

DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYMÈRES

Performances comparées de deux chaînes analytiques

Cette étude a pour objectif de comparer les performances de deux techniques analytiques de couplage lors de la dégradation thermo-oxydative d'un polyamide 11 :

- Désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (DT/CG/SM),
- Désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse / spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (DT/CG/IRTF).

Ces techniques s'avèrent complémentaires, la détection de masse restant cependant à privilégier.

Lors des opérations de mise en œuvre à chaud des polymères organiques (extrusion-calandrage, extrusion-soufflage, injection-moulage, roto-moulage, enduction,...), il y a souvent émission de monomères résiduels, des éléments les plus volatils des nombreux additifs et de gaz et vapeurs provenant de la dégradation thermique commençante. L'évaluation des risques au poste de travail impose d'identifier aussi complètement que possible ces constituants solides, liquides ou gazeux. Ces opérations peuvent être simulées au laboratoire en soumettant les matériaux à des cycles thermiques aussi proches que possible des cycles réels.

CHOIX DU POLYMÈRE D'ESSAI

La plupart des polymères synthétiques sont issus de la pétrochimie. On les classe habituellement en trois familles : les thermoplastiques, les

thermodurcissables et les élastomères. Leur fabrication, leur transformation, l'amélioration de leur résistance aux agents physiques ou chimiques nécessite l'utilisation de nombreux additifs :

- anti-oxydants, anti-UV, anti-ozonants (améliorent la tenue à l'air et à la lumière),
- stabilisants (augmentent la température de dégradation thermique commençante),
- plastifiants (apportent la plasticité du polymère et sa résistance aux chocs),
- ignifugeants (améliorent ou apportent la résistance au feu).

À des températures variables suivant le type de polymère, des modifications irréversibles se produisent, se traduisant par la libération de gaz et vapeurs et une perte de masse rapidement significative. Sous l'effet de la chaleur, les macromolécules se scindent en fragments d'autant plus petits que la température est plus élevée.

Le matériau choisi pour cette étude est le polyamide 11 (Rilsan A) dont un échantillon nous a été fourni par le Centre d'Etudes et Recherches

- Polymères
- Produit de dégradation
- Analyse chimique
- Méthodologie

► *Alain MASSON, Jean-Claude PROTOIS*
INRS, Département Métrologie des polluants

THEMAL DEGRADATION OF POLYMERS. PERFORMANCE COMPARISON OF TWO ANALYTICAL CHAINS.

The aim of this study is to compare performance of two analytical coupling methods during degradation by thermal oxidation of a polyamide 11:

- thermal desorption / gas chromatography / mass spectrometry (TD/GC/MS),
- thermal desorption / gas chromatography / Fourier transform infrared spectroscopy (TD/GC/FTIR).

These methods turn out to be complementary, however mass detection should be favored.

- Polymers
- Degradation product
- Chemical analysis
- Methodology

d'ATOFINA. Ce polyamide 11 est un polymère thermoplastique technique de haut poids moléculaire occupant une position moyenne dans la pyramide des performances de stabilité thermique des matériaux les plus courants (cf. Figure 1).

Il a des propriétés remarquables de tenue thermique et chimique, une bonne résistance au fluage et aux pressions élevées, un coefficient de friction bas et une exceptionnelle résistance à l'abrasion. Toutes ces qualités en font un matériau de choix pour de nombreuses applications :

- canalisations de fluides,
- industries de l'automobile,
- emballages,
- habitat,
- sports et loisirs.

Il admet tous les types de mise en œuvre : injection, extrusion, extrusion-soufflage, thermoformage, enduction, rotomoulage,...

Les différentes étapes de synthèse du polyamide 11 sont décrites dans l'encadré ci-contre ; elles comprennent : la transesterification de l'acide ricinoléique du ricin par le méthanol en ricinoléate de méthyle, la pyrolyse de cet ester qui fournit de l'undécénoate de méthyle et un sous-produit : l'heptanal, l'hydrolyse de l'undécénoate de méthyle pour le transformer en acide undécénoïque, la bromuration de l'acide undécénoïque en acide 11-bromoundécénoïque et la polycondensation de l'aminoacide en polyamide.

