform*) qui va permettre d'obtenir un spectre de fréquences. Ce spectre de fréquences est ensuite converti en spectre de rapports m/z . Les fréquences mesurées n'étant pas rigoureusement égales à la fréquence cyclotron ν_c inversement proportionnelle à m/z , il est indispensable d'utiliser des lois de calibration, obtenues grâce à une calibration en masse effectuée sur des ions de masse connue.

Étalonnage en masse

La transformée de FOURIER fournit un spectre en fréquence. Pour obtenir un spectre en masse, on utilise une fonction de calibration qui permet de déterminer le rapport m/z à partir de la fréquence cyclotron. L'équation de calibration 2.13 utilisée est :

$$m/z = \frac{a}{\nu^2} + \frac{b}{\nu} \quad (2.13)$$

Pour obtenir les paramètres a et b , il est nécessaire d'avoir deux couples de valeurs ($m/z; \nu_+$).

Pour calibrer en masse un instrument, il suffit donc de connaître les formules brutes de deux composés détectés par l'instrument, ce qui donne accès aux masses exactes de ces deux ions. Ensuite, la résolution de l'équation de calibration à partir des fréquences ν mesurées par l'instrument, donne directement les paramètres a et b . D'autres équations de calibration existent mais n'améliorent pas particulièrement la précision en masse.

2.3 Conclusion

La spectrométrie de masse FT-ICR est une technique qui permet d'obtenir une très grande résolution afin d'accéder à la masse exacte des ions détectés. C'est aussi une technique en piège qui permet de faire des réactions ions molécules dans la cellule de mesure. Il est donc possible d'appliquer l'ionisation chimique contrôlée, pour l'analyse de traces.

L'utilisation de l'ionisation chimique pour l'analyse de traces possède de nombreux avantages. La sélectivité de la méthode et la faible fragmentation simplifient grandement la détermination structurale des ions détectés. Dans un premier temps, nous verrons un léger aperçu de quelques méthodes d'ionisation existantes. Ensuite, nous détaillerons différents types de réactions ions molécules applicables en ionisation chimique contrôlée en montrant que l'accès aux paramètres de réaction permet d'accéder à une quantification absolue.

3.1 Méthodes d'ionisation

Les spectromètres de masse mesurent le rapport masse sur charge d'espèces ioniques. Par conséquent, la première étape dans l'analyse par spectrométrie de masse est l'ionisation.

3.1.1 Aperçu sur les différentes sources d'ionisation

Il existe de nombreuses méthodes d'ionisation dont certaines sont citées dans le chapitre 2, p. 49 de cette partie. Les principales caractéristiques de quelques-unes de ces méthodes sont présentées dans le tableau 3.1.

Seules seront décrites les deux techniques d'ionisation utilisées au cours de ce travail soit l'ionisation par impact électronique et l'ionisation chimique ainsi que leurs avantages et inconvénients.

3.1.2 L'impact électronique

L'impact électronique a été introduit par DEMPSTER [147] en 1918, puis perfectionné par BLEAKNEY [148] en 1929 et par NIER [149] en 1947. C'est l'une des plus anciennes méthodes d'ionisation et elle reste à ce jour encore l'une des plus employées pour l'analyse de composés volatils. Sa mise en œuvre est simple : les électrons sont produits en chauffant électriquement un filament de tungstène ou d'iridium thorié (autour de 1 200 °C). On applique un champ électrique pour accélérer les électrons émis et contrôler ainsi leur énergie (équation 3.1) :

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} \quad (3.1)$$

Tableau 3.1 – Quelques méthodes d'ionisation et caractéristiques [146].

Méthode	Échantillon			Ion moléculaire	Ions fragments
	volatil	solide	thermolabile		
Impact électronique	×	-	-	×	×
Ionisation chimique	×	-	-	×	×
Photo-ionisation	×	-	-	×	×
ionisation-désorption					
SIMS	-	×	×	×	-
FAB	-	×	×	×	-
PDMS	-	×	×	×	-
LDMS	-	×	-	×	-
MALDI	-	×	×	×	-
FIDI	-	-	×	×	-
ionisation-nébulisation					
TSI	×	-	-	×	×
ESI	×	-	×	×	×
APCI	×	-	×	×	×
APPI	×	-	×	×	×
Sources thermique et à décharge électrique					
thermo-ionisation	-	×	-	-	-
Spark source	-	×	-	-	-
Glow discharge	-	×	-	-	-
ICP	-	×	-	-	-

Ces électrons incidents entrent en collision avec les molécules M de l'échantillon en phase gazeuse à ioniser. Lorsque l'énergie des électrons est supérieure à l'énergie de première ionisation des molécules M, l'arrachement d'un électron de la molécule M permet la formation d'ions radicaux (équation 3.2) :



L'ion radical $M^{+\bullet}$ est appelé « ion moléculaire ». Il porte une charge positive et possède un électron célibataire. L'énergie d'ionisation (EI), qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour expulser un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de la molécule M, se situe pour la plupart des molécules organiques autour de 8 à 12 eV. Pour être ionisants, les électrons doivent posséder une énergie supérieure ou égale à l'énergie de première ionisation de la molécule M (EI(M)).

Une partie de la différence entre l'énergie de l'électron incident et l'énergie d'ionisation de la molécule ($E_{cin} - EI(M)$) est transmise à l'ion moléculaire en énergie interne et se répartit sur tous les degrés de liberté de la molécule selon le principe d'ergodicité. Cette énergie interne peut entraîner la fragmentation de la molécule en un ion A^+ et un radical neutre B^\bullet ; plus rarement, un ion-radical $A^{+\bullet}$ et une molécule neutre B.



Ces fragmentations peuvent produire plusieurs ions primaires A^+ eux-mêmes susceptibles de se fragmenter, aboutissant à la formation d'autres ions de rapport m/z inférieur à celui de l'ion parent. L'énergie habituellement utilisée en impact électronique est de 70 eV. Cette énergie est nettement supérieure aux énergies d'ionisation de la plupart des composés organiques (qui se situent entre 8 et 12 eV) et provoque de nombreuses fragmentations propres à chacun des composés ionisés. Cela fournit donc une empreinte digitale de la molécule (figure 3.1).

Ainsi, cette méthode très reproductible a permis, au fil des années, l'obtention de bibliothèques de spectres de masse de plusieurs milliers de molécules facilement accessibles en ligne [150].

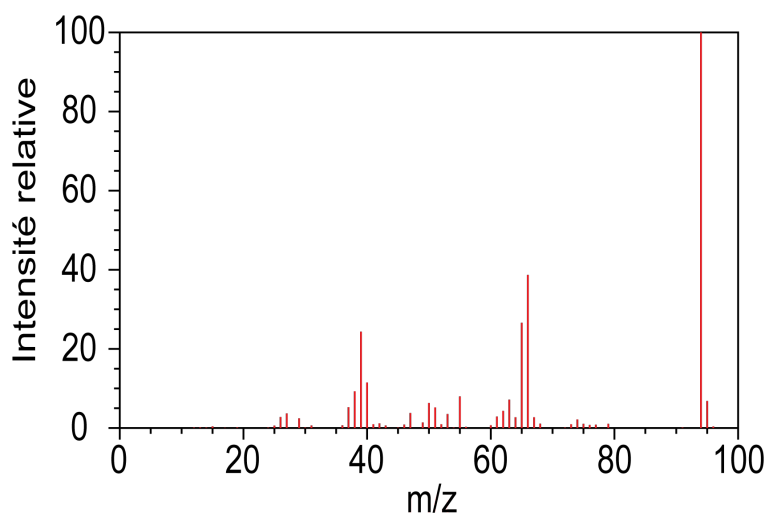


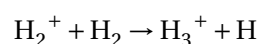
Figure 3.1 – Spectre de masse du phénol obtenu par ionisation par impact électronique à 70 eV [150].

Si l'ion moléculaire possède des liaisons fragiles, sa fragmentation peut être totale. La disparition de l'ion parent entraîne la perte de l'information sur la masse moléculaire. Pour résoudre ce problème, on pourrait envisager de diminuer l'énergie des électrons, par exemple vers 10 - 15 eV. Cette solution n'est cependant pas applicable dans la pratique : une telle diminution de l'énergie des électrons induirait une forte décroissance du rendement d'ionisation et donc de la sensibilité globale de l'instrument. De plus, les bibliothèques de spectre à 70 eV ne seraient plus utilisables.

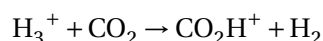
3.1.3 L'ionisation chimique en source

L'ionisation chimique consiste à faire réagir des molécules à l'état gazeux avec des ions préalablement formés, afin de produire de nouveaux ions dérivés de ces molécules. Cette méthode d'ionisation produit souvent des ions qui conservent la structure de la molécule initiale sans fragmentation de celle-ci, c'est pourquoi elle est considérée comme plus douce que l'ionisation par impact électronique. Les spectrométristes de masse ont toujours cherché des méthodes d'ionisation douces car la détermination de la masse moléculaire est nécessaire pour déterminer la formule brute de la molécule.

La première réaction ion-molécule répertoriée dans la littérature a été observée en 1936 par EYRING [151] :



Il fallut attendre 1948 [152] pour utiliser le produit de la réaction d'EYRING afin d'ioniser CO_2 :



L'ionisation chimique a été appliquée à des travaux analytiques en 1966 par MUNSON & FIELD [153] : les ions précurseurs utilisés étaient constitués d'un mélange d'ions d'hydrocarbures C_xH_y^+ formés lors de l'ionisation par impact électronique de méthane ajouté en excès à l'échantillon dans la source d'ions. L'ionisation chimique en source est aussi utilisée en GC-MS à partir de précurseurs d'ionisation comme les ions CH_5^+ ou C_2H_5^+ , formés à partir du méthane, ou NH_4^+ , formé à partir de l'ammoniac.

Ces premières techniques d'ionisation chimique mettent en jeu des réactions ion-molécule complexes, dans des conditions plus ou moins bien contrôlées : comme plusieurs espèces réactives apparaissent simultanément dans la source, l'ion précurseur pouvant réagir sur les analytes est rarement unique. La présence simultanée de plusieurs ions précurseurs implique alors un schéma réactionnel compliqué. Par ailleurs, la pression partielle de l'échantillon dans la source d'ionisation ainsi que la durée d'interaction entre ion précurseur et échantillon sont en général contrôlées de manière très imprécise. Or, ces paramètres ont une influence cruciale sur la cinétique de la réaction d'ionisation chimique et donc sur les possibilités d'analyse quantitative ouvertes par cette technique.

Pour toutes ces raisons, l'ionisation chimique en source n'est pas adaptée à l'analyse quantitative de composés à l'état de traces dans l'air. Elle reste cependant une méthode d'ionisation douce efficace et encore très utilisée, qui est souvent le meilleur accès à la masse de molécules à liaisons fragiles. Nous allons à présent nous intéresser aux méthodes d'ionisation chimique contrôlée (IC contrôlée), c'est-à-dire mettant en jeu un ion précurseur unique qui interagit avec un échantillon de pression ajustable pendant une durée contrôlée.

3.2 L'ionisation chimique contrôlée

L'ionisation chimique repose sur des réactions de type ion-molécule. C'est une méthode d'ionisation sélective. Pour que cette méthode soit quantitative, il est nécessaire que l'on puisse contrôler les différents paramètres de réactions. C'est le cas de l'ionisation chimique contrôlée.

3.2.1 Principe

La première étape de l'ionisation chimique consiste à former des ions précurseurs, le plus souvent par impact électronique. Contrairement à l'ionisation chimique en source où le gaz à analyser (gaz réactant) est dilué dans le gaz précurseur, ici, le gaz réactant ne doit pas subir d'ionisation par impact électronique.

Une fois les ions précurseurs formés, ceux d'intérêt sont sélectionnés et le gaz réactant à analyser est introduit. Les réactions de type ion-molécule nécessitent des collisions réactives entre les espèces pour être ionisantes, c'est pourquoi il est nécessaire d'augmenter relativement la pression pour optimiser le nombre de collisions. Les pressions usuellement utilisées sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mbar en fonction du type d'instrument utilisé.

Il est nécessaire de contrôler les cinétiques de réactions de type ion-molécule pour accéder à une analyse quantitative. Dans ce but, il est d'intérêt de bien connaître les différents paramètres de la réaction :

- la pression ;
- le temps de réaction ;
- la constante de vitesse de réaction entre l'ion précurseur et la molécule neutre.

Il est aussi nécessaire de faire en sorte que l'ion précurseur reste toujours l'ion majoritaire au cours de l'analyse. Ainsi, les réactions des ions produits avec l'échantillon ou réactions secondaires, pourront être négligées devant celles de l'ion précurseur, que l'on pourra alors considérer comme le seul

ion réactif. On considère en général que cette condition est respectée si l'ion précurseur n'est pas consommé à plus de 30 %.

Une autre condition cruciale pour l'IC contrôlée concerne l'énergie des ions réactifs ; cette énergie, cinétique ou interne, doit être faible, aussi proche que possible de l'énergie thermique. En effet, la constante de vitesse d'une réaction de type ion-molécule n'a de sens que pour une température donnée et les molécules de gaz ont une température voisine de la température ambiante. Avec des ions réactifs excités ou simplement accélérés, on ne peut rien dire de l'énergie de collision ou de la température et la cinétique de la réaction n'est pas exploitable. Dans un piège à ions tel que la cellule FT-ICR ou dans un tube à dérive, les ions ont une énergie très voisine de l'énergie thermique. C'est pourquoi ces dispositifs se prêtent bien à la mise en œuvre des réactions de type ion-molécule pour l'IC contrôlée.

De nombreuses réactions de type ion-molécule en phase gazeuse ont été étudiées, mais la plupart d'entre elles ne sont pas utilisées, ni même potentiellement utilisables, en tant que réactions d'ionisation chimique contrôlée. En effet, une réaction de type ion-molécule doit vérifier plusieurs critères :

- elle doit être sélective ; dans le cadre de l'analyse de traces de COV dans l'air, l'ionisation de la matrice doit être évitée. L'ion précurseur doit alors réagir avec les COV sans réagir avec les constituants de l'air. Si l'on recherche dans l'échantillon une certaine catégorie d'analytes, le précurseur idéal devrait alors ioniser exclusivement les composés d'intérêt.
- la réaction d'IC doit être rapide ; sa constante de vitesse doit être proche de sa valeur maximale ou de sa constante de capture. La méthode de détection est en effet d'autant plus sensible que la réaction d'IC est rapide.
- l'ion précurseur doit être facile à préparer ; le gaz précurseur neutre doit donc être stable, non corrosif, peu toxique, et de préférence peu coûteux. De plus, l'ion précurseur doit être préparé pur : si l'instrument ne permet pas de sélectionner les ions avant réaction, cet ion doit donc être « terminal », c'est-à-dire qu'il doit être le dernier qui subsiste après les réactions de type ion précurseur-molécule précurseur en source.
- l'ion produit par la réaction d'IC sur un analyte doit être informatif sur celui-ci ; sa masse doit permettre de remonter à la masse de l'analyte ou du moins donner une information pertinente sur sa structure.
- enfin, la formation de produits secondaires doit être minimisée ; idéalement, les produits primaires ne devraient réagir ni avec la matrice, ni avec les autres analytes. Cette condition est rarement réalisée, c'est pourquoi on limite le taux de consommation de l'ion précurseur.

De nombreuses réactions de type ion-molécule sont cependant exploitables pour l'IC contrôlée. Une des principales forces de l'ionisation chimique est la possibilité de sélectionner le précurseur en fonction de l'application. Ainsi, il est possible de détecter sélectivement certains composés [154], d'analyser quantitativement des mélanges complexes [155] ou de différencier des produits de même formule brute par leur réactivité ou leur fragmentation [156–158].

3.2.2 Les réactions d'ionisation chimique les plus courantes

Cinq types de réactions sont présentés dans cette partie :

- les réactions par transfert de charge,
- les réactions de transfert de proton,
- les réactions d'abstraction d'hydrure,
- les réactions d'association,
- l'ionisation chimique négative.

Pour chaque type de réaction, les ions précurseurs les plus utilisés seront présentés avec leurs principales applications et caractéristiques.

Réactions de transfert de charge

Une réaction d'échange de charge peut se produire entre une molécule analyte A et un ion précurseur $P^{+\bullet}$:



La masse de l'ion produit $A^{+\bullet}$ est donc égale à la masse de l'analyte, si $A^{+\bullet}$ ne se fragmente pas de par son excès d' E_{int} . Les ions radicalaires précurseurs de transfert de charge $P^{+\bullet}$ usuels sont obtenus par ionisation électronique d'une espèce atomique ou moléculaire. Ils sont donc radicalaires, à l'exception notable de NO^+ .

La thermodynamique de cette réaction (équation 3.7) est régie par l'énergie de recombinaison ($\text{ER}(P^+)$) (équation 3.5) et par l'énergie de première ionisation (EI) de la molécule analyte (équation 3.6).



La réaction 3.4 est exothermique si l'enthalpie ($\Delta_r H^0$) de réaction est négative (équation 3.7).

$$\Delta_r H^0 = \text{EI}(A) - \text{ER}(P^{+\bullet}) \quad (3.7)$$

Dans la pratique, l'énergie de recombinaison d'un ion diffère peu de l'énergie d'ionisation du neutre correspondant, sauf si leurs géométries à l'état fondamental sont très différentes :

$$\Delta_r H^0 \approx \text{EI}(A) - \text{ER}(P)$$

Pour prévoir la possibilité de réaction de transfert de charge entre $P^{+\bullet}$ et A, il suffit donc de comparer les énergies d'ionisation de P et de A, grandeurs en général bien connues et tabulées [150] ; la réaction est possible si $\text{EI}(A) \leq \text{EI}(P)$.

L'exothermicité de ces réactions d'échange de charge est principalement transférée à l'ion moléculaire sous forme d'énergie interne. Lorsque cette quantité d'énergie est trop importante, l'ion moléculaire peut se dissocier spontanément. Les fragments observés seront du même type que ceux qui sont produits en impact électronique étant donné qu'elles ont lieu à partir de la même espèce ionique (l'ion $A^{+\bullet}$).

Cependant, l'énergie interne transférée aux ions lors de la réaction par transfert de charge est bien inférieure à celle transférée en impact électronique, les dissociations des ions moléculaires

produits par ionisation chimique sont donc moins importantes que celles des ions produits par impact électronique.

Principaux précurseurs utilisés Les réactions par transfert de charge sont des réactions rapides et efficaces qui ont tendance à transférer beaucoup d'énergie aux ions moléculaires formés. Les principaux précurseurs utilisés en transfert de charge sont les ions suivants : (les énergies de première ionisation des neutres correspondants sont données en eV entre parenthèses) N_2^+ (15,6), Kr^+ (14,0), Xe^+ (12,13), O_2^+ (12,07), Hg^+ (10,4) ou NO^+ (9,3). La figure 3.2 présente l'échelle des énergies d'ionisation des principaux précurseurs d'ionisation chimique par transfert de charge et de quelques COV d'intérêt.

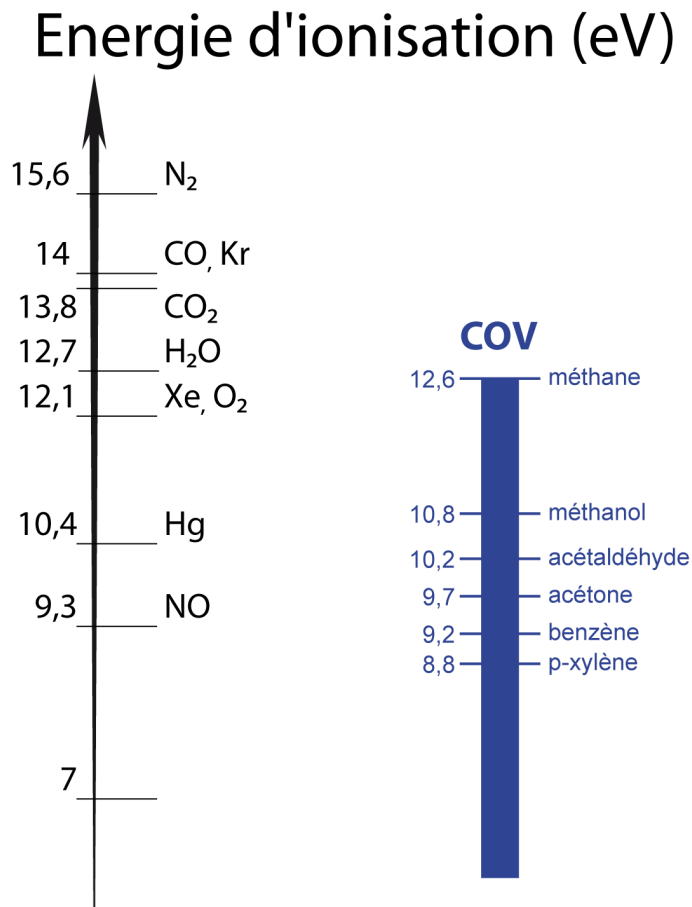


Figure 3.2 – Échelle des énergies d'ionisation des principaux précurseurs d'ionisation chimique.

Chacun de ces précurseurs possède ses avantages et ses inconvénients :

Les ions Hg^+ , NO^+ ou O_2^+ seront utilisés pour une ionisation sélective des COV dans l'air, c'est-à-dire qu'ils ne réagissent pas avec la matrice d'air, mais ioniseront les COV possédant une énergie d'ionisation inférieure à celle des ions précurseurs. Cependant, le mercure est un composé toxique et écotoxique, difficile à manipuler en évitant tout rejet.

L'ion NO^+ est un précurseur intéressant qui transfère peu d'énergie et fragmente peu les molécules d'intérêt. Il réagit par transfert de charge avec les aromatiques et autres COV facilement ionisables [159]. Avec les molécules d'énergie d'ionisation plus élevée, il présente d'autres types de réactivité : réactions d'association si la pression est suffisamment élevée, réactions d'abstraction d'hydrure ou réactions plus complexes [160]. Il peut être obtenu de différentes manières, soit avec

une décharge plasma dans un mélange argon-air humide ce qui complexifie le montage expérimental, soit directement à partir de NO, qui est un gaz toxique. Il est en général utilisé en parallèle avec O_2^+ et H_3O^+ présentés plus loin. L'association de ces trois précurseurs est une méthode quantitative et généraliste d'analyse de traces dans l'air [160].

L'ion O_2^+ est un des précurseurs par transfert de charge les plus utilisés. En effet, il est simple à produire, il peut l'être à partir de l'air ambiant. De plus, il ne réagit ni avec l'eau ni avec les principaux constituants de l'air (figure 3.2). Cet ion permet d'ioniser quasiment tous les composés organiques volatils, notamment les alcanes, hormis le méthane et les halogénures d'alkyles. Cependant, il induit de nombreuses fragmentations ce qui peut poser certains problèmes d'identification pour l'analyse de mélanges complexes.

L'ion Xe^+ , préparé par impact électronique sur du xénon, réagit sur l'oxygène ce qui limite ses possibilités pour l'analyse de traces dans l'air. De plus, il possède de nombreux isotopes, rendant la quantification difficile.

Comme le montre la figure 3.2 les ions N_2^+ et Kr^+ , possèdent des énergies d'ionisation trop importantes pour être des précurseurs sélectifs dans l'air. Ils seront utilisés pour quantifier les composants majoritaires de matrices autres que l'air ou pour détecter et quantifier des petites molécules difficilement ionisables telles que CO_2 ou CO .

D'un point de vue analytique, en plus d'être sélective, l'ionisation par transfert de charge permet dans certains cas de différencier des composés isomères comme par exemple des acides gras [161] grâce à des fragmentations différentes lors de l'ionisation. D'après ABBAT et coll. [162], il a été observé plus de différences de fragmentation entre des cétones isomères avec cette méthode d'ionisation que par impact électronique.

Les réactions par transfert de charge permettent d'ioniser quasiment tous les COV et molécules inorganiques. Cependant, pour les domaines analytiques, et notamment l'analyse de traces dans l'air, les fragmentations induites permettent difficilement d'identifier et de quantifier des COV présents dans des mélanges complexes. C'est pourquoi elles seront surtout utilisées en complément du transfert de proton.

Réaction de transfert de proton (PTR – *proton transfer reaction*)

Les ions précurseurs sont ici des acides en phase gazeuse notés PH^+ . Ils peuvent ioniser les molécules analytes par transfert de protons.



Les ions produits sont des ions d'analytes protonés AH^+ de masse $M+1$. Le mécanisme général d'une réaction de transfert de proton est présenté ci-dessous.



La grandeur thermodynamique tabulée régissant ces réactions et permettant de prévoir la possibilité d'une réaction est l'affinité protonique des molécules, notée AP .

Elle correspond à la variation d'enthalpie de la réaction 3.10 :



L'exothermicité de la réaction 3.8 dépend des affinités protoniques de P et de A (équation 3.11). Si l'affinité protonique de A est supérieure à l'affinité protonique de P alors la réaction est exothermique.

$$-\Delta_r H^0 = \text{AP}(\text{A}) - \text{AP}(\text{P}) \qquad (3.11)$$

En utilisant des ions précurseurs adaptés, il est possible d'ioniser quasiment toutes les molécules organiques possédant un site suffisamment basique.

La fragmentation des analytes protonés AH^+ dépend de l'exothermicité ($\Delta_r H^0$) de ces réactions de transfert de proton, donc de l'affinité protonique du gaz réactif choisi ; plus celle-ci est élevée, plus grande est l'énergie interne des ions formés, donc plus ils sont susceptibles de se dissocier. Cette dissociation étant celle d'un ion à nombre pair d'électrons, elle est en général différente de celle de l'ion moléculaire radicalaire correspondant obtenu en ionisation électronique. En PTR, les dissociations donnent souvent lieu à l'élimination d'une molécule stable neutre. Dans de très nombreux cas, l'ion protoné ne se fragmente pas ou peu, ce qui permet la détection de l'ion de masse $M+1$.

Pour qu'un ion précurseur PH^+ soit applicable à l'analyse de traces, il ne doit pas réagir sur la matrice. Le constituant de l'air (et de l'eau) dont l'affinité protonique est la plus élevée est H_2O . Les ions précurseurs PH^+ éventuellement utilisables en pratique sont donc ceux pour lesquels l'affinité protonique de P est supérieure ou égale à celle de l'eau, soit $691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le précurseur permettant de protoner le maximum de COV est alors H_3O^+ . C'est pourquoi les réactions par transfert de proton à partir de H_3O^+ sont de loin les plus utilisées pour l'analyse de trace dans l'eau et dans l'air. En effet, elles permettent une ionisation douce de nombreux COV tout en étant sélectives. Les affinités protoniques des COV (figure 3.3) s'étendent de $600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les alcanes, à plus de $900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les amines. En fonction de la basicité en phase gazeuse de l'ion précurseur choisi, il est possible d'être sélectif sur différentes familles de composés.

Par exemple, pour ioniser des amines possédant des affinités protoniques supérieures à $900 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, il sera judicieux d'utiliser l'ion précurseur NH_4^+ pour réduire les risques de dissociation en source de l'analyte. Par contre, si on veut pouvoir analyser une large gamme de familles chimiques, alors l'utilisation de l'ion H_3O^+ sera recommandée, en prenant le risque d'avoir de légères dissociations en source. De la même manière que pour le transfert de charge, ces réactions permettent de différencier différents isomères en fonction de leurs voies de fragmentation.

Principal précurseur utilisé : l'ion H_3O^+ L'ion H_3O^+ est produit à partir de l'eau par impact électronique (équation 3.12). Les ions $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ formés sont très réactifs et réagissent rapidement sur d'autres molécules d'eau (équation 3.13) :



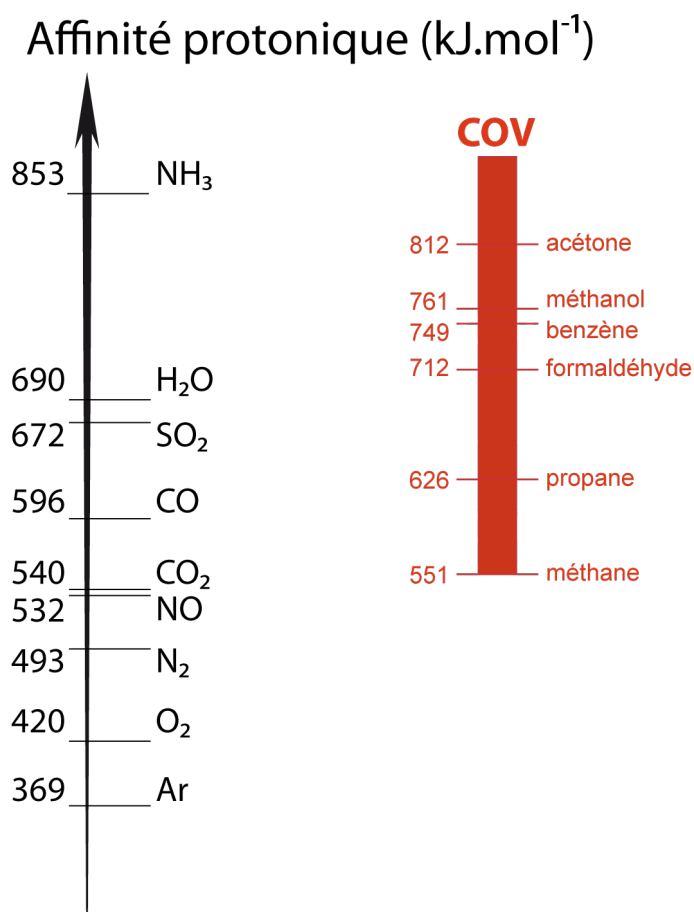


Figure 3.3 – Échelle des affinités protoniques [150].

L'ion H_3O^+ est l'ion le plus utilisé en tant que précurseur d'ionisation chimique par transfert de proton pour l'analyse de l'air. En effet, comme le montre la figure 3.3, son affinité protonique de $691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ permet d'ioniser la majorité des COV hormis les alcanes et les halogénures d'alkyle. De plus il ne réagit pas sur les composants majoritaires de l'air. C'est pourquoi son champ d'application est très large.

La technique d'ionisation connue sous le nom de PTRMS a été mise en place et développée avec ce précurseur [163, 164]. La PTRMS est utilisée dans de nombreux domaines de recherche tels que : la mesure des polluants dans l'atmosphère [165], la mesure des composés émis lors de la torréfaction du café [166] pour en optimiser le procédé, l'analyse des composés émis lors du mûrissement de la banane [167] et l'analyse des COV issus de la thermodégradation de matériaux [168].

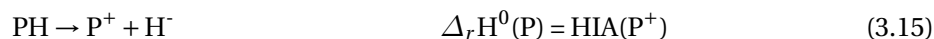
Abstraction d'hydrure et compétition entre mécanismes

Il est aussi possible d'utiliser des réactions de transfert d'hydrure comme le montre l'équation 3.14 :



La grandeur thermodynamique régissant la réaction 3.14 est l'affinité d'abstraction d'hydrure (HIA – *hydride ions affinity*) qui est l'opposé de l'enthalpie de formation du composé PH à partir des ions

P^+ et H^- .



L'exothermicité de la réaction 3.14 est donnée par :

$$\Delta_r H^0 = HIA(P^+) - HIA(A^+) \quad (3.16)$$

L'abstraction d'hydrure n'est jamais le seul mode de réaction possible d'un précurseur : le transfert de charge et souvent le transfert de proton sont envisageables. Aussi, ces précurseurs peuvent réagir suivant différentes voies compétitives, dont l'importance relative dépend de la molécule cible. Les voies de transfert de charge ou de proton sont en général favorisées par rapport au transfert d'hydrure dès que ces réactions sont exothermiques.

Le tableau 3.2 donne pour quelques ions précurseurs potentiels P^+ : l'énergie d'abstraction d'hydrure, l'énergie d'ionisation de P et les principales voies réactionnelles observées avec P^+ .

L'ion H_3^+ et les ions d'hydrocarbures $C_xH_y^+$ sont en général peu utilisables pour l'analyse de traces dans l'air car la plupart de ces ions protonent l'eau. Quant aux alcènes protonés tels que $C_3H_7^+$ ou $C_4H_9^+$, ils donnent souvent des réactions trop complexes avec les composés organiques pour être exploitables.

Finalement, seuls deux ions précurseurs d'abstraction d'hydrure sont exploitables en analyse de traces : d'une part l'ion NO^+ mentionné précédemment (*cf.* paragraphe 3.2.2, p. 65), d'autre part l'ion CF_3^+ . Grâce à ses différents modes de réaction possibles, l'ion NO^+ réagit avec de nombreux COV. Il réagit par transfert d'hydrure sur les alcanes, ce qui est d'un grand intérêt car très peu de précurseurs d'IC permettent la caractérisation des alcanes.

L'utilisation de CF_3^+ en tant que précurseur pour l'analyse de traces dans l'air a été étudiée par notre laboratoire [169, 170]. Cet ion est facilement préparé à partir de CF_4 . Il a une affinité d'hydrure élevée, ne donne pas lieu au transfert de proton et ne peut réagir par transfert de charge qu'avec les COV très facilement ionisables. Son intérêt réside en particulier dans la détection des petits alcanes et fluoroalcanes qui ne sont pas protonables par H_3O^+ mais qui réagissent avec CF_3^+ par transfert d'hydrure ou de fluorure. L'ion CF_3^+ réagit aussi avec les composés insaturés et oxygénés, en donnant dans certains cas des ions caractéristiques fluorés. Les tests effectués en condition d'analyse de traces ont montré que ce précurseur est applicable à la quantification de COV dans l'air. Pour l'étude de mélanges complexes, il peut être très intéressant d'associer les ions précurseurs H_3O^+ et CF_3^+ .

Réaction d'association

Les réactions d'association conduisent à la formation d'un complexe ion-molécule entre l'ion précurseur et la molécule cible :



La masse du complexe détectée ($M_{\text{complexe}} = M + M_P$) fournit directement la masse M_A de l'analyte. Le complexe formé est, en général, stabilisé par des interactions électrostatiques du type ion-dipôle. À température ambiante, ce type de complexe est stable ; l'énergie de liaison d'un cation Na^+ , par

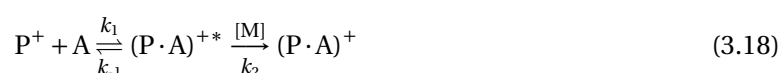
Tableau 3.2 – Énergie d'ionisation (EI) de P et énergie d'abstraction d'hydrure de P⁺ (HIA) pour différents précurseurs P⁺ ainsi que leurs différents types de réactivité possibles.

ion précurseur	EI (eV)	HIA (kJ.mol ⁻¹)	Réaction en compétition
CH ₃ ⁺	9,84	1 310	Transfert d'hydrure Transfert de charge
H ₃ ⁺	9,2	1 255	Transfert d'hydrure Protonation
CF ₃ ⁺	9	1 238	Transfert d'hydrure Réactions diverses
C ₂ H ₅ ⁺	8,1	1 134	Transfert d'hydrure Protonation
CH ₅ ⁺	7,2	1 125	Transfert d'hydrure Protonation
NO ⁺	9,26	1 029	Transfert d'hydrure Transfert de charge
C ₃ H ₇ ⁺	7,37	1 130	Réactions d'association Transfert d'hydrure
C ₄ H ₉ ⁺	6,7	1 122	Protonation Transfert d'hydrure Protonation

exemple avec des molécules polaires telles que H₂O ou l'acétone, est respectivement de 100 et 130 kJ. mol⁻¹ et est presque aussi élevée avec des molécules sans dipôle permanent mais polarisables (par exemple 90 kJ. mol⁻¹ pour le benzène [150]).

Cependant, les réactions d'association ne sont que rarement observables dans une cellule FT-ICR. En effet, de plus fortes pressions sont nécessaires (de l'ordre du mbar) pour favoriser les réactions d'association, ce qui est décrit par le modèle cinétique 3.18.

Les réactions d'association suivent les mécanismes de LINDEMANN [171] et HINSHELWOOD [172]. L'ion précurseur interagit avec le neutre pour former un intermédiaire réactionnel de longue durée de vie. Cet intermédiaire réactionnel peut soit se dissocier, soit être stabilisé par une collision avec un troisième corps.



avec k_1 , k_{-1} , et k_2 , respectivement les constantes de vitesse de formation, de dissociation et de stabilisation de l'adduit excité et où $(P \cdot A)^{+*}$ est le complexe intermédiaire excité, $(P \cdot A)^+$ l'ion produit et M le troisième corps, qui peut être toute espèce neutre présente dans le gaz.

Le complexe intermédiaire possède une énergie interne importante, sa durée de vie est donc limitée ($\tau = 1/k_{-1}$). Cette durée de vie augmente avec le nombre de degrés de liberté sur lesquels le système peut répartir son énergie et donc avec la taille de la molécule. Il faut donc que les collisions stabilisantes avec le troisième corps se produisent pendant cette durée, c'est-à-dire avant la dissociation du complexe non-covalent. Étant donné que la fréquence des collisions dans un gaz dépend directement de la pression, cette dernière a une incidence directe sur la vitesse de réaction. Le schéma cinétique (15) conduit à l'expression suivante de la vitesse, où $X_A = [A]/[M]$ est la teneur en A de l'échantillon :

$$v = -\frac{d[P^+]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [P^+] [A] [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} = \frac{k_1 k_2 [P^+] X_A [M]^2}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (3.19)$$

À très basse pression, l'étape 2 est limitante avec $k_{-1} \gg k_2[M]$, la vitesse est proportionnelle à $[M]^2$ donc au carré de la pression et reste en général trop faible pour que la réaction soit observée sur une durée raisonnable.

La dépendance de la cinétique des réactions d'association vis-à-vis de la pression est décrite en détail par MEOT-NER [173]

Ces types de réactions sont donc observés pour des pressions relativement fortes ou pour des complexes intermédiaires excités relativement stables.

La stabilisation du complexe intermédiaire peut aussi se produire par émission radiative de photons infrarouges [174]. Ce processus extrêmement lent n'est significatif qu'en l'absence complète de collisions, par exemple en chimie interstellaire.

Les réactifs les plus utilisés sont les ions alcalins : Li^+ , Na^+ , K^+ (ou encore Rb^+). Ces réactions étant peu exothermiques, les collisions permettent la thermalisation de l'adduit excité. Les précurseurs ne réagissent pas avec les constituants de l'air, petites molécules peu polarisables, à l'exception de l'eau.

Cette méthode très généraliste est le plus souvent mise en œuvre dans des pièges quadripolaires, où une pression d'hélium de quelques millibars assure la stabilisation collisionnelle. Elle permet la détection d'espèces très variées ; tout analyte neutre est détectable à condition d'être suffisamment polaire ou polarisable. Ainsi, elle a permis de caractériser toutes sortes de COV [175], de suivre les espèces fluorées issues de la pyrolyse du PTFE ou de caractériser des composés organométalliques [176]

L'attachement d'ions Li^+ permet de mettre en évidence des espèces réactives, par exemple des radicaux et espèces carbéniques formés dans une décharge micro-ondes [177]. C'est pourquoi l'une des applications les plus étudiées par ce type de réaction est l'étude des composés dans les plasmas [178].

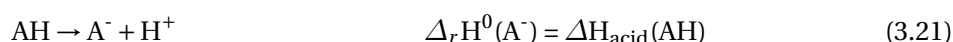
Ionisation chimique en mode négatif

Les ions précurseurs et les ions produits sont ici des anions. Le spectromètre de masse est alors mis en mode négatif par réglage adapté des potentiels. Différents types de réactions sont possibles.

Réactions d'abstraction de proton Ce sont les réactions le plus utilisées avec les précurseurs négatifs :



La grandeur thermodynamique régissant l'exothermicité de la réaction est l'affinité protonique des anions concernés.



L'ion précurseur P^- peut réagir par abstraction de proton sur un analyte AH à condition que cet analyte soit suffisamment acide : $\Delta H_{\text{acid}}(\text{PH}) \geq \Delta H_{\text{acid}}(\text{AH})$.

L'IC par abstraction de proton se prête bien aux applications atmosphériques [179]. En effet les constituants majoritaires de l'atmosphère ne contiennent pas l'élément H, de plus de nombreux acides organiques et inorganiques y sont présents à l'état de traces : HNO_3 , H_2SO_4 , acides

carboxyliques, alcools... Selon l'acidité des espèces recherchées, les ions précurseurs utilisés sont par exemple CH_3CO_2^- [180] ou OH^- [181].

Comme en solution, OH^- en tant que base joue un rôle symétrique de celui de H_3O^+ en tant qu'acide : c'est la base la plus forte utilisable dans une matrice contenant de l'eau. Il s'agit donc d'un précurseur très intéressant. Des recherches en cours dans notre laboratoire montrent son efficacité pour la détection d'aldéhydes ou de trihalométhanes, y compris en solution aqueuse [182].

Tableau 3.3 – Acidité en phase gazeuse et affinité électronique de quelques précurseurs d'ionisation chimique en mode négatif.

Base	Acidité en phase gazeuse (kJ.mol ⁻¹)	Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)
H^-	1 674	73
NH_2^-	1 691	75
OH^-	1 636	177
O^-	1 598	141
CH_3O^-	1 594	151
F^-	1 552	328
O_2^-	1 477	42
Cl^-	1 393	349
Br^-	1 356	325

Autres types de réaction en mode négatif Certains précurseurs anioniques tels que SF_5^- , CF_3O^- ou $\text{CH}_3\text{SiF}_4^-$ réagissent sur les analytes en leur transférant un ion fluorure pour conduire à des espèces neutres stables (SF_4 , CF_2O , CH_3SiF_3). Ainsi, SF_5^- permet l'analyse de certaines espèces atmosphériques telles que HNO_3 , HCl , ClONO_2 [183].

Enfin, certains anions tels que SF_6^- ou O_2^- cèdent facilement un électron pour donner des molécules stables, mais ces réactions sont rarement exploitées [184].

Tableau récapitulatif des principaux précurseurs utilisés

Le tableau 3.4 récapitule la réactivité de H_3O^+ , O_2^+ , CF_3^+ , et OH^- sur les principales familles chimiques.

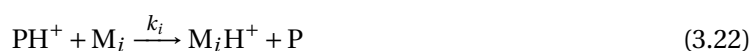
Tableau 3.4 – Récapitulatif de la réactivité de 4 précurseurs utilisés en ionisation chimique montrant leur réactivité sur quelques familles de composés chimiques, précisant les fragmentations (frag) possibles.

	Précurseurs			
	H_3O^+	O_2^+	CF_3^+	OH^-
$\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$	N.R.	N.R.	faible sur l'eau	N.R.
Alcanes	N.R.	frag	frag sauf CH_4	N.R.
Alcènes	frag > C_7	frag		
Aromatiques				sauf benzène
Aldéhydes	frag > C_4	frag		
Cétones		frag		
Alcools	frag > C_3	frag		
Halogénures d'alkyle	N.R.	frag		

3.3 Quantification absolue

La quantification absolue d'un analyte est possible à partir du moment où sont connues la constante de vitesse (k ou k_c) de la réaction ion-molécule, la durée t_R de réaction et la pression P de l'échantillon durant cette réaction. Lors de l'analyse dans l'air d'un mélange complexe, ionisé par exemple par PTR, il s'agit de réactions ion-molécule en parallèle d'ordre 1, entre l'ion précurseur d'ionisation chimique PH^+ et les différentes molécules M_i qui composent le mélange gazeux à analyser.

L'objectif est ici de remonter aux concentrations $[\text{M}_i]$ dans l'échantillon, à partir des abondances relatives des ions PH^+ et M_iH^+ mesurées sur le spectre de masse.



La vitesse de disparition des ions PH^+ est :

$$-\frac{d[\text{PH}^+]}{dt} = [\text{PH}^+].S \quad (3.23)$$

Avec $S = \sum_i k_i [\text{M}_i]$

La vitesse d'apparition du composé M_i est :

$$\frac{d[\text{M}_i\text{H}^+]}{dt} = k_i [\text{M}_i] [\text{PH}^+] \quad (3.24)$$

En intégrant l'équation 3.23 pendant le temps de réaction t_R , on obtient :

$$[\text{PH}^+] = [\text{PH}^+]_0 e^{-S t_R} \quad (3.25)$$

En injectant l'équation 3.25 dans l'équation 3.24 puis en intégrant entre $t = 0$ et $t = t_R$ on obtient :

$$[\text{M}_i\text{H}^+] = [\text{PH}^+]_0 \frac{k_i t_R [\text{M}_i]}{S} (1 - e^{-S t_R}) \quad (3.26)$$

Pour éliminer S , on couple l'équation 3.25 et l'équation 3.26.

$$[\text{M}_i\text{H}^+] = (1 - [\text{PH}^+]/[\text{PH}^+]_0) [\text{PH}^+]_0 \frac{k_i t_R [\text{M}_i]}{\ln([\text{PH}^+]/[\text{PH}^+]_0)} \quad (3.27)$$

Le nombre total d'ions restant constant au cours de la réaction, la concentration globale en ions reste égale à $[\text{PH}^+]_0$. On pose $(\text{PH}^+) = [\text{PH}^+]/[\text{PH}^+]_0$ et $(\text{M}_i\text{H}^+) = [\text{M}_i\text{H}^+]/[\text{M}_i\text{H}^+]_0$. Il s'agit des abondances relatives des ions (PH^+) et (M_iH^+) , normalisées à la somme de tous les ions présents.

$$-\ln((\text{PH}^+)) (\text{M}_i\text{H}^+) = k_i [\text{M}_i] t_R (1 - (\text{PH}^+)) \quad (3.28)$$

Ce qui donne enfin :

$$[\text{M}_i] = \frac{-\ln((\text{PH}^+)) (\text{M}_i\text{H}^+)}{k_i t_R (1 - (\text{PH}^+))} \quad (3.29)$$

D'après la loi des gaz parfaits :

$$[M_i] = \frac{N}{V} = \frac{P_{M_i}}{k_b T} \quad (3.30)$$

N , le nombre de molécules rentrant en jeu dans la réaction,

V , volume,

P_{M_i} , pression partielle du composé M_i ,

k_b , constante de Boltzmann,

T , température du gaz (pris à 300 K).

Par définition, la teneur X_{M_i} (ppm_V) d'un composé est :

$$X_{M_i}(\text{ppm}_V) = 10^6 \frac{P_{M_i}}{P} \quad (3.31)$$

En injectant l'équation 3.30 dans l'équation 3.31 on obtient :

$$X_{M_i}(\text{ppm}_V) = -10^6 k_b T \frac{\ln((\text{PH}^+)) (M_i \text{H}^+)}{k_i P t_R (1 - (\text{PH}^+))} \quad (3.32)$$

k_i , constante de vitesse (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

P , pression (en torr),

t_R , temps de réaction (en s).

L'application numérique des constantes de l'équation 3.32 donne :

$$X_{M_i}(\text{ppm}_V) = -3,21 \cdot 10^5 \frac{\ln((\text{PH}^+)) (M_i \text{H}^+)}{k_i P t (1 - (\text{PH}^+))} \quad (3.33)$$

k_i , constante de vitesse de réaction (en $\cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

Pt , intégrale de la pression introduite en fonction du temps d'introduction (en $\cdot 10^{-4} \text{ torr} \cdot \text{ms}$).

Le terme Pt correspond au terme Pt introduit dans la partie III, au chapitre 1.2.2, p. 96. Il est proportionnel à la quantité totale d'analyte mise en jeu dans la réaction. Les données obtenues grâce au spectromètre de masse sont (PH^+) , $(M_i \text{H}^+)$ et Pt . La connaissance du composé M_i permet d'obtenir la constante de capture de la réaction ou la constante de vitesse si elle est référencée dans la littérature. Cette formule permet d'accéder à la teneur de l'échantillon gazeux en composés détectés pour chaque spectre de masse. Cette teneur X_{M_i} est indépendante de la pression P à laquelle est réalisée la réaction d'ionisation chimique. À partir de X_{M_i} , il est donc facile d'obtenir la concentration molaire en composé M_i dans le flux gazeux à analyser, de pression P_{ech} :

$$[M_i] = (P_{ech} / RT) X_{M_i}$$

$[M_i]$ peut être convertie en concentration massique à l'aide de la masse molaire M_{M_i} de M_i .

3.4 Conclusion : avantages et difficultés de l'ionisation chimique

3.4.1 Les avantages de l'ionisation chimique contrôlée

L'ionisation chimique possède de nombreux points forts pour l'analyse de mélanges complexes :

- Il s'agit d'une méthode d'ionisation douce pour laquelle la condition suivante est souvent réalisée : un même analyte ou une même famille d'isomères conduit à un seul ion caractéristique. Cela permet d'enregistrer directement le spectre de masse du mélange et d'obtenir des informations sur la composition de celui-ci, sans nécessiter de technique séparative préalable. Ainsi, des mesures rapides en dynamique sont possibles et permettent de suivre l'évolution temporelle de la composition de l'échantillon. La seule limitation au temps réel est la durée nécessaire pour effectuer la réaction, enregistrer le spectre de masse et rendre l'instrument prêt pour le spectre suivant. Pour les instruments utilisés dans ce travail, ce délai est de l'ordre de la seconde.
- Un avantage majeur de l'ionisation chimique contrôlée est la sélectivité des réactions ion-molécule utilisées. En effet, en fonction du précurseur choisi, il lui est possible d'être transparent aux constituants de la matrice, en général : l'air. Il devient alors possible d'aborder l'analyse de traces, ou d'ultra-traces selon la sensibilité des instruments et, dans tous les cas, d'accéder à de meilleures dynamiques de détection.
- L'ionisation chimique contrôlée permet d'obtenir une quantification absolue, sans calibration, des composés détectés.
- Il est possible de choisir le précurseur d'ionisation chimique en fonction de l'application. Pour certains mélanges, il peut, par exemple, être intéressant de choisir un ion précurseur non réactif avec les composés majoritaires de l'échantillon analysé, pour détecter exclusivement les traces de composés d'intérêt.

3.4.2 Les difficultés associées à l'utilisation de l'ionisation chimique

Tous les ions précurseurs d'ionisation chimique présentent des inconvénients vis-à-vis de certains analytes.

- L'ion précurseur ne réagit pas, ou réagit extrêmement lentement avec l'analyte et donc ne permet pas de détecter celui-ci.
- L'ion précurseur réagit sur l'analyte pour donner un seul ion produit, mais cet ion est peu spécifique et sa masse ne permet pas de remonter à la formule brute de l'analyte. Par exemple, la réaction de l'ion HO^- sur le $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ (R134a) conduit à l'ion $\text{H}_2\text{O}-\text{F}^-$, indiquant seulement la présence de fluor dans la molécule [170]. Un cas très fréquent est la dissociation totale du squelette de la molécule, rencontrée par exemple au cours de la réaction de l'ion CF_3^+ avec les alcanes linéaires à 5 carbones et plus [169], ou de l'ion H_3O^+ avec de nombreux alcools [185].
- La réaction d'ionisation chimique donne plusieurs produits, dont un ion spécifique de l'analyte. Il est alors possible de détecter la présence de celui-ci. Cependant, sa quantification n'est alors que très difficilement accessible : elle suppose la connaissance du taux de fragmentation de la molécule dans les conditions de l'analyse, l'absence d'interférence d'autres constituants ou d'isomères, ce qui n'est en général pas réalisé lors de l'étude de mélanges complexes. Plus grave, des pics liés à des ions fragments de molécules ionisées peuvent être interprétés comme des ions caractéristiques de molécules initialement présentes dans le mélange.

Ces inconvénients sont liés soit à l'absence de réactivité des analytes, soit à leur dissociation en source. Quel que soit le type de réaction d'ionisation chimique choisi, il est pratiquement impos-

sible d'éviter ces inconvénients systématiques. En effet, un ion précurseur réactif sur toutes les molécules transfère en général beaucoup d'énergie aux ions produits, ce qui favorise leur dissociation. À l'inverse, un ion précurseur n'induisant pas de fragmentation est souvent trop « doux » pour permettre la détection des analytes les moins réactifs.

Une solution : diversifier et associer les précurseurs

Le paragraphe précédent montre qu'aucun précurseur « universel » n'est approprié à l'analyse de tous mélanges complexes et suggère qu'il est probablement illusoire d'en rechercher un. Une solution plus réaliste aux difficultés rencontrées réside dans la diversification des ions précurseurs, permettant de disposer d'une série de précurseurs adaptés à divers types de mélange. Pour les analyses les plus difficiles, on pourra alors associer deux ou plusieurs ions précurseurs différents pour étudier un même mélange.

Ces différents ions précurseurs peuvent avoir des rôles complémentaires permettant d'obtenir de nombreuses informations qui, croisées et traitées, donnent la possibilité de remonter à la composition du mélange et parfois à des informations structurales sur certains constituants, grâce aux différentes voies de fragmentations induites par l'ion précurseur ayant réagi. Plus généralement, et au-delà de l'analyse par spectrométrie de masse avec ionisation chimique, l'étude de mélanges complexes requiert l'association de diverses techniques analytiques.

L'ionisation chimique est une technique maintenant bien connue. Il est possible d'utiliser de nombreux types de réactions différentes : le transfert de charge, le transfert de proton, l'abstraction d'hydrure, le transfert de ligand, la formation d'adduit, mais aussi de nombreuses réactions utilisant l'ionisation chimique négative.

Parmi les différents ions précurseurs présentés, le plus informatif dans une problématique environnementale reste l'ion H_3O^+ . Il est sélectif et non réactif avec les composés majoritaires de l'air ; ses réactions ont des constantes de vitesse proches de la constante de capture et sont peu exothermiques. De plus, les dissociations des produits de réaction de type ion-molécule mettant en jeu H_3O^+ sont bien connues et référencées ce qui permet d'éviter des erreurs d'interprétation.

Pour compléter les analyses effectuées avec l'ion précurseur H_3O^+ , on pourra utiliser d'autres ions précurseurs, d'une part permettant la caractérisation des molécules saturées, d'autre part induisant moins de fragmentations, ou éventuellement des fragmentations différentes. C'est pourquoi l'ionisation chimique associant plusieurs ions précurseurs dont l'ion H_3O^+ est une technique très utilisée, par exemple l'association des précurseurs O_2^+ , H_3O^+ et NO^+ développée par ŠPANĚL et SMITH [160]. Dans le chapitre 4, nous étudierons la mise en place d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique induisant moins de fragmentations que H_3O^+ : le *p*-difluorobenzène protoné.

L'application de la spectrométrie de masse à l'analyse des COV est relativement récente. Ce chapitre présente les différents instruments commerciaux dédiés à l'analyse des COV en temps réel. Cependant, de nombreuses autres techniques permettent l'analyse des gaz. La technique de référence est la chromatographie en phase gazeuse (*cf.* chapitre 2.4.2, p. 29). Celle-ci consiste à utiliser une colonne pour séparer les différents composés de l'échantillon. Ceux-ci arrivent avec des temps différents mais connus sur un détecteur : généralement à ionisation de flamme (FID). Le couplage avec un spectromètre de masse permet une meilleure identification.

Cependant, de plus en plus d'applications nécessitent de suivre les teneurs des COV ou des gaz permanents en temps réel. Les techniques séparatives ne le permettent toujours pas malgré de gros progrès en la matière depuis les dernières années : les analyses peuvent se faire en quelques minutes. Pour des mesures dynamiques, il existe la FTIR qui donne accès à une mesure quantitative des différentes fonctions chimiques des molécules présentes dans l'échantillon avec des fréquences de mesure de l'ordre de la dizaine de Hertz. Des méthodes optiques, utilisant des lasers de longueur d'onde spécifique, permettent aussi des suivis en temps réel, mais, dans ce cas, les mesures sont dédiées à la détection de certains composés.

Depuis les années 90, pour gagner en fréquence de mesure, des méthodes alternatives se sont développées où les gaz sont injectés directement dans le spectromètre de masse, sans séparation préalable. Dans ces conditions, l'utilisation d'une méthode d'ionisation douce et sélective devient indispensable surtout dans le cas de mélange complexe.

Il existe plusieurs méthodes d'ionisation sélectives :

La photoionisation : ZIMMERMANN et coll. ont développé l'utilisation de la photoionisation couplée à un TOF pour l'analyse de mélanges complexes [186–190], ou encore l'utilisation de l'ionisation par laser VUV (*vacuum ultraviolet*) [191].

L'ionisation chimique : comme nous l'avons vu au chapitre 3.2, p. 62, l'ionisation chimique est une méthode d'ionisation douce et sélective. Elle a été utilisée pour concevoir de nombreux instruments dédiés à l'analyse de traces. Ces instruments commerciaux sont présentés succinctement dans la suite de ce chapitre.

4.1 V&F (Airsense)

La société V&F¹ a été fondée en 1985 par Johannes VILLINGER et Werner FEDERER. V&F est une spin-off de l'Université d'Innsbruck créée pour développer et commercialiser des spectromètres de masse utilisant l'ionisation chimique.

La société V&F propose différentes solutions pour l'analyse des gaz. Ceux dédiés à l'analyse des COV sont constitués d'une source d'ionisation par impact électronique de deux guides octopolaire et d'un filtre quadripolaire. Les ions réactants sont formés par impact électronique, puis sélectionnés par le premier octopôle et guidés vers l'octopôle de réaction. Le gaz à analyser est injecté dans cet octopôle de manière contrôlée. Les ions précurseurs peuvent être choisis parmi Hg^+ , Kr^+ et Xe^+ réagissant par transfert de charge. Les ions produits sont séparés en masse par un filtre quadripolaire puis détectés par un multiplicateur d'électrons.

Pour obtenir le spectre de masse, il est nécessaire de balayer le domaine de masse pouvant rendre le temps d'analyse plus ou moins long selon le nombre de composés à détecter. La sensibilité de l'Airsense est de l'ordre de la ppb. Cependant, le type de précurseur utilisé limite la détection de certains composés organiques volatils aux petits composés oxygénés, les BTX, et le NO_x . En effet, comme nous l'avons vu, les réactions par transfert de charge sont des réactions dissociatives entraînant bien souvent de nombreux fragments. Cela peut amener à des difficultés d'interprétation des spectres. Par ailleurs, Kr^+ réagit sur l'eau ce qui rend son utilisation délicate. Enfin, le mercure est un produit difficile à manipuler.

Cet instrument est utilisé pour de nombreuses applications, comme par exemple l'analyse de tabac [192], ou encore l'analyse des émissions automobile [193, 194].

4.2 PTR MS Ionicon (DRIFT-QMS ; DRIFT-TOF-MS)

La société Ionicon analytik² est comme V&F une « spin off » de l'Université d'Innsbruck fondée en 1998 par LINDINGER. Leurs instruments PTRMS sont la référence pour l'analyse de traces. Ils utilisent un tube à écoulement dans lequel les réactions d'ionisation chimique contrôlée se déroulent. Le gaz à analyser sert de gaz porteur et un champ électrique de l'ordre de 600 V.m^{-1} est appliqué pour contrôler la durée de séjour des ions dans le tube. Les pressions de travail sont de l'ordre du mbar.

Différents précurseurs peuvent être utilisés (H_3O^+ , O_2^+ , NO^+) alternativement, permettant une identification précise des composés en fonction des différentes réactions ion-molécule. La détection est faite au moyen d'un quadripôle (DRIFT-QMS) ou plus récemment d'un TOF (DRIFT-TOF-MS) pour gagner en résolution. La sensibilité est le point fort de cette technique car elle permet de détecter des ultra traces à des teneurs de l'ordre de la ppt pour le DRIFT-QMS et de la dizaine de ppt pour le DRIFT-TOF-MS.

En revanche, ces instruments ne permettent pas d'analyser des composés avec des teneurs supérieures à 10 ppm. On note aussi que les fortes pressions de l'ordre du mbar dans le tube à écoulement lors des réactions favorisent la production de clusters d'eau. Or, ces clusters d'eau possèdent

1. <http://www.vandf.com/>

2. <http://www.ionicon.com/>

leurs propres réactivités avec des constantes de vitesse différentes de celle d' H_3O^+ . Ceci entraîne des problèmes de quantification.

Les applications des DRIFT sont très larges, elles vont de l'étude des réactions ions molécules aux applications en chimie analytique dans le domaine atmosphérique, agro-alimentaire ou encore médical.

4.3 SYFT (Voice 200) et Trans Spectra

La société SYFT³ est issue de l'Université de Canterbury en Nouvelle Zélande. Elle développe et commercialise des instruments de types SIFT-MS (*selected ion flow tube mass spectrometry*) depuis 2002. La société Trans Spectra⁴ fondée par SMITH et ŠPANĚL commercialise aussi des instruments du même type.

La technologie est basée sur un tube à dérive. Là, les ions sont entraînés grâce à un gaz porteur, en général de l'hélium, sans champ électrique. Les réactions avec le gaz analysé ont lieu dans le tube à dérive. Les ions sont ensuite sélectionnés par un quadripôle pour être détectés par un multiplicateur de charge.

Les précurseurs disponibles sont H_3O^+ , O_2^+ , NO^+ qu'il est possible d'utiliser de manière alternée. Cette technologie possède une grande sensibilité, d'environ 50 ppt, avec une teneur maximum de 0,1 %. Cependant, les résolutions en masse restent unitaires.

4.4 AlyXan

La société AlyXan⁵ est une « spin-off » du CNRS et de l'Université Paris-Sud fondée en octobre 2005 par Michel HÉNINGER. Elle développe et commercialise des spectromètres de masse haute résolution.

Le principe est basé sur l'utilisation d'un aimant permanent d'environ 1 Tesla qui permet de construire des instruments compacts et transportables. Contrairement aux gros FT-ICR de laboratoire qui sont couplés à des sources externes, les différentes opérations (production d'ions, réaction ion-molécule, sélection, détection) sont réalisées dans la cellule. Les différentes étapes sont séquencées dans le temps.

Les points forts de la technique sont la détection large bande, la très haute résolution en masse (10 000 sur l'ensemble de la gamme de masse) et la possibilité d'utiliser de nombreux ions précurseurs comme de mesurer de fortes concentrations jusqu'au produit pur.

Son point faible est la sensibilité qui ne permet pas de travailler en dessous de la ppb.

4.5 Comparaison des différents spectromètres de masse dédiés à l'analyse COV ou des gaz permanents

Le tableau 4.1 récapitule les principales caractéristiques des différents types d'instruments basés sur la spectrométrie de masse appliquée à l'analyse de traces.

3. <http://www.syft.com/>

4. <http://www.transspectra.com/>

5. <http://www.alyxan.com>

Tableau 4.1 – Récapitulatif des caractéristiques des différents types d'instruments basés sur la spectrométrie de masse appliquée à l'analyse de traces.

Spectromètre de masse	Gamme de masse	Teneurs accessibles	Résolution	Dynamique de détection
	m/z		$\Delta m/m$	sans unité
Voice 200	0 - 500	< 50 ppt - 0,1 %	1-100	> 10^6
DRIFT-QMS 500	1 - 512	< 1 ppt - 10 ppm	< 1	> 10^6
DRIFT-TOF MS8000	1 - 512	15 ppt - 1 ppm	5 000	> 10^6
SIFT-MS	10 - 300	50 ppt - 0,1 %	< 1	> 10^6
BTrap 4	4 - 300	1 ppb - 100 %	10 000	> 10^4

Troisième partie

Méthode expérimentale

Après avoir vu les principes de la spectrométrie de masse FT-ICR ainsi que les différentes méthodes d'ionisation utilisées pour la détection des COV, cette partie sera dédiée à la description des instruments utilisés au cours de mon travail de thèse. Les améliorations effectuées pour l'obtention d'une quantification absolue, fiable et précise seront décrites. La mesure de la quantité de gaz réellement introduit et la prise en compte du bruit sont les deux facteurs principaux sur lesquels j'ai travaillé. La description du montage expérimental utilisé pour la dégradation thermique des polymères sera présentée.

Pendant mon travail de thèse, j'ai utilisé trois spectromètres de masse FT-ICR compacts et à bas champ : MICRA, BTrap 2 et BTrap 4. Ce sont des spectromètres de masse FT-ICR haute résolution, qui ont été développés pour l'étude des petites molécules organiques.

MICRA a été développé dans les années 2000 [195]. Il est basé sur un aimant permanent (structure de HALLBACH (figure 1.2)) de 1,23 T. Cet instrument a permis de montrer qu'il était possible de construire un instrument FT-ICR à bas champ performant. Cette innovation est protégée par 2 brevets [196, 197]. Les spectromètres de masse BTrap 2 et BTrap 4 sont des instruments de seconde génération développés au sein de la société AlyXan qui exploite ces brevets.

1.1 Dispositif expérimental : description physique et performances

Les performances des spectromètres de masse FT-ICR dépendent principalement de l'intensité et de l'homogénéité du champ magnétique ainsi que du volume et de la taille de la cellule de piègeage. La tendance actuelle est de construire des instruments possédant des champs magnétiques de plus en plus intenses – les aimants des instruments commerciaux atteignent aujourd'hui 15 T et un prototype utilisant un aimant de 21 T est en cours de construction – et avec des cellules de plus en plus grandes (300 cm^3) afin de pouvoir accéder à des rapports m/z de plus en plus grands avec des pouvoirs de résolution très élevés. Le choix de notre laboratoire a été d'apporter les performances de la spectrométrie de masse FT-ICR à l'analyse des petites molécules. Les gammes de masse visées par ces instruments sont comprises entre 4 et 300 u. Pour ces applications, la FT-ICR a de nombreux avantages : piège à ions (ionisation chimique), détection large bande, haute résolution en masse.

1.1.1 Description physique

L'un des points importants dans la conception des instruments de seconde génération a été de produire un instrument compact et transportable. Un schéma de l'instrument est présenté sur la figure 1.1

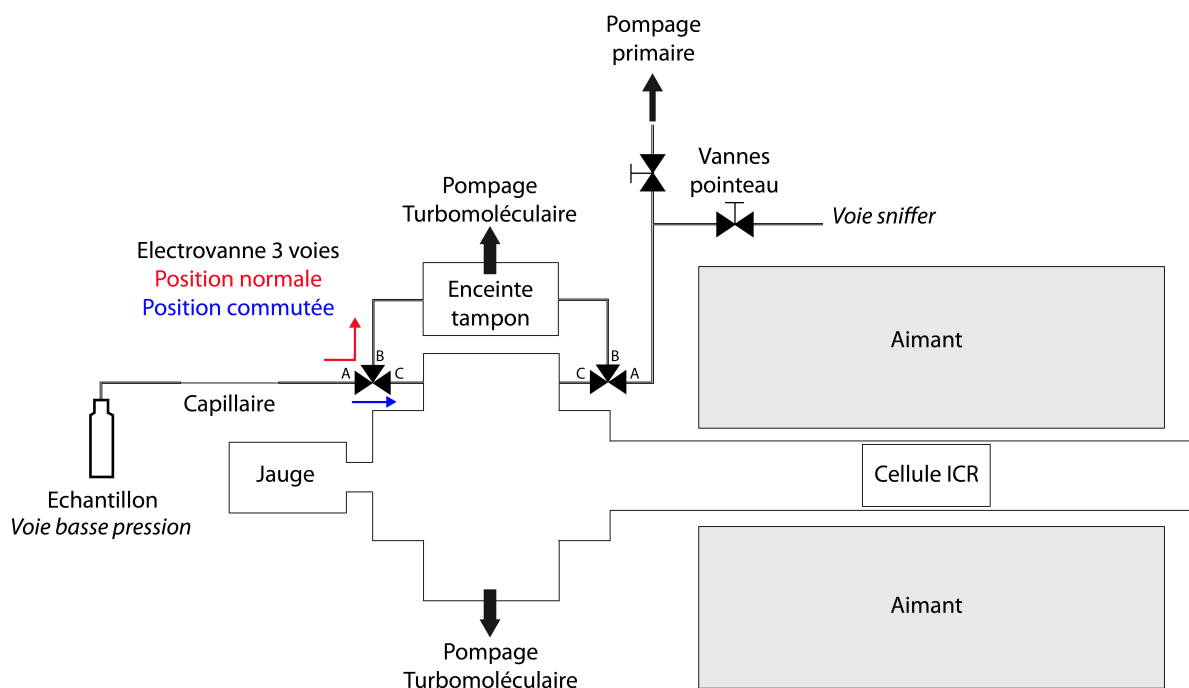


Figure 1.1 – Schéma présentant les principaux éléments physiques du BTrap : le couple aimant/cellule, les différentes enceintes, les systèmes de pompage, une voie sniffer et une voie basse pression.

Cœur du système

Le cœur du système est constitué du couple aimant/cellule.

Aimant permanent Les résolutions et les gammes de masse nécessaires à l'étude des petites molécules nécessitent l'utilisation d'un champ magnétique supérieur à 1 Tesla. Les instruments commercialisés par la société AlyXan sont basés sur des aimants permanents (structure de HALLBACH en NeFeB) générant des champs de 1,5 T. La figure 1.2 représente schématiquement un aimant avec une structure de HALLBACH.

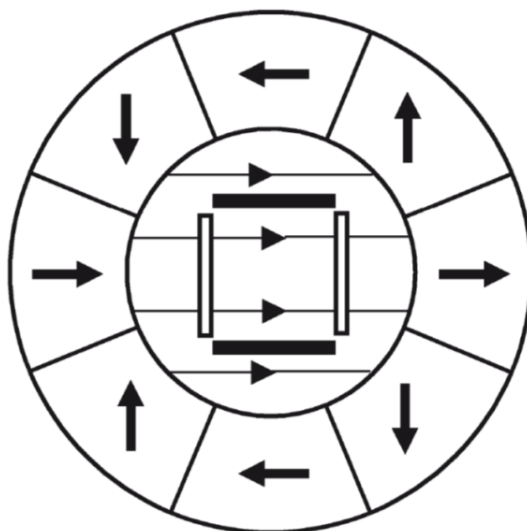


Figure 1.2 – Structure de Hallbach représentant l'orientation du champ magnétique dans chacun des quartiers constituant l'aimant et le champ résultant au centre.

Les flèches noires représentent l'orientation de l'aimantation de chacun des quartiers. L'aimant se présente sous la forme d'un cylindre creux et le champ résultant au centre du cylindre est un champ transverse et homogène.

Le diamètre interne de l'aimant dépend de l'intensité et de l'homogénéité du champ magnétique demandé. Par exemple, il est possible d'obtenir un champ de 2,5 Tesla, en réduisant drastiquement le diamètre interne de l'aimant et par conséquent la taille de la cellule utilisable. Sur le schéma 1.2, on peut voir la cellule représentée par 4 plaques. Les deux plaques blanches représentent les plaques de piégeage. La distance entre ces deux plaques joue un rôle important sur les performances de l'instrument. Ce type d'aimant pèse une cinquantaine de kilos et ne nécessite ni de refroidissement à l'hélium liquide, ni de courant électrique. L'emploi de cette technologie a permis de construire les spectromètres de masse MICRA et BTrap. Ce sont des instruments compacts et même transportables.

La cellule est placée dans une enceinte à vide pompée par un groupe de pompage : une pompe turbomoléculaire de $70 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ et une pompe primaire à membrane. Le vide obtenu est de quelques 10^{-9} mbar. La cellule est placée dans la partie homogène du champ magnétique. C'est une cellule cubique linéarisée de 3 cm de côté et de structure ouverte. La cellule est équipée d'un filament en tungstène qui permet de faire de l'ionisation par impact électronique.

Pour améliorer les performances de la cellule, un empilement d'anneaux a été disposé entre les plaques haute et basse pour linéariser l'excitation et minimiser les effets de bord. Cette linéarisation se fait en appliquant le potentiel d'excitation sur les anneaux grâce à un diviseur capacitif. Cette géométrie impose une contrainte principale : l'excitation et la détection doivent se faire sur les mêmes plaques. Cela est possible grâce à une commutation rapide entre excitation et détection [198]. Outre la problématique de temps de réponse et de synchronisation, le dispositif de commutation doit être à la fois compatible avec l'excitation qui est d'amplitude élevée (50 V) et de faible impédance et avec la détection qui est de très grande sensibilité (10 pA) et de haute impédance. Si cette commutation ne se fait pas parfaitement, il y a des risques de dégrader le circuit de détection. La structure très ouverte de la cellule est également favorable pour un pompage efficace de la cellule.

Couple aimant/cellule : influence sur les performances Les caractéristiques recherchées pour les applications d'analyse de traces sont la sensibilité et le potentiel d'identification, soit la précision en masse des mesures.

Le tableau 1.1 présente l'impact de l'intensité du champ B et de la taille d de la cellule (d : la distance entre les plaques de piégeage) sur les performances des instruments.

En FT-ICR, le piège contient au maximum un million d'ions et il en faut une centaine d'une même espèce pour qu'elle soit détectable. En conséquence, la dynamique de l'instrument est de 10^4 . La sensibilité en impact électronique, où la matrice gazeuse est ionisée, est donc de 100 ppm. En ionisation chimique, méthode d'ionisation transparente à la matrice, il est possible d'atteindre des sensibilités plus basses, dans la gamme des ppb. Ce sont les pertes par collision qui vont limiter cette sensibilité. Le nombre de collisions est directement relié à la quantité de gaz introduit dans l'instrument, soit au facteur Pt, où P est la pression et t le temps d'introduction du gaz. Le facteur Pt va être très dépendant du couple aimant/cellule. Pour augmenter la sensibilité, il faut soit aug-

Tableau 1.1 – Influence de l'intensité B et de l'homogénéité du champ magnétique et de la distance d entre les plaques de piégeage sur les performances des instruments.

Intensité du champ	Homogénéité du champ
Résolution $\propto B$	Résolution en masse
Vitesse d'acquisition $\propto B$	
Limite haute en masse $\propto B^2$	Volume utile de la cellule
Nombre d'ions piégés $\propto B^2$	Dynamique de détection $\propto d^2$
Durée de piégeage $\propto B^2$	Nombre d'ions $\propto d^2$
Coalescence $\propto B^2$	Efficacité de pompage

menter le nombre d'ions dans la cellule, soit augmenter le facteur P_t en minimisant les pertes par collision.

Nous utilisons actuellement un champ magnétique de 1,5 T et une cellule de 3 cm de côté. L'intensité et l'homogénéité du champ magnétique ainsi que la taille de la cellule sont les caractéristiques qui limitent les performances des instruments. Le champ magnétique maximum que l'on puisse obtenir avec un aimant de poids raisonnable (≈ 60 kg) et un diamètre utile de 50 mm est de 1,8 T. Il serait aussi possible d'augmenter la taille de la cellule en gardant un champ de 1,5 T. Mais dans les deux cas, cela augmenterait la taille et le poids de l'aimant.

BTrap 2 est un instrument présérie fabriqué en 2006. Son aimant génère un champ de 1 Tesla et pèse environ 10 kg. Le volume utile dans lequel un champ homogène est généré permet d'y insérer une cellule dont la distance entre les plaques de piégeage est de 1,8 cm. BTrap 4 a été conçu en 2011. Son aimant de 1,5 Tesla pèse environ 60 kg et permet d'utiliser une cellule de 3 cm. La comparaison des sensibilités montre qu'elles varient bien en fonction d'un facteur $B^2 \times d^2$ (tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Lien entre les caractéristiques du couple aimant/cellule et la sensibilité sur BTrap 2 et BTrap 4.

Instrument	Champ magnétique (Tesla)		Taille cellule (cm)		Facteur aimant / cellule $B^2 \times d^2$	Sensibilité (ppm)
	B	B^2	d	d^2		
BTrap 2	1	1	1,8	3,24	3,24	≈ 3
BTrap 4	1,5	2,25	3	9	20,25	$\approx 0,2$
			Rapport		6,2	7,5

L'échantillonnage

Le but de l'échantillonnage est d'amener les gaz à analyser dans l'enceinte de mesure, avec une pression contrôlée, sans modifier leur composition. L'échantillonnage est donc un élément essentiel dans l'utilisation des instruments. Comme en spectrométrie de masse ICR, il est nécessaire d'être sous un vide poussé ($\approx 10^{-8}$ mbar) au moment de la détection. Il n'est pas possible d'introduire un flux continu de gaz dans l'enceinte de mesure.

C'est pourquoi les gaz y sont introduits sous forme de bouffées qui doivent être reproductibles dans la gamme des 10^{-8} - 10^{-4} mbar. Le temps de réponse doit aussi être le plus court possible. Il n'existe pas de vanne commerciale deux voies répondant à nos besoins. L'utilisation de vannes trois voies permet de diriger un flux continu de gaz allant soit vers une *enceinte tampon*¹, soit vers

1. L'enceinte tampon est une enceinte secondaire sous vide pompée par un groupe de pompage indépendant où tous les gaz sont dirigés.

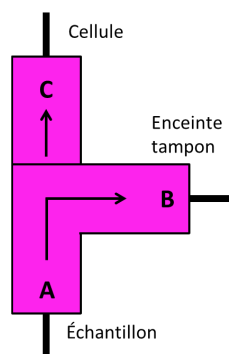


Figure 1.3 – Schéma d'une vanne trois voies représentant en A l'arrivée du gaz provenant de l'échantillon, en B la sortie vers l'enceinte tampon et en C la sortie vers l'enceinte cellule.

l'enceinte cellule (figure 1.3). En position normale de la vanne trois voies (A→B), le flux est dirigé vers l'enceinte tampon. La pression dans cette enceinte est de quelques 10^{-5} mbar. Lorsque la vanne trois voies commute pendant un temps contrôlé (A→C), une certaine quantité de gaz est introduite dans l'instrument. Cette quantité, que nous appellerons dans la suite P_t , dépend de la pression du gaz dans le flux et du temps de commutation de la vanne trois voies qui correspond au temps d'introduction du gaz dans l'enceinte cellule. L'échantillonnage développé est donc basé sur des flux de gaz circulant de manière continue, allant, soit vers une enceinte tampon, soit vers l'enceinte de mesure.

Équilibrage des voies

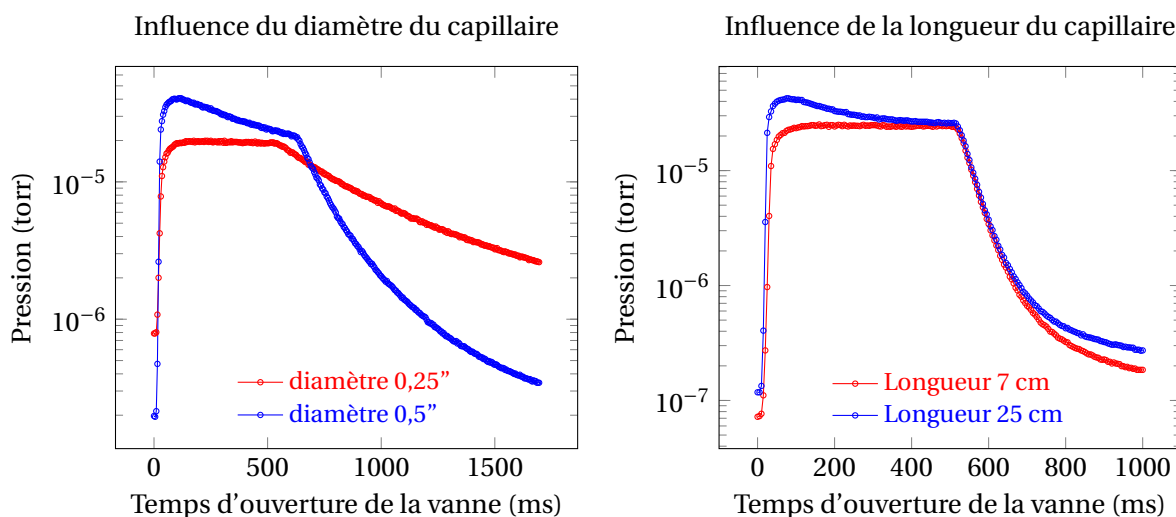
Pour fournir des impulsions en créneau de pression lors de la commutation de la vanne trois voies, les sorties de la vanne doivent être correctement équilibrées. C'est-à-dire qu'en régime stationnaire, les pressions en amont de la vanne trois voies doivent être les mêmes, que la vanne soit dirigée vers l'une ou l'autre des sorties. Cependant, la pompe turbomoléculaire de l'enceinte tampon doit pomper le gaz provenant de plusieurs voies dans différents régimes de pression. Pour éviter des reflux et donc des risques de pollutions croisées, il est nécessaire d'optimiser le flux de gaz de chaque voie arrivant vers l'enceinte tampon. Cela a comme conséquence d'augmenter la pression en amont de la vanne trois voies lorsque celle-ci dirige le flux vers l'enceinte tampon. Ainsi, lors de la commutation de la vanne trois voies pour introduire du gaz dans l'enceinte de mesure, cette surpression de gaz va se déverser jusqu'à atteindre le régime stationnaire de cette configuration. Cette différence de pression en amont de la vanne trois voies en régime stationnaire, lorsqu'elle est commutée ou non, explique la surpression observée sur les profils de pression.

Des tests avec différents capillaires ont été réalisés dans le but d'équilibrer les sorties de la vanne trois voies. Ceci permet d'étudier l'influence de chacune des sorties sur le profil de pression du gaz introduit dans l'enceinte tampon.

Influence du capillaire de l'enceinte cellule La figure 1.4 a illustre l'influence de la perte de charge des capillaires allant de la vanne trois voies à l'enceinte cellule sur le profil de pression du gaz introduit dans l'enceinte cellule. En augmentant la perte de charge, le flux de gaz allant vers l'enceinte cellule sera plus faible, ce qui permettra de diminuer les phénomènes de surpression. Cependant,

lorsque le diamètre du capillaire est plus faible, le volume de gaz présent dans celui-ci sera pompé plus difficilement, ce qui explique la traîne observée sur la courbe bleue.

Influence du capillaire de l'enceinte tampon L'augmentation de la perte de charge du capillaire allant de la vanne trois voies vers l'enceinte tampon entraîne une diminution du flux circulant entre l'échantillon et l'enceinte tampon, augmentant la pression en amont de la vanne trois voies. Cela a comme effet d'augmenter la surpression et de réduire la pression dans l'enceinte tampon évitant ainsi les risques de reflux 1.4 b.



(a) Profil de pression illustrant l'influence du capillaire allant de la vanne trois voies à l'enceinte cellule. Le rapport de la perte de charge entre les deux capillaires est de 16.

(b) Profil de pression illustrant l'influence du capillaire allant de la vanne trois voies à l'enceinte cellule. Le rapport de la perte de charge entre les deux capillaires est de 3,6.

Figure 1.4 – Influence de la dimension des capillaires sur le profil de pression.

Types de voies d'échantillonnage disponibles

En fonction de l'application, différents types de voies d'échantillonnage sont utilisés.

- Les voies *basse pression* sont utilisées pour travailler sur des produits purs ou très concentrés. L'avantage de ces voies est qu'il est possible de mettre les échantillons sous vide secondaire. Sur tous les instruments, elles sont dédiées à l'introduction du précurseur d'ionisation chimique et du calibrant. Une vanne de débit, ou un capillaire, permet de réduire le flux et la pression du gaz circulant devant la vanne trois voies. L'intérêt d'utiliser une vanne trois voies avec un pompage permanent sur le liquide vers l'enceinte tampon est de maintenir une pression faible et constante (quelques 10^{-5} torr) en amont de la vanne trois voies pour obtenir des introductions contrôlées et reproductibles.
- La voie *sniffer* est dédiée à l'analyse de gaz atmosphérique. Le gaz est échantillonné dans une boucle rapide au moyen d'une vanne de débit et d'une pompe primaire. Un capillaire vient prélever du gaz dans ce flux à pression atmosphérique et le dirige vers la vanne trois voies. Le grand avantage de ce système est de permettre un renouvellement très rapide de

l'air (inférieur à la seconde) devant la vanne trois voies et par conséquent d'obtenir un temps de réponse inférieur à la seconde.

- La voie *membrane* : pour gagner en sensibilité ou analyser des liquides, il est possible d'utiliser un système de préconcentration par membrane (MIMS – *Membrane Inlet Mass Spectrometry*). Ce système est constitué d'une membrane plate ou tubulaire en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) semi-poreuse et permet de faire de l'osmose inverse sur les différents échantillons gazeux ou aqueux étudiés. La sortie de la membrane est directement reliée à une vanne trois voies. Ce système permet de préconcentrer les COV d'un facteur multiplicatif allant de quelques dizaines à plusieurs milliers selon les composés.

