

CHROM. 8877

RÉALISATION D'UN PYROLYSEUR À FILAMENT À TEMPÉRATURE RÉGULÉE

ÉTUDE DES MACROMOLÉCULES ÉPOXYDIQUES PAR LA PYROLYSE COUPLÉE À LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

CLAUDE WAYSMAN, DANIEL MATELIN et CUONG LUU DUC

Groupe d'Étude et de Recherche du Médicament UER des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Grenoble, Domaine de la Merci, 38700 La Tronche (France)

(Reçu le 15 septembre 1975)

SUMMARY

Regulated-temperature pyrolyzer for gas chromatography. Application to the study of epoxy polymers

A new, regulated-temperature pyrolyzer has been built for gas chromatography. The instrument characteristics are: a temperature rise time of less than 5 msec; the filament resistance is a linear function of the temperature; and the reproducibility is greatly improved. Using this device, pyrolysis-gas chromatography was applied to the qualitative analysis of the diglycidyl ether of Bisphenol A and derivatives.

INTRODUCTION

L'étude des macromolécules par chromatographie en phase gazeuse (CGL) est restée pendant longtemps dans un domaine très restreint. Cette limite est due à l'impossibilité de séparer et d'identifier des polymères et des produits non volatils par la CGL seule. L'apport de la pyrolyse ouvre un champ d'action nouveau à la chromatographie. La pyrolyse, ou décomposition thermique, fractionne les solides et les produits non volatils^{1,2} en donnant un pyrolysat. Le couplage de la pyrolyse avec la CGL donne alors un pyrogramme caractéristique³ de la macromolécule.

La technicité des pyrolyseurs^{4,5} a beaucoup évolué depuis le temps des fours qui ont été suivis par des filaments à température non régulée, puis par des filaments à température limitée et enfin par des filaments à température régulée. Le produit à analyser était simplement placé dans les fours dans lesquels circulait un gaz inerte. Le pyrolysat était condensé puis injecté dans le chromatographe. Mais les pertes en produits volatils étaient très importantes et il était presque impossible de reproduire les expériences.

Dans le cas des filaments à température non régulée⁶, la température est pro-

duite par effet Joule dans une enceinte en quartz ou en pyrex dans laquelle circule un gaz vecteur. Les filaments sont en or ou en platine. Dans cette méthode, l'influence de la température est trop importante, elle ne donne pas toujours la même dégradation des polymères et, de plus, la montée en température est trop lente. La méthode dite du "Point de Curie"⁷, c'est à dire un filament à température limitée, a rendu la pyrolyse beaucoup plus intéressante car plus fiable. Dans un champ de radiations de hautes fréquences, un alliage ferromagnétique atteint une température spécifique qui est la température de transition de second ordre. C'est le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. La température est maintenue tant que le champ persiste.

À chaque alliage correspond une température spécifique, elle est comprise entre 300 et 1000°. Lorsque la température spécifique est atteinte, l'alliage devient transparent aux radiations, ainsi le filament reste à une température constante. Toutes les qualités d'une bonne pyrolyse ne sont pas réunies avec les pyrolyseurs à point de Curie. La reproductibilité de la température d'un filament est difficile⁸ et les données de température ne sont pas toujours exactes. Enfin, pour changer de température de pyrolyse, il faut changer d'alliage.

Pour les pyrolyseurs à filament à température régulée⁸⁻¹⁰, le filament en platine thermostaté sert lui-même de sonde thermique. L'unité de régulation contient un circuit électronique de contrôle. On peut atteindre avec précision toute température comprise entre 20° et 1200°. La résistance du filament, donc sa température, ne dépend seulement que de l'étalonnage du potentiomètre. La montée de température est très rapide. De plus, un réglage en continu de la température de pyrolyse permet de réaliser des pyrolyses multiples sur le même échantillon. Les filaments sont de différents diamètres, ils sont interchangeables, ce qui permet de choisir celui qui correspond le mieux au produit à analyser. La quantité de l'échantillon est pesée en même temps que le filament, l'analyse gagne ainsi en précision et en reproductibilité. La montée très rapide et précise en température est aussi un facteur favorable à la reproductibilité.

PRINCIPE DE L'APPAREIL

Dans le but d'étudier des résines époxydiques et en particulier le diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA) par la CGL, nous avons construit, dans un premier temps, un pyrolyseur répondant à toutes les conditions opératoires exigées. Le principe est l'asservissement en température d'un filament en alliage platine iridium¹¹. La gamme de température souhaitée est de 150-1200°. La résistance du filament doit être directement proportionnelle à sa température (Fig. 1).

