

Université de Montréal

**Identification et quantification des isocyanates générés lors
de la dégradation thermique d'une peinture automobile à
base de polyuréthane**

Par
Michel Boutin

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études Supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
En chimie

Septembre 2004

© Michel Boutin, 2004



Q1

3

U54

2005

v. 013

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Cette thèse intitulée :

**Identification et quantification des isocyanates générés lors
de la dégradation thermique d'une peinture automobile à
base de polyuréthane**

Présentée par:

Michel Boutin

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Julian Zhu.....Président rapporteur

Michel J. Bertrand.....Directeur de recherche

Claude Ostiguy..... Codirecteur de recherche

Karen Waldron..... Membre du jury

..... Examineur externe

.....Représentant du doyen

Thèse acceptée le: 24-03-05

Sommaire

La majorité des peintures automobile sont constituées de polyuréthanes. Ces polymères sont obtenus en faisant réagir des isocyanates polyfonctionnels avec des alcools polyfonctionnels. Lors de leur dégradation thermique, les polyuréthanes peuvent régénérer des isocyanates. Ces substances, extrêmement nocives, peuvent causer de l'asthme, des dermatites, des conjonctivites et des intoxications aiguës. Au Québec, plusieurs milliers de travailleurs sont exposés à la dégradation thermique de peintures automobile lors d'opérations de soudure, de meulage ou de coupe de pièces de carrosserie. Une approche systémique, permettant d'étudier les différentes phases de la combustion des polymères, a été développée et appliquée à la peinture automobile. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les isocyanates susceptibles d'être générés lors de la combustion de la peinture, ce qui a guidé l'élaboration d'une technique permettant leur échantillonnage.

La première étape de l'approche systémique consistait à effectuer la pyrolyse du polymère à l'intérieur de la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse (Py/MS). Cette expérience, effectuée sous vide, a permis d'identifier les isocyanates générés lors du craquage thermique de la peinture. De l'isocyanate de méthylène, d'éthylène, de propyle et de butyle ainsi que de l'acide isocyanique ont été détectés. Pour les expériences de Py/MS, les techniques d'ionisation généralement utilisées (ionisation électronique à basse énergie (EI 10-18 eV) et ionisation chimique (CI)) occasionnent de la fragmentation. Les fragments générés lors de l'ionisation peuvent interférer avec la détection des produits de craquage thermique et ainsi rendre l'interprétation des résultats très difficile, voire impossible. Pour remédier à ce problème, l'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB), en mode basse énergie (N_2), a été utilisée pour la première fois lors de ce type d'expériences sur des polymères. Des expériences de Py/MS ont aussi été effectuées sur une mousse de polyuréthane, dont les produits de craquage thermique étaient déjà connus, de

manière à comparer l'ionisation MAB(N₂) à l'EI (10 eV). Avec l'ionisation MAB(N₂), la fragmentation survenant lors de l'ionisation a été complètement éliminée ce qui n'a pas été le cas avec l'EI (10 eV). Les expériences de Py/MAB(N₂)-MS effectuées sur la peinture ont aussi démontré l'efficacité de cette technique pour l'identification d'additifs dans des polymères.

La deuxième étape de l'approche systémique consistait à pyrolyser la peinture, en atmosphère inerte, dans une fournaise de laboratoire de type DIN 53436. Lors de cette expérience, effectuée à pression atmosphérique, les isocyanates générés lors du craquage thermique sont demeurés dans le milieu réactionnel suffisamment longtemps pour qu'une fraction de ces derniers puisse se transformer suite à des réactions intra- ou intermoléculaires. Les isocyanates détectés lors de cette expérience sont: l'acide isocyanique (HNCO), le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI), les isocyanates aliphatiques linéaires se situant entre l'isocyanate de méthyle (Me-i) et l'isocyanate de n-hexyle (Hex-i), les isocyanates alcéniques se situant entre l'isocyanate de propylène et l'isocyanate d'hexylène ainsi que différents isomères de structures de ces substances.

Lors de la troisième étape de l'approche systémique, la combustion de la peinture, avec flamme, a été effectuée dans la fournaise DIN 53436 pour observer l'effet de l'oxygène sur l'émission des isocyanates. Uniquement les isocyanates détectés lors de l'étape précédente ont été observés, mais à de plus faibles concentrations.

Une technique d'échantillonnage permettant de collecter huit des isocyanates (HNCO, HDI, Me-i à Hex-i) émis le plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture a été développée et validée. Cette technique utilise des cassettes contenant deux filtres de fibre de verre imprégnés d'un agent de dérivation, le 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP). L'analyse des dérivés MOPIP des isocyanates est effectuée par HPLC/ESI-MS/MS et les limites de détection pour les

différents isocyanates se situent entre 0,37 et 0,60 μg de fonctions NCO par m^3 pour des échantillons de 15 L d'air désorbés dans 3 mL d'éluant.

Mots Clés: Peinture automobile, polyuréthane, isocyanate, dégradation thermique, Py/MS, MAB, HPLC/ESI-MS/MS, Fournaise DIN 53436, échantillonnage

Summary

Polyurethanes are widely used in car paint formulations. These polymers are made from the reaction between polyfunctional isocyanates and polyfunctional alcohols. During combustion, these compounds can regenerate isocyanates that can contribute to adverse health effects such as asthma, dermatitis, conjunctivitis and acute intoxication. In Quebec, thousands of workers are exposed to the thermal degradation of car paint during welding, grinding or cutting operations on car bodies. A systemic approach, allowing the study of the polymers' combustion steps, was developed and applied to car paint. The results obtained gave the information needed to identify the isocyanates generated during the combustion of car paint and thus guided the development of a sampling technique for these isocyanates.

The first step of the systemic approach is the pyrolysis of the polymer inside the ionization chamber of a mass spectrometer (Py/MS). This experiment, performed under vacuum, allowed the identification of the isocyanates generated during the thermal cracking of the paint. Isocyanic acid (HNCO), methylene isocyanate, ethylene isocyanate, propyl isocyanate and butyl isocyanate were detected. For the Py/MS experiments, the ionization techniques generally used (low energy electron ionization (EI 10-18 eV) and chemical ionization (CI)) can cause fragmentation. The fragments generated during the ionization can interfere with detection of the thermal cracking compounds and thus make difficult, even impossible, the interpretation of the results. To solve this problem, the metastable atom bombardment ionization (MAB) technique, in low energy mode (N_2), was applied for the first time for these kinds of experiments on polymers. Py/MS experiments were carried out on a polyurethane-based foam, for which the thermal cracking compounds were already known, to compare MAB(N_2) ionization and EI (10 eV). Using MAB(N_2), the fragmentation occurring during the ionisation was completely eliminated, which was not the case using EI (10 eV). The Py/MAB(N_2)-MS experiments performed on the

car paint have also demonstrated the efficiency of the technique for the identification of additives in polymers.

The second step of the systemic approach is to pyrolyse the paint, under inert atmosphere, in a DIN 53436 laboratory-scale furnace. During this experiment, carried out at atmospheric pressure, the isocyanates generated during the thermal cracking remained in the reaction medium for a sufficiently long time to allow a part of these to be transformed owing to intra- or intermolecular reactions. Were detected: HNCO, 1,6-hexamethylenedisocyanate (HDI), all the linear aliphatic isocyanates ranging from methyl isocyanate (Me-i) to n-hexyl isocyanate (Hex-i), all the alkenyl isocyanates ranging from propylene isocyanate to hexylene isocyanate and many structural isomers of these compounds.

During the third step of the systemic approach, car paint combustion, under flaming conditions, was carried out in a DIN 53436 laboratory-scale furnace to observe the effect of oxygen on the emission of isocyanates. Only the isocyanates detected during the previous step were observed, but at lower concentrations.

A sampling technique allowing the collection of eight of the most abundant isocyanates (HNCO, HDI, Me-i and Hex-i) emitted during the thermal degradation of the car paint, was developed and validated. This technique uses cassettes containing two 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (MOPIP)-coated glass fibre filters. The MOPIP derivatives of the isocyanates were analyzed using HPLC/ESI-MS/MS and the detection limits for the various isocyanates ranged between 0.37 and 0.60 $\mu\text{g}(\text{NCO}) \text{ m}^{-3}$ for 15 L air samples when the filters are desorbed in 3 mL of eluant.

Keywords: Car paint, polyurethane, isocyanate, thermal degradation, Py/MS, MAB, HPLC/ESI-MS/MS, DIN 53436 laboratory-scale furnace, sampling

Table des matières

Sommaire	iii
Summary	vi
Table des matières	viii
Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xii
Liste des abréviations, sigles et acronymes	xvi
Remerciements	xxi
Avant-propos	xxiii
Chapitre 1: Introduction	1
<i>1.1 Généralités</i>	<i>1</i>
<i>1.2 Isocyanates</i>	<i>2</i>
1.2.1 Synthèse	2
1.2.2 Réactivité.....	2
1.2.3 Nomenclature et utilisations.....	5
1.2.4 Effets sur la santé	8
1.2.5 Types d'exposition.....	10
1.2.6 Recommandations et normes d'exposition	11
1.2.7 Échantillonnage.....	12
1.2.7.1 Dérivation.....	12
1.2.7.2 Systèmes d'échantillonnage.....	15
1.2.7.3 Méthodes d'analyse des diisocyanates par les organismes reconnus	19
1.2.7.4 Méthodes d'analyse des monoisocyanates.....	19
<i>1.3 Polyols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes</i>	<i>20</i>
<i>1.4 Dégradation thermique des polyuréthanes</i>	<i>21</i>
1.4.1 Dégradation thermique de composés modèles.....	21
1.4.2 Études en milieu de travail.....	23
1.4.3 Études en laboratoire.....	24
1.4.3.1 Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (Py/GC/MS).....	24
1.4.3.2 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS).....	25
1.4.3.3 Dégradation thermique dans une fournaise de laboratoire.....	27

1.5 Objectifs de la recherche	28
1.6 Hypothèses de travail.....	30
1.7 Organisation de la thèse	31
1.8 Références	34
Chapitre 2: Partie expérimentale	45
2.1 Démarche Expérimentale.....	45
2.1.1 Identification des isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile.....	45
2.1.2 Développement et validation d'une technique d'échantillonnage pour les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile.....	47
2.1.2.1 Choix du système d'échantillonnage	48
2.1.2.2 Choix de l'agent de dérivation	48
2.1.2.3 Choix de la quantité d'agent de dérivation	48
2.2 Sources d'ionisation utilisées.....	49
2.2.1 Ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB).....	49
2.2.1.1 Formation des espèces métastables.....	49
2.2.1.2 Mécanisme de l'ionisation MAB	51
2.2.1.3 Contrôle de la fragmentation.....	52
2.2.2 Ionisation électronique	56
2.2.3 Ionisation électronique à basse énergie.....	59
2.2.4 Ionisation par électro-nébulisation (ESI)	59
2.3 Instrumentation	61
2.3.1 Spectromètres de masse	61
2.3.1.1 Py/MAB-TOF	61
2.3.1.1.1 Pyrolyseur	62
2.3.1.2 Spectromètre de masse à secteur magnétique	63
2.3.1.3 HPLC/ESI-MS/MS (triple quadripôle)	65
2.3.2 Fournaise de laboratoire DIN 53436.....	67
2.4 Références	70
Chapitre 3: Comparaison entre l'EI et l'ionisation par bombardement d'atomes métastables pour l'identification des produits de dégradation thermique des polyuréthanes	75
3.1 Résultats complémentaires non publiés	95
Chapitre 4: Pyrolyse à température programmée couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par bombardement d'atomes métastables (TPPy/MAB-MS) pour l'identification d'additifs dans des polymères	97

Chapitre 5: Identification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane	114
5.1 <i>Résultats complémentaires non publiés</i>	134
5.1.1 Calibration de la fournaise DIN 53436	134
5.1.2 Combustion de la peinture automobile	135
Chapitre 6: Détermination des isocyanates de faible masse moléculaire générés lors de la dégradation thermique d'une peinture automobile à base de polyuréthane sous forme de dérivés du 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine	136
Chapitre 7: Discussion générale et conclusions	157
7.1 <i>Identification des produits de craquage thermique de la peinture automobile par Py/MAB(N₂)-MS (Article 1, Chapitre 3).....</i>	157
7.2 <i>Identification des additifs présents dans la peinture automobile par Py/MAB(N₂)-MS (Article 2, Chapitre 4)</i>	158
7.3 <i>Pyrolyse de la peinture automobile à pression atmosphérique dans la fournaise DIN 53436 (Article 3, Chapitre 5)</i>	159
7.4 <i>Combustion de la peinture automobile à pression atmosphérique dans la fournaise DIN 53436 (Article 3, Chapitre 10)</i>	160
7.5 <i>Détermination des isocyanates émis dans l'air lors de la dégradation thermique de la peinture automobile (Article 4, Chapitre 6).....</i>	161
7.6 <i>Travaux futurs</i>	162
Annexe 1: Approche systémique pour l'étude de la dégradation thermique des polymères.....	164

Liste des tableaux

Tableau 1-1.	Méthodes officielles pour l'analyse des isocyanates dans l'air	19
Tableau 2-1.	Classes des réactions observées lors des étapes de l'approche systémique utilisée pour l'étude de la dégradation thermique de la peinture automobile.....	46
Tableau 2-2.	Énergie et temps de vie des états métastables des gaz utilisés pour l'ionisation MAB.....	53
Tableau 4-1.	Énergie et temps de vie des états métastables des gaz utilisés pour l'ionisation MAB.....	103
Tableau 5-1.	Paramètres HPLC et ESI-MS/MS.....	123
Tableau 5-2.	Formulation de la peinture automobile à base de polyuréthane.....	124
Tableau 6-1.	Paramètres HPLC et ESI-MS/MS.....	146
Tableau 6-2.	Paramètres analytiques des isocyanates	150
Tableau A-1.	Réactions observées lors des étapes de l'approche systémique.....	171
Tableau A-2.	Substances observées lors de la dégradation d'une peinture automobile à base de polyuréthane	172