1.1.2 Caractéristiques techniques des instruments

Gamme de masse

La gamme de masse des instruments utilisés est comprise entre 4 et 500 u. Cependant, pour les rapports m/z élevés, il y a une perte importante de résolution due à la physique de la technique FT-ICR. En effet, la résolution varie en $1/B$ en fonction du rapport m/z . Enfin, les molécules possédant des masses supérieures à 300 u ne sont plus considérées comme volatiles mais comme semi-volatiles. La gamme de masse sur laquelle la résolution est suffisante est donc comprise entre 4 et 300 u.

Gamme dynamique et sensibilité

La gamme dynamique de BTrap 4 est supérieure à 10^4 . La sensibilité en routine sur un coup (à la seconde) est de 3 ppm, sur BTrap 2 et de 200 ppb, sur BTrap 4. Il est toutefois possible d'augmenter la sensibilité en moyennant des spectres. Par contre, cela augmente le temps d'analyse.

Résolution

La résolution des instruments est de l'ordre de 10 000 sur l'ensemble de la gamme de masse. Cette haute résolution permet, par exemple, de séparer des composés isobares avec des différences de masse de 0,036 u, ce qui correspond à la différence de masse entre un groupement CH_4 et O.

1.1.3 Mode opératoire

La cellule est utilisée comme source d'ions, chambre de réaction, analyseur et détecteur en masse. La mise en œuvre de l'ionisation chimique contrôlée dans une cellule de piégeage ICR nécessite de pulser les gaz (figure 1.5).

Une bouffée d'eau est introduite avec une pression P pendant un temps d'introduction t dans l'instrument. Le pulse d'électrons est placé dans la bouffée de façon à produire un maximum d'ions H_2O^+ (réaction 1.1). Les ions H_3O^+ sont produits par la réaction des ions H_2O^+ sur la bouffée d'eau (réaction 1.2).



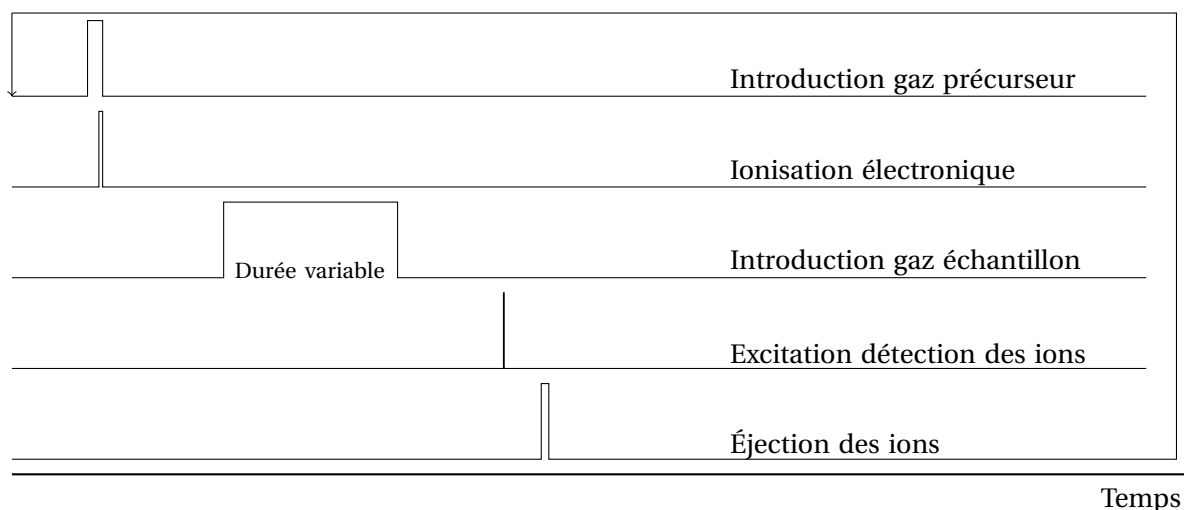


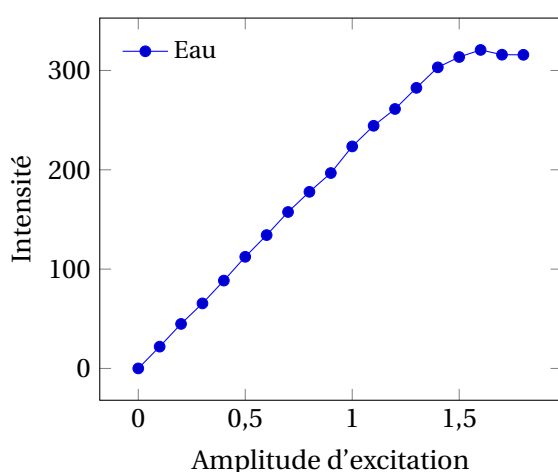
Figure 1.5 – Séquence type sur les instruments FT-ICR transportables.

Après 500 ms, les ions H_2O^+ sont tous convertis en ions H_3O^+ . Une éjection sélective est placée juste avant l'introduction du gaz à analyser pour éliminer les ions indésirables qui pourraient être produits pendant le processus d'ionisation.

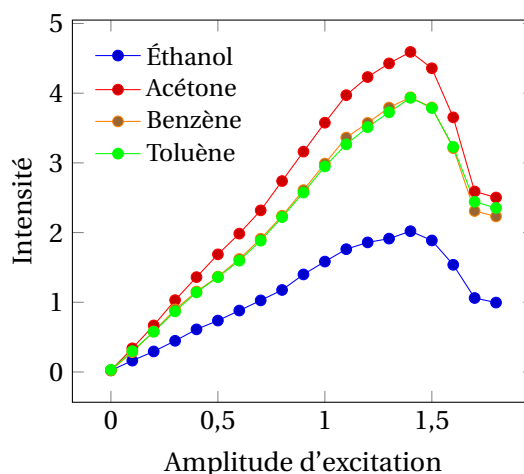
Le gaz à analyser est ensuite introduit à des valeurs de Pt de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2}$ torr.ms. Soit une introduction de 2 à $3 \cdot 10^{-5}$ torr pendant 300 à 500 ms. Les ions sont ensuite détectés. Dans nos séquences expérimentales, la durée d'excitation est fixée à 0,8 ms.

Pour obtenir une excitation aussi uniforme que possible des ions sur toute la gamme de masse utile, de H_3O^+ (précurseur, m/z 19) à $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ (calibrant, m/z 115), le potentiel d'excitation a été déterminé expérimentalement. Pour cela, nous avons travaillé avec une bouteille de gaz étalon et vérifié que les maximums d'excitation étaient identiques pour l'ensemble des ions détectés.

Afin d'optimiser les paramètres d'excitation, il est nécessaire d'enregistrer des profils d'excitation (figure 1.6).



(a) L'ion précurseur H_3O^+ .



(b) Les ions analytes correspondant à l'ionisation de 50 ppm d'éthanol, d'acétone, de benzène et de toluène par H_3O^+ .

Figure 1.6 – Exemple de profil d'excitation présentant les intensités des ions détectés en fonction de l'amplitude d'excitation.

Pour cela, une expérience est reproduite. On mesure le signal des différents ions en fonction de l'amplitude du potentiel d'excitation. La figure 1.6 présente un profil d'excitation obtenu lors de l'analyse d'un gaz contenant 50 ppm d'éthanol, d'acétone, de benzène et de toluène ionisés par l'ion H_3O^+ .

On observe une croissance linéaire pour les faibles potentiels d'excitation qui correspond à une augmentation du rayon cyclotron. Les vitesses angulaires étant constantes, l'augmentation du rayon cyclotron entraîne une augmentation de la vitesse des ions. Le courant induit et détecté sera donc plus important, ce qui explique la croissance du signal. Lorsque le rayon cyclotron est trop grand, les ions vont heurter les plaques de détection, entraînant la chute de l'intensité du signal pour les forts potentiels. Le potentiel d'excitation optimum se situe ici à 1,4 Volt avec un buffer d'excitation SWIFT de 0,8 ms.

1.2 Quantification

L'utilisation de l'ionisation chimique dans des conditions de réaction contrôlées permet d'accéder à une quantification absolue des composés détectés. Pour obtenir la quantification la plus juste possible, nous verrons qu'il est indispensable de mesurer avec précision les quantités de matière mise en jeu grâce à une mesure du Pt. Aussi, une prise en compte du bruit est nécessaire, notamment pour les composés de faible teneur. Cela est encore plus critique lors de la quantification des produits émis lors de la dégradation de matériaux polymères, dans le but de faire une mesure globale de l'émission (*cf.* figure 1.18 p. 105).

1.2.1 Mesures de pression

La connaissance des quantités de matière entrant dans l'appareil est primordiale pour pouvoir calculer des constantes cinétiques et quantifier des teneurs de traces. Ces quantités de matière sont directement reliées aux pressions de gaz introduit. La mesure des pressions est réalisée grâce à des jauges d'ionisation de type BAYARD-ALPERT (figure 1.7).

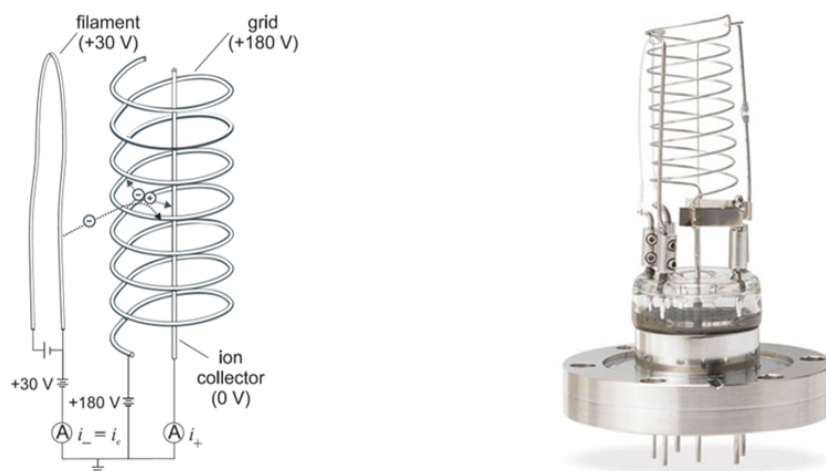


Figure 1.7 – Jauge BAYARD-ALPERT : schéma à gauche et photographie à droite.

Principe

Les jauges BAYARD-ALPERT ont été inventées par R.T. BAYARD et D. ALPERT en 1950 [199]. La mesure de la pression par les jauges BAYARD-ALPERT est basée sur l'ionisation des molécules du gaz par un courant constant d'électrons. Les électrons émis par un filament chauffé par effet joule à un potentiel de 30 V – la cathode – sont accélérés par une grille – l'anode – chargée positivement à un potentiel de 180 V. Les électrons passent à travers la grille et sont piégés à l'intérieur. La collision des électrons avec les molécules du gaz a pour effet de créer des ions chargés positivement. Ces ions sont ensuite recueillis par le collecteur à potentiel nul placé sur l'axe de la grille cylindrique, créant un courant mesuré par un ampèremètre. Pour une différence de potentiel constante entre la grille et le collecteur et pour un courant d'émission constant, le nombre d'ions formés est directement proportionnel à la densité de molécules présentes dans la jauge pour des pressions inférieures à 10^{-3} torr. Les jauges BAYARD-ALPERT sont considérées comme étant les jauges les plus précises pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-9} mbar.

Facteur de correction

Les jauges commerciales sont calibrées en usine sur du diazote, une correction est nécessaire lorsque le gaz majoritaire introduit est différent [200]. Il existe une relation directe entre la polarisabilité d'une molécule et sa section efficace d'ionisation, le facteur correctif sera donc le rapport entre les polarisabilités de la molécule majoritaire et celle de l'azote. La prise en compte d'un facteur de pression n'est nécessaire que sur un gaz pur. En effet, lorsqu'il s'agit d'analyse de traces diluées dans l'air, le constituant majoritaire du gaz introduit dont on mesure la pression est l'air. Les autres composés étant minoritaires, le facteur de pression à prendre en compte est celui de l'air.

Lorsqu'il s'agit d'un gaz pur, il est nécessaire de connaître la polarisabilité du composé afin de pouvoir déterminer le facteur de pression. Ces données sont rarement référencées dans la littérature. Une méthode [201] permet cependant d'obtenir la polarisabilité de n'importe quelle molécule à partir du moment où sa formule brute et les états d'hybridation des atomes la constituant sont connus. Elle consiste à additionner les polarisabilités de chaque atome en fonction de leur hybridation.

La polarisabilité ainsi calculée est ensuite divisée par celle de l'azote, gaz calibrant de la jauge BAYARD-ALPERT, pour obtenir le facteur de pression (équation 1.3).

$$F_c = \frac{\alpha_{GP}}{\alpha_{N_2}} \quad (1.3)$$

Aussi, TÄMM et coll. [202] a récemment développé une méthode basée sur un modèle mettant en relation la structure des molécules et leurs propriétés (QSPR – *quantitative structure–activity relationship*) permettant d'obtenir le facteur de jauge de manière plus précise.

Calibration de la sortie analogique de la jauge de pression

Le but est de pouvoir échantillonner la pression avec une résolution temporelle de 200 μ s pour pouvoir calculer automatiquement la quantité de gaz introduite, le Pt (*cf.* chapitre 1.2.2, p. 96). Par construction de la jauge, le courant d'ions mesuré est converti en tension. Cette tension est numérisée puis convertie en pression *via* une loi de calibration implémentée dans l'électronique de

la jauge. La fréquence de mesure de la pression *via* le convertisseur analogique / numérique de la jauge est de l'ordre de la seconde, ce qui est trop lent pour décrire correctement le profil de pression. Pour pallier à ce problème, nous utilisons un convertisseur analogique/numérique plus rapide pour numériser la tension.

Pour obtenir la pression à partir de la mesure de la tension, il est nécessaire de connaître la loi de calibration de la jauge.

Pour cela, la tension fournie par la sortie analogique est mesurée pour différentes pressions données par la jauge.

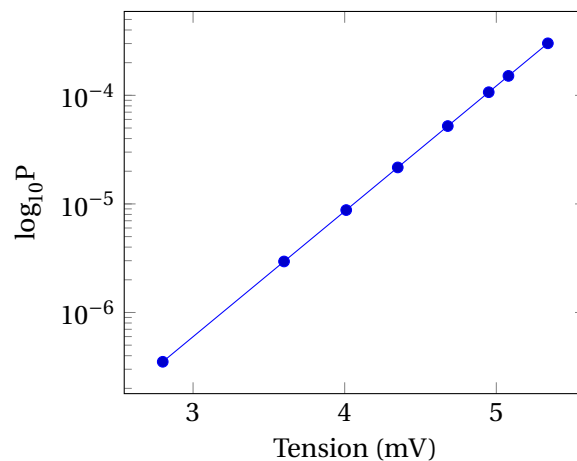


Figure 1.8 – Courbe de calibration de la jauge sur BTrap 4.

L'équation de calibration est donc :

$$P = 10^{1,1549 V - 9,6878} \quad (1.4)$$

La tension mesurée par l'électronique des BTrap est convertie en pression grâce à l'équation 1.4. Il est à noter que cette calibration est indépendante du gaz introduit et de tous facteurs correctifs comme celui lié à la présence d'un champ magnétique. En effet, il s'agit là de mettre en corrélation la calibration faite en usine et nos logiciels d'acquisition.

Facteur de correction lié à la présence d'un champ magnétique.

Les jauges BAYARD-ALPERT mesurent un courant d'ions. Elles sont donc sensibles à la présence d'un champ magnétique. En effet, les champs magnétiques vont modifier les trajectoires des ions et changer le courant ionique recueilli. Il est donc nécessaire de prendre en compte ce facteur.

Pour une ouverture de vanne et une pression introduite constante, la pression sera mesurée *via* la voie numérique de la jauge lorsque l'aimant est en place et lorsqu'il est retiré. Cette procédure est répétée pour de nombreuses valeurs de pression. Le facteur de correction lié à la présence du champ magnétique correspond à la pente de la droite : pression en présence du champ magnétique en fonction de la pression sans champ magnétique. Il est possible de protéger la jauge du champ magnétique en la blindant. Pour cela, la jauge est insérée dans un matériau ferromagnétique comme par exemple du fer doux. Dans ce cas, il n'est plus nécessaire de corriger les valeurs de pression.

Ce facteur dépend de la puissance du champ magnétique, des champs de fuite de l'aimant, de la distance entre l'aimant et la jauge ainsi que de son blindage, donc de l'instrument utilisé. Ce

facteur est par exemple de 1,2 pour une jauge non blindée et l'influence du champ magnétique est négligeable pour une jauge blindée.

1.2.2 Mise en place de la lecture du Pt

Importance de la quantité Pt

D'après les calculs cinétiques, pour quantifier une espèce, il est nécessaire de connaître la quantité de matière mise en jeu dans la réaction ion molécule. Cette quantité de matière correspond à la quantité totale de gaz introduit. D'après la loi des gaz parfaits, $P = \frac{Nk_bT}{V}$. À un instant t, la pression P de gaz introduit dans une enceinte de volume V est directement proportionnelle, pour une température T donnée, au nombre de molécules N. Si on introduit une pression P(t) pendant un temps dt, alors le nombre de molécule N(t) introduite sera $\frac{P(t)Vdt}{k_bT}$. Le nombre total de molécules introduites pendant une impulsion de gaz de durée t_m sera proportionnel à l'intégrale de la pression instantanée P(t) mesurée entre $t = 0$ et $t = t_m$.

Cette intégrale sera notée par la suite Pt :

$$P.t = \int_{t_0}^{t_m} P(t)dt \quad (1.5)$$

Nécessité d'une mesure de pression instantanée dans la cellule

Initialement, le profil P(t) d'une impulsion de gaz dans l'instrument était considéré comme étant un signal carré, de longueur correspondant au temps d'ouverture programmé de la vanne 3 voies. La pression P_{stab} était mesurée en ouvrant la vanne trois voies en continu (figure 1.9). La quantité de gaz introduit dans la machine correspondait au produit $P_{stab} \cdot t_{reac}$. L'instrument MICRA ne disposait pas d'une mesure de pression instantanée mais le profil [M](t) avait été déterminé expérimentalement, par ionisation électronique du gaz (argon) introduit dans la cellule pour des durées croissantes après l'ouverture de la vanne : le profil [M](t) était donné par la courbe du rendement d'ionisation en fonction du temps. L'intégrale de cette courbe, à pression P_{stab} fixée, était proportionnelle au temps d'introduction t_{reac} [195].

Cependant, des tests effectués avec les instruments BTrap ont montré que la relation entre quantité de gaz introduit et temps d'introduction n'est pas systématiquement une proportionnalité. Elle dépend de l'instrument utilisé et peut dépendre aussi de la pression. Un dispositif de mesure directe de la quantité $P.t = \int P(t)dt$ a donc été mis en place. Ce dispositif est basé sur la mesure de la pression instantanée P(t) dans l'enceinte.

Résultats des suivis de pression

La figure 1.9 présente les résultats du suivi de pression instantanée sur l'instrument BTrap 4 et les signaux carrés théoriques pour trois durées différentes d'introduction du gaz.

La tension du signal analogique permet de suivre la pression, avec un pas d'échantillonnage de 200 μ s. La pression stabilisée est d'environ $1,05 \cdot 10^{-5}$ torr. En superposant le signal carré théorique et le profil de pression réel, on constate qu'il existe un fort écart entre leurs aires $P.t_{théorique}$ et $P.t_{mesuré}$. L'écart relatif $(P.t_{mesuré} - P_{stab} \times t_{reac}) / (P_{stab} \times t_{reac})$ est de 1 550 % pour une introduction de 5 ms, de

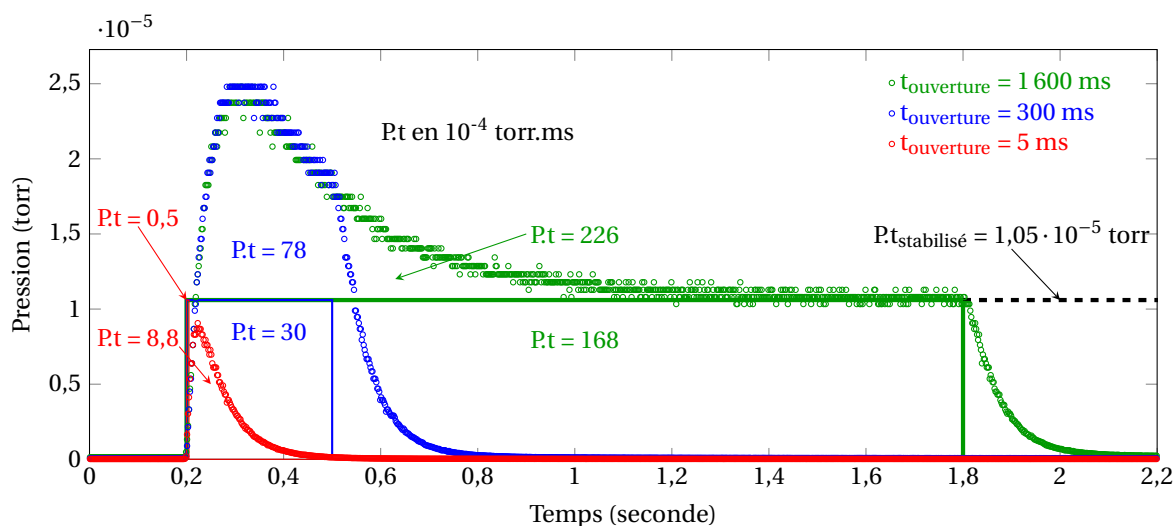


Figure 1.9 – Suivi de la pression lors de pulses de difluorobenzène via une voie basse pression pour une pression lue stabilisée de $1,05 \cdot 10^{-5}$ torr pour des temps d'introduction du gaz : de 5 ms, 300 ms et 1600 ms . En trait plein sont représentés les signaux carrés théoriques.

146 % pour une introduction de 300 ms et diminue en fonction du temps d'ouverture de la vanne (tableau 1.3).

Tableau 1.3 – $P.t_{\text{réel}}$ et $P.t_{\text{théorique}}$ en 10^{-4} torr.ms pour des pulses de pression de différentes durées et leur écart relatif.

Temps d'introduction (ms)	$P.t_{\text{réel}}$ (10^{-4} torr.ms)	$P.t_{\text{théorique}}$ (10^{-4} torr.ms)	Erreur relative
5	8,8	0,5	15,5
300	78	30	1,46
1600	226	168	0,36

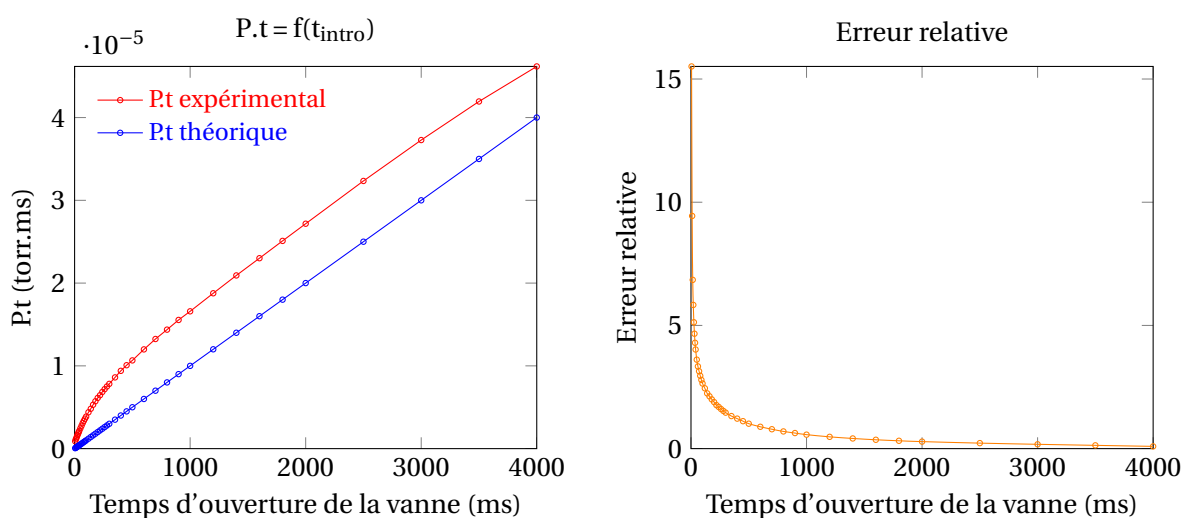
En réitérant ces mesures pour de nombreux temps d'ouverture de vanne, on obtient le $P.t$ en fonction du temps d'ouverture comme sur le graphique 1.10 a.

Avec l'approximation de $P.t$ par $P.t_{\text{théorique}} = P_{\text{stab}} \times t_{\text{reac}}$, des erreurs importantes, se traduisant par une sous-estimation de la quantité de gaz introduite, étaient observées pour des temps d'introduction courts (le graphique de droite de la figure 1.10).

Ces erreurs, pouvant atteindre plus de 1500 %, sont dues à la présence d'une surpression lors de l'ouverture de la vanne trois voies. La pression se stabilise à la valeur P_{stab} au bout d'une seconde environ (cela dépend du gaz et de la pression). Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, la surpression est due à la géométrie et à la vitesse de pompage du système d'échantillonnage.

Implémentation de la mesure du $P.t$ sur le logiciel FT-ICR

Les jauges de pression Granville Philips sont modifiées pour recueillir le signal analogique. Ce signal est ensuite échantillonné par pas de 5 ms puis le signal obtenu est intégré pour donner le $P.t$. La pression est échantillonnée entre le début de l'introduction du gaz à analyser et la détection. En effet, c'est pendant ce temps que la réaction a lieu.



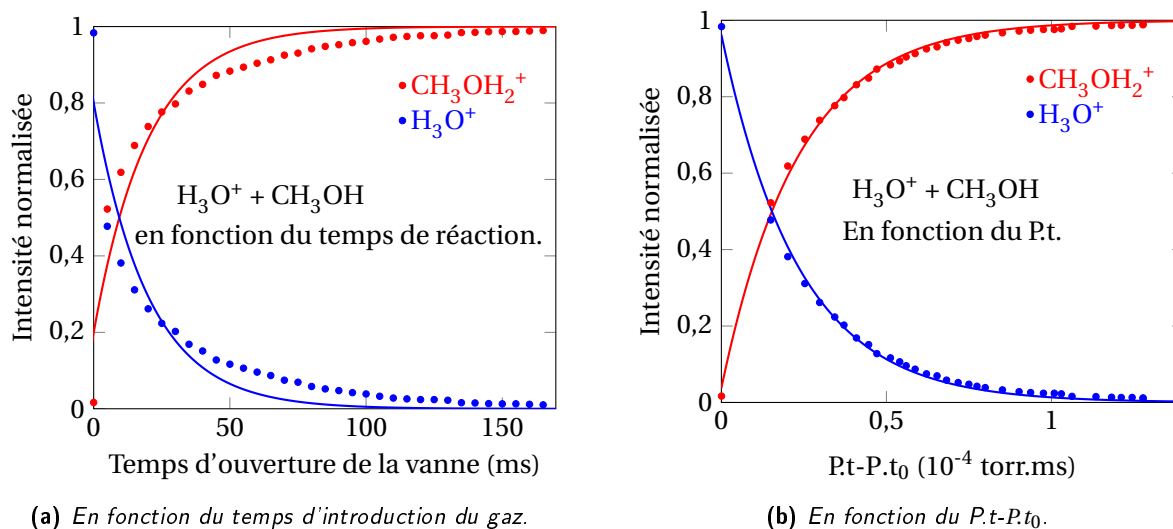
(a) $P.t_{réel}$ et $P.t_{théorique}$ en fonction du temps d'introduction pour une pression stabilisée de $1,05 \cdot 10^{-5}$ torr.

(b) Erreur relative associée.

Figure 1.10 – Comparaison entre le $P.t_{réel}$ et le $P.t_{théorique}$ et leurs erreurs relatives associées.

Illustration des avantages de la mesure du Pt

Mesure des constantes cinétiques L'implémentation de la mesure du Pt a permis de connaître la quantité de gaz entrant en jeu dans les réactions cinétiques. Elle a aussi permis le calcul des constantes cinétiques.



(a) En fonction du temps d'introduction du gaz.

(b) En fonction du $P.t - P.t_0$.

Figure 1.11 – Réaction de cinétique effectuée sur MICRA entre H_3O^+ et du méthanol. Les ajustements ont été faits avec les équations présentées dans la partie cinétique.

Des courbes cinétiques aux faibles Pt présentait des problèmes d'ajustement. La figure 1.11 présente la même cinétique qui correspond à la réaction entre le méthanol et H_3O^+ . Sur le graphique (a), le temps de réaction et la pression stabilisée sont pris en compte. Des ajustements avec des fonctions de cinétique du premier ordre ne sont pas satisfaisantes et montrent un coefficient de corrélation R de 0,954, alors que le graphique (b), présentant les intensités normalisées de la même

réaction en fonction du P.t montre des ajustements avec un coefficient de corrélation de 0,998.

Le calcul de la constante cinétique donne une constante de vitesse de $4,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à partir de la constante apparente obtenue avec l'ajustement de la courbe prenant en compte le temps d'introduction et la pression stabilisée à $7,1 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$, et elle est de $2,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, lorsque le P.t est pris en compte.

Quantification Lorsque la quantification est obtenue à partir de la pression stabilisée et du temps d'introduction, elle n'est correcte que sur une faible plage de temps d'introduction (entre 300 et 550 ms) alors qu'avec le P.t, elle est correcte sur une plage de temps d'introduction bien plus grande (entre 50 et 600 ms) (figure 1.12).

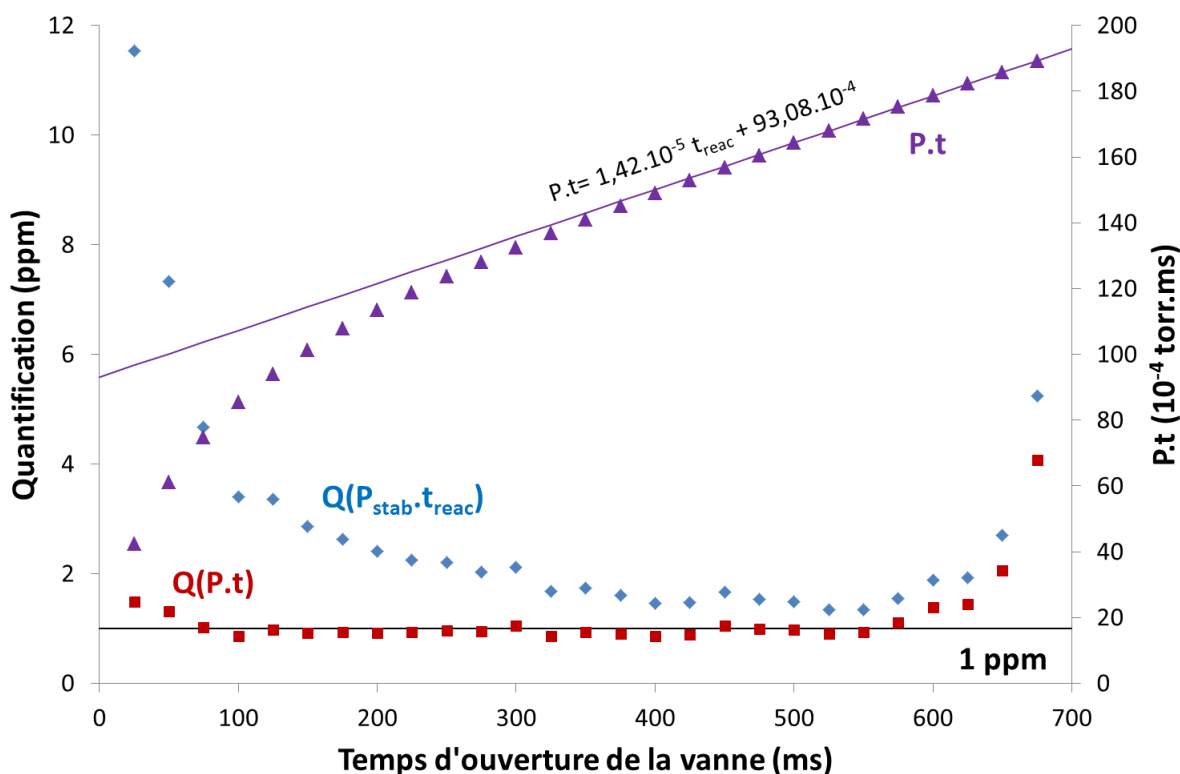


Figure 1.12 – Quantification de 1 ppm de xylène dans de l'azote sur BTrap 4 en fonction du temps de réaction (en ms) en prenant en compte, en rouge, du P.t, et en bleu le $P_{\text{stab}} \times t_{\text{reac}}$. Le P.t est tracé en violet sur l'échelle secondaire et la partie linéaire est ajustée par la droite d'équation $P.t \text{ (torr.ms)} = 1,42 \cdot 10^{-5} t_{\text{reac}} + 93,08 \cdot 10^{-4}$.

La conséquence est que l'on obtient une quantification plus précise tout en augmentant la gamme dynamique de l'instrument. Par exemple, lorsqu'un composé est très concentré, il sera possible de diminuer le temps d'introduction pour pouvoir rester dans des taux de conversion raisonnables de précurseur (< 30 %).

L'augmentation de la quantification, pour des temps d'introduction supérieurs à 600 ms sur la figure 1.12 provient du fait que la pression n'est plus suffisamment faible au moment de la détection. Nous ne sommes plus dans des conditions ICR.

La prise en compte du P.t permet d'automatiser la quantification. En effet, pour une configuration de voie donnée, lors d'une longue analyse, il est possible que les conditions de pression atmosphérique ou les variations de température influent sur les pressions introduites, variations qui

ne pourraient pas être prises en compte sans le Pt automatisé. Autre avantage majeur, les données Pt sont automatiquement enregistrées dans chaque fichier *.raw*, ce qui n'oblige plus à se référer au cahier de laboratoire avec lequel l'erreur humaine est toujours possible.

Profil des pressions Le suivi en temps réel de la pression introduite permet de simplifier les mises en place des séquences. Par exemple, il est possible de savoir quand la pression est suffisamment faible pour pouvoir détecter les ions présents dans la cellule ou de savoir quand la pression de gaz précurseurs est maximum pour que l'ionisation électronique soit la plus efficace. La figure 1.13 présente la pression au sein de l'enceinte cellule lors d'une séquence analytique. On peut voir l'introduction de la vapeur d'eau à 200 ms et du gaz analyte à 1200 ms. L'impact électronique est appliqué à 600 ms. La pression est mesurée, afin de calculer le Pt, du début de l'introduction du gaz analyte jusqu'à la détection qui est ici à 3000 ms. La pression lors de la détection est inférieure à $2 \cdot 10^{-7}$ torr.

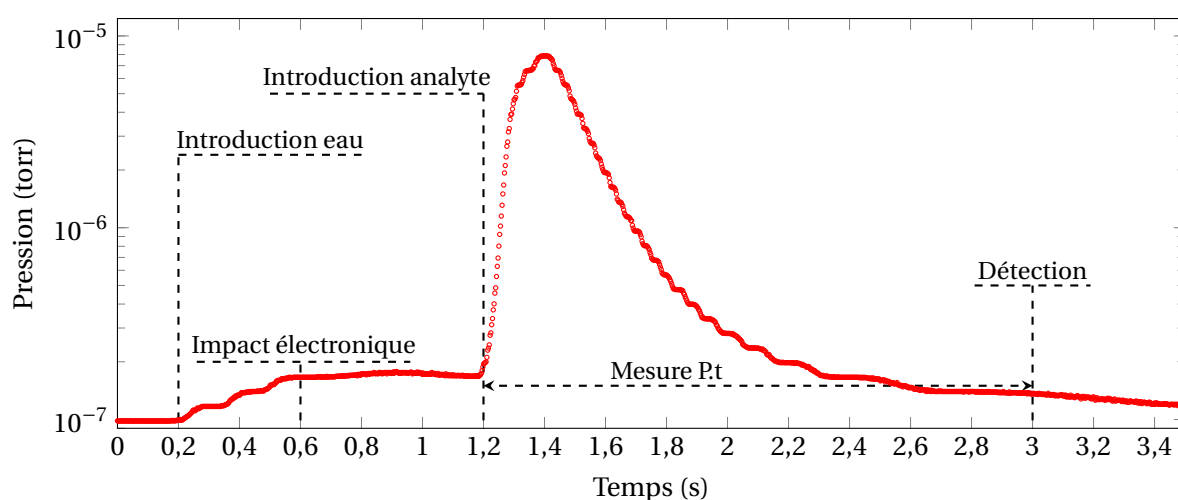


Figure 1.13 – Pression dans l'enceinte cellule lors d'une séquence type.

1.2.3 Bruit du spectre de masse

Précisons tout d'abord ce que l'on entend par « bruit » sur un spectre de masse. Les pics présents sur un spectre de masse obtenu par la technique FTICR et en particulier les pics indésirables, peuvent avoir différentes origines :

- Ions réellement détectés par l'instrument. Ces ions sont issus d'une part de substances présentes dans l'échantillon, d'autre part d'impuretés introduites involontairement. Ces impuretés peuvent provenir par exemple de substances adsorbées dans les circuits d'introduction et libérées en faible quantité avec chaque impulsion de gaz. Les signaux correspondant aux impuretés sont indésirables et perturbent l'analyse, mais ils n'en représentent pas moins des ions réellement détectés.
- Pics « harmoniques » des signaux les plus intenses, apparaissant par exemple à masse moitié de la masse détectée. Ces signaux indésirables sont associés à un ion réellement détecté, ils correspondent à des fréquences multiples de la fréquence de base de l'ion et sont dus à une mauvaise linéarité du système d'amplification (au fait que le signal ICR d'un ion n'est pas une sinusoïde pure).

- Signaux provenant de parasites électriques. Ces signaux sont dus à la réception d'un signal électrique périodique qui se superpose au signal réellement détecté et se traduit par un pic sur le spectre de masse. Si deux acquisitions successives sont effectuées, les masses de ces pics « parasites » sont souvent reproductibles de l'une à l'autre. Cependant, ils persistent même en l'absence d'ions dans la cellule, ce qui permet de les repérer.
- Enfin, le « bruit » proprement dit, qui fait l'objet de cette partie. Le signal correspondant couvre l'ensemble du spectre, avec de très nombreux pics de faible intensité et de masses aléatoires. Contrairement aux précédents, les signaux dus au bruit ne sont pas reproductibles d'une acquisition à la suivante. C'est pourquoi il est possible de réduire leur intensité par sommation ou « accumulation » des acquisitions.

Le bruit électrique existe avec tous les instruments de mesure. Il correspond principalement au bruit thermique, dû à l'agitation thermique des électrons et autres porteurs de charge des composants électroniques.

Le bruit thermique des composants électroniques est considéré comme un bruit blanc. Ses caractéristiques sont une moyenne du bruit nulle et une répartition statistique gaussienne de l'intensité du signal. Cependant, la transformée de FOURIER d'un bruit blanc n'est pas un bruit blanc. En effet, sa valeur moyenne sera positive et sa répartition non gaussienne. L'intensité de chaque masse détectée sera alors augmentée par la contribution du bruit.

Comme nous le verrons plus tard, dans la partie IV, chapitre 3, p. 171, l'exploitation du suivi des émissions de COV implique l'intégration, en fonction du temps, des intensités des pics d'intérêt. Il est donc crucial de corriger l'effet du bruit dans le traitement des données, avec deux objectifs :

- moyenne nulle du bruit, donc signal nul en l'absence d'ion détecté,
- en présence de signal, élimination de la contribution du bruit à l'intensité.

Toute la question ici est de savoir comment prendre en compte ce bruit. Dans la pratique, la question peut se poser ainsi : lorsqu'un pic correspondant à la présence d'un ion, sort du bruit de fond, quelle est la part du bruit dans ce pic ? Des simulations ont été effectuées pour répondre à cette question. Le principe de cette simulation est de générer un bruit gaussien et de le superposer à un signal sinusoïdal de fréquence donnée. On fait ensuite la transformée de FOURIER de ce signal temporel pour obtenir un signal en fréquence, d'abord lorsque l'amplitude de la sinusoïde est nulle (bruit seul) puis lorsqu'elle est non nulle. L'amplitude du signal résultant est finalement tracée en fonction de celle du signal initial.

Caractéristiques des signaux générés

Les caractéristiques des signaux générés pour effectuer la modélisation du bruit sont :

- points FFT : 65 536 ;
- longueur signal : 16 384 (Points FFT / 4) ;
- signal avec bruit gaussien d'écart type 0,1 « volts » : l'histogramme du bruit est représenté figure 1.14 ;
- amplitudes de la sinusoïde entre 0,00 et 0,014 « volts ».

Les simulations ont été effectuées sur un grand nombre d'essais (4 000). L'histogramme des amplitudes du signal bruité à amplitude nulle est présenté sur la figure 1.14. Le résultat complexe de ces

mêmes signaux est présenté figure 1.14. Les résultats obtenus avec le bruit seul et une amplitude nulle pour la sinusoïde sont représentés sur la figure 1.15. Les résultats obtenus avec une amplitude de 0.04 « volts » sont représentés sur la figure 1.16.

Remarque : l'amplitude de la FFT est multipliée par 1 000 dans le logiciel FT-ICR : 0,01 « Volts » donne 10 en amplitude TF.

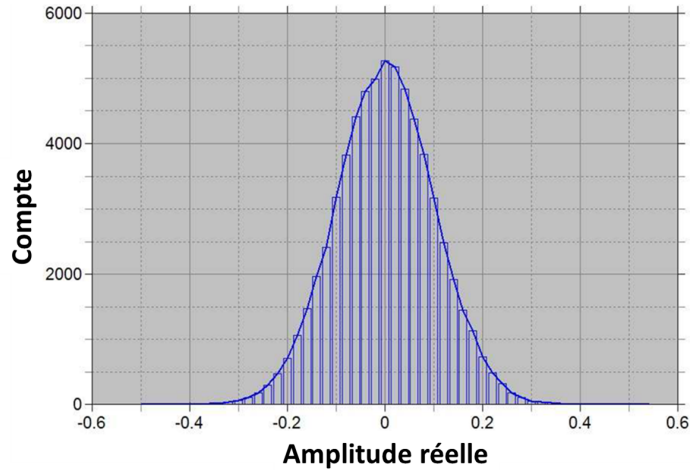
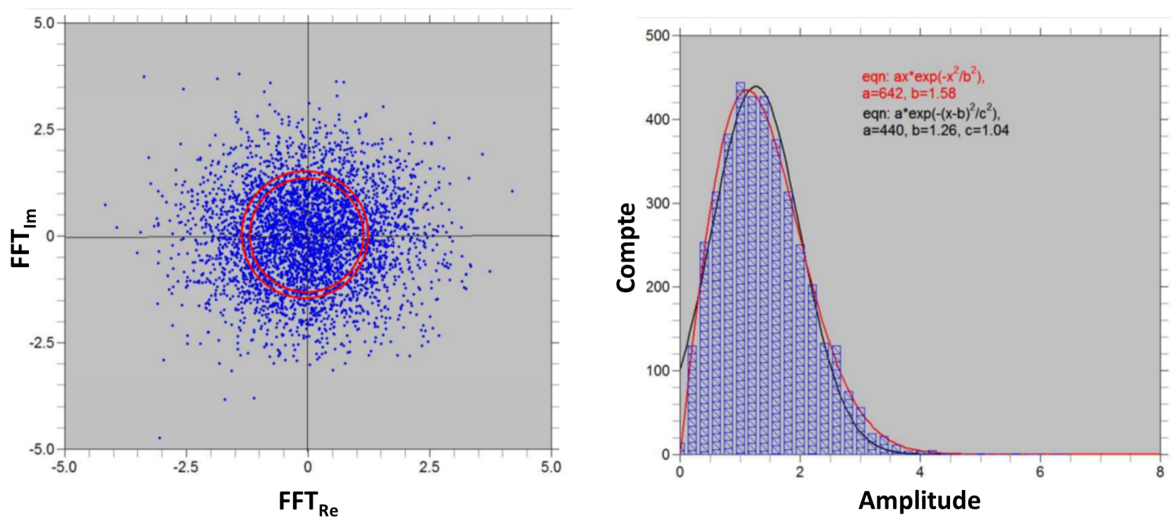


Figure 1.14 – Histogramme du signal à amplitude nulle.

Transformée de FOURIER du bruit seul

Le résultat de la TF est un nombre complexe. Les amplitudes des signaux qui correspondent à la hauteur des pics en spectrométrie de masse sont obtenues en prenant le module des nombres complexes. La transformée du bruit gaussien est une cloche à deux dimensions dans le plan (FFT_{Re} ; FFT_{Im}) (figure 1.15). L'histogramme des modules correspondant est obtenu en comptant les points entre deux cercles de rayon ρ et $\rho + d\rho$. On obtient une loi en $y = ax \cdot \exp(-x^2/b^2)$.



(a) Transformée de Fourier du bruit gaussien.

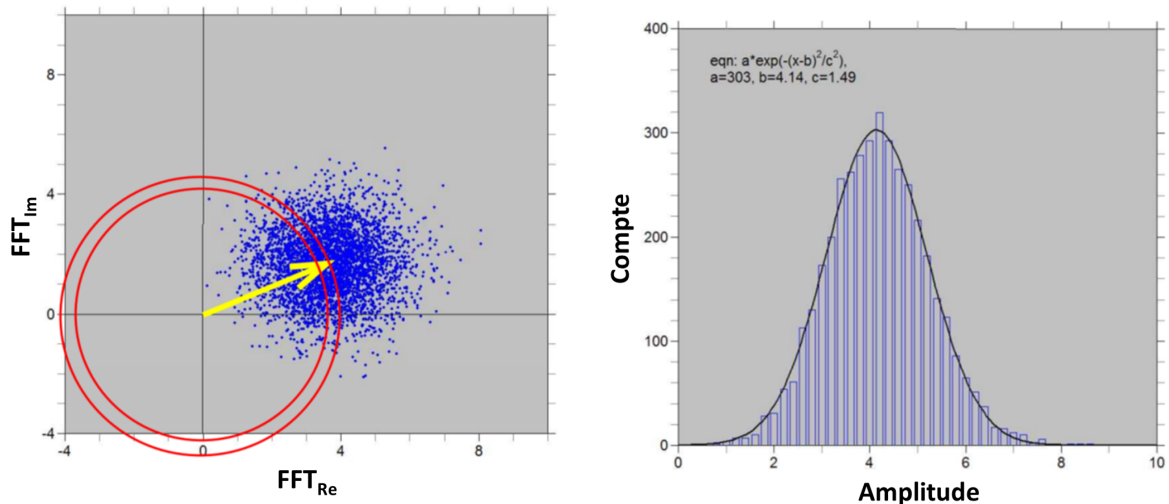
(b) Histogramme des modules.

Figure 1.15 – Transformée de FOURIER du bruit seul.

La courbe rouge est un ajustement de cette loi, la courbe noire, un ajustement de gaussienne qui est donc moins bon. On remarque qu'il n'y a pas de points d'amplitude nulle, ce qu'on observe bien aussi sur l'expérience.

Transformée de FOURIER avec un signal

L'amplitude de la sinusoïde est maintenant de 0,004, soit 4,0 sur la FFT normalisée (figure 1.16).



(a) Transformée de FOURIER du signal bruité.

(b) Histogramme des modules.

Figure 1.16 – Transformée de FOURIER du signal bruité.

Le centre du nuage est déplacé d'une distance correspondant au module du pic sans bruit (flèche jaune sur la figure 1.16). La direction de déplacement dépend de la phase de la sinusoïde. Ici cette phase a été fixée par un décalage initial de la sinusoïde. Ce déphasage dépendra uniquement de la phase de l'impulsion d'excitation imposée aux ions.

On constate maintenant que l'histogramme peut être ajusté par une gaussienne dont la valeur moyenne est proche de l'amplitude initiale (4,14 pour 4,00). Ceci s'explique assez bien si on regarde le nombre de points entre les deux cercles : plus l'amplitude du signal est importante, plus la distance de l'origine au centre du nuage, égale à l'amplitude initiale, se rapproche du rayon correspondant au nombre de points maximal.

Proportion du bruit en fonction de l'amplitude du signal

On voit donc que lorsque le signal ressort nettement du bruit, pour une grande série d'essais, il se centre sur une valeur moyenne correcte. Il n'y a donc pas lieu de retrancher le bruit dans ce cas.

La courbe présentée sur la figure 1.17 étudie, le cas intermédiaire, d'un signal dont l'intensité est comparable à celle du bruit.

La courbe bleue donne en ordonnée la valeur moyenne de l'amplitude obtenue sur un grand nombre d'essais, en abscisse l'amplitude réelle (amplitude qu'on obtiendrait sans bruit). La valeur moyenne du bruit à amplitude nulle est de 1,4. On voit qu'à partir d'une amplitude lue de 3, soit un peu plus de deux fois la valeur moyenne du bruit, la correction devient négligeable.

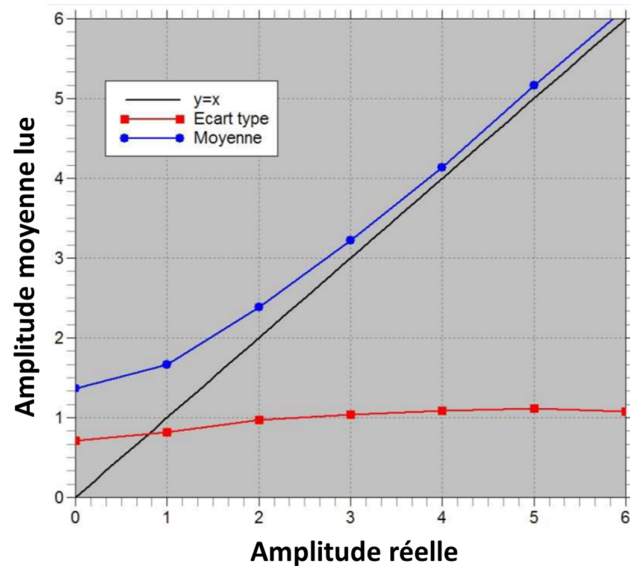


Figure 1.17 – Valeur moyenne de l'amplitude en fonction de l'amplitude réelle.

Quel bruit retrancher ?

Le chapitre précédent nous permet de remarquer que la proportion du bruit dans le signal dépend de son intensité. Il faut donc mettre en place une modélisation permettant de retrancher le bruit au signal en fonction de son intensité : il s'agit de chercher une fonction $\mu(I_{lu})$ à retrancher au signal I_{lu} fourni par le spectromètre de masse. On suppose que le bruit possède une certaine répartition statistique autour d'une valeur moyenne μ_b . L'équation donnant μ doit avoir les caractéristiques suivantes :

- $\mu = f(I_{lu})$ tend vers 0 quand $I_{lu} \gg \mu_b$;
- μ tend vers μ_b quand $I_{lu} \approx \mu_b$.

Une équation répondant à ces critères peut être : $\mu = \mu_b^2 / I_{lu}$.

Dans ce cas, le signal $I_{réel}$ à prendre en compte pour quantifier sera :

$$I_{réel} = I_{lu} - \mu_b^2 / I_{lu} \quad (1.6)$$

À titre d'exemple, des résultats obtenus lors de l'analyse de composés émis lors de la dégradation de PMMA sont utilisés pour mettre en évidence l'importance d'une bonne prise en compte du bruit. Lors de ce type d'analyse, le gaz balayant l'échantillon est analysé dès le début de la mise en chauffe de l'échantillon. Sur l'exemple présenté, l'échantillon subit une rampe de température, de la température ambiante jusqu'à la température de dégradation totale.

Lors du traitement des données, les masses des ions détectés sont connues et les intensités à ses masses sont suivies du début de l'analyse jusqu'à la fin, qu'un pic correspondant à un ion soit déjà présent ou non. Donc, de nombreux points, correspondant au bruit du spectre de masse, sont pris en compte. Lorsque l'on souhaite quantifier la quantité totale de composés émis, il est nécessaire de pouvoir quantifier les teneurs des COV détectés à chaque spectre à des instants différents, puis de les intégrer (cf. annexe V, p. 269). Les courbes obtenues représentent les quantités totales de COV entre la température initiale et la température T.

Le bruit est pris en compte sur les intensités brutes des signaux :

- le bruit n’est pas pris en compte,
- le bruit est constant et retranché à chaque valeur : μ_c ,
- le bruit retranché est fonction de l’intensité : $\mu = \mu_b^2 / I_{brute}$.

Ensuite, les intensités sont normalisées, quantifiées en ppm, puis en vitesse d’émission pour enfin être intégrées (figure 1.18).

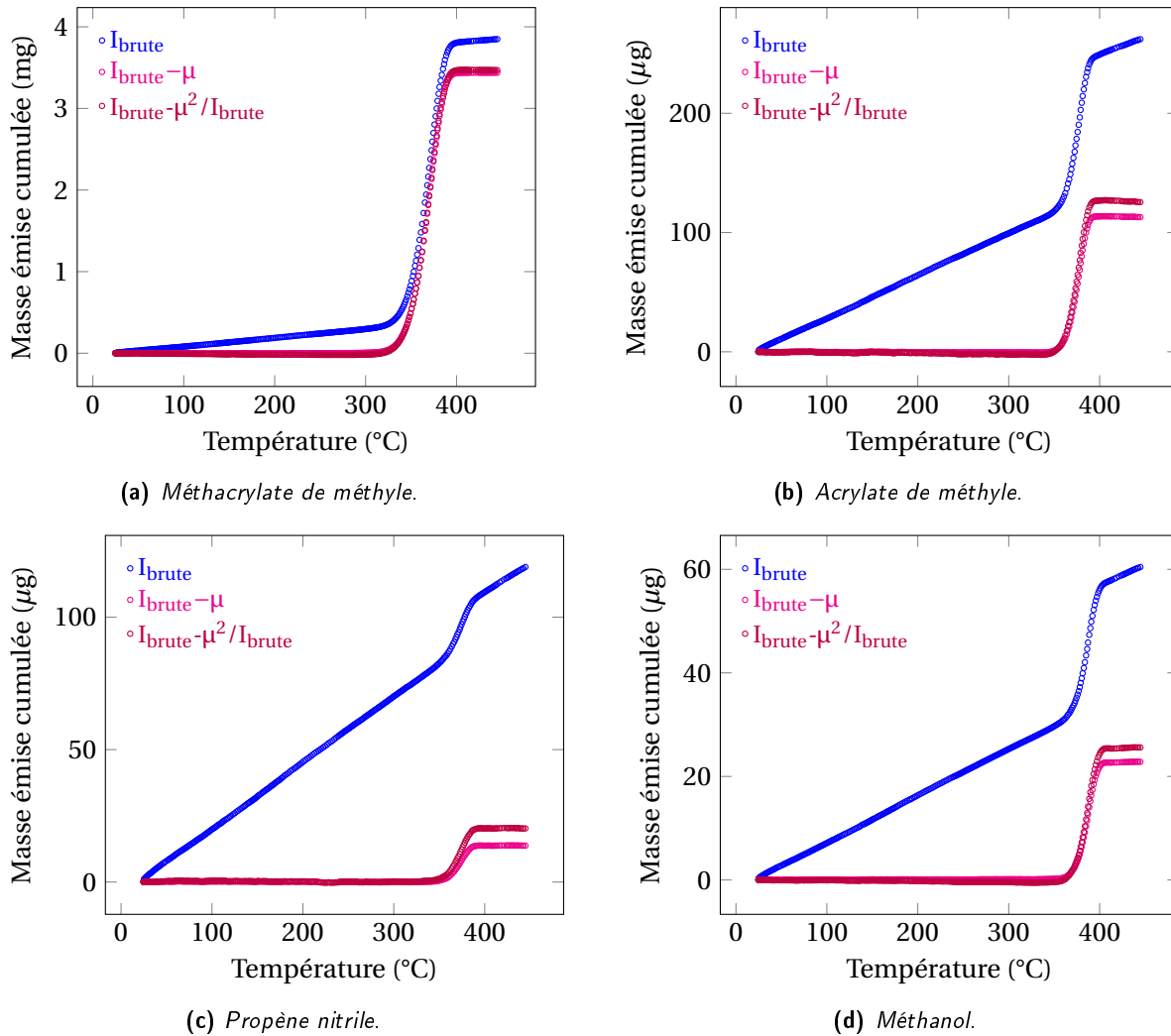


Figure 1.18 – Comparaison de différentes prises en compte du bruit pour les produits de dégradation du PMMA lors de l’expérience PMMA-0-grad-5-2, les courbes représentent les masses cumulées en fonction de la température pour le MMA (a), le $C_4H_6O_2$ (b), le 2-propène nitrile (c) et le méthanol (d).

Les masses totales détectées des composés issus de la thermodégradation correspondent au maximum des courbes de la figure 1.18. Les masses détectées pour différentes prises en compte du bruit dans cet exemple sont reportées dans le tableau 1.4.

La prise en compte du bruit se révèle être primordiale lors de la quantification d’une émission de matériau pour des composés émis lentement dans le temps. Pour le composé majoritaire, le MMA, l’erreur relative entre l’application d’un bruit en fonction de l’intensité ou d’un bruit constant révèle une faible erreur, de l’ordre du pourcent, alors que pour des composés étant émis au maxi-

Tableau 1.4 – Masses détectées pour différentes prises en compte du bruit sur l'expérience PMMA-0-grad-5-2.

Traitements	MMA (mg)	C ₆ H ₄ O ₂ (µg)	2-propènenitrile (µg)	méthanol (µg)
PMMA-0-grad-5-2	Masse détectée en fonction du type de traitement			
bruit f(I)	3,5	125,5	20,3	25,6
bruit brut	3,4	113,0	13,8	22,8
ss bruit	3,8	262,3	119,1	60,5
Erreur relative entre les traitements bruit = f(I) et bruit brut				
Erreur relative (%)	0,9	10,0	32,2	10,8

à 0,1 µg.s⁻¹ comme le 2-propène nitrile, l'erreur, lors de la prise en compte du bruit, entraîne une erreur de plus de 32 %.

1.2.4 Quantification

La quantification absolue est une caractéristique de l'ionisation chimique contrôlée. Nous avons vu dans la partie 3.3 p. 73, que le calcul de la teneur X d'un composé M_i pouvait s'écrire :

$$X_{M_i}(ppm_V) = -10^6 k_b T \frac{\ln((PH^+)) (M_i H^+)}{k_i P.t (1 - (PH^+))} \quad (1.7)$$

L'application numérique des constantes de l'équation 1.7 donne :

$$X_{M_i}(ppm_V) = -3,21 \cdot 10^5 \frac{\ln((PH^+)) (M_i H^+)}{k_i P.t (1 - (PH^+))} \quad (1.8)$$

k_i, la constante de vitesse de réaction entre PH⁺ et M_i (en 10⁻⁹ cm³.s⁻¹),

P.t, la pression (en 10⁻⁴ torr.ms).

Quantification appliquée au suivi en temps réel

L'intensité des pics des composés détectés et celle du précurseur sont suivies, spectre après spectre, avec un pas d'échantillonnage correspondant à la durée des séquences. L'ordre de grandeur de la durée des séquences est la seconde, typiquement 2,5 secondes.

Soit l'analyse des masses permet de connaître la nature du composé, auquel cas la constante de vitesse est connue et sera introduite dans l'équation de quantification.

Soit il n'est pas possible de déterminer l'isomère de la molécule ou la constante de vitesse n'est pas connue. Dans ce cas, une quantification semi-quantitative sera faite en prenant en compte une constante de vitesse égale à 2 · 10⁻⁹ cm³.s⁻¹ avec le précurseur H₃O⁺ [203].

Grâce à ce suivi en temps réel, il est possible de suivre les évolutions de teneur de composés volatils.

Accès aux vitesses d'émission en masse

La dégradation d'un matériau se fait sous un flux de gaz de débit D (en ml.s⁻¹). Les composés M_i qui en sont émis sont alors dilués, et les teneurs analysées doivent prendre en compte l'effet de cette dilution. Donc, à partir de la teneur X_{M_i}(ppm_V) et du débit D de gaz vecteur, il est possible

d'obtenir la vitesse d'émission de chaque composé émis :

$$V_{M_i} = 4,01 \cdot 10^{-8} M_{M_i} \cdot D \cdot X_{M_i} \quad (1.9)$$

V_{M_i} , vitesse d'émission du composé M_i en mg.s^{-1}

M_{M_i} , masse molaire du composé M_i en g.mol^{-1}

X_{M_i} , teneur du composé M_i en ppm_V

D , débit du gaz vecteur en ml.s^{-1}

Dans la relation 1.9, le facteur numérique provient de $R.T$ et des conversions d'unités. La température T utilisée est bien la température ambiante et non celle du four. En effet, l'ajustement du débit et l'introduction de l'échantillon gazeux se font sur un flux de gaz à température ambiante.

Pour enfin obtenir la quantité totale du composé M_i émis :

$$m_{M_i} = \sum_i V_{M_i} (t_{j+1} - t_j) \quad (1.10)$$

1.3 Conclusion

Les développements effectués au LCP et dans la société AlyXan ont permis d'obtenir des spectromètres de masse FT-ICR à bas champ optimisés pour l'analyse des COV à haute fréquence : MICRA et BTrap. Les améliorations exposées dans ce chapitre permettent d'obtenir une quantification absolue des COV. Ces instruments peuvent mesurer des COV à très fortes teneurs ou à l'état de trace. Leur compacité leur permet de pouvoir être facilement couplés, notamment pour des techniques d'analyse thermique. Le chapitre suivant présente comment les instruments BTrap ont été couplés à un four.

La dégradation thermique des polymères est effectuée dans un four couplé au spectromètre de masse FT-ICR pour analyser les COV issus de leur décomposition.

Le couplage est présenté ci-dessous :

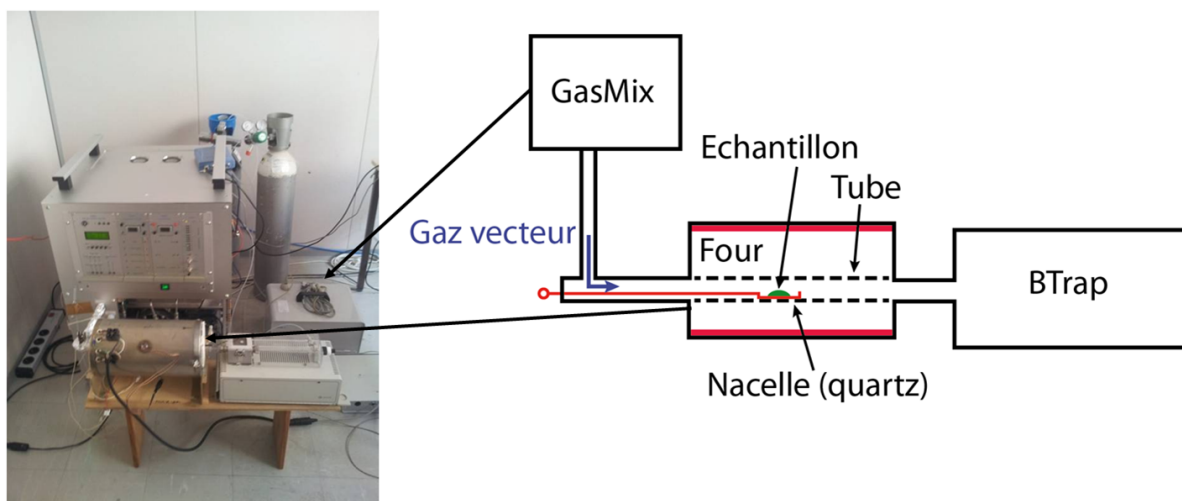


Figure 2.1 – Photo du couplage à gauche et schéma à droite.

Le système est composé d'un four tubulaire dans lequel est inséré un tube en quartz permettant l'étanchéité du système. L'échantillon est amené au sein du tube en quartz à l'aide d'une nacelle en quartz. Les COV émis lors de la dégradation sont dilués par un gaz vecteur de composition variable pour ensuite être entraînés, *via* une ligne de transfert, vers BTrap, pour y être analysés.

2.1 Four

2.1.1 Caractéristiques

Le four est un four tubulaire, Antech, de diamètre intérieur de 5 cm et de 50 cm de long, d'une puissance de 1 000 W. Le chauffage est assuré par des résistances chauffantes. Dans le centre du four a été inséré un tube en quartz permettant d'y introduire l'échantillon de manière reproductible

ainsi que d'assurer l'étanchéité du système. Il est piloté en puissance par ordinateur à l'aide d'un boîtier de contrôle.

2.1.2 Mesure de la température

La température est mesurée grâce à un thermocouple de type J placé sur la face extérieure du tube en quartz (TC_1). Afin de calibrer la température dans le four, un thermocouple de type K est placé dans le tube en quartz, dans la nacelle, à la place de l'échantillon (TC_2). Nous observons un faible décalage entre les deux températures. La différence entre les deux températures est présentée figure 2.2 pour une vitesse de chauffe programmée de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ces différences de quelques degrés sont dues au positionnement du thermocouple mais aussi à la grande inertie thermique du four. En condition isotherme, il faut un délai d'une minute environ avant que la température au niveau de l'échantillon et la température mesurée T_1 soient égales. Par contre, en condition non isotherme, il existe toujours un biais entre la température de l'échantillon et la température mesurée T_1 . Ce décalage dépend de la vitesse de chauffage. En effet, avec une rampe très lente la température aura le temps de s'homogénéiser dans le four, alors qu'à très grande vitesse de chauffe, l'équilibre ne sera jamais atteint. Ces écarts peuvent être problématiques car la précision sur la mesure de la température est critique sur la détermination des paramètres thermocinétiques [204] et sur les prédictions pouvant être effectuées.

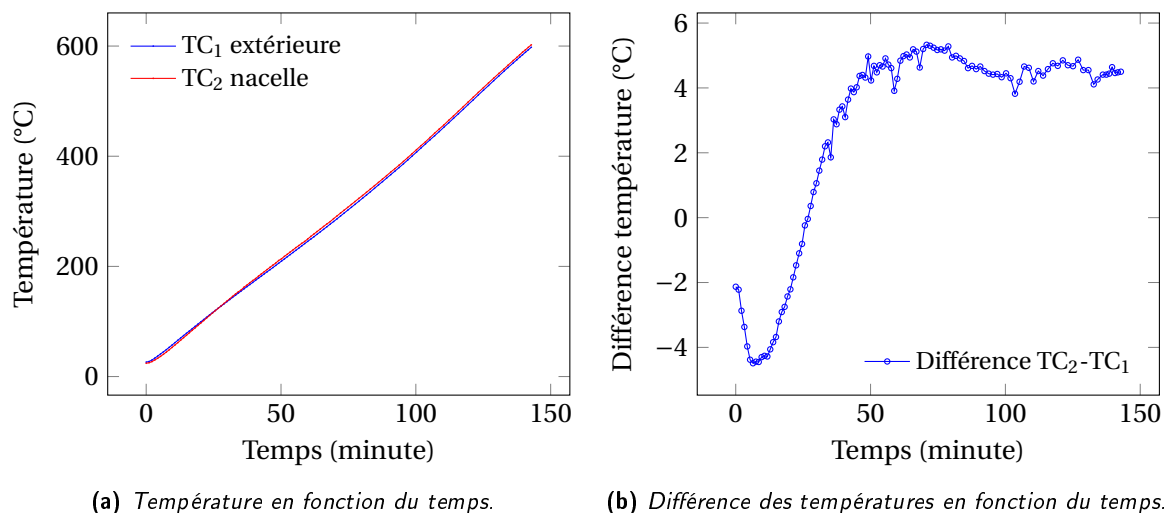


Figure 2.2 – Suivi des températures des thermocouples placés dans la nacelle (TC_1) et utilisés pour les mesures des températures (TC_2) lors d'une rampe en température à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et leur différence (TC_2-TC_1).

2.1.3 Acquisition

La tension du thermocouple est recueillie par le boîtier de contrôle qui fournit la valeur au logiciel *Four*. Les valeurs de tension sont converties en température *via* la loi de calibration donnée par le constructeur. La température est échantillonnée chaque seconde sur le logiciel *Four*. Le logiciel *FT-ICR* importe les données du logiciel *Four* à chaque acquisition.

2.1.4 Mise en place des rampes

Les caractéristiques thermiques du four nécessaires à la mise en place d'un rétrocontrôle ne sont pas connues. Afin de pouvoir mettre en place des rampes, plusieurs cycles de chauffage ont été effectués à puissance constante. Les pentes pour chacune des températures à une puissance donnée ont été enregistrées. Ces valeurs ont ensuite été implémentées dans un logiciel pour fournir la puissance nécessaire afin de maintenir la rampe désirée β_{prog} pour chacune des températures balayées. Le suivi des températures lors d'une rampe de température montre une bonne linéarité de la rampe, mais une vitesse de chauffe ($\beta_{réel}$) inférieure à la vitesse de chauffe programmée (cf. annexe V, p. 269).

2.2 Ligne de transfert

2.2.1 Caractéristique de la ligne de transfert

La ligne de transfert permet le couplage entre le four, siège de la thermodégradation où les composés sont émis, et l'analyseur BTrap où les composés sont analysés et quantifiés. Les caractéristiques de la ligne de transfert doivent répondre à plusieurs exigences [205] :

- Les composés émis ne doivent pas être modifiés par des réactions hétérogènes pouvant avoir lieu à la surface de la ligne de transfert,
- Les teneurs des COV émis doivent rester identiques tout au long du transfert (éviter tous phénomènes d'adsorption), quelle que soit la nature du composé (phénomènes d'adsorption différentielle),
- Les COV étant issus de la dégradation de polymères à haute température, tout phénomène de condensation est à éviter.

Les réactions pouvant se produire à la surface de la ligne de transfert dépendent grandement de la nature du matériau. En effet, des réactions catalytiques peuvent exister sur des matériaux métalliques. C'est pourquoi le matériau choisi pour la ligne de transfert est du PFA (poly(fluoroalkoxy)) ou Téflon. Ce matériau est largement employé dans ce type d'application pour son inertie chimique. Pour minimiser les phénomènes d'adsorption, il faut diminuer au maximum le rapport surface intérieure sur volume intérieur de la ligne de transfert. Le diamètre de la ligne de transfert est donc d'un quart de pouce. De plus, l'adsorption des molécules ainsi que la condensation sont des phénomènes qui diminuent lorsque la température augmente, les tubes PFA sont donc chauffés par des cordons chauffants et isolés par de la laine de roche et recouverte de feuilles d'aluminium. La température de la ligne de transfert est maintenue à 110 °C lors de toutes les expériences effectuées.

2.2.2 Temps de transfert

Le flux de gaz de débit D balaye l'échantillon. Il dilue les composés émis lors de la thermodégradation et les fait circuler dans le four puis dans la ligne de transfert jusqu'au BTrap. Le volume parcouru est non négligeable par rapport au débit. Il existe donc un délai entre l'analyse et la tem-

pérature et le temps de transfert est évalué par :

$$t_{transfert} = \frac{V}{D} \quad (2.1)$$

Pour un débit de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, le temps de transfert est de 0,509 min, soit environ 30 secondes. Ce temps de transfert est à prendre en compte sur le temps pour les dégradations réalisées dans des conditions isothermes, mais il faut corriger la température pour des conditions non isothermes :

$$T_{réel} = T_{mesuré} - \beta \cdot t_{transfert} \quad (2.2)$$

2.3 Conclusion

Les instruments BTrap se révèlent facilement couplables avec un four en prenant tout de même quelques précautions comme celle d'éviter tout point froid qui pourrait adsorber les différents produits organiques ou encore éviter toute surpression modifiant les quantités de matière. D'autres couplages ont été effectués mais ne sont pas détaillés dans cette partie comme un couplage avec un instrument de dépollution par décharge plasma DBD (*cf.* partie IV, chapitre 1, p. 115).

Quatrième partie

Résultats

La qualité de l'air est un enjeu majeur de santé publique. Dans l'air intérieur, les polluants sont émis, entre autre, par les matériaux et l'activité humaine. En général, les émissions industrielles, les automobiles et le chauffage urbain en sont les sources les plus importantes. Il est donc devenu vital de mettre en place des techniques permettant de réduire les pollutions dans l'air. Il existe différentes solutions : réduire les émissions à la source en développant des procédés et des matériaux « verts » ou réduire les teneurs des polluants de l'air en les dégradant. De nombreuses méthodes de dépollution de l'air sont utilisées : des méthodes de piégeage sur charbon actif, des méthodes bactériennes, des techniques photo-catalytiques, ou encore des méthodes de dégradation par décharge plasma.

Dans les deux dernières techniques, le but ultime est d'éliminer les COV en induisant leur dégradation oxydante totale par le dioxygène de l'air, afin d'obtenir CO_2 et H_2O . La méthode que nous étudions ici consiste à faire passer l'air pollué à travers un plasma froid généré par décharge électrique pulsée. Le plasma produit les espèces réactives qui vont initier les réactions chimiques conduisant à la dégradation oxydante des molécules de COV.

1.1 Le plasma froid

1.1.1 Généralités sur les plasmas

Le plasma est un état de la matière constitué de particules chargées : ions et électrons. Il existe deux principaux types de plasma à basse énergie :

- les plasmas thermiques, où toutes les particules, électrons et ions, ont une énergie cinétique correspondant à des températures très élevées, supérieures à 5 000 K. L'équivalence énergie cinétique-température est donnée par la relation $E = k_B T$, où E est l'énergie moyenne par degré de liberté, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue.
- les plasmas hors équilibre thermodynamique, dits plasmas froids : les températures des ions sont comprises entre 250 K et 2 000 K, et les énergies électroniques sont comprises entre 0,5 et 12 eV ce qui correspondrait à des températures très supérieures pour les seuls électrons (de l'ordre de 4 000 K à 100 000 K).

Ce dernier type de plasma peut être obtenu de différentes manières. Sa préparation nécessite beaucoup moins d'énergie que celle d'un plasma thermique, puisque les électrons, environ 2 000 fois plus légers, sont accélérés beaucoup plus facilement. La technique la plus connue est l'application d'un champ électrique suffisamment fort à un gaz. Cela conduit à la création d'un milieu partiellement ionisé. L'énergie électrique injectée dans le gaz par le développement d'un courant est transformée en énergies : thermique (échauffement local du gaz), chimique (production d'espèces réactives primaires) et radiative. Certains dispositifs permettent d'optimiser la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique, en minimisant la consommation d'énergie électrique, c'est-à-dire en évitant l'apparition d'un arc électrique.

Pour éviter l'arc, plusieurs méthodes sont possibles. Sur le montage utilisé, un diélectrique est placé dans le volume de la décharge. Ce type de dispositif est appelé DBD (*Dielectric Barrier Discharge*).

1.1.2 Intérêt de l'utilisation d'une décharge DBD pour la dégradation de molécules organiques

Des électrons, des radicaux et des molécules de N_2 excitées métastables N_2^* , sont produits lors d'une décharge DBD. L'intérêt est d'utiliser ces initiateurs qui entraînent une chaîne de réactions radicalaires car ils aboutissent, dans le meilleur des cas, à la formation de composés moins nocifs ou moins polluants que ceux initialement présents dans l'air à traiter.

La plupart des techniques de dépollution verront leur efficacité augmenter en fonction de la teneur des polluants. L'avantage de la dépollution par plasma froid est que son efficacité est plus importante lorsque les concentrations en polluants sont faibles.

Cependant, il est rare que les réactions de dégradation soient totales. Il est donc nécessaire d'étudier leur efficacité ainsi que la nature et la quantité des composés qui sont émis en sortie du système. Cela est étudié depuis les années 90 [206–210]. Mais, certains produits de dégradation peuvent être plus nocifs que le polluant initial. Dans ce cas, il peut être nécessaire d'effectuer ces réactions en présence d'un catalyseur [211–215] afin de modifier les chemins mécanistiques et d'aboutir à des taux de conversion plus importants ou à des produits de dégradation différents.

1.1.3 Contexte de cette étude

L'étude des effluents issus de la dégradation par plasma froid de polluants menée en collaboration entre les équipes du LCP, de la société AlyXan et du LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas) a débuté en 2005. Le projet consiste à associer les instruments BTrap avec les techniques analytiques utilisées au LPGP, pour réaliser des analyses aussi complètes que possible des effluents issus de la dégradation de divers COV par les dispositifs de dépollution par décharge, construits au LPGP. Le LPGP, est spécialiste de longue date, de l'étude physique des plasmas froids et étudie aussi leurs applications à la dépollution de COV. Les effluents sont analysés par GC-MS. La collaboration entre les trois équipes a permis de mettre en œuvre l'analyse des effluents en temps réel avec les FT-ICR compacts. L'étude de la dégradation de la 2-heptanone [216] a permis de montrer :

- la bonne convergence entre les deux techniques d'analyse ;

- la nature des produits de dégradation de la 2-heptanone, dans l'azote d'une part, dans l'air d'autre part : dans l'air, il s'agit essentiellement d'aldéhydes comportant de 1 à 5 carbones ;
- l'analogie de ces produits de dégradation dans l'air avec les produits de dégradation atmosphérique de la 2-heptanone. En effet, la dégradation des COV dans l'atmosphère est initiée par OH^\bullet . Cette espèce très réactive est produite rapidement dans la décharge, où sa concentration est certainement très supérieure à sa concentration moyenne dans l'atmosphère. Ceci pourrait expliquer que la dégradation par décharge soit beaucoup plus rapide qu'en milieu atmosphérique et conduise aux mêmes produits.

1.1.4 Objectifs de l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est très utilisé dans l'industrie chimique. C'est un intermédiaire de synthèse pour la production d'acide acétique, acétate d'éthyle, acide peracétique, pentaérythritol, chloral, glyoxal, alkylamines et pyridines. Il est également utilisé dans la fabrication de colorants, dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation, dans l'industrie de la parfumerie.

L'acétaldéhyde est utilisé comme arôme alimentaire notamment dans le chocolat, les glaces, les desserts à base de gélatine, les pâtisseries et le chewing-gum [217].

L'acétaldéhyde est un COV très présent dans notre environnement. Il provient des matériaux de construction [218], de la combustion des « éco-carburants » contenant de l'éthanol [219] et de la dégradation thermique de certains polymères comme le polypropylène sous thermo-oxydation [168], ou comme le PET et le PBT [220].

Il est classifié comme carcinogène suspecté, toxique et irritant par inhalation. Au cours de la mise au point d'un procédé de dépollution de l'air, il faut donc s'assurer de l'élimination correcte de cette substance.

C'est dans l'optique de comprendre sa dégradation par plasma froid que des études ont été menées au LPGP en 2011. Celles-ci ont permis de déterminer et de quantifier de nombreuses substances dans les effluents. Cependant, certains composés restaient non identifiés par GC-MS. C'est pourquoi le LPGP a voulu analyser les effluents par spectrométrie de masse à bas champ, ce qui permettait d'une part, de préciser l'identification de ces composés, d'autre part, de comparer les résultats de quantification entre le BTrap et les différents analyseurs utilisés, enfin, d'obtenir des analyses en temps réel.

1.2 Montage expérimental

L'étude consiste à analyser et à quantifier les produits de dégradation de l'acétaldéhyde par décharge plasma [221, 222]. Dans les expériences réalisées, la concentration utilisée est de 500 ppm d'acétaldéhyde dilué dans du N_2 ou dans un mélange N_2 - O_2 (98-2) à pression totale de 1 bar. Pour générer ce mélange, une bouteille de gaz étalon contenant 1 000 ppm d'acétaldéhyde dans de l'azote pur est utilisée et diluée avec de l'azote pur et de l'air synthétique (20 % O_2 dans de l'azote) grâce à des régulateurs de débit. Ce mélange de gaz passe à travers la décharge plasma avec un débit de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2.1 Tube à décharge

Le tube à décharge possède une géométrie cylindrique. L'électrode centrale est en tungstène rodé de 2 mm de diamètre. L'électrode externe, en acier inoxydable, est reliée à la masse. Elle a une longueur de 140 mm, permettant un volume utile de la décharge de 22 cm³. Le gaz passe dans un tube en pyrex d'un diamètre interne de 14 mm et d'une épaisseur de 2 mm.

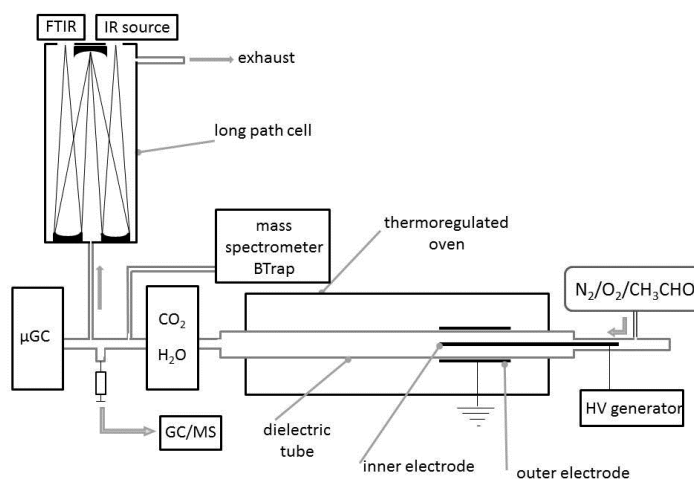


Figure 1.1 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la dégradation de l'acétaldéhyde par décharge plasma et permettant d'en analyser les effluents.

Le plasma est produit par une impulsion de haute tension (40 kV sur une charge capacitive), ou « pulse », d'une durée de 500 ns. Un exemple d'évolution temporelle de la tension appliquée et du courant de décharge au cours d'un pulse est donné sur la figure 1.2.

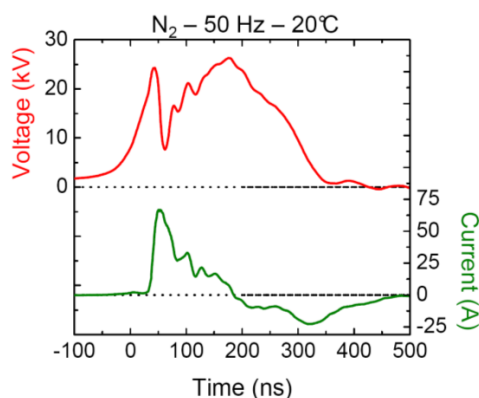


Figure 1.2 – Courant (en vert) et tension (en rouge) aux bornes des électrodes lors du pulse de tension.

1.2.2 Outils analytiques

De nombreux outils analytiques permettent d'analyser les COV et les gaz permanents, en sortie de décharge. L'analyse des gaz permanents est faite grâce à des analyseurs spécifiques (méthodes optiques). Ils permettent de suivre et de quantifier en continu le CO₂, le CO et l'eau.

L'analyse des COV se fait par :

- une analyse μ -GC, toute les 5 minutes, qui permet de quantifier la majorité des COV ;

- une analyse FT-IR en continu qui permet d'analyser les fonctions chimiques et les gaz permanents ;
- une analyse par spectrométrie de masse FT-ICR à bas champ (BTrap 2) qui permet une analyse toutes les 2 secondes des COV protonables par H_3O^+ ;
- un prélèvement d'un volume connu de gaz, à l'aide d'une seringue, permet une analyse par GC-MS toutes les 15 minutes.

1.3 Résultats

Cette campagne fait suite à des analyses antérieures effectuées au LPGP et ayant abouti à une publication [223] sur la dégradation de l'acétaldéhyde sous plasma de N_2 . Les différentes expériences effectuées sont regroupées dans le tableau 1.1 avec trois paramètres :

- L'atmosphère : l'acétaldéhyde est dilué à une teneur de 500 ppm soit dans de l'azote pur, soit dans un mélange N_2/O_2 (98-2) ;
- La température : 25 °C , ou 300 °C ;
- La fréquence des décharges donc l'énergie déposée dans le gaz.

Tableau 1.1 – Présentation des différentes expériences réalisées.

Gaz vecteur	N_2		N_2-O_2 (98-2)	
	500 ppm acétaldéhyde		500 ppm acétaldéhyde	
Température	ambiante	300 °C	ambiante	300 °C
Fréquences Hz	40-57-75-100-125	25-50	10-25-50	10-25
	175-200-250-300	75-100	75-100	50-75

1.3.1 Étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dilué dans de l'azote pur

Dans un plasma froid, les décharges vont engendrer des séries de réactions aboutissant à l'apparition d'espèces réactives : dans l'azote, la collision des électrons sur les molécules de diazote conduit à divers états excités de N_2 ainsi qu'à de l'azote atomique éventuellement excité.

Résultats antérieurs obtenus par le LPGP par GC-MS et par FT-IR

Un chromatogramme de l'analyse des effluents de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde, dilué dans de l'azote à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, montre la présence d'une vingtaine de composés (figure 1.3).

Les trois composés majoritaires : CH_3CN ($M=41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 40 ppm), CH_3COCH_3 ($M=58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 6 ppm), C_2H_5CN ($M=55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 9 ppm) sont des composés ionisables par H_3O^+ qui ont été quantifiés dans des concentrations supérieures à la limite de détection du BTrap 2. Les composés détectés et attribués sont présentés dans le tableau 1.2.

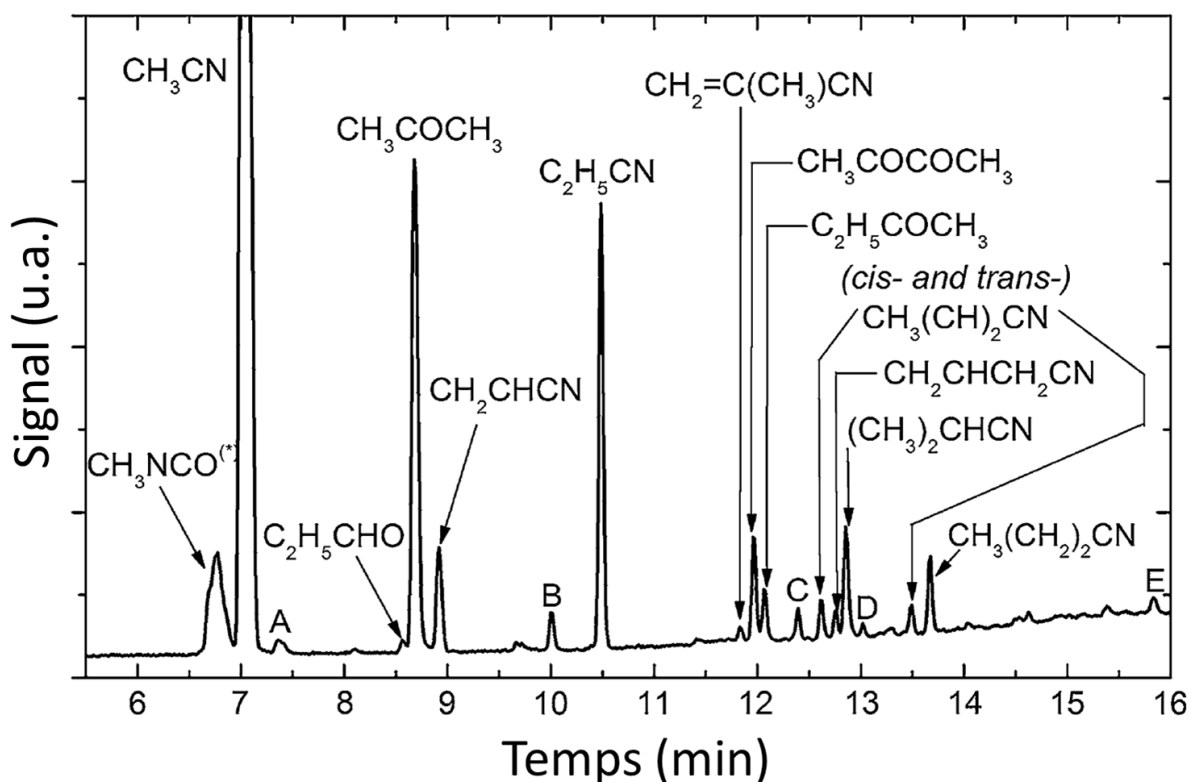


Figure 1.3 – Chromatogramme des composés issus de la dégradation par décharge DBD à 200 Hz, à $T = 20\text{ °C}$, de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 . Les formules brutes obtenues par GC sont indiquées. Certains composés ne sont pas identifiés.

Tableau 1.2 – Composés détectés par les autres analyseurs lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sous azote pur [223]. Les composés pouvant potentiellement être détectés par BTrap 2 mais possédant une concentration maximum inférieure à la limite de détection de l'instrument sont indiqués en italique. Les composés détectés par BTrap 2 sont présentés en gras.

Formule brute	Masse exacte	Nom	Méthode de détection	Concentration (ppm)
$CH_3COCOCH_3$	86,0368	2,3-butanedione	GC-MS ^b	<1
$C_2H_5COCH_3$	72,0575	2-butanone (ou Butanal)	GC-MS ^b	<1
$(CH_3)_2CHCN$	69,0578	Isobutyronitrile	GC-MS ^b	<1
$CH_3(CH_2)_2CN$	69,0578	Butyronitrile	GC-MS ^b	<1
$CH_2=C(CH_3)CN$	67,0422	2-Méthyl-2-Propènenitrile	GC-MS ^b	<1
$CH_3(CH)CN$	67,0422	2-butènenitrile	GC-MS ^b	<1
CH_2CHCH_2CN	67,0422	3-butènenitrile	GC-MS ^b	<1
C_2H_5CHO	58,0418	Propanal	GC-MS ^b	<1
CH_3COCH_3	58,0418	Acétone	GC-MS	9
C_2H_5CN	55,0422	Propane nitrile	GC-MS	6
$CH_2=CHCN$	53,0265	2-Propènenitrile	GC-MS ^b	<1
CO_2	43,9898	Dioxyde de carbone ^c	FTIR et GC-TCD	12
$HNCO$	43,0058	Acide isocyanique	FTIR ^a	28
C_3H_6	42,0470	Propène	GC-MS ^b	<1
CH_3CN	41,0265	Acétonitrile	GC-MS	40
C_2H_6	30,0470	éthane ^c	FTIR et GC-TCD	40
C_2H_4	28,0313	éthène ^c	FTIR et GC-TCD	6
CO	27,9948	Monoxyde de carbone ^c	FTIR et GC-TCD	385

Suite page suivante

Suite				
Formule brute	Masse exacte	Nom	Méthode de détection	Concentration (ppm)
H ₂ CN	27,0109	Cyanure d'hydrogène	FTIR ^a	70
C ₂ H ₂	26,0157	Acétylène ^c	FTIR et GC-TCD	2
NH ₃	17,0265	Ammoniac	FTIR	6
CH ₄	16,0313	Méthane ^c	FTIR et GC-TCD	230
H ₂	2,0157	Hydrogène ^c	GC-TCD	295

^a Les teneurs ont été estimées par simulation numérique en utilisant les spectres d'absorption ou les sections efficaces d'absorption pris dans la littérature.

^b Pas quantifié précisément.

^c Composés non-ionisables par H₃O⁺, donc non détectables.

Ainsi, on peut remarquer que 5 pics n'ont pas été attribués sur le chromatogramme.

Sur les 23 composés détectés et présentés dans le tableau 1.2, seize sont ionisables par H₃O⁺ et 4 sont en concentration suffisante pour pouvoir être quantifiés par BTrap 2.

Résultats obtenus par BTrap 2

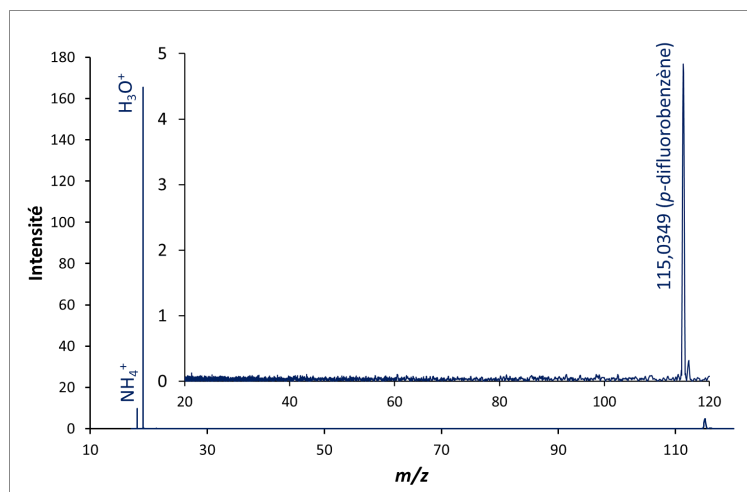
Nous présentons ici les résultats obtenus avec BTrap 2 pour l'analyse des COV issus de la dégradation de l'acétaldéhyde dans un plasma de N₂ à 25 °C. La figure 1.4 p. 122 montre tout d'abord un spectre de masse blanc non accumulé correspondant à l'analyse d'azote pur après passage dans le tube à décharge sans décharge. Puis, un spectre de masse sur un coup présente les rapports m/z détectés pour une fréquence de décharge de 200 Hz. Les ions MH⁺ détectés possèdent un rapport m/z 28, 42, 59 et 61. Et enfin, un spectre de masse accumulé 25 fois correspond à l'analyse des effluents lors de la même expérience. Ce spectre permet de mettre en évidence 3 autres composés de rapport m/z 44, 56 et 58. La calibration en masse est effectuée grâce à l'introduction d'une petite quantité de *p*-difluorobenzène (1.1.3 p.91). La calibration et l'attribution des pics, leur intensité ainsi que les différences de rapports m/z entre le rapport m/z calibré et le rapport m/z de l'ion attribué sont présentés dans le tableau 1.3.

Comme attendu avec les résultats antérieurs obtenus par le LPGP, seuls 4 composés possèdent une teneur suffisante pour pouvoir être suivis et quantifiés en temps réel.

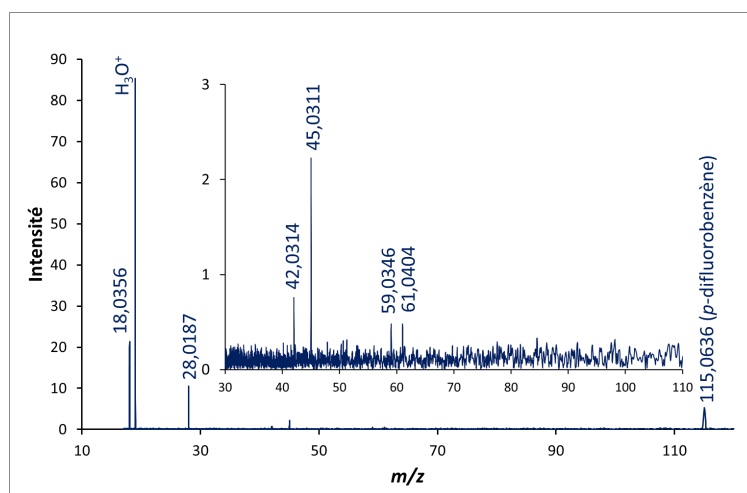
Lors de l'analyse des effluents de la dégradation de l'acétaldéhyde avec BTrap 2 (figure 1.4), de l'ammoniac (m/z 18), du cyanure d'hydrogène (m/z 28), de l'acétonitrile (m/z 42), de l'acétone ou du propanal (m/z 59) protonés sont détectés avec BTrap 2.

Un composé dont l'ion protoné a pour formule brute C₂H₅O₂⁺ (m/z 61) est détecté. Il s'agit d'un polluant dans l'instrument ce qui est confirmé par des blancs (figure 1.4 a). En accumulant 25 fois les signaux FT-ICR, ce qui multiplie le rapport S/B par 5, on observe la présence de traces de propane nitrile (m/z 56), d'isocyanate de méthyle CH₃N=C=O (m/z 58) et d'acide isocyanique (m/z 44) protonés. Ce dernier composé n'avait pas été identifié par les autres techniques analytiques et correspond peut être à un pic inconnu sur le chromatogramme présenté figure 1.3.

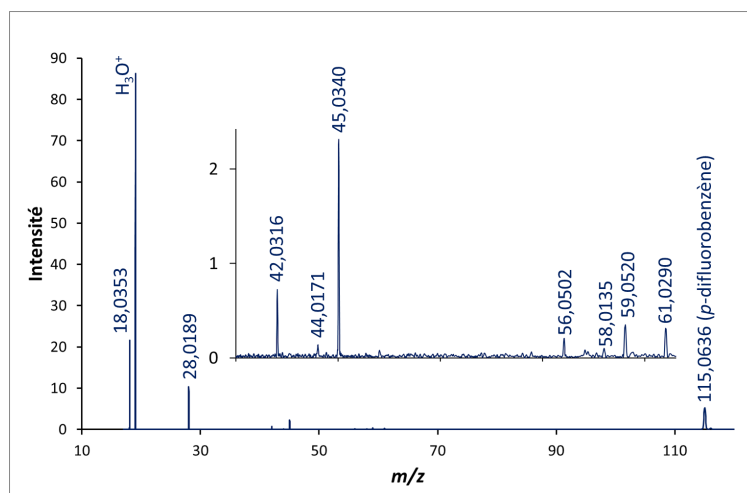
L'influence de la fréquence de décharge et de la durée de fonctionnement de la décharge a été étudiée sur les composés émis avec une teneur suffisante pour pouvoir être quantifiée.



(a) Blanc.



(b) Sur 1 coup.



(c) Accumulé 25 fois.

Figure 1.4 – Spectre de masse blanc et spectres de masse de l'analyse des composés issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un plasma d'azote à une fréquence de 200 Hz à 25 °C.

Tableau 1.3 – Intensité des pics détectés, rapport m/z calibré, molécules attribuées avec leur masse exacte ainsi que la différence de rapports m/z entre le rapport m/z calibré et le rapport m/z de l'ion attribué sont présentés pour l'analyse des effluents issus de la dégradation par DBD à 200 Hz, à $T = 20$ °C, de 500 ppm d'acétaldéhyde.

m/z_{exp}	m/z_{MH^+}	MH ⁺	formule brute	Attribution	$\Delta(m/z) \times 1000$	Intensité
18,0353	18,0344	H ₄ N ⁺	NH ₃	ammoniac	0,9	21,764
19,0189	19,0184	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau	0,6	87,857
28,0189	28,0187	CH ₂ N ⁺	HCN	cyanure d'hydrogène	0,2	10,786
42,0316	42,0344	C ₂ H ₄ N ⁺	C ₂ H ₃ N	acétonitrile	-2,8	0,727
44,0171	44,0136	CH ₂ ON ⁺	HCON	acide isocyanique	3,5	0,147
45,0340	45,034	C ₂ H ₅ O ⁺	C ₂ H ₄ O	acétaldéhyde	0	1,977
56,0502	56,05	C ₃ H ₆ N ⁺	C ₃ H ₅ N	propane nitrile	0,2	0,226
58,0135	58,0167	C ₂ H ₄ ON ⁺	C ₂ H ₃ ON	isocyanate de méthyle	-3,2	0,081
59,052	59,0497	C ₃ H ₇ O ⁺	C ₃ H ₆ O	acétone ou propanal	2,4	0,33
61,031	61,029	C ₂ H ₅ O ₂ ⁺	CH ₃ COOH	acide acétique	2	0,327

Les matériaux utilisés dans la cellule de BTrap 2 lors d'analyse de traces diluées dans de l'azote pur catalysent une réaction aboutissant à la présence de NH₄⁺ dans l'instrument. Il n'est donc pas possible de conclure sur la présence ou l'absence de NH₃ dans l'échantillon analysé.

Ces composés sont :

- l'acétone ou le propanal ;
- l'acétonitrile ;
- l'acide cyanhydrique ;
- l'acétaldéhyde.

Influence de la fréquence de décharge

La fréquence de la décharge, ν (en s⁻¹), joue un rôle sur la quantité d'énergie déposée dans le gaz et sur la quantité d'espèces réactives créées. La quantité d'énergie déposée a donc une incidence directe sur le taux de conversion de la réaction de dégradation (équation 1.2). L'énergie spécifique E_s est l'énergie déposée dans le gaz, par unité de volume traversant la décharge. L'énergie spécifique transmise au gaz est proportionnelle à la fréquence des pulses et à leur énergie E_{pulse} et inversement proportionnelle au flux F (en L.s⁻¹) du gaz.

Elle s'exprime donc par l'équation 1.1 :

$$E_s = \nu E_{pulse} / F \quad (1.1)$$

L'énergie E_{pulse} déposée par pulse est déterminée grâce aux mesures de la tension et du courant aux bornes des électrodes (figure 1.2) : E_{pulse} est l'intégrale par rapport au temps du produit entre la tension et l'intensité, sa valeur est comprise entre 57,5 et 82,5 mJ.

Les différentes teneurs des composés détectés ont été mesurées pendant plusieurs minutes. Ces teneurs évoluant avec le temps, une moyenne, sur 30 teneurs entre 120 secondes et 240 secondes après le début de fonctionnement de la décharge, a été calculée pour faire les graphiques en fonction de la fréquence.

Acétaldéhyde La concentration d'acétaldéhyde non dégradé à la sortie du réacteur, C_{exit} , dépend de la concentration initiale du polluant C_0 et de l'énergie spécifique E_s .

La dépendance de C_{exit} avec E_s suit approximativement une décroissance exponentielle [206–210] :

$$C_{exit} = C_0 \cdot \exp(-E_s/\beta) \quad (1.2)$$

Le paramètre β , exprimé en $J.L^{-1}$, est nommé énergie caractéristique et dépend du composé dégradé.

Pour de faibles valeurs d'énergie spécifique, la concentration en acétaldéhyde en sortie de réaction suit cette loi du premier ordre [223]. E_s étant proportionnel à ν , on s'attend à observer une décroissance exponentielle de C_{exit} en fonction de ν .

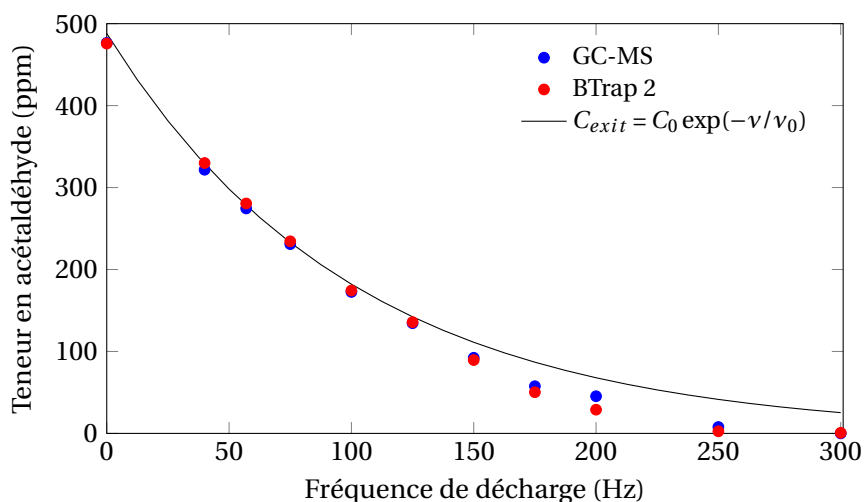


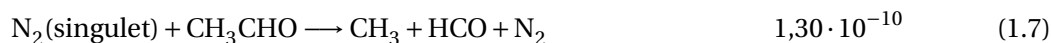
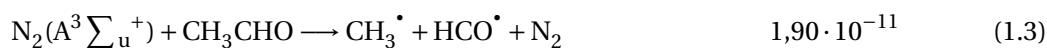
Figure 1.5 – Comparaison des teneurs d'acétaldéhyde résiduelle issue de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour différentes fréquences de décharge détectées par GC-MS et par BTrap 2. En noir, l'ajustement des 5 premiers points des courbes avec l'équation : $C_{exit} = C_0 \exp(-\nu/\nu_0)$.

Les teneurs en acétaldéhyde obtenues avec BTrap 2 et celles obtenues par GC-MS, tracées en fonction de la fréquence de décharge, suivent bien cette loi tant que le taux de consommation de l'acétaldéhyde reste inférieur à 50 %. Elles montrent des profils similaires, avec une très bonne adéquation entre les quantifications obtenues par GC-MS et celles obtenues par BTrap 2 (figure 1.5).

Aux plus grandes fréquences de décharge et aux fortes valeurs d'énergie spécifique, la loi 1.2 ne décrit plus les points expérimentaux. On peut observer, sur la figure 1.5, l'écart entre la décroissance de la teneur de l'acétaldéhyde, en fonction de la fréquence et la décroissance théorique, suivant la loi déduite de l'équation 1.2.

En effet, β n'est une constante qu'en première approximation. Des modélisations détaillées [207, 210] montrent que β n'est constant que si le principal processus de destruction du polluant dans la décharge possède une cinétique du premier ordre. Les modèles mécanistiques montrent que ce n'est pas le cas aux fortes énergies spécifiques : la concentration en espèces réactives est alors contrôlée par des réactions de terminaison, du deuxième ordre en intermédiaires réactifs. Cela entraîne une accélération de la dégradation de l'acétaldéhyde par rapport à une décroissance exponentielle.

Mécanismes L'acétaldéhyde disparaît suivant différentes réactions, présentées ci-dessous avec leurs constantes de vitesse en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [223, 224] :



L'acide cyanhydrique L'acide cyanhydrique HCN est un des composés majoritaires détectés. Sa teneur atteint 120 ppm pour une fréquence de décharge de 300 Hz.

La teneur de l'acide cyanhydrique issu de la dégradation de l'acétaldéhyde en fonction de l'énergie spécifique a été suivie par FTIR au LPGP. La courbe a été ajustée sur les 8 premiers points par une régression linéaire et donne l'équation : $[\text{HCN}] = E_s \times 0,16$. Cette courbe est présentée sur la figure 1.6, ainsi que les résultats du suivi correspondant par BTrap 2.

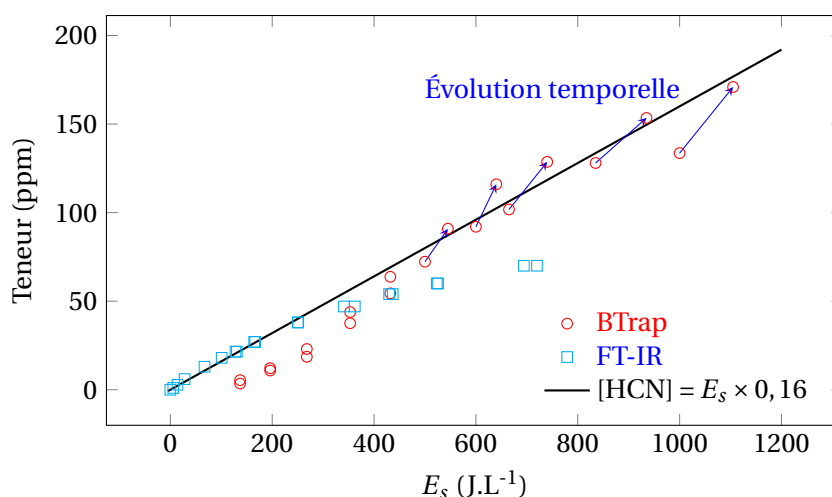


Figure 1.6 – Teneur de l'acide cyanhydrique issu de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour différentes fréquences de décharge.

Pour des énergies spécifiques inférieures à 300 J.L^{-1} , correspondant à des concentrations inférieures à 30 ppm, les concentrations mesurées par BTrap 2 sont inférieures aux concentrations mesurées par FTIR. Par contre, aux énergies spécifiques supérieures à 500 J.L^{-1} , les valeurs obtenues

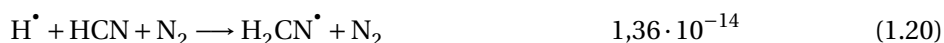
par BTrap 2 sont supérieures aux valeurs obtenues par FTIR et s'ajustent mieux sur la régression linéaire. Cela laisse penser que BTrap 2 sous-quantifie les teneurs de HCN pour les faibles concentrations ($[\text{HCN}] < 30 \text{ ppm}$) et que le FTIR sous-quantifie les valeurs aux fortes concentrations. La sous-quantification des basses concentrations avec BTrap 2 est souvent observée. Elle peut être liée à des défauts de prise en compte du bruit. La limite de détection étant d'environ 5 ppm, l'incertitude de la quantification augmente d'autant plus que la hauteur des pics se rapproche de celle du bruit de fond. Les fortes concentrations, en général bien quantifiées par BTrap 2, sont sous-évaluées par FTIR en cas de saturation de l'absorption : d'après la calibration effectuée au LPGP, cette saturation est observée à partir de 50 ppm de HCN. Il faut aussi noter que les concentrations obtenues par FTIR proviennent de modélisation numérique à partir des données des spectres d'absorption ou des sections efficaces d'absorption prises dans la littérature.

Mécanismes Le HCN est produit à partir de l'acétaldéhyde, par l'intermédiaire du radical CH_3 formé par la réaction 1.3. Les processus de passage de CH_3 à HCN sont d'une part la réaction 1.16, d'autre part les réactions successives 1.17 et 1.18 :



D'autres réactions aboutissant à la production de HCN [225–232], avec de plus faibles constantes de vitesse, ne seront pas présentées ici.

Le HCN peut disparaître suivant plusieurs réactions :



Bien évidemment, l'acide cyanhydrique est un composé plus nocif que l'acétaldéhyde. Sa présence dans les effluents pose donc un problème. Il est nécessaire de trouver d'autres conditions de dégradation pour éliminer ce composé des produits de dégradation de l'acétaldéhyde.

Acétone et acétonitrile L'acétone et l'acétonitrile sont émis lors de la dégradation de l'acétaldéhyde, en faible proportion (5 ppm maximum). Le profil de leur émission en fonction de la fréquence de décharge est présenté figure 1.7.

De nettes évolutions sont observées en fonction de la fréquence de décharge. L'augmentation de la fréquence des décharges et donc de l'énergie spécifique déposée dans le gaz a pour effet d'augmenter le taux de conversion de la réaction de dégradation de l'acétaldéhyde et de conduire plus rapidement aux produits de réaction primaire comme l'acétone. Une quantité suffisante d'énergie est déposée dans le gaz pour que les produits primaires subissent à leur tour une dégradation au profit de produits de réaction secondaire. Cela est observé dans le cas de l'acétone pour des fréquences de décharge supérieures à 100 Hz.

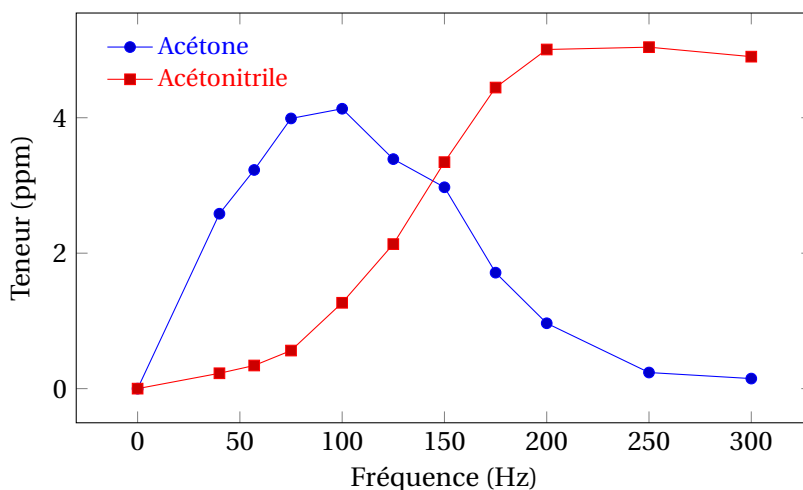
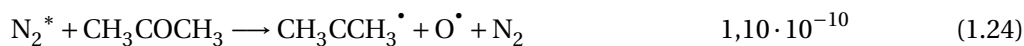


Figure 1.7 – Teneurs d'acétone et d'acétonitrile issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour différentes fréquences de décharge.

Mécanismes L'acétone est formée par la suite de réactions :



Et l'acétone disparaît suivant :



L'acétonitrile est formé à partir du C_2H_3 , produit à partir de l'acétaldéhyde par l'intermédiaire de C_2H_2 et C_2H_4 :



L'acétonitrile disparaît suivant plusieurs mécanismes :



Apport des mesures temps réel

Cette étude a été initialement effectuée afin d'identifier les composés non déterminés par les outils analytiques présents au LPGP et détaillés dans la partie 1.2 p. 117. Cependant, le suivi en temps réel mis en œuvre a apporté d'autres informations importantes pour l'étude des effluents issus de la dégradation de l'acétaldéhyde.

Les suivis temporels de l'évolution des teneurs d'acétaldéhyde et d'acide cyanhydrique pour deux fréquences de décharges sont présentés (figure 1.8) :

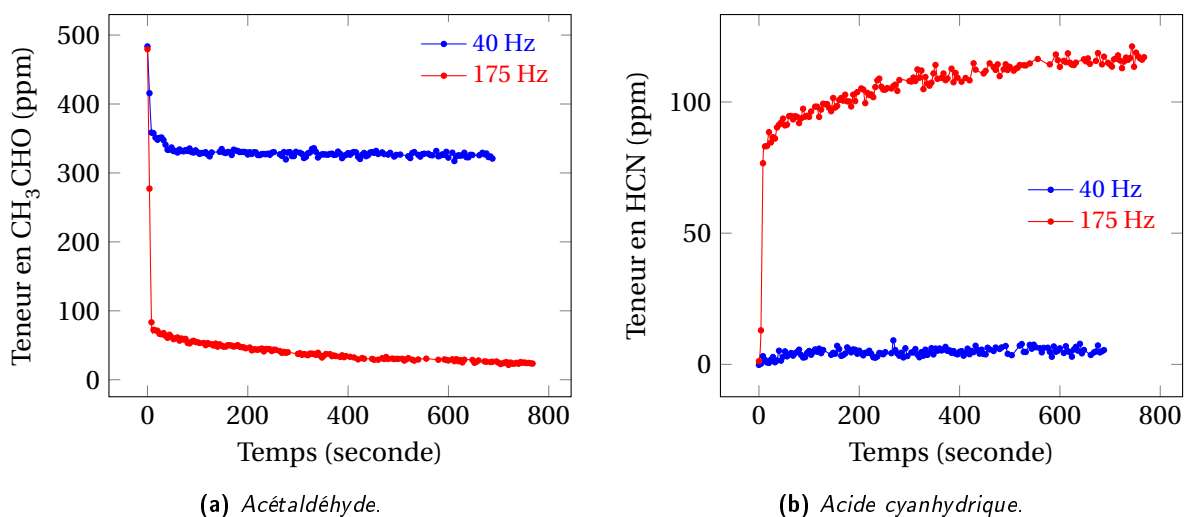


Figure 1.8 – Suivi temporel des composés majoritaires issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N₂ à température ambiante pour des décharges à 40 Hz et 175 Hz.

L'instant t_0 correspond à la mise en route de la décharge. Immédiatement, une évolution très rapide des teneurs des COV a lieu. Puis, on observe des évolutions plus lentes des teneurs au cours du temps : la teneur en acétaldéhyde diminue, alors que la teneur en acide cyanhydrique augmente.

En comparant les résultats obtenus en sortie de réacteur pour des fréquences de décharge de 40 Hz et de 175 Hz (figure 1.8), on constate que cette augmentation du taux de conversion de l'acétaldéhyde est d'autant plus importante que la fréquence, donc l'énergie spécifique, est plus élevée. Cela a permis à l'équipe du LPGP d'émettre l'hypothèse qu'une évolution se produit au sein même du plasma lorsqu'il est entretenu. Cette évolution peut être due à un échauffement du gaz et des matériaux, permettant la décharge plasma, qui modifie les constantes de vitesse ainsi que les rendements de réaction. Cette hypothèse est en cours de modélisation au LPGP.

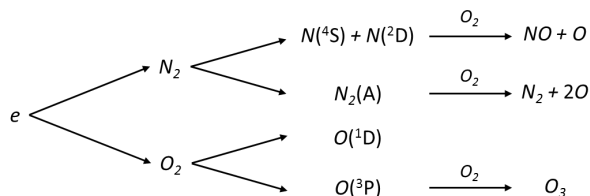
Cette augmentation de température accélère aussi l'ensemble des réactions impliquées dans la dégradation de l'acétaldéhyde.

L'évolution temporelle observée serait alors équivalente à une augmentation de l'énergie déposée par unité de volume, c'est-à-dire de l'énergie spécifique. Cette augmentation a été reportée sur la figure 1.6, où deux points correspondent à la fréquence 300 Hz soit une énergie spécifique de 1 000 J.L⁻¹ :

- le premier, représenté à cette énergie spécifique, correspond à la teneur en HCN dès qu'un régime de décharge quasi-permanent s'est mis en place ;
- le deuxième figure la teneur en HCN en fin de suivi temporel et est situé sur la courbe [HCN]= $E_s \times 0,16$ (croissance linéaire avec E_s), ce qui donne $E_s = 1\,100\text{ J.L}^{-1}$.

1.3.2 Étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dilué dans un mélange O₂-N₂ (2-98)

L'ajout d'oxygène dans le gaz amène, lors des collisions avec les électrons, à la formation d'oxygène atomique O éventuellement excité. L'azote atomique réagit rapidement sur O₂ pour donner NO et O, l'oxygène atomique O(³P) (état fondamental triplet) produit de l'ozone O₃ par addition sur O₂. Des espèces radicalaires réactives sont également formées [233, 234].



De plus, l'oxygène atomique excité singulet O(¹D) réagit rapidement avec les traces d'eau en général présentes dans la décharge, pour conduire au radical OH[•] : $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$

Cinq fréquences de décharge ont été utilisées pour étudier les composés issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un plasma O₂-N₂ (2-98) à température ambiante : 10, 25, 50, 75 et 100 Hz.

Identification des composés

Les composés détectés dans les effluents émis lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sont identiques quelle que soit la fréquence de décharge. Seules les teneurs varient avec la fréquence des décharges et la durée pendant laquelle elles sont appliquées. Pour l'identification de ces composés, un spectre de masse accumulé 25 fois (augmentant le rapport signal sur bruit par 5) lors de l'expérience avec une fréquence de décharge de 75 Hz est présenté figure 1.9.

Une dizaine de composés ont été détectés et identifiés avec BTrap 2 en accumulant 25 fois le spectre et 5 composés sont en concentration suffisante pour pouvoir être quantifiés et suivis en temps réel. Le tableau 1.4 présente les intensités des pics détectés ainsi que le rapport m/z après

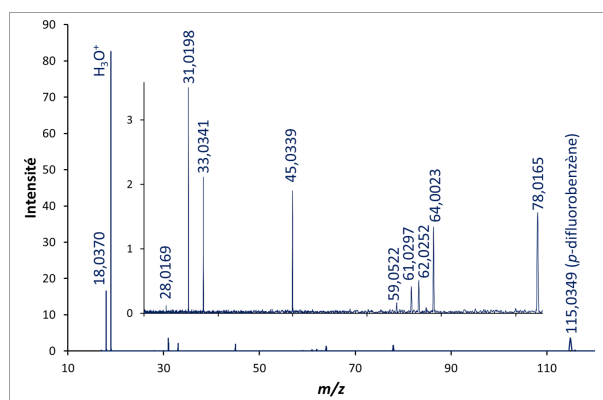


Figure 1.9 – Spectre de masse accumulé 25 fois avec 500 ppm d'acétaldéhyde dilué dans un mélange O₂-N₂ (2-98) lors d'une décharge à 75 Hz et agrandissement de ce spectre montrant les COV issus de la dégradation.

calibration, les espèces protonées ayant le rapport m/z le plus proche ainsi que la différence de masse. La précision en masse permet ainsi d'obtenir une seule formule brute possible par pic détecté.

Le tableau 1.4 présente aussi les différents isomères possédant les formules brutes détectées.

Tableau 1.4 – Composés détectés par BTrap 2 lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sous un mélange air azote. Les composés ayant fait l'objet de suivis temporels sont présentés en gras.

m/z_{exp}	m/z_{MH^+}	MH ⁺	Formule brute	Attribution	$\Delta(m/z) \times 1000$	Intensité
18,0370	18,0344	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniac	2,6	16,633
19,0210	19,0184	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau (précurseur)	2,6	84,238
28,0169	28,0187	HCN ⁺	HCN	cyanure d'hydrogène	-1,8	0,118
31,0198	31,0184	CH ₃ O ⁺	CH ₂ O	formaldéhyde	1,4	3,55
33,0341	33,0340	CH ₅ O ⁺	CH ₄ O	méthanol	0,1	2,139
45,0339	45,0340	C ₂ H ₅ O ⁺	C ₂ H ₄ O	acétaldéhyde	-0,1	1,921
59,0522	59,0497	C ₃ H ₇ O ⁺	C ₃ H ₆ O	acétone ou propanal	2,5	0,17
61,0297	61,0290	C ₂ H ₅ O ₂ ⁺	C ₂ H ₄ O ₂	acide acétique	0,7	0,42
62,0252	62,0242	CH ₄ NO ₂ ⁺	CH ₃ NO ₂	nitrite de méthyle ou nitrométhane	1	0,51
64,0023	64,0035	H ₂ NO ₃ ⁺	HNO ₃	acide nitrique	-1,2	1,344
78,0165	78,0191	CH ₄ NO ₃ ⁺	CH ₃ NO ₃	nitrate de méthyle	-2,6	1,582
115,0349	115,0359	C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	C ₆ H ₄ F ₂	<i>p</i> -difluorobenzène (calibrant)	-1	3,718

Comme le montre le tableau 1.5, les produits majoritaires issus de la dégradation de l'acétaldéhyde sont également détectés par les autres analyseurs : il s'agit du formaldéhyde, du méthanol, du nitrate de méthyle, de l'acide nitrique et du nitrite de méthyle CH₃ONO. La formule brute de ce dernier pourrait également correspondre à celle du nitrométhane. L'acide acétique correspond à une pollution interne au BTrap. Cependant, on observe une évolution des teneurs en fonction de la fréquence de décharge. Cela laisse penser que l'acide acétique est formé lors de la dégradation de l'acétaldéhyde, ce qui est confirmé par un blanc. Sa teneur étant inférieure à la limite de quantification, son évolution temporelle ne sera pas présentée, mais l'évolution du %C est présentée figure 1.15.

L'utilisation de BTrap est particulièrement intéressante pour la quantification et le suivi du formaldéhyde car ce produit s'est montré difficilement quantifiable par les autres dispositifs.

Tableau 1.5 – Principaux composés détectés par les autres analyseurs lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sous un mélange air azote. Les composés détectés par BTrap 2 sont présentés en gras.

Formule brute	Masse _{Mi}	Nom
H ₂	2	dihydrogène
CH ₄	26	méthane
HCN	27	acide nitrique
CO	28	monoxyde de carbone
CO ₂	44	dioxyde de carbone
NO ₂	46	dioxyde d'azote
HCOOH	46	acide formique
N ₂ O	44	protoxyde d'azote
CH₂O	30	formaldéhyde
CH₃OH	32	méthanol
CH₃NO₂	61	nitrite de méthyle ou nitrométhane
HNO₃	63	acide nitrique
CH₃ONO₂	77	nitrate de méthyle
CH ₃ C(O)OONO ₂	121	peroxyacetyl nitrate (PAN)

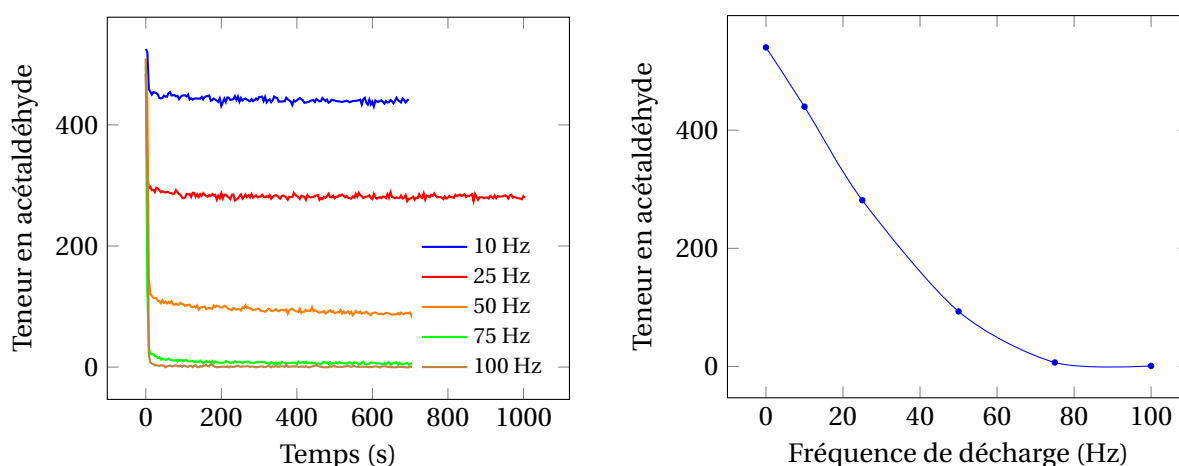
Les autres composés correspondent à ceux cités par le LPGP [221, 222, 235–237] et détectés par FTIR ou GC-TCD. Ils sont présentés dans le tableau 1.5.

Suivi temporel

Les suivis temporels des composés, émis à plus de 5 ppm, sont présentés ci-dessous. Les évolutions temporelles (à gauche) sont accolées aux évolutions des teneurs en fonction de la fréquence de décharge. Sur les graphiques présentant les évolutions temporelles, le code couleurs est toujours le même : en bleu 10 Hz, en rouge 25 Hz, en orange 50 Hz, en vert 75 Hz, et en marron 100 Hz. Pour représenter les teneurs en fonction de la fréquence de décharge, une moyenne des 30 teneurs, comprises entre 400 s et 550 s après le début de la décharge, a été prise en compte.

L'acétaldéhyde De la même manière que la dégradation sous plasma de N_2 pur, la décroissance de l'acétaldéhyde est exponentielle pour de faibles fréquences de décharge, puis change de régime pour augmenter la vitesse de conversion. Cette décroissance est nettement plus rapide que lors de la dégradation dans l'azote : pour consommer la moitié de l'acétaldéhyde il suffit d'une fréquence de décharge de l'ordre de 25-30 Hz, alors qu'une fréquence de l'ordre de 80 Hz, qui correspond ici à une consommation quasi-totale, est nécessaire dans l'azote pur.

Le suivi temporel indique une décroissance de plus en plus importante lorsque la fréquence augmente. En effet, chaque pulse va apporter au système une même quantité d'énergie sous forme de chaleur. Plus la fréquence augmente, plus la quantité d'énergie déposée par unité de temps sera importante, entraînant un échauffement plus important du système.



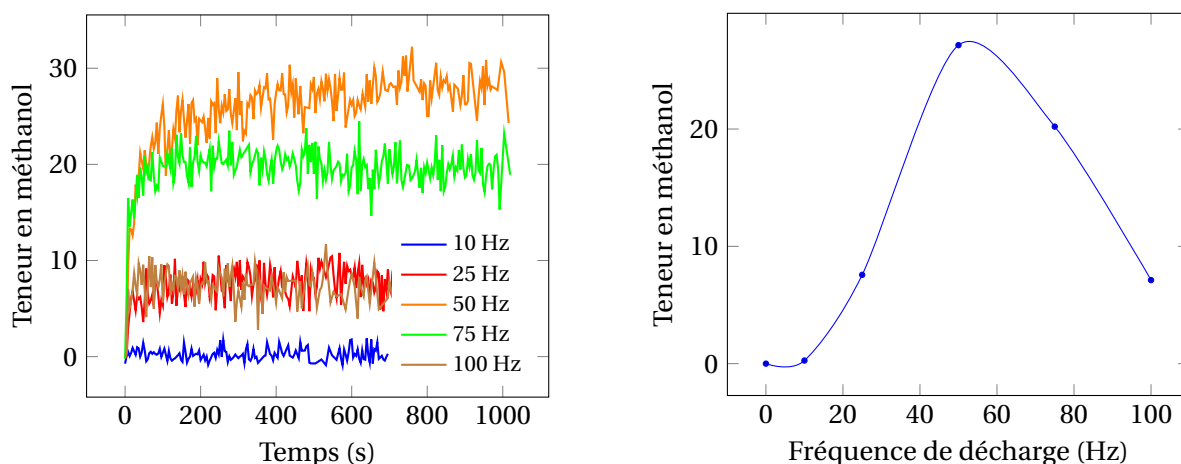
(a) Suivi temporel pour différentes fréquences.

(b) Suivi des teneurs en fonction de la fréquence.

Figure 1.10 – Suivi des teneurs d'acétaldéhyde résiduel issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).

Le méthanol : La teneur en méthanol augmente rapidement avec la fréquence de décharge pour atteindre un maximum d'émission à 25 ppm pour une fréquence de 50 Hz, puis décroît rapidement pour des fréquences supérieures (figure 1.11).

L'évolution temporelle indique que le temps et la chaleur n'ont pas d'influence lorsque la teneur est inférieure à 10 ppm. En effet, que la fréquence soit de 25 Hz, ou de 100 Hz, aucune évolution temporelle n'est observée, ou tout du moins, le maximum est très rapidement atteint contrairement à l'évolution temporelle pour des fréquences de 50, ou 75 Hz. Lors du suivi temporel, lorsque la fréquence de décharge est de 75 Hz, on observe une montée identique à la courbe correspondant à 50



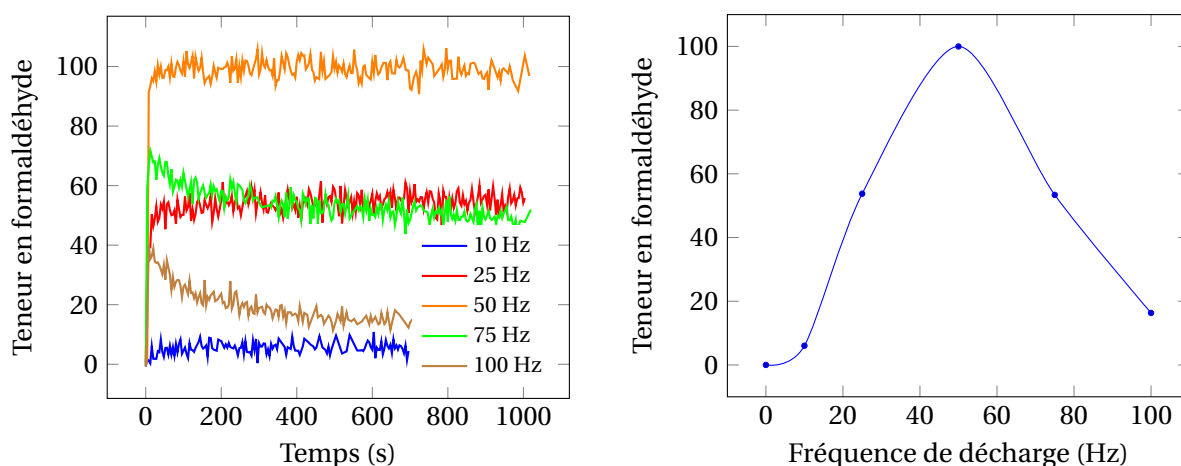
(a) Suivi temporel pour différentes fréquences.

(b) Suivi des teneurs en fonction de la fréquence.

Figure 1.11 – Suivi des teneurs du méthanol issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).

Hz entre 0 et 75 secondes après le début de fonctionnement de la décharge. Pour des durées plus longues, la teneur du méthanol diminue pour une fréquence de décharge de 75 Hz, alors qu'elle augmente pour une fréquence de décharge de 50 Hz. En accord avec l'interprétation donnée précédemment, tout se passe comme si l'énergie spécifique augmentait au cours du temps : à 50 Hz la teneur en méthanol est croissante avec E_s , alors qu'elle est nettement décroissante à 75 Hz. À 25 et 100 Hz ces tendances sont les mêmes, mais difficiles à mettre en évidence à cause du faible rapport signal sur bruit.

Formaldéhyde Le formaldéhyde est le composé détecté majoritairement. De la même manière que pour le méthanol, la teneur en formaldéhyde en sortie de décharge augmente avec la fréquence de décharge pour atteindre un maximum de 100 ppm à 50 Hz, puis diminue lorsque la fréquence augmente (figure 1.12).



(a) Suivi temporel pour différentes fréquences.

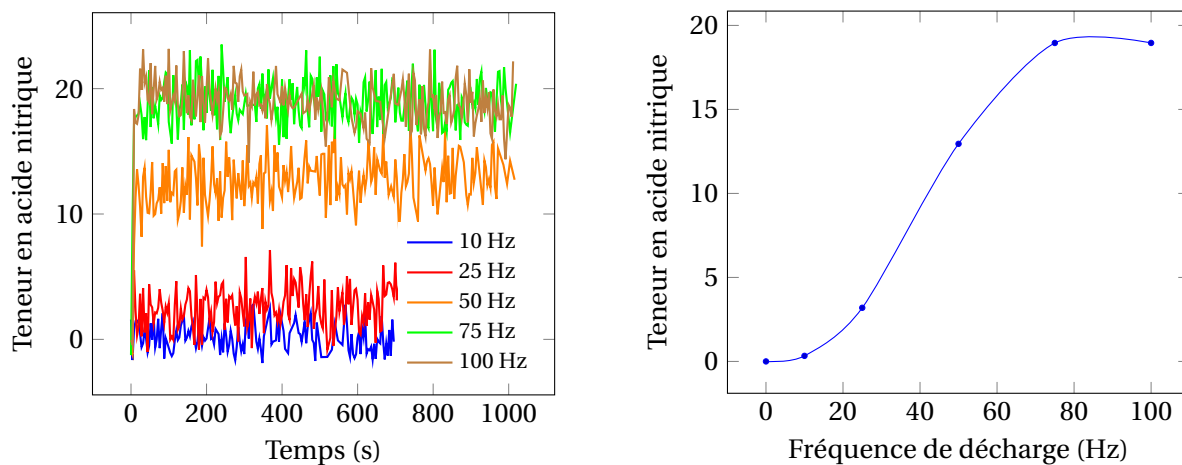
(b) Suivi des teneurs en fonction de la fréquence.

Figure 1.12 – Suivi des teneurs du formaldéhyde issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).

On observe aussi, mais de manière plus flagrante, la variation de tendance du suivi temporel. Lorsque la teneur du formaldéhyde augmente en fonction de la fréquence de décharge (entre 0

et 50 Hz), on observe une augmentation des teneurs en fonction du temps, alors que lorsqu'une décroissance des teneurs est observée en fonction de la fréquence de décharge, une diminution des teneurs est observée en fonction du temps pendant lequel la décharge est appliquée.

L'acide nitrique et le nitrate de méthyle : L'acide nitrique et le nitrate de méthyle suivent des évolutions similaires (figure 1.13) : leurs teneurs augmentent lorsque la fréquence de décharge augmente. On observe, dans les deux cas, un point d'inflexion entre 25 Hz et 50 Hz et une stabilisation des teneurs pour des fréquences de décharge supérieures à 75 Hz.

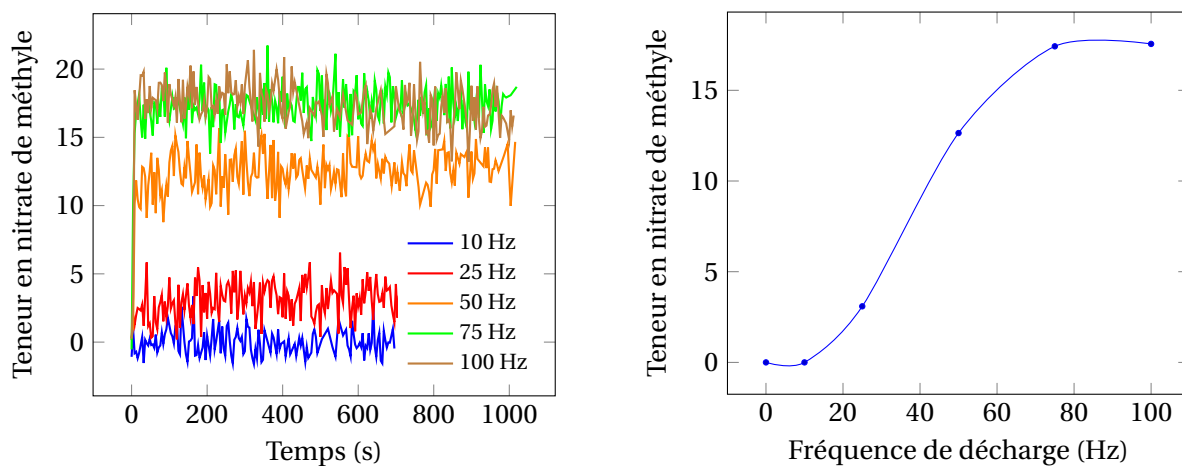


(a) Suivi temporel pour différentes fréquences.

(b) Suivi des teneurs en fonction de la fréquence.

Figure 1.13 – Suivi des teneurs de l'acide nitrique issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).

En accord avec les interprétations précédentes, le suivi temporel indique une augmentation des teneurs au cours du temps pendant lequel la décharge est maintenue sauf pour la fréquence de 100 Hz.



(a) Suivi temporel pour différentes fréquences.

(b) Suivi des teneurs en fonction de la fréquence.

Figure 1.14 – Suivi des teneurs du nitrate de méthyle issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).

Le nitrite de méthyle est en concentration trop faible (< 6 ppm) pour que le suivi temporel puisse être présenté. En fonction de la fréquence de décharge, il présente le même profil que les deux autres composés azotés.

Devenir des atomes de carbone

Sur les atomes de carbone de l'acétaldéhyde dégradé dans la décharge, un pourcentage $\%C_{M_i}$ se retrouve dans le composé M_i en sortie de décharge. Comme une molécule d'acétaldéhyde contient 2 atomes de carbone, $\%C_{M_i}$ est donné par la relation suivante :

$$\%C_{M_i} = 100 \times \left(\frac{N_{C_{M_i}} \cdot X_{M_i}}{2 \cdot (X_{acétaldéhyde(initial)} - X_{acétaldéhyde(défecté)})} \right) \quad (1.34)$$

$N_C(M_i)$, nombre de carbone présent dans la molécule M_i ,

$X_C(M_i)$, teneur détectée du composé M_i (en ppm).

En traçant les valeurs du %C pour les 6 molécules détectées avec BTrap 2 (figure 1.15), on observe que le %C de toutes les molécules oxygénées augmente pour de faibles valeurs de fréquence (soit de faibles valeurs d'énergie spécifique) puis diminue lorsque la fréquence de décharge augmente. Par contre, le %C des molécules azotées a tendance à augmenter avec la fréquence de décharge.

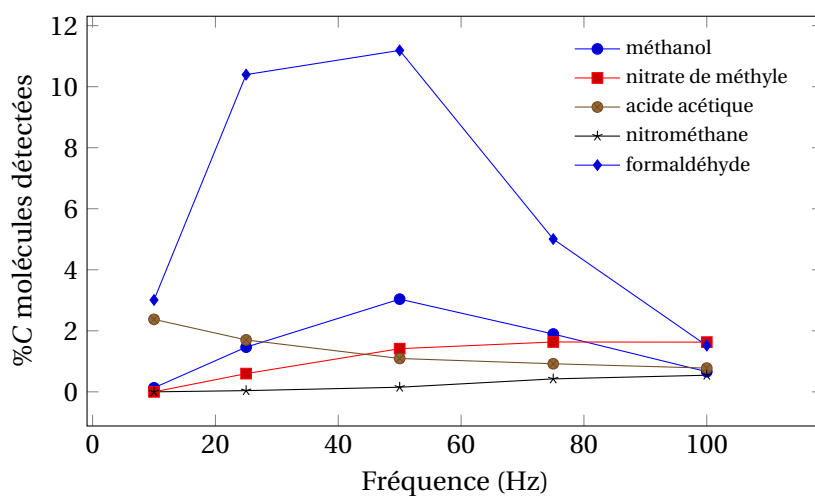


Figure 1.15 – Devenir des atomes de carbone en fonction de la fréquence de décharge.

Le pourcentage d'atomes de carbone %C présent dans l'ensemble des molécules émises détectées, égal à la somme des pourcentages individuels $\%C_{M_i}$, est présenté dans la 1.16.

Comme on pouvait l'espérer, aux fréquences les plus élevées, l'émission de COV est faible. Cependant, pour une fréquence de 100 Hz à laquelle l'acétaldéhyde est totalement dégradé, plus de 5 % du carbone de l'acétaldéhyde dégradé reste encore sous forme de COV.

Les atomes de carbone qui ne sont pas détectés sont vraisemblablement dégradés en CO et en CO₂. Il est important de différencier le CO du CO₂ pour pouvoir juger de l'efficacité du système de dépollution / dégradation. Autant le CO₂ est un gaz relativement inoffensif, autant le CO est un gaz mortel même à de très faibles teneurs.

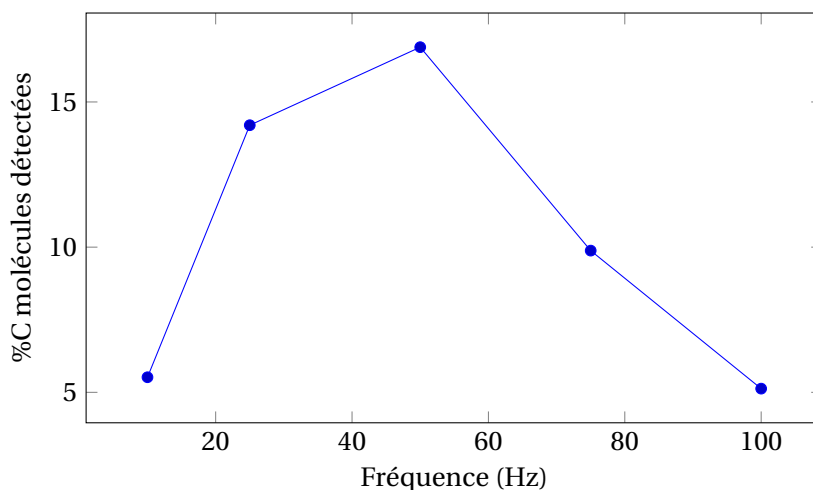
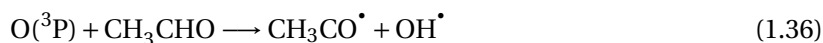
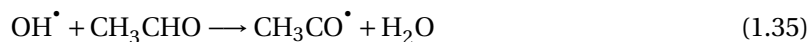


Figure 1.16 – Somme des %C des molécules détectées en fonction de la fréquence de décharge.

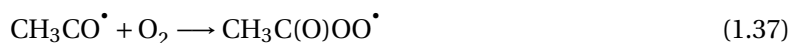
Mécanismes possibles

Les mécanismes envisagés ici sont inspirés des mécanismes rencontrés en chimie atmosphérique, car la dégradation d'autres composés dans les mêmes conditions de décharge conduit à des produits similaires aux produits de dégradation atmosphérique [216].

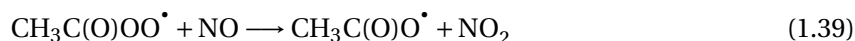
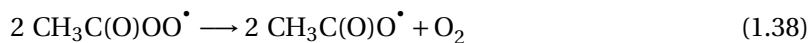
Les principaux réactifs initiant les réactions aboutissant aux composés détectés sont OH^\bullet ou $\text{O}(^3\text{P})$. Ils réagissent sur l'acétaldéhyde pour former $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$.



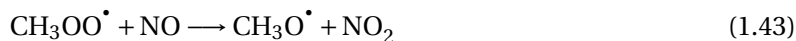
$\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ réagit ensuite sur l'oxygène pour former $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$.



$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\bullet$ réagit soit sur lui-même soit sur NO pour former $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$.

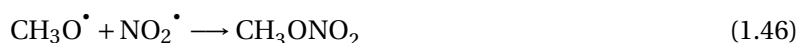


$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ se dissocie en CH_3^\bullet et en CO_2 , CH_3^\bullet réagit ensuite sur O_2 pour former $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ qui réagit à son tour formant ainsi $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$



$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ réagit suivant trois voies : soit avec O_2 pour former du formaldéhyde, soit avec NO^\bullet pour

former le nitrite de méthyle, soit avec NO_2^\bullet pour former le nitrate de méthyle.



CH_3^\bullet réagit sur OH^\bullet pour former le méthanol



Et enfin OH^\bullet réagit sur NO_2^\bullet ce qui aboutit à la formation de l'acide nitrique.



Les molécules carbonées formées se dégradent à leur tour dans la décharge, par réaction avec OH^\bullet ou $\text{O}(^3\text{P})$. À forte énergie, il est probable que les produits finaux de dégradation soient CO , CO_2 , NO et NO_2 .

1.4 Conclusion

Cette étude a permis d'identifier de nombreux composés lors de la dégradation de traces d'acétaldéhyde dans un plasma de N_2 et dans un plasma $\text{N}_2\text{-O}_2$, notamment des composés qui n'avaient pas été identifiés par GC-MS. La quantification faite sur les composés majoritaires est comparable à celle effectuée sur GC-MS. Par contre, la comparaison avec les données obtenues par FT-IR sur l'exemple de HCN semble montrer que le FT-IR fournit une quantification plus fiable aux faibles teneurs, alors que le BTrap 2 donne une quantification plus juste aux fortes teneurs.

La collaboration avec le LPGP a permis de mettre en évidence l'avantage du temps réel des spectromètres de masse BTrap lors des suivis temporels. En effet, les évolutions des teneurs, lentes mais nettes lorsque la décharge est en fonctionnement ont été mises en évidence grâce à un échantillonnage rapide. Ces évolutions sont de l'ordre de la dizaine de minutes. La GC-MS ou la $\mu\text{-GC}$ peut faire des analyses toutes les 5 minutes, les variations entre les différentes valeurs obtenues pour une même fréquence de décharge étaient donc attribuées aux incertitudes des mesures. Des études complémentaires et des simulations de réaction en modélisant l'augmentation de la température qui modifie les constantes de vitesse des réactions, la densité du gaz et d'autres facteurs sont à réaliser afin de mieux comprendre ces évolutions temporelles. En effet, cela paraît important, notamment pour une application industrielle de ce type de décharge, afin de dépolluer des airs viciés, si le système doit fonctionner en continu. Il se pourrait qu'au bout de quelques heures, les systèmes proposant une dégradation complète des polluants ne le fassent plus, à cause de ces évolutions temporelles. Des études de réactions de dépollution sous décharges plasma en présence de catalyseurs sont en cours au LPGP [222].

2.1 L'ion H_3O^+

2.1.1 Intérêt

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.2 p. 62, la spectrométrie de masse avec ionisation chimique par transfert de proton (PTRMS) est une technique performante pour l'analyse en dynamique de COV. En effet, la PTR est une méthode d'ionisation douce qui permet de simplifier grandement l'interprétation des spectres obtenus, notamment lors d'analyse de mélanges complexes. Le précurseur le plus souvent employé est l'ion H_3O^+ pour plusieurs raisons :

- L'ion H_3O^+ possède une affinité protonique permettant de transférer son proton à la majorité des COV sauf les alcanes et haloalcanes ;
- Cette réaction est sélective. En effet, l'ion H_3O^+ ne réagit pas avec l'azote, l'oxygène ou encore avec tous les autres constituants gazeux de l'air qui possèdent des affinités protoniques inférieures à celles de l'eau ;
- Les constantes de vitesse sont souvent connues expérimentalement, elles sont alors proches de la constante de capture. Il s'agit donc de réactions rapides ;
- Il est alors toujours possible d'obtenir un ordre de grandeur d'une constante de vitesse donnée même si celle-ci n'a pas été mesurée expérimentalement en calculant sa constante de capture ;
- Pour de nombreuses molécules, l'ion H_3O^+ transfère son proton sans fragmenter la molécule ionisée, ce qui se traduira par l'obtention d'un seul pic par composé ionisé simplifiant grandement l'interprétation du spectre en cas de mélange complexe ;
- L'ion H_3O^+ est un ion terminal formé par réaction ion-molécule à partir de l'eau. De plus, le coût, la facilité d'accès ainsi que la non-toxicité de l'eau en font un liquide sûr et facilement accessible ;

En conséquence, l'ion H_3O^+ est un précurseur de choix pour la mesure des COV [238], de l'analyse environnementale [203, 239] aux études agroalimentaires [167], en passant par le domaine médi-

cal car il permet l'analyse des métabolites [158, 240–243] caractéristiques aidant au diagnostic de certaines maladies.

2.1.2 Limitations de H_3O^+ pour un mélange complexe

Les deux principales limitations lors de l'utilisation de l'ion H_3O^+ sont d'une part les risques de dissociation des molécules relativement grosses, d'autre part les pertes d'ion parent par diffusion radiale :

Fragmentation

Nous avons vu au chapitre 3.2.2, p. 66 que des réactions de fragmentation étaient observées pour des molécules complexes : les alcools possédant trois carbones ou plus vont se déshydrater [185], comme les aldéhydes [244, 245] possédant de longues chaînes carbonées. Les alcènes linéaires à partir de six carbones vont subir des ruptures de liaison C–C aboutissant à la formation de séries d'alcènes protonés possédant un nombre de carbones inférieur [246, 247]. Les terpènes en C_{10} fournissent principalement deux ions : la molécule protonée $\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$ et le fragment C_6H_9^+ [248]. Des fragmentations sont aussi observées pour les esters [249, 250], aboutissant à la formation d'acides protonés et d'une molécule d'alcène. Ces fragmentations peuvent même être totales, rendant difficile l'identification de la molécule présente dans l'échantillon. Dans ces différents cas, des études bibliographiques et des études de réactivité complémentaires sur des composés purs sont nécessaires pour déterminer la composition de l'échantillon.

Perte par diffusion radiale

Par ailleurs, l'ion H_3O^+ (m/z 19) est un ion plus léger que les molécules de la matrice, ici N_2 et O_2 de masses respectives 28 et 32 u. Au cours de la réaction chimique, le précurseur subit un grand nombre de collisions non réactives notamment avec les molécules de la matrice. Une partie des ions piégés dans la cellule est perdue par diffusion axiale et/ou radiale. Cet effet est plus important pour un ion léger que pour un ion lourd. Des études précédemment réalisées dans le groupe et à AlyXan montrent que les ions sont lentement perdus lors du piégeage en présence d'air. La majorité des ions restent à proximité de l'axe de la cellule lors du piégeage ce qui permet de réaliser des études cinétiques dans les instruments BTrap et MICRA [195].

Cependant, l'effet des collisions est d'étaler le nuage d'ions. Ceci est d'autant plus vrai que ces ions sont plus légers. Lors de l'excitation, cet étalement subsistera. Au cours de la détection, les ions trop proches des parois sont éjectés, les ions trop proches de l'axe ne sont plus détectés [251], et le déphasage entre les ions s'amplifie, ce qui conduit à l'amortissement progressif du signal transitoire. Le signal produit par un nuage d'ions très étalé dès le début de la détection (ions légers) va donc être amorti rapidement, par rapport à un nuage d'ions bien localisé (ions lourds). L'influence des collisions avec le gaz résiduel au cours de la détection joue dans le même sens, en favorisant la perte des ions légers. La « durée utile » de la détection, durée pendant laquelle le transitoire est exploitable pour l'ensemble des ions, risque donc d'être diminuée par la présence d'un précurseur léger. Les différents mécanismes d'éjection collisionnelle d'ions piégés dans une cellule ICR ont été récemment discutés et modélisés [252].

Plus généralement, avec de nombreux types de spectromètres de masse, l'utilisation d'un ion précurseur d'ionisation chimique nettement plus léger que les ions à détecter augmente le risque de discrimination en masse : les ions les plus légers peuvent être mieux détectés que les ions plus lourds, ce qui induit une distorsion des intensités détectées et entraîne une erreur sur la quantification. La discrimination en masse est rencontrée avec de nombreux détecteurs : quadripôles [253], pièges quadripolaires 3D ou linéaires [254].

Enfin, dans les pièges à ions quadripolaires pour l'analyse de traces, 3D [255] ou linéaires [256] la détection est faite en présence d'un gaz tampon léger devant les ions à détecter, en général de l'hélium. Si tous les ions à détecter étaient plus lourds que les molécules d'air, ce qui n'est pas le cas avec H_3O^+ , on pourrait espérer rendre la détection possible en présence d'air, ce qui éviterait une dilution de l'échantillon.

2.1.3 L'ionisation chimique appliquée aux études de thermodégradation de matériaux

Lors de la thermodégradation de matériaux, les COV émis sont souvent des molécules lourdes qui se fragmentent au cours de leur protonation par H_3O^+ . Par exemple, lors de la pyrolyse du polyéthylène, plus de 200 composés différents sont émis [257], notamment des alcènes connus pour se fragmenter [247].

De plus, les constituants du mélange de COV émis à un instant donné de la thermodégradation sont en proportions très variables, c'est le cas du PMMA dont les résultats sont présentés au chapitre 3, p. 171. Les constituants ultra-minoritaires sont souvent les plus intéressants, car leur nature peut donner des indices sur la structure détaillée du polymère (groupements en bout de chaîne par exemple), ou encore sur le mécanisme de dégradation.

Cela pose deux principaux problèmes :

- Il sera difficile de déterminer si l'apparition d'un pic provient de la protonation d'une molécule réellement émise par le matériau ou s'il s'agit d'un fragment formé lors de l'étape d'ionisation par H_3O^+ d'une autre molécule ;
- Pour quantifier un composé qui se fragmente, il est nécessaire de sommer les intensités des pics correspondant à tous les fragments. Il est donc important de connaître les fragments correspondant à chaque molécule. Cela se complique quand le rapport m/z d'un fragment correspond aussi au rapport m/z d'un ion provenant de la protonation d'un autre constituant possible du mélange, directement ou après fragmentation.

2.2 Choix d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique

Le but est de trouver un nouveau précurseur d'ionisation chimique induisant moins de fragmentation des analytes que H_3O^+ , et de préférence plus lourd. Le type de réaction envisagé reste le transfert de proton, méthode simple et particulièrement généraliste. Cette méthode est bien adaptée à l'analyse des produits de thermodégradation qui sont en général des molécules insaturées ou oxygénées.

La fragmentation de l'analyte protoné ne peut se produire que si son énergie interne est supérieure à l'énergie nécessaire à la dissociation. Au cours de la réaction de transfert de proton,

l'énergie interne maximale de l'analyte protoné nouvellement formé est égale en valeur absolue à l'enthalpie de la réaction, l'énergie cinétique des ions étant négligeable dans le piège ICR. Cette exothermicité devra être aussi faible que possible si l'on veut limiter la fragmentation. Elle est facile à prévoir à l'aide des tables : c'est la différence d'affinités protoniques PA(A) - PA(P). Si le précurseur est H₃O⁺, elle s'exprimera par PA(A) - PA(H₂O). Pour que le taux de fragmentation soit plus faible avec un précurseur PH⁺ qu'avec H₃O⁺, il faut donc que l'affinité protonique de P soit supérieure à celle de l'eau. Une autre raison justifiant le choix PA(P) > PA(H₂O) est la nécessité d'éviter la réaction de PH⁺ avec l'eau, qui est le constituant résiduel toujours présent dans la cellule ICR. Cependant, le nouveau précurseur doit pouvoir ioniser la majorité des COV ionisés par l'ion H₃O⁺. Son affinité protonique doit alors être inférieure à 720-725 kJ.mol⁻¹ environ.

Au cours de la réaction d'ionisation chimique le nouveau précurseur ne doit subir aucune fragmentation par collision et n'avoir avec les analytes aucune réactivité autre que le transfert de proton. Pour être facilement isolable dans la cellule, il doit de plus être un ion terminal. Par ailleurs, la molécule P doit être facile à utiliser, c'est-à-dire stable, non toxique et si possible de coût raisonnable.

Aussi, le nouveau précurseur ne doit pas contenir d'atome possédant de nombreux isotopes, c'est pourquoi les molécules chlorées sont exclues.

Le tableau 2.1 répertorie les molécules qui ont une affinité protonique respectant les conditions évoquées dans le paragraphe précédent. Dans un souci de simplification, nous nous sommes focalisés sur les molécules organiques.

Tableau 2.1 – Liste des molécules possédant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau et inférieure à 730 kJ.mol⁻¹ [150].

AP (kJ.mol ⁻¹)	Molécule	AP (kJ.mol ⁻¹)	Molécule	AP (kJ.mol ⁻¹)	Molécule
691	H ₂ O	698,8	C ₃ H ₂ F ₄ O	707,8	H ₂ Se
691,2	(CF ₃) ₂ C(OH)CH ₃	699	CHP	710,2	SiS
691,7	CH ₃ I	699,4	CHF ₃ O ₃ S	711,7	CF ₃ COOH
692	CF ₃ CF ₂ CN	699,4	B ₅ H ₉	712,9	CH ₂ O
693,2	CF ₃ (CF ₂) ₂ CN	699,4	C ₂ HF ₃	712,9	HCN
693,4	C ₂ H ₅ Cl	699,4	H ₂ SO ₄	713,4	GeH ₄
694	PF ₃ O	700	H ₃ SiO	715,6	CFH ₂ CH ₂ OH
695,3	PF ₃	700,2	CF ₃ CH ₂ OH	718,7	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F ₂
696	Pd	700,4	C ₆ H ₂ F ₄	719,2	CF ₃ OCH ₃
696,2	C ₂ H ₅ Br	702,3	(CF ₃ CH ₂) ₂ O	720,1	CClN
697,4	C ₂ H ₇ B ₅	703,3	CF ₃ NO	722,1	CCl ₃ CHO
698	PS	705	H ₂ S	722,3	C ₃ H ₂ N ₂

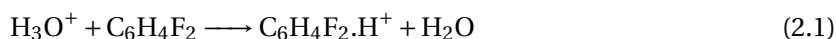
Une molécule répondant à l'ensemble de ces critères est le *p*-difluorobenzène. Cette molécule de formule brute C₆H₄F₂, et de rapport *m/z* 114,036 possède une affinité protonique de 718,7 kJ.mol⁻¹. La stabilité du cycle benzénique et des liaisons C–F rend improbable la fragmentation de la molécule protonée. La taille de la molécule lui assure une masse suffisante et permet de répartir son énergie interne sur plusieurs modes vibrationnels. Par rapport à ses isomères *ortho* et *para*, c'est lui qui a l'affinité protonique la plus basse. Il n'est ni toxique, ni corrosif, de plus il est bon marché. Il est cependant inflammable.

2.3 Mise au point des conditions d'utilisation de l'ion *p*-difluorobenzène protoné

2.3.1 Préparation du *p*-difluorobenzène protoné

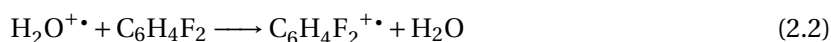
L'ion précurseur utilisé sera le *p*-difluorobenzène protoné $C_6H_5F_2^+$. Contrairement à l'ionisation électronique de la molécule d'eau qui conduit au précurseur H_3O^+ par l'intermédiaire d'un ion radicalaire très réactif, l'ionisation électronique du *p*-difluorobenzène n'est pas une méthode adaptée à la préparation du précurseur. En effet, l'ionisation électronique du *p*-difluorobenzène fournit majoritairement l'ion *p*-difluorobenzène radicalaire $C_6H_4F_2^{+\bullet}$, ainsi que de nombreux fragments. Cet ion est terminal et ne réagit pas avec le *p*-difluorobenzène neutre. En conséquence, il est nécessaire d'utiliser une réaction de protonation pour obtenir le *p*-difluorobenzène protoné.

Cela est relativement facile sur les instruments FT-ICR; il suffit de produire l'ion H_3O^+ , et de faire réagir de manière totale le *p*-difluorobenzène pour obtenir l'ion *p*-difluorobenzène protoné selon la réaction :



2.3.2 Mise en place de la séquence analytique

L'objectif est de n'obtenir que l'ion précurseur *p*-difluorobenzène protoné, dans un temps le plus court possible, tout en introduisant dans l'instrument des pressions d'eau et de *p*-difluorobenzène les plus faibles possible. Dans un premier temps, l'ion H_3O^+ va être produit comme pour une séquence classique présenté au chapitre 1.1.3, p. 91. Les pressions introduites sont de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ torr à $2 \cdot 10^{-6}$ torr pour permettre à l'ion radicalaire $H_2O^{+\bullet}$ de réagir rapidement avec la vapeur d'eau pour fournir l'ion H_3O^+ . En effet, si le *p*-difluorobenzène est introduit alors que l'ion $H_2O^{+\bullet}$ est encore présent, il y aura formation de l'ion radicalaire terminal $C_6H_4F_2^{+\bullet}$ par la réaction de transfert de charge :



Cette réaction est spontanée car l'énergie d'ionisation du *p*-difluorobenzène (9,15 eV) est inférieure à celle de l'eau (12,6 eV). La formation de $C_6H_4F_2^{+\bullet}$ même en faible quantité doit impérativement être évitée car il peut réagir sur certains analytes, dont l'énergie d'ionisation est inférieure à 9,2 eV, par transfert de charge éventuellement suivi de fragmentation. De plus, nous avons constaté que cet ion est parfaitement stable en présence d'air, d'eau ou de *p*-difluorobenzène. Pour être certain que cette réaction ne se produit pas, il est nécessaire d'ajuster la séquence et les pressions d'introduction de manière à introduire le *p*-difluorobenzène au moment où il n'y a plus d'ion $H_2O^{+\bullet}$. Pour optimiser la date d'introduction du *p*-difluorobenzène, nous avons détecté les ions présents dans la cellule 400 ms après l'introduction de l'eau, puis augmenté le Pt jusqu'à la conversion totale de l'ion $H_2O^{+\bullet}$. De la même manière, nous devons faire en sorte qu'au moment d'introduire l'analyte, la cellule contienne exclusivement des ions $C_6H_5F_2^+$ sans trace d'ion H_3O^+ . Pour cela, une éjection des ions H_3O^+ est appliquée juste avant l'introduction du gaz réactant. La séquence résultant de ce travail d'optimisation est présentée dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Séquence utilisée lors des études cinétiques par PTR avec l'ion *p*-difluorobenzène et un gaz réactant pur.

temps (ms)	action	durée	commentaires
130	H ₂ O	10 ms	$P_{introduit}$ 1-2 · 10 ⁻⁶ Torr
160	IE (70 eV)	10 ms	
500	C ₆ H ₄ F ₂	10 ms	$P_{introduit}$ 1-2 · 10 ⁻⁶ Torr
969	excit		éjection de l'ion H ₃ O ⁺
1000	gaz réactant	$t_{variable}$	
2000	Detect	2 ms	Swift 100% 1500-15 kHz Tension d'excitation : V _e = 2,4 V
3500	loop		

La constante de vitesse de la réaction entre l'ion H₃O⁺ et le *p*-difluorobenzène a été déterminée au cours de ces expériences préliminaires. Elle est de l'ordre de 2 · 10⁻⁹ cm³.s⁻¹.

2.4 Mesures cinétiques sur les BTrap

Pour vérifier le potentiel de l'ion C₆H₅F₂⁺ comme précurseur d'ionisation chimique, nous allons étudier sa réactivité sur différentes molécules.

Ces expériences auront pour objectifs de déterminer :

- les produits et rapports de branchement des réactions ;
- les constantes de vitesse de réaction.

et de comparer les résultats avec ceux obtenus pour l'ion H₃O⁺.

Les expériences de cinétique consistent à faire varier le temps de réaction utilisé ou la pression du gaz introduit dans l'instrument. Ici, nous ferons varier le temps de réaction, en introduisant à chaque cycle une quantité de gaz plus importante que la précédente, augmentant ainsi le taux d'avancement de la réaction. La quantité de gaz introduite est mesurée en temps réel (*cf.* chapitre 1.2.2 p. 96).

2.4.1 Traitement cinétique des résultats expérimentaux

Les réactions ion-molécule sont des réactions bimoléculaires dont la cinétique est régie par une constante de vitesse k . Dans le cas où la réaction est une réaction de transfert de proton et qu'elle conduit à un seul produit :



PH⁺, précurseur d'ionisation chimique protoné, ici C₆H₄F₂.H⁺,

A, analyte,

P, précurseur moléculaire,

AH⁺, ion analyte protoné,

k , constante de vitesse de la réaction (cm³.s⁻¹).

Ce cas d'une réaction sans fragmentation permet de développer les calculs mettant en parallèle les deux méthodes possibles de traitement des données. Par la suite, seule la méthode n° 2 utilisée dans ce travail sera prise en compte.

Méthode n° 1

La quantité de gaz introduit est supposée être proportionnelle au temps d'ouverture de la vanne t_{prog} programmé dans la séquence. Dans ce cas, la bouffée de gaz est assimilée à un signal carré de longueur t_{prog} et d'amplitude P_{stab} (cf. chapitre 1.2.2 p. 96). Cette méthode a été utilisée pour les premières expériences, lorsque la mesure du Pt n'était pas encore opérationnelle. La mesure de la pression, dans ce cas, se fait lorsque la vanne d'introduction est ouverte en continu et que la pression est stabilisée à une valeur P_0 . Les premières caractérisations de MICRA par ionisation du gaz présent dans la cellule avaient montré que pour des temps d'ouverture t_{prog} relativement longs (de l'ordre de la centaine de ms) le profil de pression est proche d'un créneau de largeur t_{prog} et de hauteur P_0 et que l'intégrale $\int P(t)dt$ reste égale au produit $t_{\text{prog}} \times P_0$ sur pratiquement toute la gamme de t_{prog} .

Cette méthode fonctionne bien en général mais possède des limites, en particulier dans deux cas.

D'une part, pour les valeurs très faibles de t_{prog} (quelques ms) la quantité de gaz introduite s'écarte du produit $t_{\text{prog}} \times P_0$ et de plus, elle est peu reproductible.

D'autre part, elle peut induire des erreurs si, dans la séquence, l'échantillon est introduit en présence d'un autre gaz résiduel dont la pression n'est pas encore redescendue à zéro. C'est le cas avec la séquence utilisée pour ces études cinétiques, le gaz résiduel étant le *p*-difluorobenzène. C'est pourquoi nous avons développé un dispositif permettant la mesure en temps réel de la pression dans la cellule. On en déduit la quantité de gaz introduit.

Méthode n° 2

Le Pt est mesuré à chaque séquence.

$$P.t = \int P(t) dt \quad (2.4)$$

Nous avons vu dans le chapitre 1.2.2 p. 96 que la mesure de la pression instantanée dans l'enceinte et l'intégration du signal obtenu permettent de déterminer pour chaque impulsion de gaz une grandeur notée Pt proportionnelle à la quantité de gaz introduite pour cette impulsion. Le tracé de Pt en fonction de t_{prog} donne une droite comme attendu, si l'on exclut les valeurs de t_{prog} inférieures à une trentaine de ms. La pente de cette droite est déterminée dans chaque expérience et notée *p*.

Nous pouvons alors définir un « temps corrigé » $t_{\text{cor}} = P.t/p$. Ce « temps corrigé » représente mieux que t_{prog} le « temps de réaction » à utiliser dans le traitement cinétique. La durée t_{cor} est la durée de l'impulsion idéale en forme de signal rectangulaire, qui délivrerait dans la cellule la même quantité de gaz Pt que celle mesurée sur l'impulsion réelle.

Pour l'étude cinétique des réactions, nous exprimerons le temps de réaction par $t_{\text{cor}} = P.t/p$, plutôt que par t_{prog} . La valeur du temps de réaction sera alors déduite de la mesure de Pt, effectuée automatiquement pour chaque acquisition. Nous exprimerons donc les abondances relatives des ions prévues par les modèles cinétiques en fonction de la variable Pt, au lieu de les exprimer en fonction de t_{prog} .

