

CHROM. 14,155

ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE D'UN POLY(OXY ARYL SULFONYL ARYLÈNE) UTILISÉ COMME PHASE STATIONNAIRE EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

F. SELLIER et G. TERSAC

École Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry (France)
et

G. GUIOCHON

École Polytechnique, Route de Saclay, 91120 Palaiseau (France)

(Reçu le 25 juin 1981)

SUMMARY

Thermal stability of a poly(oxy aryl sulfonyl arylene) used as stationary phase in gas-liquid chromatography

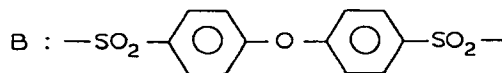
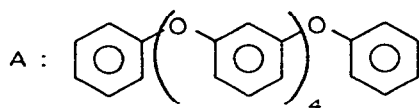
Poly(oxy aryl sulfonyl arylene) is used as a gas chromatographic stationary phase under the trade name PS 179. Its thermal stability depends largely on the nature of the support used. The supports studied are in order of increasing catalytic effect on thermal decomposition: dendritic sodium chloride, Chromosorb W AW HMDS, Chromosorb G NAW, Chromosorb G AW DMCS and Chromosorb P NAW.

Thermal degradation results both in weight loss and change of the chemical nature of the liquid phase, with loss of SO₂ groups and formation of a heavy, reticulated gum. Absolute and relative retention volumes as well as efficiency are markedly affected.

INTRODUCTION

La plupart des phases stationnaires polaires disponibles pour la chromatographie en phase gazeuse (polyesters, silicones, nitriles etc.) ne sont utilisables qu'à des températures bien inférieures à 250°C. Inversement les phases thermostables connues sont peu polaires.

Or le poly(oxy aryl sulfonyl arylène) de formule générale AB(AB)_nA, avec:



synthétisé en 1974 par Mathews *et al.*¹ est décrit comme un bon thermostable, le

critère de stabilité retenu étant sa faible volatilité², modérément polaire, utilisable en chromatographie gaz-liquide entre 200 et 400°C^{1,2}, ce qui en fait une phase d'un grand intérêt. Cependant les publications qui traitent de ses propriétés sont de caractère appliqué¹⁻⁶ et non des études systématiques. Ces dernières ont été rendues possibles par l'apparition d'un produit commercial, le PS 179 (Applied Science Labs., State College, PA, États-Unis). Ce travail a été entrepris afin de préciser les limites de stabilité thermique des phases stationnaires obtenues en imprégnant des supports chromatographiques avec du PS 179.

La notion de stabilité thermique d'une phase est encore confuse et le plus souvent subjective. Cependant Keller⁷ et Thizón *et al.*⁸ en ont donné des définitions: les principaux critères retenus sont la tension de vapeur et la perte de masse de la phase stationnaire ainsi que la stabilité des paramètres relatifs à la rétention et à l'efficacité de la colonne. La durée de vie utile d'une colonne peut ainsi être reliée à la perte de poids de la phase liquide qu'elle contient⁸.

Dans ce travail nous avons déterminé la variation en fonction du temps des propriétés chromatographiques d'une colonne de PS 179 (rétention, polarité, efficacité) ainsi que de la masse de phase stationnaire qu'elle contient et nous avons étudié l'influence de la nature du support sur la stabilité thermique du PS 179.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produit

Nous avons utilisé le PS 179 fourni par Applied Science Laboratories et comme support du chlorure de sodium dendritique (Morton Salt) et différents types de Chromosorb (Johns Manville).

Chromatographie gaz-liquide

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Girdel 75 CD/PT (Girdel, Suresnes, France) muni d'un détecteur à ionisation de flamme, relié à un enregistreur Sefram Servotrace (Sefram, Paris, France).

Les différentes colonnes utilisées sont en acier inoxydable, ont 2 m de longueur, 2.17 mm de diamètre intérieur, sont remplies de support imprégné de PS 179 par une méthode classique⁸. Le Chromosorb passivé a été obtenu par traitement au carbonate de baryum⁹.

Les caractéristiques des colonnes étudiées sont données dans le Tableau I.

Le vieillissement des colonnes a été étudié en fonction de la température et du temps en les soumettant à un programme de vieillissement simple, précisé dans la légende de chaque figure. Ce programme comporte des paliers, généralement de plusieurs centaines d'heures, à des températures croissantes de 220 à 350°C. Des programmes en dents de scie n'ont pas été effectués. Au cours du vieillissement les mesures des temps de rétention réduits, t'_R , de divers composés et de leur efficacités sont effectuées après avoir ramené les colonnes à 220°C. La durée de ces analyses, quelques heures, n'est pas prise en compte dans le calcul de la durée du séjour à 220°C. Aux changements de palier de température les colonnes sont refroidies, pesées puis réchauffées après purge soigneuse de l'air.

Après la fin du programme de vieillissement les colonnes ont été pesées, vidées

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTES COLONNES ÉTUDIÉES

| | <i>Chromosorb G NAW</i> | <i>Chromosorb G AW DMCS</i> | <i>Chromosorb W AW HMDS</i> | <i>Chromosorb P NAW</i> | <i>NaCl</i> |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-------------|
| Masse de support imprégné introduit dans la colonne (g) | 5.02 | 5.05 | (1) 2.15 (2) 2.19 | 3.80 | 8.21 |
| Taux d'imprégnation (%, en masse) | 4 | 4 | (1) 4 (2) 8 | 6 | 1.5 |
| Masse de PS 179 (mg) | 201 | 202 | (1) 86 (2) 175 | 228 | 123 |
| Efficacité (nombre de plateaux théoriques par mètre de colonnes) | 515* | 234* | (1) 187* (2) 160* | 1227* | 26** |

* *N* calculé à 220°C, après conditionnement de la colonne, avec linoléate de méthyle.** *N* calculé à 220°C, après conditionnement de la colonne, avec acénaphthène.

de leur contenu et la phase stationnaire désorbée de son support par extraction au dichlorométhane. Des extractions ultérieures au tétrahydrofurane chauffé à reflux n'ont pas permis de récupérer de produits supplémentaires.