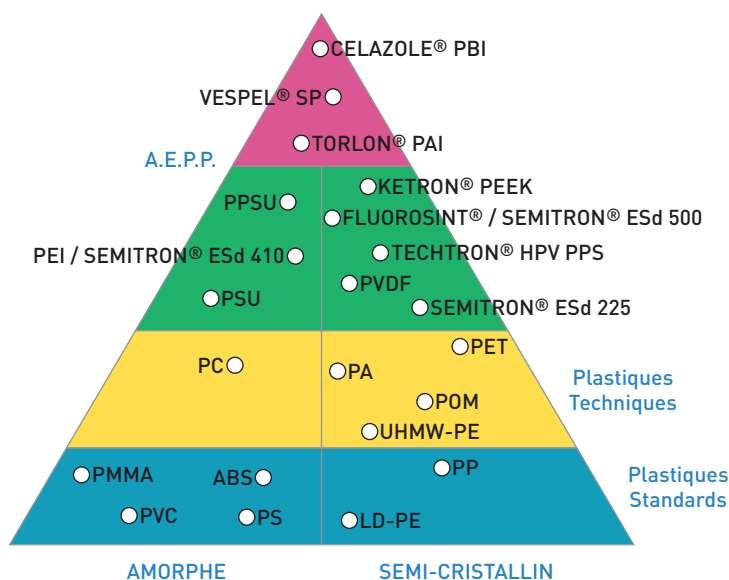
Parmi les produits formés lors de la dégradation thermique de ce polymère, il conviendra de distinguer ceux éventuellement issus des sous-produits de ce procédé de synthèse.

DÉGRADATION THERMIQUE - MÉTHODOLOGIE

L'échantillon préalablement pesé (environ 5 mg) est placé dans une nacelle de quartz au cœur d'un tube également en quartz. Un four tubulaire programmable assure la montée en température désirée (linéaire, avec

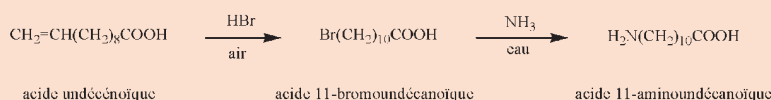
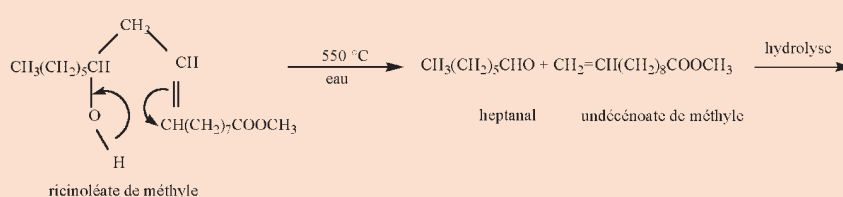
FIGURE 1

Les grandes familles thermoplastiques Major thermoplastic families

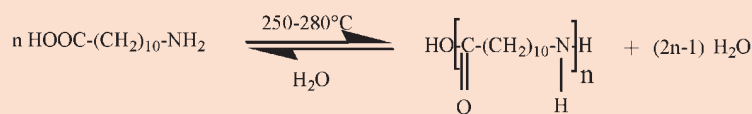


CELAZOLE® PBI : Polybenzimidazole ; VESPEL® SP : Polyimides ; TORLON® PAI : Polyamide-imide ; KETRON® PEEK : Polyether d'ethercétone ; PPSU : Polyphenylsulfones ; FLUOROSINT® : Polytétrafluoroéthylène ; SEMITRON® : Polyacétal ; PEI : Polyetherimide ; TECHTRON® : Sulfure de polyphénylène ; PET : Polytéréphtalate d'éthylène glycol ; PC : Polycarbonate ; PA : Polyamides ; PMMA : Polyméthylmethacrylate ; ABS : Polyacrylonitrile-butadiène-styrène ; PP : Polypropylène ; PVC : Polychlorure de vinyle ; PS : Polystyrène ; PE : Polyéthylène.

SYNTHÈSE DU POLYAMIDE 11

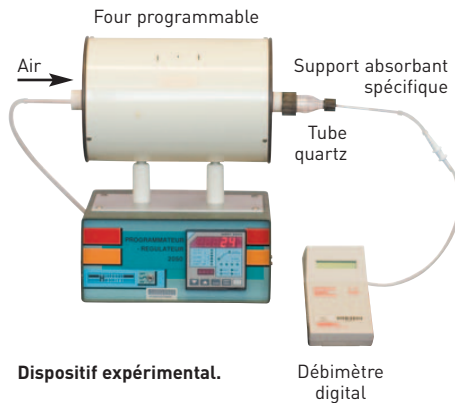


Synthèse de l'acide 11-aminoundécénoïque



Réaction de polycondensation du PA11

palier, ...). Un flux d'air sous faible pression et avec un débit compris entre 10 et 100 ml/min assure le transport des dégagements gazeux vers les systèmes de prélèvement-analyse (cellule à gaz Infra-Rouge, tube de prélèvement, condenseur d'un thermodésorbent...). Un débitmètre digital intégré au montage permet de suivre en continu la stabilité du débit.



PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE

A) CELLULE À GAZ INFRA-ROUGE

Le flux gazeux en provenance du four peut être dirigé vers une cellule à gaz Infra-Rouge (Cellule NICOLET) placée dans une enceinte chauffée pour éviter tout phénomène de condensation.

La visualisation en continu du spectre Infra-Rouge permet d'avoir une première idée des températures d'apparition des gaz et vapeurs de dégradation et de leur composition. La méthode n'est évidemment pas séparative, et elle est d'une sensibilité limitée. Elle fait l'objet de nombreuses publications [1, 2, 3, 4].