Il s'agit d'un pont de mesure de résistance dérivé d'un pont de Wheatstone. Un circuit opérationnel SFC 2301 A monté en comparateur détecte l'équilibre ou le déséquilibre du pont et par suite passe respectivement au niveau +15 V ou 0 V. Ceci est mis à profit pour bloquer ou débloquer l'alimentation du filament qui se fait donc à tension constante.

Pendant la phase active de la régulation, la température du filament est inférieure à la température affichée. Une tension constante de +10 V est introduite dans la branche A (l'alimentation du filament) (Fig. 2). Si +U est prise pour référence, on a:

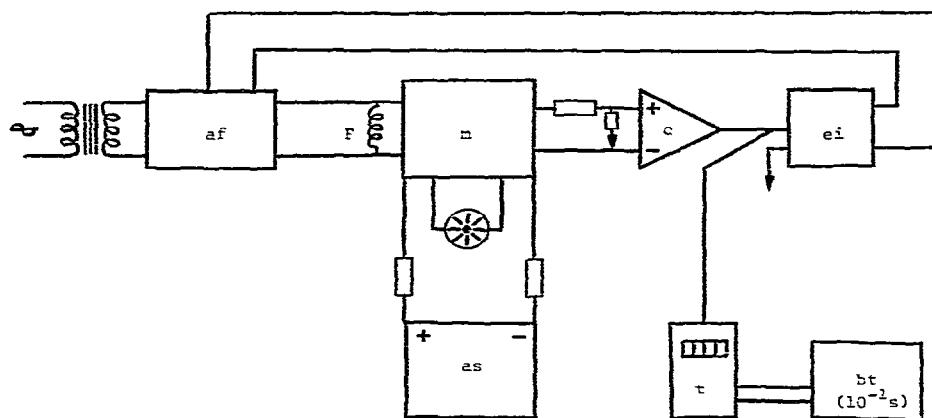


Fig. 1. Principe de l'appareil. af = Alimentation filament; as = alimentation symétrique pont et comparateur; bt = base de temps; c = comparateur; ei = étage d'isolement; F = Filament de pyrolyse; m = pont de mesure; t = affichage de température.

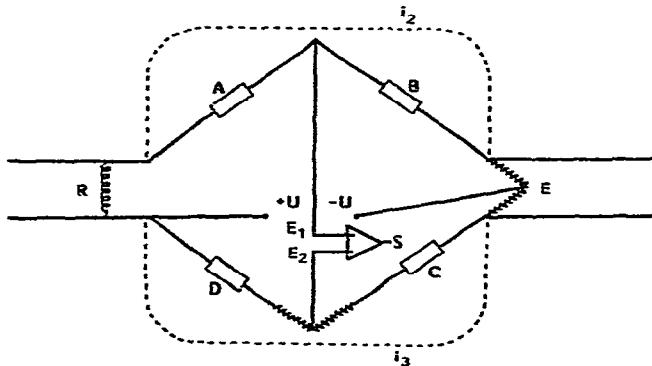


Fig. 2. Système d'asservissement.

$$U_\alpha = 10 + Ri_2 + R_A i_2$$

$$U_\beta = R_D i_3$$

mais aussi

$$U_\alpha = U_T - (R_B + E) i_2$$

$$U_\beta = U_T - (R_C + 1000 - E) i_3$$

à l'équilibre

$$U_\alpha = U_\beta$$

d'où

$$10 + Ri_2 + R_A i_2 = R_D i_3 \quad (1)$$

$$(R_B + E) i_2 = (R_C + 1000 - E) i_3 \quad (2)$$

(1)/(2) donne

$$\frac{10}{i_2} + R + R_A = \frac{R_D}{R_C + 1000 - E} (R_B + E) \quad (3)$$

E (variant de 0 à 1000 Ω) reste petit par rapport à R_C (par construction) i_2 varie peu dans la gamme d'utilisation, si bien que l'on peut simplifier eqn. 3