La vitesse de disparition du précurseur s'écrit :

$$\frac{d[\text{PH}^+]}{dt_{cor}} = -k[\text{A}][\text{PH}^+] = p \cdot \frac{d[\text{PH}^+]}{d(P.t)} \quad (2.5)$$

Le nombre d'ions dans la cellule est de l'ordre de 10^6 , le nombre de molécules de gaz de l'ordre de 10^{10} pour une pression de 10^{-7} mbar. Comme $[\text{A}] \gg [\text{PH}^+]$, on considère que la variation de $[\text{A}]$ est négligeable par rapport à celle de $[\text{PH}^+]$, la réaction est donc considérée comme étant une réaction de pseudo-ordre 1. La constante apparente k_{ap} est donc introduite.

$$k_{ap} = k[\text{A}] \quad (2.6)$$

En posant

$$k' = \frac{k_{ap}}{p} = \frac{k[\text{A}]}{p} \quad (2.7)$$

en injectant l'équation 2.7 dans l'équation 2.5

$$\frac{d[\text{PH}^+]}{d(P.t)} = -k'[\text{PH}^+] \quad (2.8)$$

La résolution de cette équation différentielle donne le résultat suivant en utilisant la condition initiale : à $P.t = P.t_0$, on a $[\text{PH}^+] = [\text{PH}^+]_0$. Le terme $P.t_0$ s'explique par la présence d'une pression résiduelle dans l'enceinte à vide liée à l'introduction des précurseurs.

$$[\text{PH}^+] = [\text{PH}^+]_0 \cdot e^{-k'(P.t - P.t_0)} \quad (2.9)$$

Pour normaliser les intensités, comme le nombre d'ions reste constant dans la cellule, on pose :

$$(\text{PH}^+) = [\text{PH}^+] / [\text{PH}^+]_0 \text{ et } (\text{M}_i\text{H}^+) = [\text{M}_i\text{H}^+] / [\text{PH}^+]_0.$$

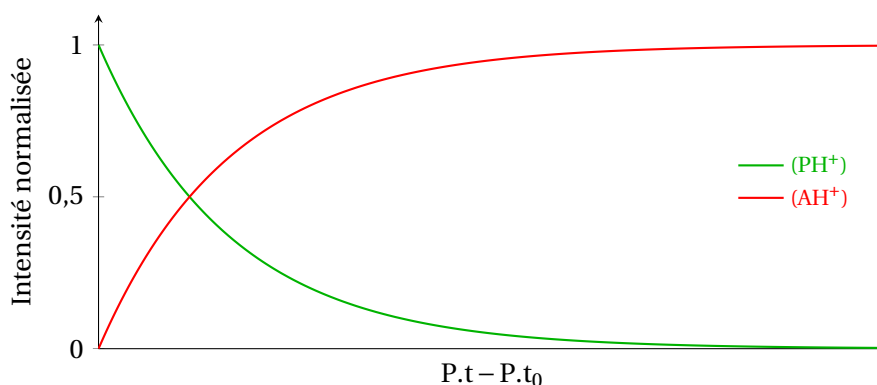
L'expression de l'intensité normalisée de l'ion précurseur en fonction de $P.t$ est :

$$(\text{PH}^+) = e^{-k'(P.t - P.t_0)} \quad (2.10)$$

et l'intensité normalisée de l'analyte protoné en fonction de $P.t$ est :

$$(\text{AH}^+) = 1 - e^{-k'(P.t - P.t_0)} \quad (2.11)$$

Le profil cinétique d'une réaction d'ordre 1 est présenté ci-dessous :



Les courbes expérimentales obtenues donnant l'abondance relative des ions en fonction de Pt seront donc modélisées en utilisant ces équations analytiques. L'ajustement des paramètres k' et $P.t_0$ permettra la détermination de k' puis de k , comme expliqué plus loin.

Cependant, il existe d'autres types de réactions plus complexes. Dans tous les cas, la décroissance du précurseur est modélisée selon l'équation ci-dessus. Les expressions analytiques des abondances relatives des produits sont présentées ci-dessous, en se limitant aux types de réactions rencontrés lors de l'étude et utilisés lors de modélisations cinétiques.

2.4.2 Réactions parallèles

Dans le cas où la réaction de PH^+ sur A conduit à deux produits non réactifs sur A, par exemple AH^+ et un fragment F^+ avec un rapport de branchement α :



Les équations analytiques donnant les intensités normalisées des différentes espèces ioniques en fonction du Pt sont présentées ci-dessous :

L'ion réactif PH^+ :

$$(PH^+) = e^{-k(P.t-P.t_0)} \quad (2.14)$$

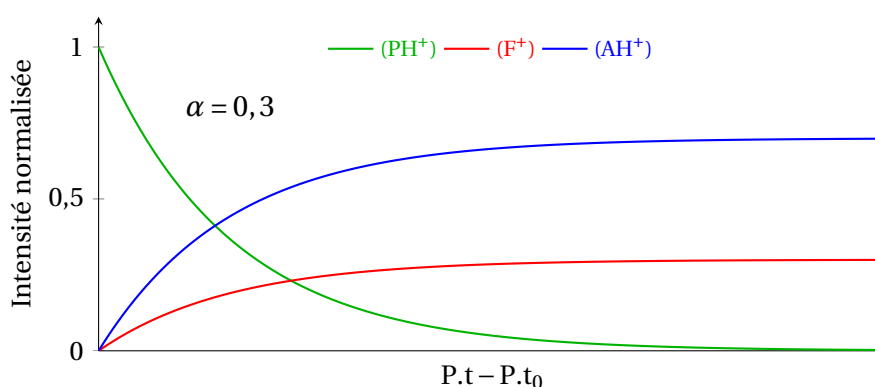
L'ion analyte protoné AH^+ :

$$(AH^+) = \alpha \left(1 - e^{-k(P.t-P.t_0)} \right) \quad (2.15)$$

L'ion fragment F^+ :

$$(F^+) = (1 - \alpha) \left(1 - e^{-k(P.t-P.t_0)} \right) \quad (2.16)$$

Le profil cinétique d'une réaction en parallèle avec une rapport de branchement $\alpha = 0,3$ est présenté ci-dessous :



La situation où la réaction suit plus de deux voies parallèles est traitée de manière analogue. Si ces voies sont au nombre de n en tout, chacune est caractérisée par un rapport de branchement α_i avec $\sum_i \alpha_i = 1$. L'abondance relative d'un produit F_i^+ s'exprime par :

$$(F_i^+) = \alpha_i \left(1 - e^{-k(P.t-P.t_0)} \right) \quad (2.17)$$

2.4.3 Réactions successives

Il est possible que le produit de fragmentation obtenu par réaction ion-molécule entre l'ion réactif et la molécule A étudiée réagisse à son tour sur la molécule A. Ce fragment peut souvent être lui-même un bon réactif de protonation. Cette réaction secondaire conduira alors à l'analyte protoné AH^+ . Nous nous intéressons d'abord au cas relativement simple où la réaction primaire correspond à une réaction de fragmentation totale, conduisant au fragment FH^+ .



Les équations analytiques donnant les intensités normalisées des différentes espèces ioniques en fonction du $P.t$ sont présentées ci-dessous :

L'ion réactif PH^+ :

$$(PH^+) = e^{-k_1'(P.t-P.t_0)} \quad (2.20)$$

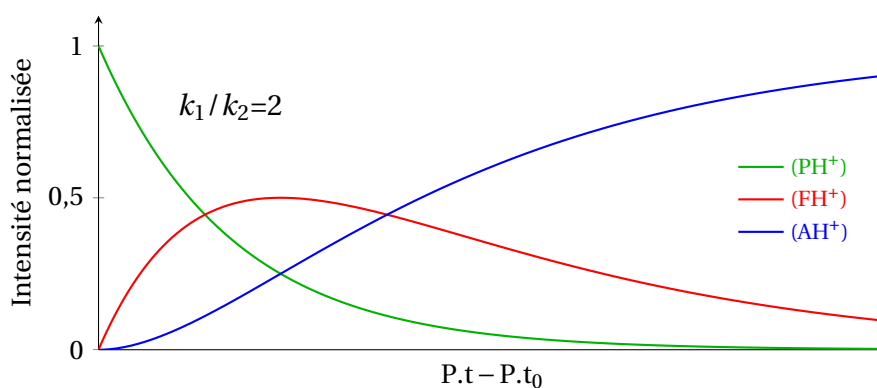
L'ion fragment F^+ :

$$(F^+) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1'(P.t-P.t_0)} - e^{-k_2'(P.t-P.t_0)} \right) \quad (2.21)$$

L'ion analyte protoné AH^+

$$(AH^+) = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1'(P.t-P.t_0)} - k_1 e^{-k_2'(P.t-P.t_0)} \right) \quad (2.22)$$

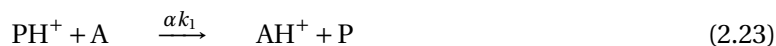
Le profil cinétique d'une réaction successive avec $k_1/k_2 = 2$ est présenté ci-dessous :



2.4.4 Réactions parallèles et successives

Nous rencontrons ici une situation dérivée des deux précédentes : l'analyte est protoné directement avec un rapport de branchement α , et le deuxième produit de réaction réagit à son tour avec l'analyte. Une complication supplémentaire est apportée si le produit de réaction secondaire n'est autre que l'analyte protoné AH^+ formé également par la réaction primaire. Ce cas est décrit

ci-dessous.



Les équations analytiques donnant les intensités normalisées des différentes espèces ioniques en fonction du $P.t$ sont présentées ci-dessous :

L'ion réactif PH^+

$$(\text{PH}^+) = e^{-k'_1(P.t - P.t_0)} \quad (2.26)$$

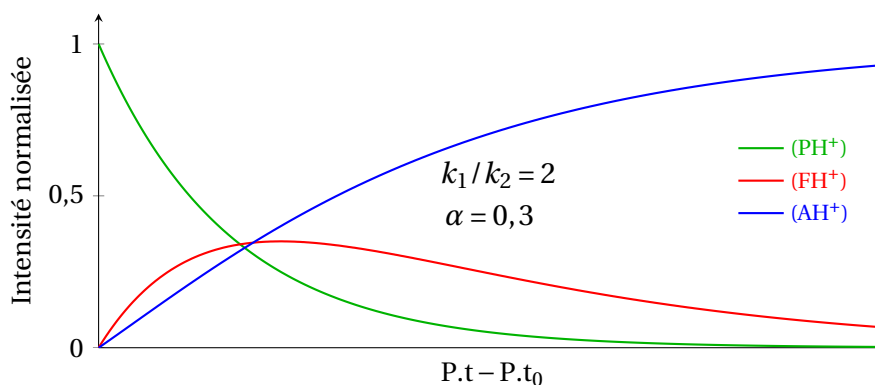
L'ion fragment FH^+

$$(\text{FH}^+) = \frac{k_1(1 - \alpha)}{k_2 - k_1} \left(e^{-k'_1(P.t - P.t_0)} - e^{-k'_2(P.t - P.t_0)} \right) \quad (2.27)$$

L'ion analyte protoné AH^+

$$(\text{AH}^+) = 1 + \frac{k_1(1 - \alpha)}{k_2 - k_1} e^{-k'_2(P.t - P.t_0)} - \frac{k_2 - \alpha k_1}{k_2 - k_1} e^{-k'_1(P.t - P.t_0)} \quad (2.28)$$

Le profil cinétique d'une réaction parallèle et successive avec une rapport de branchement $\alpha = 0,3$ et $k_1/k_2 = 2$ est présenté ci-dessous :



2.4.5 Détermination de la constante cinétique de réaction

La constante k' , qui fournit la constante de vitesse apparente $k_{ap} = pk'$ de la réaction, est obtenue soit par ajustement de la courbe $\text{PH}^+ = f(P.t)$, soit en traçant la droite $-\ln((\text{PH}^+)) = f(P.t)$ et en l'ajustant avec une équation affine pour obtenir sa pente k' . À partir de la constante apparente déterminée grâce à la méthode présentée ci-dessus, d'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT = N_{part} k_B T \quad (2.29)$$

P , pression (pascal),

V , volume,

n , quantité de matière (mole),

R , constante universelle des gaz parfaits ($8,3144 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T , la température du gaz (pris à 300 K),

k_B , la constante de Boltzmann,

N_{part} , nombre de particules.

On a

$$[A] = \frac{N_{part}}{V} = \frac{P_{cell}}{k_B T_{cell}} \quad (2.30)$$

En injectant l'équation 2.30 dans les équations 2.29 et 2.7 :

$$k = k' k_B T_{cell} \quad (2.31)$$

P_{cell} est la pression du composé pur dans la cellule. Cependant, la pression P_{lue} intervenant dans la mesure automatique de $P.t$ est mesurée avec une jauge BAYARD-ALPERT (cf. chapitre 1.2.1, p. 93), il faut donc y appliquer un facteur de correction de pression F_c (cf. chapitre 1.2.1, p. 94).

$$k = k_B T_{cell} k' F_c \quad (2.32)$$

2.4.6 Calcul du rapport de branchement

Le rapport de branchement α de la réaction primaire de PH^+ sur A est une donnée importante que doit fournir l'étude cinétique : c'est le rendement de formation de AH^+ observable en conditions d'analyse de traces. La détermination de ce rapport de branchement est simple pour des produits primaires non réactifs mais s'avère délicate si ceux-ci s'interconvertissent (cf. chapitre 2.4.4, p. 146).

Plusieurs méthodes sont utilisables :

1. Déterminer les pentes des intensités normalisées des courbes de la cinétique, pour $P.t = P.t_0$. Le principe consiste à mesurer les pentes des courbes $FH^+ = f(P.t)$ et $AH^+ = f(P.t)$ pour $P.t = P.t_0$. Les pentes obtenues sont respectivement $k'_1(1 - \alpha)$ et $k'_1\alpha$. Le principal problème de cette méthode est que les premiers points de la cinétique sont trop imprécis. En effet, dans nos conditions expérimentales, les $P.t$ introduits sont trop importants même pour des temps d'introduction du gaz très courts. Cela provient du fait qu'il est impossible d'introduire des pressions assez faibles pour pouvoir observer de manière suffisamment fine les cinétiques aux taux de conversion très faibles. Un autre problème provient de la prise en compte du bruit : aux très faibles taux de conversion, les pics des ions obtenus sont d'intensité très faible et très proche du bruit de fond, ce qui introduit une grande incertitude sur les résultats obtenus ;
2. Ajuster les intensités normalisées avec les équations analytiques donnant les intensités normalisées des différentes espèces ioniques en fonction du $P.t$. Cette méthode permet d'obtenir les différents paramètres : k'_1 , k'_2 , α , $P.t_0$. Cependant, le nombre de paramètres nécessaires pour ajuster ces courbes est grand et souvent, plusieurs combinaisons de valeurs seront possibles pour pouvoir les ajuster ;
3. Déterminer les pentes à l'origine des courbes $FH^+ = f(PH^+)$ et $AH^+ = f(PH^+)$.

La dernière méthode permet d'obtenir les rapports de branchement à partir des courbes $FH^+ = f(PH^+)$ et $AH^+ = f(PH^+)$. Celle-ci permet de diminuer le nombre de paramètres d'ajustement. En

effet, d'après les équations 2.14, 2.20, et 2.26 :

$$\ln(\text{PH}^+) = -k_1(\text{P.t} - \text{P.t}_0) \quad (2.33)$$

et en injectant l'équation 2.33 dans les équations 2.27 et 2.28, on obtient :

$$(\text{FH}^+) = \frac{k_1(1-\alpha)}{k_2-k_1} \left((\text{PH}^+) - (\text{PH}^+)^{\frac{k_2}{k_1}} \right) \quad (2.34)$$

et

$$(\text{AH}^+) = 1 + \frac{k_1(1-\alpha)}{k_2-k_1} (\text{PH}^+)^{\frac{k_2}{k_1}} - \frac{k_2-\alpha k_1}{k_2-k_1} (\text{PH}^+) \quad (2.35)$$

En posant $R = k_1/k_2$, on obtient :

$$(\text{FH}^+) = \frac{1-\alpha}{R-1} \left((\text{PH}^+) - (\text{PH}^+)^R \right) \quad (2.36)$$

et

$$(\text{AH}^+) = 1 + \frac{(1-\alpha)(\text{PH}^+)^R - (R-\alpha)(\text{PH}^+)}{R-1} \quad (2.37)$$

Alors que les expressions de (FH^+) et (AH^+) en fonction de P.t dépendent de 4 paramètres (P.t , k_1 , k_2 et α), celles de (FH^+) et (AH^+) en fonction de (PH^+) ne dépendent que de deux paramètres inconnus : le rapport R des constantes de vitesse des réactions primaire et secondaire et le rapport de branchement α recherché. Ces paramètres sont obtenus en ajustant les courbes à l'aide d'un logiciel d'analyse de données et de traitement graphique comme kaleidagraph [258] avec les équations 2.36 et 2.37.

Les rapports de branchement α et $(1-\alpha)$ sont les opposés des pentes des courbes respectives $(\text{FH}^+) = f((\text{PH}^+))$ et $(\text{AH}^+) = f((\text{PH}^+))$ en $(\text{PH}^+) = 1$. : On obtient donc le rapport de branchement α :

On obtient donc le rapport de branchement α :

$$\alpha = \left| \frac{d(\text{AH}^+)}{d(\text{PH}^+)} \right|_{(\text{PH}^+)=1} = 1 + \left| \frac{d(\text{FH}^+)}{d(\text{PH}^+)} \right|_{(\text{PH}^+)=1} \quad (2.38)$$

Cette méthode est simple à mettre en place et elle ne nécessite pas d'avoir d'informations sur les P.t ou sur les temps d'introduction des gaz. Elle sera utilisée pour calculer les différents rapports de branchement des réactions étudiées.

2.4.7 Rapport des constantes de capture entre les ions H_3O^+ et $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$

Les constantes de vitesse des réactions ion-molécules

La constante de LANGEVIN [259], k_L , représente la fréquence de collision entre une molécule neutre de polarisabilité α et un ion. Cette constante est donnée par :

$$k_L = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.39)$$

μ est la masse réduite du système : $\mu = \frac{M_{mol} \times M_{ion}}{M_{mol} + M_{ion}}$.

La constante de capture, donnée par SU, CHESNAVICH et BOWERS [260, 261], prend en compte le moment dipolaire μ_d de la molécule neutre. Cette constante est basée sur le modèle ADO (orientation dipolaire moyen – *average dipole orientation*). Elle provient d'une équation paramétrique empirique et est donnée en fonction de $x = 1/T_R$ avec $T_R = \frac{2\alpha k_B T}{\mu_d^2}$:

$$k_c = k_L(0,4767.x + 0,6200) \quad \text{pour } x \geq 2 \quad (2.40)$$

$$\text{et } k_c = k_L \left(\frac{(x+0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 \right) \quad \text{pour } x \leq 2 \quad (2.41)$$

La constante de capture correspond à la constante de vitesse maximale d'une réaction ion-molécule.

Rapport des constantes de capture entre les ions H_3O^+ et $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$

Il est possible de calculer le rapport entre les constantes de capture des deux ions réactifs $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ et H_3O^+ vis-à-vis d'un même gaz réactant grâce à l'équation 2.31.

$$R = \frac{k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+}}{k_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}(m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+} + m)}{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+}(m_{\text{H}_3\text{O}^+} + m)}} \quad (2.42)$$

μ , masse réduite de l'ion et de la molécule réagissant ensemble,

$$m_{\text{H}_3\text{O}^+} = 19,018 \text{ u},$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+} = 115,036 \text{ u},$$

m , masse de la molécule neutre.

La courbe donnant le rapport R des constantes de capture est tracée en fonction de la masse de la molécule réagissant avec l'ion précurseur et représentée sur la figure 2.1. Les constantes de

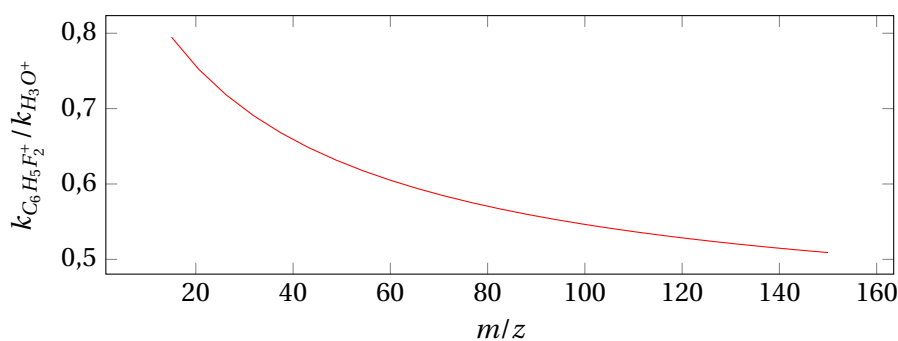


Figure 2.1 – Rapport entre la constante de capture de l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ et la constante de capture de l'ion H_3O^+ en fonction de la masse de la molécule ionisée.

capture de l'ion p -difluorobenzène protoné sont toujours inférieures aux constantes de capture de l'ion H_3O^+ . Cependant, ce rapport reste supérieur dans tous les cas à une valeur minimale R_{min} , limite de R pour une masse m très élevée du neutre. $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+} > R_{min} k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ avec R_{min} :

$$R_{min} = \sqrt{\frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+}}} = 0,41 \quad (2.43)$$

2.5 Résultats des études cinétiques

2.5.1 Choix des molécules étudiées

Le but de ces études cinétiques est de comparer la réactivité de l'ion $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ à celle de l'ion H_3O^+ sur des molécules qui se fragmentent avec l'ion H_3O^+ et aussi de vérifier que cet ion se comporte en réactif protonant comparable à H_3O^+ avec des molécules protonées sans fragmentation par H_3O^+ . C'est pourquoi l'étude d'une série d'alcools a été entreprise. En effet, d'après la littérature et d'après les résultats obtenus précédemment au laboratoire, de nombreux alcools se fragmentent au cours de leur protonation par H_3O^+ , avec élimination d'une molécule d'eau. Le taux de fragmentation dépend du squelette carboné et de la position du groupe hydroxyle. L'éthanol et le méthanol ne se fragmentent pas avec l'ion H_3O^+ . L'*iso*-propanol, le *n*-propanol et le *1*-butanol subissent une fragmentation partielle, c'est-à-dire que l'ion parent protoné est encore observé. Par contre, les fragmentations sont totales lors de la réaction avec H_3O^+ de l'*iso*-butanol et du *tert*-butanol.

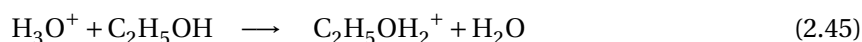
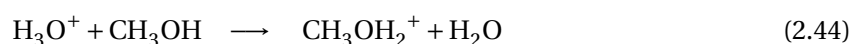
Il est donc intéressant de pouvoir comparer les rapports de branchement entre les réactions de protonation avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné et l'ion H_3O^+ sur ces sept alcools. Le *cyclo*-hexanone et le butoxyéthanol ont aussi été étudiés. Ces produits couramment utilisés en tant que solvants ou intermédiaires de synthèse sont tous deux présents dans la bouteille étalon « 10 composés » utilisée dans la suite pour tester le précurseur $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ en conditions d'analyse de traces. De même, la réactivité du méthacrylate de méthyle a été étudiée en prévision de l'étude du PMMA.

Les masses, les affinités protoniques, les polarisabilités, les moments dipolaires de ces composés ainsi que leurs constantes de capture avec les ions H_3O^+ et $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ sont présentés (tableau 2.3). Les produits de réaction avec l'ion H_3O^+ répertoriés dans la littérature y sont aussi présentés.

2.5.2 Les alcools simples

Le méthanol CH_3OH et l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

La réaction de l'ion H_3O^+ sur le méthanol CH_3OH conduit exclusivement à l'ion CH_5O^+ (m/z 33), de même la réaction de H_3O^+ sur l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ conduit à $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ (m/z 47). Il s'agit donc de réactions de protonation simple sans fragmentation, en accord avec la littérature [185, 238] :



Sur les alcools étudiés ici, le méthanol et l'éthanol sont les deux seuls dont la réaction avec H_3O^+ ne donne lieu à aucune fragmentation.

Comme on pouvait s'y attendre, le précurseur $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ réagit de même par protonation simple du méthanol ou de l'éthanol.

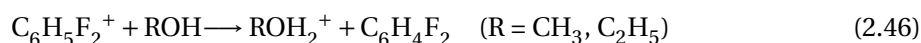


Tableau 2.3 – Données sur les différentes molécules A étudiées : formule, masse moléculaire de AH⁺, affinité protonique AP, polarisabilité α , exprimées en 10⁻²⁴ cm³, moment dipolaire permanent μ , constantes de capture k_{capt} entre A et les précurseurs, ainsi que les produits de réaction de A avec H₃O⁺. Leurs proportions sont indiquées entre parenthèses et la référence correspondante entre crochets.

Composé A	m/z AH ⁺	AP [150] kJ.mol ⁻¹	α 10 ⁻²⁴ cm ³	μ D	k_{capt} H ₃ O ⁺ (10 ⁻⁹ cm ³ .s ⁻¹)	k_{capt} C ₆ H ₅ F ₂ ⁺ (10 ⁻⁹ cm ³ .s ⁻¹)	produits H ₃ O ⁺
Alcool							
CH ₃ OH méthanol	33,034	754,3	3,29	1,7	2,7	1,85	CH ₅ O ⁺ (100) [185, 238]
C ₂ H ₅ OH éthanol	47,042	776,4	5,84	1,69	2,7	1,72	C ₂ H ₇ O ⁺ (100) [185, 238]
C ₃ H ₇ OH 1-propanol	61,065	786,5	6,74	1,68	2,7	1,63	C ₃ H ₇ ⁺ (90) [185](80) [238] C ₃ H ₉ O ⁺ (10) [185] (20) [238]
iso-propanol		793,1	7,61	1,66	2,7	1,63	C ₃ H ₇ ⁺ (80) [185](90) [238] C ₃ H ₉ O ⁺ (20) [185](10) [238]
C ₄ H ₉ OH 1-butanol	75,081	789,2	8,88	1,66	2,8	1,62	C ₄ H ₉ ⁺ (95) C ₄ H ₁₁ O ⁺ (5) [185]
2-méthyl-1-propanol		793,7	8,92	1,64	2,7	1,56	C ₄ H ₉ ⁺ (100) [185]
2-méthyl-2-propanol		802,6	9	1,65	2,7	1,56	C ₄ H ₉ ⁺ (100) [185]
Autres molécules							
C ₅ H ₈ O ₂ méthacrylate de méthyle	101,55	831,4	10,48	1,75	2,87	1,57	
C ₆ H ₁₁ O cyclo-hexanone	99,08	841	11,02	3,25	3,7	2,03	
C ₆ H ₁₄ O ₂ 2-butoxyéthanol	119,11		13,13	2,1	3,1	1,64	

Les constantes de vitesse expérimentales sont reportées dans le tableau 2.4. Elles sont proches des constantes de capture lorsque l'ion réactant est l'ion H₃O⁺. Les constantes de vitesse expérimentales mesurées avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné sont d'environ $k_{capt}/2$.

Tableau 2.4 – Constantes de capture et constantes de vitesse expérimentales en 10⁻⁹cm³.s⁻¹ pour les réactions entre l'ion H₃O⁺ et l'ion C₆H₅F₂⁺ et le méthanol et l'éthanol.

(10 ⁻⁹ cm ³ .s ⁻¹)	H ₃ O ⁺		C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	
	k_{capt}	k_{exp}	k_{capt}	k_{exp}
méthanol	2,7	2,9	1,85	0,9
éthanol	2,7	2,7	1,72	1,0

Le 1-propanol, CH₃(CH₂)₂OH et 2-propanol, CH₃CH(OH)CH₃

Réactivité avec l'ion H₃O⁺ La littérature [185, 238] montre que ces composés réagissent suivant deux voies avec H₃O⁺. La voie majoritaire est une élimination d'H₂O conduisant à l'ion C₃H₇⁺.

L'autre voie est la protonation de la molécule (réaction 2.47), amenant à la formation de l'ion C₃H₉O⁺.

Lors de la réaction de l'ion H₃O⁺ avec le 1-propanol ou le 2-propanol, ces ions sont effectivement observés aux rapports m/z 43 et 61, mais d'autres pics sont aussi détectés : m/z 37, 79, 103 et, 121. La mesure précise de la masse de ces ions conduit respectivement aux formules brutes

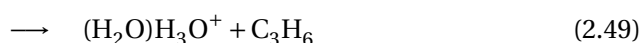
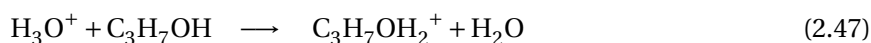
H_5O_2^+ , $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_2^+$, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}^+$, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_2^+$. L'ion $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}^+$ pourrait être l'ion dipropyléther protoné $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{OH}^+$.

Les formules des trois autres ions peuvent correspondre à des complexes d'association ion-molécule : $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$, $(\text{H}_2\text{O})\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$.

Le profil de certains de ces ions, qui ne deviennent importants qu'en fin de réaction, montre qu'ils sont issus de réactions secondaires. Nous avons donc suivi la réaction sur des durées assez longues, de manière à comprendre les cinétiques dans leur globalité. En conditions d'analyse de traces, on cherche évidemment à éviter ces réactions secondaires, mais il est intéressant de les connaître car elles peuvent être rencontrées si la concentration d'analyte est élevée, ce qui entraîne un taux de consommation du précurseur trop élevé.

Le suivi cinétique de réaction entre l'ion H_3O^+ et le propan-2-ol est présenté en premier lieu et détaillé ci-dessous, car les ions minoritaires issus du propan-2-ol sont tous mis en évidence avec une abondance clairement supérieure au seuil de détection. La figure 2.3 montre les profils temporels des différents ions produits.

En tout début de réaction, il y a apparition de trois ions qui sont donc les produits primaires : C_3H_7^+ (m/z 43) (réaction 2.48), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$ (m/z 61) (réaction 2.47) et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ (réaction 2.49).



La réaction 2.49 n'est pas mentionnée dans la littérature. Elle peut sembler surprenante puisqu'elle forme un adduit $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$, ce qui n'est pas commun à faible pression (quelques 10^{-7} mbar). Cependant, il s'agit ici d'une réaction chimique bimoléculaire avec élimination d'un neutre et non d'une réaction d'association qui nécessiterait la stabilisation collisionnelle du produit et donc une pression plus élevée. La formation quantitative de cet ion par réaction chimique dans un spectromètre de masse FT-ICR a été mise en évidence dans le cas de la réaction de H_3O^+ avec l'éther fluoré $\text{F}_2\text{CHOCHF}_2$ [262], dont le mécanisme a été élucidé par IRMPD [263]. Les agrégats $(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ sont particulièrement stables [264] : l'énergie de liaison $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ est de $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. À l'aide de cette énergie, des enthalpies de formation des molécules mises en jeu et de leurs affinités protoniques [150], on détermine facilement les enthalpies de réaction. Ainsi pour la réaction 2.49 :

$$\Delta_r H(2.49) = \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_6) + \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) - \text{El}(\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+) \quad (2.50)$$

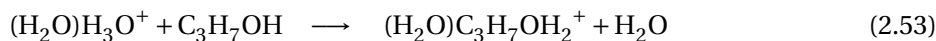
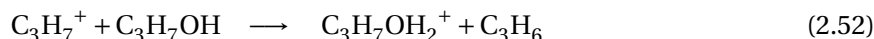
$$\Delta_r H(2.49) = +20 - 242 + 272 - 134 = -84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.51)$$

Cette réaction est exothermique, comme les réactions 2.47 ($-105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 2.48 ($-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Remarquons que c'est la stabilité du complexe $(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_3^+$ qui rend cette voie possible, puisque la déshydratation de l'*iso*-propanol est endothermique ($+51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

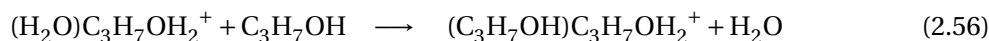
La réaction de l'ion H_3O^+ sur l'*iso*-propanol suit respectivement les trois voies 2.47, 2.48 et 2.49 dans un rapport de 21 %, 75 % et 4 %. La constante de vitesse $k = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ est un peu inférieure à la constante de capture. Ces résultats sont proches de ceux donnés dans la littérature.

À des taux d'avancement de réaction plus importants, l'abondance de chacun des trois produits primaires passe par un maximum puis tend vers zéro à longue durée. La consommation des ions

primaires se produit vraisemblablement par les réactions suivantes :



Ces réactions sont toutes exothermiques (- 44, - 39, - 18, - 75 kJ.mol⁻¹ respectivement). Les profils temporels des ions C₃H₇⁺ (*m/z* 43) et (H₂O)H₃O⁺ (*m/z* 37) sont bien modélisés par des équations du type $A_1[\exp(-A_2(P.t)) - (\exp(-A_3(P.t)))]$, en accord avec ce modèle cinétique. A_1 est la constante apparente de décroissance de (H₃O⁺) avec (H₃O⁺) = exp(- $A_1(P.t)$), A_2 et A_3 sont des paramètres ajustables. Le profil de l'ion C₃H₇OH₂⁺ (*m/z* 61) est un peu plus compliqué puisqu'il est produit à la fois par la réaction primaire 2.47 et par la réaction secondaire 2.52 et consommé par les réactions 2.54 et 2.55. De même, le profil de l'ion *iso*-propanol protoné hydraté (H₂O)C₃H₇OH₂⁺ (*m/z* 79) passe par un maximum : il est produit par 2 voies de réaction entre les ions produits de rapport *m/z* 37 (réaction 2.53) et 61 (réaction 2.54) et l'*iso*-propanol et consommé par échange de ligand au profit du dimère protoné (C₃H₇OH)C₃H₇OH₂⁺, par la réaction 2.56 :



Enfin les ions diisopropyl ether protoné (*m/z* 103) (C₃H₆)C₃H₇OH₂⁺ et dimère protoné (*m/z* 121) (C₃H₆OH)C₃H₇OH₂⁺ n'ont pas de voie de consommation détectable : à l'échelle de temps considérée ces ions sont les ions terminaux.

L'ensemble du schéma réactionnel est reporté sur la figure 2.2. Il est intéressant de noter que les réactions secondaires consistent à produire des ions de masse plus importante. Les produits neutres formés par toutes les réactions sont soit de l'eau soit du propène.

La réactivité du propan-1-ol observée avec H₃O⁺ est voisine de celle du propan-2-ol. Sur les trois voies de réaction primaire, la protonation (réaction 2.47) et la formation de C₃H₇⁺ (réaction 2.48) sont suivies dans des rapports respectifs de 6 %, et 94 %, mais la formation de (H₂O)H₃O⁺ est négligeable, avec un rapport de l'ordre de 0,2 %. La constante de vitesse $k = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est égale à la constante de capture.

Les voies 2.47 et 2.49 sont thermodynamiquement favorisées (- 96 et - 100 kJ.mol⁻¹ respectivement). La voie majoritaire 2.48 n'est thermodynamiquement favorable que si l'ion C₃H₇⁺ formé possède la structure la plus stable (CH₃)₂CH⁺, alors que l'isomère CH₃-CH₂-CH₂⁺ beaucoup moins stable est celui qui devrait se former directement par fragmentation du propan-1-ol protoné (- 26 et + 52 kJ.mol⁻¹ respectivement). La fragmentation du propan-1-ol protoné s'accompagne donc d'un réarrangement de l'ion C₃H₇⁺ formé [238]. Le réarrangement spontané et extrêmement rapide des carbocations primaires est bien connu en spectrométrie de masse [265].

L'évolution ultérieure des ions primaires conduit comme dans le cas précédent aux ions *m/z* 79, 103 et 121, les deux derniers étant terminaux.

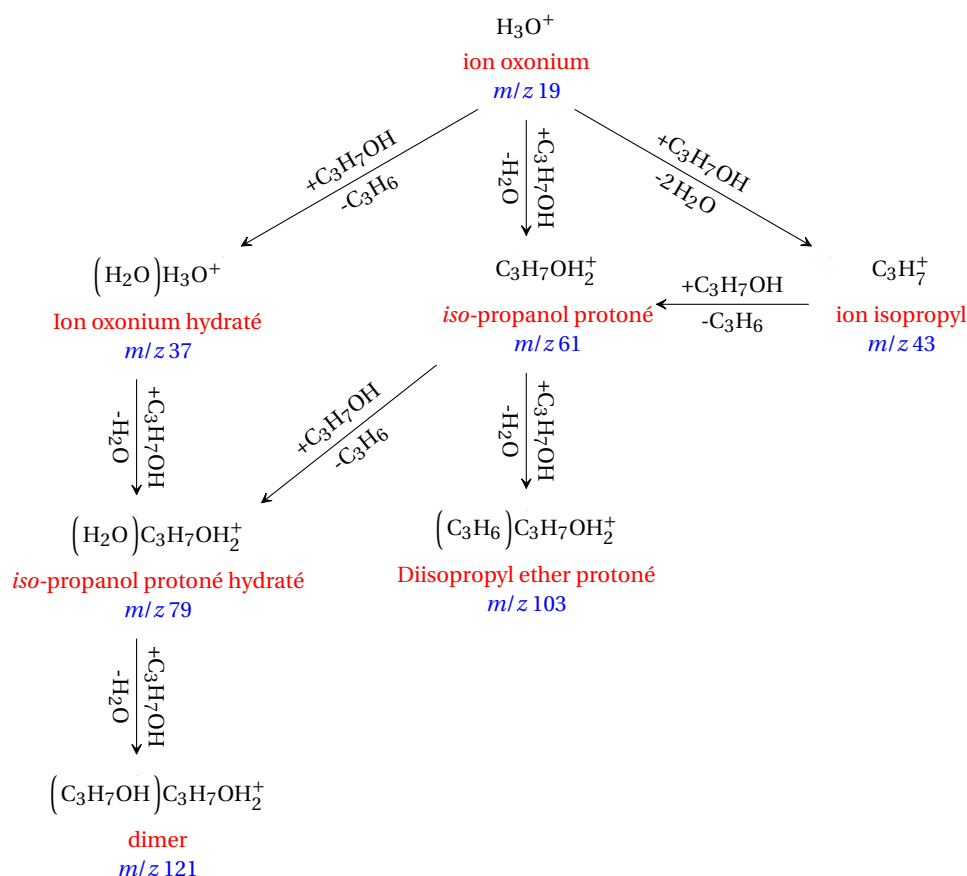
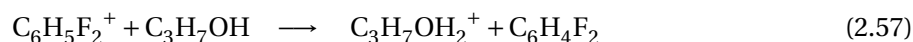


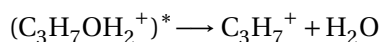
Figure 2.2 – Schéma mécanistique de la réaction entre l'ion H_3O^+ et l'iso-propanol

Réactivité avec l'ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{H}^+$ Contrairement à l'ion H_3O^+ et en accord avec le but recherché, l'ion *p*-difluorobenzène protoné réagit sur l'iso-propanol pour donner très majoritairement l'iso-propanol protoné, avec un rapport de branchement initial de 87 %. Cependant, les ions C_3H_7^+ et $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ sont également formés, de manière très minoritaire (6 et 7 %) mais dès le début de la réaction. La formation de ces ions est inattendue : en effet, la réaction 2.58 conduisant à C_3H_7^+ est endothermique (+ 18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Quant à l'ion $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$, il ne peut pas être un produit primaire de réaction entre $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$ et $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.



On peut interpréter ce résultat en remarquant que ces produits minoritaires se forment dès les premières collisions de l'ion excité $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ formé par la réaction 2.57 exothermique (- 77 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cet ion excité aurait alors trois voies possibles d'évolution :

- Majoritairement, stabilisation par collision conduisant à $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$;
- Fragmentation :

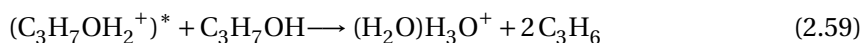


Ce qui revient globalement à la réaction 2.58.

Cette réaction reste endothermique de 18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au moins, mais il s'agit d'une dissociation

en phase gazeuse à très basse pression : l'entropie de réaction est donc nettement positive et pour savoir si la réaction est thermodynamiquement possible il faudrait prendre en compte le terme entropique, difficile à évaluer ;

– Réaction avec l'*iso*-propanol :



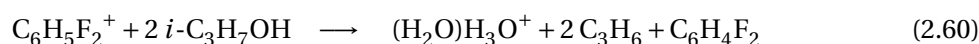
Cette réaction est exothermique ($-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) si $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ possède l'énergie maximale disponible. De plus, elle implique le passage de deux à trois espèces gazeuses : comme dans le cas précédent, le terme entropique devrait être considéré. La réaction de $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ avec l'eau résiduelle, conduisant à $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_3\text{H}_6$, est également envisageable.

Nous n'avons pas approfondi l'interprétation de ces voies minoritaires car elles ne devraient pas intervenir en conditions d'analyse de traces : en effet la pression est alors beaucoup plus importante ce qui rend immédiate la désactivation collisionnelle de $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ et défavorise thermodynamiquement les deux voies minoritaires observées. On pourra donc s'attendre à observer un taux de protonation supérieur à 87 %. La constante de vitesse de disparition du difluorobenzène protoné, légèrement supérieure à $k_{\text{capt}}/2$, est satisfaisante pour l'analyse de traces : $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

En augmentant Pt, on observe les réactions secondaires : elles mettent en jeu les mêmes ions qu'avec H_3O^+ , donc le même schéma réactionnel.

Le difluorobenzène protoné réagit avec le propan-1-ol (voies 2.57 et 2.58) d'une manière similaire avec des rapports de branchement respectifs de 74 % et 24 %. La formation de $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ est observée avec un rapport de l'ordre de 2 %. La constante de vitesse est voisine de celle mesurée avec le propan-2-ol : $0,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$. La voie 2.57 est exothermique avec une enthalpie de $-68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La voie 2.58, équivalente à la fragmentation de $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ possédant l'énergie maximale, est pratiquement athermique ($+2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et donc thermodynamiquement possible, ce qui pourrait expliquer que le rapport de branchement vers C_3H_7^+ soit nettement supérieur au rapport obtenu avec le propan-2-ol. La voie 2.60 est exothermique ($-37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) si $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ possède l'énergie maximale.



Les réactions secondaires sont identiques aux précédentes les profils cinétiques des produits sont cohérents avec les profils obtenus avec le précurseur H_3O^+ .

Comme dans le cas du propan-2-ol, en conditions d'analyse de traces, on peut s'attendre à ce que l'ion $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+)^*$ soit très rapidement désexcité par collision et donc à obtenir un rapport de branchement supérieur à 75 % en faveur du propanol protoné.

Le tableau 2.5 regroupe les constantes de capture et les constantes de vitesse expérimentales obtenues avec les deux isomères du propanol.

Trois isomères du butanol $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$

Les trois isomères dont la réactivité avec l'ion H_3O^+ et l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ a été étudiée, sont le 1-butanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ou *n*-butanol), le 2-méthyl-1-propanol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (ou *iso*-

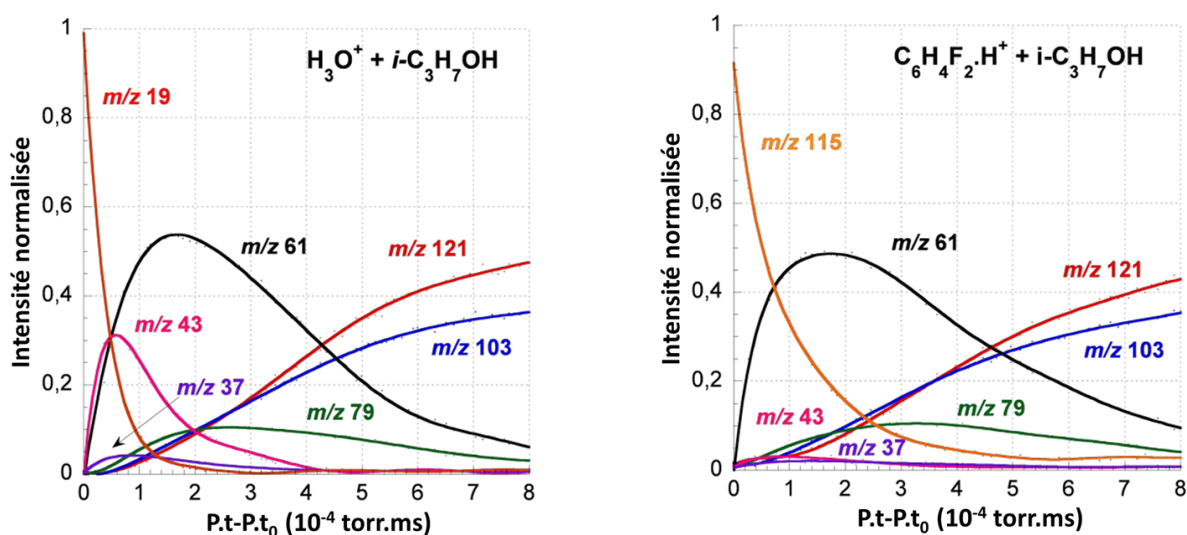


Figure 2.3 – Suivi de la cinétique entre l'iso-propanol et H_3O^+ ou le *p*-difluorobenzène protoné et les réactions secondaires associées.

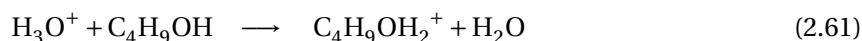
Tableau 2.5 – Constantes de capture et constantes de vitesse expérimentales en ($10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et l'ion $C_6H_5F_2^+$ et le *n*-propanol et l'iso-propanol.

$(10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	H_3O^+		$C_6H_5F_2^+$	
	k_{capt}	k_{exp}	k_{capt}	k_{exp}
<i>n</i> -propanol	2,7	2,7	1,63	0,9
iso-propanol	2,7	1,6	1,63	1,1

butanol) et le 2-méthyl-2-propanol $C(CH_3)_3OH$ (ou *tert*-butanol).

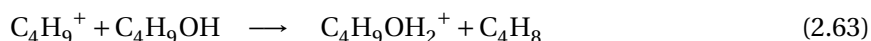
Réactivité avec H_3O^+ D'après la littérature [163, 185], la réactivité entre l'ion H_3O^+ et le *n*-butanol montre que ce dernier fragmente à 95 % en $C_4H_9^+$ en subissant une élimination d' H_2O et se protone à 5 % pour former le $C_4H_9OH_2^+$. L'iso-butanol et le *tert*-butanol fragmentent à 100 % en $C_4H_9^+$. Les constantes de capture sont comprises entre 2,7 et $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les résultats obtenus en FT-ICR avec les trois isomères testés montrent seulement deux ions produits de réaction : le fragment $C_4H_9^+$ (m/z 57) et le butanol protoné $C_4H_9OH_2^+$ (m/z 75). L'iso-butanol et le butan-1-ol éliminent H_2O à 100 %, le *tert*-butanol à plus de 99 %, pour donner $C_4H_9^+$ (réaction 2.61). Les rapports de branchement des ions issus des réactions ont été déterminés grâce à l'ajustement des courbes présentant les intensités normalisées des ions en fonction de l'intensité normalisée du précurseur (figure 2.4). Les variables d'ajustement issues des équations 2.36 et 2.37 sont présentées dans le tableau 2.7. Les constantes de vitesse sont de $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le *n*-butanol, $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'iso-butanol et $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le *tert*-butanol.



Dans tous les cas, l'ion butyle réagit lentement sur le butanol pour le protoner suivant la réaction 2.63. Cependant, la réaction de l'iso-butanol est extrêmement lente et celle du *tert*-butanol très lente : $k(2.63)/k(2.61)$ est de l'ordre de 0,5 à $1 \cdot 10^{-2}$ pour l'iso-butanol, de $7 \cdot 10^{-2}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ pour

le *tert*-butanol.



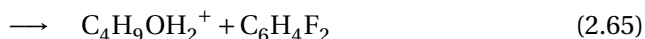
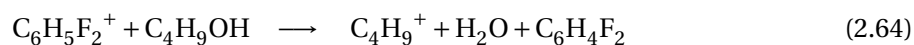
Le fragment obtenu par protonation du *tert*-butanol ($\text{AP} = 802,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est l'ion *tert*-butyle. Les voies 2.61 et 2.61 sont exothermiques (-112 et $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le fragment issu de l'*iso*-butanol est très probablement aussi un ion *tert*-butyle provenant de l'isomérisation immédiate du cation primaire $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^+$ formé par départ de H_2O . Le ou les fragments obtenus lors de la protonation avec le butan-1-ol est moins évident à déterminer car l'isomérisation du cation *sec*-butyle $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ en cation *tert*-butyle plus stable possède une barrière d'activation [266]. Dans tous les cas, les voies 2.61 et 2.61 sont exothermiques.

La réaction secondaire 2.63 est pratiquement athermique ($+1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans le cas du *tert*-butanol. Elle est légèrement endothermique ($+8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) si l'on suppose que l'ion réactant a bien la structure *tert*-butyle, ce qui est en accord avec la très faible vitesse de réaction. Dans le cas du butan-1-ol, la voie 2.63 est endothermique ($+13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à partir du cation *tert*-butyle, mais exothermique ($-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à partir du *sec*-butyle. Cette voie a lieu avec une vitesse non négligeable ($k_2 \approx 0,14k_1$, voir ci-dessous), ce qui suggère que l'isomérisation de *sec*- C_4H_9^+ en *tert*- C_4H_9^+ n'est pas totale dans les conditions de réaction utilisées.

Les constantes de vitesse k_2 de la réaction du fragment C_4H_9^+ sur le *tert*-butanol ont été calculées à partir de l'ajustement des courbes expérimentales donnant C_4H_9^+ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ en fonction de H_3O^+ et sont présentées dans le tableau 2.7.

Réactivité avec l'ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\cdot\text{H}^+$ Les études cinétiques sur les trois isomères du butanol montrent qu'il existe aussi des réactions d'élimination de l'eau avec l'ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\cdot\text{H}^+$ mais dans une moindre proportion. En effet, le butanol protoné est alors détecté dans un rapport de 14 % pour le *n*-butanol, de 3 % pour l'*iso*-butanol et de 5 % pour le *tert*-butanol.

Les constantes de vitesse respectives sont de $1,6\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, $2\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, et $1,2\cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ qui sont de l'ordre de grandeur des constantes de capture aux incertitudes près.



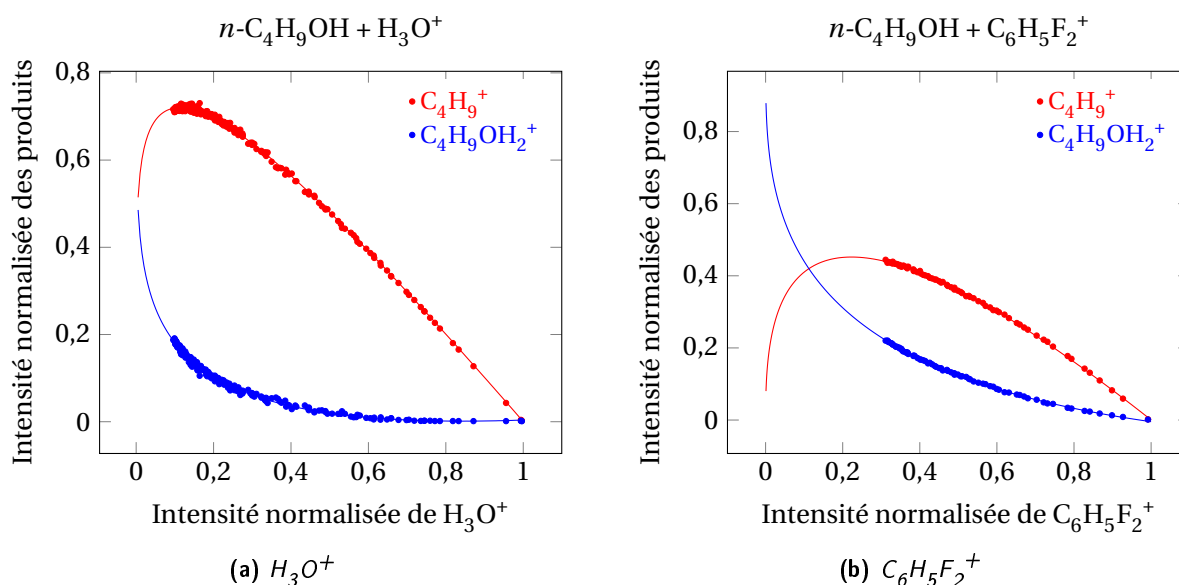
Les voies 2.64 et 2.65 sont toutes exothermiques, y compris la formation de *sec*- C_4H_9^+ à partir du butan-1-ol où cette exothermicité est la plus faible ($-4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). De la même manière, le fragment protoné ensuite le butanol en suivant la réaction 2.63. Les valeurs de k_2 obtenues à partir des courbes de C_4H_9^+ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ en fonction de $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\cdot\text{H}^+$ sont en accord satisfaisant avec celles obtenues avec H_3O^+ .

Dans ce cas-là, le fait de détecter l'ion parent protoné, même dans une faible proportion, permet de pouvoir affirmer la présence de butanol dans l'échantillon.

La figure 2.4 présente les intensités normalisées de l'ion fragment et de la molécule protonée en fonction de l'intensité normalisée du précurseur pour la réaction entre avec le *n*-butanol. Ces courbes ont été ajustées avec les équations 2.36 et 2.37. Les paramètres d'ajustements présentés

Tableau 2.6 – Constantes de capture, constantes de vitesse expérimentales pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et le *n*-butanol, l'*iso*-butanol et le *tert*-butanol.

$(10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	H_3O^+		$C_6H_5F_2^+$	
	k_{capt}	k_{exp}	k_{capt}	k_{exp}
<i>n</i> -butanol	2,8	3,3	1,62	1,6
<i>iso</i> -butanol	2,7	2,4	1,56	2
<i>tert</i> -butanol	2,7	2,9	1,56	1,2

**Figure 2.4** – Intensité normalisée de l'ion fragment et de la molécule protonée en fonction de l'intensité normalisée pour la réaction entre le *n*-butanol (a) H_3O^+ et (b) $C_6H_5F_2^+$. Les courbes du $C_4H_9OH_2^+$ et du $C_4H_9^+$ ont été ajustées avec l'équation 2.36 et avec l'équation 2.37 et la pente en $l(\text{précurseur}) = 1$ donne la proportion de chacun des ions issus de la réaction.

dans le tableau 2.7 permettent d'obtenir les rapports de branchement et de calculer la constante de vitesse k_2 en connaissant la constante de vitesse k_1 correspondant à la réaction 2.65 obtenue grâce à la courbe de décroissance du précurseur.

Tableau 2.7 – Constantes de vitesse expérimentales et variables d'ajustement des courbes d'équations 2.36 et 2.37. La constante k_2 de la réaction 2.63 est calculée avec $k_2 = R k_1$.

$(10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	H_3O^+				$C_6H_5F_2^+$			
	k_1	α	R	k_2	k_1	α	R	k_2
<i>n</i> -butanol	3,3	0	0,14	0,46	1,6	0,13481	0,36	0,58
<i>iso</i> -butanol	2,4	0	0	0	2	0,03	0	0
<i>tert</i> -butanol	2,9	1,4	0,07	0,20	1,2	0,052	0,26	0,31

La comparaison entre l'ion H_3O^+ et l'ion $C_6H_4F_2 \cdot H^+$ met en évidence l'avantage de l'utilisation du *p*-difluorobenzène protoné en tant que gaz réactant dans une réaction de transfert de proton. En effet, il réagit de manière plus douce et n'induit pas une fragmentation totale, ce qui permet l'identification de l'ion parent. À la suite de ces résultats, d'autres molécules ont été étudiées.

2.5.3 Autres molécules

Butoxyéthanol

Le butoxyéthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ est une molécule largement répandue dans nos environnements. Il est utilisé comme solvant dans les peintures, laques, vernis et encres d'imprimerie. Il est aussi utilisé dans la formulation d'agents de nettoyage ménagers et industriels [267]. Cependant, il n'existe pas dans la littérature de résultats sur la réactivité entre le butoxyéthanol pur et l'ion H_3O^+ .

La réaction entre le butoxyéthanol et les ions H_3O^+ ou $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ montre la production d'ions de rapport m/z 119 et 63 qui correspondent aux formules brutes : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{H}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}^+$.

L'ion m/z 63 est vraisemblablement l'éthanediol (glycol) protoné $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$, stabilisé par liaison hydrogène.

La figure 2.5 présente les courbes d'abondance des différents ions. La forme de ces courbes suggère que l'on se trouve dans le cas de réactions parallèles puis successives conduisant au même produit final, présenté précédemment. Elles ont été ajustées à l'aide des équations 2.36 et 2.37.

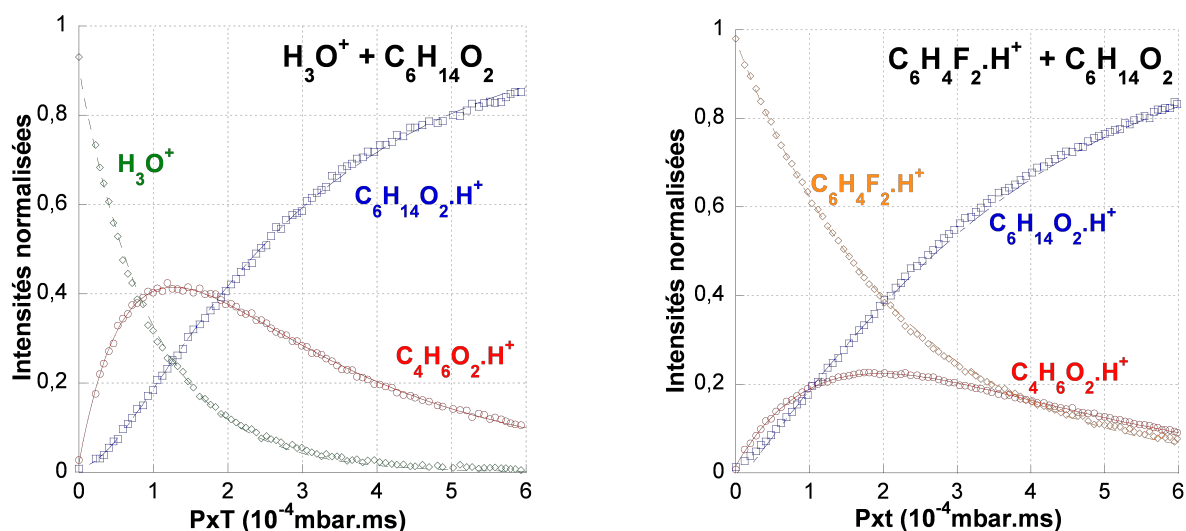
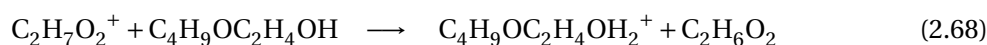
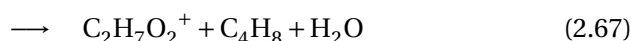
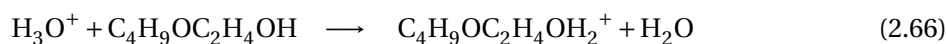


Figure 2.5 – Intensités normalisées des produits de réaction entre le butoxyéthanol et H_3O^+ (à gauche) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ (à droite) en fonction de l'intensité normalisée du précurseur. L'ion précurseur a été ajusté avec l'équation 2.26, le $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$ avec l'équation 2.28 et le $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2^+$ avec l'équation 2.27

L'ion précurseur réagit à la fois par protonation et par fragmentation. L'ion fragment réagit ensuite sur le butoxyéthanol en suivant la réaction 2.68 pour aboutir à la formation du butoxyéthanol protoné.

Le schéma réactionnel est alors le suivant :



La réaction avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné aboutit à la formation des mêmes ions, mais le rapport de branchement est deux fois plus faible.

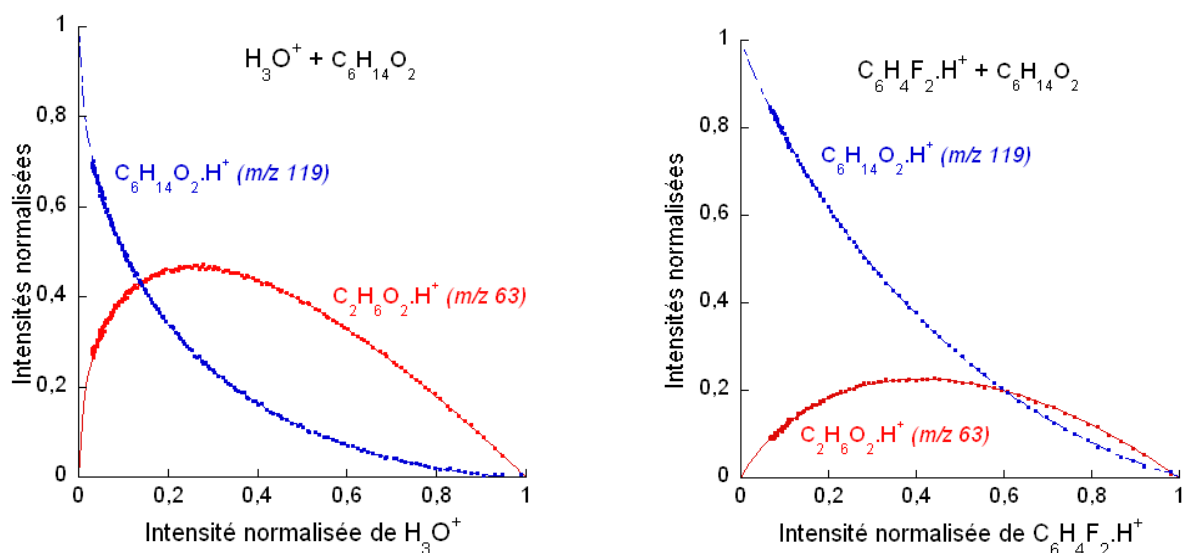


Figure 2.6 – Intensité normalisée du butoxyéthanol protoné et de l'ion fragment en fonction de l'intensité normalisée de : H_3O^+ à gauche et $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{H}^+$ à droite. Les courbes du $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ et du C_4H_9^+ ont été ajustées avec l'équation 2.36 et avec l'équation 2.37 et la pente en $I(\text{précurseur}) = 1$ donne la proportion de chacun des ions issus de la réaction.

À partir des paramètres d'ajustement des courbes de la figure 2.6, présentés dans le tableau 2.8, on peut déterminer les rapports de branchement et la constante de vitesse de la réaction 2.68.

Tableau 2.8 – Variables d'ajustement des courbes d'équation 2.36 et 2.37. La constante k_2 de la réaction 2.63 est calculée avec $k_2 = R k_1$.

$10^{-9}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	H_3O^+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$
k_1	3,7	2,1
α	0,14	0,30
R	0,60	1,27
k_2	2,22	2,68

La constante de vitesse de la réaction secondaire est en moyenne de $0,4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Un mécanisme possible de formation du fragment est présenté figure 2.7

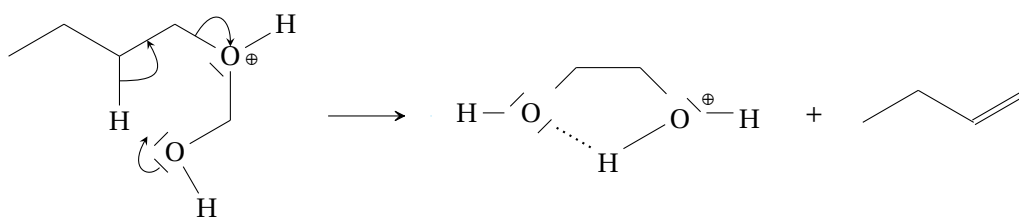


Figure 2.7 – mécanisme possible de formation du fragment.

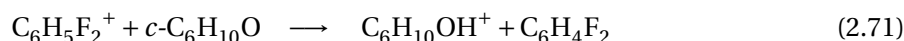
cyclo-hexanone

La cyclo-hexanone, $c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, réagit avec l'ion H_3O^+ majoritairement par protonation (93 %), en parallèle avec 7 % de fragmentation qui conduit à l'ion C_6H_9^+ en éliminant une molécule d'eau. Ces deux ions sont terminaux. La c -hexanone réagit avec une constante de vitesse expérimentale

de $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.



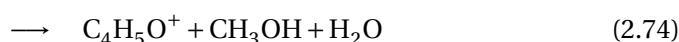
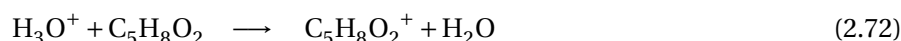
La *cyclo*-hexanone réagit avec l'ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ aboutissant à la formation de la *cyclo*-hexanone protonée à 100 %.



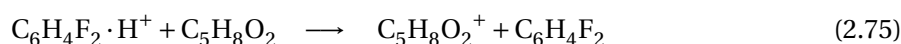
La constante de vitesse est de $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ou le 2-méthylprop-2-énoate de méthyle réagit avec H_3O^+ pour donner 87 % de protonation. Il donne également deux fragments : le premier provient de l'élimination de CO et le second, d'une élimination de méthanol CH_3OH respectivement à 6 % et à 7 %. Le méthacrylate de méthyle réagit avec une constante de vitesse expérimentale de $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec l'ion H_3O^+ et de $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné.



Par contre, il réagit à 100 % par simple protonation avec l'ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$ ce qui permettra de simplifier les spectres obtenus lors de l'analyse de la thermodégradation du PMMA.



récapitulatif

Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour le butoxyéthanol, la *cyclo*-hexanone et le MMA :

Tableau 2.9 – Constantes de capture, constantes de vitesse expérimentales et rapports de fragmentation en ($10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et le *n*-butanol, l'*iso*-butanol et le *tert*-butanol.

	H_3O^+		proportion PH ⁺ /F ⁺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$		proportion PH ⁺ /F ⁺
	($10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{capt}		k_{exp}	k_{capt}	
butoxyéthanol	3,13	3,7	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2^+$ (15) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$ (85)	1,65	2,1	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2^+$ (45) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$ (55)
<i>c</i> -hexanone	2,3	5	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (93) C_6H_9^+ (7)	1,56	2	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (100)
MMA	2,87	3,2	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$ (87) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ (6) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ (7)	1,57	1,7	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^+$ (100)

2.5.4 Synthèse

Le tableau 2.10, p. 163 récapitule les constantes de vitesse expérimentales et les rapports de branchement obtenus lors des études cinétiques effectuées sur 10 composés.

Les constantes de vitesse obtenues possèdent une erreur d'environ 20 % liée principalement à la mesure des pressions et à l'utilisation de la polarisabilité de MILLER [201] pour calculer les facteurs correctifs de pression (chapitre 1.2.1, p. 94).

Tableau 2.10 – Produits des réactions primaires entre les molécules étudiées et les ions H_3O^+ et $C_6H_5F_2^+$. Les pourcentages des différents ions détectés sont indiqués entre parenthèses.

Composé nom	m (u)	$k_{H_3O^+}$ ($10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{C_6H_5F_2^+}$	Précurseurs			
				H_3O^+	%	$C_6H_5F_2^+$	%
CH ₃ OH méthanol	32	2,9	0,9	CH ₃ OH ₂ ⁺	100	CH ₃ OH ₂ ⁺	100
C ₂ H ₅ OH éthanol	44	2,7	1	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	100	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	100
C ₃ H ₇ OH <i>l</i> -propanol	60	2,7	0,9	C ₃ H ₇ OH ₂ ⁺	6	C ₃ H ₇ OH ₂ ⁺	74
				C ₃ H ₇ ⁺	94	C ₃ H ₇ ⁺	24
						(H ₂ O)H ₃ O ⁺	2
<i>iso</i> -propanol		1,6	1,1	C ₃ H ₇ OH ₂ ⁺	21	C ₃ H ₇ OH ₂ ⁺	87
				C ₃ H ₇ ⁺	75	C ₃ H ₇ ⁺	6
				(H ₂ O)H ₃ O ⁺	4	(H ₂ O)H ₃ O ⁺	7
C ₄ H ₉ OH <i>l</i> -butanol	74	3,3	1,6	C ₄ H ₉ ⁺	100	C ₄ H ₉ OH ₂ ⁺	14
						C ₄ H ₉ ⁺	86
2-méthyl- <i>l</i> -propanol		2,4	2	C ₄ H ₉ ⁺	100	C ₄ H ₉ OH ₂ ⁺	3
						C ₄ H ₉ ⁺	97
2-méthyl-2-propanol		2,9	1,2	C ₄ H ₉ ⁺	100	C ₄ H ₉ OH ₂ ⁺	5
						C ₄ H ₉ ⁺	95
C ₅ H ₈ O ₂ méthacrylate de méthyle	100	3,2	1,7	C ₅ H ₈ O ₂ ⁺	87	C ₅ H ₈ O ₂ ⁺	100
				C ₄ H ₉ O ⁺	7		
				C ₄ H ₅ O ⁺	6		
C ₆ H ₁₁ O <i>c</i> -hexanone	98	5	2,3	C ₆ H ₁₁ O ⁺	93	C ₆ H ₁₁ O ⁺	100
				C ₆ H ₉ ⁺	7		
C ₆ H ₁₄ O ₂ 2-butoxyéthanol	118	3,7	2,1	C ₆ H ₁₄ O ₂ ⁺	15	C ₆ H ₁₄ O ₂ ⁺	45
				C ₂ H ₇ O ₂ ⁺	85	C ₂ H ₇ O ₂ ⁺	55

Les cinétiques effectuées avec H_3O^+ et le *p*-difluorobenzène sur 10 composés montrent que le *p*-difluorobenzène fragmente systématiquement moins que H_3O^+ . Les constantes cinétiques expé-

riminentales obtenues lors des réactions ion-molécule avec le *p*-difluorobenzène sont approximativement deux fois plus faibles que celles obtenues avec l'ion H_3O^+ .

2.6 Utilisation du *p*-difluorobenzène en condition d'analyse de trace

2.6.1 Échantillon et conditions expérimentales utilisés

Ces analyses ont été effectuées sur le BTrap 4 qui possède une limite de détection bien inférieure à celle du BTrap 2 ou MICRA, environ 200 ppb. Les composés ayant servi à faire cette étude sont indiqués dans le tableau 2.11. Ils proviennent d'une bouteille étalon d'Air Product où ils sont dilués à 5 ppm. Différentes teneurs sont obtenues en diluant le gaz étalon avec de l'azote pur grâce à un diluteur de gaz : le GazMix¹. Sur ces dix composés, deux ne devraient pas être détectables : le *n*-

Tableau 2.11 – Composés présents dans la bouteille étalon et dilués à 5 ppm. Sont présentés les noms, les formules brutes, les rapports m/z des molécules protonées, les constantes de vitesse des réactions avec l'ion H_3O^+ en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, avec les constantes de vitesse mesurées sur MICRA et les constantes de capture calculées des réactions avec l'ion $C_6H_4F_2 \cdot H^+$.

Nom	formule brute	m/z MH ⁺	$10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$		
			H_3O^+ k	$C_6H_4F_2^+$ k_c k_{MICRA}	
<i>n</i> -décane	$C_{10}H_{22}$	143	$< 10^{-11}$		
<i>p</i> -xylène	C_8H_{10}	107	2,2	1,19	
2-butoxyéthanol	$C_6H_{14}O_2$	119	3,13		2,26
<i>c</i> -hexanone	$C_6H_{10}O$	99	3,7	2,03	2,05
toluène	C_7H_8	93	2,3	1,27	
<i>c</i> -hexane	C_6H_{12}	85	$< 10^{-11}$		
benzène	C_6H_6	79	1,9	1,09	
acétone	C_3H_6O	59	4,1	2,49	
éthanol	C_2H_6O	47	2,7	1,72	1,02
acétaldéhyde	C_2H_4O	45	3,58	2,30	

décane et le *cyclo*-hexane, qui sont des alcanes et possèdent des affinités protoniques inférieures à celles de l'eau.

La figure 2.8 présente les spectres de masse obtenus à partir du gaz de cette bouteille étalon prélevé dans un flux de $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, en utilisant soit H_3O^+ soit $C_6H_4F_2 \cdot H^+$ comme précurseur d'ionisation chimique. La durée programmée d'introduction du gaz est de 250 ms, ce qui correspond à une valeur de $P \cdot t$ de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ torr} \cdot \text{ms}$. Le taux de consommation du précurseur est alors d'environ 20 %.

Les spectres obtenus avec les deux précurseurs montrent les pics aux rapports m/z 107, 99, 93, 79, 59, 47 et 45, dont les masses exactes sont en accord avec les formules de 7 des 8 molécules protonées attendues : respectivement *p*-xylène, *c*-hexanone, toluène, benzène, acétone, éthanol, acétaldéhyde. Le 2-butoxyéthanol, attendu à m/z 119 pour la molécule protonée et 63 pour le fragment, n'a malheureusement pas pu être détecté de manière satisfaisante dans ces conditions. Ceci pourrait être expliqué par une adsorption très importante de ce produit polaire sur les lignes d'introduction.

Des ions minoritaires sont également détectés. Le plus important est l'ion m/z 61 ($C_2H_5O_2^+$), détecté avec les deux précurseurs. Cet ion est très probablement l'acide acétique protoné, il est

1. <http://www.alytech.fr/>

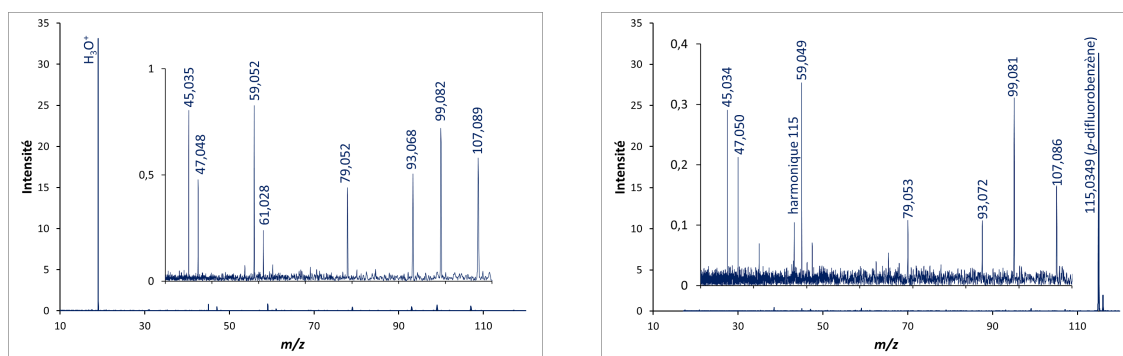


Figure 2.8 – Spectre de masse obtenu avec une introduction de 5 ppm de la bouteille 10 composés avec l'ion H_3O^+ à gauche et l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ à droite.

aussi obtenu sur les spectres « blancs » réalisés avec de l'azote pur introduit dans les mêmes conditions : il s'agit donc d'une pollution chimique. L'acide acétique peut être produit par oxydation de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol, souvent présents dans les mélanges à analyser, et reste facilement adsorbé sur les lignes d'introduction. C'est ainsi qu'une pollution par l'acide acétique est fréquemment détectée. Le spectre obtenu avec H_3O^+ présente aussi les ions très minoritaires m/z 63, 57, 71, 85. Le premier est probablement $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$ provenant de la fragmentation du 2-butoxyéthanol, les autres pourraient être respectivement C_4H_9^+ , $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, formés par fragmentation du décane : en conditions FTICR, H_3O^+ réagit très lentement sur les gros alcanes pour donner ce type d'ions [155].

Afin de parvenir à détecter le 2-butoxyéthanol présent dans l'échantillon, une expérience complémentaire a récemment été réalisée, permettant d'augmenter la sensibilité à l'aide d'une introduction par membrane. Cette méthode, ou technique MIMS [268] (*membrane inlet mass spectrometry*) consiste à introduire l'échantillon gazeux par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable, au lieu de le prélever directement dans un flux de gaz après réduction de pression. Cette membrane, ici en PDMS (poly-diméthylsiloxane), matériau apolaire, laisse passer les COV beaucoup plus facilement que l'air. L'enceinte sous vide du spectromètre communique avec le côté de la membrane opposé au flux de gaz. On obtient alors, dans la cellule ICR, un perméat à basse pression dont la teneur en COV est très supérieure à celle de l'échantillon.

À l'aide de cette technique, nous avons détecté les ions m/z 63 et 119 dus au 2-butoxyéthanol : avec le précurseur, H_3O^+ le rapport de branchement $I_{119} / (I_{119} + I_{63})$ est de l'ordre de 4 %, avec le précurseur $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$, il est de 56 %. On retrouve qualitativement les résultats obtenus à partir de l'étude cinétique : rapports de 0 et 7 % respectivement. Cependant, les rapports de branchements avec les deux précurseurs sont ici plus favorables à l'obtention de la molécule protonée. Cette différence n'est pas surprenante car la pression dans la cellule est très supérieure à la pression utilisée pour l'étude cinétique, ce qui accélère la stabilisation collisionnelle de la molécule protonée et donc diminue sa probabilité de fragmentation.

2.6.2 Courbes de quantification

Grâce à la relation 2.76, établie dans la partie 3, chapitre 3.3, p. 3.3, il est possible en théorie de déterminer directement la teneur d'un échantillon en analytes à partir d'un spectre de masse

enregistré dans des conditions connues d'ionisation chimique : il suffit de connaître les intensités relatives de l'ion précurseur et des ions produits, ainsi que la valeur de $P.t$.

Ci-dessous est rappelée la formule de quantification du composé M_i d'un mélange complexe en l'absence de réaction secondaire :

$$X_{M_i}(ppm_V) = -3,21 \cdot 10^{14} \frac{\ln((PH^+)) (M_i H^+)}{k_i P.t (1 - (PH^+))} \quad (2.76)$$

k_i , constante de vitesse de réaction (en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

$P.t$, intégrale de la pression introduite en fonction du temps d'introduction (en 10^{-4} torr.ms).

Cette méthode fonctionne bien, notamment en terme de comparaison entre échantillons. Cependant, les teneurs absolues obtenues en appliquant directement cette formule sont souvent surévaluées par rapport aux valeurs réelles. En effet, dans BTrap 4, les forts signaux ont tendance à être sous-estimés. Cela provient d'une perte d'ions majoritaires liée à leur répulsion électrostatique au cours de l'excitation. L'ion majoritaire étant ici l'ion précurseur, une sous-estimation de son intensité (PH^+) conduit à la surestimation des valeurs X_{M_i} , ce qui conduit à l'application d'un facteur correctif. D'autre part, les constantes de vitesse sont rarement connues avec précision, ce qui ajoute à l'erreur sur la détermination de X_{M_i} par la relation 2.76.

Pour établir une relation précise et fiable entre les intensités des ions et les teneurs réelles en analytes, il est préférable de tracer des courbes de quantification, à partir des résultats d'analyse de mélanges de teneurs connues. Ici, cela consiste à tracer pour chaque constituant M_i la teneur mesurée X_{M_i} (déecté) obtenue par la relation 2.76 en fonction de la teneur réelle X_{M_i} (injecté) pour des mélanges de différentes teneurs, contrôlées grâce au système de dilution. Dans le cas où la relation 2.76 est applicable, toutes les courbes se superposent sur une droite de pente unité passant par l'origine.

Si les constantes de vitesse k_i ne sont pas connues, il est possible de tracer $A = f(X_{M_i}(\text{injecté}))$, avec :

$$A = -3,21 \cdot 10^{14} \frac{\ln((PH^+)) (M_i H^+)}{P.t (1 - (PH^+))} = k_i \times X_{M_i}(\text{déecté}) \quad (2.77)$$

Si la relation 2.76 s'applique, chaque courbe sera une droite passant par l'origine, de pente égale à k_i en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les composés présents dans le mélange étalon ont été analysés à différentes teneurs comprises entre 0 ppm et 5 ppm avec un pas de 500 ppb. Le bruit de fond a été pris en compte en retranchant un bruit décroissant avec l'intensité du pic déecté selon la relation 1.6 : $I_{\text{réel}} = I_{\text{lu}} - \mu_{\text{b}}^2 / I_{\text{lu}}$. Les intensités corrigées du bruit puis normalisées permettent de déterminer A et de tracer les courbes $A=f(X_{M_i}(\text{injecté}))$

Ces courbes sont toutes des droites dont l'ordonnée à l'origine est proche de 0. À titre d'exemple, la figure 2.9 montre les courbes de quantification relatives à la *cyclo*-hexanone, avec les deux précurseurs.

Les pentes de l'ensemble des droites de quantification sont répertoriées dans le tableau 2.12. Ces pentes sont égales aux constantes de vitesse calculées k_{calc} d'après la relation 2.76. Le ta-

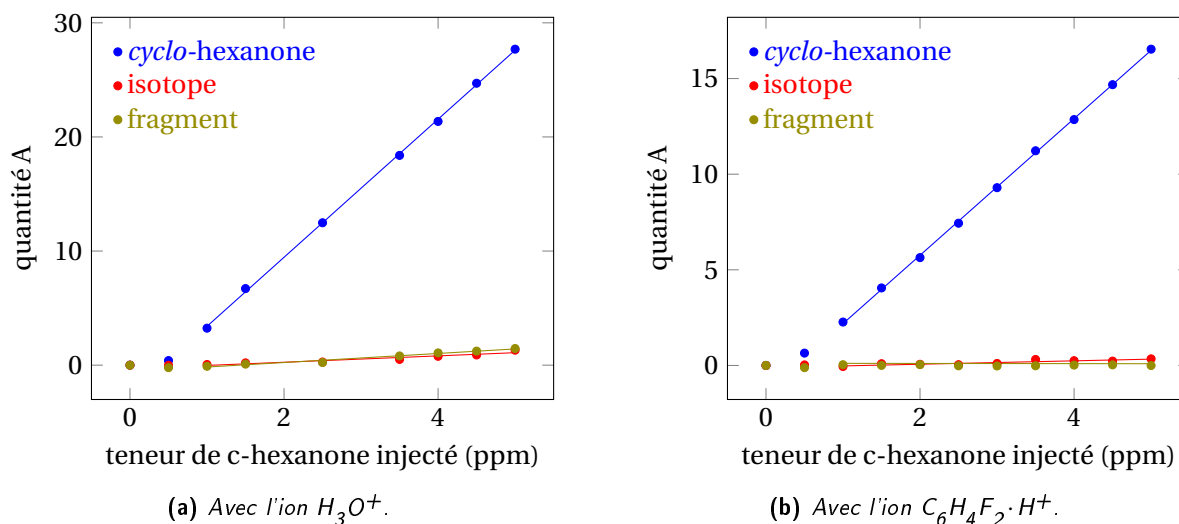


Figure 2.9 – Courbe de quantification de réaction entre le cyclo-hexanone et l'ion H_3O^+ ou l'ion $C_6H_4F_2 \cdot H^+$.

bleau montre que les valeurs de k_{calc} sont systématiquement environ deux fois supérieures aux constantes de capture correspondantes, en accord avec la sous-estimation de l'intensité de l'ion précurseur constatée dans BTrap 4.

Les constantes de vitesse de réaction entre H_3O^+ et les COV protonables sont connues et égales aux constantes de capture [160, 238]. Il est donc raisonnable de faire cette hypothèse ici et d'en déduire le facteur de correction à appliquer aux mesures de teneur faites dans BTrap 4. Ce facteur, précisé dans le tableau 2.12, est égal à $k_{calc}(H_3O^+)/k_{capt}(H_3O^+)$. C'est le produit de deux termes : l'un est associé à la sous-estimation de (PH^+) par l'instrument, l'autre à l'incertitude sur l'estimation de $k_i(H_3O^+)$. Cette incertitude est due, d'une part à son assimilation à la constante de capture $k_{i-capt}(H_3O^+)$, d'autre part, aux approximations liées au modèle de calcul de k_{i-capt} . Ce facteur sera ensuite appliqué aux constantes calculées à partir des pentes des droites de quantification faites avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné. Ceci donnera les constantes de vitesse de réaction entre l'ion *p*-difluorobenzène protoné et les analytes en prenant en compte la proportion de précurseurs perdus dans l'instrument pendant le piégeage. Ces constantes de vitesse corrigées sont présentées en dernière colonne du tableau 2.12. Deux de ces constantes de vitesse, celles de la cyclohexanone et de l'éthanol, ont aussi été mesurées dans MICRA : les valeurs trouvées sont respectivement $2,05$ et $1,02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont un peu inférieures à celles mesurées dans BTrap, où les ions sont mieux thermalisés.

Pour les 7 composés testés ici en conditions d'analyse de traces dans l'air, les rapports des constantes de vitesse de réaction du *para*-difluorobenzène protoné aux constantes de capture correspondantes varient entre 0,6 et 1,1 avec une moyenne de 0,8, ce qui est globalement en accord avec les résultats des cinétiques effectuées avec MICRA.

2.7 Conclusion

Une séquence analytique pour l'utilisation du *p*-difluorobenzène en tant qu'agent de protonation a été optimisée. Puis des cinétiques avec l'ion H_3O^+ et l'ion $C_6H_5F_2^+$ sur une dizaine de compo-

Tableau 2.12 – Résultats obtenus à partir des courbes de quantification. k_{calc} correspond aux pentes des courbes $k_i \times X_{M_i} (\text{ppm}_V)_{\text{détecté}} = f((X_{M_i} (\text{ppm}_V)_{\text{injecté}}))$ qui elles-mêmes correspondent aux constantes calculées pour l'ion *p*-difluorobenzène protoné $k_{\text{calc}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+}}$ et pour l'ion H_3O^+ $k_{\text{calc}_{\text{H}_3\text{O}^+}}$ exprimé en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le facteur de correction correspond aux constantes calculées pour l'ion H_3O^+ , rapportées aux constantes de capture. Les constantes de réaction entre l'ion *p*-difluorobenzène protoné corrigées sont présentées dans la dernière colonne et représentent les constantes de vitesse corrigées exprimées en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

rapport m/z nom	k_{calc}	k_{calc}	facteur de correction	k_{capt}	$k_{\text{calc}_{\text{corrigée}}}$	k_{capt}	$k_{\text{capt}}/k_{\text{capt}}$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$	H_3O^+		H_3O^+	$\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+}{\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+ \cdot \text{H}^+}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2 \cdot \text{H}^+$	
	$(10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$			$(10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$			
107 xylène	2,13	4,3	1,95	2,2	1,09	1,19	0,92
99 <i>c</i> -hexanone	3,57	6,05	1,64	3,7	2,18	2,03	1,07
93 toluène	1,55	3,85	1,67	2,3	0,93	1,27	0,73
79 benzène	1,18	3,74	1,97	1,9	0,6	1,09	0,55
59 acétone	3,49	6,67	1,63	4,1	2,15	2,49	0,86
47 éthanol	2,3	4,31	1,6	2,7	1,44	1,72	0,84
45 acétaldéhyde	3,09	6,01	1,68	3,58	1,84	2,3	0,80

sés ainsi que des courbes de quantification ont été effectuées. Enfin, une méthode simple et fiable permettant de déterminer les rapports de branchement en faveur de la protonation de composés purs, sans avoir à connaître d'autres informations que les intensités normalisées des ions présents, a été mise en place.

Ces études révèlent des résultats intéressants sur l'ionisation par l'ion *p*-difluorobenzène protoné de dix composés. Il réagit avec ces molécules en suivant les mêmes voies de fragmentation que l'ion H_3O^+ , mais en privilégiant dans tous les cas la voie de protonation aboutissant à la formation de la molécule protonée. En effet, dans les cas étudiés, avec l'ionisation par l'ion *p*-difluorobenzène protoné, la molécule protonée est toujours détectable, simplifiant grandement l'analyse et l'interprétation de mélanges complexes.

Cependant, la nécessité de devoir préalablement ioniser le *p*-difluorobenzène impose une étape supplémentaire dans la séquence, entraînant une diminution de la vitesse d'échantillonnage de l'analyse. Ceci peut poser un problème lorsqu'il est nécessaire de suivre des évolutions rapides de teneurs dans un mélange gazeux. Ce problème apparaîtra lors de la thermodégradation de polymère à haute température ou sous de grandes vitesses de chauffe.

Les constantes de vitesse de réaction de l'ion *p*-difluorobenzène protoné étant plus faibles que celles de l'ion H_3O^+ , pour une teneur identique, la quantité d'ions issue de l'ionisation avec l'ion *p*-difluorobenzène protoné sera inférieure à la quantité d'ions obtenue avec l'ion H_3O^+ . Ceci se traduira par des pics d'intensité plus faible et donc de rapport signal sur bruit (S/B) plus faible. Ce qui aura comme conséquence d'augmenter la limite de détection, donc de diminuer la sensibilité.

C'est pourquoi l'utilisation du précurseur d'ionisation chimique $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ se trouve être complémentaire de celle de l'ion H_3O^+ . L'ion *p*-difluorobenzène protoné sera utilisé pour déterminer si un ion détecté provient d'un neutre ionisé de l'échantillon analysé ou s'il provient de la fragmenta-

tion d'un analyte lors de son ionisation par le précurseur H_3O^+ . Ce précurseur est donc idéal pour simplifier l'analyse de mélanges complexes, notamment l'analyse des COV issus de la thermodégradation de matériaux.

Cependant, beaucoup de travail reste à réaliser pour alimenter la base de données déjà initiée par cette étude. De nombreuses familles de composés connues pour fragmenter avec H_3O^+ sont encore à étudier, comme, par exemple, les esters, les éthers, les aldéhydes, les alcènes, les amines.

Enfin, cette étude montre une piste de recherche intéressante concernant l'ionisation des alcools sans fragmentation. En effet, on a vu que les fragments réagissaient avec le neutre pour le protoner : le C_3H_7^+ avec les isomères du propanol, le C_4H_9^+ avec les isomères du butanol et le $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$ avec le butoxyéthanol.

Ces analyses se dérouleraient en trois étapes :

- (i) formation du fragment en ionisant la molécule neutre avec l'ion H_3O^+ ,
- (ii) sélection de ce fragment en éjectant les autres espèces ioniques présentes dans la cellule,
- (iii) utilisation de ce fragment comme précurseur d'ionisation chimique pour analyser l'échantillon.

Cette méthode ne serait pas utilisable dans tous les cas puisqu'elle nécessite de connaître le type de composé recherché. De plus, il faudra choisir judicieusement l'ion précurseur visé : il ne doit pas être réactif avec les constituants de la matrice, et pouvoir être préparé sous forme d'un seul isomère. On peut par exemple envisager de préparer l'ion C_3H_7^+ à partir de l'isopropanol et de l'utiliser pour détecter des alcools saturés. De même, l'éthanediol, d'affinité protonique élevée ($816 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fournirait par protonation le précurseur $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2^+$, pour la détection sélective de diols ou diéthers.

Les matériaux polymères sont utilisés pour diverses applications en fonction de leurs propriétés mécaniques, physiques (optique, électrique. . .), chimiques, de leur coût, ou de leur facilité de mise en œuvre. Lors de leur mise en forme, de leur utilisation et de leur stockage, ils sont soumis à toutes sortes de conditions les dégradant : le temps, la température, les rayonnements, comme la lumière visible ou UV, ou toutes autres agressions initiant des modifications structurales au sein du matériau. Ces phénomènes de dégradation s'accompagnent de l'émission de composés organiques volatils qui constitue le cœur de notre sujet d'étude. Ils peuvent être très lents, durer plusieurs années voire des décennies ou plus rarement être très rapides : quelques secondes si la densité d'énergie transmise au matériau est très importante. Pour pouvoir connaître la nature des composés émis par les matériaux soumis à leurs conditions réelles d'utilisation et prédire leur comportement et leur durée de vie, il est nécessaire d'étudier de façon accélérée ces phénomènes de dégradation lente. De nombreux modèles permettent l'extrapolation des résultats obtenus, soit par des méthodes thermocinétiques, soit par des méthodes mécanistiques.

Ici, il s'agit d'identifier et de quantifier les COV émis par un matériau soumis à une dégradation accélérée, obtenue par élévation de température, avec une fréquence de répétition des mesures suffisante pour obtenir le suivi temporel de chaque COV. Ces suivis seront effectués par spectrométrie de masse FTICR associée à l'ionisation chimique, technique présentée dans la partie III, p.83. Pour effectuer ces premières études de suivi des émissions de COV par un matériau en cours de dégradation thermique, nous avons choisi un polymère d'usage courant : le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA.

3.1 Le PMMA

3.1.1 Généralités

Le PMMA, plus connu sous le nom commercial « plexiglas », est un polymère qui possède de nombreuses applications et cela pour différentes raisons. Ses caractéristiques optiques, avec une transparence sept fois supérieure à celle du verre, ainsi que ses propriétés mécaniques ductiles, en font un matériau de choix pour des applications de vitrage, sous contrainte ou non. Les aquariums

géants sont par exemple souvent élaborés en PMMA. De plus, il est facilement colorable et sa facilité de mise en forme permet d'en faire un matériau particulièrement attrayant pour des applications d'ameublement, qu'il soit coloré ou non. Ainsi, les phares des voitures sont faits en PMMA coloré en rouge, orange ou non coloré.

Le motif du PMMA est représenté ci-dessous :



Figure 3.1 – Formules développées du PMMA et du MMA.

Le PMMA (Poly(Methyl MethAcrylate)) est synthétisé à partir du méthacrylate de méthyle (MAM) $C_5H_8O_2$, représenté ci-dessus. L'acronyme anglophone MMA (Methyl MethAcrylate), plus couramment employé, sera utilisé ici.

Le PMMA se dépolymérise à plus de 95 % lors de sa thermodégradation [269, 270]. Cependant, de nombreuses sources évoquent l'émission d'autres composés que le MMA, de nature variable, en fonction du type de PMMA, de la voie de synthèse, des antioxydants, de la température et de l'atmosphère [31, 50, 56].

L'étude expérimentale de la thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte ou oxydante a permis de répondre à différents objectifs :

- validation du fonctionnement du montage expérimental et tests de reproductibilité des mesures ;
- caractérisation des composés organiques volatils émis ;
- quantification de chacun des composés permettant d'accéder à un bilan global ;
- suivi temporel de l'émission de chacun des COV, pour caractériser leur chronologie d'apparition ;
- utilisation du *p*-difluorobenzène comme précurseur d'ionisation chimique, dans le but de simplifier l'identification des composés émis.

Ces études expérimentales nous ont permis d'élaborer un mécanisme de dégradation sous atmosphère inerte et oxydante, d'accéder aux énergies d'activation de chacun des composés détectés grâce à la méthode isoconversionnelle.

Les résultats correspondants seront successivement présentés dans ce chapitre.

3.1.2 Mode de synthèse

Le PMMA [271] est toujours produit par polymérisation en chaîne. Il peut être synthétisé suivant deux types de mécanisme : soit par voie radicalaire [272], soit par voie anionique.

- La polymérisation radicalaire est la voie de synthèse la plus utilisée. L'initiateur de polymérisation est un radical de faible durée de vie. Les différents amorceurs de radicaux dans la polymérisation radicalaire sont l'azobis(*iso*-butyronitrile) (AIBN), le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de *tert*-butyle, le peroxyde de cumyle, le perbenzoate de *tert*-butyle ou l'hydroperoxyde de *tert*-butyle. Une fois l'initiation entamée, l'étape de propagation se déroule, selon un mécanisme présenté figure 3.2. L'addition du monomère sur la chaîne se fait très majoritairement tête-queue :

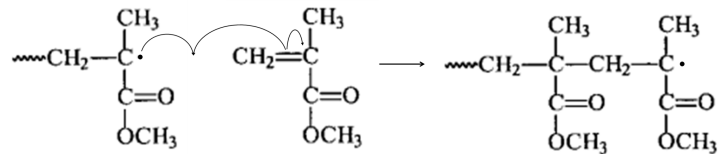


Figure 3.2 – Propagation de la polymérisation.

La terminaison se fait soit par recombinaison (figure 3.3) avec la possibilité d'obtenir des enchaînements tête-tête au sein de la chaîne, soit par dismutation (figure 3.4), auquel cas, une insaturation est générée en bout de chaîne : un groupe vinylidène.

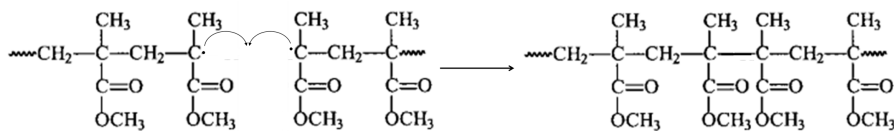


Figure 3.3 – Terminaison par recombinaison.

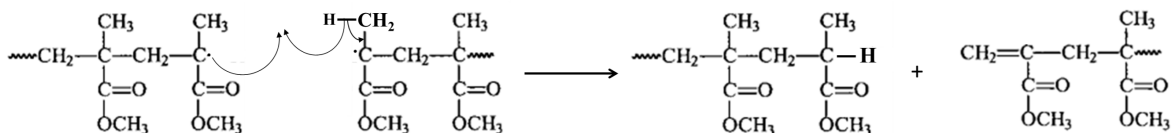


Figure 3.4 – Terminaison par dismutation.

- La polymérisation par voie anionique se produit en ajoutant dans la solution de MMA un amorceur nucléophile de type carbanion stabilisé par un contre ion souvent métallique, par exemple un organolithien RLi tel que Ph_2CHLi [273]. La polymérisation se produit jusqu'à consommation complète de monomère. Les chaînes polymères sont alors « vivantes » : l'ajout d'un nouveau monomère entraînera la croissance de la chaîne, puisque contrairement au cas précédent la terminaison n'est pas possible dans le milieu réactionnel tant que celui-ci ne contient aucun acide. Cette méthode permet de faire aisément des copolymères en bloc, en changeant la nature du monomère ajouté. La terminaison se produit lorsqu'un générateur de proton est introduit dans le réacteur. C'est pourquoi la réaction doit se produire en milieu anhydre et souvent sous atmosphère inerte.

La polymérisation radicalaire demande moins de précautions d'emploi. Elle sera donc moins onéreuse. Cependant, les distributions de longueurs de chaînes seront moins étroites qu'avec la polymérisation anionique. De plus, elle entraîne l'existence de défauts comme des enchaînements tête-tête ou des insaturations en bout de chaîne, même si toutes les précautions ont été prises. La voie de synthèse du PMMA a donc une incidence directe sur sa stabilité thermique.

3.1.3 La dégradation thermique du PMMA

La dégradation thermique du PMMA se traduit non seulement par la perte de masse de l'échantillon, mais aussi par des changements structuraux du matériau restant. Au cours de la thermodégradation du PMMA à température constante, le suivi de la distribution de masse molaire de l'échantillon restant montre une diminution notable de la masse molaire moyenne par rapport à celle de l'échantillon initial [31].

La cinétique de dégradation thermique du PMMA dépend de nombreux facteurs différents. Un des principaux est la voie de synthèse du PMMA thermodégradé. Nous désignerons par PMMA_r et PMMA_a les PMMA synthétisés respectivement par voie radicalaire et anionique.

Analyse thermogravimétrique

En condition non isotherme, sous atmosphère inerte, le PMMA_r subit plusieurs pertes de masse lors de sa thermodégradation alors que le PMMA_a n'en subit qu'une (figure 3.5). Cependant, on observe que la dernière perte de masse du PMMA_r a lieu dans le même domaine de température que la perte de masse du PMMA_a. Les études réalisées sur la dégradation du PMMA_r, bien plus nombreuses, sont donc utiles à la compréhension des mécanismes de dégradation du PMMA_a.

GRASSIE et MELLVILLE [49] ont étudié la thermodégradation de PMMA_r en 1949 et sont les premiers à avoir rapporté une dégradation avec plusieurs pertes de masse. Ils observent une dégradation en deux étapes. Ils suggèrent que la dégradation est initiée par les groupes vinylidène en bout de chaîne. Ils affirment, en effet, que les bouts de chaîne insaturés sont bien moins stables thermiquement que les bouts de chaîne saturés. Ceci a été confirmé postérieurement par de nombreuses études. Après la dépolymérisation d'une partie du matériau initiée par les extrémités insaturées, à plus haute température, la dépolymérisation est initiée par des ruptures aléatoires de chaîne, ce qui explique la deuxième étape de perte de masse.

Une comparaison d'analyse thermogravimétrique à très faible rampe de température permet d'observer de manière plus précise les différentes pertes de masse et de mettre en évidence l'influence de la voie de synthèse sur la résistance thermique du PMMA (figure 3.5).

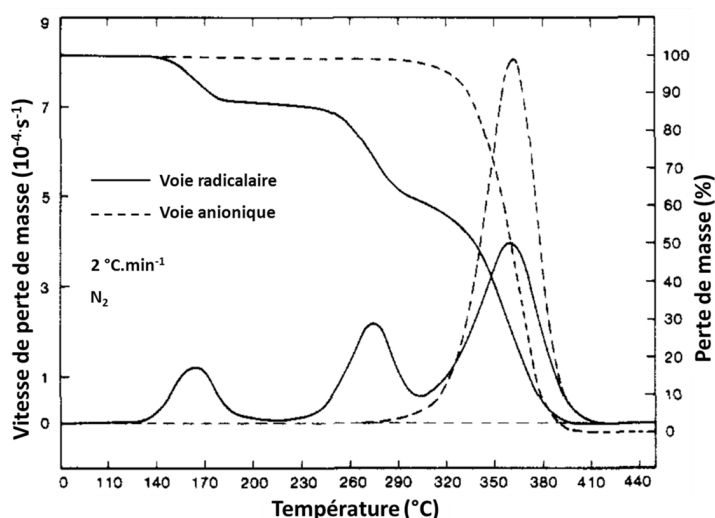


Figure 3.5 – Courbes ATG et DTG pour du PMMA synthétisé par voie radicalaire (trait continu) ou par voie anionique (trait discontinu) lors de leur dégradation à $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous N_2 pur [50].

On observe une perte de masse en trois étapes distinctes lors de la thermodégradation du PMMA_r à faible rampe de température. Un ajustement de la courbe ATG avec la fonction de conversion du modèle de PROUT-TOMPKINS (cf. partie I, chapitre 2.5.2, p. 35) montre que la dégradation du PMMA_r se déroule en réalité en quatre pertes de masse, avec un recouvrement de deux d'entre elles [274].

Émission des COV

Lors de la thermodégradation du PMMA, l'émission de COV consiste presque exclusivement en MMA : 93 à 97 % selon l'origine du PMMA et la température de pyrolyse (440 à 500 °C) [269]. Cette propriété est intéressante au point de vue pratique car le MMA produit peut être utilisé, par exemple pour l'élaboration de nouveaux produits en PMMA : le PMMA est recyclable [275]. L'analyse des autres COV issus de la thermodégradation du PMMA, ainsi que la quantification du MMA émis, permet de comprendre les mécanismes de dégradation [276] et peut aider à trouver les conditions optimales pour le recyclage du PMMA [269, 275].

MANRING a analysé, par GC/MS, les composés émis lors de la thermodégradation du PMMA à 350 °C sous atmosphère inerte [276]. La proportion de MMA, de 90 à 99 %, est d'autant plus élevée que le degré de polymérisation du PMMA (20 à 170) est plus élevé. Plus d'une vingtaine d'autres produits sont détectés, en quantités décroissantes pour un degré de polymérisation croissant. Ce sont tous des esters ou diesters de méthyle : 2-méthylpropanoate de méthyle (0,7 - 4 %), propanoate de méthyle (0,5 - 2 %), 2-méthylènebutanedioate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (0,2-0,8 %), esters et diesters méthyliques d'acides à 5 - 8 carbones (< 0,4 %).

BOUNEKHEL a étudié des PMMA à faible degré de polymérisation ($\text{DP}_n = 200$), synthétisés par voie radicalaire, possédant différents bouts de chaîne. Il indique la présence de CO_2 , butènes, diméthyléther, méthanol, éthacrylate de méthyle, lactones et propose des mécanismes d'initiation permettant d'expliquer la formation de l'éthacrylate de méthyle, du méthanol et d'autres molécules [277].

Plus récemment, des analyses aussi complètes que possible des COV issus de la pyrolyse de PMMA variés ont été effectuées dans le but d'optimiser leur recyclage.

KANG [269] a analysé les composés émis lors de la pyrolyse de différents PMMA_a. Il a détecté le MMA ($M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$) à plus de 95 %, l'acrylate de méthyle ($M = 86 \text{ g.mol}^{-1}$) à plus de 1 %, et 14 autres composés dans des proportions inférieures à 1 %, dont le 2-méthylpropanoate de méthyle ($M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$), l'acrylate d'éthyle ($M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$) l'acrylate de butyle ($M = 128 \text{ g.mol}^{-1}$), le 2-méthylènebutanedioate de méthyle. Du monoxyde et du dioxyde de carbone sont aussi détectés (0,2 à 1 %) ainsi que du méthane (0,1 à 0,7 %).

Un bilan complet de pyrolyse de PMMA pur et commercial [275] donne des résultats voisins des précédents, avec l'analyse de CO (0,1-0,3 %), CO_2 (0,4-0,9 %), CH_4 (0,03-0,08 %) et de COV cités précédemment ou de structure voisine : propanoate, 2-méthylpropanoate et 2,2-diméthylpropanoate de méthyle, 2,4-diméthyl-4-pentenoate de méthyle, 2-méthylènebutanedioate de méthyle, 1,4-cyclohexanedicarboxylate de méthyle, chacun en proportion inférieure à 0,8 %. La repolymérisation du distillat liquide, composé essentiellement de MMA, est ensuite comparée à la polymérisation du MMA pur dans les mêmes conditions. Les auteurs montrent que la polymérisation du distillat est plus lente que celle du MMA pur. Ils l'attribuent à un effet inhibiteur des constituants minoritaires issus de la pyrolyse, ce qui confirme l'intérêt de l'analyse de ces constituants.

Enfin, la dégradation du PMMA s'accompagne de la formation d'une petite quantité de résidu carboné : 0,1 à 0,4 % vers 450 °C [269, 275]. La quantité de résidu carboné augmente avec la température et diminue en fonction du degré de polymérisation [278].

Différents mécanismes possibles

Comme la majorité des thermodégradations de polymères, celle du PMMA est radicalaire. Il s'agit d'une dépolymérisation, dont l'étape de propagation à partir d'un radical tertiaire en bout de chaîne fournit le MMA monomère et un nouveau radical tertiaire (figure 3.6). Il s'agit de la réaction inverse de la propagation de la polymérisation radicalaire, schématisée au paragraphe 3.1.2 :

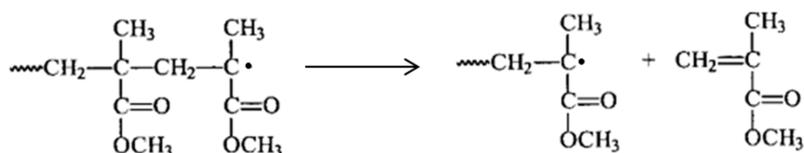


Figure 3.6 – Schéma mécanistique de la dépolymérisation du PMMA.

Ce mécanisme doit être initié par formation d'un radical. Ces radicaux sont souvent formés à partir de défauts ou de liaisons plus faibles que les autres présentes dans le polymère. Les sites concernés dans le PMMA sont les bouts de chaîne insaturés, les liaisons tête-tête ou queue-queue ou encore les chaînes pendantes ---COOCH_3 . Une fois les radicaux formés, les différents mécanismes de dégradation et notamment la dépolymérisation peuvent se propager. Il est très difficile de connaître l'origine de la formation du premier radical. Les différentes étapes de perte de masse observées par ATG du PMMA_r sont interprétées par différents types d'initiation possédant chacune leur propre énergie d'activation. Pour les expliquer, de nombreux modèles ont été proposés [10, 34, 44, 45, 50, 276–280]. Les principales voies d'initiation, résumées ci-dessous, pourraient être présentes simultanément mais dans des proportions différentes en fonction des conditions de dégradation (température, atmosphère, etc.) et en fonction du polymère lui-même (voie de synthèse, degré de polymérisation, bout de chaîne, présence d'additif).

Scission aléatoire de la chaîne Lorsque la température est suffisamment élevée (300-400 °C), une rupture homolytique dans la chaîne carbonée est initiée, produisant d'une part, un radical tertiaire et d'autre part, un radical primaire (figure 3.7) [279]. Les radicaux primaires étant très peu stables, cette rupture est coûteuse en énergie ce qui explique la nécessité d'une température élevée.

Le radical tertiaire engendre la dépolymérisation schématisée plus haut. L'évolution la plus probable du radical primaire pourrait être une rupture de chaîne pendante, fournissant un radical COOCH_3 , et une chaîne possédant une terminaison méthallyle [61]. Ce radical se décompose rapidement, pour donner soit CO et un radical $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, soit CO_2 et un radical $\text{CH}_3\cdot$ [61, 277]. Ces deux derniers radicaux réagissent par abstraction d'hydrogène sur le polymère ou sur une molécule hydrogénée quelconque, pour produire respectivement CH_3OH et CH_4 [277].

Rupture des groupes pendants COOCH_3 L'initiation par rupture directe des chaînes pendantes methoxycarbonyl est proposée par MANRING, qui considère ce mécanisme comme plus important que les ruptures aléatoires de chaînes [50, 276]. La rupture de la chaîne pendante conduit d'une

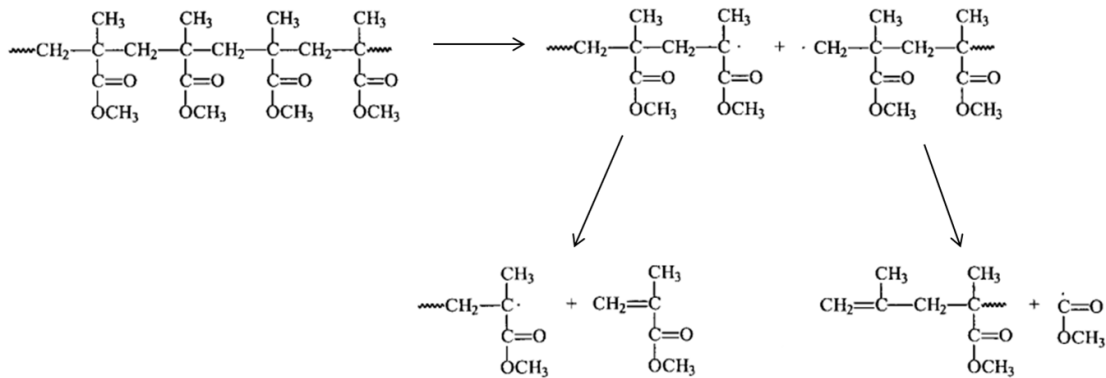


Figure 3.7 – Initiation de la dégradation du PMMA par scission aléatoire de la chaîne principale.

part au radical méthoxycarbonyl dont l'évolution est discutée ci-dessus et d'autre part à un radical tertiaire sur la chaîne principale (figure 3.8). Celui-ci évolue par rupture en position β qui conduit d'une part au radical initiant la dépolymérisation, d'autre part à une nouvelle chaîne à extrémité insaturée.

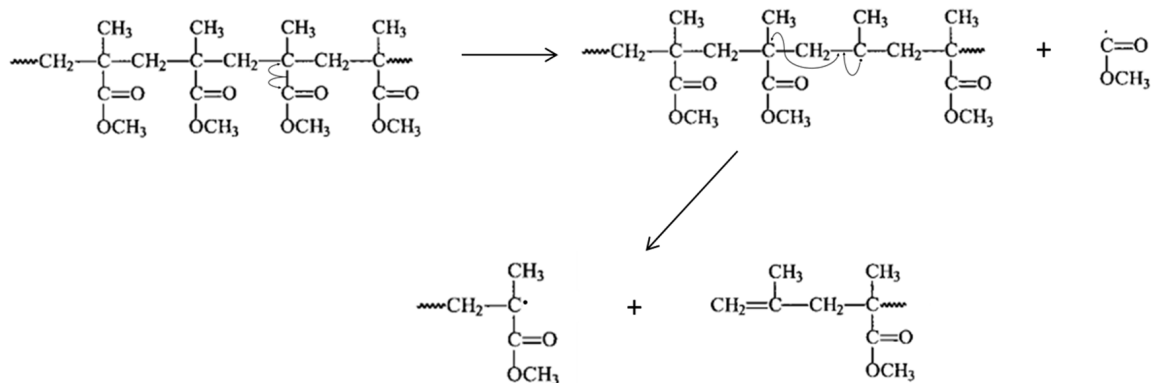


Figure 3.8 – Initiation de la dégradation du PMMA par rupture des groupes pendants.

Initiation à l'extrémité des chaînes Le mode d'initiation le plus fréquemment évoqué est la décomposition des bouts de chaîne. En particulier, il est bien connu que la présence d'une double liaison terminale, qui peut être générée au cours d'une polymérisation radicalaire avec terminaison par dismutation, diminue la stabilité thermique du PMMA [50, 279]. Le mécanisme proposé est l'addition d'un radical quelconque sur cette double liaison, suivie d'une rupture conduisant au radical tertiaire initiant la dépolymérisation :

Plus généralement, HU et coll. ont étudié l'influence des bouts de chaîne sur la vitesse de thermodégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire à l'aide de différents initiateurs [44]. Ils ont ainsi synthétisé au total 6 PMMA possédant des bouts de chaîne différents et ont montré l'importance du bout de chaîne sur la stabilité thermique du PMMA.

Initiation par rupture de liaisons tête-tête La présence d'enchaînements tête-tête pour des chaînes macromoléculaires de faible degré de polymérisation ($DP_n < 100$) provoque des ruptures homolytiques vers 270-300 °C initiant les réactions de dépolymérisation (figure 3.6) [10, 34]. Ces enchaînements tête-tête sont présents dans la plupart des chaînes macromoléculaires du PMMA_r de par

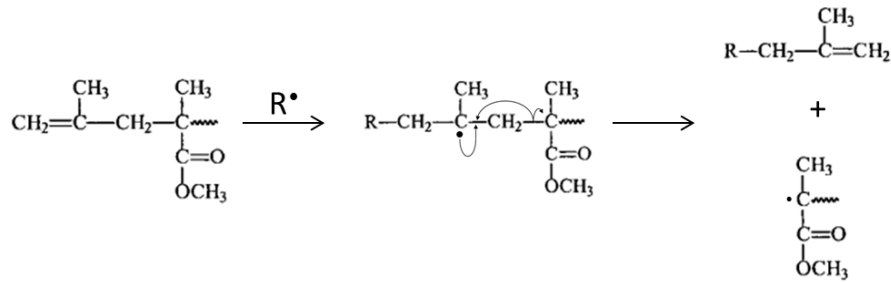


Figure 3.9 – Initiation de la dégradation du PMMA à partir de la décomposition des bouts de chaîne.

les terminaisons de polymérisation qui se produisent par recombinaison entre radicaux tertiaires. Les enchaînements queue-queue ou tête-tête dans les chaînes macromoléculaires sont schématisés sur la figure 3.10.

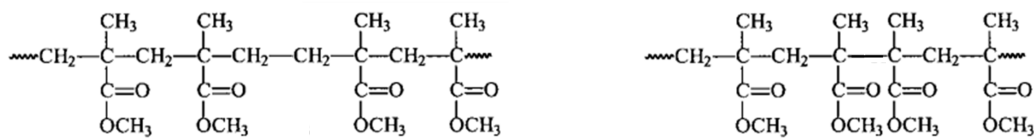


Figure 3.10 – Enchaînement queue-queue (gauche) et tête-tête (droite) dans les macromolécules de PMMA.

La rupture des liaisons tête-tête conduit à deux radicaux tertiaires donc relativement stables (figure 3.11). Son coût énergétique est donc moindre que celui d'une scission aléatoire de la chaîne, où l'un des deux radicaux produits est primaire.

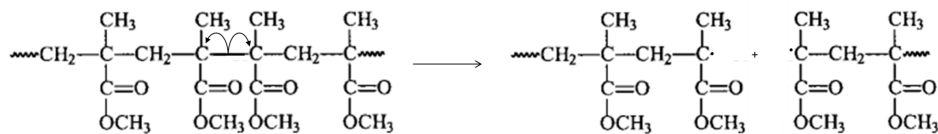


Figure 3.11 – Initiation de la dégradation du PMMA à partir des liaisons tête-tête.

Comme on pouvait le prévoir les liaisons queue-queue, dont la rupture conduirait à deux radicaux primaires, ne sont pas source d'initiation de dépolymérisation [277]. D'après HOLLAND et coll. [278], il existe cependant peu de preuves permettant d'affirmer ou d'infirmer l'importance des liaisons tête-tête dans la dégradation du PMMA_r.

Conclusion La plupart des études sur la dégradation du PMMA ont été effectuées sur du PMMA_r. Cependant, l'étude du PMMA_r permet d'accéder à des informations sur la dégradation du PMMA_a sachant que la dernière perte de masse du PMMA_r se produit dans la même zone de température que la perte de masse du PMMA_a et pourrait donc correspondre au même type de mécanisme de dégradation. Les conclusions communes à la majorité de ces études sont les suivantes :

- La moindre stabilité thermique du PMMA_r est attribuable à la présence de groupements provenant des réactions de terminaison de la polymérisation radicalaire : bouts de chaîne insaturés et liaisons tête-tête.
- L'initiation de la dégradation à partir de ces groupements conduirait à une chaîne portant un radical tertiaire à son extrémité, radical à partir duquel la dépolymérisation conduisant au

MMA pourrait se propager. Ces réactions d'initiation se produisent à température relativement basse car leur coût énergétique est inférieur à celui d'une rupture aléatoire en milieu de chaîne produisant un radical primaire. Les sites d'initiation correspondants réagissent en début de dégradation pour produire une dépolymérisation partielle associée à une première perte de masse. Quand les sites fragiles ont été consommés, cette phase de la dégradation pourrait s'arrêter avec diverses réactions de terminaison formant des liaisons plus stables que les sites d'initiation.

- Quand la température devient suffisante pour permettre l'initiation par rupture aléatoire de la chaîne et/ou par rupture des groupes pendants $-\text{COOCH}_3$, la dégradation peut reprendre grâce à ces mécanismes, identiques à ceux qui peuvent intervenir dans la thermodégradation du PMMA_a . On aboutit alors à une deuxième perte de masse, la seule dans le cas du PMMA_a , conduisant à la dégradation complète de l'échantillon.

De nombreuses études ont mis en évidence des processus plus complexes, mais leurs conclusions présentent des divergences. Le modèle extrêmement simplifié présenté ci-dessus semble suffisant dans le cadre de ce travail.

Enfin, d'après HOLLAND et coll. [278], un échantillon de PMMA, même soigneusement purifié, peut toujours contenir des groupements, hydroperoxyde ou peroxyde, susceptibles d'initier la thermodégradation : cette pré-oxydation du polymère aurait lieu pendant le stockage du polymère à température ambiante.

Influence de l'oxygène

La présence d'oxygène dans le gaz au contact du polymère a des effets importants sur la cinétique de dégradation des PMMA [10]. Le produit très majoritaire de la dégradation (90 %) reste cependant le MMA, comme en l'absence d'oxygène [281]. Ces auteurs ont caractérisé par GC-MS les COV minoritaires : 2-méthoxycarbonyl-2-méthylloxirane (a) (2,2 %), pyruvate de méthyle (b) (0,4 %), méthanol (0,3 %), 2-méthylènebutanedioate de méthyle (0,3 %), acide méthacrylique (0,2 %), acétone (0,1 %). Les produits (a) et (b) ne sont pas détectés après dégradation sous azote.



Figure 3.12 – Formules développées du 2-méthoxycarbonyl-2-méthylloxirane et du pyruvate de méthyle

La figure 3.13 montre l'influence de l'oxygène sur les courbes thermogravimétrique différentielle (DTG) du PMMA_a et du PMMA_r [10]. Sous air, les échantillons de PMMA_a ne subissent qu'une perte de masse, comme sous argon. La dégradation sous air se produit autour de 290 °C, température d'environ 100 °C inférieure à celle de la dégradation sous atmosphère inerte.

Dans le cas du $PMMA_r$, la dégradation entre 200 et 300 °C constatée sous argon, attribuée à la rupture des bouts de chaînes insaturés [50], n'est pas observée : Sous oxygène, le $PMMA_r$ ne subit plus qu'une dégradation autour de 290 °C, comme le $PMMA_a$.

L'atmosphère d'air semble donc protéger le PMMA de la dégradation à des températures inférieures à 200 °C, et accélérer la dégradation pour des températures supérieures à 260 °C (figure 3.13).

Le suivi de la distribution de masse molaire du polymère restant montre une diminution très importante de la masse molaire moyenne et donc du degré de polymérisation par rapport à l'échantillon initial [31] : la masse molaire moyenne est divisée par un facteur de l'ordre de 100.

KASHIWAGI et BROWN [31, 282] ainsi que PETERSON [283] expliquent que, lors de la création des premiers radicaux, l'oxygène va immédiatement réagir avec eux pour produire de nouveaux radicaux ROO^\bullet , plus stables de 100 kJ.mol^{-1} [284], supprimant ainsi la dépolymérisation. La dégradation doit se faire par scission aléatoire de chaînes, aboutissant à des produits de masse moléculaire plus élevée et non volatils. Les radicaux ROO^\bullet évoluent par abstraction d'hydrogène pour donner des hydroperoxydes $ROOH$, ou encore par couplage avec élimination de O_2 conduisant à des peroxydes $ROOR'$. Ces réactions peuvent conduire à des ruptures de chaîne et à l'émission de molécules volatiles mais n'entraînent pas de dépolymérisation en chaîne.

Une fois la température suffisante, tous les hydroperoxydes ou peroxydes vont réagir par rupture de la liaison O–O de faible énergie : un hydroperoxyde $ROOH$ va former RO^\bullet et OH^\bullet qui pourront attaquer d'autres chaînes polymères et entraîner ainsi la dépolymérisation.

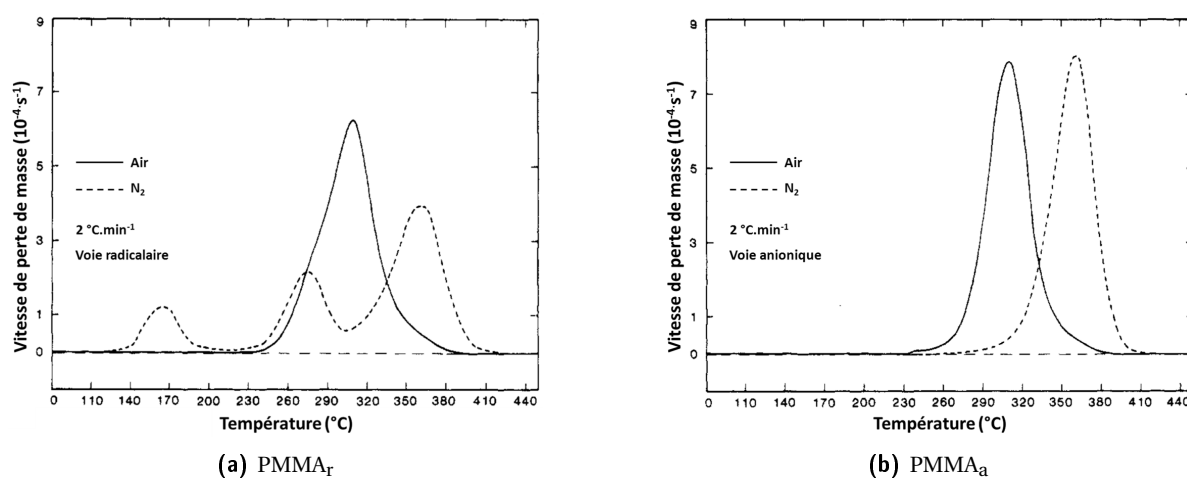


Figure 3.13 – Influence de l'oxygène sur les courbes DTG d'après KASHIWAGI [10]

3.2 Mise au point des conditions opératoires

3.2.1 Problématique

De nombreux paramètres et facteurs ont une influence sur la dégradation thermique des polymères. Les facteurs caractéristiques de l'échantillon analysé sont détaillés dans la partie I au chapitre 2.3.2, p. 24. D'autres paramètres sont liés aux conditions expérimentales de dégradation et d'analyse et ont une influence sur les grandeurs détectées. Par exemple, lors d'une analyse thermogravimétrique, la masse de l'échantillon est directement mesurée dans l'instrument. Dans notre

cas, le matériau est dans un premier temps dégradé, puis les gaz émis sont dilués dans un gaz vecteur de débit D pour être transférés, *via* une ligne de transfert, dans l'instrument. À partir de là, une certaine quantité de ce gaz est injectée dans l'enceinte de mesure, *via* les voies d'échantillonnage. Les COV sont ionisés par ionisation chimique, puis les ions sont détectés. Le nombre d'étapes et de paramètres à fixer est donc relativement important. Pour réaliser des expériences comparables et reproductibles, il faut ajuster de manière pertinente chacun de ces paramètres.

Le tableau 3.1 répertorie les différents paramètres expérimentaux influant sur la dégradation thermique des polymères, le transfert du gaz et les réglages du spectromètre de masse pouvant avoir une incidence sur la quantité et les proportions de COV détectés in fine.

Tableau 3.1 – Paramètres ajustables influant sur les COV détectés.

Action effectuée et zone concernée	Choix de l'échantillon à dégrader	Thermodégradation en présence d'un gaz vecteur	Transfert du gaz : la ligne de transfert	Détection des COV par BTrap
Paramètres	Masse de l'échantillon	L'atmosphère : composition du gaz	Matériaux des surfaces internes	Précurseurs d'IC
	Forme de l'échantillon	Débit du gaz vecteur	Température de la ligne de transfert	Séquence
		Température de dégradation et/ou cycle thermique	Présence d'un filtre	Potentiels dans la cellule

3.2.2 Choix de l'échantillon

L'échantillon de polymère est le sujet d'étude : sa nature chimique n'est pas modifiable mais sa masse et sa forme le sont. Les prises d'essai, de l'ordre du milligramme, permettent de négliger de nombreux phénomènes physiques, comme la diffusion thermique, entraînant une non-homogénéité des températures et des taux de conversion différents au sein du matériau. Pour de très faibles masses, la température est considérée comme homogène dans le matériau.

Cependant, la masse a une incidence sur la quantité de COV émis et la vitesse d'émission : on peut prévoir que la quantité de COV émis est proportionnelle à la masse de l'échantillon et que la vitesse d'émission augmente avec cette masse. La vitesse d'émission est, en général, proportionnelle à la masse de l'échantillon si la dégradation a lieu dans tout le volume de l'échantillon.

Pour que les signaux obtenus ne soient pas trop proches du seuil de détection il faut utiliser une masse supérieure au milligramme. La masse des échantillons utilisés est un bon compromis entre homogénéité de température favorisée par une masse faible et sensibilité de détection favorisée par une masse élevée.

La forme de l'échantillon a aussi une incidence (*cf.* 2.3.1 p. 24), de par le rapport surface sur volume (S/V). De plus, le modèle même de dégradation peut être différent : pour un échantillon de forme aciculaire, le modèle de dégradation sera 1D, pour un composé en film, le modèle sera 2D et pour une sphère, il sera 3D [285] (*cf.* 2.5.2 p. 35). S'il existe une couche de charbonnage protectrice sur l'échantillon, sa forme aura aussi un rôle. Les échantillons utilisés ont une forme parallélépipédique avec des dimensions de l'ordre du millimètre pour des masses de quelques milligrammes.

3.2.3 Paramètres de la thermodégradation

La composition du gaz vecteur

L'atmosphère a un rôle primordial dans la thermodégradation.

Pour étudier une dégradation par pyrolyse, où le seul réactif est le matériau étudié, il faut utiliser un gaz vecteur inerte. En général, l'azote pur convient, c'est le gaz vecteur que nous avons utilisé pour les premières études de thermodégradation du PMMA.

La thermodégradation des matériaux se produit très souvent dans l'air, donc en conditions oxydantes. Les réactions chimiques mises en jeu peuvent alors impliquer l'oxydation du matériau par le dioxygène. Ces réactions ont en général des énergies d'activation plus faibles que celles qui ont lieu sous gaz inerte, et donnent souvent des produits très différents. Pour étudier ces réactions une solution simple est d'utiliser l'air comme gaz vecteur. Cependant, pour mieux comprendre les processus d'oxydation il est souvent utile d'utiliser divers mélanges N_2/O_2 dans des proportions variables. C'est le choix qui a été fait, en utilisant des mélanges N_2/O_2 de teneurs 5, 50 et 100 % en O_2 .

Le débit de gaz vecteur

Un courant de gaz vecteur est nécessaire pour entraîner vers l'analyseur les COV issus de la décomposition du matériau. La durée du transfert vers l'analyseur est d'autant plus importante que le débit est faible. La durée du transfert introduit un délai entre l'émission des COV et leur détection, qui doit être pris en compte dans le traitement des données [168] (cf. partie III, chapitre 2.2.2, p. 111). Mais surtout, une durée de transfert trop longue entraîne la perte de l'information liée à la mesure en temps réel, en augmentant la diffusion le long de la ligne de transfert. Cela se traduit par un élargissement et éventuellement un recouvrement des pics sur le suivi temporel des COV.

D'autre part, pour une même atmosphère, le débit aura une influence sur la dégradation du matériau [67]. Si les COV sont rapidement évacués de la surface au moment de leur émission, leur pression partielle [91] au niveau de la surface diminue, ce qui permet d'augmenter la vitesse de diffusion vers la surface des COV formés à l'intérieur du matériau et de déplacer la réaction vers les composés volatils. C'est pourquoi il est nécessaire de renouveler en permanence l'atmosphère en surface du matériau. Cependant, l'utilisation d'un débit trop important n'est pas souhaitable. En effet, le rôle le plus marquant du débit est la dilution des COV. Un débit trop important entraîne des signaux inférieurs au seuil de détection ou proches de celui-ci, ce qui fait perdre l'information.

Pour obtenir un bon compromis, le débit de gaz a donc été maintenu constant à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour toutes les thermodégradations effectuées.

La température

L'augmentation de la température augmentera les constantes de vitesse des réactions chimiques pouvant avoir lieu au sein du matériau polymère suivant la loi d'ARRHENIUS.

Lors des analyses effectuées, deux types de cycles thermiques ont été réalisés : des cycles isothermes, et des cycles non isothermes.

En condition isotherme La vitesse de dégradation et donc aussi la vitesse d'émission dépendront de la température. Pour un débit constant et une atmosphère identique, plus la température sera élevée, plus le temps de dégradation d'une masse donnée de matériau sera court et la teneur en COV sera importante. Si la température est trop basse, le temps de dégradation deviendra extrêmement long et la teneur en COV si faible qu'elle ne sera pas détectable. Compte tenu du seuil de détection de l'instrument, les composés émis par la thermodégradation du PMMA sous N_2 sont pratiquement indétectables en-dessous de 320 °C. La température minimale de dégradation isotherme utilisée ici est 330 °C. À température trop haute, la dégradation totale de l'échantillon se produira trop rapidement pour que les profils temporels des différents COV soient différenciables, compte tenu de la fréquence de mesure qui est de 2 s. La température maximale utilisée pour les dégradations isothermes est 370 °C, correspondant à une dégradation totale en quelques minutes.

La température a une autre incidence possible sur la thermodégradation. La composition des COV émis par le matériau peut différer en fonction de la température. En effet, des chemins réactionnels possédant de grandes énergies d'activation peuvent être activés grâce à une forte température. D'autre part, les COV, formés au cœur du matériau, peuvent subir une réaction secondaire au cours de leur migration à la surface du matériau, impliquant une modification des proportions des COV détectés.

En condition non isotherme Le four est piloté par ordinateur ce qui permet de générer des rampes de température. Pour une expérience usuelle, une croissance linéaire de température est programmée entre la température ambiante et une température maximale généralement fixée à 500 °C. Le facteur est ici la vitesse de chauffe, notée β , et s'exprime en $K.min^{-1}$. Quelle que soit la rampe de température, le domaine des températures imposé au matériau sera le même, les composés émis seront aussi les mêmes, seules les proportions peuvent varier. Les vitesses d'émission sont, en général, proportionnelles à la vitesse de chauffe : en effet avec une rampe deux fois plus rapide, le matériau sera dégradé à peu près deux fois plus rapidement pour une masse d'échantillon et un débit de gaz identiques. La teneur des COV dans le gaz à analyser sera proportionnelle au débit du gaz vecteur D. En condition non isotherme, la vitesse d'émission des COV est proportionnelle à la vitesse de chauffe β et le facteur $m \times D \times \beta$ est donc directement proportionnel à la vitesse d'émission.

De manière analogue au cas des dégradations isothermes, une vitesse de chauffe trop faible conduit à la détection d'un signal très étalé dans le temps, et donc indétectable ou trop proche de la limite de détection. À l'inverse, une vitesse de chauffe trop élevée entraîne une durée de dégradation trop courte par rapport à la résolution temporelle donnée par la fréquence de mesure.

Ces limitations imposent l'ordre de grandeur des valeurs de β utilisables. La gamme de valeurs de β utilisée ici est $1,2 < \beta < 35,7 K.min^{-1}$.

Conclusion

De nombreuses expériences préliminaires ont été effectuées afin d'obtenir les conditions optimales pour accéder à une quantification la meilleure possible, diluer les COV émis le moins possible et injecter un Pt dans l'instrument aussi grand que possible.

Les conditions expérimentales finalement choisies à l'issue de ces expériences sont les suivantes :

- Afin de diluer le moins possible les gaz émis par le matériau tout en les entraînant vers l'analyseur, un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ balaie le matériau, tout au long de sa dégradation ;
- Le débit de gaz vecteur fixe les teneurs maximales obtenues. Afin d'obtenir une température d'échantillon homogène et de rester dans des taux de conversion du précurseur d'ionisation chimique inférieurs à 30 %, tout en gardant un Pt aussi grand que possible, la masse des prises d'essais doit être comprise entre 1 et 5 mg, en fonction de la température ou de la vitesse de chauffage ;
- Enfin, les conditions de température à utiliser, imposées par la cinétique de dégradation du PMMA, sont les suivantes pour une atmosphère inerte :
 - Gamme de température en condition isotherme : $330 \leq T \leq 370 \text{ }^\circ\text{C}$,
 - Gamme de vitesse de chauffe en condition non isotherme : $1,2 \leq \beta \leq 35,7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les conditions correspondant aux différentes expériences effectuées sont répertoriées en Annexe V, p. 273.

3.2.4 Paramètres de la ligne de transfert

Les COV émis par le matériau et dilués dans le gaz vecteur sont transférés vers le BTrap *via* une ligne de transfert (*cf.* chapitre III.2.2.1 p. 111). La principale difficulté, qui peut se poser lors du transfert, est l'adsorption possible des COV à analyser, sur la surface intérieure de la ligne. Le matériau constituant la ligne doit donc être choisi de manière à minimiser cette absorption. La ligne de transfert utilisée ici est constituée en poly(fluoroalkoxy) (PFA), polymère analogue au téflon, qui n'absorbe pas ou peu, les molécules organiques. Son diamètre est de $\frac{1}{4}$ " et sa longueur de 30 cm. l'équilibre entre un composé adsorbé et ce composé gazeux est déplacé en faveur du gaz par une élévation de température. C'est pourquoi, pour réduire encore l'adsorption, la ligne est chauffée par trois cordons chauffants de 150 W en série. La température de la ligne est maintenue à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

La présence d'un filtre sur le trajet du gaz est indispensable, pour empêcher les particules éventuellement produites par la dégradation et entraînées par le gaz de se déposer sur les surfaces intérieures de la vanne 3 voies, du capillaire réducteur de pression et/ou de la cellule ICR. Un filtre en inox de $50 \text{ }\mu\text{m}$ de pores peut être disposé soit en sortie de four, soit après l'évent et juste avant l'entrée de la voie *sniffer*. La première configuration a été testée et ne convient pas à notre application. En effet, la perte de charge du filtre entraîne une surpression au sein du four, ce qui peut modifier les thermodégradations [204]. La deuxième permet de filtrer correctement les particules, sans causer de problème de surpression. Cette configuration a été choisie pour la suite des expériences.

Paramètres de la détection par BTrap

Les analyses ont été faites sur BTrap 2, équipé d'un aimant de 1 Tesla. Une séquence type sur BTrap pour l'analyse de traces dans l'air (dans le cas de l'ionisation avec l'ion H_3O^+) est schématisée sur la figure 1.5, p. 92.

L'optimisation des différents paramètres de la séquence, dans le cas de l'ionisation avec l'ion H_3O^+ , amène à la séquence présentée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Séquence utilisée par PTR-MS avec H_3O^+ pour étudier les COV émis lors de la thermodégradation du PMMA.

Temps ms	Action	Durée ms	Commentaires
130	H ₂ O	10	P _{introduit} ≈ 1-2 · 10 ⁻⁶ Torr
160	IE (70 eV)	10	
500	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F ₂	10	Calibrant en masse
500	Sniffer	t _{intro}	t _{variable} tel que α(H ₃ O ⁺) < 30 %, P _{introduit} ≈ 10 ⁻⁵ Torr buffer : Chirp t _{excitation} : 0,8 ms, V _{excitation} = 2,3 V
1300	Detect		
2000	fin		

3.2.5 Conclusion

Les paramètres des différents éléments du couplage ont été optimisés. Ces paramètres sont fixés pour toutes les études effectuées ci-après. Cela permet de ne pas ajouter d'incertitudes supplémentaires concernant les outils analytiques. Grâce à cela, le PMMA est étudié sous différentes conditions de dégradations : en condition isotherme et non isotherme, sous atmosphère inerte et oxydante, en faisant varier les pressions partielles d'oxygène.

3.3 Résultats

L'intérêt de l'étude du PMMA est de valider l'analyse des COV sur un composé dont la pyrolyse se déroule avec un rendement en monomère élevé (> 90 %). Les composés minoritaires de dégradation sont connus. Cela permet de vérifier la sensibilité de la méthode et d'obtenir leur profil temporel individuel. Les résultats pourront alors fournir des éléments de réponse sur le schéma mécanistique de dégradation et permettre d'obtenir les paramètres thermocinétiques.

Les différents composés détectés au cours des expériences sous atmosphère inerte ou oxydante sont d'abord présentés. Nous verrons ensuite les différentes méthodes ayant permis leur identification. Puis les résultats des suivis temporels de dégradation du PMMA dans différentes conditions seront exposés. Enfin, des interprétations mécanistiques déduites des résultats obtenus, élaborées grâce notamment au suivi temporel de chacun des composés, seront proposées.

L'un de nos objectifs initiaux était de tenter de faire un bilan complet en masse des composés issus de la thermodégradation de polymères et détectés par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation chimique. Il aurait donc fallu trouver un ion précurseur, ou un ensemble de précurseurs, permettant d'ioniser des composés tels que le méthane ou le CO₂ par exemple, sans ioniser la matrice. Ce problème, qui n'a pas de solution évidente dans la littérature, constitue en lui-même un sujet de recherche et n'a pas été abordé dans ce travail.

Nous sommes donc conscients que de nombreux composés émis ne seront pas détectés, mais l'accès aux COV détectables, qui sont les composés majoritairement émis par le PMMA lors de sa dégradation, peut donner de nombreuses informations inédites sur la dégradation du PMMA.

Les différentes expériences effectuées sont présentées dans l'annexe V.

3.3.1 Expériences préliminaires

Le PMMA étudié provient d'une éprouvette de traction. Il s'agit d'un PMMA dont les caractéristiques sont inconnues. Afin de déterminer la température pour laquelle la vitesse de dégradation

est maximale, la présence de charge minérale et le profil de la perte de masse en fonction de la température, une analyse ATG a été réalisée. Une analyse FTIR en réflexion a été effectuée pour vérifier l'éventuelle présence d'impuretés, absorbant en infra-rouge, par exemple des groupes hydroxyle $-OH$, amine $-NH_2$ ou nitrile $C\equiv N$.

Analyse ATG

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'ENSAM sur un échantillon de PMMA de 9,35 mg en condition non isotherme à $5^\circ C \cdot min^{-1}$.

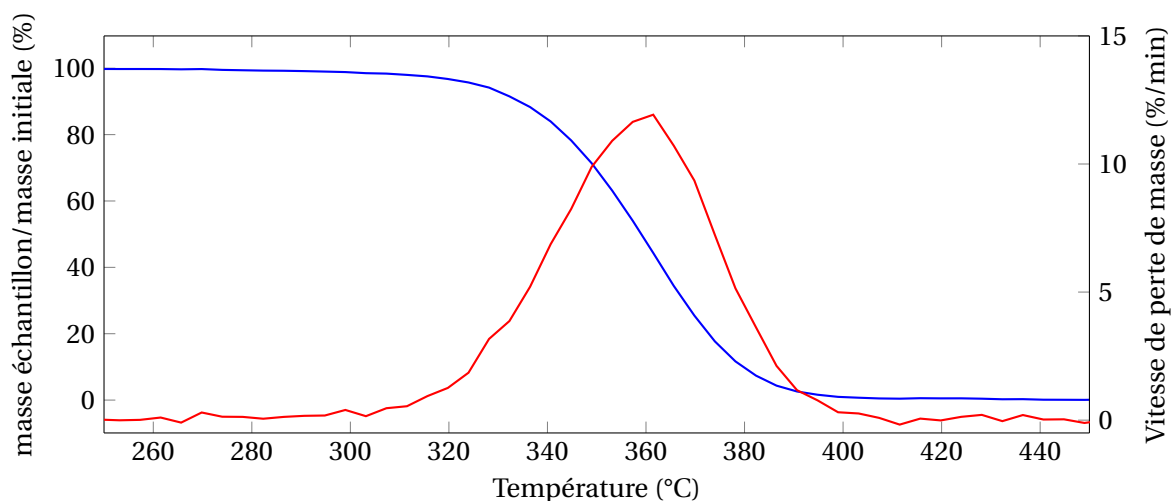


Figure 3.14 – Analyse thermogravimétrique de 9,35 mg de PMMA sous azote à $5 K \cdot min^{-1}$. En bleu : masse relative de l'échantillon. En rouge : vitesse de perte de masse.

D'après le profil de la vitesse de perte de masse qui se produit en une seule étape, le PMMA dont nous disposons est un PMMA synthétisé par voie anionique. De plus, la dégradation est totale, sans résidu en fin de chauffage ($450^\circ C$) et nous indique que le PMMA ne contient pas de charge minérale. La température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale est de $360^\circ C$. Dans ces conditions, la vitesse de perte de masse est de $11,9 \% \cdot min^{-1}$.

Analyse infra-rouge

Une analyse infra-rouge en réflexion a été réalisée sur un échantillon de PMMA.

Ce spectre correspond au spectre de PMMA. Aucune impureté, comme des composés azotés (amine, nitrile, dérivé nitré) ou phosphatés, n'a été détectée dans la limite de détection de l'instrument qui est supérieure à 1 000 ppm. Notons également l'absence de toute bande caractéristique de liaison $O-H$ au-dessus de $3\ 000\ cm^{-1}$, ce qui montre que l'échantillon est sec.

3.3.2 COV détectés lors de la dégradation du PMMA

Cette partie est consacrée à la caractérisation des COV émis par le PMMA lors de sa dégradation thermique sous atmosphère inerte puis oxydante et ionisés par H_3O^+ . Les méthodes ayant permis leur détermination seront ensuite abordées.

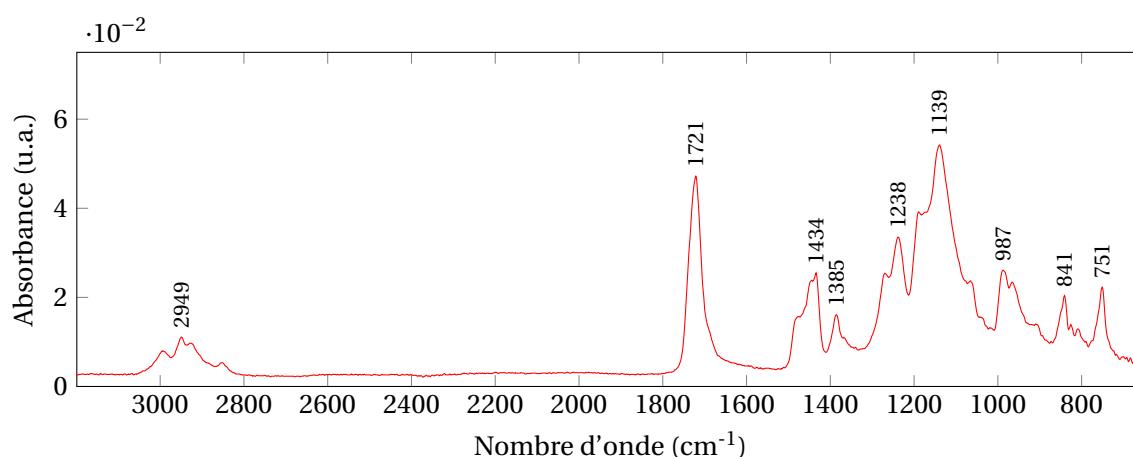


Figure 3.15 – Analyse infra rouge en réflexion sur l'échantillon de PMMA.

Tableau 3.3 – Principales bandes caractéristiques associés à des modes vibrationnels des liaisons du PMMA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaisons et modes vibrationnels
3 050-2 990	élongation C–H
1 730	élongation liaison double C=O
1 395-1 450	déformation CH ₃ et CH ₂
1 260-1 040	élongation simple liaison C–O–C
880-960	déformation simple liaison C–O–C

Sous atmosphère inerte

La figure 3.16 présente le spectre de masse obtenu lors de l'analyse des gaz issus de la dégradation de 4,06 mg de PMMA sous atmosphère inerte en condition non-isotherme avec une rampe de 5 K.min⁻¹ à 372 °C. Cette température correspond à la température à laquelle la vitesse d'émission est maximum, comme on peut le voir sur la figure 3.18.

Ce spectre montre la présence de sept pics. Les formules brutes des composés correspondant aux ions détectés sont déterminées suite à la calibration effectuée et présentée dans l'annexe V, p. 275. Les formules brutes, les composés les plus probables et les constantes de vitesse sont regroupés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Attribution des formules brutes et isomères les plus probables avec leur constante de vitesse associée.

<i>m/z</i> (u)	Formule brute attribuée	Molécules possibles	<i>k</i> (10 ⁻⁹ cm ³ .s ⁻¹)
33,0328	CH ₄ OH ⁺	méthanol	3,8
54,0437	C ₃ H ₃ NH ⁺	2-propène nitrile	2 ^a
69,0463	C ₄ H ₅ O ⁺	fragment MMA	3,2
73,057	C ₄ H ₉ O ⁺	fragment MMA	3,2
87,0435	C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺	acrylate de méthyle	2 ^a
101,0467	C ₅ H ₈ O ₂ H ⁺	MMA	3,2
102,0375	¹³ C ₅ H ₈ O ₂ H ⁺	isotope MMA	3,2

^a lorsque la constante de vitesse n'est pas connue, une semi-quantification est effectuée avec une constante de vitesse moyenne de 2 · 10⁹ mol.cm³.s⁻¹ [163].

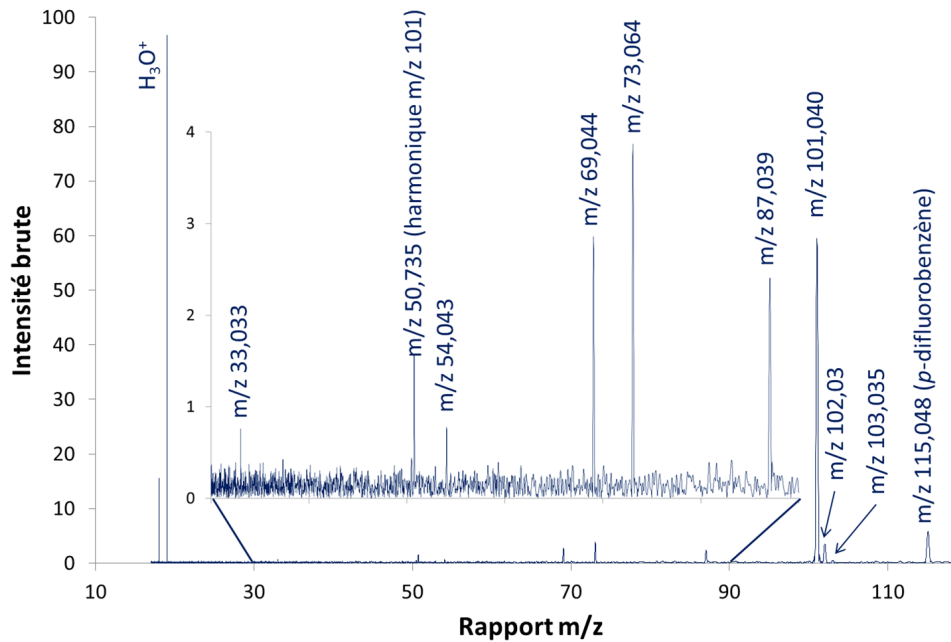


Figure 3.16 – Spectre de masse des COV issus de la thermodégradation de 4,06 mg de PMMA sous 100 mL.min⁻¹ d’azote en condition non isotherme à 5 K.min⁻¹ calibré avec la calibration 3. La température lors de la prise du spectre est de 372°C.

Sous atmosphère oxydante

L’analyse des COV émis lors de la dégradation du PMMA sous oxygène pur a été effectuée sur un échantillon de PMMA de 2,1 mg, en condition isotherme à 370 °C. Le spectre de masse obtenu est présenté figure 3.17. Les composés détectés sont répertoriés dans le tableau 3.5.

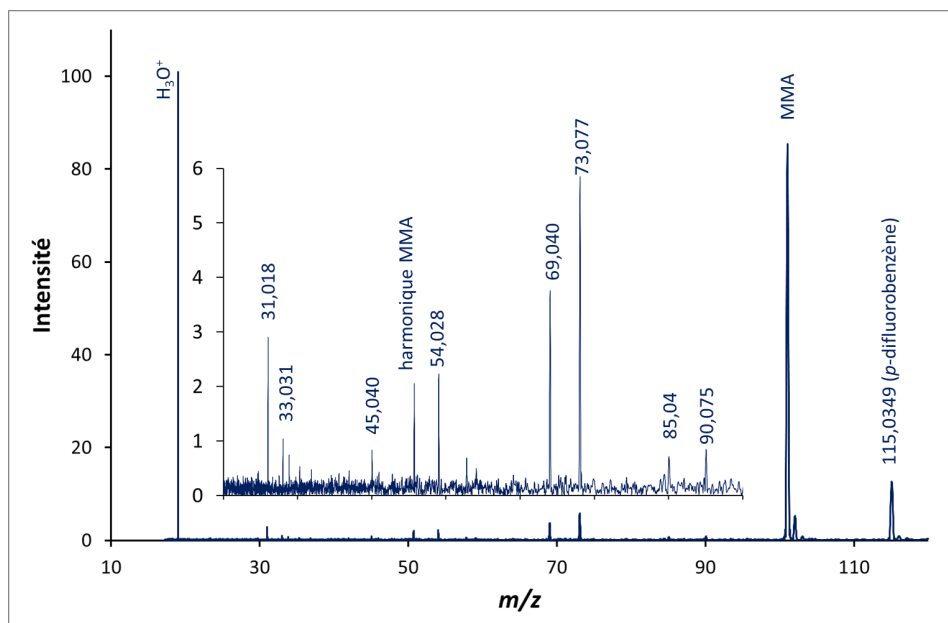


Figure 3.17 – Spectre de masse correspondant à l’analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous oxygène pur en condition isotherme.

Tous les ions détectés lors de la dégradation sous azote sont présents dans ce spectre, mais on observe la présence de trois ions minoritaires supplémentaires, attribués au formaldéhyde, à l’acétaldéhyde et à l’acétone protonés.

Tableau 3.5 – Attribution des composés détectés lors de la thermo-oxydation du PMMA sous oxygène pur à 370 °C.

	m/z (u)	Formule brute attribuée	Molécules possibles
31.0206	CH ₃ O ⁺	formaldéhyde	2
33.0344	CH ₅ O ⁺	méthanol	1,9
45.0347	C ₂ H ₇ O ⁺	acétaldéhyde	2,1
54.0258	C ₃ H ₄ N ⁺	2-propène nitrile	2
59.0630	C ₃ H ₇ O ⁺	acétone	4,1
69,0463	C ₄ H ₅ O ⁺	fragment MMA	
73,057	C ₄ H ₉ O ⁺	fragment MMA	
101.0342	C ₅ H ₉ O ₂ ⁺	MMA	3,2
102,0375	¹³ C ₅ H ₈ O ₂ H ⁺	isotope MMA	3,2

Conclusion

Après avoir présenté les composés majoritairement détectés, par spectrométrie de masse FTICR couplée à l'ionisation chimique par transfert de proton, émis lors de la dégradation du PMMA sous atmosphère inerte et oxydante, nous allons présenter les différentes étapes ayant permis leur détermination à partir des analyses de dégradation faites sous atmosphère inerte. Avant cela, le suivi temporel des différents composés détectés va être présenté.

3.3.3 Thermodégradation sous atmosphère inerte

Suivi temporel de la vitesse d'émission

L'objectif de ces expériences est d'obtenir des informations sur la nature des composés émis ainsi que des informations sur les cinétiques d'émission de ces mêmes composés. Dans ces expériences, les composés émis sont suivis dans le temps avec un pas d'échantillonnage de 2 secondes. Deux précurseurs d'ionisation chimique ont été utilisés pour cette étude.

Ion précurseur H₃O⁺ La figure 3.18 représente le suivi temporel des teneurs des ions détectés lors de la dégradation de 4,06 mg de PMMA. Les différentes étapes permettant d'obtenir ces courbes sont présentées dans l'annexe V, p. 273. Nous avons vu au chapitre 2, p. 162 que certains composés, en particulier les plus lourds, peuvent se fragmenter, pendant le processus d'ionisation. En conséquence, il faudra s'assurer que les ions détectés sont caractéristiques d'un composé et ne sont pas le résultat de la fragmentation d'un composé plus lourd.

Sur cette figure, on observe que la dégradation s'amorce pour une température de 327 °C. L'ion de rapport m/z 102 u correspond à l'isotope ¹³C du MMA, son abondance est de 6,84 %, en bon accord avec les valeurs théoriques attendues d'après le rapport isotopique du ¹³C ($5 \times 1,1 \% = 5,5 \%$). Les ions 69 u et 73 u, de formule brute C₄H₅O⁺ et C₄H₉O⁺, possèdent une courbe d'émission identique à celle du MMA. Les deux ions, sont des produits de fragmentation du MMA (cf. chapitre IV.2, p. 137). Ils possèdent une T(V_{max}) identique au MMA, mais leur T_{10%} est plus élevée. Les différences des T_{10%} sont liées à la limite de détection.

En effet, le taux de fragmentation des deux fragments étant compris entre 3 et 5 %, la teneur des fragments du MMA pour la température T_{10%} est proche du bruit de fond. Les différences des T_{10%}

sont liées à la limite de détection. Il faudra donc attendre que le MMA ait une intensité suffisante pour que ses fragments soient détectables. Ce problème doit être identique pour les autres composés minoritaires. La température à prendre en compte pour évaluer l'ordre d'apparition des composés sera la température à laquelle la vitesse d'émission est maximale.

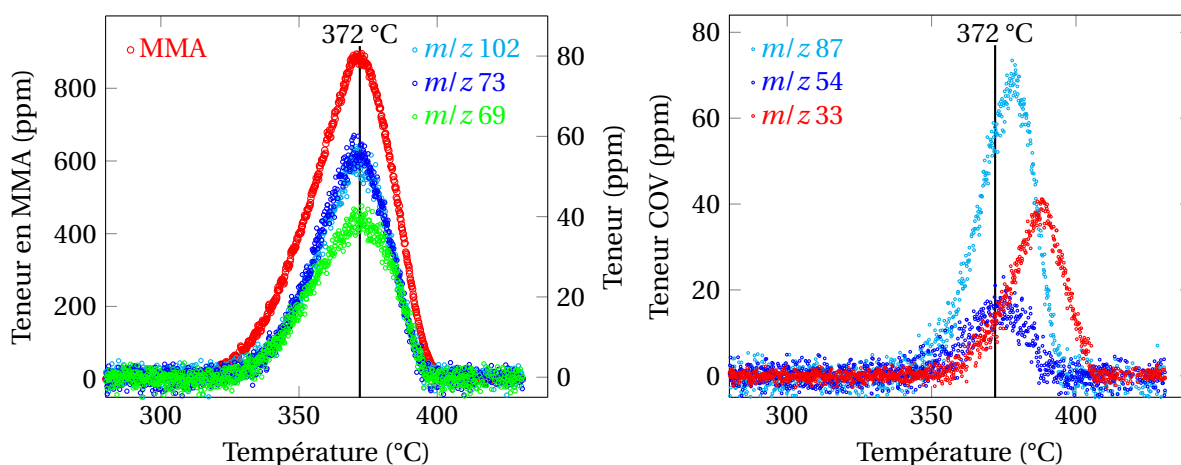


Figure 3.18 – Suivi temporel des teneurs des ions détectés lors de la dégradation de 4,06 mg de PMMA en condition non-isotherme avec une vitesse de chauffe de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La ligne noire à $T = 372 \text{ °C}$ correspond au maximum d'émission du MMA.

Les autres ions de rapports m/z 33, 54 et 87, possèdent des températures de vitesses maximum d'émission différentes et peuvent être sans doute attribués à 3 composés distincts : le 2-propène nitrile, l'acrylate de méthyle, puis le méthanol. Ces hypothèses sont discutées plus tard dans le chapitre 3.3.3.

Tableau 3.6 – Température d'apparition ($T_{10\%}$) et température pour laquelle la vitesse d'émission est maximale $T(V_{\text{max}})$ pour chaque pic détecté lors de l'expérience PMMA-0-grad-5-2.

Formule brute	$T_{10\%}$ (°C)	$T(V_{\text{max}})$ (°C)
MMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	327	365
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$	336	365
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$	336	365
acrylate de méthyle ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)	352	372
2-propène nitrile ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)	342	367
méthanol (CH_3OH)	358	382

Ion précurseur $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2\cdot\text{H}^+$ L'utilisation d'un précurseur plus sélectif et fragmentant moins peut faciliter l'interprétation des résultats. Nous avons montré au chapitre précédent le potentiel de l'ion $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2\cdot\text{H}^+$ comme précurseur d'ionisation chimique contrôlée. Comme nous l'avons vu, son intérêt provient du fait qu'il induit une plus faible fragmentation que l'ion H_3O^+ sur les molécules de poids moléculaire élevé. La figure 3.19 présente les résultats obtenus pour un échantillon de 4,7 mg, en condition non isotherme, avec une rampe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les études de réactivité chimique (cf. chapitre IV.2, p. 137) avaient permis de montrer que ce précurseur ne fragmentait pas le MMA et de mesurer la constante de vitesse de la réaction. En effet, sur le spectre de masse, les ions de rapport m/z 69 u et 73 u ne sont pas observés. En revanche, les ions de rapport m/z 33 u, 54 u, 87 u et 102 u sont bien présents.

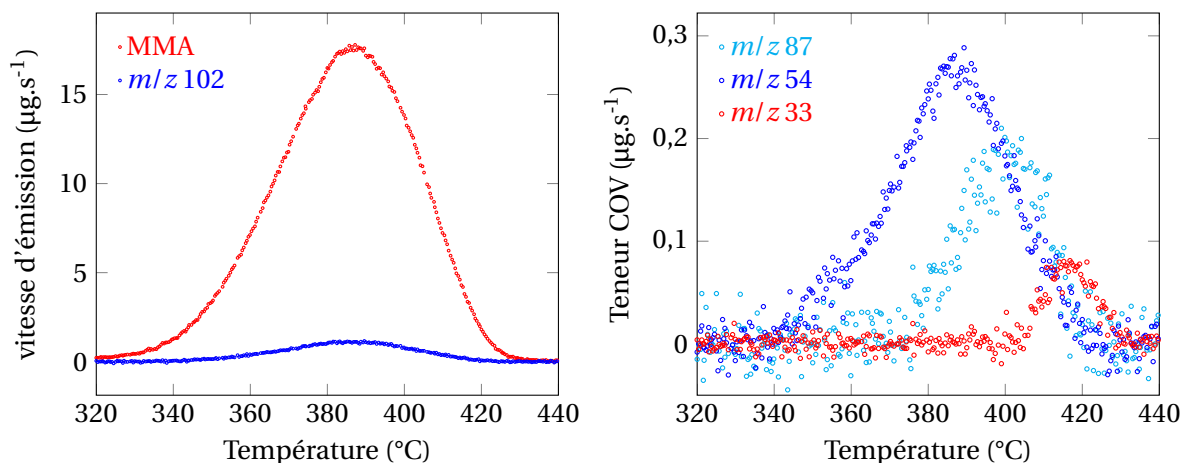


Figure 3.19 – Suivi en temps réel des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte à $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, en utilisant le *p*-difluorobenzène protoné comme agent de protonation.

Traitement des courbes cinétiques

L'étude de matériaux complexes peut présenter plusieurs difficultés, notamment si la réactivité des produits émis pendant la dégradation n'est pas connue. Cependant, les informations obtenues pour les cinétiques de dégradation sont importantes pour la compréhension des mécanismes de dégradation.

En cas d'ambiguïté, il est toujours possible de faire des études de réactivité avec les précurseurs d'ionisation chimique utilisés. Cela permet de vérifier la production de fragments, les rapports de branchement et aussi d'obtenir les constantes de vitesse.

L'étude du PMMA, qui est un cas simple, a permis de montrer que les composés ne sont pas tous émis à la même température en condition non-isotherme ou pour un même temps de chauffage en condition isotherme. Nous présenterons dans cette partie une méthode originale pour aider à l'interprétation de ces résultats.

Identification des composés La première étape pour déterminer les différents composés émis lors de la dégradation d'un matériau est d'obtenir les formules brutes des ions détectés. Pour cela, une calibration en masse est nécessaire et, dans notre cas, la haute résolution en masse de l'instrument est un atout puisqu'elle permet de résoudre les composés isobares.

Une fois que les formules brutes des ions sont déterminées, il est nécessaire de les attribuer aux molécules dont ils sont issus. Pour cela, nous pouvons utiliser une bibliothèque comme la base de données créée par ANICICH et coll. [286], regroupant les constantes de vitesse et les produits de réaction de plusieurs milliers de réactions ion-molécule ou encore une base plus spécifique comme celle créée par la société AlyXan, regroupant les réactions de transfert de proton à partir d' H_3O^+ sur un grand nombre de composés.

Méthodes de détermination de l'origine des ions détectés La $T(V_{\text{max}})$ d'émission obtenue pour chaque composé peut aider à l'interprétation des résultats. En effet, si la réaction d'ionisation chimique d'un composé donne plusieurs produits, ceux-ci doivent apparaître pour une même $T(V_{\text{max}})$. En revanche, la mesure de $T(V_{\text{max}})$ peut ne pas être très précise et se base sur une zone temporelle réduite.

Il est possible de réduire l'incertitude en corrélant les différents ions émis pendant toute la durée de la dégradation. En effet, si différents produits de réaction ion-molécule proviennent d'un seul composé et que sa teneur varie dans le temps, alors le rapport entre les différents ions détectés sera constant.

On observe sur la (figure 3.18) que plusieurs composés possèdent des $T(V_{\max})$ proches. Donc, en traçant les intensités normalisées I des pics minoritaires en fonction de l'intensité normalisée du pic majoritaire (MH^+ , ici $MMA \cdot H^+$) (figure 3.18), les courbes correspondant aux pics provenant d'une fragmentation du MMA seront linéaires et ne posséderont pas d'hystérésis. Les ions de rapport m/z 102, 73 et 69 apparaissent en même temps que le $MMA \cdot H^+$ et les courbes correspondant aux intensités normalisées de ces ions ne montrent pas d'hystérésis. Ces courbes possèdent une partie linéaire pour $I > 5$ ppm. Les valeurs de I inférieures à cette limite ne sont pas significatives car elles sont de l'ordre de la valeur du bruit électrique de l'instrument. Les courbes relatives aux ions m/z 102 (isotope ^{13}C) et 73 (fragment) restent linéaires pour $I > 25$ ppm, comme on pouvait le prévoir. Dans le cas de l'autre fragment m/z 69, la courbe n'est linéaire que dans la zone $5 \text{ ppm} < I < 25 \text{ ppm}$. Pour les intensités supérieures, la courbe présente une légère concavité. Ceci peut être interprété par une réaction secondaire de l'ion m/z 69 dans la cellule de collision : soit avec l'eau, soit avec le MMA neutre, ce qui se traduirait par une consommation de cet ion. Cette réaction est d'autant plus avancée que l'avancement de la formation initiale de l'ion m/z 69 est élevé, ce qui explique que son effet devienne significatif pour les valeurs de I les plus élevées.

Les pentes des parties linéaires des courbes correspondant aux ions m/z 102, 69 et 73 sont respectivement (6,84 %, 7,18 %, 5,24 %) en bon accord avec les valeurs théoriques attendues d'après le rapport isotopique du ^{13}C ($5 \times 1,1 \% = 5,5 \%$) et d'après les rapports de branchement déterminés par étude cinétique de la réaction de H_3O^+ sur le MMA pur (6 % et 7 %).

La teneur des ions de rapport m/z 33, 87 u en fonction de la teneur du $MMA \cdot H^+$ (figure 3.20 a) possède une nette hystérésis qui indique que les composés correspondant à ces ions sont émis par le PMMA lors de sa dégradation.

En ce qui concerne l'ion de rapport m/z 54, comme sa teneur est proche du bruit de fond et comme son $T(V_{\max})$ est proche de celui du MMA, la montée et la descente de la courbe présentés sur la figure 3.20 c sont différenciées. C'est-à-dire que les teneurs correspondant à des températures comprises entre la température initiale et la température où la teneur mesurée pour l'ion de rapport m/z 54 est maximale $T(V_{\max})$ sont représentées en rouge, et les teneurs pour $T > T(V_{\max})$ sont représentées en bleu.

L'intensité de l'ion de rapport m/z 54 (figure 3.20 c) étant plus faible, il est nécessaire de faire la moyenne sur 5 points et de différencier la montée et la descente pour mettre en évidence une hystérésis.

Il est donc certain que ces ions ne sont pas des fragments du MMA protoné mais correspondent à la protonation de molécules réellement émises. Il s'agit probablement des produits de protonation directe des molécules CH_4O , C_3H_3N et $C_4H_7O_2$. Ces ions pourraient également provenir de la fragmentation totale d'ions formés par protonation de molécules plus lourdes. Cependant, cette hypothèse est peu vraisemblable compte tenu des données bibliographiques sur la thermodégradation du PMMA. Par la suite, nous associerons la formation de ces ions à l'émission de molécules

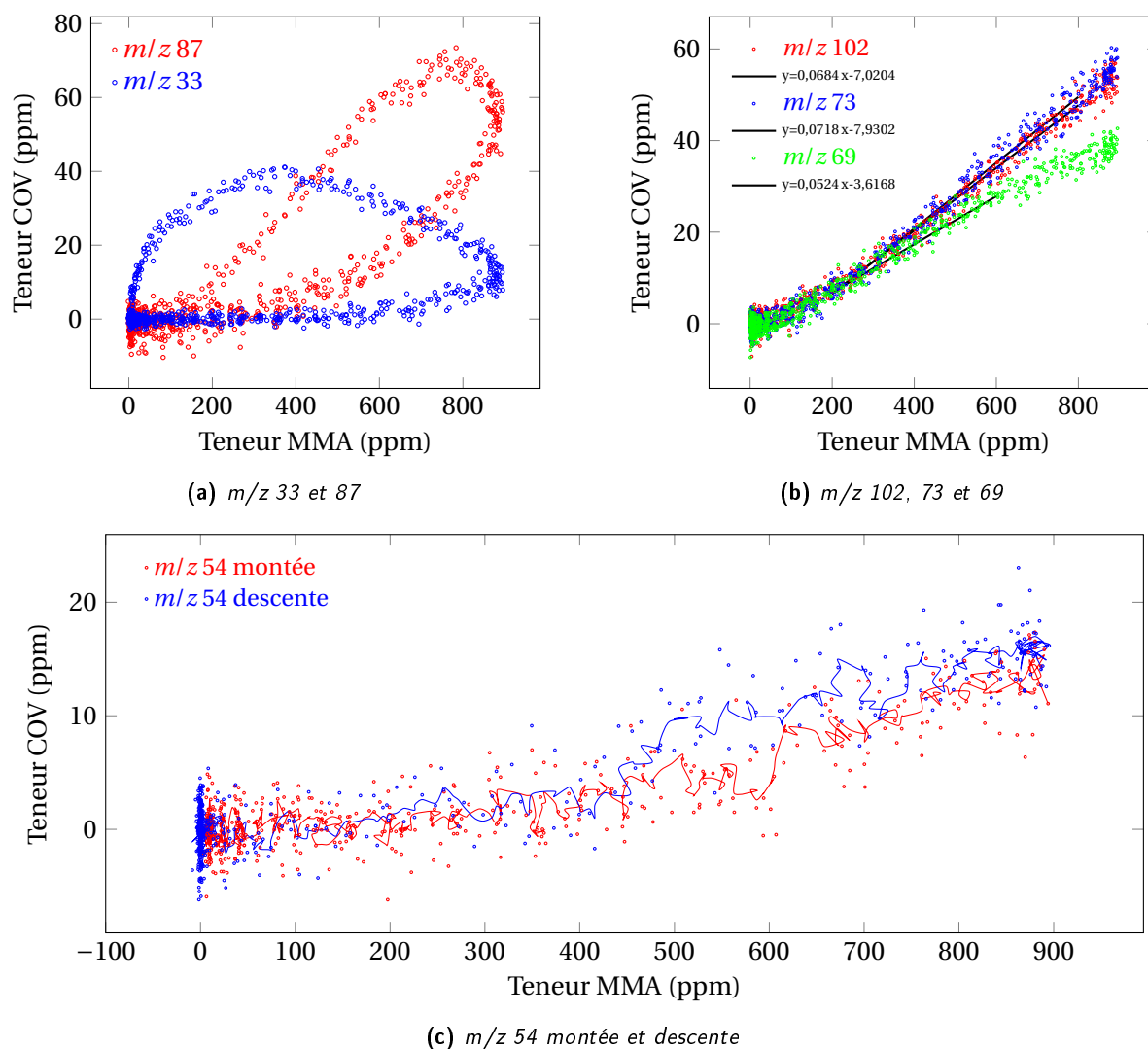


Figure 3.20 – Teneurs des pics minoritaires en fonction de la teneur du MMA. Pour le graphique (c), les points compris entre T_0 et $T(V_{max})$ sont représentés en rouge et les points compris entre $T(V_{max})$ et T_{final} sont représentés en bleu. Une moyenne mobile sur 5 points est représentée en trait continu, mettant en évidence une hystérésis.

CH_4O , $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ et $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$.

En conclusion, la méthode décrite ci-dessus, qui a été validée sur le PMMA, apparaît comme un outil efficace pour savoir si deux ions donnés proviennent de l'émission d'une même molécule neutre ou s'ils proviennent de deux molécules différentes. Cependant, nous pourrions toujours rencontrer le cas de deux molécules émises, présentant exactement le même maximum temporel, avec des profils de même forme. En conséquence, pour une meilleure interprétation, ces résultats devront être complétés avec des études de réactivité.

Détermination des composés possibles Une fois la calibration en masse effectuée (*cf.* annexe V, p. 275) et les formules brutes déterminées, on peut faire des suppositions sur la structure des molécules à partir de la structure même du PMMA et des données bibliographiques.

La détermination de la formule développée de la molécule dépend donc des réactions possibles de décomposition du polymère.

CH₄O À faible nombre d'atomes, peu d'isomères existent et la détermination de la molécule en est grandement simplifiée. En effet, le seul composé possédant cette formule brute est le méthanol.

C₃H₃N La masse paire du produit protoné indique la présence d'un atome d'azote dans cette molécule et sa masse exacte confirme la formule brute envisagée. La seule formule développée vraisemblable pour ce composé est celle du 2-propène nitrile CH₂=CH-C≡N. En effet, les autres structures possibles (dérivées du *cyclo*-propène ou cycle à 4 éléments comportant 2 insaturations) comporteraient des cycles extrêmement tendus, instables dans des conditions de pyrolyse. Ce composé ne provient pas du PMMA proprement dit, mais peut être formé à partir d'un groupement en bout de chaîne provenant d'un initiateur de polymérisation. Par exemple, l'AIBN (azobisisobutyronitrile) peut conduire à la fixation en bout de chaîne d'un groupement -C(CH₃)₂-C≡N, qui conduirait au 2-propènenitrile lors de la pyrolyse. Une autre hypothèse, qui ne peut pas être exclue, est que l'ion C₃H₄N⁺ détecté provienne d'un neutre plus lourd qui se fragmenterait lors de son ionisation.

C₄H₅O⁺ et C₄H₉O⁺ Ces ions sont des fragments du MMA · H⁺. Ces fragmentations correspondent toutes deux à la perte d'une molécule stable : l'ion C₄H₉O⁺ provient de la perte d'un CO et le C₄H₅O⁺ de la perte de méthanol CH₃OH.

C₄H₆O₂H⁺ Le nombre d'isomères pour cette formule brute est de 29 molécules. Ceux qui correspondraient à des composés pouvant raisonnablement provenir de la thermodégradation du PMMA sont l'acrylate de méthyle, avec une perte d'un groupement méthyle CH₃ par rupture de C-C du monomère ou l'acide méthacrylique, avec une perte d'un CH₃ par rupture d'une liaison C-O du monomère. KANG et coll. [269] observent de l'acrylate de méthyle qui, une fois protoné donne l'ion de rapport *m/z* 87.

C₅H₈O₂H⁺ Cet ion est détecté de manière ultra majoritaire à plus de 95 %, il correspond directement à la formule brute du MMA protoné ce qui coïncide parfaitement avec le fait que le PMMA subit une dépolymérisation.

Récapitulatif

Tableau 3.7 – Attribution des formules brutes et isomères les plus probables avec leur constante de vitesse associé.

<i>m/z</i> (u)	Formule brute attribuée	Molécules possibles	<i>k</i> (10 ⁻⁹ mol.cm ³ .s ⁻¹)
33,0328	CH ₄ OH ⁺	méthanol	3,8
54,0437	C ₃ H ₃ NH ⁺	2-propène nitrile	2 ^a
69,0463	C ₄ H ₅ O ⁺	fragment MMA	3,2
73,057	C ₄ H ₉ O ⁺	fragment MMA	3,2
87,0435	C ₄ H ₆ O ₂ H ⁺	acrylate de méthyle	2 ^a
101,0467	C ₅ H ₈ O ₂ H ⁺	MMA	3,2
102,0375	¹³ C ₅ H ₈ O ₂ H ⁺	isotope MMA	3,2

^a lorsque la constante de vitesse n'est pas connue, une semi-quantification est effectuée avec une constantes de vitesse moyenne de 2 · 10⁻⁹ cm³.s⁻¹ [163].

Interprétation mécanistique La connaissance des différents composés détectés permet d'élaborer un schéma mécanistique simple qui explique leur formation (schéma 3.21). La voie 1 est obtenue

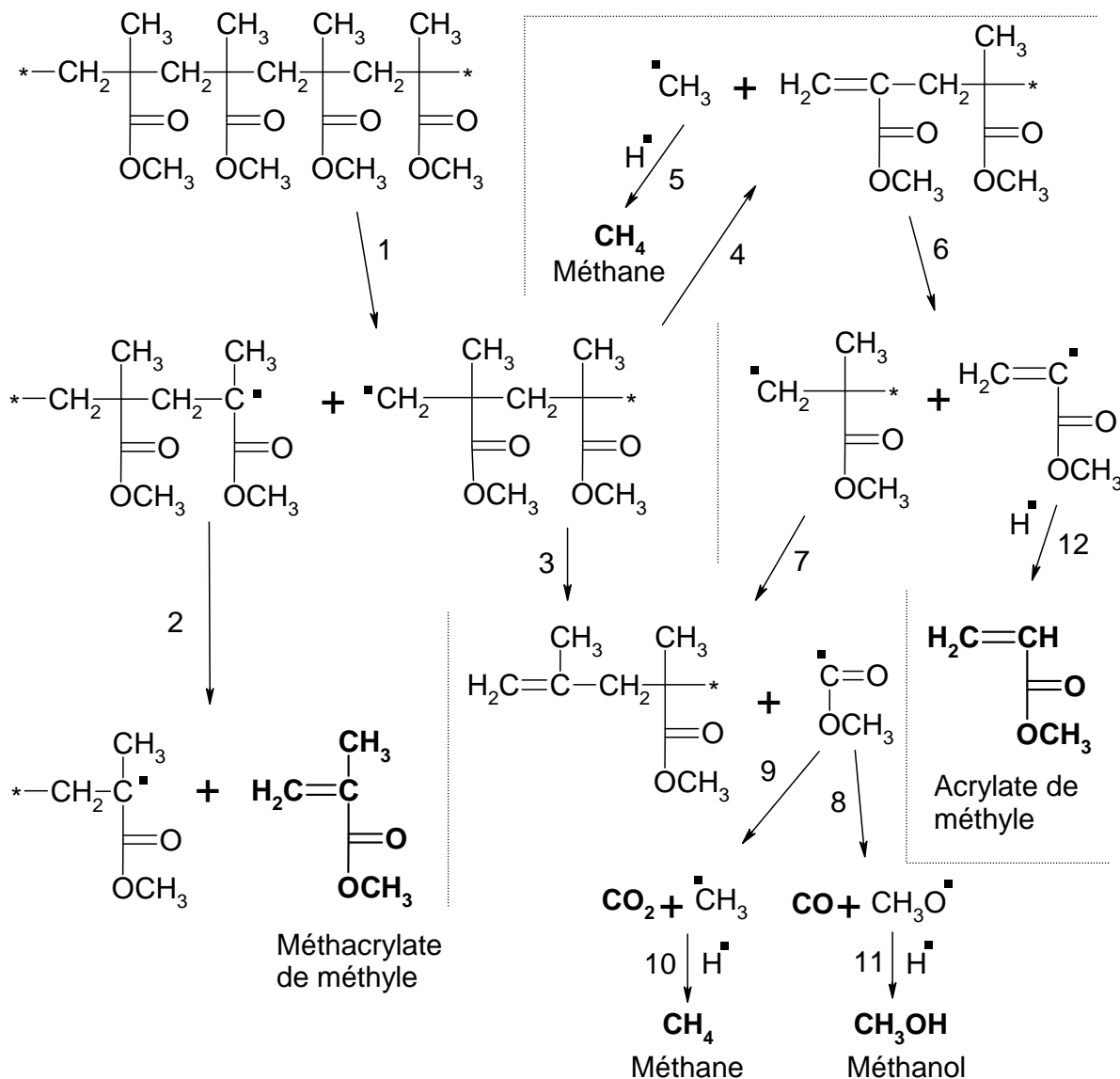


Figure 3.21 – Schéma mécanistique de la dégradation du PMMA permettant d'expliquer la formation des composés détectés.

nue à la suite d'une scission aléatoire de la chaîne polymère de PMMA. Cette scission fournit d'une part, un radical tertiaire initiateur de la réaction de dépolymérisation aboutissant à la formation du MMA et d'autre part, un radical primaire qui possède une réactivité plus complexe.

La perte du méthyle en bout de chaîne, *via* la voie 4 fournit le radical CH_3^\bullet qui, après abstraction de H^\bullet donne du méthane (CH_4) et une chaîne polymère qui possède un bout de chaîne allylique. Une rupture homolytique en α du bout de chaîne allylique donne, suivant la réaction 6, un radical aboutissant à la formation de l'acrylate de méthyle, composé de masse molaire $M = 86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction 6 donne aussi le radical initial avec une unité monomère en moins. Ce radical peut aussi subir une rupture de la chaîne pendante fournissant, d'une part, *via* la réaction 3 ou *via* la 7, une chaîne de PMMA avec un bout de chaîne méthallyle et d'autre part, le radical COOCH_3^\bullet . Ce

radical peut suivre deux réactions, les réactions 9 et 10 aboutissant respectivement à la formation de CO₂ et de CH₄ et de CO et de CH₃OH. De nombreux radicaux PH[•] se en transférant H[•] à une molécule ou à un autre polymère P' pour laisser une chaîne polymère P stable. De plus, le radical H[•] peut provenir de n'importe quel hydrogène présent sur la chaîne polymère, propageant ainsi la réaction de dégradation en fournissant un radical P[•]. Il est aussi à noter que, si l'hydrogène est pris au CH₃ de la chaîne pendante, il est alors possible d'obtenir après fragmentation et réarrangement, du formaldéhyde.

L'ordre d'apparition et les proportions relatives des composés émis donnent des informations sur les vitesses des différentes voies. Le PMMA est le premier composé à être émis et de manière majoritaire. Son émission entraîne la libération du 2-propène nitrile qui n'est pas interprétée par le schéma mécanistique précédent. La présence d'un atome d'azote indique que ce COV ne provient pas du motif du polymère. Il peut être issu soit d'un groupement azoté en bout de chaîne, soit d'une trace d'acrylonitrile copolymérisée volontairement ou non avec le MMA, soit d'un additif. Ensuite, l'acrylate de méthyle est produit *via* les voies 1, 4, 6 et 12. Ensuite le méthanol est détecté. Il provient des réactions 1, 3, 8 et 11, ou de la rupture d'une chaîne pendante, directement de la chaîne polymère, fournissant aussi le radical [•]COOCH₃.

Quantification et bilan en masse

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible, à partir du taux d'avancement de la réaction ion-molécule, de la connaissance de leurs constantes de vitesse (tableau 3.7) et du Pt introduit (*cf.* partie III, chapitre 1.2.2, p. 96) d'obtenir la teneur en ppm des analytes. En prenant en compte l'effet de dilution par le gaz vecteur des COV émis par le matériau ainsi que la masse molaire de chacun des composés, il est possible d'obtenir la vitesse d'émission (en µg.s⁻¹) pour chacun des composés. L'intégrale en fonction du temps permet d'accéder à la quantité totale émise pour chaque analyte.

Tableau 3.8 – Quantification de l'expérience présentée (*cf.* PMMA-0-grad-5-2 Annexe V).

Composés	Masse détectée (µg)	% détecté
MMA	3 600,3	88,7
MA	138,7	3,4
C ₃ H ₃ N	32,7	0,8
CH ₃ OH	83,5	2,1
Total détecté	3 855,2	95,0
Masse échantillon	4 060,0	

L'échantillon de PMMA s'est totalement dégradé et la quantification indique que 95 % de la masse perdue est détectée par BTrap. Ceci est en accord avec l'absence de résidu de charbonnement. Cependant, la dépolymérisation ne se produit pas à 100 % (tableau 3.8)

Les 5 % non détectés peuvent correspondre à de nombreux composés non-ionisables par H₃O⁺ ou par le *p*-difluorobenzène protoné, comme le méthane, le CO₂ ou le CO. Dans l'hypothèse de ce schéma, la quantité de CO correspond à la quantité de méthanol détecté. Le méthanol est émis à 2,1 %. La quantité de CO émis est donc %CO = %CH₃OH x MCO / (MCH₃OH + MCO), ce qui correspond à 1,84 % de la masse totale de l'échantillon thermodégradé. Le reste de la masse, non détecté (3,2 %), correspond au méthane et au CO₂. Plusieurs voies peuvent aboutir à leur formation. La quantité

de méthane produite par la voie 4 correspond à la quantité d'acrylate de méthyle, soit 0,5 %. Il reste 2,7 % qui correspondent au méthane et au CO₂ produits par la voie 10 soit 0,7 % de méthane et 1,9 % de CO₂.

Incertitude des mesures Ce résultat est tout de même à tempérer. En effet, la précision sur les constantes de vitesse est considérée comme ayant une erreur de 20 %. Cette erreur pourrait être encore plus élevée dans le cas des molécules C₃H₃N et C₄H₆O₂ dont la constante de vitesse n'était pas connue et a été prise égale à $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, C₃H₄NH⁺ ne provient peut-être pas de C₃H₃N mais d'une autre molécule de masse plus élevée. Cependant, ces produits sont très mineurs et l'erreur introduite a probablement une faible influence sur le bilan global. La précision sur les mesures de pression est elle aussi estimée à 20 %. De plus les analytes étant dilués dans de l'azote et leur teneur maximum étant d'environ 1 000 ppm, le facteur de pression a été pris pour de l'azote pur et ceux des analytes ont été négligés, mais cela n'entraîne qu'une incertitude inférieure au pourcent. En conclusion, les mesures de quantification absolue sont peu précises à cause des incertitudes importantes et inévitables sur les mesures de pression et les constantes de vitesse.

De nombreux points sur ces mesures sont encourageants :

- la dégradation quasi-totale du PMMA est bien retrouvée,
- les espèces minoritaires peuvent être quantifiées au moins approximativement et en temps réel,
- Les mesures relatives sont beaucoup plus précises que les mesures absolues. On pourra donc comparer avec une bonne approximation l'effet de diverses conditions de thermodégradation sur la nature et la quantité des produits émis.

Il faut cependant garder à l'esprit que les incertitudes liées à la quantification sont dues aux précisions sur les constantes de vitesse ($\approx 20\%$) et aux mesures de pression ($< 20\%$).

Cette erreur pourrait être encore plus élevée dans le cas des molécules C₃H₃N et C₄H₆O₂ dont la constante de vitesse n'était pas connue et a été prise égale à $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

En conclusion, les mesures de quantification absolue sont peu précises à cause des incertitudes importantes et inévitables sur les mesures de pression et les constantes de vitesse.

Normalisation des dégradations

Deux dégradations à $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ont été effectuées sur des échantillons de PMMA.

Normalisation par rapport à la masse Les masses des deux échantillons sont différentes et sont de 5,55 mg et de 3,7 mg. Les conditions de thermodégradation sont identiques. Par contre, dans le premier cas, la durée programmée d'introduction (T1) du gaz dans l'enceinte cellule est de 50 ms et elle est de 100 ms dans le deuxième cas.

Le suivi de la vitesse d'émission du PMMA pour l'échantillon de 3,7 mg montre une vitesse moins importante que pour l'échantillon de 5,55 mg.

Le temps d'introduction a été doublé pour l'échantillon de 3,7 mg afin de garder un taux de conversion du précurseur d'ionisation chimique de 30 % et d'améliorer ainsi la sensibilité des mesures.

Tableau 3.9 – Paramètres des thermodégradations pour une rampe de température identique.

Expérience	m_{ech} (mg)	D (mL.min ⁻¹)	Atmosphère	T_{intro} (ms)	β (K.min ⁻¹)
PMMA-0-grad-10-3	3,7	100	N ₂	100	9,0189
PMMA-0-grad-10-4	5,55	100	N ₂	50	9,3995

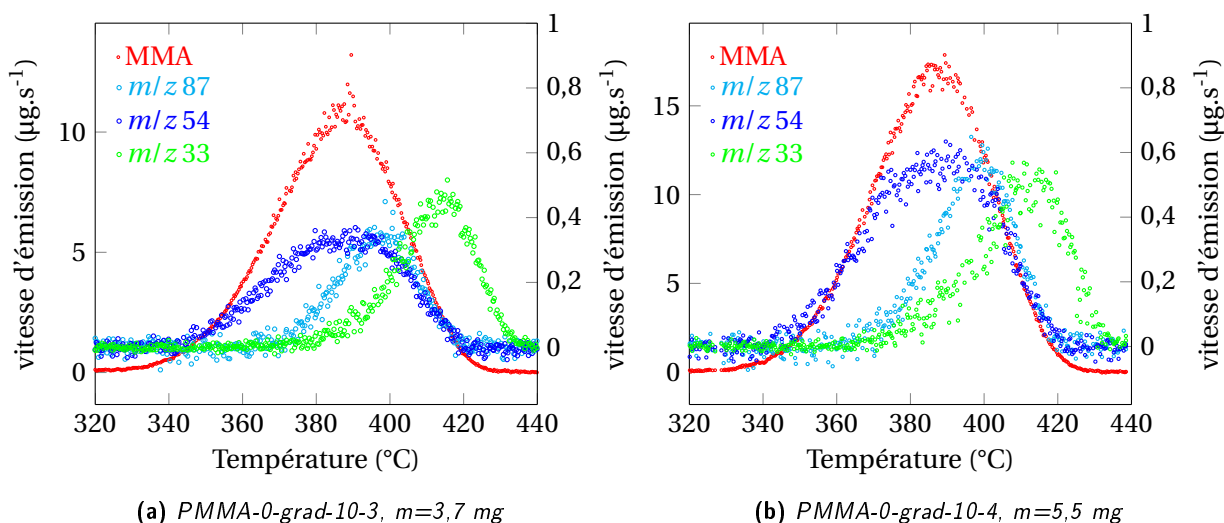

Figure 3.22 – Suivi de la vitesse d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) pour PMMA-0-grad-10-3 (a) et PMMA-0-grad-10-4 (b). Le MMA est présenté sur l'échelle de gauche et les autres composés minoritaires sur l'échelle de droite.

Tableau 3.10 – Paramètres des thermodégradations pour une rampe de température identique.

	m_{ech}	$m_{MMA_{détectée}}$	$m_{MMA_{détectée}} / m_{ech}$
PMMA-0-grad-10-3	3,7	2,79	75,4
PMMA-0-grad-10-4	5,55	4,51	81,3
Rapport	1,5	1,61	1,08

Le rapport des masses des deux échantillons est de 1,5; les mêmes proportions sont attendues pour la quantité de MMA détecté. Ce rapport est de 1,61, il existe une différence de 8 %. Cette différence n'est pas liée à une différence du profil d'émission. En effet, par normalisation de chacune des vitesses d'émission par rapport à la masse d'échantillon thermodégradé, les courbes se superposent tant en abscisse qu'en ordonnée (figure 3.23 e).

Plusieurs raisons peuvent expliquer la différence constatée :

- la pesée, car la précision de la balance utilisée n'est que de 0,1 mg ;
- la différence de rapport volume / surface liée à la différence de masse entre les échantillons, qui entraînerait une différence sur la thermodégradation et le taux de dépolymérisation ;
- l'adsorption des analytes sur la ligne de transfert qui absorberait une quantité constante de matière, ce qui, en proportion, serait plus important sur l'échantillon de faible masse ;
- le fait de diminuer le Pt qui augmenterait l'incertitude sur la mesure de pression, entraînant une surquantification du MMA détecté pour l'échantillon numéro 2.

Cependant, une différence de 8 % est faible en analyse, là où les erreurs peuvent être supérieures à 20 %.

Les vitesses d'émission présentées sur les graphiques de droite de la figure 3.23 correspondent à la vitesse d'émission rapportée à la masse m et à la rampe de température β : $V_{\text{norm}} = V/(m \times \beta)$.

La masse d'échantillon n'a pas d'incidence sur la vitesse d'émission du MMA ((a) et (e)), du $C_4H_6O_2$ ((b) et (f)), de 2-propène nitrile ((c) et (g)), par contre la masse de l'échantillon à une incidence sur la vitesse d'émission normalisée du méthanol ((d) et (h)).

Tableau 3.11 – Bilan en masse des expériences PMMA-0-grad-10-3 et PMMA-0-grad-10-4 et comparaison.

Échantillon	PMMA	MMA	$C_4H_6O_2$	2-propenenitrile	méthanol	total
Masse dégradée (μg)	Masse de COV détectée (μg)					
PMMA-0-grad-10-3	3700	2914,3	58,5	90,7	75,8	3139,3
PMMA-0-grad-10-4	5550	4602,6	102,9	165,0	103,1	4973,5
Rapport entre la masse de PMMA et la masse de COV détectée (%)						
PMMA-0-grad-10-3	100	78,77	1,58	2,45	2,05	84,85
PMMA-0-grad-10-4	100	82,93	1,85	2,97	1,86	89,61
Rapport entre la dégradation de PMMA-0-grad-10-4 et PMMA-0-grad-10-3						
Rapport	1	1,05	1,17	1,21	0,91	1,06

Normalisation par rapport à la rampe de température Le matériau subit une rampe de température lors d'une thermodégradation en condition non-isotherme.

$$T(t) = \beta t + T_0 \quad (3.1)$$

La vitesse d'émission est alors tracée en fonction de la température et non du temps. En effet, les courbes tracées en fonction du temps avec différentes rampes de température sont difficilement comparables entre elles car elles couvrent des plages de temps très différentes : un chauffage très lent conduit à une émission lente pendant une durée importante, alors qu'avec un chauffage rapide le matériau atteint très vite une température élevée et se dégrade très rapidement sur une courte plage de temps (figure 3.22). Au contraire, la plage de température pendant laquelle le matériau se dégrade reste la même, quelle que soit la vitesse de chauffe. Cependant, pour des courbes $V_{M_i} = f(T)$ tracées en fonction de la température, les aires \mathcal{A} , sous les courbes relatives à différentes rampes, ne seront pas comparables (figure 3.22 (b)) :

$$\mathcal{A} = \int_{T_0}^{T_{\text{max}}} V_{M_i} (m \cdot g \cdot s^{-1}) dT \quad (3.2)$$

En effet, contrairement aux aires sous les courbes $V_{M_i} = f(T)$, ces aires \mathcal{A} ne sont pas représentatives de la masse totale émise, qui s'exprime par :

$$m_{M_i} (mg) = \int_{T_0}^{T_{\text{max}}} V_{M_i} (m \cdot g \cdot s^{-1}) dT = \frac{\mathcal{A}}{\beta} \quad (3.3)$$

puisque

$$T(t) = \beta T + T_0 \Rightarrow dT = \beta dt \quad (3.4)$$

Pour revenir à la masse totale émise, il suffira donc de diviser les aires \mathcal{A} par β , ce qui revient à « normaliser » les vitesses d'émission en divisant systématiquement V_{M_i} par β .

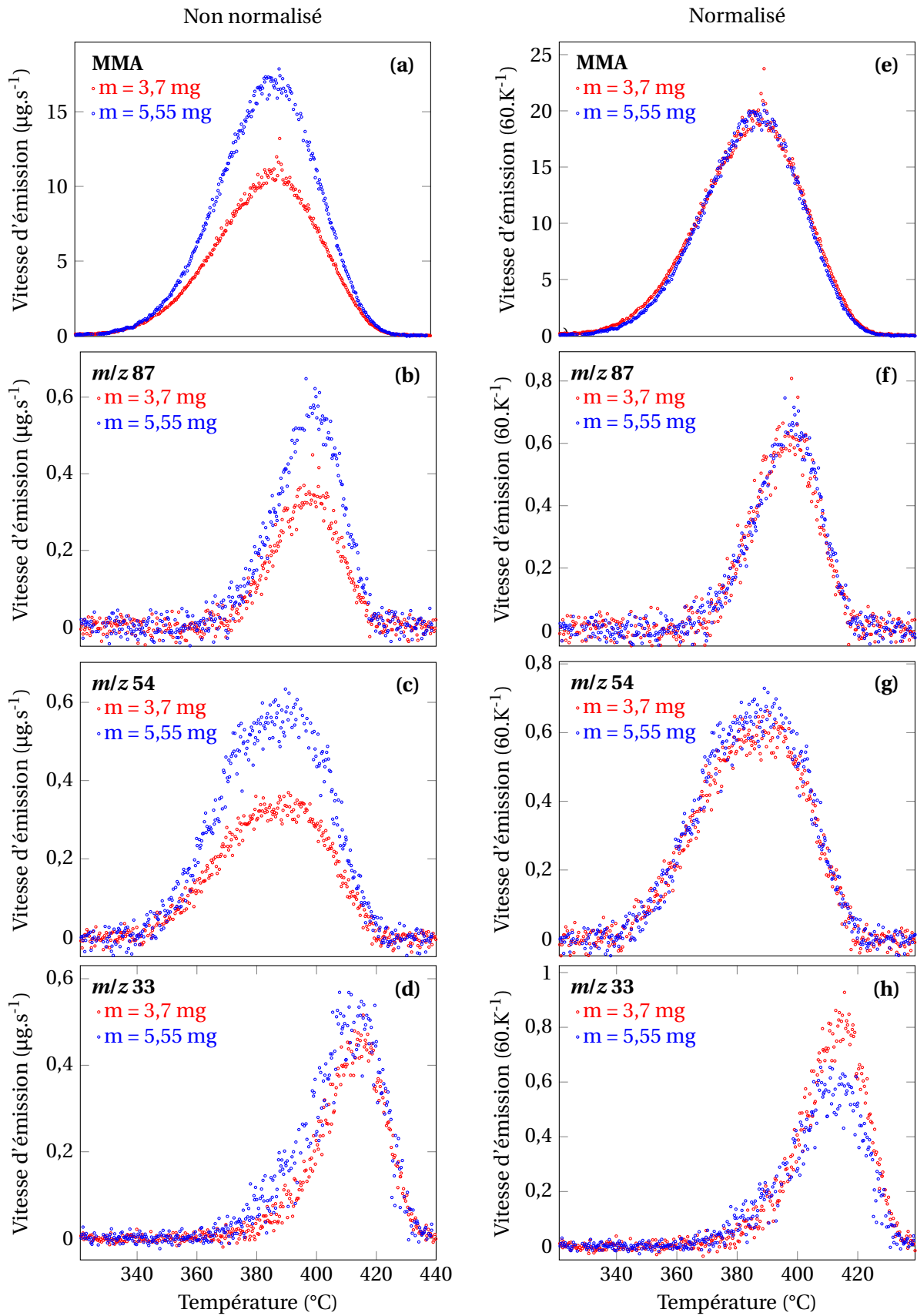


Figure 3.23 – (a) à (d) : vitesses d'émission des principaux composés détectés lors de la thermodégradation des échantillons 3 et 4. (e) à (h) : vitesse d'émission normalisée par la masse et la vitesse de chauffe.

Une autre incidence de la vitesse de chauffe est la définition de la courbe. En effet, la fréquence de mesure restant constante, le nombre de points définissant la courbe d'émission dépendra de la vitesse de chauffe. Par exemple, pour une fréquence d'échantillonnage de 0,5 Hz et une vitesse de chauffe de 2 K.min⁻¹, la définition de la courbe $V_{Mi} = f(T)$ sera de 1 point tous les 0,07 °C alors que pour une vitesse de chauffe de 40 K.min⁻¹, elle ne sera que de 1 point tous les 1,33 °C. Le nombre total de points pour balayer 100 °C sera, dans le premier cas, de 1 500 points et dans le second cas, de 75 points. Or, l'incertitude liée à la mesure sera d'autant plus grande que le nombre de points définissant la courbe sera faible, ce qui entraîne une incertitude d'autant plus grande que le chauffage est rapide.

Les expériences utilisées pour présenter ce point (figure 3.24 et 3.25) sont les expériences PMMA-0-grad-2,5-1, PMMA-0-grad-20-6 et PMMA-0-grad-40-7.

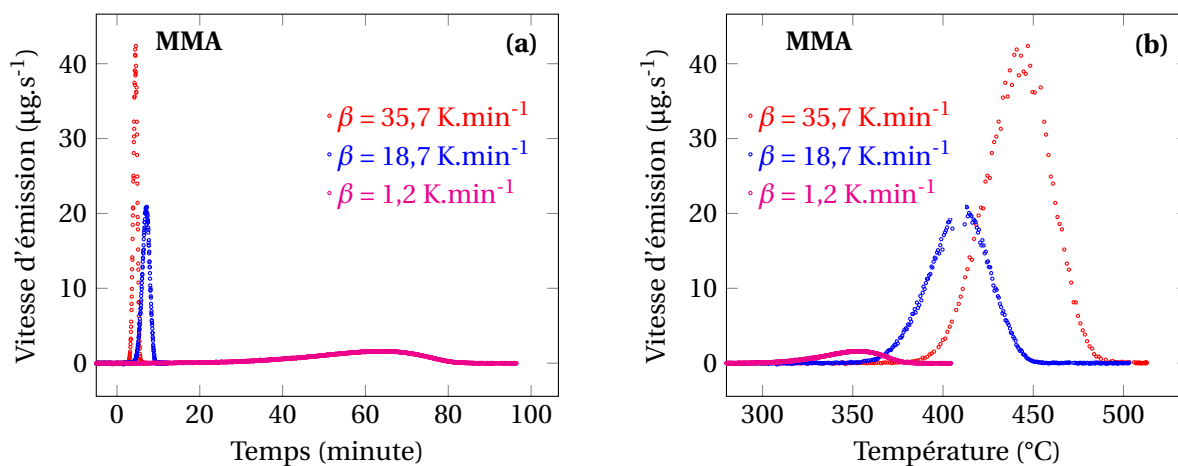


Figure 3.24 – Vitesse d'émission en fonction du temps, le temps $t=0$ minute a été pris pour une température de 280°C (a) et de la température (b) pour les expériences PMMA-0-grad-2,5-1, PMMA-0-grad-20-6 et, PMMA-0-grad-40-7.

Pour obtenir les courbes de la figure 3.25, les courbes de vitesse d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) présentées sur la figure figure 3.24 sont normalisées à la fois par rapport à la masse (en mg) et à la rampe de température (en $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$).

L'unité de la vitesse d'émission normalisée présentée sur la figure 3.25 ($10^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) représente la proportion de MMA émis par rapport à la masse de l'échantillon par Kelvin balayé. L'aire totale \mathcal{A} sous la courbe correspond à la proportion de MMA émis par rapport à la quantité totale de PMMA dégradé.

3.3.4 Thermodégradation non isotherme

Après avoir déterminé les composés organiques volatils émis par le PMMA sous atmosphère inerte et leurs ordres d'apparition, la normalisation à effectuer pour comparer les différentes expériences, vérifié la quantification ainsi que le bilan en masse, la prise en compte du bruit et la reproductibilité des thermodégradations, l'utilisation des thermodégradations non-isothermes va permettre de déterminer l'influence de la vitesse de chauffe sur l'émission des COV ainsi que leur proportion relative. Les suivis des vitesses d'émission vont permettre d'accéder aux paramètres thermocinétiques, en s'appuyant sur les résultats obtenus et sur la littérature.

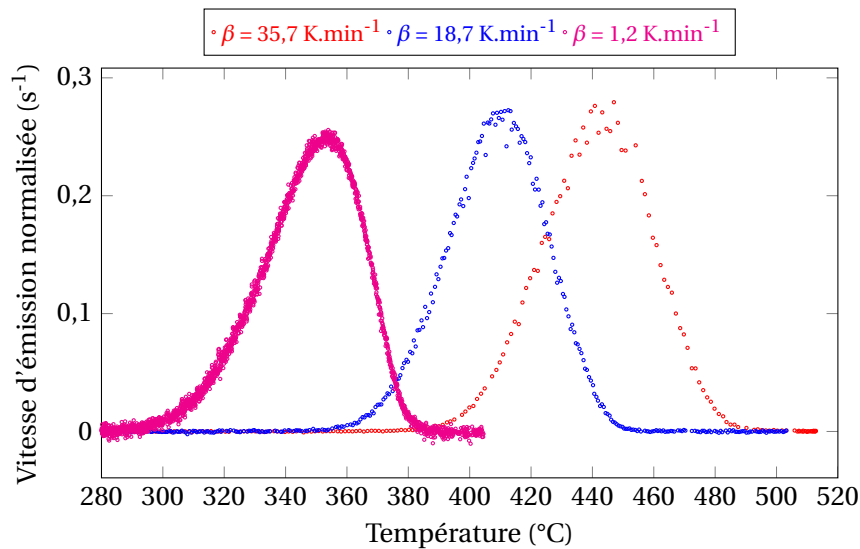


Figure 3.25 – Vitesse d'émission du PMMA normalisée par rapport à la masse et à la rampe de température en fonction de la température pour les expériences PMMA-0-grad-2,5-1, PMMA-0-grad-20-6 et, PMMA-0-grad-40-7.

Courbe d'émission

L'intégrale des profils d'émission des différentes expériences réalisées sous atmosphère inerte et en condition non-isotherme sont présentées figure 3.26.

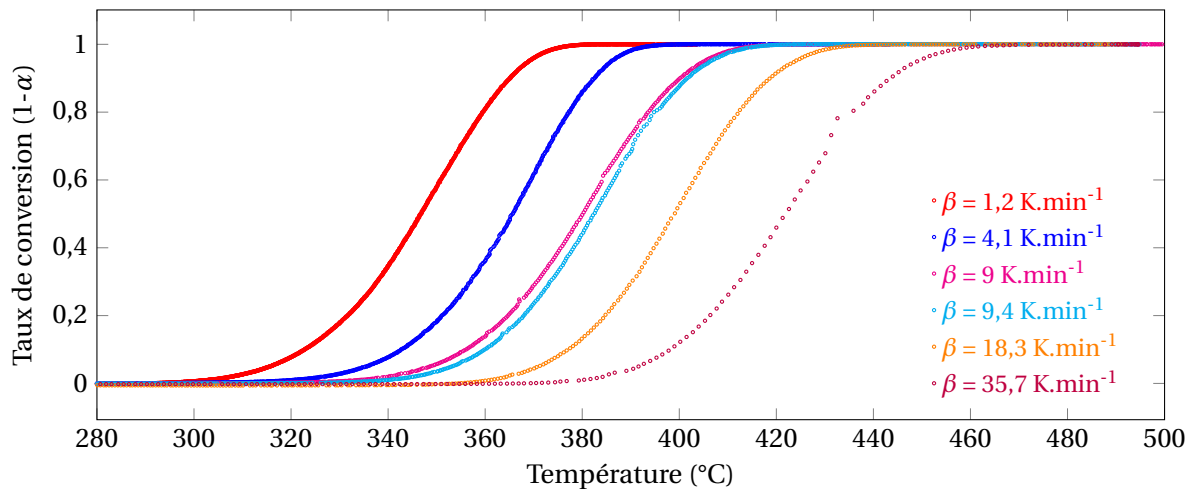


Figure 3.26 – Taux de conversion des différentes expériences réalisées sous atmosphère inerte et en condition non isotherme.

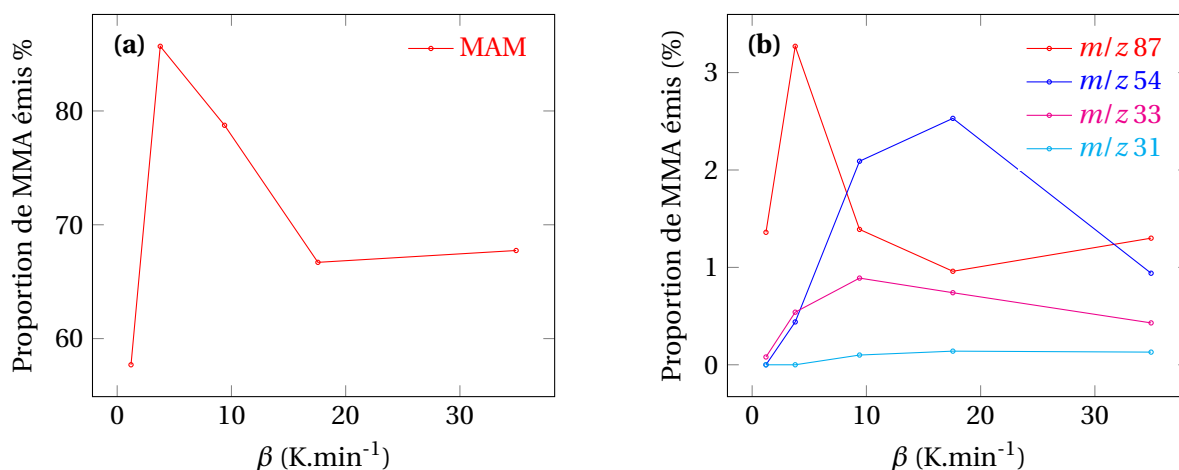
Proportion relative des composés émis

Lors d'une dégradation thermique de PMMA sous atmosphère inerte (N_2), le PMMA émet quatre composés quantifiables dans la limite de quantification du BTrap 2 : le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, le 2-propène nitrile et le méthanol. En fonction de la rampe de température imposée à l'échantillon, certains chemins réactionnels peuvent être privilégiés, entraînant une émission plus importante de certains composés. Il est intéressant d'avoir accès à ces données pour pouvoir connaître quelles sont les étapes limitantes aux émissions des différents composés.

Tableau 3.12 – Rendement des différents composés détectés pour les différentes rampes de températures explorées.

β (K.min ⁻¹)	1,21	3,77	9,4	17,57	34,92
MAM	57,70	85,68	78,74	66,70	67,74
AM	1,36	3,27	1,39	0,96	1,30
2-propenenitrile	0	0,44	2,09	2,53	0,94
méthanol	0,08	0,54	0,89	0,74	0,43
Formaldéhyde	0	0	0,10	0,14	0,13

Les proportions des différents produits émis varient en fonction de la rampe de température (figure 3.27).

**Figure 3.27** – Rendement (en %) des COV émis sous azote par rapport à la masse initiale de PMMA en fonction de la vitesse de chauffe β (K.min⁻¹).

En particulier, la proportion de MMA émis dépend de la vitesse de chauffe. Cette proportion varie de 57 % pour une vitesse de chauffe de 1,2 K.min⁻¹ à 86 % pour une vitesse de chauffe de 3,8 K.min⁻¹. Elle semble se stabiliser aux alentours des 67 % pour des vitesses de chauffe supérieures à 15 K.min⁻¹. Les proportions des composés minoritairement émis varient aussi avec les rampes de température, mais de manières différentes. En effet, l'acrylate de méthyle varie de la même manière que le MMA dans de moindres proportions. Le méthanol possède un maximum vers $\beta = 10$ K.min⁻¹. Le 2-propène nitrile n'est pas détecté à faible vitesse de chauffe et possède un maximum pour $\beta = 15$ K.min⁻¹. Le formaldéhyde n'est pas détecté pour de faibles vitesses de chauffe ($\beta < 5$ K.min⁻¹) et il est faiblement émis pour des vitesses de chauffe supérieures.

Les différentes voies de réaction possèdent des constantes de vitesse différentes qui ne varient pas de la même manière. Avec la température, certaines voies sont privilégiées à faible rampe de température. Dans ce cas, la dégradation et l'émission des COV se produit à plus basse température. Il semble que les voies induisant les réactions de dépolymérisation sont majoritaires. En effet, les réactions de dépolymérisation entraînant la production de MMA et de MA sont favorisées aux dépens des réactions de rupture des chaînes pendantes. Par contre, à plus forte rampe de température, les réactions de rupture des chaînes pendantes deviennent majoritaires. Une augmentation de l'émission du méthanol et du formaldéhyde en est la preuve. Le méthanol possède un maximum à 10 K.min⁻¹. Les réactions par rupture de chaîne pendante ont toujours lieu mais la rupture du radical $\dot{\text{C}}\text{OOCH}_3$ privilégie la rupture de la liaison CO–OCH₃ entraînant alors l'émission de CO

et de CH₃OH. Pour des rampes supérieures, la rupture du radicale liaison [•]COOCH₃ se produit au niveau de la liaison COO-CH₃ émettant ensuite du CO₂ et du CH₄, composé non détectable par spectrométrie de masse. Ceci explique la faible proportion de masse totale détectée.

Température de vitesse d'émission maximale

Les températures de vitesse maximale d'émission donnent d'importantes indications sur la cinétique de dégradation de chacun des produits émis. Ce sont ces données qui sont utilisées pour calculer les énergies d'activation dans les méthodes de FLYNN-OZAWA. Pour extraire ces données : température du maximum et intensité du maximum, les courbes expérimentales ont été ajustées par une gaussienne non symétrique de type FRASER-SUZUKI [287, 288] :

$$y = a_0 \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{\ln \left(1 + 2 a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right)}{a_3} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

a_0 : l'amplitude,

a_1 : l'abscisse du maximum,

a_2 : la largeur à mi-hauteur,

a_3 : l'asymétrie.

Ce type de courbe est d'après la bibliographie celui qui s'ajuste le mieux aux courbes de dégradation thermique, que ce soit les courbes de perte de masse (ATG), les courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou les courbes d'émission de composés. Le paramètre d'asymétrie permet d'accéder au paramètre m du modèle de JOHNSON-MEHL-AVRAMI (JMA) [289, 290].

L'autre intérêt d'ajuster nos courbes expérimentales est d'éviter des erreurs provenant des fluctuations du signal obtenu par spectrométrie de masse.

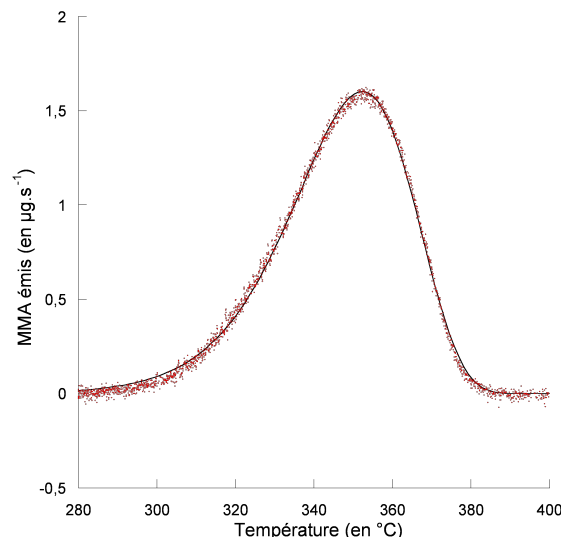


Figure 3.28 – Vitesse d'émission du MMA (en rouge) lors de l'expérience PMMA-0-grad-2,5-1 en fonction de la température et son ajustement (en noir) avec l'équation de FRASER-SUZUKI.

Cependant, un écart est observé au niveau du pied du pic, cela provient probablement de la prise en compte du bruit qui entraîne des incertitudes aux faibles intensités.

Tableau 3.13 – Valeurs et erreurs des paramètres de la courbe ajustant la vitesse d'émission du MMA lors de l'expérience PMMA-0-grad-2,5-1 en fonction de la température.

Paramètre	Valeur	erreur
a_0 ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	1,603	0,0016105
a_1 (en °C)	352,36	0,028636
a_2 (en °C)	36,659	0,045766
a_3 (sans unité)	-0,31558	0,0022314
χ^2	2,1109	
R	0,99863	NA

Les paramètres du tableau 3.13 permettent d'avoir accès aux coordonnées du maximum, de la largeur à mi-hauteur et de l'asymétrie. Ces ajustements sont faits sur chacune des courbes pour obtenir les températures auxquelles les émissions sont maximales.

Tableau 3.14 – Températures (en °C) auxquelles les vitesses d'émission des différents composés sont maximales pour différentes rampes de température programmées β (en $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

β ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	2,5	5	10	20	40
MAM	352,36	369,79	383,15	401,4	431,05
AM	358,08	375,99	393,35	413	444,59
2-propenenitrile		372,61	383,94	402,28	429,48
méthanol		386,13	410,15	428,6	461,19
Formaldéhyde			405,32	422,77	459,44

À partir de ces données, il est possible d'appliquer des méthodes pour obtenir des énergies d'activation.

Thermocinétique

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir les énergies d'activation en fonction du taux de conversion.

Méthode isoconversionnelle différentielle OZAWA et FLYNN [92] proposent une méthode simple permettant d'accéder à ce paramètre [45, 291].

L'énergie d'activation est déterminée en utilisant différentes vitesses de chauffe (MHRK – *multiple heating rate kinetics*). L'énergie d'activation de l'émission du MMA est calculée à partir des valeurs des températures pour une proportion de MMA émis donnée, pour une vitesse de chauffe donnée. La figure 3.29 montre comment les valeurs des températures T_{α_i, β_j} sont obtenues.

À partir des valeurs des températures T_{α_i, β_j} répertoriées dans le tableau 3.15.

La figure 3.30 présente $\ln(\beta_j)$ en fonction de $1/RT_{\alpha_i, \beta_j}$. Les droites sont tracées à partir des valeurs répertoriées dans le tableau 3.15.

Les coefficients directeurs des droites correspondent aux énergies d'activation E_α . Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.15.

La littérature reporte de nombreuses énergies d'activation qui varient sensiblement en fonction du PMMA dégradé, de la méthode d'obtention du PMMA et des conditions expérimentales. De plus, peu d'études portent sur la thermocinétique de PMMA synthétisée par voie anionique. La valeur moyenne des énergies d'activation obtenues ici pour l'émission du MMA de $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et est

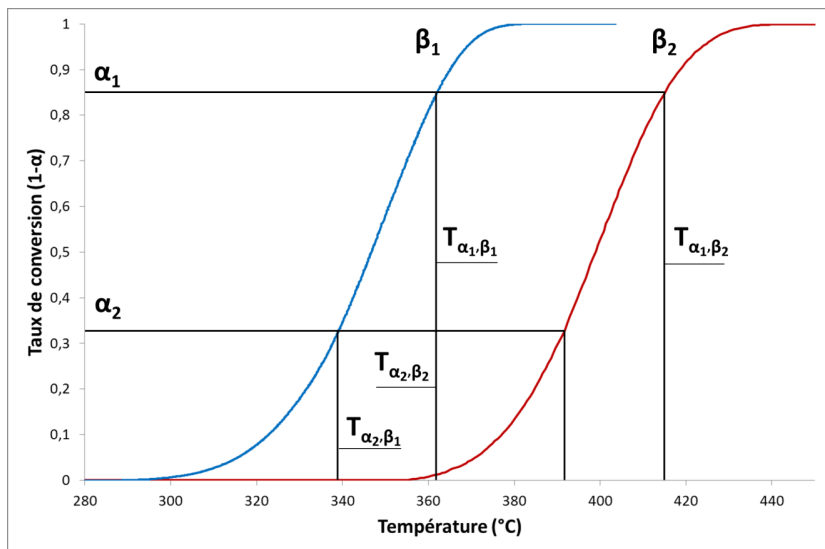


Figure 3.29 – Schéma illustrant comment les températures t_{α_i, β_j} sont obtenues.

Tableau 3.15 – Températures (en °C) en fonction du taux de conversion du MMA émis pour différentes rampes de température β (en $K \cdot \text{min}^{-1}$).

Paramètre	Valeur erreur						
β_i ($K \cdot \text{min}^{-1}$)	$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$	$\alpha = 0,4$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0,6$	$\alpha = 0,7$	$\alpha = 0,8$
35,68	406	412	417,6	422	426,6	430,7	435,8
18,31	384,3	390,3	394,7	399	403	407,2	412,2
9,3995	364,7	370,2	375,2	380	384,2	388	393,7
4,01	351,1	357,1	361,3	365,7	369,5	373,2	377,4
1,2119	331,7	337,7	342,4	346,6	350,7	355	359,4
$E_a(\alpha)$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	155	157,8	158,3	160,4	161,3	163,1	163,8
R^2	0,988	0,9886	0,986	0,9862	0,9844	0,983	0,9819

comparable à celle obtenue par ARISAWA [292] qui est de $179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elle correspond à l'énergie d'activation de la dégradation d'un PMMA synthétisé par voie anionique sous 2 bar, lors du pyrolyse flash. Le MMA est le produit majoritairement émis à plus de 90 %. L'énergie d'activation du MMA est donc comparable à celle du PMMA obtenue par d'autres méthodes. Les auteurs s'accordent pour dire que le mécanisme de dégradation lié à la dernière et plus importante perte de masse du PMMA synthétisé par voie radicalaire correspond au mécanisme de dégradation du PMMA synthétisé par voie anionique. FERRIOL [274] a modélisé les différentes pertes de masse de PMMA synthétisé par voie radicalaire et trouve une énergie d'activation de $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la dernière perte de masse en utilisant une fonction de conversion en $(1-\alpha)^n$. HU a étudié l'énergie d'activation de PMMA synthétisé par voie radicalaire possédant différents bouts de chaîne, il trouve des énergies d'activation comprises entre 213 et $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec la méthode d'OZAWA et de FLYNN utilisée ici.

Méthode isoconversionnelle intégrale Le logiciel thermokinetics d'AKTS [96] a été utilisé pour obtenir l'énergie d'activation de l'émission du MMA en fonction du taux de conversion. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.31 et montrent des énergies d'activation comprises entre 160 et $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec une décroissance à partir d'un taux d'avancement (α) de $0,35$. De plus, le coefficient de corrélation est proche de $0,99$ sur une large gamme de taux de conversion (compris entre $0,2$ et $0,8$). Ces valeurs d'énergie d'activation coïncident bien avec les valeurs données par la

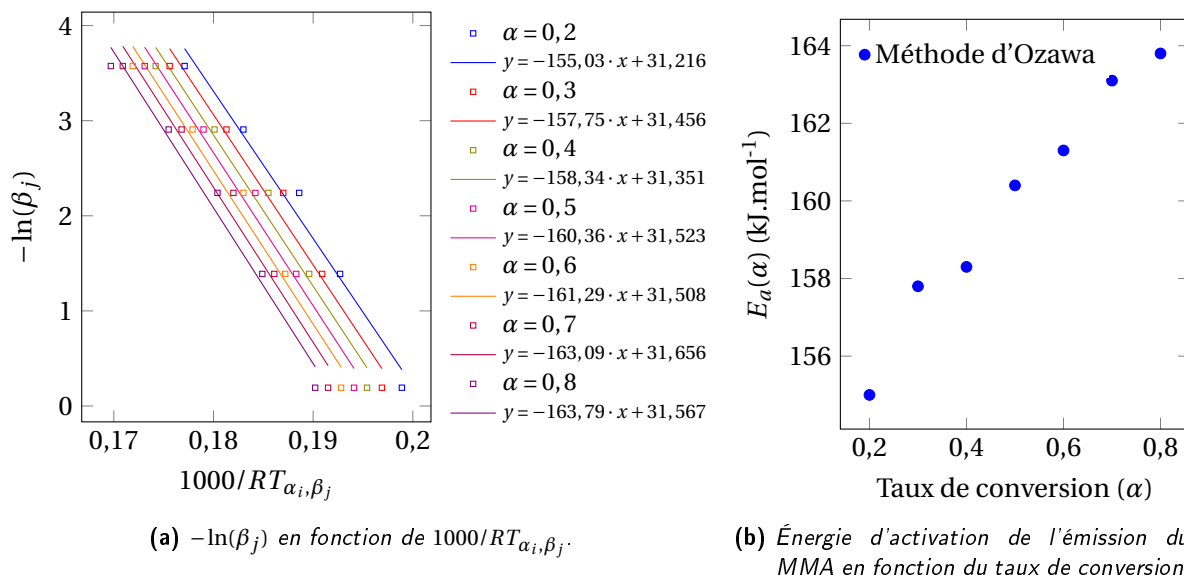


Figure 3.30 – Obtention des énergies d'activation par la méthode d'OZAWA et FLYNN de l'émission de MMA issus de la dégradation de PMMA en condition non-isotherme sous atmosphère inerte à partir des données répertoriées dans le tableau 3.15.

littérature. Cette décroissance montre une grande sensibilité du PMMA au taux d'avancement initial. C'est-à-dire qu'une dégradation initiale, lors de son stockage, subie avant les expériences peut avoir une incidence sur les mesures effectuées.

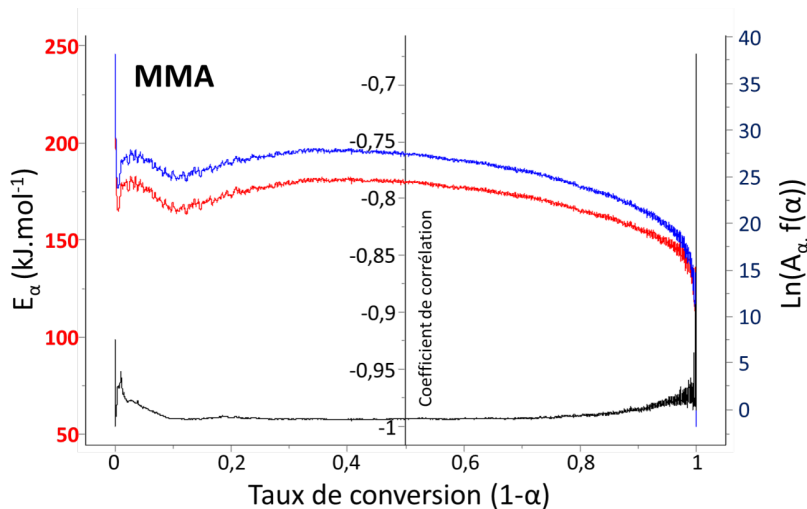


Figure 3.31 – Énergie d'activation E et $\ln(A_\alpha \cdot f_\alpha)$ en fonction du taux d'avancement de l'émission du MMA obtenue en dégradation non isotherme en atmosphère inerte.

L'énergie d'activation a aussi été calculée pour l'émission de l'acrylate de méthyle (figure 3.32). Les données obtenues donnent des énergies d'activation comprises entre 115 et 120 kJ.mol^{-1} . De plus, ces énergies d'activation sont relativement constantes aux cours de la dégradation.

Il est cependant important de rappeler que les valeurs obtenues sont très sensibles à la mesure de température [91]. En effet, comme il a été montré dans la partie III, chapitre 2, p. 109, les mesures sont effectuées à l'extérieur de tube en quartz et un biais existe entre la température mesurée et la température de l'échantillon. D'autant plus que ce biais varie en fonction de la rampe de tempéra-

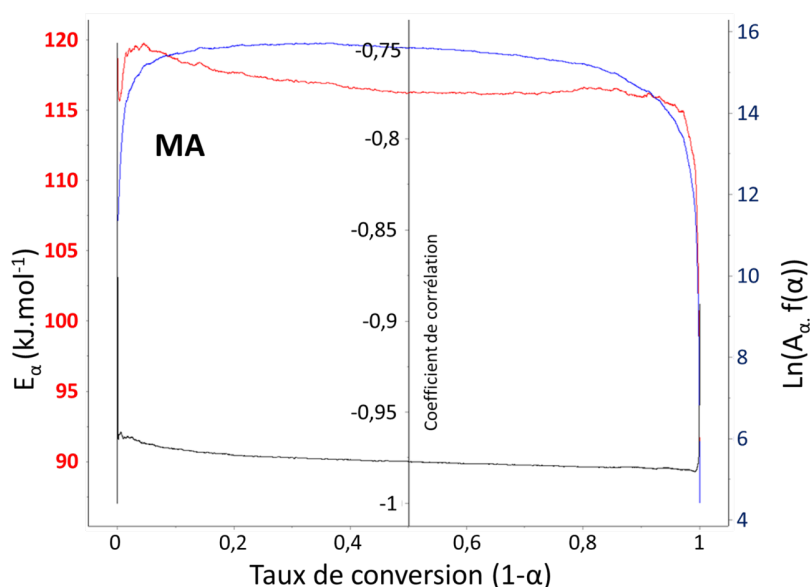


Figure 3.32 – Énergie d'activation E et $\ln(A_\alpha \cdot f_\alpha)$ en fonction du taux d'avancement de l'émission de l'acrylate de méthyle (m/z 87) obtenue en dégradation non isotherme en atmosphère inerte.

ture, ce qui augmente encore l'erreur des résultats sur les énergies d'activation obtenues.

Conclusion

Ces mesures d'énergies d'activation montrent dans tous les cas que la fréquence d'échantillonnage des BTrap et la précision de mesures de quantification permettent d'accéder aux énergies d'activation des composés les mieux détectés. Pour pouvoir effectuer des calculs thermocinétiques, il sera important d'augmenter la précision des mesures de température.

De plus, le suivi temporel de chacun des composés permet d'accéder à l'ordre d'apparition des différents produits de décomposition. Cela est important pour pouvoir émettre des hypothèses quant aux différents mécanismes de dégradation qui ont lieu dans le polymère ainsi que les différentes voies de thermodégradation empruntées.

3.3.5 Thermodégradation isotherme

Profils des températures

Le four est mis à température constante, puis la nacelle contenant l'échantillon à température ambiante est introduite dans le four. Cette introduction va entraîner une baisse de la température de quelques degrés (figure 3.33). L'échantillon va, quant à lui, passer de la température ambiante à la température de consigne en quelques minutes environ avec un profil non linéaire.

Composés détectés

Les composés détectés sont les mêmes que les composés détectés lors des dégradations non-isothermes sous atmosphère inerte aux températures explorées. En effet, les températures auxquelles une émission de MMA est observée en condition non-isotherme se situent entre 280 (T_{min} 2 K.min⁻¹) et 480 °C (T_{max} 35 K.min⁻¹).

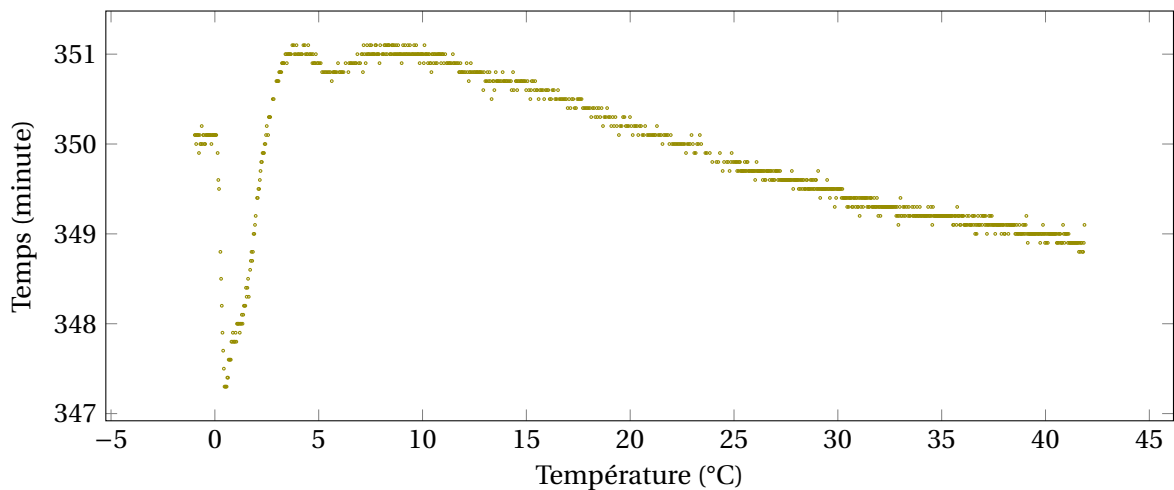


Figure 3.33 – Température mesurée lors de l'expérience PMMA-0-iso-350-14.

Suivi temporel de la vitesse d'émission du MMA Les profils d'émission en dégradation isotherme et en non-isotherme sont différents. Ces dégradations permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les types de dégradation, notamment sur les débuts des dégradations.

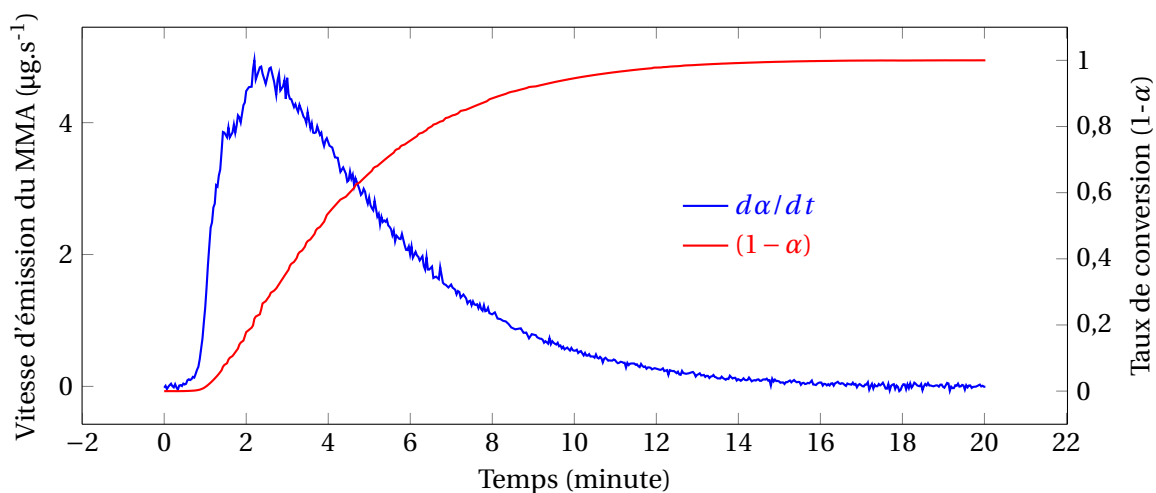


Figure 3.34 – Vitesse d'émission du MMA $d\alpha/dt$ et taux de conversion $(1-\alpha)$ pour l'expérience PMMA-0-iso-370-16.

On observe tout d'abord un temps d'induction d'environ 45 secondes, puis une accélération rapide de la vitesse d'émission jusqu'à un épaulement à 1 minute 30, puis un maximum de la vitesse d'émission à 2 minute 15. Ensuite, l'émission subit une décroissance exponentielle pour être quasiment nulle à 20 minutes.

Les profils de dégradation sont identiques quelles que soient les températures des isothermes. Seuls les temps et les vitesses de dégradation varient.

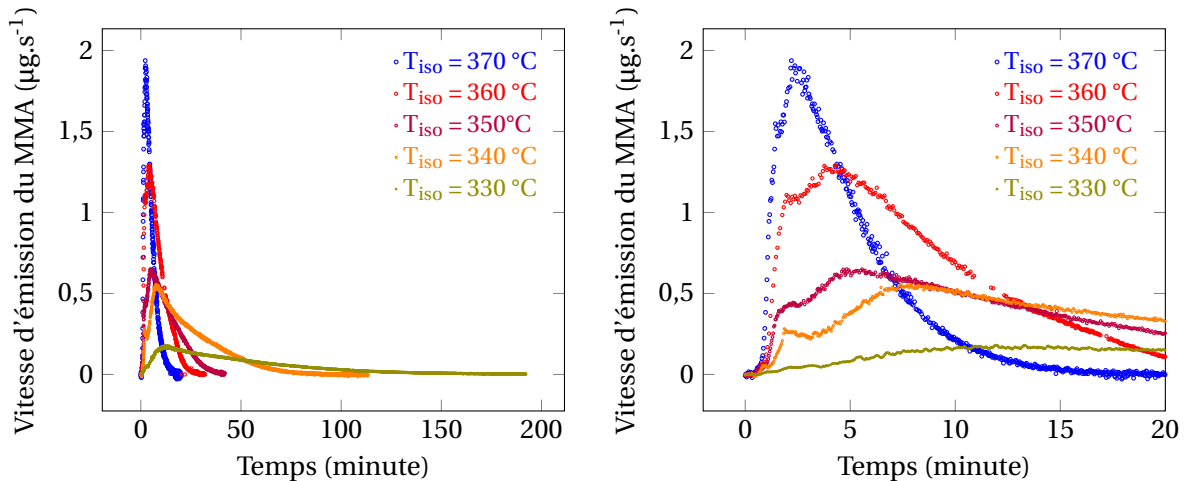
L'épaulement observé en début de dégradation peut être dû à différentes causes (figure 3.34).

1. il s'agit d'une voie provoquant l'émission de MMA différente,
2. il s'agit d'une émission provoquée par la mise à température de l'échantillon entraînant une émission rapide due à la rampe de température subie par l'échantillon, qui une fois équilibrée, se dégrade plus lentement ;

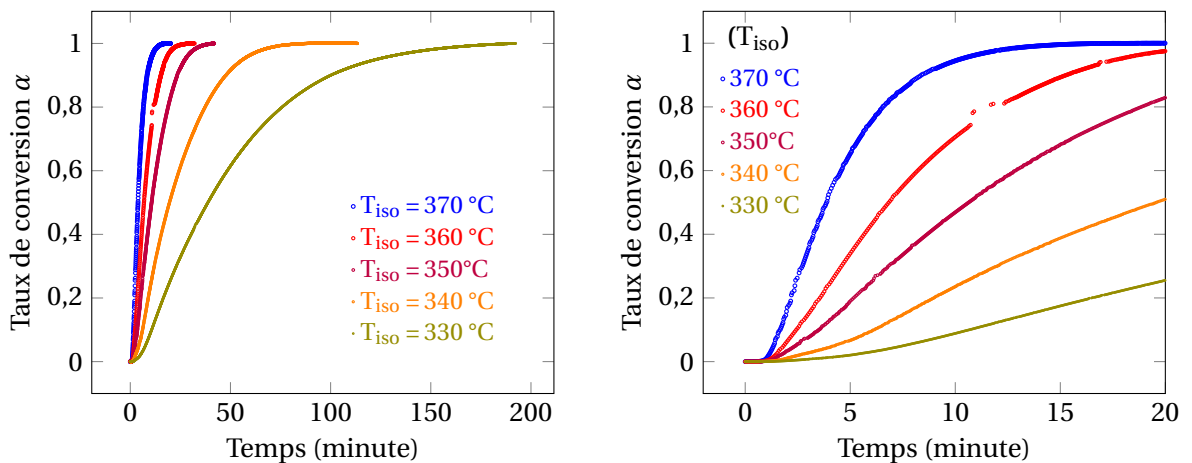
3. il s'agit de l'émission de MMA liée à une thermo-oxydation due à la présence d'oxygène adsorbé en surface dans le PMMA ;

Le maximum de cet épaulement se situe à peu près toujours au même temps (figure 3.34), cette première voies de dégradation est donc très peu thermiquement dépendante.

Par contre, la deuxième dégradation est thermiquement dépendante figure 3.35.



- (a) Vitesse d'émission du MMA (en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes température isotherme.
- (b) 20 premières minute de la vitesse d'émission du MMA (en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) pour différentes température isotherme.



- (c) Taux de conversion du MMA (α) en fonction du temps pour différentes températures isotherme.
- (d) Taux de conversion du MMA (α) en fonction du temps pour différentes températures isothermes lors des 20 premières minutes de dégradation.

Figure 3.35 – Vitesse d'émission et taux de conversion pour différentes températures isothermes.

Suivi temporel de la vitesse d'émission des composés minoritaires Les composés minoritaires sont émis en très faibles proportions, leurs intensités lors de la vitesse d'émission maximale sont comprises entre la LOD et la LOQ (m/z 54 : LOD=0,00200, LOQ = 0,00408 ; m/z 87 : LOD=0,00211, LOQ = 0,00402). Cela ne permet pas de quantifier les teneurs émises. En moyennant les intensités avec une moyenne mobile sur 10 points, le profil d'émission devient plus flagrant. On observe que le composé m/z 54 est émis pratiquement au même moment que le MMA. Le composé de rapport m/z 87 est quant à lui détecté pour un taux d'avancement de la réaction de thermodégradation

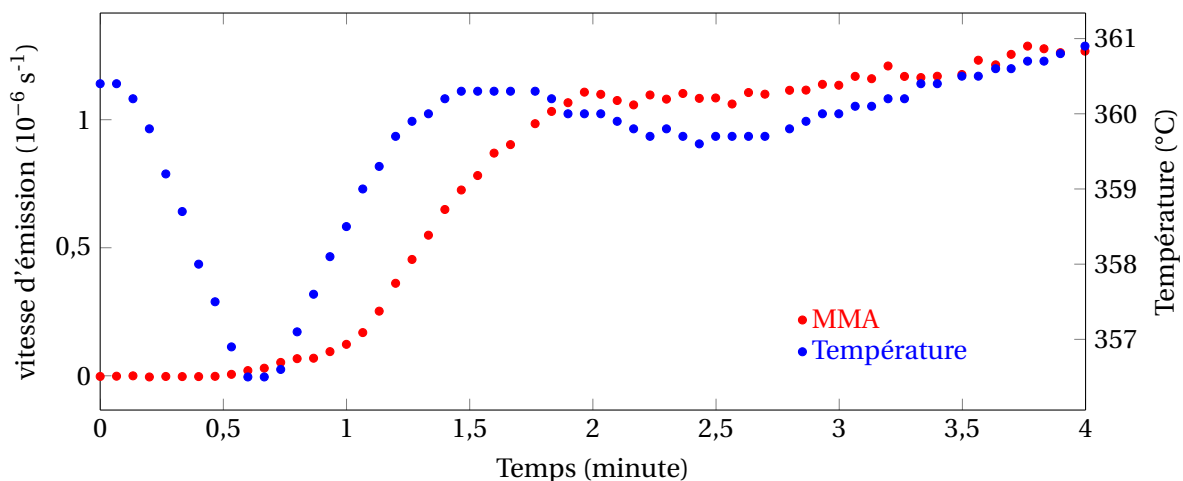


Figure 3.36 – Vitesse d'émission du MMA (en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) (en rouge) et la température mesurée (en $^{\circ}\text{C}$) (en bleu) pendant les 4 premières minutes de la dégradation lors de l'expérience PMMA-0-iso-360-15.

plus important (figure 3.37). Ces données concordent avec celles obtenues lors des dégradations non isothermes. Les profils n'étant pas suffisamment bien définis et les teneurs étant trop proches de la limite de détection, ces données temporelles ne sont pas exploitables quantitativement.

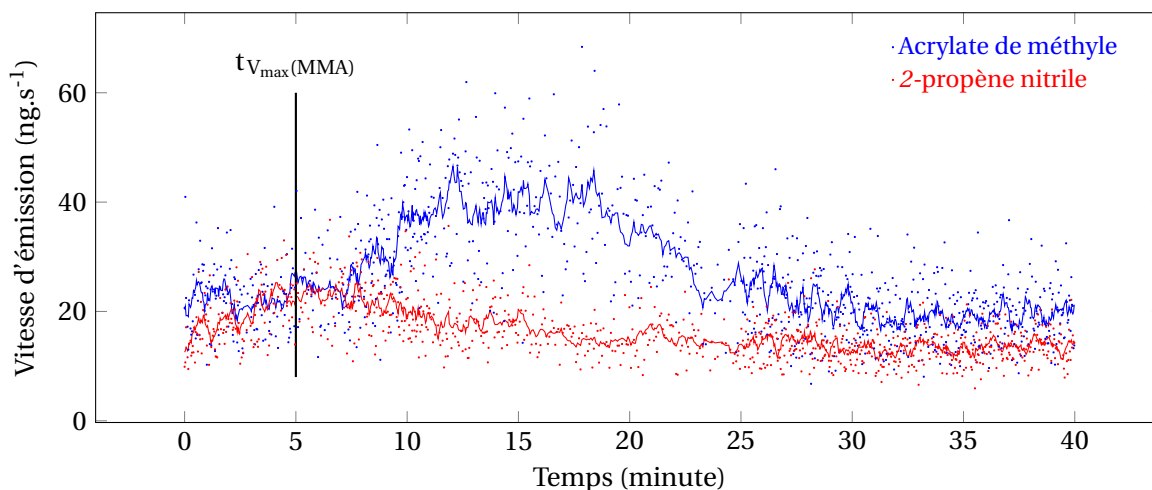


Figure 3.37 – Vitesse d'émission en $\text{ng}\cdot\text{s}^{-1}$ de l'acrylate de méthyle (m/z 87 en bleu) et du 2-propènenitrile (m/z 54 en rouge) en fonction du temps de dégradation en condition isotherme à 350°C . La moyenne mobile sur 10 points est présentée en trait plein. La ligne noire correspond au temps pour lequel la vitesse d'émission du MMA est maximale.

Énergie d'activation

Méthode d'Ozawa À partir des courbes obtenues en condition isotherme, il est possible d'appliquer la méthode d'OZAWA pour obtenir l'énergie d'activation de l'émission de MMA. En général, ces données sont obtenues sur la dégradation du matériau grâce aux courbes ATG ou DSC.

Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'avoir les valeurs du temps auquel le matériau atteint un taux de conversion donné pour une température de dégradation isotherme donnée. Les droites $\ln(t_{\alpha_i, T_j}) = f(1000/RT_j)$ sont tracées puis ajustées. Les coefficients directeurs des droites correspondent aux Ea_{α_i} en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

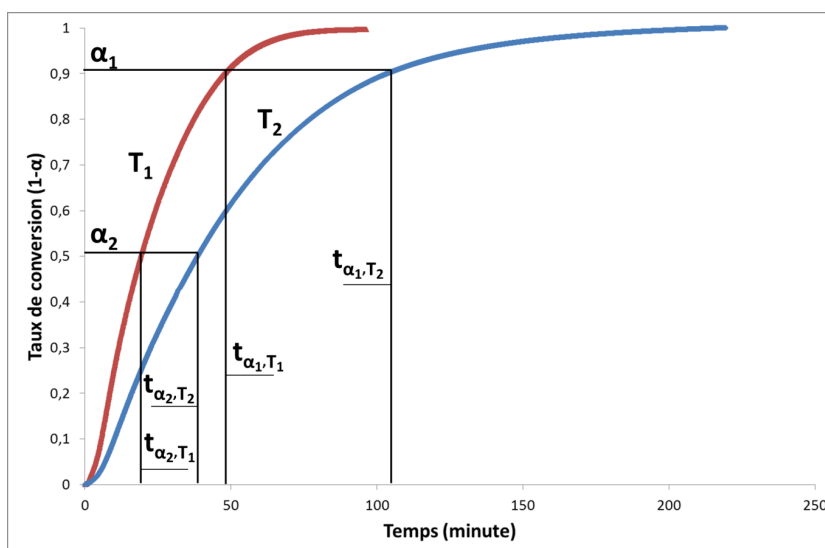


Figure 3.38 – Exemple illustrant comment les temps t_{α_i, T_j} sont obtenus.

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.16.

Tableau 3.16 – Valeur des T_{α_i, β_j} obtenues pour l'émission du MMA lors des dégradations en condition non-isotherme sous atmosphère inerte et énergie d'activation obtenue pour chaque taux de conversion.

T(°C)	Taux de conversion (1 - α)						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
370	1,68	2,24	2,75	3,39	4,12	4,99	6,18
360	3,05	4,08	5,15	6,32	7,73	9,4	11,15
350	4,65	6,28	8,15	10,12	12,35	15,015	18,35
340	8,45	11,5	14,95	19,05	23,85	29,6	36,83
330	16,11	22,6	30,15	38,68	48,53	60,72	77,12
E_a (kJ.mol ⁻¹)	178,71	182,57	188,86	192,67	195,48	198,25	201,47
R^2	0,9968	0,9965	0,9969	0,9972	0,997	0,9967	0,9965

Les valeurs présentées dans le tableau 3.16 sont utilisées pour tracer les droites $\ln(t_{\alpha_i, T_j}) = f(1000/RT_j)$. Ces résultats permettent d'obtenir le graphique 3.39 et le coefficient directeur des droites donne les énergies d'activation pour chaque taux de conversion.

Méthode isoconversionnelle Afin de pouvoir utiliser la méthode isoconversionnelle, les différentes courbes de dégradation en condition non-isotherme sont ajustées à l'aide de 3 courbes du type FRASER-SUZUKI. Pour illustrer ce point, la figure 3.40 présente cet ajustement sur la courbe d'émission du MMA lors de la dégradation en condition isotherme à 360 °C.

L'énergie d'activation obtenue par la méthode isoconversionnelle est présentée sur la figure 3.41.

Le profil de l'énergie d'activation correspond au profil obtenu lors du calcul de l'énergie d'activation présenté figure 3.31. L'énergie d'activation possède un maximum de 200 kJ.mol⁻¹ pour $\alpha = 0,03$, puis diminue à 180 kJ.mol⁻¹ pour un taux de conversion de 0,1 pour remonter et devenir constant à 200 kJ.mol⁻¹. Le premier maximum (présent lors de l'analyse en condition non-isotherme) (déconvolué avec la courbe bleu sur la figure 3.40) correspond au premier épaulement. Comme on peut le voir sur la figure 3.36 b, cette première dégradation est très peu thermiquement

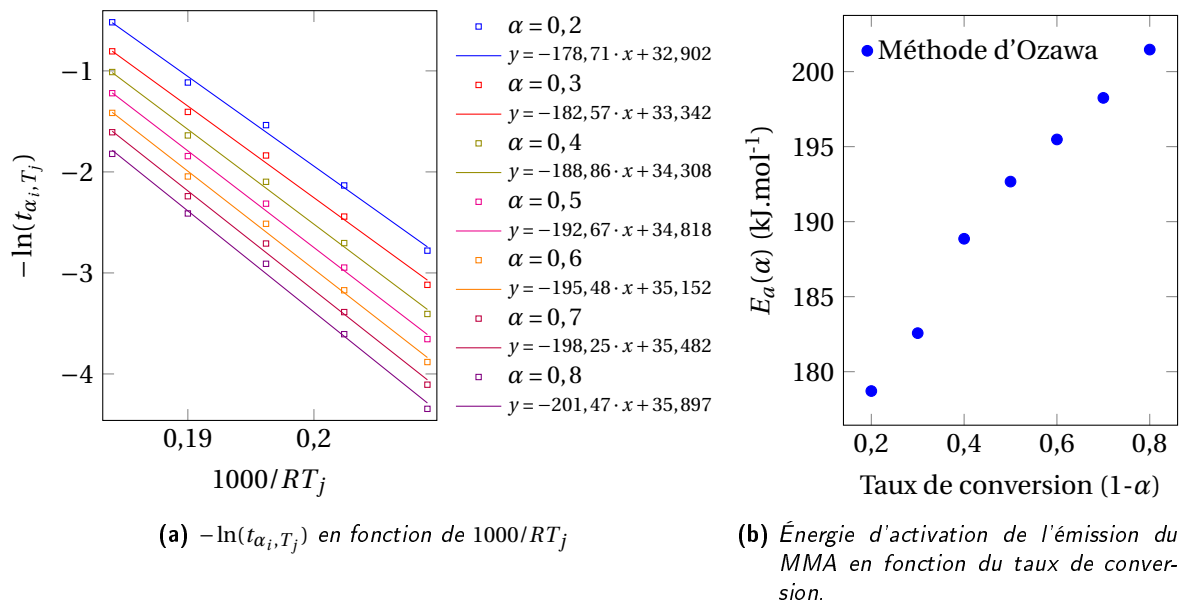


Figure 3.39 – Obtention des énergies d'activation par la méthode d'OZAWA de l'émission de MMA issus de la dégradation de PMMA en condition isotherme sous atmosphère inerte à partir des données répertoriées dans le tableau 3.16.

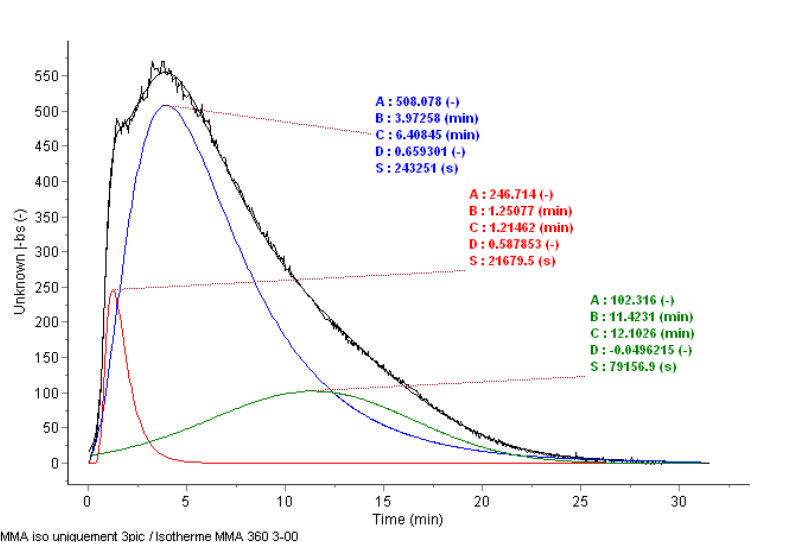


Figure 3.40 – Ajustement de la courbe d'émission du MMA lors de l'expérience PMMA-0-iso-360-15 par 3 courbes d'équation Fraser-Suzuki. La somme des trois courbes est représentée en noir.

activée. Mais correspond bien à une voie mécanistique aboutissant à l'émission du MMA. Les deux autres voies sont bien thermiquement activées.

Mécanismes proposés sous atmosphère inerte La thermodégradation du PMMA a fait l'objet d'études depuis plus de 50 ans. Sous condition pyrolytique, le PMMA se dégrade à plus de 85 % en MMA (tableau 3.8).

Il est couramment admis que le MMA provient d'une dépolymérisation de la chaîne principale du PMMA. Cependant, de nombreux auteurs affirment que l'initiation du radical permettant la polymérisation provient d'une rupture de la chaîne pendante qui produit du méthanol et du CO, ou du méthane et du CO₂ [277]. D'après ces hypothèses mécanistiques, les COV issus de la chaîne pen-

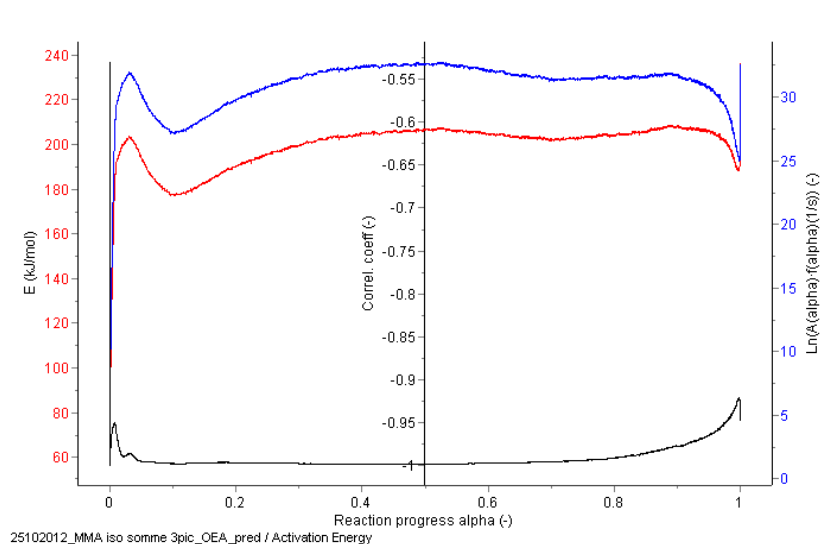


Figure 3.41 – Énergie d'activation correspondant à l'émission du MMA obtenue avec la méthode isoconversionnelle à partir des dégradations en condition isotherme.

dante devraient apparaître et posséder un maximum de vitesse d'émission avant l'apparition du composé issu de la dépolymérisation (le MMA), d'autant plus que le méthanol est un composé plus volatil que le MMA. Cela va à l'encontre des résultats obtenus ici : le méthanol (dont l'ion protoné possède un rapport m/z 33) est émis après le MMA. Le méthanol serait donc produit à la suite de la dépolymérisation de la chaîne de PMMA.

La présence d'acrylate de méthyle est répertoriée par KANG et coll. [269], qui expliquent son émission par la présence de copolymère d'acrylate de méthyle dans les PMMA commerciaux dans le but de réduire la dépolymérisation du PMMA. En effet, l'acrylate de méthyle est un polymère avec un très faible rendement de dépolymérisation. Ce qui explique pourquoi il est émis plus tard.

Cependant, sa formation s'explique aussi par la voie 12 du schéma réactionnel présenté figure 3.21, p. 195. Il serait émis à la suite d'une série de réactions radicalaires qui expliquent sa formation et son émission tardives.

Conclusion

Avec nos outils expérimentaux, les conditions isothermes permettent d'obtenir une bonne homogénéité des températures dans le four et donc une meilleure connaissance de la température de l'échantillon. Les énergies d'activation obtenues sont donc plus fiables que celles obtenues en condition non-isotherme. Par contre, il est plus difficile d'anticiper les différents facteurs expérimentaux liés à l'instrument et à la prise d'essai de l'échantillon en condition isotherme. En effet, en condition non-isotherme, une fois les conditions opératoires optimisées, il suffit de maintenir le facteur $\beta \times m \times P.t$ constant. En condition isotherme, cela n'est plus possible.

Les études en condition isotherme apportent des informations supplémentaires sur les dégradations faites en condition non-isotherme. Elles permettent tout d'abord d'avoir accès au temps d'induction de la dégradation qui, pour le PMMA étudié, est constant quelle que soit la température de dégradation. Elles permettent aussi de visualiser les différentes émissions du MMA. En effet, l'émission du MMA est liée à une première émission (l'épaule à gauche) qui est peu influencée thermiquement et à une deuxième émission qui est thermiquement dépendante.

3.3.6 Thermodégradation sous atmosphère oxydante

La thermodégradation du PMMA a été étudiée sous atmosphère oxydante à différentes températures en condition isotherme et sous différentes rampes de température en condition non-isotherme. La pression partielle d'oxygène a aussi été un paramètre.

COV émis sous atmosphère oxydante

L'analyse des COV émis lors de la dégradation du PMMA sous oxygène pure a été effectuée sur un échantillon de PMMA de 2,1 mg balayé par un flux de 100 ml.min⁻¹ d'oxygène à 99,999 % en condition isotherme à 370 °C. Le spectre de masse de la figure 3.42 présente l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA en condition isotherme, T = 370 °C, sous atmosphère oxydante à t = 100 s qui correspond au temps pour laquelle la vitesse d'émission du MMA est maximale.

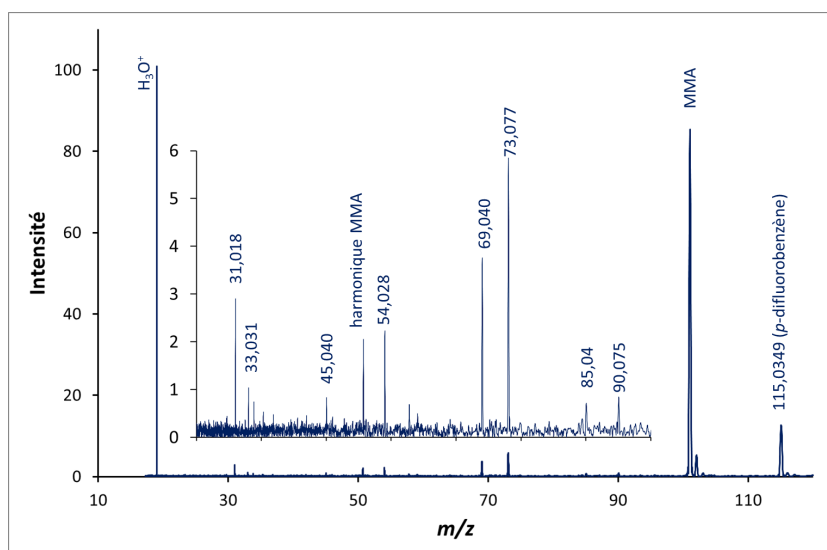


Figure 3.42 – Spectre de masse correspondant à l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous oxygène pur en condition isotherme.

Les différents pics détectés ont un rapport m/z de 101, 90, 85, 73, 69, 54, 50,5, 45, 33 et 31. La méthode de calibration présentée lors de l'analyse des COV issus de la dégradation du PMMA sous atmosphère inerte est effectuée et une attribution des formules brutes est faite.

Les composés majoritaires détectés sont le MMA, de manière ultra majoritaire, puis l'acétone, le formaldéhyde, le méthanol, l'acétaldéhyde ainsi que du propène nitrile. L'ion de rapport m/z 90 n'est pas identifié. Il s'agit d'un composé azoté dont la présence est difficilement interprétable. L'ion de rapport m/z 85 correspond au composé de formule brute C₅H₈O. Les ions de rapport m/z 69 et 73 correspondent aux fragments du MMA ionisé par H₃O⁺. Les autres composés sont répertoriés (tableau 3.17) suivant leur ordre d'importance en quantité émise.

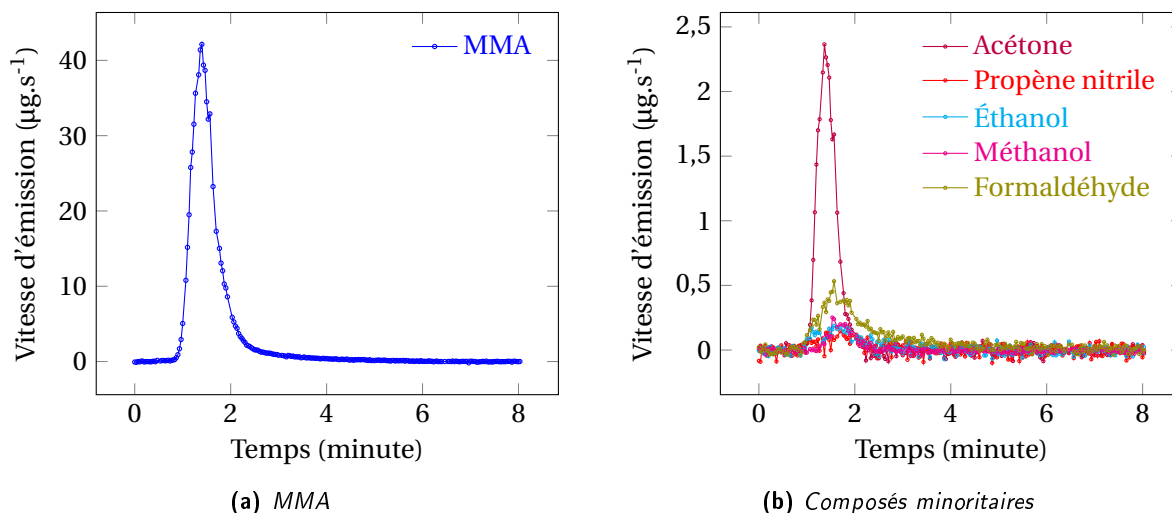
Les proportions données ont été calculées par rapport aux totales des masses détectées. La proportion du MMA présentée est la somme des masses correspondant au MMA lui-même, à son isotope de rapport m/z 102 et à ses fragments de rapports m/z 69 et 73.

Profils d'émission

Les profils des courbes correspondant à cette expérience sont présentés figure 3.43.

Tableau 3.17 – Attribution des composés détectés lors de la thermo-oxydation du PMMA sous oxygène pur à 370°C.

	m/z (u)	Formule brute attribuée	Molécules possibles	proportion (%)
1	54.0258	$C_3H_4N^+$	2-propène nitrile	0,27
2	45.0347	$C_2H_7O^+$	acétaldéhyde	0,41
3	33.0344	CH_5O^+	méthanol	0,25
4	31.0206	CH_3O^+	formaldéhyde	1,86
5	59.0630	$C_3H_7O^+$	acétone	3,1
6	101.0342	$C_5H_9O_2^+$	MMA	94,1

**Figure 3.43** – Vitesse d'émission en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ lors de la thermo-oxydation de 1,9 mg de PMMA sous oxygène pur à 370°C.

Mécanismes Afin de déterminer le nombre de types de réaction aboutissant à l'émission du MMA sous oxygène pur, les profils d'émission du MMA ont été déconvolués avec des courbes FRASER-SUZUKI. CHANG avait trouvé trois types d'initiation différents en déconvoluant une courbe DTG correspondant aux mécanismes de dégradation de BOUNEKHEL. Ces mécanismes correspondent à une dépolymérisation, à une scission aléatoire de chaîne et à une scission de groupe pendante.

CHANG [55] ajuste le profil cinétique de la décomposition du PMMA sous oxygène à l'aide de trois gaussiennes pour correspondre aux mécanismes de dégradation proposés par BOUNEKHEL [277]. Ici, la vitesse d'émission du MMA a été déconvoluée en 3 courbes FRASER-SUZUKI. L'émission de MMA résulterait donc de trois voies de dégradation distinctes. Une dégradation initiée par la présence d'oxygène, une dépolymérisation en chaîne puis enfin une dégradation plus lente des résidus.

Les profils d'émission des autres composés minoritaires, d'intensité proche du bruit de fond ne peuvent pas être ajustés. Cependant, on constate clairement, pour certains composés, un décalage avec l'émission de MMA. Les composés de rapport m/z 127, 59, 45, 33 et 31 sont émis pour des températures de dégradation plus importantes. Les composés de rapport m/z 90 et 85 sont émis avant la détection de MMA.

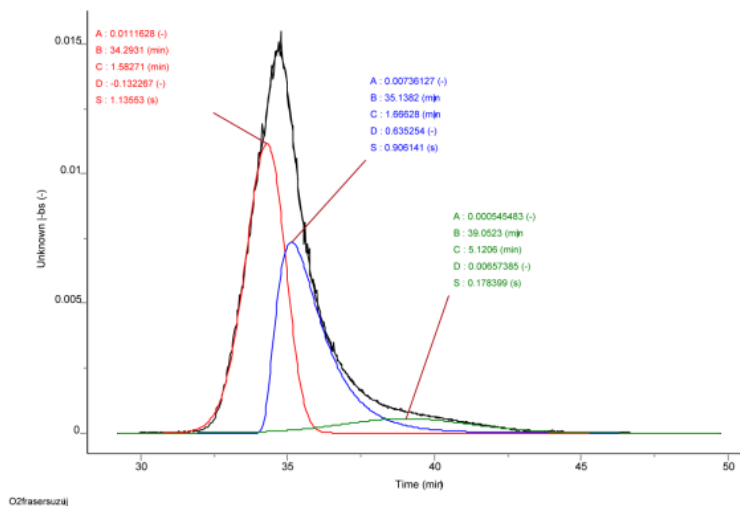


Figure 3.44 – Ajustement de l'émission de MMA, avec 3 courbes FRASER-SUZUKI, lors de la thermo-oxxydation de 1,9 mg de PMMA sous oxygène pur à 370 °C.

Comparaison entre l'émission du MMA lors d'une dégradation de PMMA sous atmosphère oxydante et inerte

La dégradation du PMMA et l'émission du MMA sont activées par la présence d'oxygène. En effet, le début de détection du MMA est de 280 °C lors d'une thermo-oxxydation et est de 320 °C pour une pyrolyse, ce qui correspond aux résultats de KASHIWAGI [10]. Le profil aussi diffère grandement. On remarque que la troisième courbe déconvoluée possède le même profil que l'émission sous atmosphère inerte et se produit au même moment. Cela laisse penser qu'il s'agit d'une voie de réaction activée thermiquement et non liée à la présence d'oxygène.

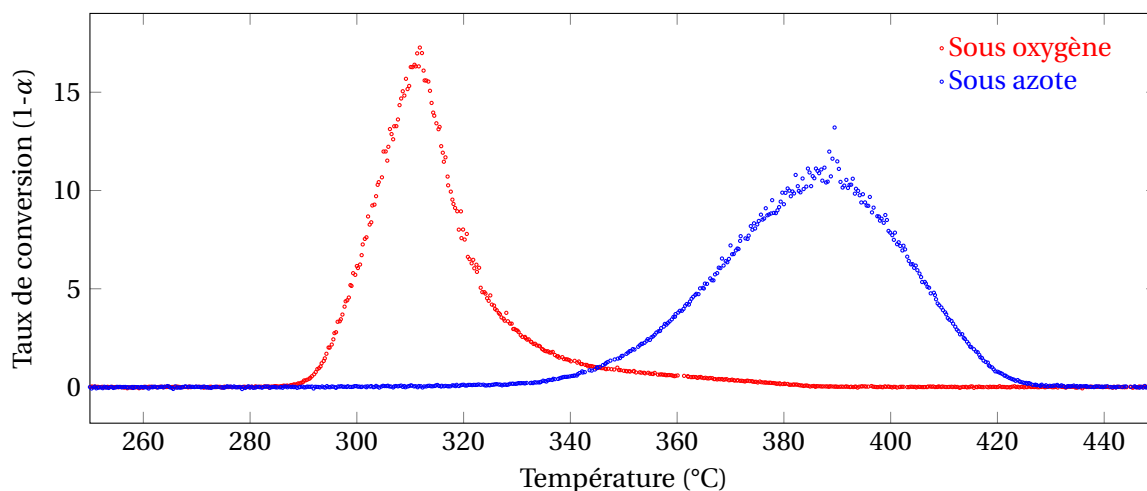


Figure 3.45 – Profil d'émission du MMA sous atmosphère inerte (en bleu) et sous oxygène (en rouge) pour des dégradations en condition non isotherme à 10 °C.min⁻¹ pour les expériences PMMA-0-grad-10-3 et PMMA-100-grad-10-8.

Mécanismes

On observe des différences temporelles ainsi que des différences aux niveaux des profils de dégradation. Cela implique un réel effet de l'oxygène sur la dégradation. L'oxygène influe aussi sur les

produits secondaires émis. Le mécanisme le plus probable provient de la formation de peroxyde et d'hydroperoxyde au niveau d'un carbone primaire de la chaîne induisant des ruptures en β initiant la dépolymérisation.

Conclusion

La technique utilisée a permis de suivre en temps réel les produits de thermodégradation et thermo-oxydation de la dégradation thermique du PMMA. L'émission de produit minoritaire a pu être suivie, fournissant des informations sur l'ordre d'apparition de ces composés, ainsi que sur leurs proportions relatives. Ces informations permettent d'améliorer les schémas mécanistiques existants.

Dégradation en condition isotherme sous différentes teneur d'oxygène

L'intérêt de ces manipulations est de vérifier quelle est l'influence de la teneur d'oxygène sur la thermodégradation. Plusieurs voies de réaction sont soupçonnées et une possibilité pour observer l'importance relative de la voie pyrolytique et de la voie oxydative est de faire varier la proportion d'oxygène dans de l'azote. Les expériences ont été effectuées en condition isotherme à 370 °C avec de 0 %, 5 %, 50 % d'oxygène dilué dans de l'azote et de l'azote pur.

Émission de MMA Le MMA est, dans tous les cas, le composé majoritairement émis lors de la dégradation du PMMA. Cependant, on observe des différences temporelles. En condition non-isotherme, les PMMA dégradés sous oxygène pur se dégradent à 280 °C alors que le début de l'émission se produit à 320 °C sous atmosphère inerte. Bien que ce soit le même produit émis, l'oxygène accélère la dégradation en abaissant les énergies d'activation des étapes d'initiation des radicaux. En effet, d'après HOLLAND, l'oxygène crée des peroxydes sur le PMMA synthétisé par voie radicalaire protégeant ainsi les dégradations liées à des initiations par bout de chaîne ou par rupture des liaisons tête-tête, mais il accélère l'étape d'initiation par rupture aléatoire de la chaîne principale.

Le MMA est le composé majoritairement émis et son suivi temporel permet d'observer la vitesse de dégradation. Celle-ci donne des informations sur l'effet de l'oxygène : si sa présence accélère ou non les réactions en jeu. Pour pouvoir être comparées, les différentes vitesses d'émission ont été normalisées par rapport à leurs aires.

La comparaison des profils des vitesses pour différentes teneurs en oxygène (figure 3.46) montre que le temps d'induction est approximativement le même pour toutes les dégradations. Ce temps d'induction laisse penser qu'il s'agit du temps de formation d'hydroperoxydes qui se dégradent pour former les radicaux initiateur de dépolymérisation. Ces hydroperoxydes forment deux radicaux, $RO\cdot$ sur la chaîne et un $OH\cdot$.

Les dégradations sous oxygène pur et sous un mélange 50 % O_2 /50 % N_2 (figure 3.47 a) se produisent à la même vitesse. Il existe cependant une différence dans le profil de dégradation. En effet, en déconvoluant ces deux courbes (figure 3.13 b), la première dégradation semble être plus prépondérante sous oxygène pur que sous le mélange 50 % O_2 /50 % N_2 . À l'inverse, la deuxième voie de dégradation est plus importante dans le mélange à 50 % O_2 .

Cependant, cette expérience n'a été réalisée qu'une fois et sa reproductibilité n'a pas été vérifiée.

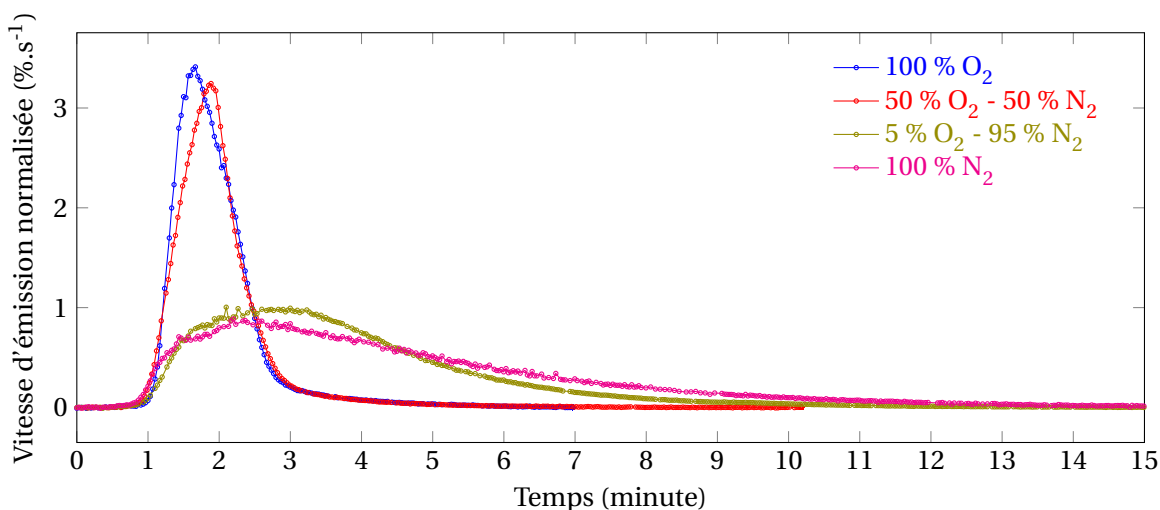


Figure 3.46 – Comparaison des profils de vitesse d'émission normalisée du MMA pour différents teneurs en oxygène dans un mélange oxygène-azote en condition isotherme à 370°C.

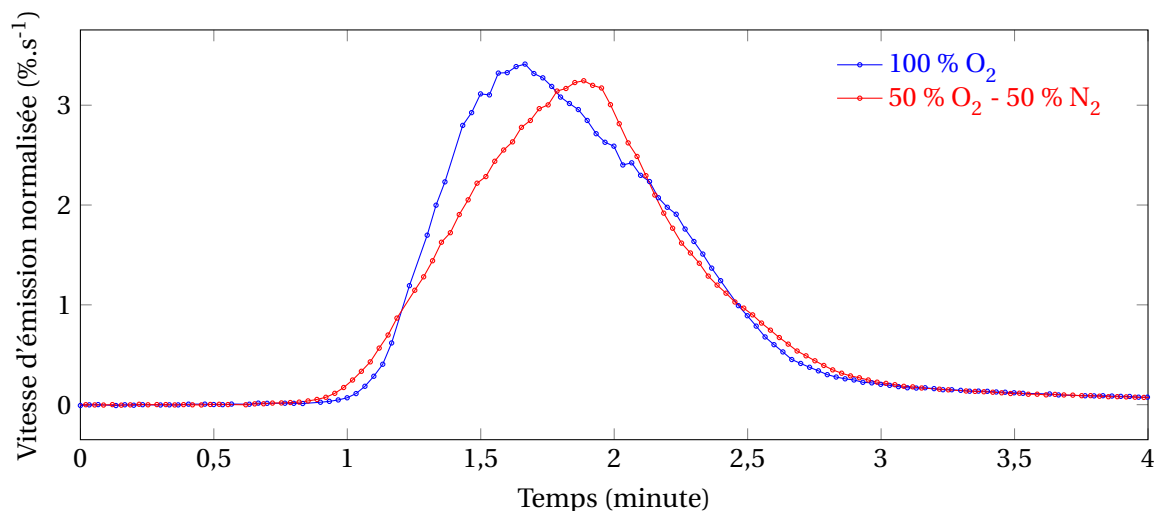


Figure 3.47 – Comparaison des profils de vitesse d'émission normalisée du MMA entre une dégradation sous oxygène pur et sous un mélange 50 %O₂/50 %N₂ oxygène-azote en condition isotherme à 370°C.

Émission des composés minoritaires Les composés minoritaires détectés présentent de faibles intensités, souvent inférieures à la limite de détection de l'instrument. Seules les tendances sont intéressantes et notamment les profils d'émission. Les courbes qui seront présentées sont les vitesses d'émission, en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. Le bruit n'est pas pris en compte, de manière à réduire l'écart type lorsqu'il n'y a pas d'émission.

L'acrylate de méthyle provient d'une dégradation secondaire. Ce composé est toujours détecté quelle que soit la teneur en oxygène. Cependant, son émission est accélérée lorsque la teneur en oxygène augmente.

L'émission de l'acrylate de méthyle provient d'un phénomène thermique et non chimique. Sa formation est liée à un phénomène d'amorçage, accéléré par la présence d'oxygène. Il est remarquable que le temps d'induction de l'émission de MMA ne soit pas dépendant de la teneur en oxygène.

On observe (figure 3.50 a et b) une émission de formaldéhyde et d'acétaldéhyde en présence

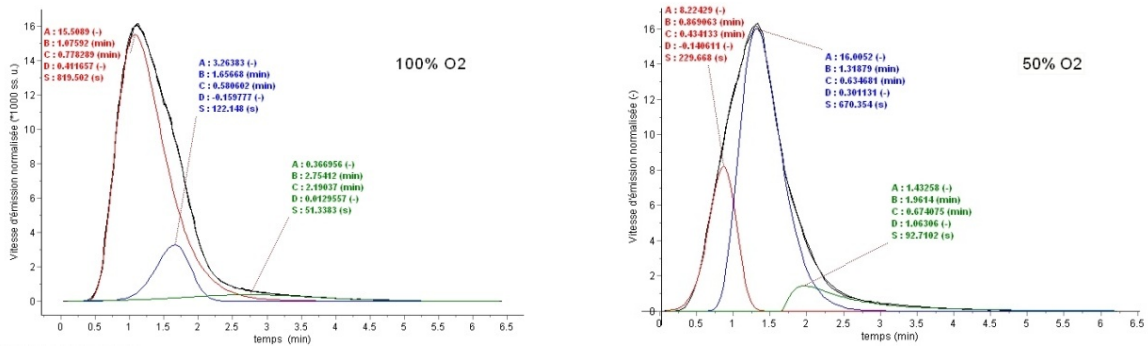


Figure 3.48 – Déconvolution en trois courbes FRASER-SUZUKI des vitesses d'émission normalisées pour les dégradations sous (a) oxygène pur et sous (b) un mélange 50 %O₂/50 %N₂ lors d'une dégradation isotherme à 370°C.

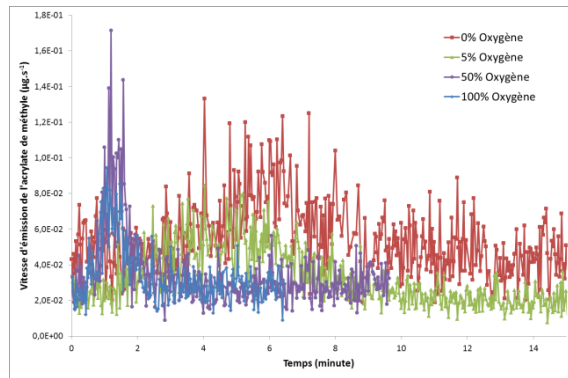


Figure 3.49 – Influence de la teneur en oxygène sur les profils de vitesse d'émission (en µg.s⁻¹) de l'acrylate de méthyle en condition isotherme à 370 °C.

d'oxygène et pas sous atmosphère inerte. Leur présence peut s'expliquer comme produits d'oxydation des composés issus de la dégradation du PMMA. La formation de méthanol dépend fortement de la présence et de la teneur en oxygène.

Tous les composés observés lors de la dégradation de PMMA sont dégradés plus rapidement en fonction de l'augmentation de la teneur en oxygène et avec une vitesse d'émission plus rapide.

Conclusion

L'oxygène a une influence importante sur l'émission des COV issus de la thermodégradation du PMMA. Que ce soit en condition non isotherme ou en condition isotherme, le PMMA se dégrade à des températures plus basses, ou plus rapidement. On observe cependant, peu de différence entre lorsque la teneur en oxygène est de 100 % ou de 50 %. Cela provient sûrement d'une saturation des sites peroxydés. On observe aussi que même à de faibles teneurs en oxygène (5 %), il y a une modification du profil d'émission des COV ainsi qu'une diminution du temps d'induction de la dégradation.

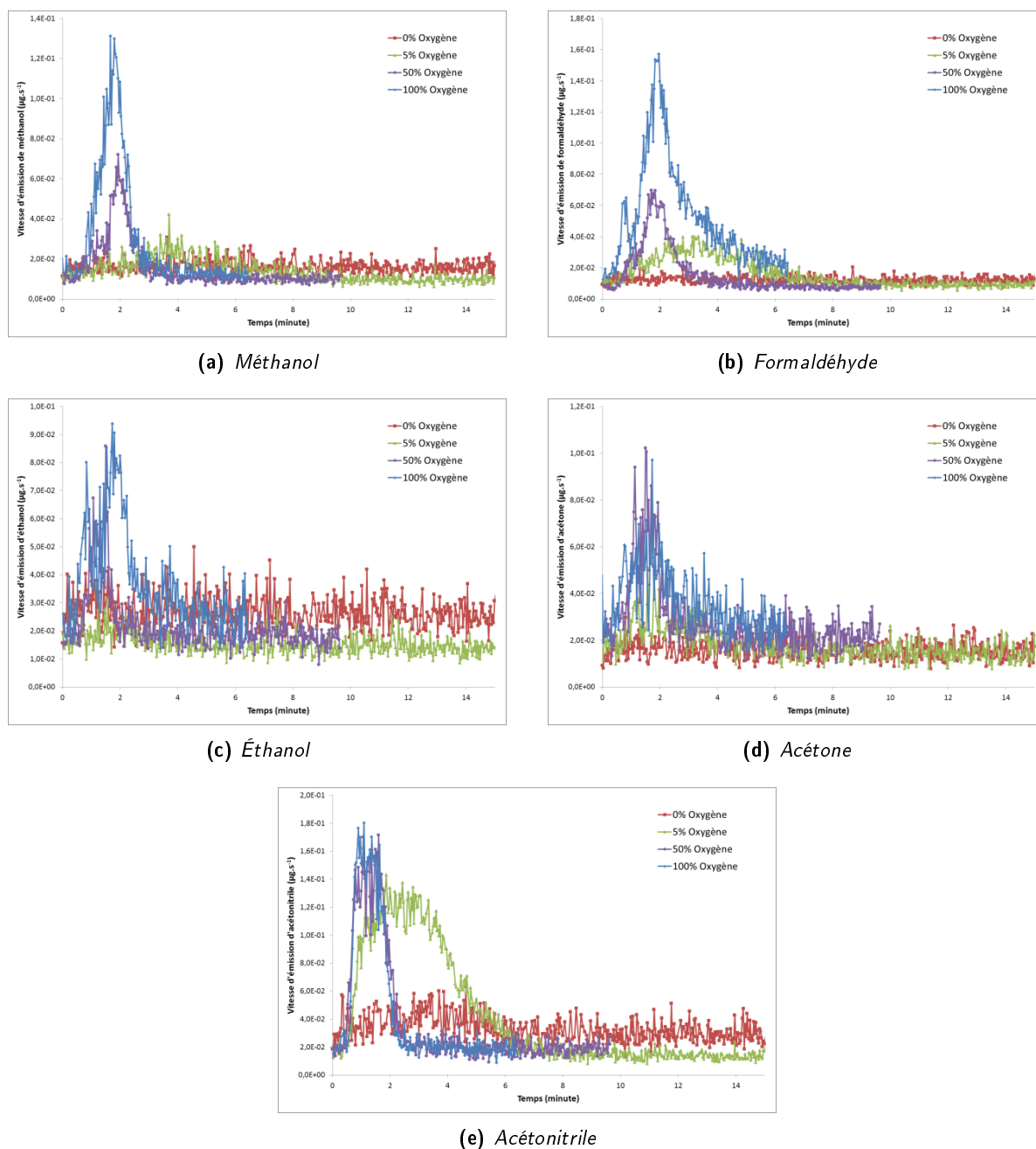


Figure 3.50 – Comparaison des profils de vitesse d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) entre des dégradations sous différentes teneurs d'oxygène dans de l'azote en condition isotherme à 370 °C.

3.3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats concernant l'analyse des COV issus de la dégradation du PMMA par spectrométrie de masse à bas champ ont été présentés.

Les différents composés détectés ont pu être identifiés grâce à des mesures de masse exactes, à la littérature et à la structure même du PMMA. Une méthode de détermination de la provenance des ions a aussi été mise en place.

Les différents composés détectés ont été suivis en temps réel et l'ordre d'apparition des composés a pu être établi, apportant des informations sur l'initiation de la dégradation. En effet, l'initiation de la dégradation du PMMA se produit par rupture aléatoire de la chaîne principale et non par rup-

ture des chaînes pendantes.

Le PMMA se décompose majoritairement en COV ionisable par H_3O^+ . La quantification des différents COV a permis d'obtenir un bilan en masse à plus de 85 % de la masse initiale des échantillons.

La fréquence d'acquisition des mesures est assez grande pour permettre d'appliquer des mesures thermocinétiques sur chacun des composés détectés. Cependant, dans le cas du PMMA, les teneurs des composés minoritaires sont trop faibles pour que l'on puisse obtenir leur énergie d'activation.

L'étude de l'influence de la teneur en oxygène montre une grande sensibilité du PMMA à l'atmosphère en ce qui concerne la vitesse de dégradation et la nature des produits émis.

Cependant, des questions restent en suspens, notamment le premier épaulement observé sur les dégradations sous atmosphère inerte en condition isotherme, ou encore la provenance du 2-propène nitrile.

Des études similaires sur des échantillons dont les caractéristiques comme les bouts de chaîne, le degré de polymérisation, les impuretés... permettraient d'avoir plus d'éléments pour pouvoir répondre aux interrogations encore en suspens.

La compréhension de la dégradation des matériaux polymères est de façon générale relativement complexe. Un des objectifs de ce travail de thèse était l'étude des COV issus de la thermodégradation et thermo-oxydation de matériaux polymères. Le travail de thèse a été effectué dans la société AlyXan, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie-Physique d'Orsay et du laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux de l'ENSAM. Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec un spectromètre de masse FT-ICR à bas champ développé par la société AlyXan.

L'utilisation de l'ionisation chimique contrôlée, associée à la grande précision en masse de l'instrument, a permis une identification simple des différents ions détectés. Le suivi des évolutions temporelles des teneurs de chacun des différents composés organiques émis a été possible grâce à leur grande fréquence de mesure.

Ce travail a permis de valider deux couplages développés pour :

- la dégradation de l'acétaldéhyde,
- la dégradation de PMMA.

et de valider un nouveau précurseur d'ionisation chimique :

- l'ion *p*-difluorobenzène protoné.

Le couplage du BTrap avec une décharge plasma DBD a permis de comparer la quantification obtenue avec le BTrap à celles obtenues parallèlement par GC-MS et FT-IR. Cette étude a permis de construire un schéma mécanistique des chemins réactionnels, décrivant la formation des composés détectés lors de la dégradation de l'acétaldéhyde dans un plasma d'oxygène. Enfin, la fréquence d'analyse du BTrap a mis en évidence une évolution temporelle des teneurs des différents effluents lors de la décharge.

L'ensemble de ces résultats permet de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans la décharge et dans le dispositif expérimental.

Afin d'anticiper l'analyse des mélanges complexes liés aux émissions des COV issus de la dégradation des matériaux polymères, la réactivité d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique par transfert de proton a été étudiée. Cette étude a mis en évidence un précurseur qui possède une bonne réactivité, l'ion *p*-difluorobenzène protoné, ($k \approx k_c/2$). Il induit moins de fragmentation que l'ion habituellement utilisé, l'ion H_3O^+ .

Par ailleurs, une méthode permettant d'obtenir facilement les rapports de branchement de la réaction, sans connaissance préalable des autres paramètres de la réaction, comme les taux de conversion des différentes espèces présentes, a été développée et utilisée. Cette méthode nécessite simplement l'ajustement des courbes $[\text{Produit}] = f([\text{précurseur}])$ avec une équation à 2 paramètres. Cette méthode est applicable dans notre cas, mais aussi dès lors qu'il y a des rapports de branchement à déterminer.

Enfin, le couplage de cet instrument à un four a permis d'étudier l'émission de COV lors de la dégradation de PMMA. Ces études ont apporté de nouvelles informations pour élucider les mécanismes de dégradation du polymère. Elles ont abouti à compléter les mécanismes déjà existant.

De plus, la résolution temporelle de l'instrument a permis de déterminer les différents paramètres thermocinétiques de chacun des composés émis, à condition qu'ils soient suffisamment concentrés.

Cette technique se révèle être une technique prometteuse, pour comprendre les mécanismes de dégradation de matériaux polymères. Associée à d'autres analyses, elle permettra peut-être d'obtenir un bilan en masse global.

Perspectives

Dégradation des polymères Ce travail de thèse ouvre de nombreuses possibilités d'études sur la dégradation des matériaux. Cependant, des développements instrumentaux et méthodologiques seront néanmoins nécessaires pour obtenir des analyses quantitatives et globales.

La détection des composés : CO, CO₂, H₂O ou des alcanes est nécessaire pour réaliser un bilan en masse.

Utiliser en parallèle un analyseur FT-IR pourra résoudre le problème mais l'utilisation de techniques d'ionisation spécifiques des alcanes ou des CO_x serait un plus pour l'instrument BTrap.

La thermocinétique est une méthode habituellement utilisée sur des méthodes globales. Elles donnent des énergies d'activation en fonction du taux de conversion du matériau. On sait que la dégradation ne se produit pas en une seule étape dans les matériaux polymères. Modéliser cette dégradation par des paramètres thermocinétiques (une énergie d'activation et un facteur pré-exponentiel) est illusoire. Il serait donc intéressant de développer des modèles qui, dans un premier temps, permettraient de donner une énergie d'activation pour chacun des composés détectés. On sait pourtant que l'émission d'un composé peut résulter de plusieurs chemins de dégradation. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, il serait intéressant de pouvoir déterminer les paramètres thermocinétiques pour chacune des voies, suspectées ou données par la déconvolution des profils d'émission.

Du point de vue mécanistique, un schéma réactionnel a été proposé pour expliquer les principaux composés détectés. Il serait intéressant d'associer des constantes de vitesse à chacune des voies proposées pour faire corrélérer le modèle à chacun des profils d'émission des différents composés.

Instrumentation Un des atouts majeurs des instruments BTrap est leur gamme dynamique. Il est donc possible d'analyser des composés concentrés (%) en même temps que des composés à l'état de traces (100 ppb). Cependant, la sensibilité basse des instruments est malgré tout une limitation

dans l'étude des mécanismes de dégradation des matériaux polymères. En effet, il pourrait être intéressant d'avoir accès aux premiers COV émis car ils donnent une information sur l'amorçage de la réaction de dégradation.

Afin d'augmenter la sensibilité des instruments, plusieurs pistes sont possibles :

- soit augmenter la taille de la cellule et l'intensité du champ magnétique : nous avons vu que cela était difficilement possible tout en gardant l'instrument transportable.
- soit augmenter le Pt dans l'instrument. Il n'est pas possible d'injecter un grand Pt dans l'instrument, car cela augmenterait le nombre de collisions induisant une perte d'ions dans la cellule. L'utilisation d'un piège mixte (magnétique, Radio Fréquence) pourrait permettre de travailler à plus haute pression, donc d'augmenter la sensibilité.

Ionisation chimique L'étude de la réactivité du *p*-difluorobenzène protoné a été effectuée sur une dizaine de composés, principalement des alcools. Il serait utile de poursuivre cette étude avec d'autres familles chimiques connues pour fragmenter avec l'ion H_3O^+ : comme les aldéhydes, les esters, les éthers, les cétones et les alcènes.

- [1] M. CARREGA : Rappels sur l'histoire et les propriétés particulières des polymères. *Actual. Chim.*, 10(3):173–174, 2002. [9](#)
- [2] Charles GOODYEAR : Goodyear, c., juin 1844. [9](#)
- [3] C Greville WILLIAMS : On isoprene and caoutchine. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 150:241–255, 1860. [9](#)
- [4] G BOUCHARDAT : Action des hydracides sur l'isoprène ; reproduction du caoutchouc. *C.R. Acad. Sci.*, 89:1117, 1879. [9](#)
- [5] H. DE CHARDONNET : Process of dyeing artificial silk, 3 septembre 1889. US Patent 410,404. [9](#)
- [6] S. ANTONIOTTI : *Chimie verte - chimie durable*. Ellipses, Paris, 2013. [10](#)
- [7] Delphine RUTOT et Philippe DUBOIS : Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chim. Nouv.*, 22(86):66–74, 2004. [10](#)
- [8] Raymond B. SEYMOUR : Polymers are everywhere. *J. Chem. Educ.*, 65(4):327, avril 1988. [12](#)
- [9] N. HEYMANS, Christopher J. PLUMMER et P. DECROLY : *Matériaux Polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, volume 14. PPUR presses polytechniques, 2001. [15](#)
- [10] Takashi KASHIWAGI, Atsushi INABA, James E. BROWN, Koichi HATADA, Tatsuki KITAYAMA et Eiji MASUDA : Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 19(8):2160–2168, août 1986. [16](#), [23](#), [176](#), [177](#), [179](#), [180](#), [217](#), [259](#)
- [11] M. Ghorbanzadeh AHANGARI, A. FERREIDON, N. KORDANI et H. GARMABI : Effect of nano-nucleating agent addition on the isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene. *Polym. Bull.*, 66(2):239–258, janvier 2011. [16](#), [23](#)
- [12] J. BOŠNIR, D. PUNTARIĆ, A. GALIĆ, I. ŠKES, T. DIJANIĆ, M. KLARIĆ, M. GRGIĆ, M. ČURKOVIĆ et Z. ŠMIT : Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technol. Biotechnol.*, 45(1):91–95, mars 2007. [17](#), [24](#)
- [13] M. WAGNER et J. OEHLMANN : Endocrine disruptors in bottled mineral water : total estrogenic burden and migration from plastic bottles. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16(3):278–286, mai 2009. [17](#), [24](#)
- [14] Roland FRANZ et Angela STÖRMER : Migration of plastic constituents. In Otto G. PIRINGER et Albert L. BANER, éditeurs : *Plastic Packaging*, page 349–415. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. [17](#)
- [15] GALOTTO M.J. et GUARDA A. : Comparison between thermal and microwave treatment on the overall migration of plastic materials intended to be in contact with foods. *Packag. Technol. Sci.*, 12(6):277–281, 1999. [17](#)

-
- [16] M. J. GALOTTO et A. GUARDA : Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging. *Packag. Technol. Sci.*, 17(4):219–223, 2004. [17](#)
- [17] M. MAIRESSE, J. M. PETIT, J. CHÉRON et M. FALCY : Produits de dégradation thermique des matières plastiques. *Cahiers de notes documentaires - Institut national de recherche et de sécurité*, page 47–58, 1999. [18](#), [20](#)
- [18] B. DEBRAY, N. GOBEAU et F. WAYMEL : Incendies en milieu confiné. rapport d'étude 46055-C70050, rapport d'étude INERIS-INVE N°46055-C70050, 2007. [18](#)
- [19] Adrian BEARD : Flame retardants – frequently asked questions, 2004. [18](#)
- [20] N. NAGAI, T. MATSUNOBE et T. IMAI : Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 88(2):224–233, mai 2005. [18](#)
- [21] B. DICKENS, J.W. MARTIN et D. WAKSMAN : Thermal and photolytic degradation of plates of poly(methyl methacrylate) containing monomer. *Polymer*, 25(5):706–715, mai 1984. [18](#)
- [22] R. WILKEN, A. HOLLÄNDER et J. BEHNISCH : Vacuum ultraviolet photolysis of polyethylene, polypropylene, and polystyrene. *Plasmas Polym.*, 7(2):185–205, juin 2002. [18](#), [24](#)
- [23] D. H. DAVIES, D. H. EVERETT et D. J. TAYLOR : Kinetics of the dehydrochlorination of poly(vinylidene chloride). part 1.—General nature of reaction and effects of temperature, molecular weight and morphology on the first stage of reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 67(0):382–401, janvier 1971. [18](#)
- [24] Zheng CHANG et Jay A LAVERNE : The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate). *Radiat. Phys. Chem.*, 62(1):19–24, juillet 2001. [18](#)
- [25] Tsuneki ICHIKAWA : Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate) — temperature effect. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 105(1–4):150–153, novembre 1995. [18](#)
- [26] Christian VOVELLE et Jean-Louis DELFAU : *Combustion des plastiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997. [18](#), [19](#), [257](#)
- [27] R. FARHI, C. MOREL et J. CHÉRON : Matières plastiques & adjuvants, hygiène et sécurité. Rapport technique, Ed. INRS ED638, 2006. [20](#)
- [28] H. E. KISSINGER : Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 29(11):1702–1706, novembre 1957. [21](#), [37](#)
- [29] S. SARRABI, X. COLIN et A. TCHARKHTCHI : Isothermal oxidation kinetics of unstabilized polypropylene in the molten state. *J. Appl. Polym. Sci.*, 110(4):2030–2040, 2008. [22](#)
- [30] Alexandre FRANÇOIS-HEUDE, Emmanuel RICHAUD, Julien LEPROVOST, Michel HENINGER, Helene MESTDAGH, Eric DESNOUX et Xavier COLIN : Real-time quantitative analysis of volatile products generated during solid-state polypropylene thermal oxidation. *Polym. Test.*, 32(5):907–917, août 2013. [22](#)
- [31] Takashi KASHIWAGI, T. HIRATA et J. E. BROWN : Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight. *Macromolecules*, 18(2):131–138, février 1985. [23](#), [172](#), [174](#), [180](#)
- [32] JEJ STAGGS : Discrete bond-weighted random scission of linear polymers. *Polymer*, 47(3):897–906, 2006. [23](#)
- [33] George BAGBY, Roy S. LEHRLE et James C. ROBB : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) in the range 300–500 °C changes in mechanism confirmed by trends in molecular weight with conversion. *Angew. Makromol. Chem.*, 119(1):122–132, 1968. [23](#)
- [34] Lewis E. MANRING, Dotsevi Y. SOGAH et Gordon M. COHEN : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules*, 22(12):4652–4654, 1989. [23](#), [176](#), [177](#)
-

- [35] Hisayuki NAKATANI, Shoutarou SUZUKI, Takamasa TANAKA et Minoru TERANO : New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities. *Polymer*, 46(26):12366–12371, décembre 2005. [23](#)
- [36] Bing ZHANG et Frank D BLUM : Thermogravimetric study of ultrathin pmma films on silica : effect of tacticity. *Thermochim. Acta*, 396(1–2):211–217, février 2003. [23](#)
- [37] Levent BALLICE et Rainer REIMERT : Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (pp), atactic-polypropylene (app) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis. *Chem. Eng. Process.*, 41(4):289–296, avril 2002. [23](#)
- [38] Shoutarou SUZUKI, Yu NAKAMURA, ATM Kamrul HASAN, Boping LIU, Minoru TERANO et Hisayuki NAKATANI : Dependence of tacticity distribution in thermal oxidative degradation of polypropylene. *Polym. Bull.*, 54(4–5):311–319, juillet 2005. [23](#)
- [39] M COCHEZ, M FERRIOL, J.V WEBER, P CHAUDRON, N OGET et J.L MIELOSZYNSKI : Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules i. TGA/FT-IR experiments on polymers with the monomeric formula $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCHRP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (RH, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_{10}H_7). *Polym. Degrad. Stab.*, 70(3):455–462, 2000. [23](#)
- [40] N. GRASSIE, I.C. MCNEILL et J.N.R. SAMSON : Degradation of polymer mixtures—Part 10 : The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 1(1):17–35, février 1979. [23](#)
- [41] A. ORIŇÁK, L. HALÁS, I. AMAR, J.T. ANDERSSON et M. ÁDÁMOVÁ : Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production. *Fuel*, 85(1):12–18, janvier 2006. [23](#)
- [42] Tamer UYAR, Evren ASLAN, Alan E. TONELLI et Jale HACALOGLU : Pyrolysis mass spectrometry analysis of poly(vinyl acetate), poly(methyl methacrylate) and their blend coalesced from inclusion compounds formed with γ -cyclodextrin. *Polym. Degrad. Stab.*, 91(1):1–11, janvier 2006. [23](#)
- [43] Ian C. MCNEILL : 15 - thermal degradation. In SIR GEOFFREY ALLEN, éditeur : *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, pages 451–500. Pergamon, Amsterdam, 1989. [23](#)
- [44] Yu-Hsiang HU et Chuh-Yung CHEN : The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 82(1):81–88, 2003. [23](#), [176](#), [177](#)
- [45] Yu-Hsiang HU et Chuh-Yung CHEN : Study of the thermal behaviour of poly(methyl methacrylate) initiated by lactams and thiols. *Polym. Degrad. Stab.*, 80(1):1–10, 2003. [23](#), [176](#), [205](#)
- [46] Christine BRESSY, Van Giang NGO et André MARGAILLAN : A first insight into the thermal degradation mechanism of silylated methacrylic homopolymers synthesized via the RAFT process. *Polym. Degrad. Stab.*, 98(1):115–121, 2013. [23](#)
- [47] B.J. HOLLAND et J.N. HAY : The value and limitations of nonisothermal kinetics in the study of polymer degradation. *Thermochim. Acta*, 388(1–2):253–273, june 2002. [23](#)
- [48] Lynne KATSIKAS, Milena AVRAMOVIC, Betancourt CORTÉS, Milos MILOVANOVIC, Melina KALAGASIDIS-KRUSIC et Ivanka POPOVIC : The thermal stability of poly(methyl methacrylate) prepared by raft polymerisation. *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(8-9):915–921, 2008. [23](#)
- [49] N. GRASSIE et H. W. MELVILLE : The thermal degradation of polyvinyl compounds. III. the effect of inhibitors and end groups on the degradation of polymethyl methacrylate. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 199(1056):24–39, juillet 1949. [23](#), [174](#)
- [50] Lewis E. MANRING : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. vinyl-terminated polymer. *Macromolecules*, 22(6):2673–2677, juin 1989. [23](#), [172](#), [174](#), [176](#), [177](#), [180](#)
- [51] Hisayuki NAKATANI, Shoutarou SUZUKI, Takamasa TANAKA et Minoru TERANO : Effect of unsaturated chain end-group on thermal oxidative behavior of polypropylene. *Polym. Int.*, 56(9):1147–1151, 2007. [23](#)

- [52] Emad YOUSIF, Emaad BAKIR, Jumat SALIMON et Nadia SALIH : Evaluation of schiff bases of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole as photostabilizer for poly(methyl methacrylate). *J. Saudi Chem. Soc.*, 16(3):279–285, juillet 2012. [23](#)
- [53] A. GENTILHOMME, M. COCHEZ, M. FERRIOL, N. OGET et J.L. MIELOSZYNSKI : Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules—II : initial flame retardance and mechanistic studies. *Polym. Degrad. Stab.*, 82(2):347–355, 2003. [23](#)
- [54] Dennis PRICE, Kelly PYRAH, T.Richard HULL, G.John MILNES, John R EBDON, Barry J HUNT et Paul JOSEPH : Flame retardance of poly(methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compounds. *Polym. Degrad. Stab.*, 77(2):227–233, 2002. [23](#)
- [55] T.C. CHANG, P.Y. YU, Y.S. HONG, T.R. WU et Y.S. CHIU : Effect of phenolic phosphite antioxidant on the thermo-oxidative degradation of PMMA. *Polym. Degrad. Stab.*, 77(1):29–34, 2002. [23](#), [216](#)
- [56] Nicolas CINAUSERO : *Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, janvier 2009. [23](#), [28](#), [172](#), [257](#)
- [57] J.E.J. STAGGS : Modelling end-chain scission and recombination of linear polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 85(2):759–767, août 2004. [23](#)
- [58] M.L. SALADINO, T.E. MOTAUNG, A.S. LUYT, A. SPINELLA, G. NASILLO et E. CAPONETTI : Corrigendum to “The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA” [polym degrad stab 97 (2012) 452–459]. *Polym. Degrad. Stab.*, 97(11):2477, novembre 2012. [23](#)
- [59] K. CHRISAFIS et D. BIKIARIS : Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? part i : An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim. Acta*, 523(1–2):1–24, août 2011. [23](#)
- [60] I.C. MCNEILL et R.C. MCGUINNESS : The effect of zinc bromide on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) : Part 2—Reaction products, structural changes and degradation mechanism. *Polym. Degrad. Stab.*, 9(4):209–224, 1984. [23](#)
- [61] T. KASHIWAGI, A. INABI et A. HAMINS : Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 26(2):161–184, 1989. [24](#), [176](#)
- [62] Halina KACZMAREK et Hanna CHABERSKA : The influence of solvent residue, support type and UV-irradiation on surface morphology of poly(methyl methacrylate) films studied by atomic force microscopy. *Polym. Test.*, 27(6):736–742, septembre 2008. [24](#)
- [63] J. C. YANG, A. HAMINS et M. K. DONNELLY : *Combustion of a polymer (PMMA) sphere in microgravity*. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 1999. [24](#)
- [64] Pradip PAIK et Kamal K. KAR : Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles : Effects of particle size. *Mater. Chem. Phys.*, 113(2–3):953–961, février 2009. [24](#)
- [65] Pradip PAIK et Kamal K. KAR : Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles : Effects of particle size. *Polym. Degrad. Stab.*, 93(1):24–35, janvier 2008. [24](#)
- [66] M.J. HARGIS et B.P. GRADY : Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter : A method to determine avrami parameters without sample thickness effects. *Thermochim. Acta*, 443(2):147–158, avril 2006. [24](#)
- [67] B. RODUIT, M. MACIEJEWSKI et A. BAIKER : Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas-solid reactions—parametric sensitivity of thermal analysis. *Thermochim. Acta*, 282–283(0):101–119, juillet 1996. [24](#), [182](#)

- [68] Achim GÖPPERICH : Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 17(2): 103–114, janvier 1996. [25](#)
- [69] RC MACKENZIE : Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim. Acta*, 28(1):1–6, 1979. [26](#)
- [70] Edith TURI : *Thermal characterization of polymeric materials*. Elsevier, 1981. [27](#), [253](#)
- [71] Michael E. BROWN, D. DOLLIMORE et A. K. GALWEY : *Reactions in the Solid State*. Elsevier, janvier 1980. [27](#), [35](#), [253](#)
- [72] Vincent BF MATHOT : Thermal analysis and calorimetry beyond 2000 : challenges and new routes. *Thermochim. Acta*, 355(1):1–33, 2000. [27](#), [253](#)
- [73] G LIPTAY : Thermal analysis from a numerical aspect. *J. Therm. Anal.*, 25(2):235–241, 1982. [27](#)
- [74] William C ROBERTS-AUSTEN : Fifth report to the alloys research committee : Steel. *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 56(1):35–102, 1899. [28](#)
- [75] F James HOLLER, Douglas A SKOOG et Stanley R CROUCH : *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks. 2007. [28](#)
- [76] Jean-Luc GARDETTE et Jacques LEMAIRE : Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers. *Polym. photochem.*, 7(5):409–416, 1986. [31](#)
- [77] C EL-MAZRY, M BEN HASSINE, O CORREC et X COLIN : Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012. [31](#)
- [78] C EL-MAZRY, O CORREC et X COLIN : A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polym. Degrad. Stab.*, 97(6):1049–1059, 2012. [31](#)
- [79] Jeffery D PETERSON, Sergey VYAZOVKIN et Charles A WIGHT : Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene). *Macromol. Chem. Phys.*, 202(6):775–784, 2001. [31](#)
- [80] Craig L BEYLER et Marcelo M HIRSCHLER : Thermal decomposition of polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2, 2002. [32](#), [34](#), [257](#)
- [81] Robert SIMHA : Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers. *J. Appl. Phys.*, 12(7):569–578, 1941. [32](#)
- [82] Werner KUHN : Über die kinetik des abbaues hochmolekularer ketten. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series)*, 63(6):1503–1509, 1930. [32](#)
- [83] Leo Aloysius WALL : *The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation, and Burning of Organic Materials : Based on Invited Papers and Discussion*, volume 357. National Bureau of Standards, 1972. [32](#)
- [84] Michael SEEGER et Roy J. GRITTER : Thermal decomposition and volatilization of poly(olefins). *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 15(6):1393–1402, 1977. [32](#)
- [85] Tomonaga UENO, Erika NAKASHIMA et Kunihiro TAKEDA : Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 95(9):1862–1869, septembre 2010. [32](#)
- [86] A. W. COATS et J. P. REDFERN : Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914):68–69, janvier 1964. [35](#)
- [87] Jaroslav ŠESTÁK : *Thermal analysis : their measurements and theoretical thermal analysis. Part D, Thermophysical properties of solids*, volume 12. Elsevier, 1984. [35](#)
- [88] S ARRHENIUS : On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring. *Z. Phys. Chem.*, 4:226–248, 1889. [35](#)
- [89] MJ GALOTTO et A GUARDA : Comparison between thermal and microwave treatment on the overall migration of plastic materials intended to be in contact with foods. *Packag. Technol. Sci.*, 12(6):277–281, 1999. [35](#)

- [90] Ammar KHAWAM et Douglas R. FLANAGAN : Solid-state kinetic models : basics and mathematical fundamentals. *J. Phys. Chem. B*, 110(35):17315–17328, septembre 2006. [35](#)
- [91] Sergey VYAZOVKIN, Alan K. BURNHAM, José M. CRIADO, Luis A. PÉREZ-MAQUEDA, Crisan POPESCU et Nicolas SBIRRAZZUOLI : ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 520(1–2):1–19, juin 2011. [36](#), [37](#), [39](#), [182](#), [207](#)
- [92] Joseph H. FLYNN et Leo A. WALL : General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 70:487–523, 1966. [37](#), [205](#)
- [93] B. RODUIT, P. FOLLY, B. BERGER, J. MATHIEU, A. SARBACH, H. ANDRES, M. RAMIN et B. VOGEL-SANGER : Evaluating sadt by advanced kinetics-based simulation approach. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 93(1):153–161, juillet 2008. [37](#)
- [94] B. RODUIT, P. GUILLAUME, S. WILKER, P. FOLLY, A. SARBACH, B. BERGER, J. MATHIEU, M. RAMIN et B. VOGEL-SANGER : *Advanced simulation of the lifetime of energetic materials based on HFC signals*. HFCs-EM, 2008. [37](#), [39](#)
- [95] B. RODUIT, L. XIA, P. FOLLY, B. BERGER, J. MATHIEU, A. SARBACH, H. ANDRES, M. RAMIN, B. VOGEL-SANGER et D. SPITZER : The simulation of the thermal behavior of energetic materials based on DSC and HFC signals. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 93(1):143–152, 2008. [37](#)
- [96] AG AKTS : AKTS–Thermokinetics software and AKTS–Thermal safety software, 2012. [39](#), [206](#)
- [97] G. BOUCHOUX, J. Y. SALPIN et D. LEBLANC : A relationship between the kinetics and thermochemistry of proton transfer reactions in the gas phase. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 153(1):37–48, 1996. [45](#)
- [98] Douglas A. SKOOG, F. James HOLLER et Stanley R. CROUCH : *Instrumental analysis*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 2007. [47](#)
- [99] Shibdas BANERJEE et Shyamalava MAZUMDAR : Electrospray ionization mass spectrometry : A technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte. *Int. J. Anal. Chem.*, 2012, mars 2012. [48](#)
- [100] Scott A. MCLUCKEY et J. Mitchell WELLS : Mass analysis at the advent of the 21st century. *Chem. Rev.*, 101(2):571–606, 2001. [48](#)
- [101] Alan G. MARSHALL, Christopher L. HENDRICKSON et George S. JACKSON : Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : a primer. *Mass Spectrom. Rev.*, 17(1):1–35, 1998. [49](#), [50](#)
- [102] I. Jonathan AMSTER : Fourier transform mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 31(12):1325–1337, 1996. [49](#), [50](#)
- [103] Victor H. VARTANIAN, J. Scott ANDERSON et David A. LAUDE : Advances in trapped ion cells for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 14(1):1–19, 1995. [49](#)
- [104] Christine A. HUGHEY, Ryan P. RODGERS et Alan G. MARSHALL : Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Anal. Chem.*, 74(16):4145–4149, 2002. [49](#)
- [105] Ryan P. RODGERS, Forest M. WHITE, Daniel G. MCINTOSH et Alan G. MARSHALL : 5.6 tesla fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer for analysis of volatile complex mixtures. *Rev. Sci. Instrum.*, 69(6):2278–2284, 1998. [49](#)
- [106] Ernest O. LAWRENCE et Niels E. EDLEFSEN : On the production of high speed protons. *Science*, 72(1867):376, 1930. [49](#)
- [107] Ernest O. LAWRENCE et M. Stanley LIVINGSTON : The production of high speed light ions without the use of high voltages. *Phys. Rev.*, 40(1):19, 1932. [49](#)

- [108] FM PENNING : Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld. *physica*, 3(9):873–894, 1936. [49](#), [52](#)
- [109] JA HIPPLE, H SOMMER et Ho Ao THOMAS : A precise method of determining the faraday by magnetic resonance. *Phys. Rev.*, 76:1877–1878, 1949. [49](#)
- [110] Ho SOMMER, Ho A THOMAS et JA HIPPLE : The measurement of e/m by cyclotron resonance. *Phys. Rev.*, 82(5):697, 1951. [49](#)
- [111] Darold WOBSCHELL : Ion cyclotron resonance spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 36(4):466–475, 1965. [49](#)
- [112] P.M. LLEWELLYN : Ion cyclotron resonance mass spectrometer having means for detecting the energy absorbed by resonant ions, juin 1968. U.S. Classification 250/291, 250/290 ; International Classification H01J49/38, H01J49/02 ; Cooperative Classification H01J49/38, H01J49/022 ; European Classification H01J49/02A, H01J49/38. [49](#)
- [113] John D. BALDESCHWIELER : Ion cyclotron resonance spectroscopy cyclotron double resonance provides a new technique for the study of ion-molecule reaction mechanisms. *Science*, 159(3812):263–273, janvier 1968. PMID : 4863791. [50](#)
- [114] Jesse Lee BEAUCHAMP : Ion cyclotron resonance spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 22(1):527–561, 1971. [50](#)
- [115] R HOURIET et JC TABET : Ion-molecule reactions in the gas phase. II. bimolecular nucleophilic substitution from adduct ions of 2-cyclohexenol and ammonia studied by ion cyclotron resonance spectroscopy. *New J. Chim.*, 6(11):565–569, 1982. [50](#)
- [116] Robert T McIVER : A trapped ion analyzer cell for ion cyclotron resonance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 41(4):555–558, 1970. [50](#)
- [117] Melvin B COMISAROW et Alan G MARSHALL : Frequency-sweep fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 26(4):489–490, 1974. [50](#), [55](#), [56](#)
- [118] Alan G MARSHALL, Melvin B COMISAROW et Gérald PARISOD : Relaxation and spectral line shape in fourier transform ion resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 71:4434, 1979. [50](#)
- [119] Melvin B COMISAROW : Cubic trapped-ion cell for ion cyclotron resonance. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, 37(2):251–257, 1981. [50](#)
- [120] JC TABET, J RAPIN, M PORETTI et T GAUMANN : Californium-252 plasma desorption-ionization with a fourier transform mass spectrometer : Analysis of thermolabile and non-volatile biomolecules. *Chimia*, 40:169–171, 1986. [50](#)
- [121] Sahba GHADERI, PS KULKARNI, Edward B LEDFORD JR, Charles L WILKINS et Michael L GROSS : Chemical ionization in fourier transform mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 53(3):428–437, 1981. [50](#)
- [122] Kent D HENRY, Evan R WILLIAMS, Bing H WANG, Fred W McLAFFERTY, Jeffrey SHABANOWITZ et Donald F HUNT : Fourier-transform mass spectrometry of large molecules by electrospray ionization. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 86(23):9075–9078, 1989. [50](#)
- [123] John A CASTRO, Claus KÖSTER, Charles WILKINS et RJ COTTER : Matrixassisted laser desorption/ionization of highmass molecules by fouriertransform mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 6(4):239–241, 1992. [50](#)
- [124] Dawn E RIEGNER et David A LAUDE JR : Collision-mediated axial ejection of radially excited ions as a mass-dependent ion loss mechanism in fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 120(1):103–116, 1992. [50](#)
- [125] Stephen C BROWN, Gary KRUPPA et JeanLouis DASSEUX : Metabolomics applications of FTICR mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 24(2):223–231, 2005. [50](#)
- [126] Melvin B COMISAROW et Joe D MELKA : Error estimates for finite zero-filling in fourier transform spectrometry. *Anal. Chem.*, 51(13):2198–2203, 1979. [50](#)

- [127] Mark AARSTOL et Melvin B. COMISAROW : Apodization of FT-ICR spectra. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 76(3):287–297, juin 1987. [50](#)
- [128] Alan G MARSHALL et Shenheng GUAN : Advantages of high magnetic field for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 10(14):1819–1823, 1996. [50](#)
- [129] Michael W SENKO, Christopher L HENDRICKSON, Mark R EMMETT, Stone D-H SHI et Alan G MARSHALL : External accumulation of ions for enhanced electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 8(9):970–976, 1997. [50](#)
- [130] Mikhail E BELOV, Evgenii N NIKOLAEV, Gordon A ANDERSON, Kenneth J AUBERRY, Richard HARKEWICZ et Richard D SMITH : Electrospray ionization-fourier transform ion cyclotron mass spectrometry using ion preselection and external accumulation for ultrahigh sensitivity. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 12(1):38–48, 2001. [50](#)
- [131] JW GAUTHIER, TR TRAUTMAN et DB JACOBSON : Sustained off-resonance irradiation for collision-activated dissociation involving fourier transform mass spectrometry. collision-activated dissociation technique that emulates infrared multiphoton dissociation. *Anal. Chim. Acta*, 246(1):211–225, 1991. [50](#)
- [132] Michael W SENKO, J Paul SPEIR et Fred W MCLAFFERTY : Collisional activation of large multiply charged ions using fourier transform mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 66(18):2801–2808, 1994. [50](#)
- [133] Katherine A KELLERSBERGER, Eizadora YU, Gary H KRUPPA, Malin M YOUNG et Daniele FABRIS : Top-down characterization of nucleic acids modified by structural probes using high-resolution tandem mass spectrometry and automated data interpretation. *Anal. Chem.*, 76(9):2438–2445, 2004. [50](#)
- [134] Daniel P LITTLE, J Paul SPEIR, Michael W SENKO, Peter B O'CONNOR et Fred W MCLAFFERTY : Infrared multiphoton dissociation of large multiply charged ions for biomolecule sequencing. *Anal. Chem.*, 66(18):2809–2815, 1994. [50](#)
- [135] J. LEMAIRE, P. BOISSEL, M. HENINGER, G. MAUCLAIRE, G. BELLEC, H. MESTDAGH, A. SIMON, S. Le CAER, J. M. ORTEGA, F. GLOTIN et P. MAITRE : Gas phase infrared spectroscopy of selectively prepared ions. *Phys. Rev. Lett.*, 89(27):273002, décembre 2002. [50](#)
- [136] Helen J COOPER, Kristina HÅKANSSON et Alan G MARSHALL : The role of electron capture dissociation in biomolecular analysis. *Mass Spectrom. Rev.*, 24(2):201–222, 2005. [50](#)
- [137] Jiong YANG et Kristina HÅKANSSON : Fragmentation of oligoribonucleotides from gas-phase ion-electron reactions. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 17(10):1369–1375, 2006. [50](#)
- [138] Alan G MARSHALL et Peter B GROSSHANS : Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : the teenage years. *Anal. Chem.*, 63(4):215A–229A, 1991. [51](#), [53](#)
- [139] Alan G MARSHALL et Peter B GROSSHANS : Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : a primer. *Mass Spectrom. Rev.*, 17:1–35, 1998. [52](#), [53](#)
- [140] Ruidan CHEN et Alan G. MARSHALL : An off-center cubic ion trap for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 133(1):29–38, avril 1994. [53](#)
- [141] Edward B LEDFORD JR, Don L REMPEL et ML GROSS : Space charge effects in fourier transform mass spectrometry. ii. mass calibration. *Anal. Chem.*, 56(14):2744–2748, 1984. [54](#)
- [142] Shenheng GUAN et Alan G MARSHALL : Ion traps for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry : principles and design of geometric and electric configurations. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 146:261–296, 1995. [55](#)
- [143] Alan G MARSHALL, Tao Chin Lin WANG et Tom L RICCA : Tailored excitation for fourier transform ion cyclotron mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(26):7893–7897, 1985. [55](#)

- [144] Alan G MARSHALL, Tom L RICCA et Tao-Chin L WANG : Tailored excitation for trapped ion mass spectrometry, août 2 1988. US Patent 4,761,545. [55](#)
- [145] B. GROUP, S. WIKIPEDIA et Books LLC : *Fourier Analysis : Nyquist-Shannon Sampling Theorem, Discrete Cosine Transform, Discrete Fourier Transform, Bessel Function, Dirac Delta Function, Autocorrelation, Laplace's Equation, Convolution, Topological Group, Banach Algebra*. General Books LLC, 2011. [57](#)
- [146] Guy BOUCHOUX et Michel SABLIER : Spectrométrie de masse : Principe et appareillage. *Tech. Ing.*, 2645, 2005. [60](#)
- [147] A. J. DEMPSTER : A new method of positive ray analysis. *Phys. Rev.*, 11(4):316–325, avril 1918. [59](#)
- [148] Walker BLEAKNEY : A new method of positive ray analysis and its application to the measurement of ionization potentials in mercury vapor. *Phys. Rev.*, 34(1):157–160, juillet 1929. [59](#)
- [149] Alfred O NIER : A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Rev. Sci. Instrum.*, 18(6):398–411, 1947. [59](#)
- [150] WebBook de chimie NIST, 2013. [60](#), [61](#), [64](#), [68](#), [70](#), [140](#), [152](#), [153](#), [254](#)
- [151] Henry EYRING, JO HIRSCHFELDER et Hugh S TAYLOR : The theoretical treatment of chemical reactions produced by ionization processes part i. the OrthoPara hydrogen conversion by AlphaParticles. *J. Chem. Phys.*, 4:479, 1936. [61](#)
- [152] JJ MITCHELL, RH PERKINS et FF COLEMAN : Secondary processes of ion production in the mass spectrometer. *J. Chem. Phys.*, 16(8):835–836, 1948. [61](#)
- [153] Milam SB MUNSON et F-H_ FIELD : Chemical ionization mass spectrometry. i. general introduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 88(12):2621–2630, 1966. [61](#)
- [154] Patrik ŠPANĚL, Martin PAVLIK et David SMITH : Reactions of H_3O^+ and OH^- ions with some organic molecules; applications to trace gas analysis in air. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 145(3):177–186, juillet 1995. [63](#)
- [155] Christophe DEHON, Eugénie GAÜZÈRE, Jérôme VAUSSIER, Michel HENINGER, Alain TCHAPLA, Jean BLETON et Hélène MESTDAGH : Quantitative analysis of a complex mixture using proton transfer reaction in an FTICR mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.*, 272(1):29–37, avril 2008. [63](#), [165](#)
- [156] Katja BUHR, Saskia van RUTH et Conor DELAHUNTY : Analysis of volatile flavour compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry : fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isomeric compounds. *Int. J. Mass Spectrom.*, 221(1):1–7, novembre 2002. [63](#)
- [157] Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with eleven amine structural isomers of $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. *Int. J. Mass Spectrom.*, 185–187(0): 139–147, avril 1999. [63](#)
- [158] Andriy PYSANENKO, Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Analysis of the isobaric compounds propanol, acetic acid and methyl formate in humid air and breath by selected ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS. *Int. J. Mass Spectrom.*, 285(1–2):42–48, août 2009. [63](#), [138](#)
- [159] Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with several aromatic and aliphatic hydrocarbons. *Int. J. Mass Spectrom.*, 181(1–3):1–10, décembre 1998. [65](#)
- [160] David SMITH et Patrik ŠPANĚL : Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrom. Rev.*, 24(5):661–700, 2005. [65](#), [66](#), [76](#), [167](#)
- [161] T. KEOUGH, E. D. MIHELICH et D. J. EICKHOFF : Differentiation of monoepoxide isomers of polyunsaturated fatty acids and fatty acid esters by low-energy charge exchange mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 56(11):1849–1852, 1984. ????

- [162] Jonathan A. ABBATT et Alex G. HARRISON : Low-energy mass spectra of some aliphatic ketones. *Org. Mass Spectrom.*, 21(9):557–563, 1986. [66](#)
- [163] W. LINDINGER, A. HANSEL et A. JORDAN : On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 173(3):191–241, 1998. [68](#), [157](#), [187](#), [194](#)
- [164] Robert S BLAKE, Paul S MONKS et Andrew M ELLIS : Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chem. Rev.*, 109(3):861–896, 2009. [68](#)
- [165] C WARNEKE, JA de GOUW, ER LOVEJOY, PC MURPHY, WC KUSTER et R FALL : Development of proton-transfer ion trap-mass spectrometry : On-line detection and identification of volatile organic compounds in air. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 16(8):1316–1324, 2005. [68](#)
- [166] Maria-L MATEUS, Christian LINDINGER, Jean-C GUMY et Remy LIARDON : Release kinetics of volatile organic compounds from roasted and ground coffee : online measurements by PTR-MS and mathematical modeling. *J. Agric. Food Chem.*, 55(25):10117–10128, décembre 2007. PMID : 17994691. [68](#)
- [167] Dagmar MAYR, Tilmann MÄRK, Werner LINDINGER, Hugues BREVARD et Chahan YERETZIAN : Breath-by-breath analysis of banana aroma by proton transfer reaction mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 223–224:743–756, janvier 2003. [68](#), [137](#)
- [168] Salah SARRABI, Xavier COLIN, Abbas TCHARKHTCHI, Michel HENINGER, Julien LEPROVOST et Helene MESTDAGH : Real time analysis of volatile organic compounds from polypropylene thermal oxidation using chemical ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 81(15):6013–6020, août 2009. [68](#), [117](#), [182](#)
- [169] Christophe DEHON, Joël LEMAIRE, Michel HENINGER, Aurélie CHAPUT et Hélène MESTDAGH : Chemical ionization using CF_3^+ : Efficient detection of small alkanes and fluorocarbons. *Int. J. Mass Spectrom.*, 299(2–3):113–119, janvier 2011. [69](#), [75](#)
- [170] Christophe DEHON : *Méthodes d'ionisation dans un spectromètre de masse FTICR transportable : application à l'analyse de traces et au couplage synchrotron*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (LCP), 2009. [69](#), [75](#)
- [171] FA LINDEMANN, Svante ARRHENIUS, Irving LANGMUIR, NR DHAR, J PERRIN et WC McC LEWIS : Discussion on “the radiation theory of chemical action”. *Trans. Faraday Soc.*, 17:598–606, 1922. [70](#)
- [172] CN HINSHELWOOD : On the theory of unimolecular reactions. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 113(763):230–233, 1926. [70](#)
- [173] M MEOT-NER : Temperature and pressure effects in the kinetics of ion-molecule reactions. *Gas Phase Ion Chemistry, MT Bowers (Ed.), Academic, New York*, 1:197–271, 1979. [71](#)
- [174] Robert C DUNBAR : Modeling radiative association kinetics. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 160(1):1–16, 1997. [71](#)
- [175] Toshihiro FUJII, P Christopher SELVIN, Michel SABLIER et Keiichiro IWASE : Lithium ion attachment mass spectrometry for on-line analysis of trace components in air : direct introduction. *Int. J. Mass Spectrom.*, 209(1):39–45, 2001. [71](#)
- [176] Seiji TAKAHASHI, Takuya SUGA, Yuki KITAHARA et Toshihiro FUJII : Evolved gas analysis of $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ by means of Li^+ ion attachment mass spectrometry. *J. Phys. Chem. A*, 116(2): 865–869, 2012. [71](#)
- [177] Michel SABLIER, Keiichiro IWASE, Gen SATO et Toshihiro FUJII : Generation and observation of CHF_2 , CF_2 , and CF_3 in a cF_4/He microwave discharge system : A mass spectrometric method. *Chem. Phys. Lett.*, 409(4–6):342–348, 2005. [71](#)
- [178] Masahiro IWASAKI, Masafumi ITO, Tsuyoshi UEHARA, Megumi NAKAMURA et Masaru HORI : Ion attachment mass spectrometry of nonequilibrium atmospheric-pressure pulsed remote plasma for SiO_2 etching. *J. Appl. Phys.*, 100(9):093304–093304, 2006. [71](#)

- [179] L Gregory HUEY : Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry : Speciation of reactive nitrogen and future directions. *Mass Spectrom. Rev.*, 26(2):166–184, 2007. [71](#)
- [180] Patrick VERES, James M ROBERTS, Carsten WARNEKE, Daniel WELSH-BON, Mark ZAHNISER, Scott HERNDON, Ray FALL et Joost de GOUW : Development of negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS) for the measurement of gas-phase organic acids in the atmosphere. *Int. J. Mass Spectrom.*, 274(1):48–55, 2008. [72](#)
- [181] Thomas G CUSTER, Shuji KATO, Ray FALL et Veronica M BIERBAUM : Negative-ion CIMS : analysis of volatile leaf wound compounds including HCN. *Int. J. Mass spectrom.*, 223:427–446, 2003. [72](#)
- [182] Clotilde LE VOT, Christophe DEHON, Joel LEMAIRE, Essyllt LOUARN et Hélène MESTDAGH : Negative chemical ionization for volatile halogenated organic compounds (VHOC) analysis in air and water. *60th ASMS*, Vancouver, Canada(1):48–55, 20–24 Mai 2012. [72](#)
- [183] TP MARCY, RS GAO, MJ NORTHWAY, PJ POPP, H STARK et DW FAHEY : Using chemical ionization mass spectrometry for detection of HNO₃, HCl, and ClONO₂ in the atmosphere. *Int. J. Mass Spectrom.*, 243(1):63–70, 2005. [72](#)
- [184] L Gregory HUEY, David R HANSON et Carleton J HOWARD : Reactions of SF₆⁻ and I⁻ with atmospheric trace gases. *J. Phys. Chem.*, 99(14):5001–5008, 1995. [72](#)
- [185] Patrik SPANEL et David SMITH : SIFT studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺ and O₂⁺ with a series of alcohols. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 167-168:375–388, novembre 1997. [75](#), [138](#), [151](#), [152](#), [157](#)
- [186] H OSER, R THANNER et HH GROTHEER : Jet-REMPI for the detection of trace gas compounds in complex gas mixtures, a tool for kinetic research and incinerator process control. *Combust. Sci. Technol.*, 116(1-6):567–582, 1996. [77](#)
- [187] Hans Jorg HEGER, Ulrich BOESL, Ralf ZIMMERMANN, Ralph DORFNER et Antonius KETTRUP : On-line resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight laser mass spectrometry for combined multi-component-pattern analysis and target-compound monitoring : non-chlorinated aromatics and chlorobenzene in flue gases of combustion processes. *Eur. Mass Spectrom.*, 5(1):51–58, 1999. [77](#)
- [188] Jochen FRANZEN, Rüdiger FREY, Armin HOLLE, Hugo BETZOLD, Walter ULKE et U BOESL : Fast multicomponent exhaust gas analyzer for motor development workplaces. *US and European automotive emissions technology (SP-957)*. SAE technical paper N^O 930082, 1993. [77](#)
- [189] Ch WEICKHARDT, U BOESL et EW SCHLAG : Laser mass spectrometry for time-resolved multicomponent analysis of exhaust gas. *Anal. Chem.*, 66(7):1062–1069, 1994. [77](#)
- [190] Ralf ZIMMERMANN, Hans Jörg HEGER, Chahan YERETZIAN, Holger NAGEL et Ulrich BOESL : Application of laser ionization mass spectrometry for online monitoring of volatiles in the headspace of food products : Roasting and brewing of coffee. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 10(15):1975–1979, 1996. [77](#)
- [191] GC BJORKLUND : Effects of focusing on third-order nonlinear processes in isotropic media. *IEEE J. Quantum Electron.*, 11(6):287–296, 1975. [77](#)
- [192] C. LIU, S. FENG, J. van HEEMST et K. G. MCADAM : New insights into the formation of volatile compounds in mainstream cigarette smoke. *Anal. Bioanal. Chem.*, 396(5):1817–1830, mars 2010. [78](#)
- [193] C.S. CHEUNG, Lei ZHU et Zhen HUANG : Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol. *Atmos. Environ.*, 43(32):4865–4872, octobre 2009. [78](#)
- [194] Mark A. DEARTH : Evaluation of a commercial mass spectrometer for its potential to measure auto exhaust constituents in real time. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(6):2203–2209, juin 1999. [78](#)
-

- [195] G MAUCLAIRE, J LEMAIRE, P BOISSEL, G BELLEC et M HENINGER : MICRA : a compact permanent magnet fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. *Eur. J. Mass Spectrom.*, 10(2):155–162, décembre 2003. PMID : 15103092. :2003
- [196] Gérard BELLEC, Pierre BOISSEL, Michel HENINGER, Joel LEMAIRE et Gérard MAUCLAIRE : Permanent magnet ion trap and mass spectrometer using such a magnet, mai 9 2012. EP Patent 1,474,820. 85
- [197] Gérard BELLEC, Pierre BOISSEL, Michel HENINGER, Joël LEMAIRE, Gérard MAUCLAIRE *et al.* : Permanent magnet ion trap and a mass spectrometer using such a magnet, janvier 24 2006. US Patent 6,989,533. 85
- [198] Gérard MAUCLAIRE, Joël LEMAIRE et Michel HENINGER : Sharing a pair of electrodes between excitation and detection in a fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 10(5):591–593, 1996. 87
- [199] Robert T. BAYARD et Daniel ALPERT : Extension of the low pressure range of the ionization gauge. *Rev. Sci. Instrum.*, 21(6):571–572, juin 1950. 94
- [200] RL SUMMERS : Nasa technical note tn d-5285. *National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC*, 1969. 94
- [201] Kenneth J. MILLER : Additivity methods in molecular polarizability. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(23):8533–8542, novembre 1990. 94, 163
- [202] Kaido TÄMM, Charly MAYEUX, Lauri SIKK, Jean-François GAL et Peeter BURK : Theoretical modeling of sensitivity factors of bayard-alpert ionization gauges. *Int. J. Mass Spectrom.*, 341–342:52–58, mai 2013. 94
- [203] W. LINDINGER, J. HIRBER et H. PARETZKE : An ion/molecule-reaction mass spectrometer used for on-line trace gas analysis. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 129:79–88, novembre 1993. 106, 137
- [204] Sergey VYAZOVKIN : Thermal analysis. *Anal. Chem.*, 74(12):2749–2762, 2002. 110, 184
- [205] Yuki KITAHARA, Seiji TAKAHASHI, Noriyuki KURAMOTO, Martin SALA, Takahisa TSUGOSHI, Michel SABLIER et Toshihiro FUJII : Ion attachment mass spectrometry combined with infrared image furnace for thermal analysis : evolved gas analysis studies. *Anal. Chem.*, 81(8):3155–3158, 2009. 111
- [206] R HACKAM et H AKLYAMA : Air pollution control by electrical discharges. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 7(5):654–683, 2000. 116, 124
- [207] K. YAN, E. J. M. van HEESCH, A. J. M. PEMEN et P. a. H. J. HUIJBRECHTS : From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21(1):107–137, mars 2001. 116, 124
- [208] Young Sun MOK, Chang Mo NAM, Moo Hyun CHO et In-Sik NAM : Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by nonthermal plasma discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 30(1):408–416, 2002. 116, 124
- [209] KL VERCAMMEN : Non-thermal plasma techniques for the reduction of voltage organic compounds in air streams : A critical review. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2:312–329, 1997. 116, 124
- [210] Louis A ROSOCHA et Richard A KORZEKWA : Advanced oxidation and reduction processes in the gas phase using non-thermal plasmas. *J. Adv. Oxid. Technol.s*, 4(3):247–264, 1999. 116, 124
- [211] S PASQUIERS : Removal of pollutants by plasma catalytic processes. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 28(3):319–324, 2004. 116
- [212] HyunHa KIM : Nonthermal plasma processing for AirPollution control : A historical review, current issues, and future prospects. *Plasma Processes Polym.*, 1(2):91–110, 2004. 116

- [213] Jim VAN DURME, Jo DEWULF, Christophe LEYS et Herman VAN LANGENHOVE : Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment : A review. *Appl. Catal., B*, 78(3):324–333, 2008. [116](#)
- [214] Hsin Liang CHEN, How Ming LEE, Shiaw Huei CHEN, Moo Been CHANG, Sheng Jen YU et Shou Nan LI : Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems : A review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications. *Environ. Sci. Technol.*, 43(7):2216–2227, avril 2009. [116](#)
- [215] H-H KIM et A OGATA : Nonthermal plasma activates catalyst : from current understanding and future prospects. *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, 55(01), 2011. [116](#)
- [216] Alina Silvia CHIPER, Nicole BLIN-SIMIAND, Michel HENINGER, Helene MESTDAGH, Pierre BOISSEL, Francois JORAND, Joel LEMAIRE, Julien LEPROVOST, Stephane PASQUIERS, Gheorghe POPA et Christian POSTEL : Detailed characterization of 2-heptanone conversion by dielectric barrier discharge in N₂ and N₂/O₂ mixtures. *J. Phys. Chem. A*, 114(1):397–407, janvier 2010. [116](#), [135](#)
- [217] Michele BISSON, R DIDERICH, R DUJARDIN, C HULOT, G LACROIX, Jean Pierre LEFEVRE, H MAGAUD, G PEPIN, D OBERSON-GENEST et A PICHARD : INERIS - fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - acétaldéhyde. Rapport technique 108-90-7, INERIS, 108-90-7, 1997. [117](#)
- [218] Hugo DESTAILLATS, Randy L. MADDALENA, Brett C. SINGER, Alfred T. HODGSON et Thomas E. MCKONE : Indoor pollutants emitted by office equipment : A review of reported data and information needs. *Atmos. Environ.*, 42(7):1371–1388, mars 2008. [117](#)
- [219] Lisa A GRAHAM, Sheri L BELISLE et Cara-Lynn BAAS : Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. *Atmos. Environ.*, 42(19):4498–4516, 2008. [117](#)
- [220] Kishan C. KHEMANI : A novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters. *Polym. Degrad. Stab.*, 67(1):91–99, janvier 2000. [117](#)
- [221] H. LATAPPY, O. KOETA, N. BLIN-SIMIAND, M. HENINGER, H. MESTDAGH et S. PASQUIERS : Real-time analysis of acetaldehyde conversion by dielectric barrier discharge. In *ESCAMPIG XXI*, Viano do Castelo, Portugal, 10-14 juillet 2012. résumé 206. [117](#), [130](#)
- [222] O. KOETA : *Élimination de polluants par plasma froid et association à la catalyse : acétaldéhyde et phénol*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, à paraître fin 2014. thèse de doctorat en préparation (LPGP). [117](#), [130](#), [136](#)
- [223] O. KOETA, N. BLIN-SIMIAND, W. FAIDER, S. PASQUIERS, A. BARY et F. JORAND : Decomposition of acetaldehyde in atmospheric pressure filamentary nitrogen plasma. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 32(5):991–1023, mai 2012. [119](#), [120](#), [124](#), [125](#)
- [224] W FAIDER, S PASQUIERS, N BLIN-SIMIAND et L MAGNE : Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 46(10):105202, 2013. [125](#)
- [225] R Jeffrey BALLA, Kent H CASLETON, J Stephen ADAMS et L PASTERNAK : Absolute rate constants for the reaction of cyanogen with methane, ethane, and propane from 292 to 1 500 k using high-temperature photochemistry and diode laser absorption. *J. Phys. Chem.*, 95(22):8694–8701, 1991. [126](#)
- [226] Ian R SIMS, Jean-Louis QUEFFELEC, Daniel TRAVERS, Bertrand R ROWE, Lee B HERBERT, Joachim KARTHÄUSER et Ian WM SMITH : Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chem. Phys. Lett.*, 211(4):461–468, 1993. [126](#)
- [227] Wing TSANG et John Thomas HERRON : *Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion : I. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN, and N₂O*. American Chemical Society, 1991. [126](#)

- [228] Wing TSANG : Chemical kinetic data base for combustion chemistry part v. propene. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20:221, 1991. [126](#)
- [229] WG MALLARD, F WESTLEY, JT HERRON, RF HAMPSON et DH FRIZZELL : *NIST chemical kinetics database*. National Institute of Standards and Technology, 1992. [126](#)
- [230] Francis WESTLEY : Table of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion. Rapport technique, DTIC Document, 1980. [126](#)
- [231] Fred L NESBITT, George MARSTON et Louis J STIEF : Kinetic studies of the reactions of methyleneaminylium and dideuteromethyleneaminylium radicals with nitrogen and hydrogen atoms. *J. Phys. Chem.*, 94(12):4946–4951, 1990. [126](#)
- [232] JC LEGRAND, AM DIAMY, R HRACH et V HRACHOVA : Methane conversion in the flowing afterglow of a dinitrogen microwave plasma : Initiation of the reaction. *Contrib. Plasma Phys.*, 37(6):521–537, 1997. [126](#)
- [233] How Ming LEE et Moo Been CHANG : Gas-phase removal of acetaldehyde via packed-bed dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21(3):329–343, septembre 2001. [129](#)
- [234] W FAIDER, S PASQUIERS, N BLIN-SIMIAND et L MAGNE : Effect of oxygen on the conversion of acetaldehyde in homogeneous plasmas of $N_2/O_2/CH_3CHO$ mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 22(6):065010, 2013. [129](#)
- [235] O. KOETA, S. PASQUIERS, N. BLIN-SIMIAND, A. BARY et F. JORAND : Production of methyl nitrate and pan following the decomposition of acetaldehyde in atmospheric gases. In *ESCAMPIG XXI*, Viano do Castelo, Portugal, 10-14 juillet 2012. résumé 46. [130](#)
- [236] O. KOETA, N. BLIN-SIMIAND, S. PASQUIERS, A. BARY, F. JORAND et C. POSTEL : Removal of acetaldehyde by dielectric barrier discharge : effect of temperature and oxygen percentage. In *12th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone12)*, Trenčianske Teplice (Slovakia), 12-17 septembre 2010. p. 402-406. [130](#)
- [237] O. KOETA, N. BLIN-SIMIAND, S. PASQUIERS, F. JORAND et A. BARY : Effect of oxygen on the removal of acetaldehyde by dielectric barrier discharge. In *8th International Symposium on Non-thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technologie & Sustainable Energy (ISNTP8)*, Camaret, France, 25-29 juillet 2012. SP-14. [130](#)
- [238] W LINDINGER et A JORDAN : Proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms) : on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.*, 27(5):347–375, 1998. [137](#), [151](#), [152](#), [154](#), [167](#)
- [239] A. HANSEL, A. JORDAN, R. HOLZINGER, P. PRAZELLER, W. VOGEL et W. LINDINGER : Proton transfer reaction mass spectrometry : on-line trace gas analysis at the ppb level. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 149–150:609–619, novembre 1995. [137](#)
- [240] C WARNEKE, J. KUCZYNSKI, A. HANSEL, A JORDAN, W. VOGEL et W. LINDINGER : Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) : propanol in human breath. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 154(1–2):61–70, mai 1996. [138](#)
- [241] P. ŠPANĚL, J. COCKER, B. RAJAN et D. SMITH : Validation of the SIFT technique for trace gas analysis of breath using the syringe injection technique. *Ann. Occup. Hyg.*, 41(3):373–382, juin 1997. [138](#)
- [242] David SMITH, Ann M DISKIN, Yufeng JI et Patrik ŠPANĚL : Concurrent use of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ precursor ions for the detection and quantification of diverse trace gases in the presence of air and breath by selected ion-flow tube mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 209(1): 81–97, août 2001. [138](#)
- [243] David SMITH, Thomas W.E. CHIPPENDALE et Patrik ŠPANĚL : Selected ion flow tube, SIFT, studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with some biologically active isobaric compounds in preparation for SIFT-MS analyses. *Int. J. Mass Spectrom.*, 303(2–3):81–89, juin 2011. [138](#)

- [244] Patrik ŠPANĚL, Yufeng JI et David SMITH : SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of aldehydes and ketones. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 165-166:25–37, novembre 1997. [138](#)
- [245] Patrik ŠPANĚL, Jane M. Van DOREN et David SMITH : A selected ion flow tube study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with saturated and unsaturated aldehydes and subsequent hydration of the product ions. *Int. J. Mass Spectrom.*, 213(2–3):163–176, février 2002. [138](#)
- [246] Ann M. DISKIN, Tianshu WANG, David SMITH et Patrik ŠPANĚL : A selected ion flow tube (SIFT), study of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ ions with a series of alkenes ; in support of SIFT-MS. *Int. J. Mass Spectrom.*, 218(1):87–101, juin 2002. [138](#)
- [247] F. H. FIELD : Chemical ionization mass spectrometry. VIII. alkenes and alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 90(21):5649–5656, octobre 1968. [138](#), [139](#)
- [248] Tianshu WANG, Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Selected ion flow tube, SIFT, studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with eleven $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ monoterpenes. *Int. J. Mass Spectrom.*, 228(1):117–126, août 2003. [138](#)
- [249] Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Selected ion flow tube mass spectrometry analyses of stable isotopes in water : isotopic composition of H_3O^+ and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ ions in exchange reactions with water vapor. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 11(10):866–875, octobre 2000. [138](#)
- [250] Kristýna SOVOVÁ, Kseniya DRYAHINA et Patrik ŠPANĚL : Selected ion flow tube (SIFT) studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with six volatile phytogetic esters. *Int. J. Mass Spectrom.*, 300(1):31–38, janvier 2011. [138](#)
- [251] Evan R WILLIAMS, Kent D HENRY et Fred W MCLAFFERTY : Multiple remeasurement of ions in fourier-transform mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(17):6157–6162, 1990. [138](#)
- [252] C Richard ARKIN et DA LAUDE : Collision induced ion ejection in an fticr trapped ion cell. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 16(3):422–430, 2005. [138](#)
- [253] Patrik ŠPANĚL et David SMITH : Quantitative selected ion flow tube mass spectrometry : the influence of ionic diffusion and mass discrimination. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 12(7):863–872, 2001. [139](#)
- [254] Donald J DOUGLAS, Aaron J FRANK et Dunmin MAO : Linear ion traps in mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 24(1):1–29, 2005. [139](#)
- [255] C. WARNEKE, J.A. de GOUW, E.R. LOVEJOY, P.C. MURPHY, W.C. KUSTER et R. FALL : Development of proton-transfer ion trap-mass spectrometry : On-line detection and identification of volatile organic compounds in air. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 16(8):1316–1324, août 2005. [139](#)
- [256] CJ ENNIS, JC REYNOLDS, BJ KEELY et LJ CARPENTER : A hollow cathode proton transfer reaction time of flight mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.*, 247(1):72–80, 2005. [139](#)
- [257] Rafael FONT, Ignacio ARACIL, Andrés FULLANA et Juan A. CONESA : Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Chemosphere*, 57(7):615–627, novembre 2004. [139](#)
- [258] KaleidaGraph - scientific graphing, curve fitting, data analysis software. ????
- [259] P LANGEVIN : A fundamental formula of kinetic theory. *Ann. Chim. Phys*, 5:245–288, 1905. [149](#)
- [260] Timothy SU et Walter J CHESNAVICH : Parametrization of the ion–polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.*, 76(10):5183–5185, 1982. [150](#)
- [261] Timothy SU et Michael T BOWERS : *Classical ion-molecule collision theory*, volume 1. Academic Press : New York, 1979. [150](#)
- [262] R. L. CLAIR et T. B. MCMAHON : Bimolecular production of gas phase ionic hydrates by ion cyclotron resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.*, 58(8):863–865, 1980. [153](#)

- [263] R. A. MARTA, T. B. MCMAHON et T. D. FRIDGEN : Infrared multiphoton dissociation spectra as a probe of ion molecule reaction mechanism : the formation of the protonated water dimer via sequential bimolecular reactions with 1,1,3,3-Tetrafluorodimethyl ether. *J. Phys. Chem. A*, 111(36):8792–8802, septembre 2007. [153](#)
- [264] Michael MEOT-NER (MAUTNER) : The ionic hydrogen bond. *Chem. Rev.*, 105(1):213–284, janvier 2005. [153](#)
- [265] Jürgen H GROSS : *Mass spectrometry: a textbook*. Springer, 2004. [154](#)
- [266] P AUSLOOS et SG LIAS : Isomerization of carbonium ions in collision complexes. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 58:165–180, 1984. [158](#)
- [267] N BONNARD, M FALCY, A FASTIER, D JARGOT, F PILLIÈRE et S ROBERT : 2-butoxyéthanol. *Cahiers de notes documentaires*, (FT-76), 2013. [160](#)
- [268] RC JOHNSON, RG COOKS, TM ALLEN, ME CISPER et PH HEMBERGER : Membrane introduction mass spectrometry : trends and applications. *Mass Spectrom. Rev.*, 19(1):1–37, 2000. [165](#)
- [269] Bo-Sung KANG, Sang Guk KIM et Joo-Sik KIM : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers : Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81(1):7–13, janvier 2008. [172](#), [175](#), [176](#), [194](#), [214](#)
- [270] W KAMINSKY et J FRANCK : Monomer recovery by pyrolysis of poly (methyl methacrylate)(pmma). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19:311–318, 1991. [172](#)
- [271] Jean Pierre MERCIER et Ernest MARÉCHAL : *Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, volume 13. PPUR presses polytechniques, 1993. [172](#)
- [272] Graeme MOAD et David Henry SOLOMON : *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier, 2005. [172](#)
- [273] Sunil K VARSHNEY, Christian JACOBS, Jean Paul HAUTEKEER, Philippe BAYARD, Robert JEROME, Roger FAYT et Philippe TEYSSIE : Anionic polymerization of acrylic monomers. 6. synthesis, characterization, and modification of poly (methyl methacrylate)-poly (tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers. *Macromolecules*, 24(18):4997–5000, 1991. [173](#)
- [274] M. FERRIOL, A. GENTILHOMME, M. COCHEZ, N. OGET et J.L. MIELOSZYNSKI : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) : modelling of DTG and TG curves. *Polym. Degrad. Stab.*, 79(2):271–281, 2003. [175](#), [206](#)
- [275] Dimitris S. ACHILIAS : Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. *Eur. Polym. J.*, 43(6):2564–2575, juin 2007. [175](#), [176](#)
- [276] Lewis E. MANRING : Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. random side-group scission. *Macromolecules*, 24(11):3304–3309, mai 1991. [175](#), [176](#)
- [277] M BOUNEKHEL et I.C MCNEILL : Preparation and thermal degradation studies of telechelic poly(methyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.*, 65(3):443–448, septembre 1999. [175](#), [176](#), [178](#), [213](#), [216](#)
- [278] B.J HOLLAND et J.N HAY : The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA. *Polym. Degrad. Stab.*, 77(3):435–439, 2002. [176](#), [178](#), [179](#)
- [279] A. BARLOW, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB et D. SUNDERLAND : Polymethylmethacrylate degradation—Kinetics and mechanisms in the temperature range 340 °to 460 °C. *Polymer*, 8(0):537–545, 1967. [176](#), [177](#)
- [280] Lewis E MANRING : Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 21(2):528–530, 1988. [176](#)
- [281] J SONG, Ch-H FISCHER et W SCHNABEL : Thermal oxidative degradation of poly (methyl methacrylate). *Polymer degradation and stability*, 36(3):261–266, 1992. [179](#)

- [282] James E. BROWN et Takashi KASHIWAGI : Gas phase oxygen effect on chain scission and monomer content in bulk poly(methyl methacrylate) degraded by external thermal radiation. *Polym. Degrad. Stab.*, 52(1):1–10, avril 1996. [180](#)
- [283] Jeffery D. PETERSON, Sergey VYAZOVKIN et Charles A. WIGHT : Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem. B*, 103(38):8087–8092, septembre 1999. [180](#)
- [284] Sidney William BENSON : Thermochemical kinetics. 1976. [180](#)
- [285] S. VYAZOVKIN et C. A. WIGHT : Kinetics in solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48(1):125–149, 1997. PMID : 15012442. [181](#)
- [286] V.G. ANICICH : *An index of the literature for bimolecular gas phase cation–molecule reaction kinetics*. JPL Publication, 2003. NASA, Pasadena, California, USA. ????
- [287] R. D. B. FRASER et Eikichi SUZUKI : Resolution of overlapping absorption bands by least squares procedures. *Anal. Chem.*, 38(12):1770–1773, 1966. [204](#)
- [288] Robert DB FRASER et Eikichi SUZUKI : Resolution of overlapping bands. functions for simulating band shapes. *Anal. Chem.*, 41(1):37–39, 1969. [204](#)
- [289] Roman SVOBODA et Jiří MÁLEK : Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111(2):1045–1056, février 2013. [204](#)
- [290] Antonio PEREJON, Pedro E. SANCHEZ-JIMENEZ, Jose M. CRIADO et Luis A. PEREZ-MAQUEDA : Kinetic analysis of complex solid-state reactions. a new deconvolution procedure. *J. Phys. Chem. B*, 115(8):1780–1791, mars 2011. [204](#)
- [291] Takeo OZAWA : A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38(11):1881–1886, 1965. [205](#)
- [292] H. ARISAWA et T.B. BRILL : Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Combust. Flame*, 109(3):415–426, mai 1997. [206](#)

Introduction générale	1
I Synthèse bibliographique	5
1 Les polymères	9
1.1 Histoire des polymères industriels	9
1.2 Classifications	10
1.2.1 La configuration des polymères	10
Polymères linéaires	11
Polymères ramifiés	11
Polymères réticulés	11
1.2.2 Les propriétés thermophysiques	11
Les thermoplastiques	11
Les thermodurcissables	12
1.2.3 Classification basée sur la réaction de polymérisation	12
Polymérisation en chaîne (ou polyaddition)	13
Polymérisation par étapes	14
1.3 Cohésion des polymères et forces de liaison	14
1.3.1 Forces intermoléculaires dans les polymères non réticulés	15
1.3.2 Cristallinité et transitions de phase dans les polymères	15
1.4 Conclusion	16
2 La dégradation des polymères	17
2.1 Conséquences de la dégradation des polymères	17
2.1.1 Les dégradations lentes ou rapides et leurs conséquences	17
2.1.2 De la thermodégradation des matériaux à leur combustion	18
2.2 Enjeux de l'analyse des COV émis et contexte	19
2.2.1 Pourquoi analyser les émissions de COV?	20
2.2.2 Deux types de modélisation possibles	20
2.2.3 Contexte de cette étude	22
2.3 Facteurs influençant la thermodégradation	22
2.3.1 Influence des paramètres caractérisant l'échantillon	22
Nature du polymère	23
Présence d'additifs	23
Défauts	24
Présence d'impuretés	24

Facteurs géométriques	24
2.3.2 Influence des paramètres liés aux conditions de thermodégradation	24
Composition chimique de l'atmosphère de dégradation	24
Température et vitesse de chauffe	25
2.4 Techniques expérimentales d'étude des thermodégradations	26
2.4.1 Méthodes d'analyse thermique	26
Généralités	26
Analyse thermogravimétrique (ATG)	27
Analyse thermique différentielle (ATD)	27
Calorimétrie différentielle programmée (DSC)	28
2.4.2 Méthodes d'analyse des gaz	29
Chromatographie en phase gazeuse (GC)	29
Analyse infra-rouge à transformée de FOURIER ou FTIR	30
2.4.3 Caractérisations chimiques du matériau résiduel	30
2.5 Outils conceptuels : méthodes de modélisation	31
2.5.1 Modèles mécanistiques	31
Généralités sur les mécanismes de thermodégradation	31
Les différents modes de thermodégradation	32
Thermodégradations radicalaires en chaîne	32
L'initiation	32
La propagation	33
La terminaison	34
2.5.2 Thermocinétique	35
Modélisation cinétique des réactions à l'état solide	35
Méthodes isoconversionnelles	38
Conditions isothermes	38
Conditions non isothermes	38
2.5.3 Aspect vieillissement et prédiction	39
2.6 Conclusion	39
II Spectrométrie de masse	41
1 Spectrométrie de masse	45
1.1 Description générale d'un spectromètre de masse	45
1.2 Caractéristiques d'un spectromètre de masse	46
1.2.1 Précision en masse	46
1.2.2 Résolution en masse et pouvoir résolutif	46
1.2.3 Limite de détection et gamme dynamique	47
1.2.4 Gamme de masse	47
1.2.5 Temps de mesure	48
1.2.6 Tableau récapitulatif des différents spectromètres de masse	48
2 La spectrométrie de masse FT-ICR	49
2.1 Un peu d'histoire	49
2.2 Principe de la spectrométrie de masse FT-ICR	51
2.2.1 Principe de base	51
Mouvement cyclotronique des ions dans la cellule ICR	51
Piège de PENNING	52
Principe	52
Cellules	53
Limite haute en masse	54

2.2.2	Principe de détection	54
	Excitation résonante des ions	54
	Détection	56
	Traitement du signal – Transformée de FOURIER	57
	Étalonnage en masse	58
2.3	Conclusion	58
3	L'ionisation chimique pour l'analyse de traces	59
3.1	Méthodes d'ionisation	59
3.1.1	Aperçu sur les différentes sources d'ionisation	59
3.1.2	L'impact électronique	59
3.1.3	L'ionisation chimique en source	61
3.2	L'ionisation chimique contrôlée	62
3.2.1	Principe	62
3.2.2	Les réactions d'ionisation chimique les plus courantes	63
	Réactions de transfert de charge	64
	Principaux précurseurs utilisés	65
	Réaction de transfert de proton (PTR – <i>proton transfer reaction</i>)	66
	Principal précurseur utilisé : l'ion H_3O^+	67
	Abstraction d'hydrure et compétition entre mécanismes	68
	Réaction d'association	69
	Ionisation chimique en mode négatif	71
	Réactions d'abstraction de proton	71
	Autres types de réaction en mode négatif	72
	Tableau récapitulatif des principaux précurseurs utilisés	72
3.3	Quantification absolue	73
3.4	Conclusion : avantages et difficultés de l'ionisation chimique	74
3.4.1	Les avantages de l'ionisation chimique contrôlée	74
3.4.2	Les difficultés associées à l'utilisation de l'ionisation chimique	75
	Une solution : diversifier et associer les précurseurs	76
4	L'analyse en temps réel des permanents/COV	77
4.1	V&F (Airsense)	78
4.2	PTR MS Ionicon (DRIFT-QMS ; DRIFT-TOF-MS)	78
4.3	SYFT (Voice 200) et Trans Sprecra	79
4.4	AlyXan	79
4.5	Comparaison de différents spectromètres de masse	79
III	Méthode expérimentale	81
1	Dispositifs expérimentaux	85
1.1	Dispositif expérimental : description physique et performances	85
1.1.1	Description physique	85
	Cœur du système	86
	Aimant permanent	86
	La cellule	87
	Couple aimant/cellule : influence sur les performances	87
	L'échantillonnage	88
	Équilibrage des voies	89
	Influence du capillaire de l'enceinte cellule	89
	Influence du capillaire de l'enceinte tampon	90
	Types de voies d'échantillonnage disponibles	90

1.1.2	Caractéristiques techniques des instruments	91
	Gamme de masse	91
	Gamme dynamique et sensibilité	91
	Résolution	91
1.1.3	Mode opératoire	91
1.2	Quantification	93
1.2.1	Mesures de pression	93
	Principe	94
	Facteur de correction	94
	Calibration de la sortie analogique de la jauge de pression	94
	Facteur de correction lié à la présence d'un champ magnétique.	95
1.2.2	Mise en place de la lecture du Pt	96
	Importance de la quantité Pt	96
	Nécessité d'une mesure de pression instantanée dans la cellule	96
	Résultats des suivis de pression	96
	Implémentation de la mesure du Pt sur le logiciel FT-ICR	97
	Illustration des avantages de la mesure du Pt	98
	Mesure des constantes cinétiques	98
	Quantification	99
	Profil des pressions	100
1.2.3	Bruit du spectre de masse	100
	Caractéristiques des signaux générés	101
	Transformée de FOURIER du bruit seul	102
	Transformée de FOURIER avec un signal	103
	Proportion du bruit en fonction de l'amplitude du signal	103
	Quel bruit retrancher ?	104
1.2.4	Quantification	106
	Quantification appliquée au suivi en temps réel	106
	Accès aux vitesses d'émission en masse	106
1.3	Conclusion	107
2	Couplage four	109
2.1	Four	109
2.1.1	Caractéristiques	109
2.1.2	Mesure de la température	110
2.1.3	Acquisition	110
2.1.4	Mise en place des rampes	111
2.2	Ligne de transfert	111
2.2.1	Caractéristique de la ligne de transfert	111
2.2.2	Temps de transfert	111
2.3	Conclusion	112
IV	Résultats	113
1	Dégradation de l'acétaldéhyde	115
1.1	Le plasma froid	115
1.1.1	Généralités sur les plasmas	115
1.1.2	Intérêt de l'utilisation d'une décharge DBD pour la dégradation de molécules organiques	116
1.1.3	Contexte de cette étude	116
1.1.4	Objectifs de l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde	117

1.2	Montage expérimental	117
1.2.1	Tube à décharge	118
1.2.2	Outils analytiques	118
1.3	Résultats	119
1.3.1	Étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dilué dans de l'azote pur	119
	Résultats antérieurs obtenus par le LPGP par GC-MS et par FT-IR	119
	Résultats obtenus par BTrap 2	121
	Influence de la fréquence de décharge	123
	Acétaldéhyde	123
	Mécanismes	125
	L'acide cyanhydrique	125
	Mécanismes	126
	Acétone et acétonitrile	126
	Mécanismes	127
	Apport des mesures temps réel	128
1.3.2	Étude de la dégradation de l'acétaldéhyde dilué dans un mélange O ₂ -N ₂ (2-98)	129
	Identification des composés	129
	Suivi temporel	131
	L'acétaldéhyde	131
	Le méthanol :	131
	Formaldéhyde	132
	L'acide nitrique et le nitrate de méthyle :	133
	Devenir des atomes de carbone	134
	Mécanismes possibles	135
1.4	Conclusion	136
2	Mise en place d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique	137
2.1	L'ion H ₃ O ⁺	137
2.1.1	Intérêt	137
2.1.2	Limitations de H ₃ O ⁺ pour un mélange complexe	138
	Fragmentation	138
	Perte par diffusion radiale	138
2.1.3	L'ionisation chimique appliquée aux études de thermodégradation de matériaux	139
2.2	Choix d'un nouveau précurseur d'ionisation chimique	139
2.3	Conditions d'utilisation de l'ion <i>p</i> -difluorobenzène protoné	141
2.3.1	Préparation du <i>p</i> -difluorobenzène protoné	141
2.3.2	Mise en place de la séquence analytique	141
2.4	Mesures cinétiques sur les BTrap	142
2.4.1	Traitement cinétique des résultats expérimentaux	142
	Méthode n° 1	143
	Méthode n° 2	143
2.4.2	Réactions parallèles	145
2.4.3	Réactions successives	146
2.4.4	Réactions parallèles et successives	146
2.4.5	Détermination de la constante cinétique de réaction	147
2.4.6	Calcul du rapport de branchement	148
2.4.7	Rapport des constantes de capture entre les ions H ₃ O ⁺ et <i>p</i> -C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	149
	Les constantes de vitesse des réactions ion-molécules	149
	Rapport des constantes de capture entre les ions H ₃ O ⁺ et <i>p</i> -C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	150
2.5	Résultats des études cinétiques	151
2.5.1	Choix des molécules étudiées	151
2.5.2	Les alcools simples	151

Le méthanol CH ₃ OH et l'éthanol C ₂ H ₅ OH	151
Le 1-propanol, CH ₃ (CH ₂) ₂ OH et 2-propanol, CH ₃ CH(OH)CH ₃	152
Réactivité avec l'ion H ₃ O ⁺	152
Réactivité avec l'ion C ₆ H ₄ F ₂ .H ⁺	155
Trois isomères du butanol C ₄ H ₉ (OH)	156
Réactivité avec H ₃ O ⁺	157
Réactivité avec l'ion C ₆ H ₄ F ₂ .H ⁺	158
2.5.3 Autres molécules	160
Butoxyéthanol	160
<i>cyclo</i> -hexanone	161
Méthacrylate de méthyle	162
récapitulatif	162
2.5.4 Synthèse	163
2.6 Utilisation du <i>p</i> -difluorobenzène en condition d'analyse de trace	164
2.6.1 Échantillon et conditions expérimentales utilisés	164
2.6.2 Courbes de quantification	165
2.7 Conclusion	167
3 Dégradation thermique du PMMA	171
3.1 Le PMMA	171
3.1.1 Généralités	171
3.1.2 Mode de synthèse	172
3.1.3 La dégradation thermique du PMMA	174
Analyse thermogravimétrique	174
Émission des COV	175
Différents mécanismes possibles	176
Scission aléatoire de la chaîne	176
Rupture des groupes pendants COOCH ₃	176
Initiation à l'extrémité des chaînes	177
Initiation par rupture de liaisons tête-tête	177
Conclusion	178
Influence de l'oxygène	179
3.2 Mise au point des conditions opératoires	180
3.2.1 Problématique	180
3.2.2 Choix de l'échantillon	181
3.2.3 Paramètres de la thermodégradation	182
La composition du gaz vecteur	182
Le débit de gaz vecteur	182
La température	182
En condition isotherme	183
En condition non isotherme	183
Conclusion	183
3.2.4 Paramètres de la ligne de transfert	184
Paramètres de la détection par BTrap	184
3.2.5 Conclusion	185
3.3 Résultats	185
3.3.1 Expériences préliminaires	185
Analyse ATG	186
Analyse infra-rouge	186
3.3.2 COV détectés lors de la dégradation du PMMA	186
Sous atmosphère inerte	187
Sous atmosphère oxydante	188

Conclusion	189
3.3.3 Thermodégradation sous atmosphère inerte	189
Suivi temporel de la vitesse d'émission	189
Ion précurseur H_3O^+	189
Ion précurseur $p-C_6H_4F_2.H^+$	190
Traitement des courbes cinétiques	191
Identification des composés	191
Méthodes de détermination de l'origine des ions détectés	191
Détermination des composés possibles	193
Interprétation mécanistique	195
Quantification et bilan en masse	196
Incertitude des mesures	197
Normalisation des dégradations	197
Normalisation par rapport à la masse	197
Normalisation par rapport à la rampe de température	199
3.3.4 Thermodégradation non isotherme	201
Courbe d'émission	202
Proportion relative des composés émis	202
Température de vitesse d'émission maximale	204
Thermocinétique	205
Méthode isoconversionnelle différentielle	205
Méthode isoconversionnelle intégrale	206
Conclusion	208
3.3.5 Thermodégradation isotherme	208
Profils des températures	208
Composés détectés	208
Suivi temporel de la vitesse d'émission du MMA	209
Suivi temporel de la vitesse d'émission des composés minoritaires	210
Énergie d'activation	211
Méthode d'Ozawa	211
Méthode isoconversionnelle	212
Mécanismes proposés sous atmosphère inerte	213
Conclusion	214
3.3.6 Thermodégradation sous atmosphère oxydante	215
COV émis sous atmosphère oxydante	215
Profils d'émission	215
Mécanismes	216
Comparaison entre l'émission du MMA lors d'une dégradation de PMMA sous atmosphère oxydante et inerte	217
Mécanismes	217
Conclusion	218
Dégradation en condition isotherme sous différentes teneur d'oxygène	218
Émission de MMA	218
Émission des composés minoritaires	219
Conclusion	220
3.3.7 Conclusion	221
Conclusion générale	223
Perspectives	224
Dégradation des polymères	224
Instrumentation	224
Ionisation chimique	225

Bibliographie	227
Table des matières	243
Liste des tableaux	253
Table des figures	257
V Annexe	263
Annexe 1 : quelques polymères	265
Annexe 2 : éléments et masses exactes	267
Annexe 3 : traitement des données matériaux	269
Annexe 4 : expériences effectuées sur le PMMA	273
Annexe 5 : mesure de masses exactes et calibration	275

2.1	Principales méthodes d'analyse thermique des propriétés physiques [70–72].	27
2.2	Principales méthodes d'analyse des COV.	29
2.3	Énergies des liaisons présentes dans les principaux matériaux organiques.	31
2.4	Rendement en monomère pour quelques polymères.	34
2.5	Exemples de fonctions de conversion.	37
1.1	Exemples de masses nominales et exactes de quelques groupements isobariques. . .	47
1.2	Caractéristiques de différents types de spectromètres de masse.	48
3.1	Quelques méthodes d'ionisation et caractéristiques.	60
3.2	Énergie d'ionisation et d'abstraction d'hydrure pour différents précurseurs.	70
3.3	Acidité en phase gazeuse et affinité électronique de quelques précurseurs d'ionisation chimique en mode négatif.	72
3.4	Récapitulatif de la réactivité de 4 précurseurs.	72
4.1	Récapitulatif des caractéristiques des différents types de spectromètres de masse appliquée à l'analyse de traces.	80
1.1	Influence de l'intensité B et de l'homogénéité du champ magnétique et de la distance d entre les plaques de piégeage sur les performances des instruments.	88
1.2	Lien entre les caractéristiques du couple aimant/cellule et la sensibilité sur BTrap 2 et BTrap 4.	88
1.3	$P_{\text{réel}}$ et $P_{\text{théorique}}$ en 10^{-4} torr.ms pour des pulses de pression de différentes durées et leur écart relatif.	97
1.4	Masses détectées pour différentes prises en compte du bruit sur l'expérience PMMA-0-grad-5-2.	106
1.1	Présentation des différentes expériences réalisées.	119
1.2	suite	120
1.3	Résultats de l'analyse des effluents issus de la dégradation par DBD à 200 Hz, à T = 20 °C, de 500 ppm d'acétaldéhyde.	123
1.4	Composés détectés par BTrap 2 lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sous un mélange air azote. Les composés ayant fait l'objet de suivis temporels sont présentés en gras.	130
1.5	Principaux composés détectés par les autres analyseurs lors de la dégradation de l'acétaldéhyde sous un mélange air azote. Les composés détectés par BTrap 2 sont présentés en gras.	130

2.1	Liste des molécules possédant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau et inférieure à 730 kJ.mol^{-1} [150].	140
2.2	Séquence utilisée lors des études cinétiques par PTR avec l'ion <i>p</i> -difluorobenzène et un gaz réactant pur.	142
2.3	Données sur les différentes molécules A étudiées : formule, masse moléculaire de AH^+ , affinité protonique AP, polarisabilité α , exprimées en 10^{-24} cm^3 , moment dipolaire permanent μ , constantes de capture k_{capt} entre A et les précurseurs, ainsi que les produits de réaction de A avec H_3O^+ . Leurs proportions sont indiquées entre parenthèses et la référence correspondante entre crochets.	152
2.4	Constantes de capture et constantes de vitesse expérimentales en $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ et le méthanol et l'éthanol.	152
2.5	Constantes de capture et constantes de vitesse expérimentales en $(10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et l'ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ et le <i>n</i> -propanol et l' <i>iso</i> -propanol.	157
2.6	Constantes de capture, constantes de vitesse expérimentales pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et le <i>n</i> -butanol, l' <i>iso</i> -butanol et le <i>tert</i> -butanol.	159
2.7	Constantes de vitesse expérimentales et variables d'ajustement des courbes d'équations 2.36 et 2.37. La constante k_2 de la réaction 2.63 est calculée avec $k_2 = R k_1$	159
2.8	Variables d'ajustement des courbes d'équation 2.36 et 2.37. La constantes k_2 de la réaction 2.63 est calculée avec $k_2 = R k_1$	161
2.9	Constantes de capture, constantes de vitesse expérimentales et rapports de fragmentation en $(10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ pour les réactions entre l'ion H_3O^+ et le <i>n</i> -butanol, l' <i>iso</i> -butanol et le <i>tert</i> -butanol.	162
2.10	Produits des réactions primaires entre les molécules étudiées et les ions H_3O^+ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$. Les pourcentages des différents ions détectés sont indiqués entre parenthèses.	163
2.11	Composés présents dans la bouteille étalon et dilués à 5 ppm et leurs constantes cinétiques.	164
2.12	Constantes cinétiques obtenues à partir des courbes de quantification.	168
3.1	Paramètres ajustables influant sur les COV détectés.	181
3.2	Séquence utilisée par PTR-MS avec H_3O^+ pour étudier les COV émis lors de la thermodégradation du PMMA.	185
3.3	Principales bandes caractéristiques associés à des modes vibrationnels des liaisons du PMMA.	187
3.4	Attribution des formules brutes et isomères les plus probables avec leur constante de vitesse associée.	187
3.5	Attribution des composés détectés lors de la thermo-oxydation du PMMA sous oxygène pur à $370 \text{ }^\circ\text{C}$	189
3.6	Température d'apparition ($T_{10\%}$) et température pour laquelle la vitesse d'émission est maximale $T(V_{\text{max}})$ pour chaque pic détecté lors de l'expérience PMMA-0-grad-5-2.	190
3.7	Attribution des formules brutes et isomères les plus probables avec leur constante de vitesse associé.	194
3.8	Quantification de l'expérience présentée (cf. PMMA-0-grad-5-2 Annexe V).	196
3.9	Paramètres des thermodégradations pour une rampe de température identique.	198
3.10	Paramètres des thermodégradations pour une rampe de température identique.	198
3.11	Bilan en masse et comparaison.	199
3.12	Rendement des différents composés détectés pour les différentes rampes de températures explorées.	203
3.13	Valeurs et erreurs des paramètres de la courbe ajustant la vitesse d'émission du MMA lors de l'expérience PMMA-0-grad-2,5-1 en fonction de la température.	205
3.14	Températures (en $^\circ\text{C}$) auxquelles les vitesses d'émission des différents composés sont maximales pour différentes rampes de température programmées β (en $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$).	205

3.15	Températures (en °C) en fonction du taux de conversion du MMA émis pour différentes rampes de température β (en K.min ⁻¹).	206
3.16	Valeur des T_{α_i, β_j} obtenues pour l'émission du MMA lors des dégradations en condition non-isotherme sous atmosphère inerte et énergie d'activation obtenue pour chaque taux de conversion.	212
3.17	Attribution des composés détectés lors de la thermo-oxydation du PMMA sous oxygène pur à 370°C.	216
18	Masse nominale, symbole, masse exacte et abondances relatives des isotopes (AR (%)) proportions relatives des 17 premiers éléments.	267
19	Noms et paramètres des différentes expériences effectuées sur le PMMA.	273
20	Masses exactes et écart en masse pour quatre calibrations différentes ainsi que l'intensité et les formules brutes des ions détectés. En bleu correspondent aux pics ayant servi de calibrant en masse pour la calibration.	276

1.1	Configuration des polymères.	11
1.2	Représentations schématiques de la polymérisation.	13
1.3	Polymérisation en chaîne du styrène : étape d'initiation.	13
1.4	Polymérisation en chaîne du styrène : étape de propagation.	13
1.5	Polymérisation par polycondensation du PET.	14
2.1	Processus mis en jeu dans la combustion d'un matériau plastique [26].	19
2.2	Courbe ATG en rouge de la dégradation de PMMA sous azote à 5 K.min ⁻¹ . La dérivée de la courbe de masse (DTG) est représentée en bleu.	28
2.3	Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi-cristallin [56].	28
2.4	Principaux modes de dégradation.	32
2.5	Réactions de (a) transfert d'hydrogène intramoléculaire suivi de fragmentation, de (b) transfert d'hydrogène intermoléculaire suivi de fragmentation et (c) dépolymérisation [80].	34
2.6	Profil de réactions de dégradation thermique caractéristiques	36
2.1	Mouvement cyclotronique des ions positifs et négatifs dans un champ magnétique.	51
2.2	Trajectoire d'un ion dans la cellule ICR.	53
2.3	Différents types de cellule FT-ICR.	53
2.4	Différentes méthodes d'excitation.	55
2.5	Processus de fonctionnement d'une cellule FT-ICR cubique.	56
3.1	Spectre de masse du phénol obtenu par ionisation par impact électronique à 70 eV.	61
3.2	Échelle des énergies d'ionisation.	65
3.3	Échelle des affinités protoniques.	68
1.1	Schéma présentant les principaux éléments physiques du BTrap : le couple aimant/cellule, les différentes enceintes, les systèmes de pompage, une voie sniffer et une voie basse pression.	86
1.2	Structure de Hallbach représentant l'orientation du champ magnétique dans chacun des quartiers constituant l'aimant et le champ résultant au centre.	86
1.3	Schéma d'une vanne trois voies représentant en A l'arrivée du gaz provenant de l'échantillon, en B la sortie vers l'enceinte tampon et en C la sortie vers l'enceinte cellule.	89
1.4	Influence de la dimension des capillaires sur le profil de pression.	90
1.5	Séquence type sur les instruments FT-ICR transportables.	92
1.6	Exemple de profils d'excitation.	92
1.7	Jauge BAYARD-ALPERT : schéma à gauche et photographie à droite.	93

1.8	Courbe de calibration de la jauge sur BTrap 4.	95
1.9	Suivi de la pression lors de pulses de difluorobenzène <i>via</i> une voie basse pression pour une pression lue stabilisée de $1,05 \cdot 10^{-5}$ torr pour des temps d'introduction du gaz : de 5 ms, 300 ms et 1 600 ms . En trait plein sont représentés les signaux carrés théoriques.	97
1.10	Comparaison entre le $P.t_{réel}$ et le $P.t_{théorique}$ et leurs erreurs relatives associées.	98
1.11	Réaction de cinétique effectuée sur MICRA entre H_3O^+ et du méthanol. Les ajustements ont été faits avec les équations présentées dans la partie cinétique.	98
1.12	Quantification de 1 ppm de xylène dans de l'azote sur BTrap 4 en fonction du temps de réaction (en ms) en prenant en compte, en rouge, du Pt, et en bleu le $P_{stab} \times t_{reac}$. Le Pt est tracé en violet sur l'échelle secondaire et la partie linéaire est ajustée par la droite d'équation $Pt \text{ (torr.ms)} = 1,42 \cdot 10^{-5} t_{reac} + 93,08 \cdot 10^{-4}$	99
1.13	Pression dans l'enceinte cellule lors d'une séquence type.	100
1.14	Histogramme du signal à amplitude nulle.	102
1.15	Transformée de FOURIER du bruit seul.	102
1.16	Transformée de FOURIER du signal bruité.	103
1.17	Valeur moyenne de l'amplitude en fonction de l'amplitude réelle.	104
1.18	Comparaison de différentes prises en compte du bruit pour les produits de dégradation du PMMA lors de l'expérience PMMA-0-grad-5-2, les courbes représentent les masses cumulées en fonction de la température pour le MMA (a), le $C_4H_6O_2$ (b), le 2-propène nitrile (c) et le méthanol (d).	105
2.1	Photo du couplage à gauche et schéma à droite.	109
2.2	Comparaison des températures dans le four.	110
1.1	Schéma du montage expérimental utilisé pour la dégradation de l'acétaldéhyde par décharge plasma et permettant d'en analyser les effluents.	118
1.2	Courant (en vert) et tension (en rouge) aux bornes des électrodes lors du pulse de tension.	118
1.3	Chromatogramme des composés issus de la dégradation par décharge DBD à 200 Hz, à $T = 20^\circ C$, de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 . Les formules brutes obtenues par GC sont indiquées. Certains composés ne sont pas identifiés.	120
1.4	Spectre de masse blanc et spectres de masse de l'analyse des composés issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un plasma d'azote à une fréquence de 200 Hz à $25^\circ C$	122
1.5	Teneurs d'acétaldéhyde résiduel issu de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 en fonction de la fréquence de décharge.	124
1.6	Teneur de l'acide cyanhydrique issu de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour différentes fréquences de décharge.	125
1.7	Teneurs d'acétone et d'acétonitrile issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour différentes fréquences de décharge.	127
1.8	Suivi temporel des composés majoritaires issus de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde dans N_2 à température ambiante pour des décharges à 40 Hz et 175 Hz.	128
1.9	Spectre de masse accumulé 25 fois avec 500 ppm d'acétaldéhyde dilué dans un mélange O_2-N_2 (2-98) lors d'une décharge à 75 Hz et agrandissement de ce spectre montrant les COV issus de la dégradation.	129
1.10	Suivi des teneurs d'acétaldéhyde résiduel issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).	131
1.11	Suivi des teneurs du méthanol issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).	132
1.12	Suivi des teneurs du formaldéhyde issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).	132
1.13	Suivi des teneurs de l'acide nitrique issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).	133
1.14	Suivi des teneurs du nitrate de méthyle issu de sa dégradation dans un plasma O_2-N_2 (2-98).	133

1.15	Devenir des atomes de carbone en fonction de la fréquence de décharge.	134
1.16	Somme des %C des molécules détectées en fonction de la fréquence de décharge. . .	135
2.1	Rapport entre la constante de capture de l'ion $C_6H_5F_2^+$ et la constante de capture de l'ion H_3O^+ en fonction de la masse de la molécule ionisée.	150
2.2	Schéma mécanistique de la réaction entre l'ion H_3O^+ et l' <i>iso</i> -propanol	155
2.3	Suivi de la cinétique entre l' <i>iso</i> -propanol et H_3O^+ ou le <i>p</i> -difluorobenzène protoné et les réactions secondaires associées.	157
2.4	Intensité normalisée de l'ion fragment et de la molécule protonée en fonction de l'intensité normalisée pour la réaction entre le <i>n</i> -butanol (a) H_3O^+ et (b) $C_6H_5F_2^+$. Les courbes du $C_4H_9OH_2^+$ et du $C_4H_9^+$ ont été ajustées avec l'équation 2.36 et avec l'équation 2.37 et la pente en I(précurseur) = 1 donne la proportion de chacun des ions issus de la réaction.	159
2.5	Intensités normalisées des produits de réaction entre le butoxyéthanol et H_3O^+ (à gauche) et $C_6H_5F_2^+$ (à droite) en fonction de l'intensité normalisée du précurseur. L'ion précurseur a été ajusté avec l'équation 2.26, le $C_2H_7O_2^+$ avec l'équation 2.28 et le $C_6H_{15}O_2^+$ avec l'équation 2.27	160
2.6	Intensité normalisée du butoxyéthanol protonée et de l'ion fragment en fonction de l'intensité normalisée de : H_3O^+ à gauche et $C_6H_4F_2 \cdot H^+$ à droite. Les courbes du $C_4H_9OH_2^+$ et du $C_4H_9^+$ ont été ajustées avec l'équation 2.36 et avec l'équation 2.37 et la pente en I(précurseur) = 1 donne la proportion de chacun des ions issus de la réaction.	161
2.7	mécanisme possible de formation du fragment.	161
2.8	Spectre de masse obtenu avec une introduction de 5 ppm de la bouteille 10 composés avec l'ion H_3O^+ à gauche et l'ion $C_6H_5F_2^+$ à droite.	165
2.9	Courbe de quantification de réaction entre le <i>cyclo</i> -hexanone et l'ion H_3O^+ ou l'ion $C_6H_4F_2 \cdot H^+$	167
3.1	Formules développées du PMMA et du MMA.	172
3.2	Propagation de la polymérisation.	173
3.3	Terminaison par recombinaison.	173
3.4	Terminaison par dismutation.	173
3.5	Courbes ATG et DTG pour différentes voies de synthèse du PMMA	174
3.6	Schéma mécanistique de la dépolymérisation du PMMA.	176
3.7	Initiation de la dégradation du PMMA par scission aléatoire de la chaîne principale. .	177
3.8	Initiation de la dégradation du PMMA par rupture des groupes pendants.	177
3.9	Initiation de la dégradation du PMMA à partir de la décomposition des bouts de chaîne.	178
3.10	Enchaînement queue-queue (gauche) et tête-tête (droite) dans les macromolécules de PMMA.	178
3.11	Initiation de la dégradation du PMMA à partir des liaisons tête-tête.	178
3.12	Formules développées du 2-méthoxycarbonyl-2-méthylloxirane et du pyruvate de méthyle	179
3.13	Influence de l'oxygène sur les courbes DTG d'après KASHIWAGI [10]	180
3.14	Analyse thermogravimétrique de 9,35 mg de PMMA sous azote à 5 K.min ⁻¹ . En bleu : masse relative de l'échantillon. En rouge : vitesse de perte de masse.	186
3.15	Analyse infra rouge en réflexion sur l'échantillon de PMMA.	187
3.16	Spectre de masse des COV issus de la thermodégradation de 4,06 mg de PMMA sous 100 mL.min ⁻¹ d'azote en condition non isotherme à 5 K.min ⁻¹ calibré avec la calibration 3. La température lors de la prise du spectre est de 372°C.	188
3.17	Spectre de masse correspondant à l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous oxygène pur en condition isotherme.	188

3.18 Suivi temporel des teneurs des ions détectés lors de la dégradation de 4,06 mg de PMMA en condition non-isotherme avec une vitesse de chauffe de 5 K.min ⁻¹ . La ligne noire à T = 372 °C correspond au maximum d'émission du MMA.	190
3.19 Suivi en temps réel des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte à 5 K.min ⁻¹ , en utilisant le <i>p</i> -difluorobenzène protoné comme agent de protonation.	191
3.20 Teneurs des pics minoritaires en fonction de la teneur du MMA. Pour le graphique (c), les points compris entre T_0 et $T(V_{max})$ sont représentés en rouge et les points compris entre $T(V_{max})$ et T_{final} sont représentés en bleu. Une moyenne mobile sur 5 points est représentée en trait continu, mettant en évidence une hystérésis.	193
3.21 Schéma mécanistique de la dégradation du PMMA permettant d'expliquer la formation des composés détectés.	195
3.22 Suivi de la vitesse d'émission (en µg.s ⁻¹) pour PMMA-0-grad-10-3 (a) et PMMA-0-grad-10-4 (b). Le MMA est présenté sur l'échelle de gauche et les autres composés minoritaires sur l'échelle de droite.	198
3.23 (a) à (d) : vitesses d'émission des principaux composés détectés lors de la thermodégradation des échantillons 3 et 4. (e) à (h) : vitesse d'émission normalisée par la masse et la vitesse de chauffe.	200
3.24 Vitesse d'émission en fonction du temps, le temps t=0 minute a été pris pour une température de 280°C (a) et de la température (b) pour les expériences PMMA-0-grad-2,5-1, PMMA-0-grad-20-6 et, PMMA-0-grad-40-7.	201
3.25 Vitesse d'émission du PMMA normalisée par rapport à la masse et à la rampe de température en fonction de la température pour les expériences PMMA-0-grad-2,5-1, PMMA-0-grad-20-6 et, PMMA-0-grad-40-7.	202
3.26 Taux de conversion des différentes expériences réalisées sous atmosphère inerte et en condition non isotherme.	202
3.27 Rendement (en %) des COV émis sous azote par rapport à la masse initiale de PMMA en fonction de la vitesse de chauffe β (K.min ⁻¹).	203
3.28 Vitesse d'émission du MMA (en rouge) lors de l'expérience PMMA-0-grad-2,5-1 en fonction de la température et son ajustement (en noir) avec l'équation de FRASER-SUZUKI.	204
3.29 Schéma illustrant comment les température t_{α_i, β_j} sont obtenues.	206
3.30 Obtention des énergies d'activation par la méthode d'OZAWA et FLYNN de l'émission de MMA issus de la dégradation de PMMA en condition non-isotherme sous atmosphère inerte à partir des données répertoriées dans le tableau 3.15.	207
3.31 Énergie d'activation E et $\ln(A_\alpha \cdot f_\alpha)$ en fonction du taux d'avancement de l'émission du MMA obtenue en dégradation non isotherme en atmosphère inerte.	207
3.32 Énergie d'activation E et $\ln(A_\alpha \cdot f_\alpha)$ en fonction du taux d'avancement de l'émission de l'acrylate de méthyle (m/z 87) obtenue en dégradation non isotherme en atmosphère inerte.	208
3.33 Température mesurée lors de l'expérience PMMA-0-iso-350-14.	209
3.34 Vitesse d'émission du MMA $d\alpha/dt$ et taux de conversion $(1 - \alpha)$ pour l'expérience PMMA-0-iso-370-16.	209
3.35 Vitesse d'émission et taux de conversion pour différentes températures isothermes.	210
3.36 Vitesse d'émission du MMA (en µg.min ⁻¹) (en rouge) et la température mesurée (en °C) (en bleu) pendant les 4 premières minutes de la dégradation lors de l'expérience PMMA-0-iso-360-15.	211
3.37 Vitesse d'émission en ng.s ⁻¹ de l'acrylate de méthyle (m/z 87 en bleu) et du 2-propènenitrile (m/z 54 en rouge) en fonction du temps de dégradation en condition isotherme à 350°C. La moyenne mobile sur 10 points est présentée en trait plein. La ligne noire correspond au temps pour lequel la vitesse d'émission du MMA est maximale.	211

3.38 Exemple illustrant comment les temps t_{α_i, T_j} sont obtenus.	212
3.39 Obtention des énergies d'activation par la méthode d'OZAWA de l'émission de MMA issus de la dégradation de PMMA en condition isotherme sous atmosphère inerte à partir des données répertoriées dans le tableau 3.16.	213
3.40 Ajustement de la courbe d'émission du MMA lors de l'expérience PMMA-0-iso-360-15 par 3 courbes d'équation Fraser-Suzuki. La somme des trois courbes est représentée en noir.	213
3.41 Énergie d'activation correspondant à l'émission du MMA obtenue avec la méthode isoconversionnelle à partir des dégradations en condition isotherme.	214
3.42 Spectre de masse correspondant à l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous oxygène pur en condition isotherme.	215
3.43 Vitesse d'émission en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ lors de la thermo-oxydation de 1,9 mg de PMMA sous oxygène pur à 370°C.	216
3.44 Ajustement de l'émission de MMA, avec 3 courbes FRASER-SUZUKI, lors de la thermo-oxydation de 1,9 mg de PMMA sous oxygène pur à 370 °C.	217
3.45 Profil d'émission du MMA sous atmosphère inerte (en bleu) et sous oxygène (en rouge) pour des dégradations en condition non isotherme à 10 °C.min ⁻¹ pour les expériences PMMA-0-grad-10-3 et PMMA-100-grad-10-8.	217
3.46 Comparaison des profils de vitesse d'émission normalisée du MMA pour différents teneurs en oxygène dans un mélange oxygène-azote en condition isotherme à 370°C.	219
3.47 Comparaison des profils de vitesse d'émission normalisée du MMA entre une dégradation sous oxygène pur et sous un mélange 50 %O ₂ /50 %N ₂ oxygène-azote en condition isotherme à 370°C.	219
3.48 Déconvolution en trois courbes FRASER-SUZUKI des vitesses d'émission normalisées pour les dégradations sous (a) oxygène pur et sous (b) un mélange 50 %O ₂ /50 %N ₂ lors d'une dégradation isotherme à 370°C.	220
3.49 Influence de la teneur en oxygène sur les profils de vitesse d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) de l'acrylate de méthyle en condition isotherme à 370 °C.	220
3.50 Comparaison des profils de vitesse d'émission (en $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) entre des dégradations sous différents teneurs d'oxygène dans de l'azote en condition isotherme à 370 °C.	221
51 Exemple de spectre de masse de l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte.	269
52 Temps de l'acquisition en fonction du numéro d'acquisition.	270
53 Intensité du MMA et de H ₃ O ⁺ en fonction du temps.	270
54 Vitesse d'émission au temps t et masse émise entre deux acquisitions.	270
55 Vitesses cumulées de MMA en fonction du temps ou du numéro d'acquisition.	271
56 Masse cumulée.	271
57 Taux de conversion.	272

Cinquième partie

Annexe

ANNEXE 1 : QUELQUES POLYMÈRES

Tableau présentant les noms, les formules développées du polymère et du monomère, ainsi que certaines propriétés et quelques applications des principaux polymères.

Nom	Formule	Monomère	Propriétés	Utilisations
Polyéthylène basse densité (LDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	éthylène $CH_2=CH_2$	doux, solide cireux	enveloppe de film, des sacs en plastique
Polyéthylène haute densité (HDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	éthylène $CH_2=CH_2$	rigide, solide translucide	isolation électrique bouteilles, jouets
Polypropylène (PP)	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$	propylène $CH_2=CHCH_3$	atactique : doux, solide élastique isotactique : dur, solide forte	semblable à PEBD tapis, tissus d'ameublement
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$-(CH_2-CHCl)_n-$	vinyl chlorure $CH_2=CHCl$	fort solide rigide	tuyaux, bardage, plancher
Poly(vinylidène chlorure) (Saran A)	$-(CH_2-CCl_2)_n-$	vinylidène chlorure $CH_2=CCl_2$	dense, solide fusion élevé	housses de siège, films
Polystyrène (PS)	$-(CH_2-CH(C_6H_5))_n-$	styrène $CH_2=CHC_6H_5$	dur, rigide, solide clair soluble dans les solvants organiques	jouets, armoires emballage (mousse)
Polyacrylonitrile (PAN, Orlon, Acrilan)	$-(CH_2-CHCN)_n-$	acrylonitrile $CH_2=CHCN$	solide point de fusion élevé soluble dans les solvants organiques	Tapis, couvertures vêtements
Polytétrafluoroéthylène (PTFE, Teflon)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	tétrafluoroéthylène $CF_2=CF_2$	résistant, solide lisse	des surfaces anti-adhésif isolation électrique
Poly(méthyl méthacrylate) (PMMA, Lucite, Plexiglas)	$-(CH_2-C(CH_3)(CO_2CH_3))_n-$	méthyl méthacrylate $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$	dur, solide transparent	couvertures d'éclairage, enseignes puits de lumière
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	$-(CH_2-CHOCOCH_3)_n-$	vinyl acetate $CH_2=CHOCOCH_3$	doux, solide collant	les peintures au latex, les adhésifs
cis-Polyisoprène natural rubber	$-(CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2)_n-$	isoprène $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	doux, solide collant	exige vulcanisation pour une utilisation pratique
Polychloroprène (cis + trans) (Néoprène)	$-(CH_2-CH=CCl-CH_2)_n-$	chloroprène $CH_2=CH-CCl=CH_2$	dur, solide caoutchouteux	caoutchouc synthétique résistant à l'huile

ANNEXE 2 : ÉLÉMENTS ET MASSES EXACTES

Tableau présentant les différents éléments et leur masse exacte, montrant l'importance de la précision en masse pour déterminer les formules brutes des composés détectés par spectrométrie de masse.

Tableau 18 – Masse nominale, symbole, masse exacte et abondances relatives des isotopes (AR (%)) proportions relatives des 17 premiers éléments.

mn	symbole	masse (u)	AR (%)	mn	symbole	masse (u)	AR (%)
1	H	1,007825032	99,985	20	Ne	19,99244018	90,48
2	D	2,014101778	0,0115	21	²¹ Ne	20,99384674	0,27
3	T	3,016049268	0	22	²² Ne	21,99138551	9,25
3	³ He	3,01602931	0,000137	23	Na	22,98976967	100
4	He	4,00260325	99,999863	24	Mg	23,9850419	78,99
6	⁶ Li	6,0151223	7,59	25	²⁵ Mg	24,98583702	10
7	Li	7,016004	92,41	26	²⁶ Mg	25,98259304	11,01
9	Be	9,0121821	100	27	Al	26,98153844	100
10	¹⁰ B	10,012937	19,9	28	Si	27,97692653	92,2297
11	B	11,0093055	80,1	29	²⁹ Si	28,97649472	4,6832
12	C	12	98,93	30	³⁰ Si	29,97377022	3,0872
13	¹³ C	13,00335484	1,07	31	P	30,97376151	100
14	N	14,00307401	99,632	32	S	31,97207069	94,93
15	¹⁵ N	15,0001089	0,368	33	³³ S	32,9714585	0,76
16	O	15,99491462	99,757	34	³⁴ S	33,96786683	4,29
17	¹⁷ O	16,9991315	0,038	36	³⁵ S	35,96708088	0,02
18	¹⁸ O	17,9991604	0,205	35	Cl	34,96885271	75,78
19	F	18,9984032	100	37	³⁷ Cl	36,9659026	24,22

ANNEXE 3 : TRAITEMENT DES DONNÉES MATÉRIAUX

De manière pratique, les traitements effectués pour suivre les COV issus de la thermodégradation du PMMA sont présentés dans cette annexe. Pour illustrer ce point, nous allons utiliser le suivi des teneurs du MMA présenté dans la partie résultat.

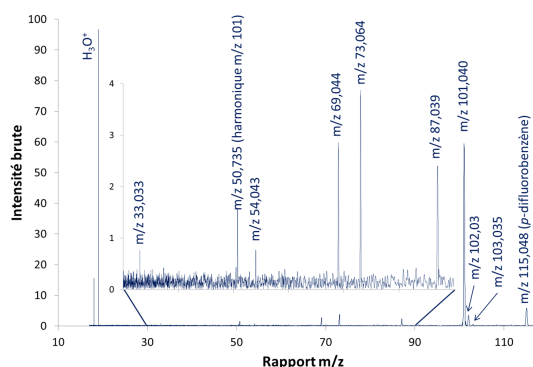


Figure 51 – Exemple de spectre de masse de l'analyse des COV issus de la thermodégradation du PMMA sous atmosphère inerte.

Les intensités sont recueillies pour chaque spectre, de même le temps auxquels ils ont été enregistrés, le Pt correspondant à la quantité de matière introduit, ainsi que la température.

Dans l'exemple choisi, le temps d'échantillonnage est de 2 s. Cependant, il est fréquent qu'une acquisition ne soit pas prise en compte. En effet, le temps de la séquence a été réduit au maximum pour pouvoir échantillonner le plus rapidement possible afin d'obtenir la meilleure définition possible des courbes d'émissions. Si on trace le temps d'acquisition en fonction du numéro d'acquisition, on observe une non linéarité de cette courbe indiquant des « ratés » dans les acquisitions.

Ces « ratés » poseront des problèmes lors des traitements ultérieurs que nous détaillerons ci-après. En effet, en traçant le temps d'acquisition en fonction du numéro d'acquisition, cette courbe devrait être linéaire, alors qu'elle ne l'est pas sur la figure 52. Cela est dû aux « ratés » de certaines acquisitions.

Le suivi en temps réel des intensités des pics des ions MMA · H⁺ (en bleu) et de l'ion précurseur H₃O⁺ (en rouge) est présenté figure 52 a. En appliquant l'équation de normalisation, on obtient les courbes 52 b.

Après avoir quantifié les teneurs des composés pour chaque spectre, on obtient la vitesse d'émission en fonction du temps (figure 53 a). Si la masse émise pendant le temps de l'analyse, qui cor-

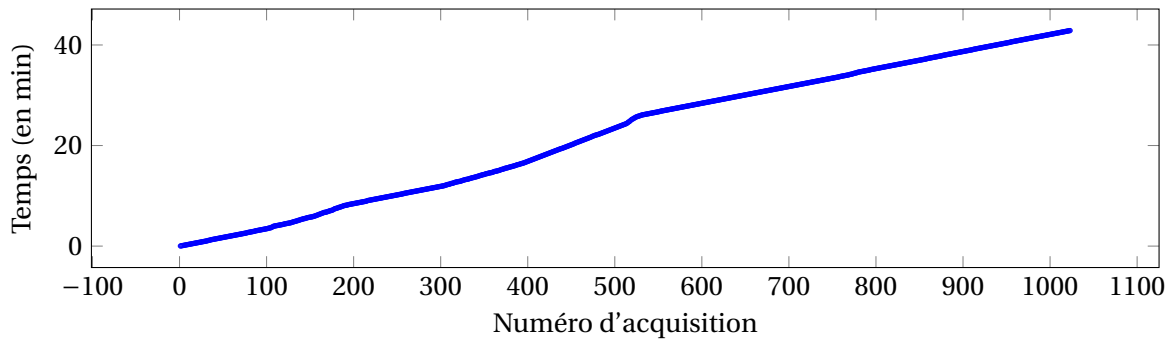


Figure 52 – Temps de l'acquisition en fonction du numéro d'acquisition.

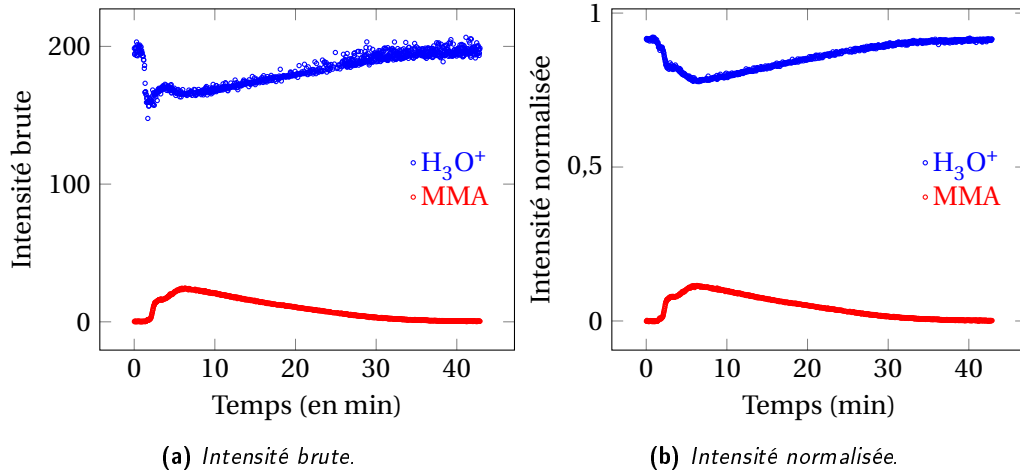


Figure 53 – Intensité du MMA et de H_3O^+ en fonction du temps.

respond au calcul de la vitesse d'émission multipliée par le temps de l'analyse, la figure 53 b est obtenue. On observe que cette étape met en exergue les « ratés » d'acquisition.

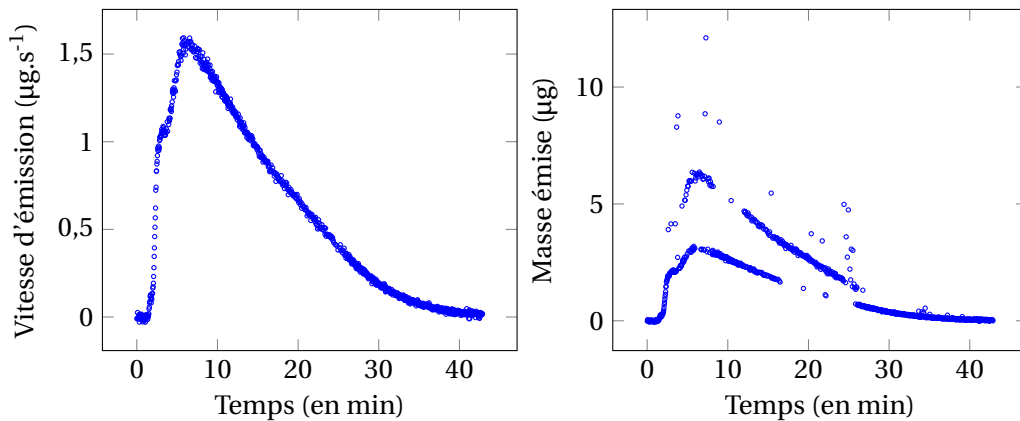


Figure 54 – Vitesse d'émission au temps t et masse émise entre deux acquisitions.

Par contre, lorsque la vitesse d'émission cumulée est tracée en fonction du temps (figure 54 a), les défauts d'acquisition sont à nouveau présents, alors qu'ils n'apparaissent pas lorsque la vitesse d'émission cumulée sont tracée en fonction du numéro d'acquisition.

Pour pouvoir calculer la masse totale de MMA détectés, il faut intégrer par rapport au temps. L'intégration consiste à calculer l'aire comprise dans le rectangle de hauteur V_i et de largeur t_i –

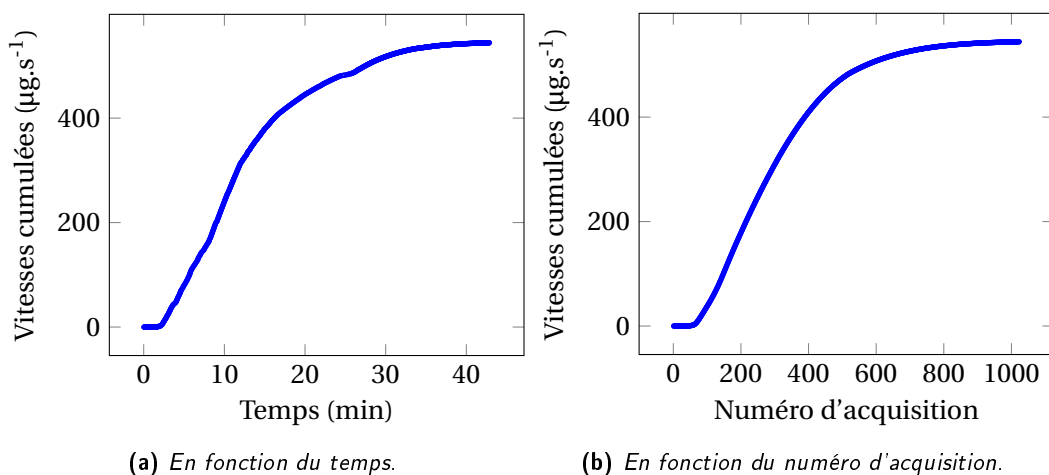


Figure 55 – Vitesses cumulées de MMA en fonction du temps ou du numéro d'acquisition.

t_{i-1} . Lorsqu'une acquisition n'a pas été prise en compte, le largeur sera double. L'aire calculée ainsi le sera aussi. De la même manière, les défauts se compensent lorsque la masse cumulée est tracée en fonction du temps (figure 55 b), alors qu'ils sont visibles quand la masse détectée cumulée est fonction du numéro d'acquisition (figure 56 b).

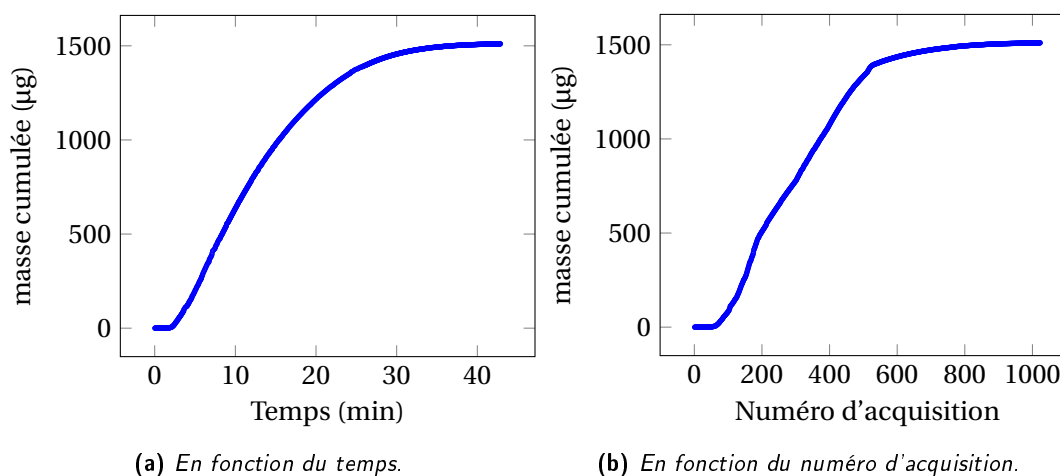


Figure 56 – Masse cumulée.

Pour obtenir la courbe du taux de conversion en fonction du temps, il est nécessaire d'utiliser l'équation sur les aires calculées. En effet, si les points des vitesses sont utilisés, la non linéarité de la courbe des temps impliquera une déformation de la courbe en fonction du temps (figure 57).

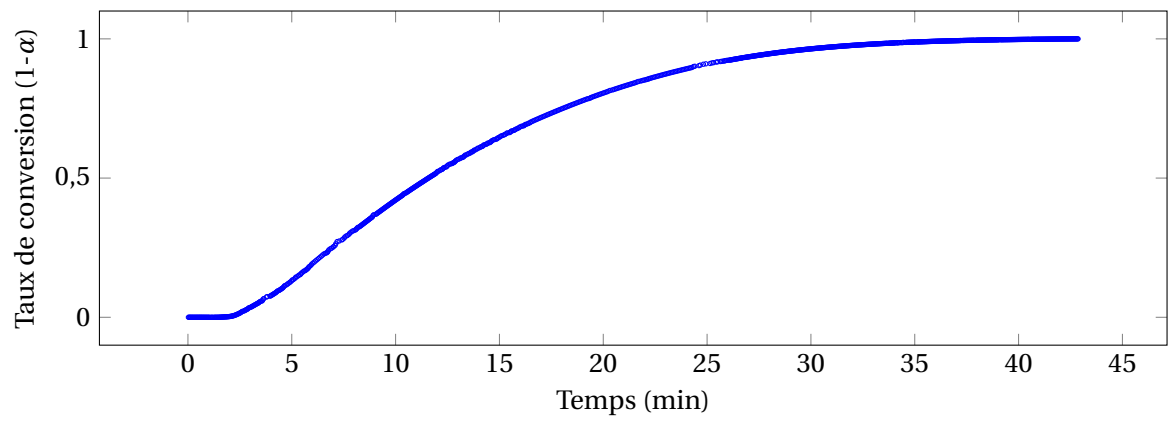


Figure 57 – *Taux de conversion.*

Les résultats présentés, dans la partie IV au chapitre 3, sont la teneur, la vitesse d'émission, la masse cumulée ou le taux de conversion en fonction du temps.

ANNEXE 4 : EXPÉRIENCES EFFECTUÉES SUR LE PMMA

Présentation des différentes expériences effectuées sur le PMMA.

Tableau 19 – Noms et paramètres des différentes expériences effectuées sur le PMMA.

Nom	$m_{\text{échantillon}}$ mg	Précurseur	Atmosphère	t_{reac} ms	T °C	$\beta_{\text{commandé}}$ K.min ⁻¹	$\beta_{\text{réel}}$
Sous atmosphère inerte en condition non-isotherme							
PMMA-0-grad-2,5-1	5,25	H ₃ O ⁺	N ₂	250	/	2,5	1,21
PMMA-0-grad-5-2	4,06	H ₃ O ⁺	N ₂	200	/	5	3,77
PMMA-0-grad-10-3	3,7	H ₃ O ⁺	N ₂	100	/	10	9,02
PMMA-0-grad-10-4	5,4-5,7	H ₃ O ⁺	N ₂	50	/	10	9,40
PMMA-0-grad-10-5	4,7-5	C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	N ₂	200	/	10	9,29
PMMA-0-grad-20-6	4,1	H ₃ O ⁺	N ₂	25	/	20	17,57
PMMA-0-grad-40-7	4,05-4,45	H ₃ O ⁺	N ₂	30	/	40	34,92
Sous atmosphère oxydante en condition non isotherme							
PMMA-100-grad-10-8	4	H ₃ O ⁺	O ₂	100	/	10	
PMMA-100-grad-10-9	4	C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	O ₂	150	/	10	
PMMA-5-grad-10-10	4,05	H ₃ O ⁺	5O ₂ -95N ₂	100	/	10	
Sous atmosphère inerte en condition isotherme							
PMMA-0-iso-330-12	6,9	H ₃ O ⁺	N ₂	200	330	/	
PMMA-0-iso-340-13	3,45	H ₃ O ⁺	N ₂	200	340	/	
PMMA-0-iso-350-14	2,45	H ₃ O ⁺	N ₂		350	/	
PMMA-0-iso-360-15	3	H ₃ O ⁺	N ₂		360	/	
PMMA-0-iso-370-16	2,7	H ₃ O ⁺	N ₂	150	370	/	
PMMA-0-iso-370-17	2,1	H ₃ O ⁺	N ₂	150	370	/	
Sous atmosphère oxydante en condition isotherme							
PMMA-5-iso-370-18	2	H ₃ O ⁺	5O ₂ -95N ₂	150	370	/	
PMMA-10-iso-370-19	2,6	H ₃ O ⁺	10O ₂ -90N ₂	150	370	/	
PMMA-50-iso-370-20	2,85	H ₃ O ⁺	50O ₂ -50N ₂	150	370	/	
PMMA-100-iso-370-21	1,85-2,4	H ₃ O ⁺	O ₂	150	370	/	
PMMA-100-iso-370-22	2,1	H ₃ O ⁺	O ₂	150	370	/	

Pour plus de simplicité les noms des expériences effectuées ont été choisis de telle sorte que les conditions expérimentales y soient incorporées. PMMA-xxx-yyy-zzz-www avec :

- xxx : le pourcentage d'oxygène dans le mélange azote oxygène,
- yyy : le type de dégradation
 - iso pour isotherme
 - grad pour non isotherme,
- zzz : correspond à la température si isotherme et à la rampe si gradient,
- www : le numéro de l'expérience.

ANNEXE 5 : MESURE DE MASSES EXACTES ET CALIBRATION

Le spectromètre de masse mesure avec une grande précision les fréquences cyclotroniques des ions présents dans la cellule de mesure. Le but de la calibration est d'obtenir la masse exacte des ions à partir de leur fréquence cyclotron. Pour cela, nous introduisons deux composés connus : le précurseur (H_3O^+ m/z 19,018) et un calibrant ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$ m/z 115,0359), afin de pouvoir mettre en relation leur fréquence cyclotronique et leur masse. Le but est de trouver les paramètres a et b de l'équation de calibration présentée (cf. chapitre 2.2.2, p. 58). Cependant, la fréquence cyclotronique d'un paquet d'ions de masse donnée dépend du nombre d'ions le composant. Donc la méthode couramment utilisée est de commencer par calibrer en masse avec le précurseur et le calibrant. La calibration obtenue permet de réduire les formules brutes possibles pour les rapports m/z détectés. Une formule brute est ensuite attribuée à chacun des pics, en regardant les écarts de masse entre l'ion attribué et la masse de l'ion détecté. Lorsque les écarts en masse sont inférieurs à 1 centième d'unité de masse, la calibration est considérée comme correcte. Pour illustrer ce point, quatre calibrations sont effectuées sur les masses présentes sur le spectre de masse présenté figure 3.16 et les résultats sont répertoriés dans le tableau 20.

Calibration 1 les calibrants sont le précurseur (l'ion H_3O^+ , m/z 19,0184), et le difluorobenzène protoné ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$, m/z 115,0359).

Calibration 2 les calibrants sont le précurseur (l'ion H_3O^+ , m/z 19,0184), et l'ion méthacrylate de méthyle (l'ion $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$, m/z 101,0636).

Calibration 3 tous les ions minoritaires sont des calibrants (l'ion $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$, m/z 87,0446 ; l'ion $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$, m/z 73,0653 ; l'ion $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$, m/z 69,0340, l'ion $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$, m/z 54,0344 ; et l'ion CH_5O^+ , m/z 33,0331).

Calibration 4 tous les ions précédemment cités.

Pour les calibrations 3 et 4, la loi de calibration est ajustée sur les calibrants en utilisant la méthode des moindres carrés. Le pic présent à la masse 50,7354 correspond au pic lié à l'harmonique du premier ordre du pic majoritaire du MMA.

La calibration possédant un écart type minimal est la calibration 3, celle où tous les ions rentrant en compte dans la calibration possèdent des intensités comparables.

La déviation en masse qui peut être observée sur les composés m/z 101 et 102, s'explique par l'importance du nombre d'ions à ces masses-là. En effet, la fréquence cyclotron d'un paquet d'ions

Tableau 20 – Masses exactes et écart en masse pour quatre calibrations différentes ainsi que l'intensité et les formules brutes des ions détectés. En bleu correspondent aux pics ayant servi de calibrant en masse pour la calibration.

Masse m/z	Calibration 1	Calibration 2 Δm (*1000 u.) ($m_{exp} - m_{th}$)	Calibration 3	Calibration 4	Ions	Intensités Sans unité
19,0184	0,0	0,0	-3,2	-1,7	H ₃ O ⁺	96,74
33,0331	1,2	2,7	-3,0	-0,9	CH ₅ O ⁺	0,76
50,7354						1,57
54,0344	9,6	15,9	6,0	8,5	C ₃ H ₄ N ⁺	0,78
69,0340	9,4	21,0	7,8	10,1	C ₄ H ₅ O ⁺	2,86
73,0653	-2,9	10,3	-3,7	-1,6	C ₄ H ₉ O ⁺	3,87
87,0446	-9,6	10,3	-7,0	-5,6	C ₄ H ₇ O ₂ ⁺	2,41
101,0636	-28,0	0,0	-20,8	-20,5	¹² C ₅ H ₉ O ₂ ⁺	59,5
102,054					¹³ C ¹² C ₄ H ₉ O ₂ ⁺	3,58
103,035					¹³ C ₂ ¹² C ₃ H ₉ O ₂ ⁺	0,53
115,0359	0,0	37,4	12,9	11,8	C ₆ H ₅ F ₂ ⁺	5,81
	12,04	12,66	10,44	10,50	Écart type $\sigma_{\Delta m}$ (*1000)	

dépend de sa taille, le pic à la masse m/z 101 est ultra majoritaire, c'est pourquoi il possède un tel écart.

Résumé

Étude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères

Les matériaux polymères sont aujourd'hui très présents dans notre environnement. La connaissance du cycle de vie de ces matériaux, de la production à leur destruction, devient importante pour nos sociétés. Par exemple, ces matériaux peuvent émettre des Composés Organiques Volatils (COV) qui sont souvent toxiques et leur impact sur le milieu doit être évalué. L'objectif de ce travail de thèse a été de développer une méthode pour identifier et quantifier ces émissions. La difficulté provient de la grande diversité de ces composés. Par ailleurs, la méthode nécessite une fréquence de mesure élevée (temps réel) souvent incompatible avec les techniques actuelles. Une solution analytique couplant un four et un spectromètre de masse haute résolution associé à une méthode d'ionisation chimique contrôlée a été développée. Celle-ci est basée sur un spectromètre FT-ICR compact à bas champ magnétique, couplés à l'ionisation chimique contrôlée par transfert de proton à partir de l'ion H_3O^+ .

La validation de cette méthode pour l'analyse de gaz traces a été effectuée au LPGP, sur un système de dépollution par plasma froid. Les résultats de dégradation de l'acétaldéhyde en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur sont présentés. L'ionisation par PTR conduit habituellement à la molécule protonée ce qui simplifie l'identification. Cependant, des fragmentations peuvent être observées. L'utilisation d'un précurseur d'ionisation chimique plus lourd et moins réactif que H_3O^+ pourrait minimiser ces phénomènes. L'utilisation du difluorobenzène protoné a été testée et comparée à celle de l'ion H_3O^+ et confirment l'intérêt du nouveau précurseur. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un matériau très répandu : plexiglas. Sa dégradation est *a priori* relativement simple puisqu'il s'agit très majoritairement d'une dépolymérisation, accompagnée de la formation de produits minoritaires. La dégradation du PMMA a été étudiée sous atmosphère inerte, puis oxydante. Les résultats obtenus sont présentés : produits émis, bilan en masse et apport du suivi en temps réel de la dégradation, montrant, en particulier, que les produits minoritaires sont émis après le monomère.

Mots-clés : dégradation thermique - oxydation - polymère - ionisation chimique - FT-ICR - spectrométrie de masse - PMMA - plasma - COV - PTRMS - mesure en temps réel.

Abstract

Study of VOC emitted by thermal and oxidative degradation of polymeric materials

Polymeric materials are now ubiquitous in our environment. Knowledge of the life cycle of these materials from production to destruction becomes important for our societies. For instance, plastics may release Volatile Organic Compounds (VOCs) are often toxic and their impact on the environment must be evaluated. The aim of this thesis work is the development of a method for identification and quantification of these emissions. The difficulty arises from the wide variety of those compounds. Moreover, the desired method requires a high measurement rate ("real time") often incompatible with existing techniques. An analytical device coupling a furnace and a high-resolution mass spectrometer associated with a controlled chemical ionization method has been developed. This device is based on a low magnetic field FT-ICR compact mass spectrometer used with controlled chemical ionization by proton transfer from H_3O^+ ion (PTRMS).

The validation of this instrument for trace gas analysis has been performed at LPGP, using a nonthermal plasma depollution device. The results of acetaldehyde degradation according to operating conditions in the discharge reactor are presented. PTR ionization usually leads to the protonated molecule, so that identification is simplified. However fragmentations are sometimes observed. Use of a chemical ionization precursor ion heavier and less reactive than H_3O^+ may minimize these drawbacks. Protonated difluorobenzene was selected as a precursor and its reactivity was tested and compared with H_3O^+ reactivity and confirm the interest of the new precursor. Polymethyl methacrylate (PMMA) is a widespread material : plexiglas. Its degradation process is relatively simple since it consists in predominant depolymerization, along with formation of minor products. Degradation of PMMA has been studied under inert, then oxidative atmosphere conditions. The presented results include identification of minor products and mass balance under different temperature conditions. Real-time monitoring of VOC emission showed time differences in emission peaks of MMA monomer and minor products, each of them being emitted slightly later than MMA.

Key-words : thermal degradation - oxidative degradation - polymer - chemical ionization - FT-ICR mass spectrometry - PMMA - plasma - VOC - PTR - real-time measurement.