Les fractions désorbées ont été soumises à différentes analyses: chromatographie par perméation de gel, analyse élémentaire.

Chromatographie par perméation de gel

Différentes colonnes ont été utilisées sur un appareil monté au laboratoire: (a) P₁ (colonne Cheminert) de 1090 mm de longueur, 25.4 mm de diamètre intérieur, avec un volume de lit de 497 cm³, remplie de gel gonflable d'un copolymère styrène-divinyl benzène Bio-Beads SX₁ dont les masses d'exclusion sont 600–14000; volume d'exclusion de la colonne 134.7 cm³; élution par le tétrahydrofurane, débit 64 cm³/h. (b) P₂, composée de 4 colonnes en série de mêmes dimensions: longueur 300 mm, diamètre intérieur 7.8 mm, remplies de micro-Styragel (Waters Assoc., Milford, MS, États-Unis) dont les masses d'exclusion sont 500, supérieure à 20,000,000.

La détection est faite par spectroscopie UV avec un spectrophotomètre Cary 17 (trajet optique, 1 mm, $\lambda = 260$ nm) (Varian, Palo Alto, CA, États-Unis).

Analyse chimique

Les analyses chimiques élémentaires ont été effectuées par le service de micro-analyse du CNRS à Solaize.

Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un analyseur thermogravimétrique DuPont 951 (DuPont, Wilmington, DE, États-Unis) couplé avec un enregistreur DuPont 990. Vitesse de programmation 10°C/min, nacelle en platine, balayage à l'azote U, débit de l'ordre de 27 ml/min. Des analyses thermogravimé-

triques témoins ont été réalisées, dans des conditions identiques avec les supports non imprégnés.

RÉSULTATS

Dans le cas d'une phase hydrocarbure la perte de phase de la colonne et la diminution des temps de rétention de composés hydrocarbonés sont parallèles⁸ de sorte que la simple mesure des poids des colonnes est suffisante pour caractériser leur durée de vie. Dans le cas présent où la phase polaire est susceptible de se dégrader en changeant de nature chimique, la situation est plus complexe, les retentions relatives et indices de rétention pouvant varier d'une manière imprévue. Nous avons donc étudié successivement tous ces paramètres.

Stabilité des propriétés chromatographiques

Le paramètre retenu pour cette étude est le temps de rétention réduit t'_R de différents solutés polaires et apolaires: alcanes ayant de 18 à 30 atomes de carbone, acénaphthène, phénanthrène, oléate, linoléate et linoléate de méthyle.

On constate d'abord, d'une manière générale que les temps de rétention ne sont pas stables dans les premières 20-40 h lorsque l'on étudie une nouvelle colonne. Au bout de ce laps de temps ils deviennent bien reproductibles.

On constate d'après les Figs. 1-5 que la stabilité du PS 179 est fortement in-

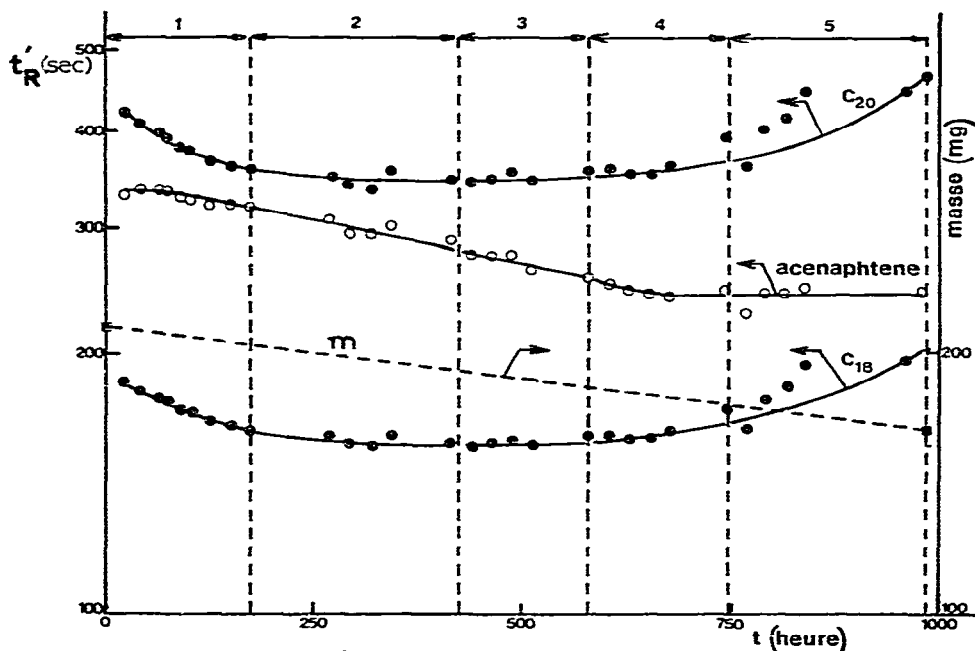


Fig. 1. Variation du temps de rétention réduit, t'_R (sec) de l'octadécane, de l'eicosane et de l'acénaphthène en fonction du temps. Variation concomitante de la masse de phase stationnaire (échelle de droite). Phase stationnaire: Chromosorb P NAW passivé, imprégné à 6% de PS 179. Température de mesure 220°C. Programme de vieillissement: paliers isothermes de durée variable: 1, 0 < t < 174 h T = 220°C; 2, 174 h < t < 414 h T = 250°C; 3, 414 h < t < 580 h T = 280°C; 4, 580 h < t < 744 h T = 300°C; 5, 744 h < t < 984 h T = 320°C.