Liste des figures

Figure 1-1.	Diisocyanates les plus répandus dans l'industrie.....	6
Figure 1-2.	Structure du MDI polymérique (pMDI).....	8
Figure 1-3.	Agents de dérivation les plus utilisés pour l'analyse des isocyanates	14
Figure 1-4.	Systèmes d'échantillonnage utilisés pour la collection des isocyanates. A: Barboteur conique, B: Barboteur fritté, C: Cassette, D: Barboteur avec une cassette en série.....	16
Figure 1-5.	Structure du polyol acrylique généralement utilisé dans la formulation de la peinture automobile	20
Figure 1-6.	Étapes de la combustion des polymères à l'air libre.....	30
Figure 2-1.	Schéma de principe de la source d'ionisation MAB.....	50
Figure 2-2.	Processus d'échange électronique survenant lors de l'ionisation de Penning de la molécule BC par l'espèce métastable A^m	51
Figure 2-3.	Variation de l'énergie potentielle lors de l'ionisation MAB de la molécule BC selon le principe de Frank-Condon	55
Figure 2-4.	Schéma de principe de la source EI	57
Figure 2-5.	Variation de l'énergie potentielle lors de l'ionisation EI (70 eV) de la molécule BC selon le principe de Frank-Condon	58
Figure 2-6.	Ionisation par électro-vaporisation (source et mécanisme).....	60
Figure 2-7.	Schéma du Py/MAB-TOF.....	62
Figure 2-8.	Schéma de la sonde du Pyrolyseur (Pyroprobe 2000)	62
Figure 2-9.	Schéma du spectromètre de masse à secteur magnétique (AutoSpecQ)	64
Figure 2-10.	Schéma de l'appareil HPLC/ESI-MS/MS.....	66
Figure 2-11.	Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange.....	68

Figure 3-1.	Formation du polyuréthane à base de HDI	83
Figure 3-2.	Spectres de masse de la pipéridine avec différents gaz MAB	84
Figure 3-3.	Spectres de masse des produits de dégradation thermique de la mousse de polyuréthane à base de MDI; EI (70 eV) et MAB(N ₂) (8,5 eV); 400 °C	86
Figure 3-4.	Chromatogrammes ioniques des produits de dégradation de la peinture à base de polyuréthane; MAB(Ar) (11,55 eV); 200-800 °C	87
Figure 3-5.	Spectre de masse de l'étape 1; peinture à base de polyuréthane; MAB(Ar) (11,6 eV); 200 °C	88
Figure 3-6.	Spectres de masse de l'étape 2; peinture à base de polyuréthane; MAB(He, Ar et N ₂); 500 °C.....	89
Figure 3-7.	Spectre de masse de l'étape 3; peinture à base de polyuréthane; MAB(Ar) (11,6 eV); 800 °C	91
Figure 3-8.	Spectre de masse des produits de dégradation thermique de la mousse de polyuréthane à base de MDI; EI (10 eV); 400 °C	95
Figure 3-9.	Spectre de masse des produits de dégradation thermique de la mousse de polyuréthane à base de MDI; MAB(He) (19,8 eV); 400 °C.....	96
Figure 3-10.	Spectre de masse de l'étape 3; peinture à base de polyuréthane; MAB(N ₂) (8,5 eV); 800 °C	96
Figure 4-1.	Chromatogramme ionique obtenu lors de l'analyse d'une peinture automobile inconnue par TPPy/MAB-MS en utilisant N ₂ comme gaz d'ionisation	106
Figure 4-2.	Spectres de masse obtenus lors de l'analyse de la peinture automobile par TPPy/MAB-MS à 500 °C. (a) MAB(N ₂); (b) MAB(Ar)	107
Figure 4-3.	Stabilisateurs UV utilisés dans les peintures automobile.....	108

Figure 4-4.	Spectre de masse du <i>Bis</i> (1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)sébacate (BPPS) obtenu en utilisant N ₂ comme gaz d'ionisation MAB	110
Figure 5-1.	Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange.....	121
Figure 5-2.	Chromatogramme; peinture automobile; DIN 53436 (N ₂) 473 °C; mode parent; tous les isocyanates ($m/z = 235$ à $350 \rightarrow 193$).....	127
Figure 5-3.	(A) Chromatogramme; peinture automobile; DIN 53436 (N ₂) 473 °C, mode SRM; isocyanates aliphatiques; ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, 334, 348, \rightarrow 193$). (B) Chromatogramme; standards des isocyanates aliphatiques linéaires; mode SRM; ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, \rightarrow 193$).	128
Figure 5-4.	Chromatogramme; peinture automobile; DIN 53436 (N ₂) 473 °C; mode SRM; isocyanates alcéniques; ($m/z = 276, 290, 304, 318, 332, 346 \rightarrow 193$)	129
Figure 5-5.	Calibration de la fournaise DIN 53436	134
Figure 5-6.	Chromatogramme; Peinture automobile; DIN 53436 (Air) 473 °C; mode parent; tous les isocyanates ($m/z = 235$ à $350 \rightarrow 193$).....	135
Figure 6-1.	Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange.....	142
Figure 6-2.	Chromatogramme; peinture automobile, DIN 53436 (N ₂) 473 °C; échantillonnage avec MFs; mode parent ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, \rightarrow 193$)	148
Figure 6-3.	Comparaison des systèmes d'échantillonnage pour la collection des huit isocyanates les plus abondants générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile.....	151

Figure A-1.	Étapes de la combustion des polymères à l'air libre.....	166
Figure A-2.	Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange.....	170
Figure A-3.	CO ₂ généré en fonction de la concentration en oxygène	172

Liste des abréviations, sigles et acronymes

2,4-TDI	Diisocyanate du 2,4-toluène
2,6-TDI	Diisocyanate du 2,6-toluène
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
ACN	Acétonitrile
amu	<i>Atomic mass unit</i> (unité de masse atomique)
BPPS	<i>Bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)sébacate</i>
But-i	Isocyanate de n-butyle
But-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate de n-butyle
CI	<i>Chemical ionization</i> (ionisation chimique)
CSST	Commission de la santé et de la sécurité du travail
DBA	Dibutylamine
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
DMF	Diméthylformamide
e^-	Électron
ÉC	Détection électrochimique
EI	<i>Electron ionization</i> (ionisation électronique)
E_m	Énergie potentielle d'un état métastable
ESI	<i>Electrospray ionization</i> (ionisation par électro-nébulisation)
Et-i	Isocyanate d'éthyle
Et-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate d'éthyle
FL	Détection par fluorescence

GC	<i>Gas chromatography</i> (chromatographie gazeuse)
GFF	<i>Glass fibre filter</i> (filtre de fibre de verre)
HDI	Diisocyanate du 1,6-hexaméthylène
HDI-MOPIP	Dérivé MOPIP du diisocyanate du 1,6-hexaméthylène
Hex-i	Isocyanate de n-hexyle
Hex-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate de n-hexyle
HNCO	Acide isocyanique
HNCO-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'acide isocyanique
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (chromatographie liquide à haute performance)
HPLC/ESI-MS/MS	<i>High performance liquid chromatography hyphenated with electrospray ionization tandem mass spectrometry</i> (chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec ionisation par électro-nébulisation)
HSE	<i>Health and Safety Executive</i>
III	<i>International Isocyanate Institute Inc</i>
IPDI	Diisocyanate d'isophorone
IR	<i>Infrared spectroscopy</i> (spectroscopie infrarouge)
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organisation internationale de normalisation)
LC ₅₀	Concentration létale pour 50% des animaux
LOD	Limite de détection
LP/MS	<i>Laser-pyrolysis mass spectrometry</i> (pyrolyse laser couplée à la spectrométrie de masse)

M ⁺	Ion moléculaire
M ^{+•}	Ion moléculaire radicalaire
MAB	<i>Metastable atom bombardment</i> (bombardement d'atomes métastables)
MAI	Aminoisocyanate de 4,4'-méthylènediphényle
MALDI	<i>Matrix-assisted laser desorption ionization</i> (désorption au laser avec ionisation assistée par la matrice)
MAMA	9-(N-méthylaminométhyl)anthracène
MAP	1-(9-anthracènylméthyl)pipérazine
MDI	4,4'-méthylène <i>bis</i> (phénylisocyanate)
Me-i	Isocyanate de méthyle
Me-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate de méthyle
MF	<i>MOPIP-coated glass fibre filter</i> (filtre de fibre de verre imprégné de MOPIP)
MPPS	Méthyl(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)sébacate
MOPIP	1-(2-méthoxyphényl)pipérazine
MS	<i>Mass spectrometry</i> (spectrométrie de masse)
MS/MS	<i>Mass spectrometry/Mass spectrometry</i> (spectrométrie de masse en tandem)
MW	<i>Molecular weight</i> (masse moléculaire)
<i>m/z</i>	Rapport masse sur charge d'un ion
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
Pent-i	Isocyanate de n-pentyle
Pent-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate de n-pentyle
Ph-i	Isocyanate de phényle
pMDI	4,4'-méthylène <i>bis</i> (phénylisocyanate) polymérique

Prop-i	Isocyanate de n-propyle
Prop-i-MOPIP	Dérivé MOPIP de l'isocyanate de n-propyle
Py	Pyrolyse
Py/GC/MS	<i>Pyrolysis hyphenated with gas chromatography with mass spectrometry detection</i> (pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse)
Py/MAB-MS	<i>Pyrolysis hyphenated with metastable atom bombardment ionization mass spectrometry</i> (Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par bombardement d'atomes métastables)
Py/MS	<i>Pyrolysis hyphenated with mass spectrometry</i> (pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse)
SIR	<i>Selected ion recording</i> (enregistrement d'ion sélectionné)
SRM	<i>Selected reaction monitoring</i> (mode réaction sélectionnée)
TAI	Aminoisocyanate de toluène
TDI	Diisocyanate de toluène
TIC	<i>Total ion current</i> (courant ionique total)
TOF	<i>Time-of-flight</i> (analyseur d'ions par temps d'envol)
TPPy	<i>Temperature-programmed pyrolysis</i> (pyrolyse à température programmée)

TPPy/MAB-MS	<i>Temperature-programmed pyrolysis hyphenated with metastable atom bombardment ionization mass spectrometry</i> (Pyrolyse à température programmée couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par bombardement d'atomes métastables)
Tryptamine	2-(3-indolyl)éthylamine
UV	Détection ultraviolette
VECD	Valeur d'exposition de courte durée
VEMP	Valeur d'exposition moyenne pondérée
VPE	Valeur plafond d'exposition
v/v	Concentration exprimée en volume par volume

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier la direction de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) et particulièrement M. Alain Lajoie, directeur des opérations, pour m'avoir permis d'utiliser les installations de l'IRSST pour la recherche associée à mon doctorat.

Mes remerciements vont ensuite à mes directeurs de recherche, le Pr Michel J. Bertrand de l'Université de Montréal et le Dr Claude Ostiguy de l'IRSST, pour leur accompagnement tout au long de ces cinq dernières années. La révision méticuleuse de mes articles et de ma thèse par ces derniers, tant au niveau scientifique que grammatical, a été grandement appréciée.

Je voudrais maintenant mentionner l'apport inestimable de mon superviseur M. Jacques Lesage, chimiste à l'IRSST, à la réalisation de mon doctorat. Sans sa confiance en moi, sa disponibilité, ses encouragements, son enthousiasme, ses nombreux conseils et son réseau de contacts, cette recherche ne serait peut être pas arrivée à terme.

J'aimerais également remercier mes collègues de laboratoire, M. Stephan Obarewicz, Mme Lucie René et Mme Lucille Richard, pour m'avoir permis de bénéficier de leur expérience en chromatographie liquide et en spectrométrie de masse. Par ailleurs, j'ai eu plaisir à côtoyer M. Patrice Tremblay et M. Sébastien Gagné, deux autres étudiants diplômés de l'IRSST, avec qui j'ai eu des discussions scientifiques très enrichissantes.

Parmi les nombreux employés de l'IRSST avec qui j'ai travaillé, je voudrais aussi remercier M. Yves Cloutier pour son aide dans la conception du montage de dégradation thermique, messieurs Claude Létourneau, Bernard Caron, Rodrigue

Gravel et Charles Cormier pour leur aide et leurs conseils techniques ainsi que Mme Lyne Boivin pour son assistance lors de la mise en page de ma thèse.

Je ne peux passer sous silence la contribution du Dr Jürgen Pauluhn (Bayer, Allemagne) dont la grande expérience concernant l'interprétation des données obtenues avec la fournaise de laboratoire DIN 53436 s'est avérée très utile.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers M. Michaël Evans pour sa disponibilité et son aide lors de la réalisation des expériences avec l'AutoSpecQ.

Le support technique et instrumental de Dephy Technologie Inc. (Montréal) s'est aussi avéré un apport majeur à la réalisation de cette recherche.

Finalement, je remercie l'IRSST, le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT), le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et l'*International Isocyanate Institute Inc* (III) pour leur support financier.

Avant-propos

Tout au long de cet ouvrage, le terme «pyrolyse» désigne la dégradation d'un matériel, sous l'effet de la chaleur, en absence d'oxygène et le terme «combustion» désigne la dégradation d'un matériel, sous l'effet de la chaleur; mais, cette fois-ci, en présence d'oxygène. Par ailleurs, l'expression «dégradation thermique» peut être employée pour désigner aussi bien une pyrolyse qu'une combustion.

À ma famille

Chapitre 1: Introduction

1.1 Généralités

Les isocyanates sont des molécules organiques caractérisées par une ou plusieurs fonctions NCO. Cette famille de produits chimiques a été découverte en Allemagne, en 1849, par Wurtz [1]. Au 19^e siècle, la formation d'uréthanes, suite à la réaction d'isocyanates et d'alcools, bien que connue, n'était alors qu'une curiosité de laboratoire. Ce n'est pas avant les années trente que des chercheurs, dont Otto Bayer et ses associés, ont découvert le potentiel commercial des polyuréthanes obtenus par polyaddition de polyisocyanates et de polyols [2]. C'est au cours de la deuxième guerre mondiale, en Allemagne, qu'un premier isocyanate, le diisocyanate de toluène (TDI), a été produit industriellement. Ce dernier servait à la fabrication de mousse de polyuréthane selon un procédé développé par I.G. Farben [1]. Sur le continent nord-américain, c'est aux États-Unis que les polyuréthanes ont été commercialisés pour la première fois dans les années cinquantes [2]. En 2000, plus de 3 millions de tonnes d'isocyanates ont été produites à travers le monde et cette quantité ne cesse d'augmenter [3].

Aujourd'hui encore, la grande majorité des isocyanates produits servent à la synthèse de polyuréthanes. Ces polymères entrent dans la composition d'une multitude de matériaux dont des peintures industrielles, des mousses souples pour le rembourrage, des mousses rigides pour l'isolation et des élastomères [4,5]. Les peintures à base de polyuréthane sont particulièrement appréciées à cause de leur durabilité, de leur résistance à l'abrasion et aux produits chimiques, de la stabilité de leur couleur, et de leur grande résistance aux extrêmes de température. En 2000, la production mondiale de polyuréthane s'élevait à 18,10 milliards de livres (8,21 millions de tonnes métriques) [6]. De leur côté, les monoisocyanates sont principalement utilisés comme intermédiaires en synthèse organique.

1.2 Isocyanates

1.2.1 Synthèse

Les isocyanates sont obtenus industriellement en faisant réagir des amines primaires, ou leurs sels, avec du phosgène (COCl_2) [7]. Au cours de cette réaction, la fonction amine (NH_2) est transformée en fonction isocyanate (NCO). Selon l'amine utilisée, on peut obtenir un isocyanate aliphatique, alicyclique ou aromatique.

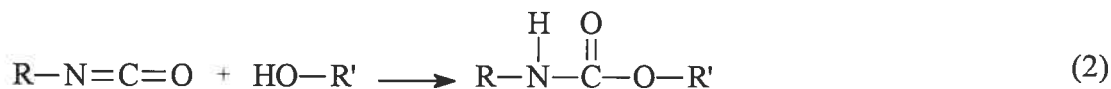
1.2.2 Réactivité

Les isocyanates sont des molécules capables d'une grande variété de réactions chimiques [4,8]. Ils sont susceptibles à l'attaque de substances nucléophiles à cause de la charge partielle positive qui se développe sur l'atome de carbone, tel que montré par les structures de résonance suivantes:



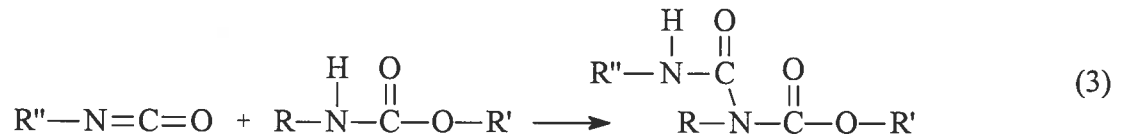
Plus le radical organique (R) est électrodonneur, plus l'atome d'azote perd de son électronégativité. Il en résulte une diminution de la charge partielle positive sur l'atome de carbone et, par le fait même, une diminution de la réactivité de la fonction isocyanate. De cette manière, l'isocyanate de méthyle est plus réactif que l'isocyanate de *tert*-butyle [9].

La réaction d'un isocyanate avec un alcool produit un uréthane (Réaction 2).

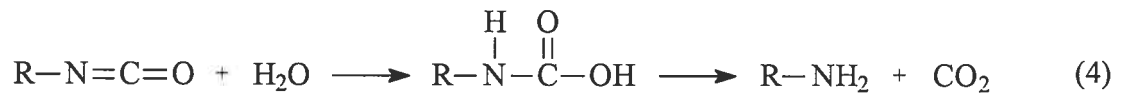


Pour l'obtention de polyuréthanes, cette réaction est effectuée avec des isocyanates et des alcools polyfonctionnels. Des polymères avec différentes propriétés physico-

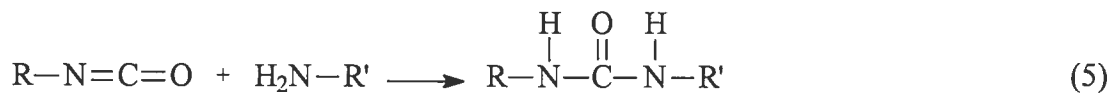
chimiques peuvent être obtenus en utilisant différents polyisocyanates et différents polyols. Les uréthanes contiennent aussi un hydrogène labile qui peut réagir avec un isocyanate pour former un allophanate (Réaction 3). Cette réaction produit de la réticulation entre les chaînes de polyuréthane.



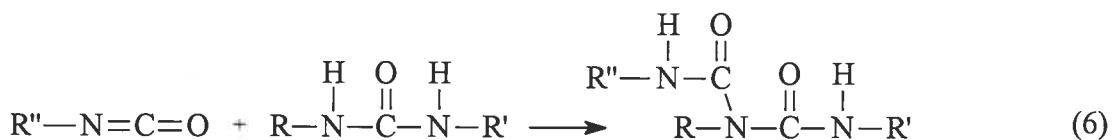
Lors de leur réaction avec de l'eau, les isocyanates se transforment en amine en passant par un acide carbamique comme intermédiaire:



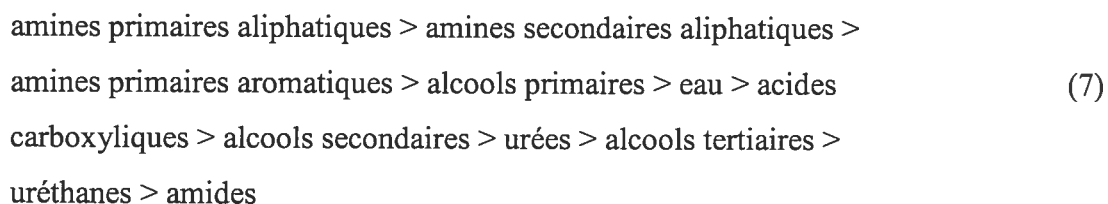
Cette réaction est exploitée lors de la formation de mousses de polyuréthane [4]. De l'eau est ajoutée au cours de la polymérisation et le dégagement de CO_2 produit les bulles qui constitueront les alvéoles du polymère une fois la polymérisation complétée. Les amines formées lors de la Réaction 4 réagissent avec les isocyanates en excès et s'intègrent au polymère en formant des urées:



Les hydrogènes des fonctions urée peuvent, à leur tour, réagir avec des isocyanates pour former des biurets qui contribuent à la réticulation du polymère:

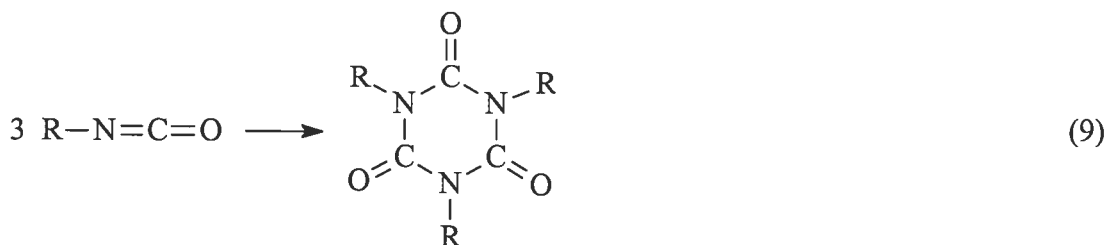
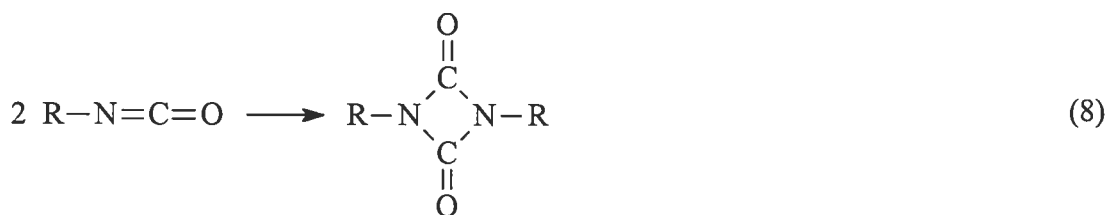


La vitesse de réaction relative des isocyanates avec différentes substances contenant des hydrogènes actifs en solution à 25 °C est exprimée à l'Équation 7 [10]:



Malgré l'influence du solvant utilisé, la vitesse de réaction des isocyanates avec les amines primaires aliphatiques est toujours de 2 à 5 fois supérieure à celle des amines secondaires et environ 1000 fois supérieure à celle des alcools et de l'eau.

Les isocyanates peuvent aussi dimériser pour former des urétidiones (Réaction 8) et trimériser pour former des isocyanurates [8] (Réaction 9).

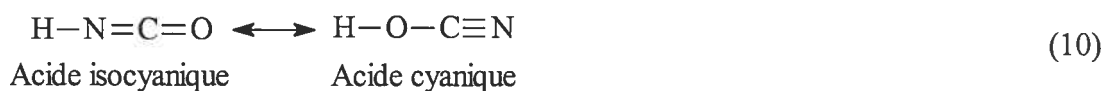


Ces réactions de cyclisation sont généralement lentes à température ambiante, mais peuvent être activées en élevant la température et en utilisant des catalyseurs comme des phosphines et la pyridine.

1.2.3 Nomenclature et utilisations

Les isocyanates peuvent être classés selon le nombre de groupements NCO qu'ils contiennent. Les monoisocyanates, comme l'isocyanate de méthyle (Me-i) et l'isocyanate d'éthyle (Et-i), ne contiennent qu'une seule fonction isocyanate. Les monoisocyanates sont utilisés comme intermédiaires dans des synthèses organiques [7]. À grande échelle, ils servent à la production d'herbicides, d'insecticides et de médicaments pour les diabétiques [11]. Des monoisocyanates aliphatiques à longue chaîne peuvent aussi être utilisés pour le traitement de textiles en surface [12].

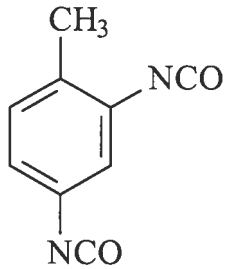
L'acide isocyanique (HNCO) diffère des autres monoisocyanates par ses propriétés chimiques. Tout d'abord, en solution aqueuse, l'acide isocyanique est en équilibre tautomérique avec l'acide cyanique (HOCN) [13] comme le montre l'Équation 10:



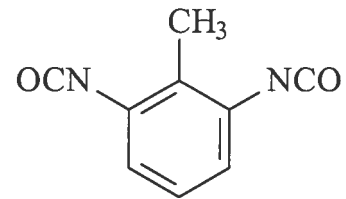
Ces deux tautomères présentent des propriétés acido-basiques et, selon la nature du contrion et de l'environnement solvolytique, l'équilibre sera déplacé vers l'anion $[\text{N}=\text{C}=\text{O}]^-$ ou vers l'anion $[\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}]^-$ qui ont des toxicités différentes. Ces deux espèces ont un temps de vie limité dans l'eau et se décomposent en dioxyde de carbone et en ammoniaque. Sous forme gazeuse ou dans l'éther, l'équilibre est déplacé vers l'acide isocyanique et aucune trace d'acide cyanique n'est détectée [14].

Ce sont les diisocyanates, caractérisés par deux fonctions NCO, qui sont les plus répandus dans l'industrie. Leur double fonctionnalité permet la polymérisation par polyaddition et ainsi la production de polyuréthanes. La Figure 1-1 représente les diisocyanates les plus utilisés qui sont le diisocyanate de toluène (TDI), le 4,4'-méthylène *bis*(phénylisocyanate) (MDI), le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI) et le diisocyanate d'isophorone (IPDI).

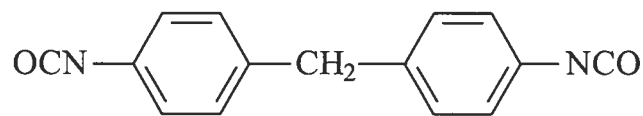
Diisocyanates aromatiques



Diisocyanate du 2,4-toluène
(2,4-TDI)

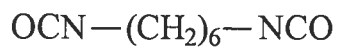


Diisocyanate du 2,6-toluène
(2,6-TDI)

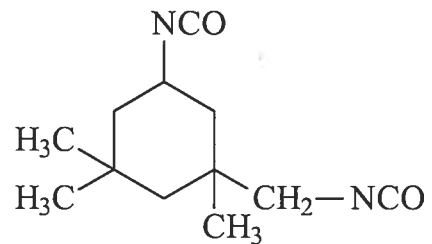


4,4'-méthylène *bis*(phénylisocyanate)
(MDI)

Diisocyanates aliphatiques



Diisocyanate du 1,6-hexaméthylène
(HDI)



Diisocyanate d'isophorone
(IPDI)

Figure 1-1. Diisocyanates les plus répandus dans l'industrie

Le TDI et le MDI comptaient pour plus de 95% de la production totale en diisocyanates en 1996 [7]. Cette prévalence des diisocyanates aromatiques provient du faible coût des amines utilisées pour leur synthèse. Le TDI est vendu sous forme d'un mélange 80:20 ou 65:35 des isomères 2,4- et 2,6- et sert majoritairement à la fabrication de mousses souples pour le rembourrage [4,15]. De son côté, le MDI est surtout utilisé dans la production de mousses rigides servant à l'isolation [4]. Le MDI sert aussi de liant dans les fonderies. Lors du moulage d'une pièce métallique contenant une cavité, le métal en fusion est versé sur un noyau de sable lié avec un polyuréthane à base de MDI. Le liant commence alors à se décomposer thermiquement. Lorsque la pièce métallique est refroidie, le liant est complètement décomposé et le sable du noyau s'écoule pour libérer la cavité de la pièce.

Les polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques ont tendance à s'oxyder et à se décomposer à la lumière ce qui leur donne une teinte jaunâtre [7]. Pour cette raison, ce sont les isocyanates aliphatiques (HDI et IPDI) qui sont utilisés dans les peintures et les vernis à base de polyuréthane de manière à obtenir une couleur stable à long terme. Les peintures à base de polyuréthane sont généralement vendues séparées en deux composantes: la première contenant le polyol, les pigments et les additifs (stabilisateurs UV, antioxydants, ...) et la seconde contenant les isocyanates. Suite au mélange des deux composantes, l'application de la peinture doit s'effectuer rapidement, car la polymérisation débute immédiatement à température ambiante [6].

Depuis les années soixantes, les isocyanates aliphatiques, utilisés dans les peintures, sont transformés en bases de prépolymère par les producteurs avant leur commercialisation [6, 7, 16]. Ce processus rend les isocyanates moins volatils et ainsi diminue l'exposition des travailleurs à ces substances nocives. Deux méthodes sont privilégiées pour l'obtention de ces bases de prépolymère. La première consiste à faire réagir trois équivalents de diisocyanates avec un équivalent d'eau. Les réactions 4, 5 et 6 de la section précédente se produisent alors à tour de rôle pour transformer majoritairement les diisocyanates en biurets contenant trois fonctions NCO. La

deuxième méthode exploite la réaction de cyclisation 9 qui consiste à transformer les diisocyanates en isocyanurates. Règle générale, pour les bases commerciales de prépolymère de HDI, le pourcentage, en fraction massique, de monomères libres est inférieur à 1% [17,18].

Les producteurs de MDI vendent aussi ce qu'ils appellent du MDI polymérique (pMDI). Il s'agit en fait d'un mélange d'oligomères du MDI contenant de deux à quatre fonctions NCO tel que représenté à la Figure 1-2.

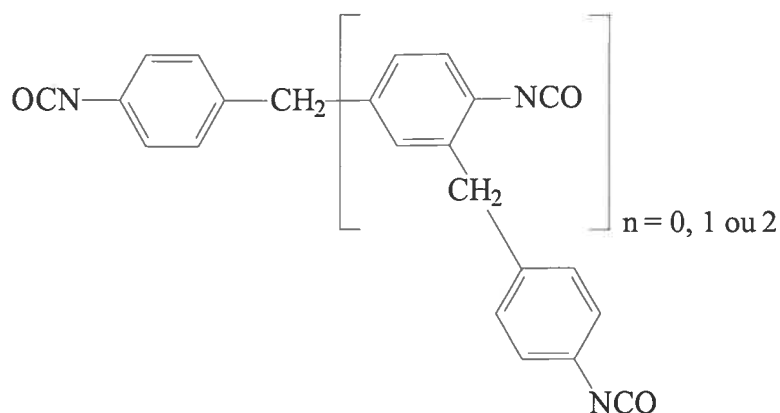


Figure 1-2. Structure du MDI polymérique (pMDI)

Chaque oligomère présente différents isomères de structures. Dans le pMDI, on retrouve, en fraction massique, environ 50% de MDI ($n = 0$), 25% de tricycles ($n = 1$), 13% de quadricycles ($n = 2$) et 12% de différentes autres espèces [19].

1.2.4 Effets sur la santé

L'accident le plus marquant illustrant le danger des isocyanates est survenu en 1984 dans une manufacture de pesticide située à Bhopal en Inde. Un réservoir contenant 41 tonnes d'isocyanate de méthyle a explosé suite au dégagement de dioxyde de carbone occasionné par une infiltration d'eau. L'émission d'isocyanate dans l'air a causé 1048 décès dans la population environnante [20,21].

Les isocyanates sont des irritants et des sensibilisants cutanés et pulmonaires puissants dont la manifestation la plus sévère, suite à une exposition à long terme, est l'asthme professionnel [22-32]. Une surexposition aux isocyanates peut aussi causer des dermatites, des conjonctivites, des intoxications aiguës, de l'hyperactivité asthmatique et des troubles neuropsychologiques [33-37]. Une étude effectuée sur des rats suggère que le TDI est cancérigène lorsque ingéré oralement [38]. Toutefois, les études épidémiologiques réalisées jusqu'à présent ne montrent aucune augmentation significative de l'incidence de cancer chez les travailleurs exposés aux isocyanates par voie respiratoire ou cutanée, même en présence de TDI [39-42].

Historiquement, les premiers problèmes médicaux reliés aux isocyanates ont été détectés chez des travailleurs, en 1951, dès le début de la production industrielle de TDI [43]. Par la suite, des effets sur la santé similaires ont été observés pour les autres diisocyanates. À l'époque, l'exposition aux diisocyanates avait été associée uniquement à leur phase vapeur. Pour cette raison, une des premières approches élaborées afin de réduire l'exposition des travailleurs a été de transformer les diisocyanates en bases de prépolymère moins volatiles. Plus tard, il a été démontré que l'exposition à ces polyisocyanates de haute masse molaire, souvent présents sous forme d'aérosols en milieu de travail, peut également conduire à des problèmes de santé [44,45].

Selon Bernstein [46], l'asthme professionnel peut se définir comme une maladie respiratoire caractérisée par une limitation du débit respiratoire et/ou une réponse exagérée des voies respiratoires causée par des conditions attribuables à l'environnement de travail et non à un stimulus rencontré à l'extérieur de cet environnement. Cet auteur estime que, parmi les 100 000 travailleurs américains exposés aux isocyanates en 1996, de 5 à 10% vont développer de l'asthme professionnel au cours de leur carrière [46]. D'ailleurs, les diisocyanates et leurs bases de prépolymère sont la cause du plus grand nombre de cas d'asthme professionnel dans la majorité des pays industrialisés [1,47] incluant le Québec [48].

Selon les données de la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST), malgré les efforts consacrés à la prévention, 77 nouveaux cas d'asthme professionnel aux isocyanates ont été répertoriés entre 1996 et 2003 [49]. Pour cette raison, des études doivent être poursuivies afin d'évaluer toutes les sources d'émission d'isocyanates et ainsi prévenir l'exposition des travailleurs à ces substances.

1.2.5 Types d'exposition

En milieu de travail, les isocyanates peuvent être inhalés sous formes de vapeurs ou d'aérosols (liquides ou solides) et ainsi agir sur différentes sections du système respiratoire [50]. Ils peuvent aussi être absorbés par la peau suite à un contact direct ou à l'absorption de vapeurs par les vêtements. Selon des expériences effectuées sur des rongeurs, l'absorption percutanée d'isocyanates pourrait conduire à une sensibilisation qui pourrait induire une crise d'asthme dès la première exposition par voie pulmonaire [51].

Sous forme vapeur, les isocyanates franchissent facilement les voies respiratoires supérieures pour atteindre les alvéoles pulmonaires. Plus les isocyanates utilisés sont volatils, plus les risques d'exposition pour les travailleurs sont élevés. Tel que mentionné dans la Section 1.2.3, des bases de prépolymère, moins volatiles, peuvent maintenant être utilisées pour minimiser l'exposition aux isocyanates sous forme vapeur. À titre d'exemple, la tension de vapeur du HDI à 25 °C passe de 0,05 mm de Hg sous forme monomère [52] à 0,000075 mm de Hg sous forme de biuret [53].

Suite à leur mise en œuvre lors de différents procédés industriels, les isocyanates peuvent également se retrouver dans l'air sous forme d'aérosols. Ces derniers sont générés lors de procédés de pulvérisation ou suite à la condensation d'isocyanates sous forme vapeur. La profondeur de pénétration des aérosols dans le système respiratoire est déterminée par leur granulométrie ou, plus spécifiquement, par leur diamètre aérodynamique. Ainsi, seulement les particules avec un diamètre inférieur à

50 μm pourront franchir le larynx pour se rendre dans la trachée et les bronches alors que seulement les particules de moins de 15 μm pourront se rendre jusque dans les alvéoles [54]. La littérature rapporte plusieurs cas d'asthme associés à l'inhalation d'aérosols de bases de prépolymère [44,45].

1.2.6 Recommandations et normes d'exposition

Les recommandations et les normes d'expositions visent à préserver la santé de la majorité des travailleurs pendant toute leur carrière. Celles-ci peuvent être exprimées de trois façons différentes dépendamment de la période de pondération. Ainsi, la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) correspond à l'exposition moyenne du travailleur au cours d'une semaine de quarante heures à raison de huit heures de travail par jour. De son côté, la valeur d'exposition de courte durée (VECD) correspond à l'exposition moyenne du travailleur pour une période maximale de 15 minutes. Finalement, la valeur plafond d'exposition (VPE) est la valeur maximale d'exposition à ne jamais dépasser.

Plusieurs organismes scientifiques américains ont émis des recommandations concernant l'exposition à différents isocyanates. L'*American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) recommande des VEMP de 5 ppb (v/v) pour les monomères de HDI, de TDI et de MDI, et de 20 ppb (v/v) pour le Me-i. De plus, il recommande une VECD de 20 ppb (v/v) pour les monomères de TDI [55]. De son côté, le *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) recommande des VEMP de 5 ppb (v/v) pour les monomères de HDI et de MDI et de 20 ppb (v/v) pour le Me-i. Exceptionnellement, pour cet organisme, les VEMP sont pondérées sur des journées de dix heures. NIOSH recommande aussi des VECD de 20 ppb (v/v) pour le HDI et le MDI. Pour le TDI, aussi bien que pour tous les produits considérés cancérigènes chez les humains ou les animaux, NIOSH recommande « la plus faible concentration possible » au lieu de valeurs précises [56].

Ni l'ACGIH ni NIOSH n'ont émis de recommandations concernant l'exposition aux bases de prépolymère.

Au Québec, le Règlement sur la qualité du milieu de travail fixe les VEMP pour les monomères de HDI, de TDI et de MDI à 5 ppb (v/v), et à 20 ppb (v/v) pour le Me-i. Malgré l'absence de norme spécifique, il est aussi mentionné que l'exposition aux bases de prépolymère doit être maintenue au minimum [57]. Aux États-Unis, les seuls diisocyanates réglementés par l'*Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) sont les monomères de MDI et de TDI avec des VPE de 20 ppb (v/v) [58]. Pour sa part, la Grande-Bretagne, par le biais du *Health and Safety Executive* (HSE), a exprimé ses normes en masse de fonctions NCO par m³ d'air de manière à englober tous les isocyanates dont les bases de prépolymère. La VEMP a ainsi été fixée à 0,02 mg (NCO) m⁻³ et la VECD, pondérée sur 15 minutes, à 0,07 mg (NCO) m⁻³ [59].

Toutes les recommandations et les normes d'exposition énumérées précédemment ont comme limitation de ne pas discriminer les isocyanates à l'état vapeur des isocyanates sous formes d'aérosols et, tel que mentionné dans la section précédente, l'état physique des isocyanates peut affecter leur absorption par le système respiratoire. De plus, il faut être prudent lors de l'utilisation des normes du HSE, car les isocyanates n'ont pas tous la même toxicité. Par exemple, le LC₅₀ (mort de 50% des animaux) pour des rats mâles exposés quatre heures au Me-i est de 18 mg (NCO) m⁻³ (air) alors qu'il est de 77 mg (NCO) m⁻³ (air) pour le Prop-i [9].

1.2.7 Échantillonnage

1.2.7.1 Dérivation

À cause de leur très grande réactivité, les isocyanates doivent être dérivés *in situ*, lors de leur échantillonnage dans l'air, pour éviter des pertes suite à des réactions secondaires. Un agent de dérivation idéal doit réagir rapidement avec tous les

isocyanates et produire un dérivé quantifiable à de très faibles concentrations dont le signal est indépendant de la structure des isocyanates [60].

Lors de l'échantillonnage, l'humidité et le polyol, présents dans l'environnement, peuvent réagir avec les isocyanates. Pour minimiser les pertes, l'agent de dérivation doit réagir plus rapidement avec les isocyanates que ces interférences. Pour cette raison, des amines primaires ou secondaires aliphatiques sont généralement utilisées comme agents de dérivation; car, selon l'Équation 7 de la Section 1.2.2, ce sont les fonctions chimiques les plus réactives envers les isocyanates. Tremblay *et al.* [61] ont démontré que même une accumulation de 1% (v/v) d'eau dans des solutions de dérivation à base d'amines secondaires n'affecte pas la récupération des isocyanates.

Suite à l'échantillonnage, l'analyse des dérivés des isocyanates est généralement effectuée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec détection par absorbance dans l'ultraviolet (UV) [62], par fluorescence (FL) [63] ou par électrochimie (ÉC) [64]. Les isocyanates aliphatiques (HDI, IPDI) ne produisent pas de signal avec ces détecteurs alors que les isocyanates aromatiques (MDI, TDI) ne produisent qu'un faible signal en UV et en FL. Il incombe donc à l'agent de dérivation de produire un signal intense qui permettra d'obtenir une bonne sensibilité.

Au début, de nombreux agents de dérivation ont été utilisés comme le 1-naphtalèneméthylamine [65], le N-(4-nitrobenzyl)propylamine [66-71], l'éthanol [72,73], le 1-(2-pyridyl)pipérazine [74-80]. Ces agents de dérivation présentaient toutefois certains inconvénients dont une faible réactivité, une faible sensibilité ou de l'instabilité. Avec le développement de nouvelles connaissances scientifiques, d'autres agents de dérivation plus performants ont été développés. Ces agents de dérivation, présentés à la Figure 1-3, sont le 9-(N-méthylaminométhyl)anthracène (MAMA) [81-87], le 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP) [88-94], le dibutylamine (DBA) [95-97], le 1-(9-anthracènylméthyl)pipérazine (MAP) [60,98-100] et le 2-(3-indolyl)éthylamine (Tryptamine) [101-106].

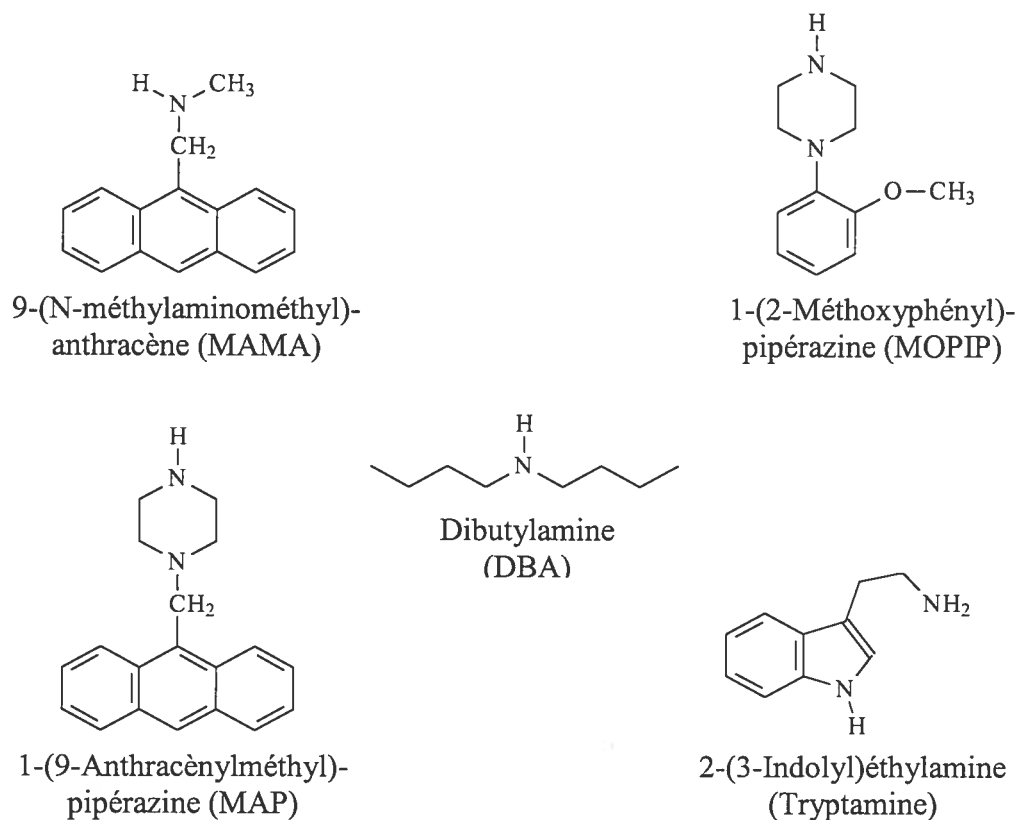


Figure 1-3: Agents de dérivation les plus utilisés pour l'analyse des isocyanates

Les limites de quantification obtenues avec ces agents de dérivation ne cessent de s'améliorer avec le développement de l'instrumentation et sont maintenant de l'ordre du ng/mL [107].

Plusieurs de ces agents de dérivation offrent la possibilité de la double détection comme le MAMA (UV/FL), le MAP (UV/FL), le MOPIP (UV/ÉC) et la Tryptamine (FL/ÉC). Le rapport du signal obtenu pour une substance par deux détecteurs différents est une constante, ce qui augmente la sélectivité des analyses. De son côté, le DBA a l'avantage d'être assez volatil (point d'ébullition = 159 °C) pour permettre l'élimination de l'excès de réactif par évaporation avant d'analyser l'échantillon par HPLC/MS. Une plus grande concentration de réactif peut ainsi être utilisée lors de l'échantillonnage sans nuire à la séparation chromatographique ni à l'ionisation. Par contre, cet agent de dérivation est dépourvu de groupements chromophores,

fluorophores ou oxydables et l'analyse des isocyanates aliphatiques nécessite la détection par spectrométrie de masse (MS) [97]. Par ailleurs, le MAMA a le désavantage d'être photosensible et son exposition à la lumière peut générer des produits de dégradation qui interfèrent sur les chromatogrammes en UV et en FL [81]. Finalement, le MAP n'est pas encore disponible commercialement.

Pour certains isocyanates comme les isomères des oligomères du pMDI, il est très difficile, voire impossible, de synthétiser des standards de leurs dérivés. Dans ces cas-là, l'utilisation d'agents de dérivation comme le MAMA (en mode UV) [108], le MAP [60] ou la Tryptamine [102], qui produisent des dérivés dont le signal est proportionnel au nombre de fonctions NCO peu importe la structure des isocyanates, est tout indiqué. De son côté, le MOPIP produit des facteurs de réponse en UV et en ÉC qui varient d'un isocyanate à l'autre [109].

Lorsque le nombre d'isocyanates différents à analyser est trop élevé pour permettre une bonne séparation chromatographique ou qu'il y a trop d'interférences sur les chromatogrammes, la sélectivité de la détection par MS peut être exploitée. Cette situation se produit lors de l'échantillonnage des isocyanates émis lors de la combustion des polyuréthanes [110].

1.2.7.2 Systèmes d'échantillonnage

Le prélèvement des échantillons représente une étape critique dans l'évaluation de l'exposition à un contaminant dans l'air. Une attention particulière doit donc être prise concernant cette étape de la démarche expérimentale. Les systèmes d'échantillonnage les plus employés pour la collection des isocyanates dans l'air sont les barboteurs coniques, les barboteurs frittés, les cassettes et les barboteurs (coniques ou frittés) avec une cassette en série [111,112] (Figure 1-4).

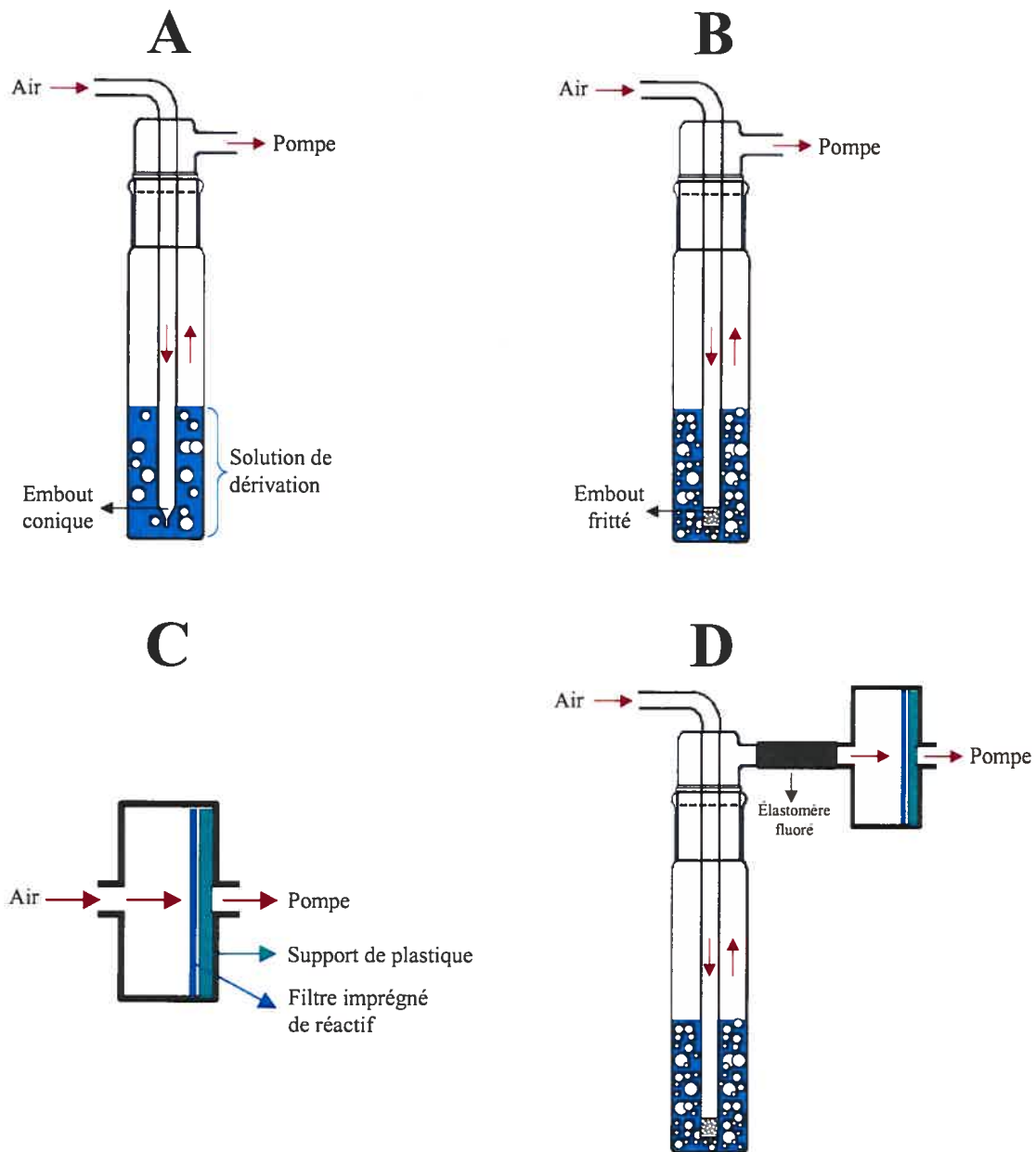


Figure 1-4. Systèmes d'échantillonnage utilisés pour la collection des isocyanates.

A: Barboteur conique, B: Barboteur fritté, C: Cassette, D: Barboteur avec une cassette en série

Les barboteurs sont des récipients en verre contenant l'agent de dérivation en solution. À l'aide d'une pompe aspirante, dont le débit est généralement ajusté à 1 L min^{-1} , on force l'air contenant les isocyanates à passer à travers la solution de dérivation. Différents mécanismes sont impliqués lors de la collection des isocyanates avec les barboteurs [111]. Dans le cas des isocyanates à l'état de vapeur, l'échantillonnage s'effectue par diffusion vers la solution de dérivation. De cette manière, plus la surface de contact entre l'air échantillonné et la solution de dérivation est grande, plus l'échantillonnage est efficace. De leur côté, les isocyanates sous formes d'aérosols sont surtout échantillonnés par impaction inertielle. Lors de ce processus, les gouttelettes entrent en collision avec le contenant en verre ou l'embout fritté ce qui permet leur mélange avec la solution de dérivation. Toutefois, ce mécanisme ne fonctionne pas parfaitement avec les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à $2 \mu\text{m}$ [111,112] ce qui rend les barboteurs moins efficaces en présence de telles particules. Le prélèvement, à l'aide de barboteurs, d'aérosols de condensation ainsi que d'aérosols générés lors des processus de combustion peut donc être problématique à cause de leur diamètre aérodynamique généralement inférieur à $2 \mu\text{m}$ [113]. Les barboteurs à embout fritté produisent de plus petites bulles d'air que les barboteurs à embout conique, ce qui augmente la surface de contact (air/liquide) et ainsi favorise l'échantillonnage des isocyanates à l'état de vapeur. En contrepartie, les embouts frittés ont tendance à se colmater avec le temps en présence de poussières, ce qui peut affecter l'efficacité de collection à long terme.

L'échantillonnage des isocyanates dans l'air peut aussi s'effectuer sans solvant à l'aide d'une cassette en plastique contenant un filtre de fibre de verre imprégné d'un agent de dérivation. L'imprégnation des filtres s'effectue en les trempant dans une solution contenant l'agent de dérivation. Par la suite, les filtres sont séchés à l'air libre pour évaporer le solvant. Les agents de dérivation utilisés pour imprégner les filtres doivent être peu volatils de manière à ne pas s'évaporer lors de l'échantillonnage ce qui n'est pas le cas du DBA avec son point d'ébullition de $159 \text{ }^\circ\text{C}$. Des échantillonnages sans solvant ont été effectués en utilisant le MAMA

[87], le MOPIP [90-93], le MAP [114] et la Tryptamine [103,104] comme agent de dérivation. Entre le filtre et le dos de la cassette, on retrouve un support en plastique poreux qui favorise le passage de l'air et soutient le filtre. Lors de l'échantillonnage, les isocyanates à l'état gazeux réagissent avec le réactif en passant à travers le filtre alors que les isocyanates sous forme d'aérosols sont recueillis par impaction à la surface du filtre ou ils pourront réagir avec le réactif par la suite. Toutefois, lorsque les gouttelettes d'aérosol sont trop volumineuses, les isocyanates qu'elles contiennent ont de la difficulté à atteindre l'agent de dérivation sur le filtre, ce qui leur donne le temps de réagir avec des interférences présentes dans le milieu comme le polyol et l'humidité. Pour cette raison, les cassettes démontrent des limitations en présence d'aérosols ayant un diamètre supérieur à 10 μm [112]. Pour minimiser ce problème, les filtres peuvent être mis dans une solution immédiatement après l'échantillonnage ce qui favorise la dérivation des isocyanates encore présents dans les aérosols.

Comparativement aux cassettes, l'utilisation des barboteurs en milieu de travail n'est pas recommandée à cause de leur poids, de leur fragilité et du risque de déversement des solvants toxiques et/ou inflammables qu'ils contiennent. De plus, l'exposition des travailleurs aux vapeurs de solvant générées par le passage de l'air à travers la solution peut devenir importante.

Lorsqu'il y a présence simultanée d'aérosols de diamètre inférieur à 2 μm et supérieur à 10 μm , aucune des deux techniques d'échantillonnage présentées précédemment ne permet une collection adéquate des aérosols. Pour remédier à ce problème, une cassette peut être mise en série après le barboteur. De cette manière, les aérosols de diamètre inférieur à 2 μm , qui passent partiellement à travers le barboteur, sont collectés par la cassette.

Toutes les tubulures par lesquelles voyagent les isocyanates avant d'être dérivés doivent être faites de matériaux suffisamment inertes pour ne pas occasionner de pertes. Lors de l'analyse de HDI et de TDI, Brorson *et al.* [15] n'ont observé aucune

perte significative d'isocyanates lors de l'utilisation de tubulures en verre, en téflon ou en acier inoxydable et des pertes se situant entre 30 et 80 % lors de l'utilisation de tubulures en latex, en élastomère de silicone, en polypropène et en chlorure de polyvinyle. Lorsque des tubulures souples sont désirées, il est recommandé d'utiliser un élastomère du polytétrafluoroéthylène [112].

1.2.7.3 Méthodes d'analyse des diisocyanates par les organismes reconnus

Le Tableau 1-1 résume les méthodes d'analyse des diisocyanates dans l'air accréditées par différents organismes.

Tableau 1-1. Méthodes officielles pour l'analyse des isocyanates dans l'air

Organismes	Isocyanates	Échantillonnage	Réactif	Analyse
NIOSH [115]	TDI, HDI, MDI	Barboteur conique	MOPIP	HPLC/UV/ÉC
NIOSH [116]	NCO totaux	Barboteur conique	Tryptamine	HPLC/FL/ÉC
NIOSH [114]	HDI, MDI, IPDI	Barboteur conique Cassette	MAP	HPLC/UV/FL
ASTM [117,118]	HDI, TDI	Cassette	MAMA	HPLC/UV/FL
IRSST [119-121]	TDI, HDI, MDI	Cassette	MAMA	HPLC/UV/FL
HSE [122]	NCO totaux	Barboteur conique Cassette Barboteur/cassette	MOPIP	HPLC/UV/ÉC

1.2.7.4 Méthodes d'analyse des monoisocyanates

En complément aux méthodes officielles, validées pour l'analyse des diisocyanates, Karlsson *et al.* ont mis au point des méthodes permettant l'échantillonnage et l'analyse de l'acide isocyanique (HNCO) [123] et des monoisocyanates aliphatiques

de faible masse moléculaire (isocyanate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle) [124]. Ces méthodes utilisent des barboteurs contenant du DBA et un filtre de téflon peut être ajouté en série pour collecter les aérosols lorsque nécessaire [125].

1.3 Polyols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes

La majorité des polyols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes sont des polyéthers ou des polyesters se terminant avec des groupements hydroxyles. Les propriétés physiques des polyuréthanes dépendent grandement de la masse moléculaire et de la fonctionnalité des polyols. Ainsi, les polyols ayant une masse moléculaire entre 1000 et 6500 g/mol et une fonctionnalité entre 2,0 et 3,0 entrent dans la composition de mousses flexibles et d'élastomères alors que les polyols ayant une masse moléculaire entre 400 et 1200 g/mol et une fonctionnalité entre 3,0 et 8,0 entrent dans la fabrication de mousses rigides et de peintures [4].

Dans le cas de la peinture automobile, un polyol acrylique dont la structure est représentée à la Figure 1-5 est généralement utilisé. Ce polyol est en fait un copolymère vinylique obtenu par polymérisation radicalaire d'hydroxyéthylacrylate, d'hydroxyéthylméthacrylate, d'un mélange de méthacrylates et de styrène [6].

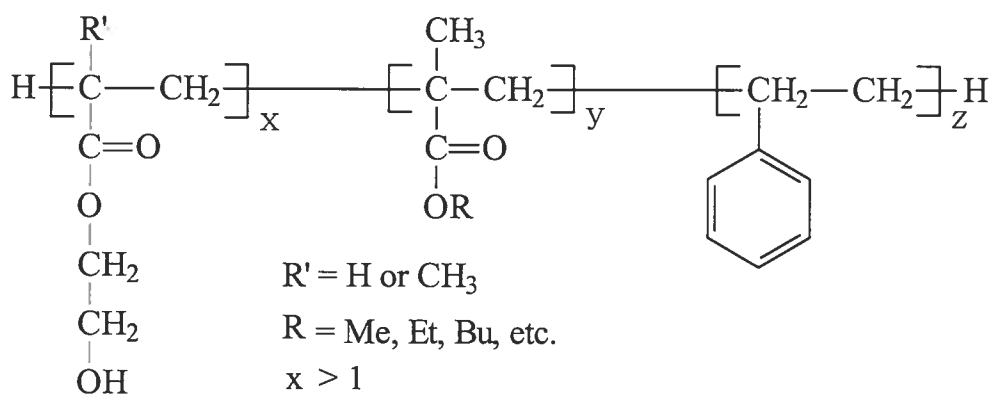


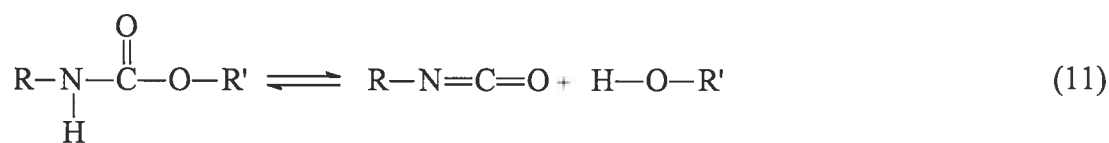
Figure 1-5. Structure du polyol acrylique généralement utilisé dans la formulation de la peinture automobile (Me = méthyle, Et = éthyle, Bu = butyle)

1.4 Dégradation thermique des polyuréthanes

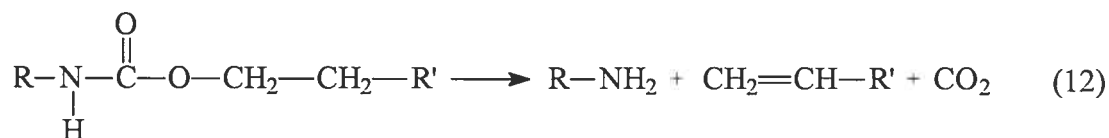
1.4.1 Dégradation thermique de composés modèles

À partir des années cinquantes, des recherches ont été effectuées sur des uréthanes afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique des polyuréthanes et ainsi tenter d'améliorer leur résistance à la température [126-130]. Les uréthanes possèdent les mêmes liaisons chimiques que leurs équivalents polymériques tout en générant, lors de la dégradation thermique, des produits de petit poids moléculaire qui étaient facilement analysables par les techniques disponibles à l'époque comme la chromatographie gazeuse (GC), la chromatographie sur colonne et la spectroscopie infrarouge (IR). Les trois mécanismes généraux de dégradation thermique des uréthanes observés sont:

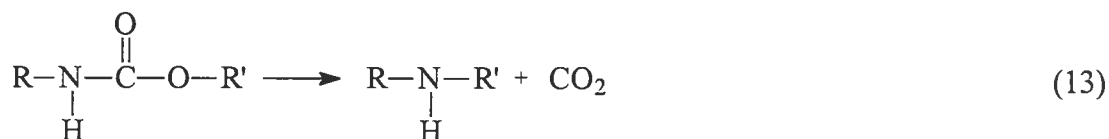
La dépolymérisation



La formation d'amines primaires et d'oléfines



La formation d'amines secondaires



Suite à ces mécanismes généraux de dégradation, deux autres mécanismes secondaires peuvent se produire. À des températures entre 180 et 300 °C, les isocyanates formés lors de la Réaction 11 peuvent réagir entre eux pour former des carbodiimides [129]:



Les isocyanates formés lors de la Réaction 11 peuvent aussi réagir avec les amines primaires formées lors de la Réaction 12 pour former des urées selon la Réaction 5 [127,130].

La stabilité thermique des uréthanes varie grandement selon leur structure. Les uréthanes à base d'alcools tertiaires se décomposent à des températures aussi basses que 50 °C alors que ceux à base d'alcools primaires et secondaires se décomposent lentement entre 150 et 200 °C [129]. La présence d'un alcool facilement déshydratable favorise la formation d'amines primaires et d'oléfines. La décomposition thermique d'uréthanes a d'ailleurs déjà été exploitée en synthèse organique pour déshydrater des alcools tertiaires avec un bon rendement [129]. La stabilité thermique des uréthanes peut être améliorée en utilisant un alcool ne présentant pas d'hydrogène en position β , ce qui empêche la formation d'amines primaires [127].

Les polyuréthanes ont toutefois des environnements chimiques différents de ceux des uréthanes à cause de leur réticulation et des polyols de hautes masses moléculaires dont ils sont généralement constitués. Le comportement des polyuréthanes lors de la dégradation thermique peut donc différer de celui des uréthanes.

1.4.2 Études en milieu de travail

Des études en milieu de travail ont confirmé l'émission d'isocyanates lors de la dégradation thermique de polyuréthanes survenant lors de différents procédés industriels. C'est ainsi que de l'isocyanate de phényle (Ph-i) a été détecté dans une fonderie d'aluminium suite à la dégradation d'un polyuréthane à base de MDI, utilisé comme liant dans les noyaux servant au moulage [131]. Du TDI et de l'aminoisocyanate de toluène (TAI) ont aussi été échantillonnés lors d'un procédé de laminage à la flamme [132]. Cette technique consiste à chauffer la surface de blocs de mousse de polyuréthane à base de TDI, avec une flamme, de manière à la rendre collante avant d'appliquer un recouvrement comme du tissu ou du vinyle. La fonction amine du TAI est formée selon la Réaction 12. Par ailleurs, du HNCO, du Me-i, du Ph-i, du MDI et de l'aminoisocyanate de 4,4'-méthylènediphényl (MAI) ont été détectés lors de la soudure de tuyaux recouverts d'un isolant à base de MDI [133].

La dégradation thermique de peintures automobile à base de polyuréthane peut survenir suite à plusieurs opérations effectuées dans les ateliers de réparation automobile. Des chercheurs suédois [125] ont détecté l'émission d'isocyanates lors de la soudure, de la coupe et du meulage de pièces de carrosserie. Au cours d'une opération de soudure, s'étendant sur 8 minutes, une concentration moyenne, calculée en masse de fonction NCO, de $0,160 \text{ mg m}^{-3}$ a été mesurée dans la zone respiratoire du soudeur. Cette concentration en fonctions isocyanate est 8 fois supérieure à la norme d'exposition (VEMP) établie par le HSE [59]. Les principaux isocyanates détectés étaient le Me-i, le TDI, le HDI et l'IPDI. Lors d'une étude similaire réalisée par une équipe de chercheurs finlandais, les principaux isocyanates détectés étaient le MDI, le TDI et le HDI [134]. Les auteurs de ces deux études [125,134] n'offrent aucune explication permettant de comprendre l'origine des isocyanates aromatiques mesurés. Or, pour des questions de stabilité des couleurs, la peinture automobile ne contient jamais d'isocyanate aromatiques qui auraient comme effet de la faire jaunir. L'origine de ces produits demeure donc totalement inconnue d'autant plus que

l'utilisation simultanée de HDI, MDI et TDI n'est jamais rencontrée dans un même procédé industriel. Ces résultats illustrent bien la nécessité d'effectuer des études fondamentales permettant d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation thermique de polyuréthanes de manière à pouvoir expliquer les résultats obtenus lors d'échantillonnages en milieu de travail.

1.4.3 Études en laboratoire

Lors d'études en milieu de travail, il est important de connaître quels isocyanates sont susceptibles d'être générés afin de développer des techniques d'échantillonnage et d'analyse adéquates. À cette fin, des expériences de pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (Py/GC/MS), de pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS) et de dégradation thermique dans une fournaise de laboratoire peuvent être effectuées. Ces techniques peuvent donner de précieuses informations concernant les mécanismes de dégradation thermique des polyuréthanes et ainsi permettre de prévoir quels isocyanates sont susceptibles d'être émis lors de la combustion de ces polymères en milieu de travail.

1.4.3.1 Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (Py/GC/MS)

La littérature relate différentes expériences de Py/GC/MS effectuées sur des polyuréthanes. Woolley [135] a échantillonné les gaz émis lors de la pyrolyse d'une mousse flexible à base de polyuréthane dans une boucle de collection refroidie à l'azote liquide et reliée à l'injecteur d'un appareil de GC. L'injection a ensuite été effectuée en enlevant le réfrigérant et en chauffant rapidement la boucle à 200 °C. De leur côté, Hileman *et al.* [136] ainsi que Ohtani *et al.* [137] ont préféré effectuer la pyrolyse éclair de différents types de polyuréthanes directement dans l'injecteur de l'appareil de GC. Lors de ces expériences, la pyrolyse des échantillons devait être très rapide pour éviter l'élargissement des pics en GC. Avec cette approche, au cours de la pyrolyse, le polymère analysé est constamment balayé par un flux de gaz inerte et les

produits de dégradation sont rapidement entraînés dans l'appareil de GC, ce qui limite les réactions secondaires pouvant survenir sur les produits primaires de dégradation thermique. Afin d'observer l'effet de l'augmentation du temps de résidence des produits de pyrolyse dans le milieu réactionnel à haute température, Font et *al.* [138] ont inséré un réacteur secondaire entre le pyrolyseur et l'appareil de GC. De cette manière, suite à une pyrolyse à 900 °C, les produits primaires de dégradation thermique demeuraient en contact environ 6 s à des températures entre 400 et 750 °C avant d'être analysés. Dans le cas d'un adhésif à base de polyuréthane, la présence du réacteur s'est traduite par une augmentation du rendement en hydrocarbures légers (méthane, éthylène et benzène) occasionnée par des réactions secondaires de craquage thermique.

Lors de ces expériences de Py/GC/MS effectuées sur des polyuréthanes [135-138] de nombreux produits de dégradation thermique ont été identifiés dont des isocyanates, des hydrocarbures aliphatiques, des hydrocarbures alcéniques, des hydrocarbures aromatiques, des alcools, des esters, des éthers, des cétones, des nitriles et des amines.

Les expériences de Py/GC/MS sont limitées par les propriétés physico-chimiques des produits générés lors de la dégradation thermique. Ces produits doivent être suffisamment volatils pour permettre leur analyse par GC d'autant plus que le couplage direct entre la pyrolyse et la GC ne permet pas de dériver les analytes pour diminuer leur point d'ébullition. Par ailleurs, lors de la pyrolyse des polyuréthanes, une vaste gamme de composés chimiques de nature différente sont formés et ces derniers ne peuvent généralement pas tous être analysés avec la même colonne de GC et selon les mêmes conditions d'analyse, ce qui peut rendre la démarche analytique longue et fastidieuse.

1.4.3.2 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS)

Les expériences de pyrolyse effectuées directement à l'intérieur de la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse présentent plusieurs avantages. Le vide

poussé auquel est soumis l'échantillon au cours de la pyrolyse favorise la vaporisation des produits de dégradation, ce qui permet l'analyse de substances avec de plus hauts poids moléculaires que lors des expériences de Py/GC/MS. De plus, le vide enlève les produits de dégradation du milieu réactionnel dès leur formation ce qui élimine les réactions secondaires pouvant survenir entre ces derniers. Cette technique est donc idéale pour l'identification des produits primaires de dégradation thermique.

Plusieurs techniques d'ionisation ont été utilisées lors d'expériences de Py/MS sur des polyuréthanes. L'ionisation par impact électronique (EI) (70 eV) [139-142] ainsi que l'ionisation chimique (CI) [143] ont été utilisées pour étudier la formulation de différents polyuréthanes. Ces techniques permettent l'identification de l'isocyanate et du polyol à la base du polymère par l'observation d'ions caractéristiques. Des études concernant le comportement de polyuréthanes en situation de dégradation thermique, ont été effectuées par pyrolyse-laser couplée à la spectrométrie de masse (LP/MS) [144,145]. Lors de ces expériences, la pyrolyse du polymère est effectuée à l'aide du laser et les produits de dégradation générés sont ensuite ionisés par EI (70 eV). La désorption au laser avec ionisation assistée par matrice (MALDI) [146] a aussi été utilisée pour étudier la dégradation thermique de polyuréthanes. La particularité du MALDI, comparativement aux autres techniques d'ionisation, est de permettre l'analyse du résidu non-volatile généré suite à la dégradation thermique du polymère au lieu des espèces gazeuses émises.

L'identification des produits générés lors de la pyrolyse des polymères est difficile avec toutes les techniques d'ionisation mentionnées précédemment, car l'excès d'énergie transmis aux analytes lors de l'ionisation peut causer leur fragmentation. Il devient alors difficile de savoir si un ion détecté sur le spectre de masse correspond à l'ion moléculaire d'un produit généré lors du craquage thermique ou s'il correspond à un fragment, généré lors de l'ionisation, d'une autre substance.

Ballistreri et *al.* [147,148] ont tenté de contourner les problèmes occasionnés par la fragmentation survenant lors de l'ionisation en utilisant une technique d'ionisation douce (EI 18 eV) et en analysant différents composés modèles (uréthanes) ayant des caractéristiques chimiques similaires au polymère étudié. À cause de leur faible masse moléculaire, les composés modèles peuvent être analysés à basse température sans risquer de se dégrader thermiquement. De cette manière, tous les fragments détectés sur le spectre de masse de ces composés proviennent de l'ionisation. Les mécanismes de fragmentation observés à la fois lors de l'analyse du polymère et lors de l'analyse des composés modèles se produisent donc lors de l'ionisation. Le problème avec cette approche est que l'identification d'un mécanisme de fragmentation survenant lors de l'ionisation n'exclue pas que ce mécanisme se produise aussi lors de la pyrolyse. La seule manière d'éliminer tous les risques d'interférence entre les fragments produits lors de la pyrolyse et les fragments produits lors de l'ionisation serait donc d'utiliser une technique d'ionisation suffisamment douce pour éliminer complètement la fragmentation survenant lors de l'ionisation.

1.4.3.3 Dégradation thermique dans une fournaise de laboratoire

Des fournaises de laboratoire ont été utilisées pour étudier la dégradation thermique de polyuréthanes. Ces dernières permettent de simuler différentes conditions de dégradation thermique pouvant se produire en industrie (pyrolyse, combustion avec ou sans flamme, combustion avec ou sans déficit en oxygène, ...). Les fournaises de laboratoire sont généralement constituées d'un four à température ajustable dans lequel la dégradation du polymère est effectuée sous un débit de gaz dont la concentration en oxygène est contrôlée. Les produits de dégradation peuvent ensuite être échantillonnés à l'aide de différentes techniques comme des barboteurs ou des cassettes.

Karlsson *et al.* [125] ont effectué la combustion d'un échantillon de peinture, prélevé sur une pièce de carrosserie, dans une fournaise de laboratoire à différentes températures entre 100 et 500 °C. Au cours de ces expériences, de l'IPDI, du TDI, du HDI, du Ph-i, du Prop-i, de l'Et-i et du Me-i ont été détectés et l'augmentation de la température s'est traduite par une augmentation de la concentration en monoisocyanates au détriment de la concentration en diisocyanates. Par ailleurs, une expérience similaire réalisée à 300 °C sur une mousse isolante à base de pMDI a permis d'observer l'émission de Ph-i, de MDI, du tricycle du pMDI ainsi que des différents aminoisocyanates correspondant au MDI et au tricycle du pMDI [110]. Dans le cas de la combustion d'une mousse isolante à base de TDI à 300 °C, le TDI a été régénéré suite à un processus de dépolymérisation [149].

1.5 Objectifs de la recherche

L'objectif principal de cette recherche doctorale consiste à développer et à valider une technique permettant d'échantillonner et d'analyser les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile. Cette technique permettra aux inspecteurs de la CSST d'évaluer la qualité de l'air dans les ateliers de réparation automobile du Québec où plusieurs milliers de travailleurs sont exposés aux isocyanates émis suite à des opérations de soudure ou de meulage sur des pièces de carrosserie.

L'atteinte de l'objectif principal nécessitera la réalisation de plusieurs objectifs secondaires. Le premier consistera à effectuer une étude fondamentale de la combustion de la peinture automobile, en laboratoire, de manière à identifier les différents isocyanates susceptibles d'être générés. À cette fin, une approche systémique permettant d'étudier, étape par étape, les différentes phases de la combustion des polymères sera développée et appliquée à la peinture automobile.

Le deuxième objectif secondaire consistera à développer et à implanter au laboratoire une méthode utilisant la chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec ionisation par électro-nébulisation (HPLC/ESI-MS/MS) pour l'analyse des dérivés MOPIP des isocyanates identifiés lors de l'approche systémique. La sensibilité de la méthode devra être suffisante pour permettre de vérifier si les normes d'exposition aux isocyanates sont respectées dans les ateliers de réparation automobile. Cette étape de la recherche s'accompagnera de la synthèse de standards des dérivés MOPIP des différents isocyanates analysés.

Jusqu'à présent, les techniques d'échantillonnage utilisées pour collecter les isocyanates émis lors de la combustion de la peinture dans les ateliers de réparation automobile reposaient sur des barboteurs qui, tel que mentionné précédemment, sont peu pratiques et présentent des risques pour les travailleurs. Pour cette raison, le troisième objectif secondaire consistera à développer et valider une technique d'échantillonnage, pour les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile, reposant sur des cassettes contenant des filtres imprégnés de MOPIP.

1.6 Hypothèses de travail

La combustion des polymères à l'air libre peut se subdiviser en trois phases conceptuellement distinctes: les réactions primaires, secondaires et tertiaires (Figure 3-1). Lors des réactions primaires, le polymère subit un craquage thermique qui consiste en la rupture des chaînes de polymère sous l'effet de la chaleur pour générer des molécules volatiles. Par la suite, lors des réactions secondaires, les substances générées lors des réactions primaires peuvent subir des réactions intra- et intermoléculaires comme des isomérisations et des déshydrogénations ainsi que des oxydations partielles. Finalement, les produits générés lors des réactions primaires et secondaires peuvent subir une oxydation complète lors des réactions tertiaires pour générer des gaz (CO_2 , CO , NO_2 , ...) et de l'eau. L'effluent correspond à l'ensemble des produits émis dans l'air lors de la combustion du polymère.

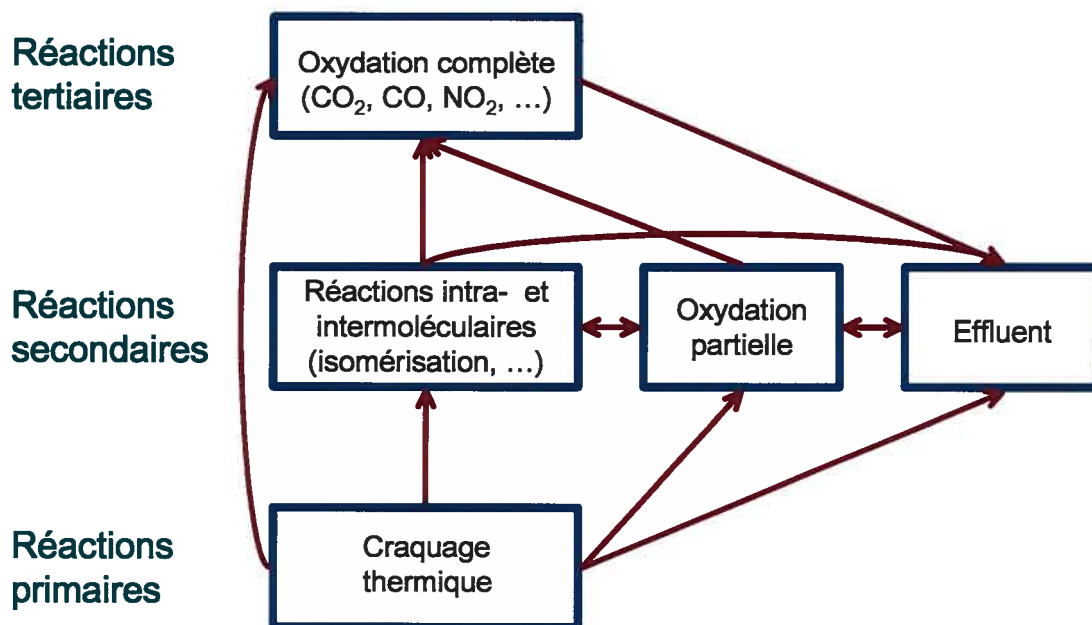


Figure 1-6. Étapes de la combustion des polymères à l'air libre

Tel que montré à la Figure 1-6, il est proposé qu'une fraction des produits générés lors des réactions primaires et secondaires puisse survivre aux réactions subséquentes et se retrouver dans l'effluent.

1.7 Organisation de la thèse

Le Chapitre 2 présente la démarche expérimentale suivie lors de cette recherche ainsi que les instruments utilisés pour l'appliquer. La théorie relative aux différentes techniques d'ionisation utilisées lors des expériences de spectrométrie de masse y est aussi détaillée.

Par la suite, les résultats sont présentés sous forme d'une collection de 4 articles (Chapitres 3 à 6). Les trois premiers montrent les résultats obtenus lors de l'application d'une approche systémique développée et utilisée pour identifier les isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile. De son côté, le dernier décrit l'élaboration et la validation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse pour ces isocyanates.

Le premier article (Chapitre 3) se subdivise en deux parties. Tout d'abord, une mousse de polyuréthane à base de pMDI a été analysée par Py/MS en utilisant l'ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB) et l'ionisation électronique (EI). Ces expériences visaient à démontrer que l'ionisation MAB, en mode basse énergie (MAB(N₂)), permet de réduire considérablement la fragmentation survenant lors de l'ionisation comparativement à l'ionisation EI (10 eV). Pour ces expériences, la mousse de polyuréthane à base de pMDI a été choisie, car ses produits de dégradation thermique étaient déjà connus [110] ce qui a facilité la comparaison entre les deux techniques d'ionisation. Par la suite, après avoir démontré l'avantage d'utiliser MAB(N₂) pour les expériences de Py/MS, cette technique a été utilisée pour effectuer la première étape de l'approche systémique soit l'identification des produits de craquage thermique de la peinture automobile. Différents isocyanates et des

solvants utilisés lors de la polymérisation ont ainsi été identifiés. Toutefois, certaines substances produisant des signaux importants sur les spectres de masse obtenus, demeuraient inconnues.

Le deuxième article (Chapitre 4) a été consacré à l'identification des produits inconnus, détectés lors des expériences de Py/MAB(N₂)-MS présentées dans le premier article, afin de s'assurer qu'il ne s'agissait pas d'isocyanates. Ces produits se sont avérés être des stabilisateurs UV. Pour cette raison, la Py/MAB(N₂)-MS a été présentée comme une nouvelle technique pour identifier des additifs dans des polymères.

Dans le troisième article (Chapitre 5), les deux dernières étapes de l'approche systémique, consistant à effectuer la pyrolyse et la combustion de la peinture automobile dans une fournaise de laboratoire, ont été effectuées. Selon ces expériences, une fraction des isocyanates générés lors du craquage thermique du polymère se transforme lors de réactions secondaires, survenant à pression atmosphérique, pour générer différents isomères de structure ainsi que des isocyanates alcéniques. Ces résultats ont permis de dresser la liste des isocyanates susceptibles d'être générés dans les milieux de travail où la dégradation thermique de peinture automobile peut survenir.

Le quatrième article (Chapitre 6), présente l'élaboration et la validation d'une technique d'échantillonnage, sans solvant, permettant la détermination des huit isocyanates émis le plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture automobile selon les résultats obtenus dans le troisième article.

Pour chacun de ces articles, j'ai effectué l'ensemble de l'expérimentation et de la rédaction. Les autres coauteurs ont agi à titre de superviseurs et/ou de conseillers scientifiques.

Enfin, le dernier chapitre présente une discussion générale des résultats, les conclusions ainsi que les travaux futurs.

1.8 Références

1. Mapp, C.E.; Butcher, B.T.; Fabbri, L.M. « Polyisocyanates and Their Prepolymers » dans *Asthma in the Workplace*, 2^e édition, édité par: Bernstein, I.L.; Chan-Yeung, M.; Malo, J.-L.; Bernstein, D.I., Marcel Dekker: New York, 1999, p. 457-478.
2. Saunders, J.H.; Frisch, K.C. *Polyurethanes Chemistry and Technology. Part I. Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1962.
3. Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel (SIAP): Projet provincial isocyanates. 2000. Présidé par M. Jules Turcot (CSST), Québec, 27-28 septembre 2000.
4. Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2^e édition, John Wiley & Sons: New York, 1990.
5. Allport, D.C.; Gilgert, D.S.; Outterside, S.M. « MDI, TDI and the Polyurethane Industry » dans *MDI & TDI: Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 11-23.
6. O'Connor, J.M.; Grieve, R.L.; McClellan, T.R. *Understanding Polyurethanes*, Formation présentée par SynUthane International Inc, Boston, 2001.
7. Ulrich, H. *Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons: New York, 1996.
8. Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Pemberton, D.; Tury, B. « Chemical reactions of MDI and TDI » dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilgert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 291-300.

9. Pauluhn, J. «A Mechanistic Approach to Assess the Inhalation Toxicity and Hazard of Methylisocyanate and Related Aliphatic Monoisocyanates» dans *Assessment of Inhalation Hazards*, édité par: Mohr, U.; Bates, D.V.; Dungworth, D.L.; Lee, P.N.; McClellan, R.O.; Roe F.J.C., Springer-Verlag: New York, 1989, p.119-128.
10. Tinnerberg, H. *Isocyanates-Assessment of Human Exposure*, Thèse de Ph.D., Lund University, Suède, 1996.
11. Henriks-Eckerman, M.-L.; Välimaa, J.; Rosenberg, C. *Analyst* **2000**, *125*, 1949.
12. Purnell, C.J.; Warker, R.F. *Analyst* **1985**, *110*, 893.
13. Andrawes, F.F. *J. Chromatogr.* **1984**, *284*, 487.
14. *The Merck Index*, 11^e édition, édité par: Budavari, S.; O'Neil, M.J.; Smith, A.; Heckelman, P.E., Merck & Co., Inc.: Rahway, N.J., USA, 1989.
15. Brorson, T.; Skarping, G.; Renman, L.; Sangö, C. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **1989**, *61*, 495.
16. Pisaniello, D.L.; Muriale, L. *Ann. Occup. Hyg.* **1989**, *33*, 563.
17. Bayer, Industrial Chemicals Division. *Desmodur N-3200: Aliphatic Polyisocyanate*, fiche signalitique produit D-120, 1992.
18. Bayer, Industrial Chemicals Division. *Desmodur N-3300: Aliphatic Polyisocyanate*, fiche signalitique produit D-429, 1993.
19. Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Tury, B. «Chemistry of Manufacture of MDI and TDI» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 277-285.
20. Hryhorczuk, D.O.; Aks, S.E.; Turk, J.W. *Occup. Med.* **1992**, *7*, 567.
21. Andersson, N.; Muir, M.K.; Mehra, V.; Salmon, A.G. *Br. J. Ind. Med.* **1988**, *45*, 469.

22. Kraw, M.; Tarlo, S.M. *Am. J. Ind. Med.* **1999**, *35*, 87.
23. Sari-Minodier, I.; Charpin, D.; Signouret, M.; Poyen, D.; Vervloet, D. *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, *41*, 582.
24. Woellner, R.C.; Hall, S.; Greaves, I.; Schoenwetter, W.F. *Am. J. Ind. Med.* **1997**, *31*, 56.
25. Ferguson, K.; Gallie, A.; Ahmad, D.; Morgan, W. *J. Occup. Health Safety* **1996**, *12*, 31.
26. Baur, X. *J. Allergy Clin. Immunol.* **1995**, *95*, 1004.
27. Vandenplas, O.; Malo, J.-L.; Dugas, M.; Cartier, A.; Desjardins, A.; Lévesque, J.; Shaughnessy, M.A.; Grammer, L.C. *Am. Rev. Respir. Dis.* **1993**, *147*, 338.
28. Saetta, M.; Di Stefano, A.; Maestrelli, P.; De Marzo, N.; Milani, G.F.; Pivrotto, F.; Mapp, C.E.; Fabbri, L.M. *Am. Rev. Respir. Dis.* **1992**, *145*, 160.
29. Fabbri, L.M.; Picotti, G.; Mapp, C.E. *Eur. Respir. J.* **1991**, *13*, 136s.
30. Tornling, G.; Alexandersson, R.; Hedenstierna, G.; Plato, N. *Am. J. Ind. Med.* **1990**, *17*, 299.
31. Mapp, C.E.; Boschetto, P.; Dal Vecchio, L.; Maestrelli, P.; Fabbri, L.M. *Eur. Respir. J.* **1988**, *1*, 273.
32. Banks, D.E.; Butcher, B.T.; Salvaggio, J.E. *Ann. Allergy*, **1986**, *57*, 389.
33. Raulf-Heimsoth, M.; Baur, X. *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 137.
34. Thompson, T.; Belsito, D.V. *Contact Dermatitis* **1997**, *37*, 239.
35. Estlander, T.; Keskinen, H.; Jolanki, R.; Kanerva, L. *Contact Dermatitis*, **1992**, *27*, 161.
36. Wilkinson, S.M.; Cartwright, P.H.; Armitage, J.; English, J.S.C. *Contact Dermatitis*, **1991**, *25*, 94.
37. Reidy, T.J.; Bolter, J.F. *Brain Inj.* **1994**, *8*, 285.

38. Doe, J.E.; Hoffmann, H.D. *Toxicol. Ind. Health* **1995**, *11*, 13.
39. Schnorr, T.M.; Steenland, K.; Egeland, G.M.; Boeniger, M.; Egilman, D. *Occup. Environ. Med.* **1996**, *53*, 703.
40. Hagmar, L.; Welinder, H.; Mikoczy, Z. *Br. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 537.
41. Sorahan, T.; Pope, D. *Br. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 528.
42. Hagmar, L.; Strömberg, U.; Welinder, H.; Mikoczy, Z. *Br. J. Ind. Med.* **1993**, *50*, 1003.
43. Fuchs, S.; Valade, P. *Arch. Mal. Profess.* **1951**, *12*, 191.
44. Vandenplas, O.; Cartier, A.; Lesage, J.; Cloutier, Y.; Perrault, G.; Grammer, L.C.; Shaughnessy, M.A.; Malo, J.-L. *J. Allergy. Clin. Immunol.* **1993**, *91*, 850.
45. Vandenplas, O.; Cartier, A.; Lesage, J.; Perrault, G.; Grammer, L.C.; Malo, J.-L. *J. Allergy Clin. Immunol.* **1992**, *89*, 1183.
46. Bernstein, J.A. *Toxicology* **1996**, *111*, 181.
47. Bernstein, D.I.; Jolly, A. *Am. J. Ind. Med.* **1999**, *36*, 459.
48. Rioux, M. Présentation orale, Pneumologue des comités des maladies pulmonaires professionnelles, IRSST, Montréal, 7 novembre 2003.
49. Données non-publiées de la CSST.
50. Allport, D.C.; Blake, R.C.; Bastian, C.; Galavitz, C.; Gilbert, D.S.; Hurd, R.; Reeve, B.; Robert, W.; Outterside, S.M.; Solinas, A.; Walsh, D.; Walber, U.; Wolfson, H. «Handling MDI and TDI» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre 2003, p. 25-153.
51. Kimber, I. *Toxicol. Lett.* **1996**, *86*, 89.
52. Von Burg, R. *J. Appl. Toxicol.* **1993**, *13*, 435.
53. Ferguson, J.S.; Schaper, M.; Alarie, Y. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1987**, *89*, 332.

54. Allport, D.C.; Davies, P.; Diller, W.F.; Doe, J.E.; Floc'h, F.; Hoffmann, H.D.; Katoh, M.; Lyon, J.P. «Health» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 155-203.
55. ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist). *Guide to Occupational Exposure Values*, Cincinnati, OH, 2001.
56. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*, 3^e édition, NIOSH Publications: Cincinnati, OH, 2003.
57. Gouvernement du Québec. *Règlement sur la qualité du milieu de travail*, Éditeur officiel du Québec: Québec, S-2.1, r.15, 1999.
58. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *Alert: Request for Assistance in Preventing Asthma and Death from Diisocyanate Exposure*, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, No. 96-111, 1996.
59. Health and Safety Executive General COSHH ACOP (Control of Substances Hazardous to Health). *Control of Substances Hazardous to Health Regulations 1994: Approved Codes of Practice L5*, 2^e édition, HSE Books: Sheffield, Angleterre, 1997.
60. Streicher, R.P.; Arnold, J.E.; Ernst, M.K.; Cooper, C.V. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, *57*, 905.
61. Tremblay, P.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Van Tra, H. *Analyst* **2003**, *128*, 142.
62. Rudzinski, W.E.; Yin, J.; England, E.; Carlton, G. *Analyst* **1999**, *124*, 119.
63. Key-Schwartz, R.J.; Tucker, S.P. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 200.
64. Schmidtke, F.; Seifert, B. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, *336*, 647.

65. Levine, S.P.; Hoggatt, J.H.; Chladek, E.; Jungelaus, G.; Gerlock, J.L. *Anal. Chem.* **1974**, *51*, 1106.
66. Hastings-Vogt, C.R.; Yan Ko, C.; Ryan, T.R. *Chrom.* **1977**, *134*, 451.
67. Keller, J.; Sandridge, R.L. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1868.
68. Sangö, C. *J. Liq. Chromatogr.* **1979**, *2*, 763.
69. Graham, J.D. *J. Chromatogr. Sci.* **1980**, *18*, 384.
70. Hakes, D.C.; Johnson, G.D.; Marhevka, J.S. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 181.
71. Rando, R.J.; Poovey, H.G. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1994**, *55*, 716.
72. Bagon, D.A.; Purnell, C.J. *Chrom.* **1979**, *12*, 502.
73. Dalene, M.; Mathiasson, L.; Skarping, G.; Sangö, C.; Sandström, J.F. *J. Chromatogr.* **1988**, *435*, 469.
74. Belisle, J. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1969**, *janvier-février*, 41.
75. Ellwood, P.A.; Hardy, H.L.; Walker, R.F. *Analyst* **1981**, *106*, 85.
76. Chang, S.-N.; Burg, W.R. *J. Chromatogr.* **1982**, *246*, 113.
77. Walker, R.F.; Ellwood, P.A.; Hardy, H.L.; Goldberg, P.A. *J. Chromatogr.* **1984**, *301*, 485.
78. Hanus, F.; Merz, W.; Oldeweme, J.; Randt, C. *Mikrochim. Acta* **1988**, *III*, 197.
79. Rudzinski, W.E.; Pin, L. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1664.
80. Schulz, M.; Salthammer, T. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *362*, 289.
81. Sangö, C.; Zimerson, E. *J. Liq. Chromatogr.* **1980**, *3*, 971.
82. Andersson, K.; Gudéhn, A.; Levin, J.-O.; Nilsson, C.-A. *Chemosphere* **1982**, *11*, 3.
83. Andersson, K.; Gudéhn, A.; Hallgren, C.; Levin, J.-O.; Nilsson, C.-A. *Scand. J. Work Environ. Health* **1983**, *9*, 497.

84. Rastogi, S.C. *Chromatogr.* **1989**, 28, 15.
85. Brunmark, P.; Dalene, M.; Sangö, C.; Skarping, G. *J. Microcol. Sep.* **1991**, 3, 371.
86. Tinnerberg, H.; Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1997**, 20, 2207.
87. Rando, R.J.; Poovey, H.G. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, 60, 737.
88. Warwick, C.J.; Bagon, D.A.; Purnell, C.J. *Analyst*, **1981**, 106, 676.
89. Bagon, D.A.; Warwick, C.J.; Brown, R.H. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1984**, 45, 39.
90. Robert, A.; Simon, P. *Chromatographia*, **1987**, 23, 507.
91. Rudzinski, W.E.; Dahlquist, B.; Svejda, S.A.; Richardson, A.; Thomas, T. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1995**, 56, 284.
92. Maître, A.; Leplay, A.; Perdrix, A.; Ohl, G.; Boinay, P.; Romazini, S.; Aubrun, J.C. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, 57, 153.
93. Karoly, W.J. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1998**, 59, 645.
94. Crespo, J.; Galan, J. *Ann. Occup. Hyg.* **1999**, 43, 415.
95. Spanne, M.; Tinnerberg, H.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1996**, 121, 1095.
96. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1996**, 121, 1101.
97. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1998**, 123, 117.
98. Streicher, R.P. *Method of Detecting Isocyanates*, United State Patent No. 5,354,689, 1994.
99. Rudzinski, W.E.; Norman, S.; Dahlquist, B.; Greebon, K.W.; Richardson, A.; Locke, K.; Thomas, T. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1996**, 57, 914.
100. Rudzinski, W.E.; Yin, J.; Norman, S.H.; Glaska, D.A. *Analyst* **1998**, 123, 2079.
101. Wu, W.S.; Szklar, R.S.; Gained, V.S. *Analyst* **1988**, 113, 1209.
102. Wu, W.S.; Stoyanoff, R.E.; Szklar, R.S.; Gained, V.S. *Analyst* **1990**, 115, 801.

103. Wu, W.S.; Gained, V.S. *Analyst* **1992**, *117*, 9.
104. Rudzinski, W.E.; Sutcliffe, R.; Dahlquist, B.; Key-Schwartz, R. *Analyst* **1997**, *122*, 605.
105. Wu, W.S., Szklar, R.S.; Smith, R. *Analyst* **1997**, *122*, 321.
106. Key-Schwartz, R.J.; Tucker, S.P. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1999**, *60*, 200.
107. Gagné, S.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Van Tra, H. *Travail et Santé*, **2004**, *20*, 39.
108. Rando, R.J.; Poovey, H.G.; Gibson, R.A. *J. Liq. Chromatogr.* **1995**, *18*, 2743.
109. Streicher, R.P.; Arnold, J.E.; Cooper, C.V.; Fischbach, T.J. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1995**, *56*, 437.
110. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M. ; Skarping, G. *Analyst*, **1997**, *122*, 275.
111. Streicher, R.P.; