

CHROM. 11,763

SENSIBILITÉ PARAMÉTRIQUE DE LA PYROLYSE COUPLÉE À LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

APPLICATION AU CAS DES *cis*-1,4-POLYISOPRÈNES

J. NAVEAU

Service de Chimie Physique Organique Appliquée, Université de Liège, Rue A. Stévant 2, B-4000 Liège (Belgique)

(Reçu le 22 novembre 1978; manuscrit modifié reçu le 26 janvier 1979)

SUMMARY

Parametric sensitivity in pyrolysis-gas chromatography of cis-1,4-polyisoprene

The evaluation of pyrograms of *cis*-1,4-polyisoprenes is described with respect to different parameters which may be controlled in pyrolysis-gas chromatography coupled with mass spectrometry.

After a discussion of the pyrogram, the influences of the volume, the materials, the temperature of the pyrolysis chamber and the temperature rise time of the probe are considered. Then the quantitative variations in the results are studied as a function of the pyrolysed quantity, the final temperature and the pyrolysis time.

INTRODUCTION

La pyrolyse des polymères s'est maintenant largement implantée en tant que méthode analytique de contrôle et de dosage des polymères industriels en particulier des caoutchoucs¹⁻⁴.

Par contre, son application à l'étude de la structure de la chaîne macromoléculaire et des mécanismes de dégradation est encore limitée par la reproductibilité quantitative et la séparation chromatographique.

Dans cet article, nous passons, en revue, à propos de la pyrolyse du *cis*-1,4-polyisoprène (et associés), les différents paramètres influençant le pyrogramme. Nous tentons de dégager les principaux d'entre eux et de donner une interprétation physico-chimique aux modifications qu'ils apportent dans la distribution des produits volatils élués et, ce, en vue d'obtenir un chromatogramme univoque pour des conditions fixées.

Après une brève description de l'installation de notre laboratoire, nous décrivons le pyrogramme du caoutchouc naturel obtenu dans les conditions finales déduites de cette étude. Nous soulignons à ce propos les difficultés liées à la séparation chromatographique et les perspectives d'avenir dans ce domaine.

Partant ensuite d'une comparaison des pyrogrammes obtenus avec les deux

pyrolyseurs dont nous disposons, nous discutons les divers paramètres pouvant justifier certaines différences. Nous considérons enfin l'influence de la quantité pyrolysée, de la température et du temps de pyrolyse.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

L'organigramme général de l'installation est donné à la Fig. 1.

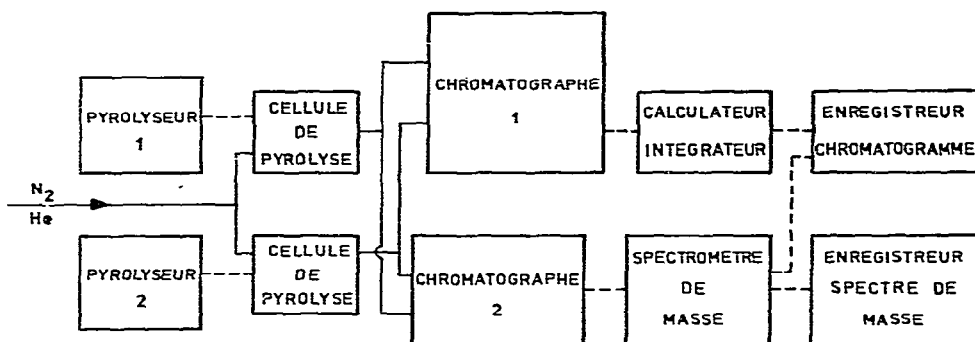


Fig. 1. Organigramme général du dispositif expérimental. Trait continu: gaz vecteurs, trait interrompu: liaisons électriques.

Les pyrolyseurs

Nous disposons au laboratoire de deux pyrolyseurs. Un pyrolyseur à point de curie Pye Unicam, basse puissance (30 W) et un pyrolyseur à filament surchargé Varian CDS 150. Le Tableau I donne leurs caractéristiques.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES DES PYROLYSEURS UTILISÉS

Caractéristiques	Pye Unicam	CDS 150
Puissance (W)	30	100
Principe	Point de Curie	Filament surchargé
Support	Filament	Filament spiralé (coil) ou ruban (ribbon)
Température (°C)	358, 480, 610, 770, 980	Continu de 30 à 1000°
Temps de pyrolyse (sec)	0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 12.5, 15	0.025, 0.050, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20
TRT	Suivant filament de 0.6 à 1.5 sec	Filament 1°/msec max. Ruban 75°/msec max. avec variations possibles: 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1°/msec.

Chacun des deux pyrolyseurs se compose d'une unité de commande et d'une cellule de pyrolyse adaptable sur l'injecteur du chromatographe grâce à une interface. Le détail des cellules est donné aux Figs. 2 et 3.

La cellule se trouve toujours en dérivation sur le circuit de gaz porteur du chromatographe, de l'azote en général, de l'hélium si on utilise le spectromètre de masse. On trouvera par ailleurs une description plus détaillée⁵.

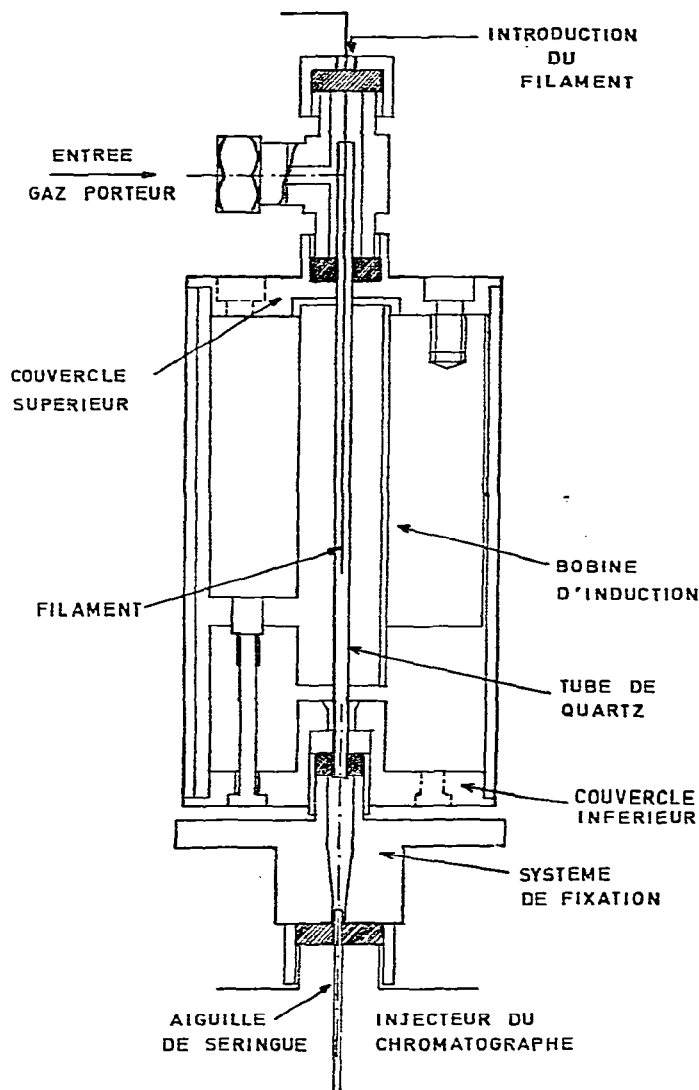


Fig. 2. Vue en coupe de la cellule du pyrolyseur Pye Unicam.

Le système chromatographique

Nous avons utilisé un chromatographe Varian 3700, équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme, couplé à un calculateur intégrateur Varian CDS 111 et un enregistreur.

Tout au long de l'étude, les conditions chromatographiques suivantes sont restées identiques. Colonne: longueur 4 m, tube 1/8 in. en acier inoxydable, support Chromosorb W AW, phase stationnaire, 2.5% di-2-éthylhexylsébaçate. Programmation de la température: 40° 2 min, 5°/min, 120°. Débit de N₂: 26 ml/min (sauf avec spectromètre de masse). Température d'injection et de détection: 200°. Temps limite: 48 min.

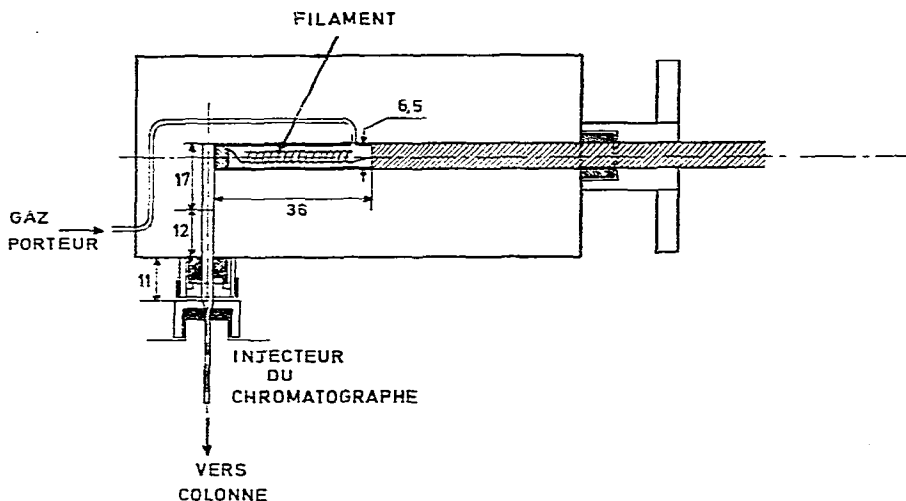


Fig. 3. Vue en coupe de la cellule du pyrolyseur Varian.

Le spectromètre de masse

L'identification des différents produits volatils peut se faire par spectrométrie de masse (Varian Mat 112).

Nous utilisons à cet effet un chromatographe directement couplé à la masse qui peut remplir une double fonction. (1) L'enregistrement du pyrogramme grâce à un détecteur par impact électronique. (2) L'enregistrement du spectre de masse de chaque pic élué.

Le détecteur reste très sensible, ce qui est non négligeable en pyrolyse (quantité pyrolysée très faible), d'autre part il est universel et permet la détection de produits inorganiques éventuellement présents dans le polymère.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pyrogramme du *cis*-1,4-polyisoprène

La Fig. 4 donne le pyrogramme obtenu lors de la pyrolyse du caoutchouc naturel dans les conditions particulières suivantes. Température de pyrolyse: 800°, temps de pyrolyse: 20 sec, quantité: 0.6 mg.

Par spectrométrie de masse, nous avons pu identifier une grande partie des substances éluées: (1) $C_2H_4-C_3$; (2) C_4H_8 ; (3) C_4H_6 ; (4) C_5 ; (5) C_5H_{10} ; (6) C_5H_8 , isoprène; (7) C_6 insaturés (C_6H_{12} , C_6H_{10} , C_6H_8); (8) C_6H_6 , benzène; (9) C_7 insaturés (C_7H_{12} , C_7H_{10}); (10) C_7H_8 , toluène; (11) C_8H_{12} ; (12) C_8H_{10} ; (13) $C_{10}H_{16}$ (a) 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène; (14) $C_{10}H_{16}$ (b); (15) $C_{10}H_{16}$ (c); (16) $C_{10}H_{16}$ (d); et (17) $C_{10}H_{16}$ (e) dipentène.

Deux pics représentent à eux seuls 60 à 70% de l'aire du chromatogramme: il s'agit du monomère et du dimère, l'isoprène et le dipentène. Avant le dipentène sont élués 4 substances isomères, la première serait le 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène⁴.

Pour le reste, le chromatogramme se décompose en groupe de pics à nombre d'atomes de carbone identique.

Divers mécanismes de dégradation ont été développés pour expliquer la formation d'isoprène et de dipentène^{4,6,7}. Nous ne les reprendrons pas ici. À côté de

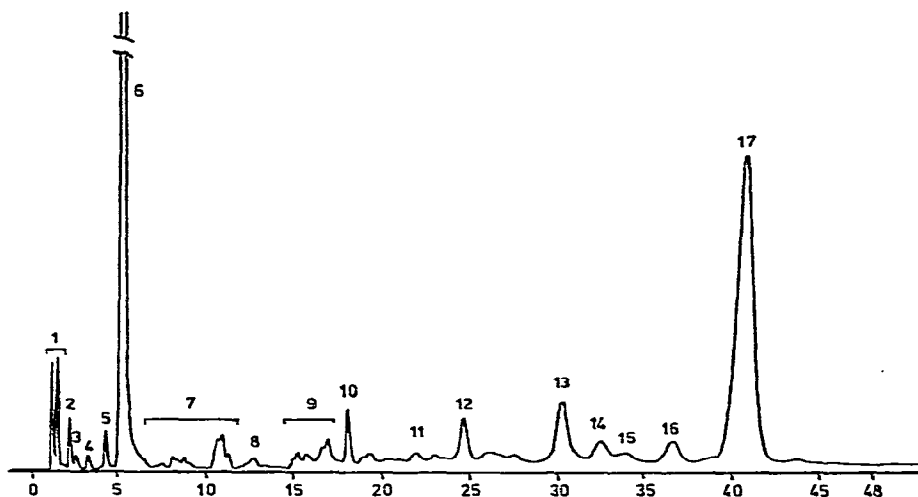


Fig. 4. Pyrogramme du caoutchouc naturel obtenu avec le pyrolyseur Varian.

ces mécanismes idéaux, on doit admettre la possibilité de rupture de la chaîne à d'autres endroits, de réactions secondaires et de dégradations à un stade plus poussé que celui de la molécule d'isoprène. Ces divers phénomènes seraient à même d'expliquer la présence d'un ensemble d'hydrocarbures à chaînes insaturées dans le pyrogramme.

Qualité de la séparation chromatographique

On constate à la lecture du pyrogramme que par suite du nombre important de produits élués la séparation chromatographique de chacun d'eux est malaisée. (Cette constatation s'impose uniquement dans la mesure où l'on s'intéresse aux produits de dégradation autres que les monomères et oligomères.)

En règle générale, la complexité du pyrogramme est une fonction inverse de celle de la chaîne macromoléculaire.

Ceci s'explique très bien par le fait que dans des chaînes ne contenant pas de fonctions complexes (par exemple, les chaînes purement hydrocarbonées tel le polyéthylène, le polypropylène, le polyisoprène) la rupture thermique est moins orientée vers des molécules à structures bien définies et stables.

Par contre, dans des polymères tels le polyméthylméthacrylate, le polyalcool-vinyle, le polystyrène, etc., les molécules produites par dégradation thermique sont mieux définies car elles contiennent le plus souvent la fonction particulière de l'unité monomérique.

Le caoutchouc naturel et le polyisoprène appartiennent à la première catégorie. Par conséquent, un haut degré de séparation est requis si chaque pic doit être identifié et quantifié.

Dans ce cas, nous pensons qu'une seule colonne classique n'est plus à même de résoudre le problème de façon complète et il faut se tourner vers d'autres solutions, soit la combinaison de plusieurs colonnes, soit l'emploi de colonnes capillaires⁸.

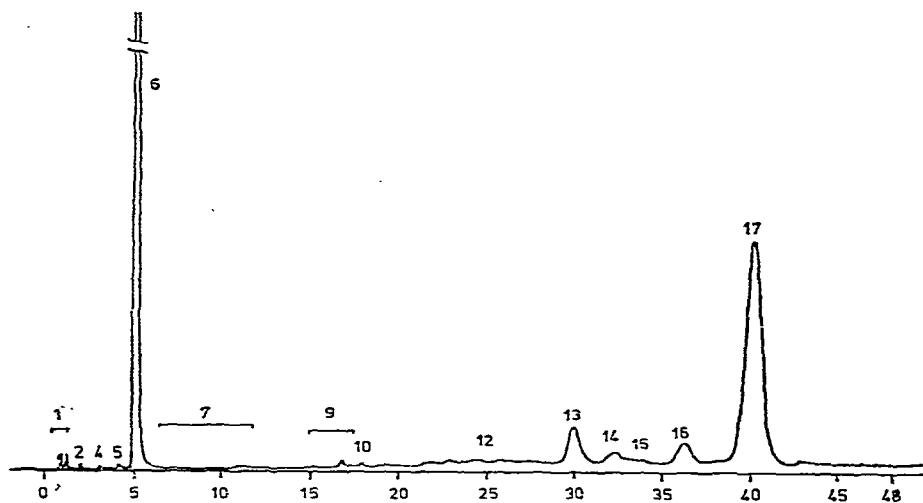


Fig. 5. Pyrogramme du caoutchouc naturel obtenu avec le pyrolyseur Pye Unicam.

La cellule de pyrolyse

Comme base à cette étude, nous comparerons les pyrogrammes obtenus à l'aide des deux pyrolyseurs du laboratoire et nous étudierons successivement l'effet: de la géométrie de la chambre, du matériau de construction, de la température de la chambre et du mode d'obtention de la température.

La Fig. 5 donne le pyrogramme obtenu avec le pyrolyseur à point de Curie. Les conditions de pyrolyse sont les suivantes. Température de pyrolyse: 770°, temps de pyrolyse: 10 sec, quantité: 0.6 mg, soit similaires à celles du pyrogramme de la Fig. 4.

Quantitativement, nous avons observé d'une manière générale des différences assez importantes quant à la distribution des produits volatils élués.

Avec le pyrolyseur Pye Unicam à point de Curie, nous obtenons une forte proportion de monomère et de dimère (isoprène et dipentène) environ 80% de l'aire totale et des produits annexes en plus faibles quantités.

Par contre, le pyrolyseur Varian CDS à "filament surchargé" donne une plus forte proportion de substances diverses.

Voyons les interprétations possibles en considérant successivement les paramètres cités plus haut.

Géométrie de la cellule

La géométrie revêt une grande importance surtout au niveau des réactions secondaires de recombinaison des produits volatils. Logiquement, la diminution du volume de la chambre devrait réduire le nombre de ces réactions. En effet, pour un débit donné de gaz vecteur, le balayage de l'interface est d'autant plus rapide que son volume est faible. Plus vite les produits sont entraînés vers la colonne, moins ils auront tendance à réagir entre eux. À la limite, pour un temps infiniment court, on supprimerait cet effet néfaste pour la relation structure-produits de pyrolyse.

Considérons les Figs. 2 et 3 donnant les vues en coupe des deux cellules. Calculons les grandeurs volumes et temps de balayage.

Pyrolyseur Pye Unicam

La chambre réactionnelle se compose d'un tube de quartz de 8.5 cm de longueur et de 2 mm de diamètre; volume total de 0.27 cm³. Ce volume est cependant réduit s'il n'y a pas de mélange en arrière. Vu le sens de parcours du gaz porteur et l'endroit de la pyrolyse (à 4 cm de l'entrée du tube), le volume net est d'environ 0.15 cm³. À ce dernier, il faut ajouter le volume du système de couplage, environ 0.02 cm³, soit au total $V = 0.17$ cm³. Le débit Q de gaz porteur: $Q = 26$ ml/min. Le temps de balayage t : $t = 0.4$ sec.

Pyrolyseur Varian CDS

D'après la figure, le volume de la chambre (en inox) est environ 1 cm³, le volume du système de liaison environ 0.2 cm³, volume total $V = 1.2$ cm³, débit de gaz porteur $Q = 26$ ml/min, temps de balayage $t = 2.8$ sec.

Constatons également que le mélange en arrière est possible vu l'endroit d'arrivée du gaz porteur.

Pour le pyrolyseur Varian CDS, signalons un autre point très important dans la conception de la cellule, il s'agit de la présence d'un tube de quartz porte-échantillon. Ce dernier est porté à la température de pyrolyse avec l'échantillon et par conséquent doit posséder des caractéristiques précises (poids et diamètre). Nous avons pu observer des variations dans les pyrogrammes obtenus avec des tubes de quartz même légèrement différents.

Matériau de construction

Le choix du matériau pour la chambre de pyrolyse et pour le filament chauffant est très important si on tient compte de l'effet catalytique de nombreux matériaux métalliques à haute température. L'emploi de quartz permet le plus souvent de résoudre ce problème.

Dans la cellule du pyrolyseur Pye Unicam, seul le filament et le système de couplage sont métalliques. Le principe même du pyrolyseur oblige le support à être ferromagnétique. Le système de couplage n'est pas le siège de hautes températures (max. 200°) et la chambre de pyrolyse est en quartz.

La cellule du pyrolyseur Varian CDS est, elle, en métal (inox), mais l'échantillon solide est contenu dans un tube de quartz et c'est uniquement dans celui-ci que règnent les hautes températures de pyrolyse.

Vu la conception de ces deux cellules, nous ne pensons pas que le matériau puisse être un critère de différenciation des résultats surtout que le processus haute température (> 600°) se produit dans des réacteurs en quartz.

Température de la chambre

Le pyrolyseur Pye Unicam ne dispose pas d'un système de thermostatisation de la cellule, cette dernière est chauffée uniquement par conduction au contact de l'injecteur.

Vu le très faible temps de balayage, on peut admettre qu'il n'y aura pas de condensation des produits volatils.

Par contre, la température de la chambre du Varian CDS est réglable de l'ambiante à 300°.

Le choix de la température adéquate est un compromis entre deux effets

opposés. D'une part, une température basse favorise la condensation des produits de pyrolyse peu volatils dans la chambre. D'autre part, une température trop élevée augmente la vitesse et le nombre des réactions secondaires de recombinaison.

Comme les produits chromatographiés les plus lourds ont une température d'ébullition proche de 180°, nous avons fait divers essais avec des températures d'interface de 140 et 200°.

Le Tableau II donne la moyenne des résultats pour le caoutchouc naturel.

Nous n'observons pas de différence significative pour les pics principaux. Ce qui veut dire qu'à 140°, le temps de balayage est suffisamment court pour empêcher la condensation des produits de réaction.

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE L'INTERFACE

Température de pyrolyse: 800°, caoutchouc naturel.

Pics	Aire (%)	
	Interface 140°, pyrolyse 20 sec	Interface 200°, pyrolyse 20 sec
1 {C ₂ H ₄	1.29	1.71
2 {C ₃	1.23	1.64
C ₄ H ₈	0.68	0.87
C ₅ H ₁₀	0.78	0.83
C ₅ H ₈	42.22	41.43
C ₇ H ₈	1.51	1.78
C ₈ H ₁₀	2.88	3.09
C ₁₀ H ₁₆ (a)	4.25	4.58
C ₁₀ H ₁₆ (e)	26.44	24.74

De toute évidence, le rayonnement du filament joue un rôle dans l'augmentation de la température de la chambre pendant le court instant où les produits sont emportés.

Mode de montée en température

Ce mode est à la base de la conception du pyrolyseur. Il influence directement le résultat de pyrolyse comme l'ont signalé de nombreux auteurs.

La différence essentielle réside dans le temps de montée en température (TRT) qui est très important si on sait qu'une grande partie de l'échantillon est déjà dégradée durant ce temps°.

Dans le cas du pyrolyseur Pye Unicam il varie de 0.6 à 1.2 sec suivant le matériau constituant le filament (ex. fer: 770°, 0.6 sec). Pour le pyrolyseur Varian CDS il est de 1°/msec lorsqu'on utilise la sonde équipée du filament spiralé de platine contenant le tube de quartz porte-échantillon. De 200 à 800°, le TRT est d'environ 0.6 sec, soit similaire à celui du pyrolyseur Pye Unicam.

La quantité pyrolysée

Deux séries d'expériences nous ont permis d'apprécier les variations suivant la forme et la quantité du polymère à pyrolyser.

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ÉCHANTILLON ET DU TEMPS DE MONTÉE EN TEMPÉRATURE

Température de pyrolyse: 800°, temps de pyrolyse: 20 sec, interface: 140°, caoutchouc naturel.

	Aire (%)	
	Ruban	Filament
1	11.65	5.32
2	42.54	41.83
3	7.71	7.01
4	3.58	1.65
5	4.95	2.99
6	1.88	4.42
7	5.2	1.80
8	1.62	1.30
9	6.3	25.59

Le Tableau III donne les pourcentages d'aires moyens pour deux séries de pyrogrammes du même caoutchouc naturel tirés dans les mêmes conditions chromatographiques; l'une a été obtenue avec la sonde équipée du filament enserrant le tube de quartz porte-échantillon (quantité de polymère 500 μg), l'autre a été obtenue avec la sonde équipée d'un ruban mince de platine sur lequel on a déposé quelques microlitres d'une solution 1% de caoutchouc naturel, le tout ayant été étuvé pour faire disparaître le solvant (quantité de polymère 45 μg). Ce second mode permet une vitesse de montée en température nettement plus élevée, mais nécessite la mise en solution préalable du polymère.

Nous avons repris les 9 pics ou ensemble de pics suivants: les légers; tout ce qui est élué avant l'isoprène, l'isoprène, les $\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$ élués entre l'isoprène et le toluène le toluène, le xylène, le 2,4-diméthyl-4-vinylcyclohexène, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (c), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (d) et le dipentène.

L'observation de ces résultats montre une nette augmentation des produits accompagnant le monomère et les dimères, à savoir les légers, les C_5 , C_6 , C_7 , C_8 . Le pourcentage du monomère reste sensiblement identique tandis que les dimères, dipentène et diméthylvinylcyclohexène, diminuent fortement.

Ces tendances peuvent s'expliquer aisément si l'on sait que la dégradation thermique sur ruban est nettement plus rapide et que le polymère s'y présente sous forme d'un film mince.

Nous pensons d'une part que les phénomènes intermédiaires de cyclisations internes de la chaîne ainsi que les réactions de stabilisation entre molécules de monomère ne peuvent plus se produire que très difficilement.

D'autre part, sous l'action d'un choc thermique plus intense la longueur de chaîne tend à se réduire.

Le processus se ferait en deux étapes, la thermolyse proprement dite, ensuite stabilisation interne des molécules produites.

Le Tableau IV donne les résultats moyens d'un ensemble de pyrolyses de *cis*-4-polyisoprène synthétique, d'une part avec une quantité pyrolysée inférieure à 3 mg et d'autre part avec une quantité comprise entre 0.6 et 0.7 mg. Nous n'y avons pris que quelques pics principaux bien séparés.

TABLEAU IV

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ PYROLYSÉE

Température de pyrolyse: 800°, temps de pyrolyse: 20 sec, polyisoprène synthétique.

Pics	<0.3 mg IR		0.5-0.8 mg IR		Rapport des aires
	Aires moyennes	Aire (%)	Aires moyennes	Aire (%)	
1 {C ₂ H ₅	5430	1.06	12516	1.63	2.3
2 {C ₃	5409	1.07	14779	1.94	2.7
C ₄ H ₈	2643	0.51	7447	1.58	2.8
C ₅ H ₁₀	2484	0.49	7254	0.96	2.9
C ₅ H ₈	163265	34.51	330522	44.60	2.0
C ₇ H ₈	6647	1.28	13211	1.83	2.0
C ₈ H ₁₀	18592	3.79	20489	2.71	1.1
C ₁₀ H ₁₆ (a)	36382	7.63	81502	4.25	0.9
C ₁₀ H ₁₆ (d)	112164	23.43	181394	24.56	1.6

D'une manière générale, nous observons une redistribution générale de l'éluat. Il est intéressant d'étudier à ce propos le rapport des aires en fonction du rapport des quantités. Ce dernier est d'environ 2 à 3. À part les quatre premiers pics représentant des substances légères C₂-C₄, le rapport des aires est inférieur au rapport des quantités.

Ce phénomène tendrait à montrer que l'augmentation de la quantité pyrolysée diminue le pourcentage des substances à nombre d'atomes de carbone inférieur à 11 qui sont chromatographiés. Il nous faut donc tirer la conclusion que la quantité pyrolysée doit être maintenue constante.

La valeur absolue est cependant dépendante d'un autre facteur d'origine pratique.

En effet, la plupart des caoutchoucs industriels comporte une charge. La mise en solution est donc pratiquement impossible surtout s'il est vulcanisé. D'autre part, de trop faibles quantités risqueraient de nous amener en-dessous du seuil de mélange. C'est pourquoi nous pensons que des échantillons de l'ordre de 0.6 à 0.8 mg constituent une limite inférieure raisonnable.

Température de pyrolyse

Le choix de la température optimale de pyrolyse est indissociable de l'information souhaitée. En effet, l'allure du pyrogramme se modifie assez fortement avec ce paramètre.

Nous avons déjà discuté longuement ce problème pour la pyrolyse du polyacétate de vinyl et du polyalcoolvinylique⁵.

Dans ce paragraphe, nous nous attachons à déterminer la température de pyrolyse du *cis*-1.4-polyisoprène qui nous donnera un chromatogramme permettant de tirer la meilleure information sur la structure de l'édifice macromoléculaire. On sait, en effet, qu'il doit exister une relation biunivoque entre cette dernière et le pyrogramme.

Nous avons pyrolysé successivement à 500, 600, 700, 800 et 900° la même quantité (0.6 mg ± 0.1 mg) pendant 20 sec. Le temps de pyrolyse a été choisi suffisamment long pour ne pas interférer dans les résultats.

TABLEAU V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PYROLYSE, % AIRE ABSOLU

Temps de pyrolyse: 20 sec, interface: 140°, caoutchouc naturel.

	<i>Température (°C)</i>				
	500	600	700	800	900
1	0.87	1.33	2.36	5.32	12.34
2	34.61	38.15	41.67	41.83	34.59
3	2.16	3.21	4.25	7.01	13.04
4	0.31	0.68	0.80	1.65	4.13
5	0.49	0.60	0.89	2.99	5.81
6	4.38	4.77	5.20	4.42	3.35
7	1.94	2.25	2.87	1.80	1.33
8	2.01	1.96	1.73	1.30	1.55
9	52.35	45.89	37.80	25.59	15.19

Le Tableau V donne les pourcentages d'aire absolus et le Tableau VI les pourcentages relatifs par rapport à l'isoprène.

Nous y avons considéré les 9 pics ou ensembles de pics donnés précédemment.

Nous pouvons tirer les observations suivantes:

(a) La proportion des légers augmente rapidement avec la température et devient très importante à 900°.

(b) Le pourcentage d'isoprène augmente jusqu'à 700° pour se stabiliser et ensuite rediminuer à 900°. Il en va de même de la quantité absolue de ce produit.

(c) Les C₆, C₇ se comportent de la même façon que les légers.

(d) La proportion de toluène et de xylène augmente parallèlement à celle de l'isoprène jusqu'à 700° pour ensuite croître de façon rapide.

(e) Les trois isomères du dipentène évoluent de la même manière que l'isoprène pour diminuer vers les températures plus élevées.

(f) La proportion de dipentène diminue rapidement avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

Enfin, l'aire totale des chromatogrammes est une fonction croissante de la température de pyrolyse. Les produits de thermolyse sont d'autant plus volatils que

TABLEAU VI

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PYROLYSE, % AIRE RELATIF

	<i>Température (°C)</i>				
	500	600	700	800	900
1	2.5	3.5	5.7	12.7	35.7
2	100	100	100	100	100
3	6.2	8.4	10.2	16.8	37.7
4	0.9	1.8	1.9	3.9	11.9
5	1.4	1.8	2.1	7.1	20.5
6	12.7	12.5	12.5	10.6	9.7
7	5.6	5.9	6.9	4.3	3.8
8	5.8	5.1	4.2	3.1	4.5
9	151.3	120.3	90.7	61.2	43.9

celle-ci se produit à température élevée. Par contre, plus les molécules sont grosses, plus elles contiennent d'informations sur la structure de départ.

Au vu de ces résultats, 700° comme température de pyrolyse semblent un bon compromis entre, d'une part, les basses températures 500 et 600° où la proportion des produits à nombre d'atomes de carbone inférieur à 11 est faible et, d'autre part, les températures plus élevées pour lesquelles la proportion des substances secondaires et des légers s'accroît notamment au détriment du dimère et du monomère.

Cependant, le temps de pyrolyse choisi est particulièrement long et en pratique on travaillera avec des temps courts (5 sec) de manière à ne pas favoriser des réactions secondaires trop importantes. C'est pour cette raison et aussi pour permettre à un maximum de l'éluat d'être chromatographié ($< C_{11}$) que nous avons opté pour la température de 800°.

Cette marge de sécurité pourrait également se révéler nécessaire lors de la pyrolyse de caoutchoucs chargés et vulcanisés.

Temps de pyrolyse

Lors d'une étude antérieure de la pyrolyse de dérivés vinyliques⁵, nous avons constaté qu'au-delà d'un certain seuil, le temps de pyrolyse n'influait plus l'allure du pyrogramme, mais, au contraire, risquait de favoriser les réactions secondaires.

Ce seuil dépend bien entendu du choix des autres paramètres: température, quantité et conception du pyrolyseur. Dans le cas des *cis*-1,4-polyisoprènes, nous retrouvons le même type de comportement.

Le Tableau VII donne les résultats de la pyrolyse de 0.6 mg (± 0.1 mg) de caoutchouc naturel à 800° pendant 2, 5, 20 sec pour les 9 pics cités ci-dessus et, ce, en pourcentage d'aire, toutes autres conditions étant identiques.

TABLEAU VII

INFLUENCE DU TEMPS DE PYROLYSE, % AIRE ABSOLU

Température de pyrolyse: 800°, interface: 140°, caoutchouc naturel.

	Temps (sec)		
	2	5	20
1	1.00	4.78	5.32
2	32.36	41.58	41.83
3	3.24	7.63	7.01
4	1.41	1.53	1.65
5	3.32	2.97	2.99
6	3.85	4.83	4.42
7	1.32	2.41	1.80
8	1.56	1.25	1.30
9	49.25	26.46	25.59

La valeur absolue de l'aire du pyrogramme obtenu avec une pyrolyse de 2 sec est 10 fois inférieure à celle des deux autres.

Entre 5 et 2 sec, on franchit donc le seuil en-dessous duquel l'échantillon ne peut être complètement volatilisé. L'ensemble des pics présente une aire réduite. Il est cependant intéressant de remarquer, que, par un effet analogue à celui de la ter -

pérature, la diminution du temps de pyrolyse s'accompagne d'une augmentation de la proportion du dimère.

En passant de 20 à 5 sec, on ne modifie pas l'allure du chromatogramme, l'aire totale est sensiblement la même, de même que la répartition de l'éluat, en tout cas dans les limites actuelles de résolution de la méthode.

Il est donc dans ce cas intéressant de choisir un temps de pyrolyse court pour éviter tout phénomène réactionnel différent de la thermolyse.

Reproductibilité de la méthode

Après avoir fait un choix motivé de la valeur d'un certain nombre de paramètres, nous étudions ci-dessous la reproductibilité atteinte. Nous avons effectué 6 pyrolyses successives d'un même caoutchouc naturel dans des conditions identiques, à savoir: température de pyrolyse: 800°, temps de pyrolyse: 5 sec, quantité: 0.6 mg \pm 0.1, TRT: 0.6 sec, température de l'interface: 140°.

Les résultats obtenus sont donnés au Tableau VIII en pourcentage de l'aire totale du chromatogramme pour les 9 pics ou ensemble de pics précités.

TABLEAU VIII
ESSAIS DE REPRODUCTIBILITÉ

	1	2	3	4	5	6	\bar{x}	s	$s/\bar{x} \cdot 100$
1	4.20	3.86	4.63	6.48	5.56	3.35	4.68	1.16	25
2	39.79	38.94	39.60	40.64	44.99	43.74	41.28	2.48	6.0
3	6.94	6.79	8.06	9.54	8.07	5.67	7.51	1.34	18
4	1.39	1.30	1.55	2.06	1.64	1.11	1.51	0.33	22
5	3.17	3.37	3.65	3.01	3.45	1.37	3.00	0.83	28
6	4.83	4.78	5.02	4.75	4.47	5.13	4.83	0.23	4.8
7	2.30	2.31	2.45	2.05	2.12	3.14	2.40	0.39	16
8	1.37	1.25	1.06	1.26	1.02	1.64	1.27	0.23	18
9	27.24	27.76	25.57	24.85	21.14	32.98	26.59	3.91	14.5

Nous y avons mentionné également la moyenne, les déviations standards absolue et relative. L'observation de cette dernière permet de tirer les informations suivantes. Les fluctuations du pourcentage des monomères et deux dimères les plus importants sont de l'ordre de 5 à 15%; pour les deux autres dimères considérés les variations sont comprises entre 15 et 20% ce qui constitue un résultat encore valable compte tenu de la valeur absolue de l'aire de ces pics; la fraction xylène est très constante au cours des 5 premiers essais (\pm 8%) mais diminue fortement dans le sixième, et les autres groupes de pics ont une reproductibilité relativement faible de 20 à 25%.

Nous constatons donc que malgré certaines conditions de travail défavorables imposées par le type de substances pyrolysées, quantité et temps de pyrolyse élevés, TET lent, les résultats ci-dessus, qui constituent une première approche, montrent que l'on peut arriver à une erreur inférieure à 10% pour les pics principaux et à 20% pour les plus petits pics.

Nous serions incomplets si nous ne mentionnions en outre des variations liées au calcul de la surface des pics. Ces dernières se marquent surtout pour les pics mal séparés, soit encore sont liées à un positionnement particulier de la ligne de base. Des

essais récents nous permettent de penser qu'une meilleure précision relative pourrait être atteinte grâce à une amélioration de la séparation chromatographique.

CONCLUSIONS

Nous pouvons conclure que la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse est une méthode extrêmement sensible et dépendante d'une part des conditions chromatographiques et d'autre part du choix du pyrolyseur et des grandeurs de pyrolyse (température finale, temps et quantité).

L'application de cette technique à l'étude de la structure des édifices macromoléculaires requiert au préalable une grande maîtrise de tous ces paramètres. L'acquisition de cette dernière constituait le but du présent travail.

Nous avons d'abord constaté que, dans le cas des *cis*-1,4-polyisoprènes, un effort devrait être entrepris pour l'amélioration de la séparation chromatographique. Des résultats récents nous permettent d'affirmer que l'emploi de colonnes capillaires à nombre de plateaux théoriques élevé serait à même de résoudre ce problème. Ces dernières offrent en plus l'avantage de permettre l'élution de substances à poids moléculaires élevés.

Nous y avons défini quantitativement les valeurs de la quantité pyrolysée, de la température finale et du temps de pyrolyse les plus appropriées à la recherche poursuivie.

Enfin, nous sommes liés par les modèles de pyrolyseur de notre laboratoire et nous devons tenir compte de leurs caractéristiques dans l'interprétation des résultats.

RÉSUMÉ

Cet article étudie l'évolution des pyrogrammes des *cis*-1,4-polyisoprènes suite à la modification de nombreux paramètres qui peuvent être contrôlés ou non en pyrolyse éclair couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse.

Après une discussion du pyrogramme obtenu, nous considérons d'abord l'influence du volume, des matériaux, de la température de la chambre de pyrolyse et celle de la vitesse de montée en température de la sonde. Ensuite, nous développons les variations quantitatives qui apparaissent dans les résultats lorsqu'on modifie la quantité pyrolysée, la température finale et le temps de pyrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. A. Foxton, D. E. Hillman et P. R. Mears, *J. IRI*, 3 (1969) 179.
- 2 J. Chih-An Hu, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 537.
- 3 G. L. Coulter et W. C. Thompson, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 14 (1977) 212.
- 4 R. Franckson et G. Ruelle, communication personnelle.
- 5 J. Naveau, *Travail de fin d'études*, Fac. Sc. Appl. ULg., 1977.
- 6 M. A. Golub et R. J. Gargiulo, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 10 (1972) 41.
- 7 R. Murakami et S. Tamura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 11 (1973) 317.
- 8 J. P. Schmid, P. P. Schmid et W. Simon, *Chromatographia*, 9 (1976) 597.
- 9 F. Farre Rius et G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 998.
- 10 K. V. Alexeeva, L. P. Khramova et L. S. Solomatina, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 61.
- 11 K. V. Alexeeva et L. P. Khramova, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 65.