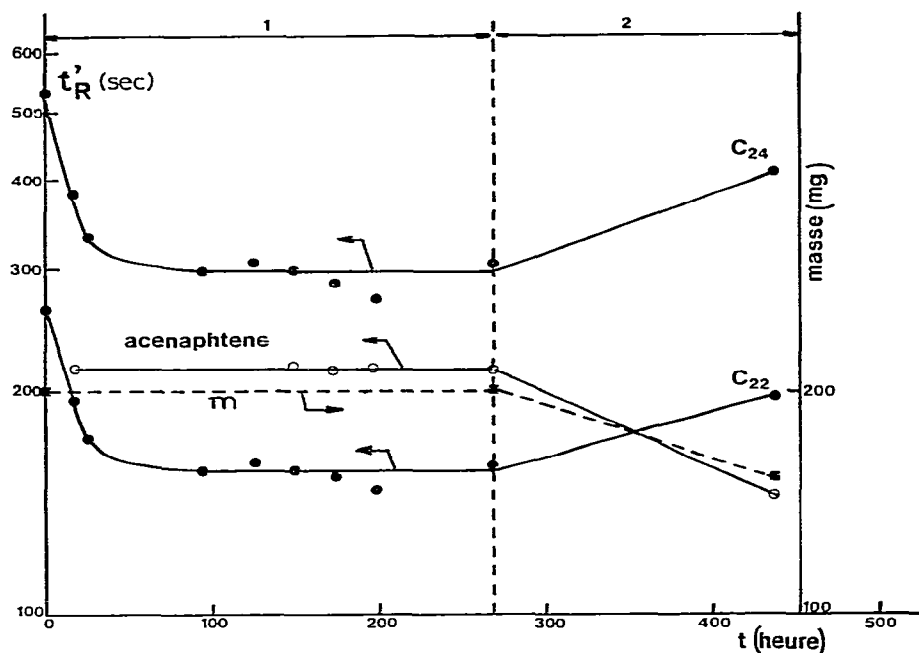


Fig. 2. Variation du temps de rétention réduit, t'_R (sec) du docosane, du tétracosane et de l'acénaphthène en fonction du temps. Variation concomitante de la masse de phase stationnaire (échelle de droite). Phase stationnaire: Chromosorb G NAW imprégné à 4% de PS 179. Température de mesure 220°C . Programme de vieillissement: deux paliers isothermes: 1, $0 < t < 268$ h $T = 220^\circ\text{C}$; 2, 268 h $< t < 436$ h $T = 325^\circ\text{C}$.

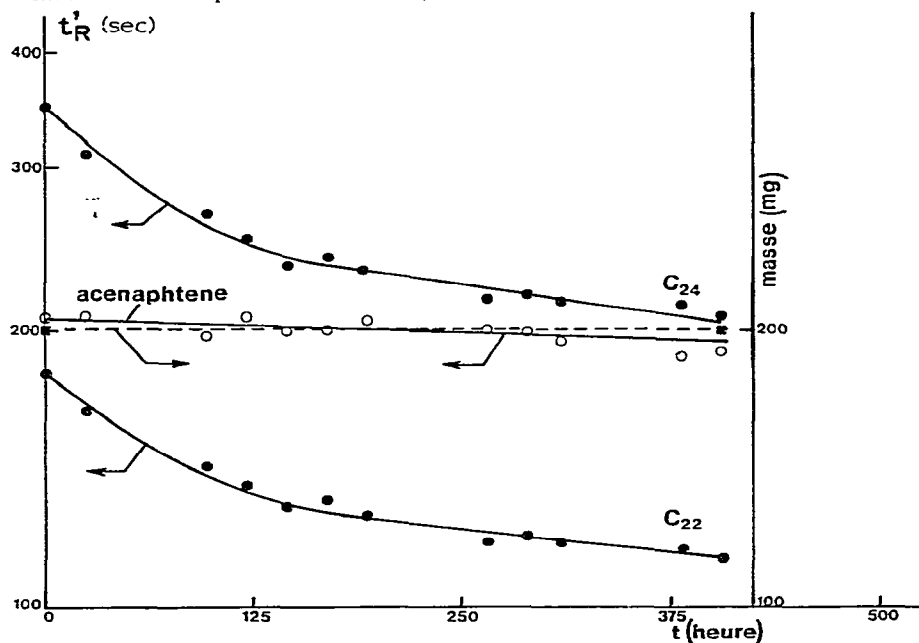


Fig. 3. Variation du temps de rétention réduit, t'_R (sec) du docosane, du tétracosane et de l'acénaphthène en fonction du temps. Variation concomitante de la masse de phase stationnaire (échelle de droite). Phase stationnaire: Chromosorb G AW DMCS imprégné à 4% de PS 179. Température de mesure 220°C . Durant toute l'expérience la colonne a été maintenue à 220°C .

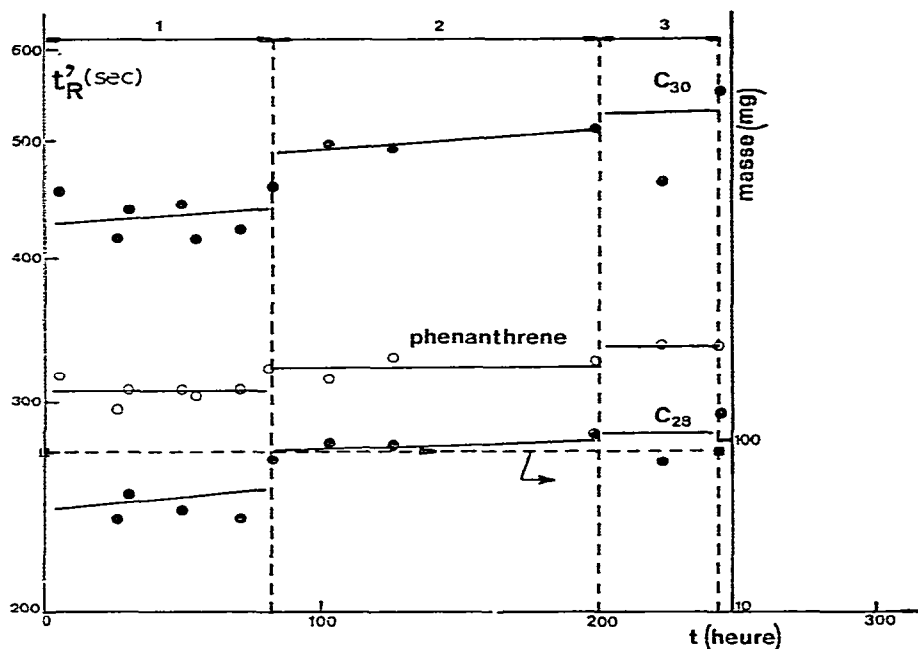


Fig. 4. Variation du temps de rétention réduit t'_R (sec) de l'octacosane, du triacontane et du phénanthrène en fonction du temps. Variation concomitante de la masse de phase stationnaire (échelle de droite). Phase stationnaire: Chromosorb W AW HMDS imprégné à 4% de PS179. Température de mesure 220°C. Programme de vieillissement: paliers isothermes de durée variable: 1, 0 < t < 82 h T = 220°C; 2, 82 h < t < 198 h T = 250°C; 3, 198 h < t < 243 h T = 280°C.

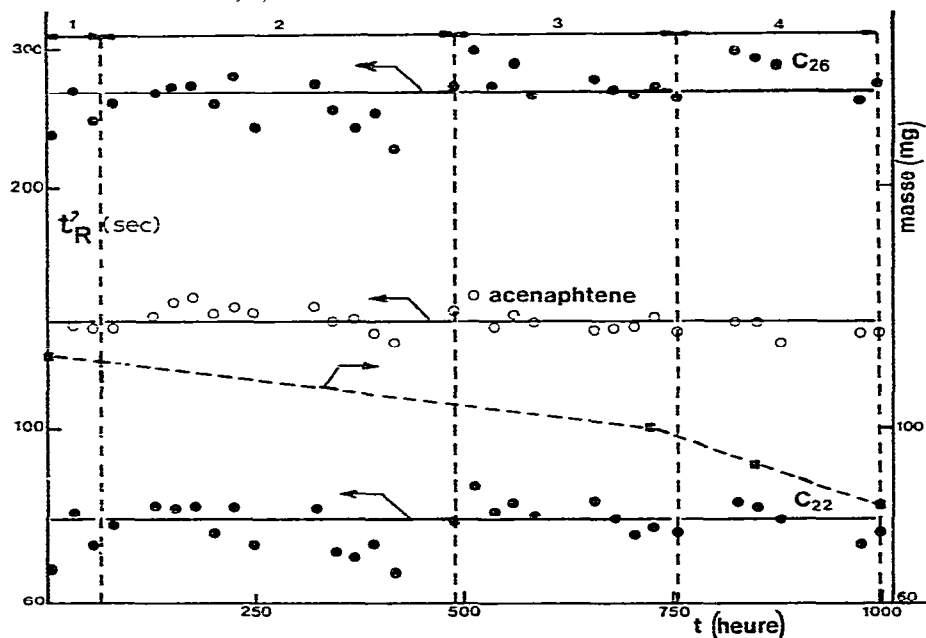


Fig. 5. Variation du temps de rétention réduit t'_R (sec) du docosane, de l'hexacosane et de l'acénaphthène en fonction du temps. Variation concomitante de la masse de phase stationnaire (échelle de droite). Phase stationnaire: NaCl dendritique imprégné à 1.5% de PS 179. Température de mesure 220°C. Programme de vieillissement: 1, 0 < t < 63 h la colonne a été chauffée alternativement à 220 et 280°C; 2, 63 h < t < 487 h T = 300°C; 3, 487 h < t < 753 h T = 320°C; 4, 753 h < t < 998 h T = 350°C.

fluencée par la nature du support utilisé. On distingue trois comportements différents suivant le support imprégné:

(a) sur les Chromosorb P NAW passivé, G NAW, G AW DMCS, (Figs. 1 à 3) on observe une variation assez différente du t'_R des *n*-alcane (solutés apolaires) et de l'acénaphène (soluté polaire) au cours du vieillissement des colonnes. A basse température, au début du traitement, la rétention de tous les corps diminue. La variation est moindre pour l'acénaphène. A haute température la rétention des alcanes augmente. La perte de masse est modérée mais mesurable. On note que ces variations sont moins importantes lorsque le support est lavé à l'acide et silanisé (Figs. 2 et 3).

(b) sur Chromosorb W AW HMDS (Fig. 4) on observe une légère augmentation des t'_R au cours du vieillissement de la colonne. Cependant ce phénomène est moins accentué pour le phénanthrène que pour les *n*-alcane. La perte de phase est négligeable.

(c) sur NaCl dendritique (Fig. 5): les t'_R des *n*-alcane et de l'acénaphène sont assez stables, pratiquement constants. Les écarts observés sont attribués aux imprécisions expérimentales dues à la médiocrité de l'efficacité de la colonne. La perte de masse de la colonne n'est pas négligeable au dessus de 300°C.

Ces variations du temps de rétention réduit t'_R entraînent des variations parfois importantes du facteur de capacité de la colonne k' , et surtout des indices de rétention. Comme le temps mort de la colonne reste constant au cours de tous les traitements de vieillissement, k' est proportionnel à t'_R . On voit que ses variations ne reflètent que très imparfaitement celles de la teneur en phase liquide de la colonne.

L'indice de rétention¹⁰ devrait rester constant si la phase liquide se décomposait sans changer de propriétés. On observe deux comportements différents suivant le support imprégné. Sur Chromosorb P NAW passivé, G NAW et probablement G AW DMCS les indices de rétention de l'acénaphène et de l'acénaphylène passent par un maximum au cours du programme de vieillissement. Cela résulte de ce que les temps de rétention diminuent beaucoup plus vite au début pour les alcanes que pour les composés aromatiques, puis augmentent plus vite également. La variation d'indice la plus importante que nous ayons noté, pour l'acénaphène, est de 140 unités sur Chromosorb G NAW; elle est de 80 unités seulement sur Chromosorb P NAW passivé.

D'autre part nous avons remarqué que la variation de l'indice de rétention d'un soluté aromatique ne semble pas être liée aux propriétés chimiques de celui-ci car les variations observées sont comparables pour l'acénaphène, l'acénaphylène, la quinoléine et le 2-4 diméthyl phénol sur Chromosorb P NAW passivé.

Au contraire sur NaCl dendritique et sur Chromosorb W AW HMDS les indices de rétention de l'acénaphène et de l'acénaphylène ainsi que ceux de nombreux autres composés demeurent quasiment constants.

Enfin le nombre de plateaux théoriques (mesure de l'efficacité) diminue considérablement au cours du vieillissement pour les colonnes réalisées avec les Chromosorb G et P NAW passivé (cf. Fig. 6), parallèlement à l'augmentation de la rétention des *n*-alcane. L'efficacité des colonnes de Chromosorb W et de chlorure de sodium dendritique, cette dernière très mauvaise, varie sensiblement moins.

Ces résultats mettent en évidence l'influence considérable du support sur la stabilité des propriétés chromatographiques du PS 179. On remarque que les supports Chromosorb W AW HMDS et NaCl dendritique ont une influence moindre sur l'instabilité du PS 179; ce résultat est en accord avec des travaux antérieurs^{5,8}.

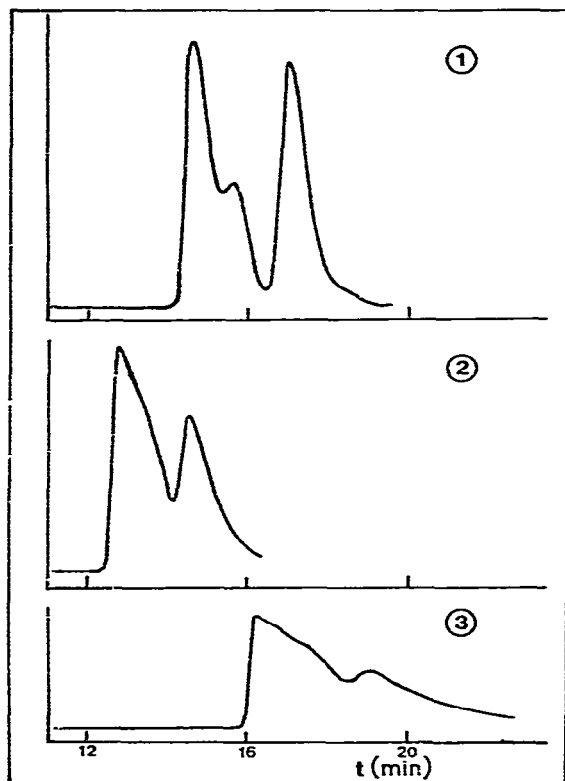


Fig. 6. Évolution du chromatogramme d'un mélange d'oléate de méthyle, de linoléate de méthyl et de linolénate de méthyle au cours du vieillissement d'une colonne. Phase stationnaire: Chromosorb P NAW passivé, imprégné à 6% de PS 179. Température d'élution 220°C. Le programme de vieillissement de la colonne est donné Fig. 1. 1, Après 65 h de vieillissement; 2, après 652 h de vieillissement; 3, après 984 h de vieillissement.

Étude thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique nous permet de comparer la stabilité thermique du PS 179 pur non dispersé sur un support, à celle du PS 179 dispersé sur différents supports (*cf.* Fig. 7 et Tableau II).

Le PS 179 pur se comporte comme Mathews *et al.*¹ et Schwartz *et al.*² l'ont décrit mais dès qu'il est dispersé sur un support sa stabilité diminue et les températures T_0 et T_M sont plus ou moins abaissées selon la nature du support, le chlorure de sodium et le Chromosorb W AW HMDS ayant l'influence la plus faible. Ces résultats sont assez bien reliés à l'activité chimique du support: le chlorure de sodium ne porte aucun groupe chimique acide ou basique à la différence des Chromosorb P, G et W qui ont sur leur surface des atomes de Al, B et Si liés à des atomes d'oxygène et des groupes OH, constituant des sites fortement acides ou basiques selon le cas et donc ayant des propriétés catalytiques éventuelles. La réaction de silanisation fait disparaître la plupart des groupes OH et gêne l'accès à la surface en créant une couche dense de groupes Si (CH₃)₃. Elle désactive donc beaucoup cette surface.

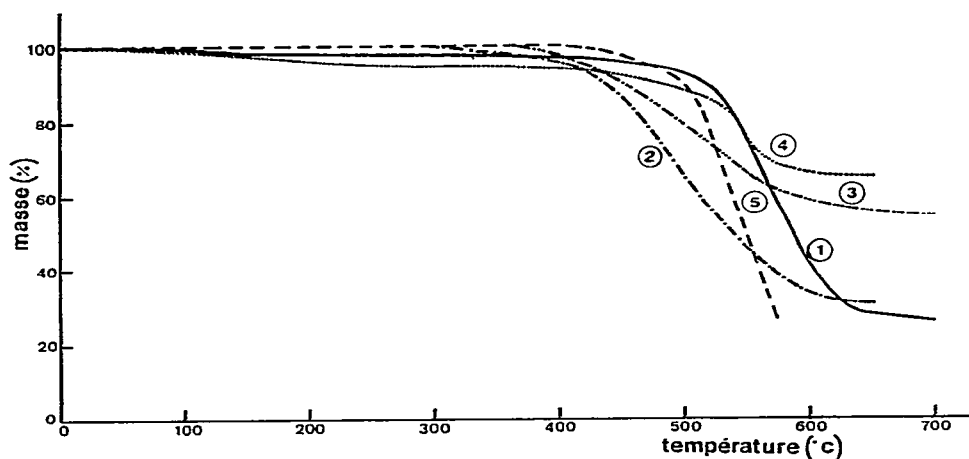


Fig. 7. Thermogrammes de PS 179: masse résiduelle de l'échantillon (%) en fonction de la température, programmée à 10°C/min. 1, Pur (masse de l'échantillon 5.4 mg); 2, dépôt à 4% sur Chromosorb G NAW (masse de l'échantillon 12.2 mg); 3, dépôt à 6% sur Chromosorb P NAW passivé (masse de l'échantillon 19.1 mg); 4, dépôt à 8% sur Chromosorb W AW HMDS (masse de l'échantillon 18.6 mg); 5, dépôt à 1.5% sur NaCl dendritique (masse de l'échantillon 14.8 mg).

TABLEAU II

RÉSULTATS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

| Produits | Masse de PS 179 (mg) | T_M^* (°C) | T_0^* (°C) | V_M en % de perte de masse/sec | Perte de masse du PS 179 accompagnant la décomposition (%) |
|--------------------------------------------------|----------------------|--------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| PS 179 non imprégné | 5.40 | 570 | 515 | 0.12 ₅ | 74 |
| Chromosorb G NAW imprégné à 4% de PS 179 | 0.49 | 500 | 450 | 0.12 ₅ | 70 |
| Chromosorb P NAW passivé imprégné à 6% de PS 179 | 1.15 | 500 | 410 | 0.04 | 46 |
| Chromosorb W AW HMDS imprégné à 8% de PS 179 | 1.49 | 545 | 490 | 0.07 | 36 |
| NaCl dendritique imprégné à 1.5% de PS 179 | 0.22 | 550 | 500 | 0.17 | ≈ 100 |

* Chaque thermogramme (cf. Fig. 7) est caractérisé par l'équation de la tangente au point d'inflexion: pente de la tangente: "vitesse" V_M ; abscisse du point d'inflexion, température T_M ; abscisse à l'origine (masse initiale ou 100%): température T_0 .

Analyse comparative du PS 179 avant et après avoir fonctionné comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide

Les résultats obtenus lors de l'étude chromatographique et en particulier l'existence d'un important résidu fixé au support, ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la perte de masse de la phase stationnaire. Nous avons donc été amené à procéder à différentes analyses du PS 179 ayant fonctionné comme phase stationnaire.

Désorption du PS 179 de son support. Dans aucun cas nous ne pouvons extraire par un solvant la totalité de la phase stationnaire résiduelle (Tableau III). L'extraction

TABLEAU III

RÉSIDU DE PS 179 SUR LE SUPPORT APRÈS FONCTIONNEMENT DES DIFFÉRENTES COLONNES

| | <i>Chromosorb G NAW (cf. Fig. 2)</i> | <i>Chromosorb W AW HMDS (cf. Fig. 4)</i> | <i>Chromosorb P NAW passivé (cf. Fig. 1)</i> | <i>NaCl dendritique (cf. Fig. 5)</i> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Quantité de PS 179 restant sur le support après fonctionnement (% de la quantité déposé) | 78 | (1) 100 (2) 100 | 75 | 65 |
| Fraction de PS 179 récupérable par désorption au CH ₂ Cl ₂ (% du résidu) | 30 | (1) 79 (2) 69 | 12 | 87 |

au tétrahydrofurane ne permet pas d'extraire l'insoluble au dichlorométhane. Le produit non extractible, récupéré après dissolution du NaCl dendritique dans l'eau est insoluble dans le tétrahydrofurane. L'analyse thermogravimétrique du Chromosorb P NAW passivé après extraction du résidu montre que le produit insoluble est thermiquement plus stable que le PS 179 lui-même (augmentation de T_0 et T_M).

Ces observations suggèrent une réticulation partielle du PS 179 sur le support.

Les fractions de résidu récupérées ont été soumises à différentes analyses, chromatographie par perméation de gel et analyse chimique.

Chromatographie par perméation de gel. La Fig. 8 donne la répartition des masses moléculaires du PS 179 d'origine. Un étalonnage préalable nous a permis d'attribuer une composition AB (AB)_nA à chaque pic.

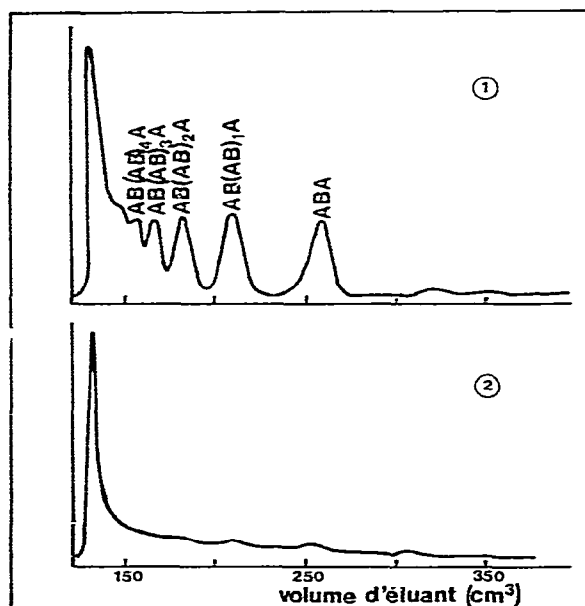


Fig. 8. Fractionnement d'échantillons de PS 179 par chromatographie par perméation de gel sur la colonne P₁. 1, Échantillon de PS 179 pur, non traité; 2, échantillon de PS 179 extrait d'une colonne préparée avec du Chromosorb P NAW passivé imprégné à 6% de PS 179 et ayant travaillé 984 h (cf. programme Fig. 1).

L'étude des chromatogrammes obtenus pour les fractions extraites après différents traitements montre que pour un vieillissement de la colonne de l'ordre de 240 h à une température inférieure à 300°C avec le Chromosorb W AW HMDS comme support il n'y a pas de modification appréciable du PS 179.

Par contre pour un vieillissement d'une durée de l'ordre de 1000 h il y a modification sensible de la distribution des masses :

(a) sur NaCl dendritique (*cf.* colonne décrite Fig. 5), le rapport des concentrations faibles masses moléculaires/fortes masses moléculaires diminue nettement, mais il ne semble pas qu'il s'agisse d'un phénomène de simple évaporation car l'aire du pic ABA diminue moins vite que l'aire du pic ABABA.

(b) sur Chromosorb P NAW passivé (*cf.* colonne décrite Fig. 1) on observe une disparition des fractions de faibles masses (*cf.* Fig. 8) et l'apparition de macromolécules de plus fortes masses (*cf.* Fig. 9), pouvant atteindre plusieurs dizaines de milliers.

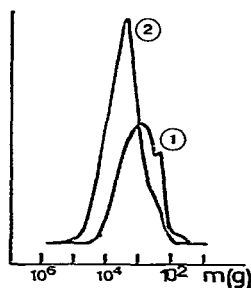


Fig. 9. Fractionnement des mêmes échantillons de PS 179 que Fig. 8, par chromatographie par perméation de gel sur la colonne P₂. *m*, Masse molaire apparente résultant d'un étalonnage par le polystyrene.




TABLEAU IV

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DU PS 179 APRÈS FONCTIONNEMENT COMME PHASE STATIONNAIRE

| Produits | Nombre atomes C/nombre atomes S |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| PS 179 original | 27.5-28.5 |
| PS 179 désorbé du NaCl dendritique au CH ₂ Cl ₂ | 29.3 |
| Fraction insoluble de PS 179 recueillie après dissolution du NaCl dendritique dans l'eau | 23.5 |
| PS 179 désorbé du Chromosorb G NAW | 31.5-31.1 |
| Valeurs théoriques pour | |
| ABA | 42 |
| ABABA | 33 |
| AB(AB) ₂ A | 30 |
| AB(AB) ₃ A | 28.5 |

TABLEAU V
RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS OBTENUS

| | Supports | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| | Chromosorb <i>P</i> NAW passivé | Chromosorb <i>G</i> NAW | Chromosorb <i>G</i> AW DMCS | Chromosorb <i>W</i> AW HMDS | NaCl acétrolique |
| Temps de travail (h) | 984 | 436 | 400 | (1) 243 (2) ≈ 50 | 998 |
| Température de travail (°C) | $220 < T < 320$ | $220 < T < 325$ | 220 | (1) $220 \leq T \leq 280$ (2) $220 \leq T < 300$ | $220 \leq T \leq 350$ |
| t'_R <i>n</i> -alcènes | | | | | |
| t'_R aromatique | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | |
| k' | | | | | |
| | Linoléate | de méthyle | Phénanthrène | Acénaphène | |

| Efficacité | | (1) Efficacité décroît régulièrement de P NAW à NaCl | | | |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| (1) à l'origine | |  | | | |
| (2) après vieillissement | |  | | | |
| ATG | |  | | | |
| T_0 et T_M | | T_0 et T_M croissent régulièrement de P NAW à NaCl | | | |
| Surface spécifique (m^2/g) | ≈ 6 | ≈ 0.5 | ≈ 0.5 | ≈ 0.5 | ≈ 0.5 |
| Perte de masse (%) | 25 | 22 | 0 pour 268 h de travail à 220°C | 0 | 0 |
| Taux de réticulation du résidu (%) | 88 | 70 | | | |
| Perte de S (%) | | | 8.5-12.5 | | 3-6 |
| Chromatographie par perméation de gel; résultats | Perte des M de faibles masses apparition de M lourdes | Perte des M de faibles masses | Perte des M de faibles masses | Pas de modification appréciable | Perte des macromolécules de faibles masses |

Analyse chimique

Le PS 179 désorbé au dichlorométhane du NaCl dendritique ou du Chromosorb G NAW s'est appauvri en soufre par rapport au produit initial (*cf.* Tableau IV). Cette perte de soufre peut s'expliquer par un processus de dégradation connu des polysulfones¹¹: rupture au niveau de la liaison de plus faible énergie (C-S) puis perte de SO₂. Au contraire le résidu insoluble est plus riche en soufre, mais nous n'avons pu en faire une analyse fonctionnelle. Il faut noter que le résultat concernant le résidu insoluble sur NaCl ne doit pas s'étendre aux autres résidus, pour lesquels nous n'avons aucune donnée.

DISCUSSION

Les résultats décrits ci-dessus sont rassemblés dans le Tableau V. Les différentes analyses effectuées mettent en évidence pour un vieillissement des colonnes de l'ordre de 1000 h à des températures allant de 220 à 350°C: une réticulation partielle de la phase sur le support (Tableaux II et V), une perte des macromolécules de faibles masses (Fig. 8), la formation de macromolécules de plus fortes masses (Fig. 9) et une perte de soufre (Tableaux IV et V) pour les fractions extractibles.

Ceci suggère une évolution de la phase stationnaire suivant au moins deux schémas possibles: (1) évaporation lente des macromolécules de faibles masses; (2) réaction de coupures, perte de SO₂ suivie de recombinaison conduisant à une ramification (augmentation de la masse moléculaire) puis à une réticulation. Ce second schéma est très probablement catalysé par les sites fortement acides ou basiques que l'on trouve à la surface des supports silico-aluminates, surtout s'ils sont non traités. Sur NaCl dendritique le schéma 1 serait prépondérant par rapport au schéma 2 (peu de réticulation sur ce support, Tableau V). Par contre sur Chromosorb P NAW passivé et G NAW le schéma 2 serait prépondérant. Sur Chromosorb W AW HMDS il est difficile de conclure car les colonnes ont peu vieilli et à des températures inférieures à 300°C. Toutefois le taux de réticulation, sur ce support, n'est pas négligeable (Tableau V).

L'évolution des paramètres chromatographiques en fonction du vieillissement des colonnes, est liée à la décomposition du PS 179. Au début la réticulation du produit à la surface du support se traduit par une diminution des temps de rétention corrigés. Pour un vieillissement plus avancé, la dégradation du PS 179 est défavorable à la rétention des solutés aromatiques polaires probablement par suite de la réduction des interactions moléculaires pour ces familles, à la suite de la perte de groupes SO₂ mais favorable à la rétention des *n*-alcane (Tableau V): la disparition des centres actifs polaires (perte de SO₂) pourrait en effet augmenter la solubilité des alcanes dans un liquide devenu sensiblement moins polaire, ceci malgré la perte de masse et la réticulation.

L'étude des propriétés chromatographiques du résidu montre en effet qu'il a un comportement très peu polaire, presque comparable à celui du SE 30, donc sensiblement moins polaire que le polyphényl'éther (*cf.* Tableau II). Ainsi avec une partie du support résiduel de la colonne 2, soit environ 1.7 g de Chromosorb W AW HMDS imprégné d'environ 2.5 % d'un résidu non extractible, avons nous rempli une colonne de 1.5 m. Les mesures sont peu précises en raison du faible temps de rétention corrigé consécutif à la faible quantité de phase résiduelle, mais l'indice de rétention

du phénanthrène est voisin de celui observé sur SE-30 (1850). La séparation des esters méthyliques des acides gras de l'huile de lin est semblable à celle obtenu sur SE-30. Ces résultats confirment le schéma de dégradation proposé.

CONCLUSION

La décomposition du PS 179 est fonction du temps, de la température et de la nature du support qui joue un rôle catalytique. Elle se traduit par une perte de masse et une modification chimique importante. Les caractéristiques d'une colonne sont donc tributaires du degré d'avancement de la décomposition et de la nature du support à un degré considérable.

Si nous ne considérons comme critère de stabilité que la perte de masse de la phase, le classement des différentes colonnes est délicat. Chaque colonne a subi un vieillissement différent (de 50 à 1000 h de travail à des températures allant de 220 à 350°C).

Pour les colonnes réalisées avec le Chromosorb P NAW passivé et NaCl dendritique, l'extrapolation des résultats obtenus permet de prévoir une perte de 50 % de la masse initiale de PS 179 en moins de 2000 h à 300°C environ. Cette durée correspond à une vie pratique de la colonne de près d'un an si l'on considère une utilisation de 8 h par jour, 5 jours par semaine. Le programme choisi, une très lente programmation de température, n'est cependant pas forcément équivalent aux quelques milliers d'analyses en température programmée qui seraient effectuées pendant ce temps.

Vis à vis des propriétés chromatographiques les colonnes réalisées avec le Chromosorb W AW HMDS et NaCl dendritique sont plus stables que celles réalisées avec les Chromosorb G et P NAW passivé, mais ces colonnes sont nettement moins efficaces au moins à 220°C, l'efficacité s'améliorant lorsque la température s'élève.

Les résultats obtenus nous permettent de retenir pour des études ultérieures les supports suivants: Chromosorb W AW HMDS pour une utilisation limitée à température inférieure à 300°C, NaCl dendritique pour une utilisation prolongée à température supérieure à 300°C.

Il ne paraît pas de toutes manières que des colonnes préparées avec cette phase puissent être utilisées pendant une longue durée à une température supérieure à 300°C, quel que soit le support, sans que les données de rétention ne varient très notablement. Même le chauffage accidentel d'une colonne au dessus de 300°C peut avoir des conséquences importantes sur ce plan.

Il est fort possible que les résultats obtenus soient en partie ou en totalité dus à une oxydation lente ou à une décomposition catalysée par l'oxygène. Nous n'avons pas pris de précautions particulières sur ce point de sorte que nos résultats sont typiques de ceux obtenus dans la plupart des laboratoires et nous avons probablement eu tort. Il est certain que des traces d'oxygène dans le gaz vecteur ont souvent une très néfaste influence sur la stabilité thermique des phases⁸.

RÉSUMÉ

La stabilité thermique des poly(oxy aryl sulfonyl arylène) utilisés comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide dépend beaucoup de l'influence du sup-

port, dès 220°C dans certains cas. Le chlorure de sodium dendritique et le Chromosorb W AW HMDS ont une influence moindre que les Chromosorb G NAW, G AW DMCS et P NAW passivé.

La dégradation thermique se traduit par une perte de masse et une modification chimique de la phase. Ces deux facteurs entraînent une variation plus ou moins importante des propriétés chromatographiques (retention, polarité, efficacité).

Seuls des supports très inertes comme NaCl dendritique permettent l'utilisation prolongée du PS 179 à haute température (300°C). Malheureusement les colonnes réalisées avec ce support sont d'efficacité très médiocre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. G. Mathews, R. D. Schwartz, C. D. Pfaffenberger, S.-N. Lin et E. C. Horning, *J. Chromatogr.*, 99 (1974) 51.
- 2 R. D. Schwartz, R. G. Mathews, S. Ramachandran, R. S. Henly et J. E. Doyle, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 111.
- 3 P. van Hout, J. Szafrank, C. D. Pfaffenberger et E. C. Horning, *J. Chromatogr.*, 99 (1974) 103.
- 4 R. D. Schwartz et R. G. Mathews, *J. Chromatogr.*, 126 (1976) 113.
- 5 R. D. Schwartz, R. G. Mathews et N. A. Pedro, *J. Chromatogr.*, 142 (1977) 103.
- 6 G. Schomburg, R. Dielmann, H. Borwitzky et H. Husmann, *J. Chromatogr.*, 167 (1978) 337.
- 7 R. A. Keller, *J. Chromatogr. Sci.*, 11 (1973) 188.
- 8 M. Thizon, C. Eon, P. Valentin et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1861.
- 9 K. Grob et G. Grob, *J. Chromatogr.*, 125 (1976) 471.
- 10 E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 11 W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson et R. A. Clendinning, *J. Polym. Sci.*, A1 5 (1967) 2399.