$$R \approx \frac{R_D}{R_C} \times E + K$$

avec

$$K = \frac{R_D \times R_B}{R_C} R_A - \frac{10}{i_2}$$

Conditions du pont

$$R = 1 \Omega \text{ quand } E = 25 \Omega$$

$$R \approx 6 \text{ K}\Omega \text{ quand } E = 1000 \Omega$$

À l'équilibre, la valeur de R est donc pratiquement linéaire par rapport à E (affichage). Les résultats apparaissent sur la Fig. 3. Quand R correspond à une température inférieure à la température affichée, on a $U_\alpha > U_\beta$. Le comparateur est en position haute par l'intermédiaire d'un étage séparateur commande le déblocage de l'alimentation 0 V, jusqu'à ce que $U_\alpha = U_\beta$. Ce mécanisme se produit chaque fois que $U_\alpha > U_\beta$ (cas des pertes thermiques) si bien que la température du filament est asservie dans une très étroite bande.

La montée en température du filament de pyrolyse est l'un des points les plus importants de la méthode. Cette montée en température doit être instantanée⁸. Dans un ouvrage récent, Haken¹² précise que la meilleure limite atteinte actuelle est de 12 msec. Pour que tout le produit soit pyrolyisé à la température voulue, il faut que la montée soit très rapide⁵. Si la montée dépasse 30 msec^{12,13} le produit est décomposé

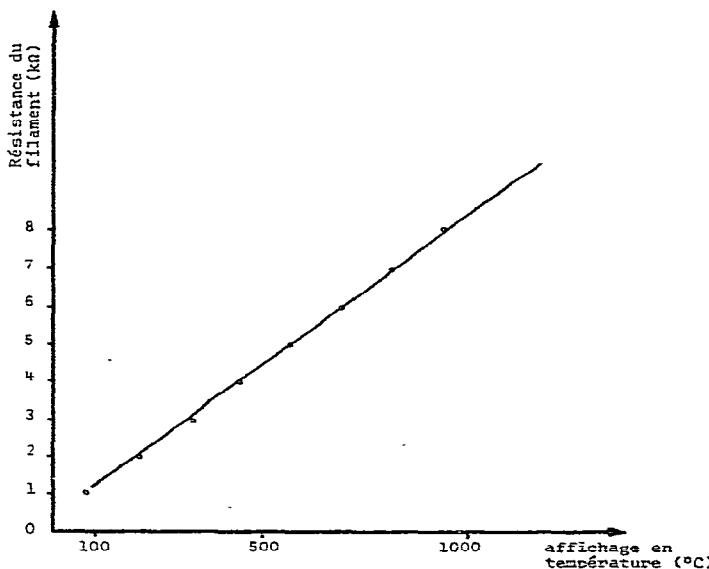


Fig. 3. Variation de la résistance du filament en fonction de l'affichage en température.

quand la température voulue sera atteinte. L'enregistrement de la montée en température par un oscilloscophe nous a permis de déterminer que celle-ci était pratiquement instantanée, puisque inférieure à 5 msec, comme le représente la Fig. 4.

Une bonne pyrolyse doit répondre à plusieurs facteurs importants de manière à obtenir une dégradation convenable du polymère dans un minimum de temps. Pour chaque type de polymère, lorsque les conditions de pyrolyse et de chromatographie sont bien déterminées, on obtient des pyrogrammes très reproductibles et interprétables^{5,6}.

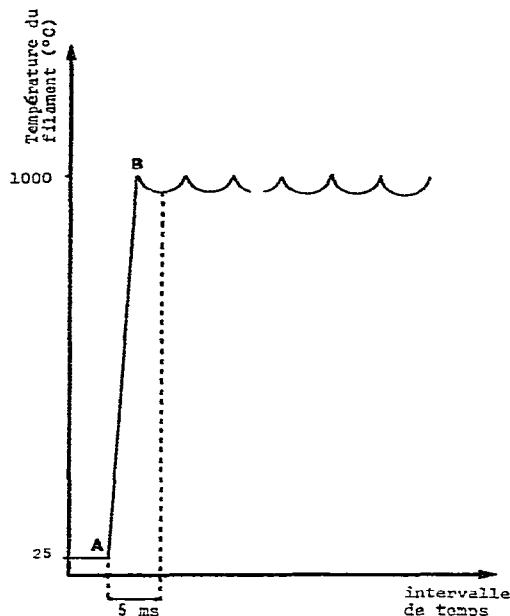


Fig. 4. Montée en température du temps. La projection de AB sur l'abscisse représente la durée effective de montée en température; elle est inférieure à 5 msec.