B) LE PRÉLÈVEMENT SUR TUBE ADSORBANT

La détermination des gaz et vapeurs de dégradation thermique nécessite leur concentration avant leur séparation par chromatographie en phase gazeuse et leur identification par spectrophotométrie Infra-Rouge ou par spectrométrie de masse [5, 6, 7, 8]. Cette concentration est assurée par passage du flux gazeux sur une phase adsorbante. De nombreux supports d'adsorption, compatibles avec la désorption thermique, sont disponibles : Tenax[®], Carboxen[®], Chromosorb[®], Carbosieve[®], Carbotrap[®],... Cependant, aucun d'entre eux ne permet de couvrir la gamme complète des composés organiques volatils (COV), des plus volatils aux plus lourds en masse moléculaire. Sur la *Figure 2*, on a représenté les meilleurs choix d'adsorbants en fonction de la volatilité des substances, donc de leur point d'ébullition.

Une solution est d'associer plusieurs de ces adsorbants (tubes multi-beds). Dans la présente étude, nous avons choisi de n'utiliser qu'un seul adsorbant, le Chromosorb 106 (SUPELCO), pour sa

capacité à retenir à la fois les composés très volatils et volatils.

C) ANALYSE QUALITATIVE DES PRODUITS DE DÉGRADATION THERMIQUE

Les supports adsorbants échantillonnés sont désorbés thermiquement puis concentrés par cryofocalisation par effet Peltier ou sous azote liquide. Par chauffage "flash", les produits sont ensuite injectés dans une colonne chromatographique qui assure leur séparation, puis sont identifiés par spectroscopie Infra-Rouge ou spectrométrie de masse. Nous présentons ci-après les deux ensembles instrumentaux. Remarquons que ces méthodes ne conviennent pas pour l'analyse de composés thermiquement instables ou trop peu volatils.

Couplage désorption thermique - chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (DT/CG/IRTF)

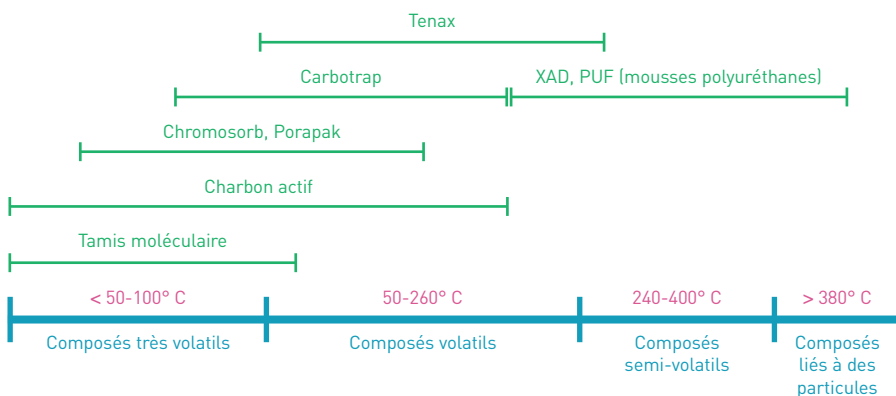
■ *Thermodésorbent* : Chrompack TCT, tube à tube
 Température du four de désorption : 250 °C pendant 8 minutes
 Température du piège froid : - 100° C
 Température de réchauffage du piège et d'injection : montée à 250° C en 3 minutes

■ *Chromatographe en phase gazeuse* : HP 5840
 Colonne : CP wax 52 CB ; longueur : 30 m ; Diamètre intérieur : 0.53 mm ; Épaisseur du film : 1µm
 Température : 40° C pendant 4 min ; 120° C à 15° C par minute ; 190° C à 30° C par minute
 Gaz vecteur : Hélium de 3 à 5 ml/min
 Détecteur : Infra-Rouge à transformée de Fourier

■ *Spectrométrie Infra-Rouge* : NICOLET MAGNA 560 ESP
 Logiciel : OMNIC 6.1
 Détecteur : MCT/A
 Séparatrice : Iodure de Césium
 Résolution : 4 cm⁻¹
 Cellule à gaz : light-pipe de 80 µl, longueur 20 cm, fenêtres en bromure de potassium
 Température de la cellule : 225° C
 Température de la ligne de transfert : 215° C

FIGURE 2

Matériaux adsorbants et température d'ébullition des composés organiques Adsorbant materials and boiling temperature of organic compounds



Couplage désorption thermique - chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (DT/CG/SM)

■ **Thermodésorbeur** : PERKIN ELMER ATD 400

Température du four de désorption : 200 °C pendant 10 minutes

Température du piège froid : - 30 °C

Réinjection : de - 30 °C à 250 °C pendant 1 minute à raison de 40 °C par seconde

Injection avec division

■ **Chromatographe en phase gazeuse** : PERKIN ELMER Auto System XL GC

Logiciel de traitement des données : Turbo Mass 4.4.0

Colonne : CP-wax 52 CB ; longueur 30 m ; diamètre intérieur : 0,53 mm ; épaisseur du film : 1 µm

Température : 40 °C pendant 4 minutes ; 120 °C à 15 °C par minutes ; 190 °C à 30 °C par minute

■ **Spectromètre de masse** : PERKIN ELMER Turbo Mass Gold

Mode d'ionisation : impact électronique

Résolution : 1 000 à 1 500 U.M

tion de la température. Les prélèvements de gaz et vapeurs émis ont été réalisés sur les plages de température suivantes :

25 °C – 200 °C

200 °C – 300 °C

380 °C – 410 °C

CHOIX DES TEMPÉRATURES D'ESSAI

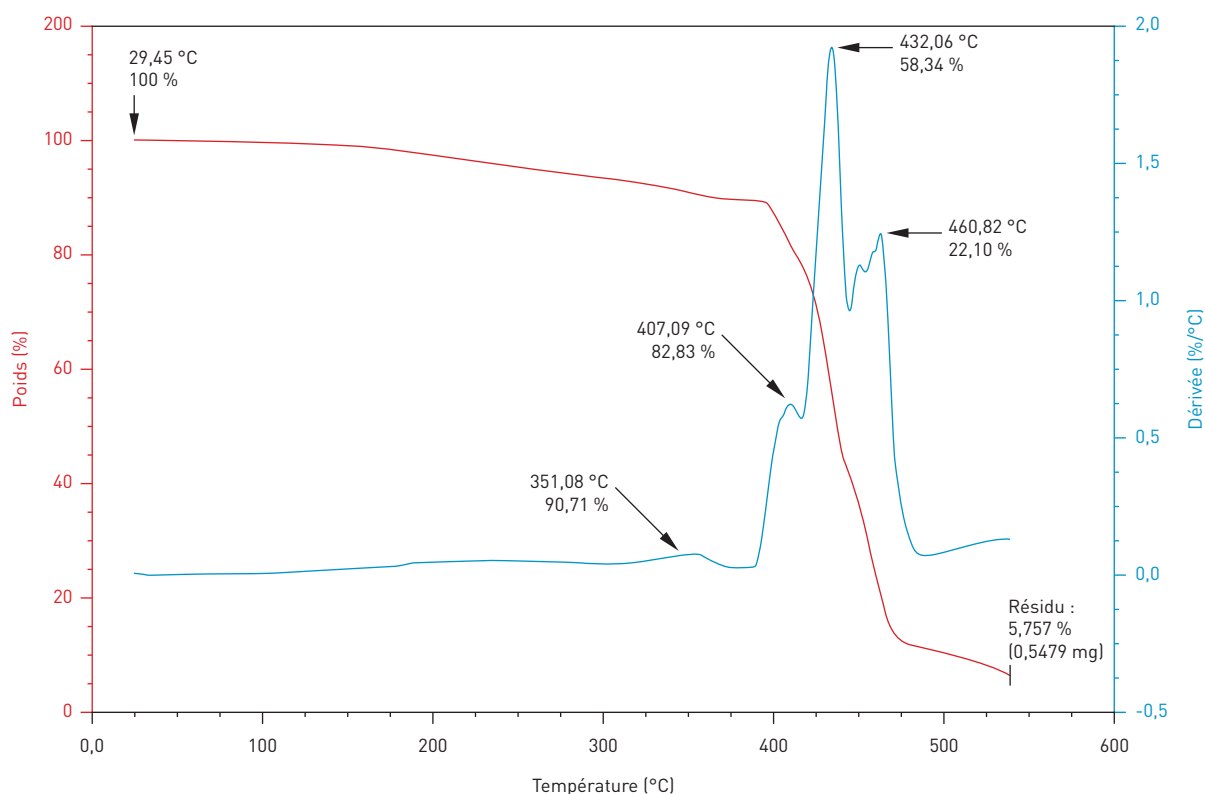
Le thermogramme de la *Figure 3* et sa dérivée traduisent la perte de poids du polyamide 11 et ses variations en fonc-

RÉSULTATS

Les chromatogrammes obtenus dans ces trois plages de température par les deux techniques d'analyse sont représentés *Figures 4 à 9*. Le bilan comparatif des produits identifiés est présenté *Tableau 1*.

FIGURE 3

Analyse thermogravimétrique Thermogravimetric analysis



Masse de l'échantillon : 9 mg.
Gradient de température : 8 °C/min.
Gaz : air.

TABLEAU I

Bilan des produits identifiés selon les deux techniques de couplage
 Review of products identified using both coupling methods

Nom du composé	Couplage DT-CG/IRTF	Couplage DT-CG/SM	Nom du composé	Couplage DT-CG/IRTF	Couplage DT-CG/SM
eau	*		acide acétique	*	*
1-pentène	*		acide 2-méthylpropanoïque		*
1-hexène	*	*	acide butanoïque	*	*
4-méthyl-1-pentyne		*	acide 4-hydroxybutanoïque		*
acétaldéhyde	*	*	acide benzoïque		*
propanal	*	*	acide propénoïque	*	
butanal	*	*	formiate de méthyle	*	
pentanal	*	*	1,2-époxypropane	*	
heptanal		*	furane	*	*
octanal		*	méthylfurane		*
benzaldéhyde	*	*	1,4-diméthylfurane		*
2-méthylbenzaldéhyde		*	2,3-dihydrofurane	*	
2-hydroxybenzaldéhyde		*	tétrahydrofurane	*	
furfuraldéhyde	*	*	nitrométhane	*	*
propénal	*	*	N,N-diméthylformamide		*
2-buténal	*	*	acide cyanhydrique	*	*
méthanol	*	*	acide isocyanique	*	*
éthanol	*	*	isocyanate de méthyle	*	
1-butanol		*	isocyanate d'éthyle	*	
2-propène-1-ol	*	*	isocyanate de propyle	*	
phenol		*	acétonitrile	*	*
acetone	*	*	propionitrile	*	
2-butanone	*	*	butyronitrile	*	
cyclopentanone		*	pentanenitrile		*
acétophénone		*	propènenitrile	*	*
3-butène-2-one	*	*	butènenitrile	*	*
2-cyclopentènone	*	*	2-méthylpropènenitrile		*
1-hydroxy-2-propanone	*		pentènenitrile		*
2-pentène-2-one	*		hexanonitrile		*
2[5H]-furanone	*	*	nonanenitrile		*
butyrolactone	*	*	décanenitrile		*
tétrahydro-2H-pyrane-2-one		*	cyclobutanecarbonitrile		*
benzène	*	*	cycloheptylcyanide		*
toluène		*	1-allylazétidine		*
styrène	*	*	benzonitrile	*	*
méthylstyrène	*	*	benzyle nitrile		*
2,3-benzofurane	*	*	pyrrole	*	
indène		*	pyridine	*	
naphtalène		*	méthylpyridine		*
2-méthylnaphtalène		*	3-pyridinecarbonitrile		*
acide formique	*	*			

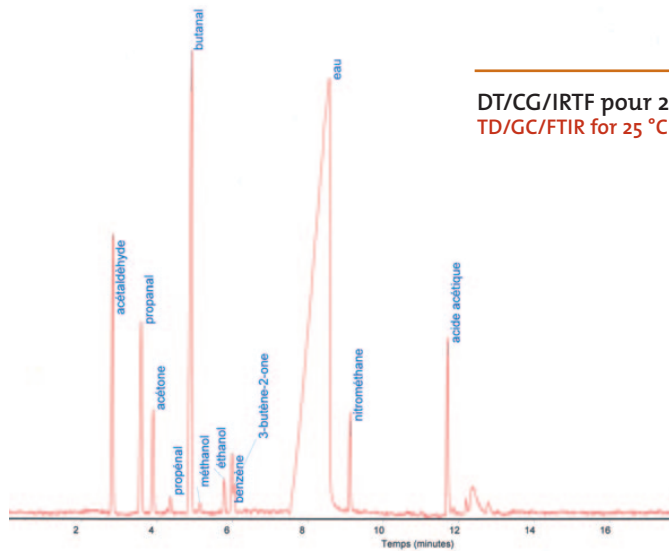
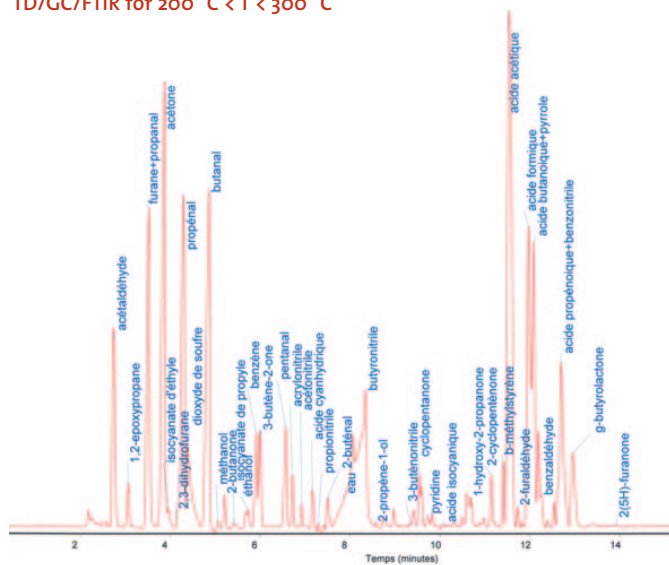


FIGURE 6

DT/CG/IRTF pour $200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
 TD/GC/FTIR for $200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$



* La présence d'acide isocyanique ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$) dans les gaz et vapeurs de dégradation n'a été que rarement enregistrée lors de la dégradation thermique de polymères azotés. En effet, cette substance, très toxique, semble peu stable thermiquement et donne facilement naissance à l'acide cyanurique et à des oligomères liquides. Par ailleurs, l'acide isocyanique en présence de traces d'eau se transforme rapidement en ammoniac et gaz carbonique.

FIGURE 8

DT/CG/IRTF pour $380\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 410\text{ }^{\circ}\text{C}$
 TD/GC/FTIR for $380\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 410\text{ }^{\circ}\text{C}$

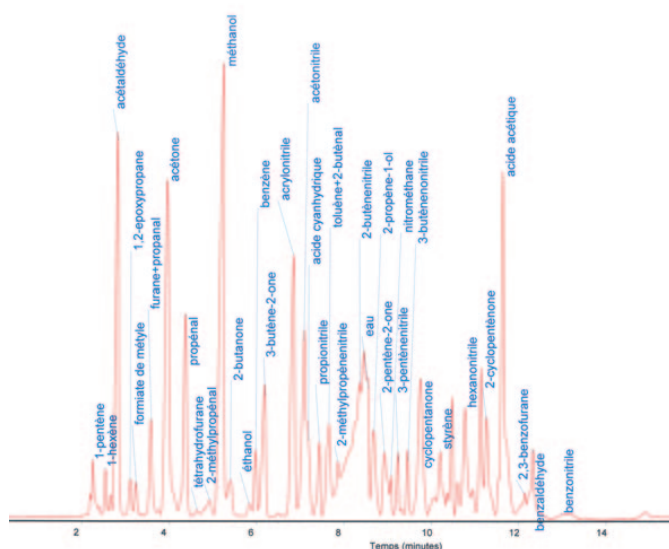


FIGURE 4

DT/CG/IRTF pour $25\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
 TD/GC/FTIR for $25\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

FIGURE 6BIS

Chemigramme réalisé sur la bande étroite $721\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ permettant d'isoler les pics du pyrrole et de l'acide cyanhydrique identifiés grâce à leur spectre Infra-Rouge
 Chemigram for $721\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ narrow band allowing pyrrole and cyanohydric acid peaks to be isolated from their IR spectrum

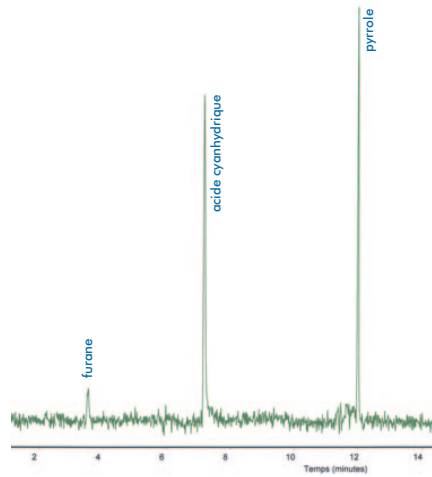


FIGURE 8BIS

Chemigramme réalisé sur la bande étroite $723\text{-}729\text{ cm}^{-1}$ permettant d'isoler les pics du toluène et du 2-buténitrile
 Chemigram for $723\text{-}729\text{ cm}^{-1}$ narrow band allowing toluene and 2-butenitrile peaks to be isolated

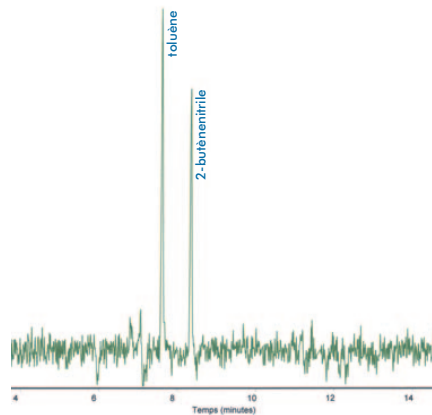


FIGURE 5

DT/CG/SM pour 25 °C < T < 200 °C
TD/GC/MS for 25 °C < T < 200 °C

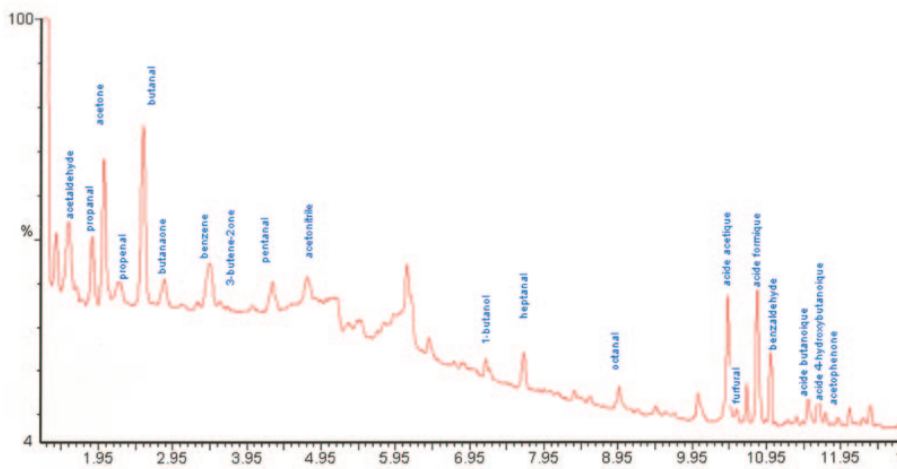


FIGURE 5BIS

Fragments spécifiques (selected ion monitoring) du chromatogramme de la figure 5 ($m/z = 78$: benzène, styrène, benzaldéhyde)

Specific fragments (selected ion monitoring) of chromatogram shown in Figure 5 ($m/z = 78$: benzene, styrene, benzaldehyde)

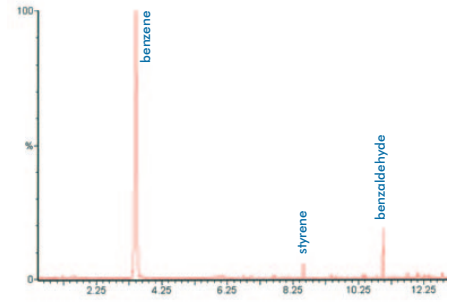


FIGURE 7

DT/CG/SM pour 200 °C < T < 300 °C
TD/GC/MS for 200 °C < T < 300 °C

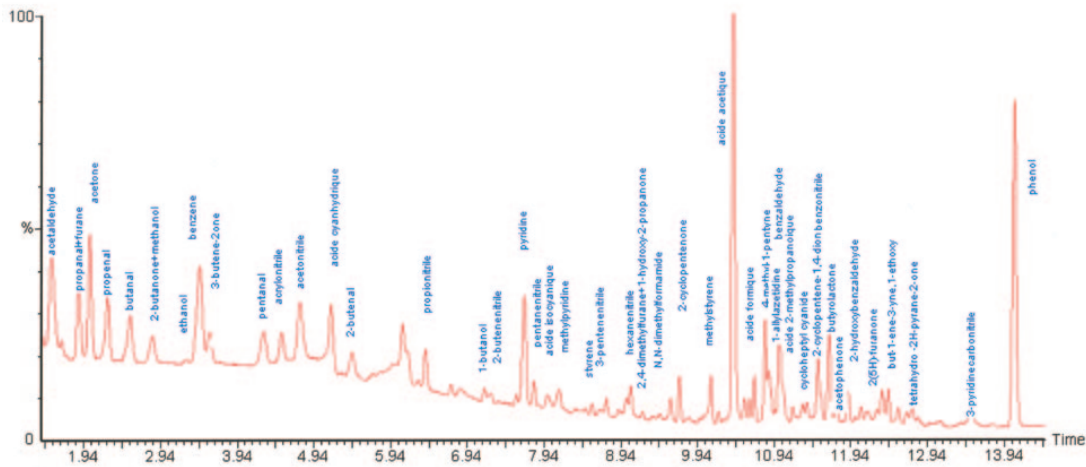
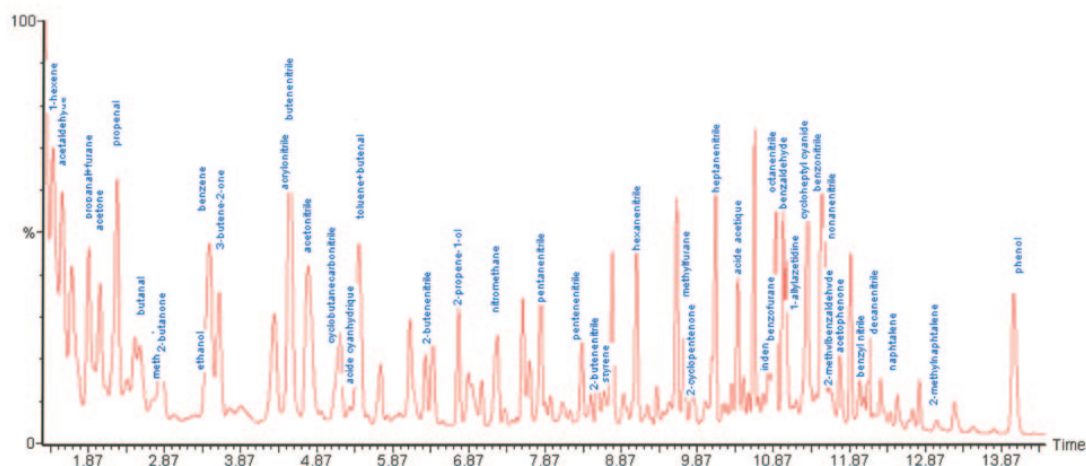


FIGURE 9

DT/CG/SM pour 380 °C < T < 410 °C
TD/GC/MS for 380 °C < T < 410 °C



CONCLUSION

La nature et le nombre des produits de dégradation thermique étant fonction des plages de température considérées, il est essentiel de bien les déterminer par analyse thermogravimétrique. Celle-ci révèle en effet des transformations telles que déshydratation, désolvatation, déshydroxylation, décarbonatation, décomposition des matières minérales ou organiques, cinétique des réactions, présence de solvant et monomères résiduels, taux de charge dans les matières plastiques...

Cet exemple de dégradation thermique d'un échantillon de polyamide 11 montre l'intérêt des systèmes de couplage : désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse ou Infra-Rouge. Ces systèmes allient rapidité, fiabilité et spécificité.

La détection de masse est préférable à la détection Infra-Rouge pour les composés de masse moléculaire moyenne et élevée. L'intensité du courant ionique total confère à la détection par masse une bonne sensibilité sur

ces molécules, notamment celles ayant une structure aromatique : acétophénone, benzophénone, phénol,... En mode SIM, la détection par masse accroît la sensibilité dans la recherche de molécules spécifiques. La sélection des ions au-delà de $m/z = 18$ permet d'augmenter le rapport signal/bruit en s'affranchissant du problème causé par la présence d'eau dans les vapeurs de dégradation.

En revanche, avec la spectrométrie de masse, on éprouve parfois quelques difficultés à différencier certains isomères. Elle identifie mal les 2-butènenitrile, 3-butènenitrile et pyrrole dont les spectres sont très proches. En outre, la spectrométrie de masse n'est pas très performante en ce qui concerne les substances très volatiles car leurs spectres ne présentent que peu de fragments, souvent confondus avec l'air résiduel. C'est ainsi que l'acide cyanhydrique pose des problèmes d'identification.

La spectroscopie Infra-Rouge détecte et identifie les molécules de bas poids moléculaire (à l'exception des molécules constituées des mêmes atomes comme le dichlore). En cas

d'absence de référence dans les librairies de spectres, elle permet néanmoins de mieux préciser la nature des fonctions chimiques présentes dans la structure de la molécule. Sa faible sensibilité nécessite cependant l'injection dans la colonne chromatographique de plus grandes quantités de produit, d'où une résolution moindre des pics chromatographiques dans la cellule à gaz.

Les deux méthodes ont donc chacune leurs avantages et inconvénients. Il convient de les utiliser si possible de manière complémentaire. Compte tenu du grand nombre de constituants présents dans les gaz et vapeurs de dégradation thermique, la détection de masse est cependant à privilégier, d'autant plus que la mise en oeuvre de cette technique est sans cesse simplifiée.

Reçu le 29/06/2004
Accepté le 07/10/2004

BIBLIOGRAPHIE

[1] METAYER J.P., BECCARD D., BROCCAS J.M. - Analyse d'un PVC par le couplage ATG-IRTF, Caoutchoucs et plastiques, 1988, 675.

[2] WIEBOLDT R.C., ADAMS G.E., LOWRY S.R., ROSENTHAL R.J. - Analysis of vinylchloride polymer by TGA-FTIR In : American Laboratory, 1988, 70-76.

[3] WIEBOLDT R.C., LOWRY S.R., ROSENTHAL R.J. - TGA/FT-IR : Thermogravimetric Analysis with Fourier Transform Infrared Detection of Evolved Gases, *Mickrochimica Acta.*, 1988 (1), pp.179-182.

[4] COMPTON D.A.C., LOEB D. - A dedicated TGA/FTIR Instrument for the Analysis of the effluent gases from thermogravimetric analyzer, North American Thermal Analysis. Soc. Conference 1987, pp. 366-369.

[5] NISHIO E., IKUTA M., HIRASHIMA T., KOGA J. - Pyrolysis - GC/FTIR Analysis for Silane Coupling Treatment of Glass Fibers, *Applied Spectroscopy*, 1989, 43, 7, pp.1159-1164.

[6] BROWN R.S., LENNON J.J. - Factors Affecting Sensitivity in Lightpipe Gas Chromatography Fourier Transform Infrared Interfaces, *Applied Spectroscopy*, 1991, 45, 4, pp.666-672.

[7] COOPER J.R., TAYLOR L.T. - GC/FTIR Experimental Considerations in the Separation of Complex Hydrocarbon Mixtures Using Fused Silica Columns, *Applied Spectroscopy*. Vol 38, N° 3, 1984, pp. 366-370.

[8] BOUJILA J., RAFFIN G., ALAMERCERY S., WATON H., SAMGLAR C., GRENIER-LOUSTALOT M.F. - *Polymers and Polymer Composites*, 2003, 15, pp. 345 - 357.