L'appareil réalisé répond parfaitement aux conditions analytiques exigées pour une bonne étude des macromolécules par CGL.

La quantité de l'échantillon déposé sur la spire est connue exactement. La montée de température est inférieure à 5 msec. La durée de pyrolyse est précise. Plusieurs pyrolyses successives de températures croissantes sont possibles sur le même échantillon. La température de pyrolyse est très précise. De plus, le choix de cette température est libre. Elle est à déterminer pour chaque série de produits à analyser. Enfin, la reproductibilité de l'appareil est excellente.

DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

Prise d'essai

Il est plus facile de travailler en solution. Cela permet de connaître la concentration et par conséquent la quantité exacte de produit déposé¹⁴. La solution est déposée sur les spires. Le solvant s'évapore, laissant un film uniforme sur la spire. Il

faut que l'échantillon soit aussi petit que possible. En effet, si l'échantillon est trop épais, il va gêner la montée en température, de plus la température finale sera moins spécifique, la diffusion de surface plus difficile. Un film fin évite aussi les réactions secondaires qui pourraient se produire.

Influence de la température

Le choix de la température de pyrolyse⁸ elle-même est très important pour avoir la meilleure "empreinte digitale" avec les produits à pyrolyser. La température optimale de pyrolyse est déterminée à la suite d'une série d'expériences faites en augmentant progressivement la température de pyrolyse. Une température trop basse ne donne pas d'information valable sur le polymère et elle entraîne des réactions secondaires pouvant être dues au dégazage de l'échantillon. Vers 600°, la dégradation du polymère est déjà sensible, mais le temps de pyrolyse nécessaire est beaucoup trop long (de l'ordre de 20 sec). La dégradation est incomplète et les pics formés ne permettent pas une bonne interprétation du pyrogramme. Une température trop forte coupe la molécule en trop de fragments qui ne sont pas caractéristiques et qui encombrent le début du pyrogramme, ne permettant pas d'observer des différences suffisantes entre polymères voisins. Dans le cas des macromolécules^{15,16}, la température intéressante est aux environs de 800°, le polymère est alors dégradé presque instantanément. Les pyrogrammes obtenus présentent des pics bien séparés et assez étroits. Les pyrogrammes sont bien reproductibles.

Influence de la durée de pyrolyse

Pour la gamme de température de 350–1000°, la pyrolyse n'est pas complète pour un temps inférieur à 6 sec. La montée en température n'intervient pas puisque les caractéristiques de l'appareil donnent une montée presque instantanée et constante. Pour le DGEBA, un temps de pyrolyse de 7½ sec entraîne une bonne reproductibilité des pyrogrammes. Une durée de pyrolyse supérieure ne gêne ni la pyrolyse ni la reproductibilité de celle-ci.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Étalonnage

La variation linéaire entre l'affichage de la température et la résistance du filament (Fig. 3) nous donne une échelle de température réelle du filament. L'établissement de cette droite permet donc un étalonnage avec seulement deux points de référence.

L'étalonnage a été effectué avec deux produits chimiques de point de fusion connu: le benzile et le bromure de potassium. Le benzile ($F = 95^\circ$) est mis en solution dans l'éther éthylique (concentration 30%). Un microlitre de solution est déposé sur la spire. Le solvant s'évapore, il reste alors sur la spire les cristaux de benzile visibles à la loupe. La température affichée est de 95°. On augmente lentement et régulièrement la température du filament en agissant directement sur le potentiomètre d'étalonnage jusqu'à ce que les cristaux fondent. Cette opération est recommandée plusieurs fois. La même méthode est utilisée avec le bromure de potassium en solution dans l'eau. ($F_{\text{KBr}} = 730^\circ$). L'opération est alors répétée alternativement plusieurs fois pour ces deux températures afin d'éliminer l'interaction de ces températures l'une sur l'autre.

Cette précaution est nécessaire car les deux potentiomètres d'étalonnage (haut d'échelle et bas d'échelle) agissent l'un sur l'autre.

Par la suite, on peut effectuer facilement un contrôle périodique en relevant les résistances par un multimètre. Ceci permettra de vérifier la linéarité du dispositif, un contrôle très rapide et très précis de l'étalonnage et éventuellement un ajustage de celui-ci en reportant les résultats sur la courbe d'étalonnage.

Concentration de l'échantillon

Tous les échantillons utilisés sont mis en solution dans le dioxane à la concentration de 300 mg pour 1 cm³ pour être dans de bonnes conditions opératoires avec une atténuation de 16·10².

Conditions de pyrolyse

Les conditions de pyrolyse sont: quantité, 10 µl d'une solution à 300 mg pour 1 cm³ dans le dioxane pur du produit à analyser; petites spires, Réf. Giravions-Dorand 98 23 (ref. 9); gaz vecteur, azote; temps de pyrolyse, 7½ sec; température de pyrolyse, 800°.

Conditions chromatographiques

Les conditions chromatographiques sont: appareil, Carlo Erba Fractovap 2400 V; colonne. Méthyl silicone SE-30 5% Sil-o-cel 28/26; débit, 50 cm³/min: gaz vecteur, azote; détecteur à ionisation de flamme, H₂—débit 50 ml/min, O₂—débit 300 ml/min; déroulement du papier, 1 cm toutes les 2 min soit 30 cm/h; atténuation, 16·10²; température programmée, 100–230°; période initiale, 3 min; montée en température, 12°/min; période finale, 12 min.

Polymerisation

Technique A. Dans un réacteur de 500 cm³ muni d'un extracteur "liquide-liquide" de Jalade, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 0.15 mole de di(4-oxyphényl)-2,2 propane est solubilisé dans 1.5 mole d'épichlorhydrine par chauffage à 100°. Pendant la première partie du chauffage, on ajoute 0.3 mole de NaOH aqueuse à 40%. On augmente alors la température jusqu'à 120°. L'eau et l'épichlorhydrine se séparent par l'extracteur et l'épichlorhydrine renvoyée dans le mélange réactionnel. Après 3½ h de réaction, on chauffe encore 15 min pour éliminer les dernières traces d'eau. Le mélange est alors distillé pour éliminer l'épichlorhydrine, une première fois à 150° sous pression atmosphérique, puis à 200° sous 2 mm de Hg. On peut ajouter du toluène pour éliminer les dernières traces de NaCl et redistiller le mélange obtenu.

Technique B. Dans un ballon tricols muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on solubilise 1 mole de Bisphénol A dans 1.6 mole d'épichlorhydrine à 70° par l'ampoule à brome, on ajoute 1.65 mole de NaOH dilué dans l'eau qu'on additionne d'abord lentement puis plus rapidement pendant 30 min. On obtient une émulsion blanche. Quand toute la soude a été ajoutée, on augmente la température jusqu'à 100° et on la maintient pendant encore 30 min. À la fin de la réaction, on élimine la phase gazeuse et sous agitation magnétique, on lave le produit à l'eau chaude jusqu'à disparition totale du chlore. On laisse reposer la suspension. Le produit est

alors distillé à 98° sous pression atmosphérique. On obtient un produit jaune clair qui se durcit au refroidissement.

Estérification par les acides gras

Dans un ballon tricols muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on met 7 g de DGEBA dissous dans 30 cm³ de chloroforme. 8 g d'acide gras dissous dans 20 cm³ d'éthanol sont ajoutés, goutte à goutte, par l'ampoule à brome. Après un chauffage de 30 min à reflux, le mélange est refroidi à 20°, et on ajoute lentement 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis le mélange réactionnel est porté à 140-150° pendant 3 h. Le produit obtenu est lavé par 150 ml d'alcool chaud à 50° sous agitation mécanique. Il est séché 24 h dans un dessicateur. Le produit final est une poudre blanche jaunâtre.

PRODUITS ÉTUDIÉS ET RÉSULTATS

Le but de cette étude a été développé dans un travail antérieur¹¹. Les produits que nous avons étudiés par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse sont: (i) des produits résultant d'une polymérisation du Bisphénol A di(oxyphényl-4)-2,2-propone avec le chloro-1 époxy-2,3 propane* et (ii) des esters préparés par l'action d'acides gras saturés sur le DGEBA. Un diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA), produit commercialisé, a été utilisé dans les différentes analyses comme produit de référence. Dans ce travail, la macromolécule a été préparée par deux méthodes^{11,17,18}. Les produits obtenus ont été comparés au produit commercial. La différence ne réside que dans le degré de polymérisation de chacun d'eux.

La comparaison d'un chromatogramme simple (Fig. 5) à un pyrogramme

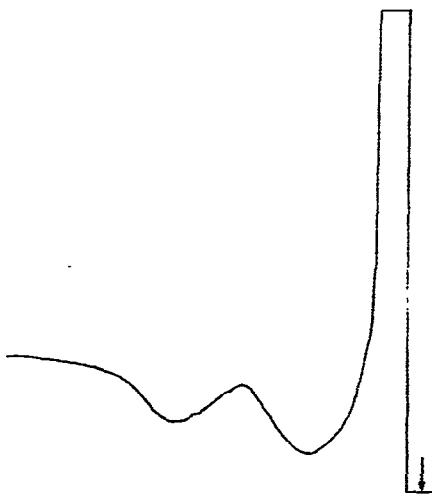


Fig. 5. Chromatogramme du DGEBA.

* La polymérisation indiquée conduit au DGEBA avec des degrés de polymérisation différents¹¹.

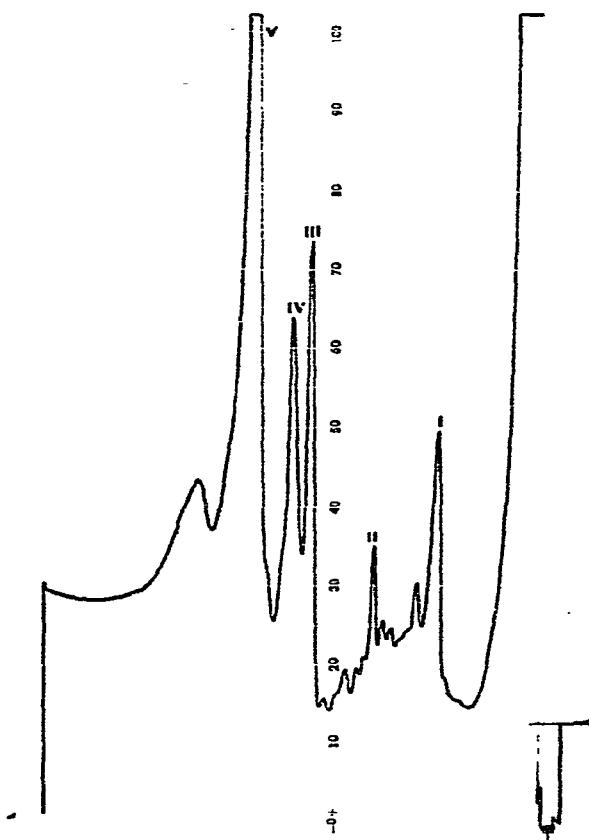


Fig. 6. Pyrogramme du DGEBA. Les fractions les plus caractéristiques sont numérotées de I à V.

(Fig. 6) d'un même produit montre immédiatement l'intérêt du couplage "pyrolyse-chromatographie". Le pyrogramme correspond à une décomposition en cinq fractions du produit initial.

Les temps de rétention des différentes fractions I-V sont rassemblés dans le Tableau I. Ces résultats montrent de plus la bonne reproductibilité obtenue sur neuf pyrolyses.

Le Tableau II groupe les résultats des pyrogrammes obtenus avec: (i) les produits résultant de la polymérisation du Bisphénol A et le chloro-1 époxy-2,3 propane (produits A, B, C, D et E) et (ii) les esters d'acide gras du DGEBA (L = par l'acide laurique, M = par l'acide myristique, P = par l'acide palmitique, S = par l'acide stéarique).

DISCUSSION

Les pyrogrammes des produits obtenus par polymérisation A-E sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec le DGEBA. La petite différence que l'on peut noter concerne le début du pyrogramme, cela pouvant provenir d'impuretés dans les produits préparés.

TABLEAU I

RÉSULTATS DES PYROGRAMMES DU DGEBA (FIG. 6)

Pyrolyse	Temps de rétention, x (sec)				
	Pic I	Pic II	Pic III	Pic IV	Pic V
1	348	552	744	816	936
2	360	564	768	828	960
3	336	540	744	816	948
4	360	564	768	840	960
5	360	552	744	816	948
6	348	552	744	816	948
7	348	564	744	816	960
8	360	564	744	828	948
9	360	564	768	828	948
$\Sigma x = T_1$	3 156	5 016	6 768	7 404	8 556
$\Sigma x^2 = T_2$	1 107 504	2 796 192	5 090 688	6 090 552	8 134 416
$m = \frac{T_1}{n}$	350.7 sec	557.3 sec	752 sec	822.7 sec	950.7 sec
Variance $s^2 = \frac{1}{n-1} \left(T_2 - \frac{T_1^2}{n} \right)$	100 sec	76 sec	144 sec	59 sec	64 sec
Écart type $\sqrt{s^2}$	10 sec	8.7 sec	12 sec	7.7 sec	8 sec
Temps de rétention moyen et intervalle de confiance, $\pm \frac{s}{\sqrt{n}}$	350.7 sec ± 3.3 sec	557.3 sec ± 2.9 sec	752 sec ± 4 sec	822.7 sec ± 2.6 sec	950.7 sec ± 2.7 sec

TABLEAU II

TEMPS DE RÉTENTION (EN SECONDE) DES PRODUITS ÉTUDIÉS

Pic	DGEBA	Bisphénol A	Polynères					Esters			
			A	B	C	D	E	L	M	P	S
1	108					108		108	108	120	102
2								156	168	144	156
3	336		372		360	384		372	384	384	372
4			432					408	408	408	396
5	468		456		444	456		462	468	468	456
6	540		492					480	480	492	480
7	600		570	552	588	552	540	588	588	588	588
8	696		660	624	660	636	672	648	672	660	660
9	744		720	696	696	720	708	720	732	732	744
10	768	756	732	768	768	768	756	756	780	780	780
11	810	828	840	828	816	828	816	828	816	828	828
12	936	972	984	876	900	948	948	864	876	912	912
13					960		1032	928	1020	1020	1032
14								1032	1104	1116	1128

La différence qui existe entre le Bisphénol A, produit de départ de la polymérisation, et le DGEBA, est plus importante. On note la présence pour le Bisphénol A de trois pics à la fin du pyrogramme. Ces trois pics sont retrouvés sur l'enregistrement du DGEBA avec les mêmes temps de rétention.

Pour les pyrogrammes des esters d'acide gras (L, M, P, et S) on constate qu'ils sont assez semblables à celui du DGEBA en ce qui concerne les douze premiers pics du pyrogramme. Le quatorzième pic représente le reste d'acide gras. Son intensité est proportionnelle à la longueur de la chaîne de l'acide gras correspondant.

Enfin, cette étude préliminaire montre un aspect intéressant du couplage de la pyrolyse à la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode permettra une plus grande application de la CGL dans le domaine de la chimie macromoléculaire.

RÉSUMÉ

Un pyrolyseur à température régulée a été construit pour étudier les macromolécules par le couplage "pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse". L'appareil présente les caractéristiques suivantes: température d'utilisation de 100-1200°, montée de température inférieure à 5 msec, durée et température de pyrolyse précise, bonne reproductibilité des pyrogrammes. La méthode de couplage a été appliquée à l'analyse du diglycidyl éther du Bisphénol A et de ses dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. MacLeod, *Chromatographia*, 5 (1972) 516.
- 2 R. W. May, E. F. Pearson, J. Fortier et M. D. Scothern, *Analyst (London)*, 98 (1973) 364.
- 3 J. Janák, *Nature (London)*, (1960) 684.
- 4 C. Baillet, M. L. Delfosse et F. Montastier, *Spectra 2000*, (1974) 45.
- 5 J. Q. Walker, *Chromatographia*, 5 (1972) 547.
- 6 C. E. Roland-Jones et A. F. Moyles, *Nature (London)*, (1961) 222.
- 7 N. B. Coupe et M. C. McKeown, *Column, Pye Unicam Chromatogr. Bull.*, 2 (1968) 8.
- 8 R. L. Levy, L. Fanter et C. J. Wolf, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 38.
- 9 R. Nunninkhoven et G. Bostbarger, *Chimia, Suppl.*, (1970) 257.
- 10 I. Tyden-Ericcson, *Chromatographia*, 6 (1973) 353.
- 11 C. Waysman, *Thèse de Doctorat*, Université en Pharmacie, Grenoble, 1975.
- 12 J. K. Haken, *Gas Chromatography of Coating Materials*, Marcel Dekker, New York, 1974.
- 13 F. Farre-Rius et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 998.
- 14 J. Zulaica et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1343.
- 15 J. K. Haken et T. McKay, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1251.
- 16 C. D. Cook, *Paint Manuf.*, (1974) 19.
- 17 *Encyclopedia of Polymers Science and Technology*, Vol. 6, Interscience, New York, 1967, p. 213.
- 18 W. von Fisch, *Chimia*, 16 (1962) 66.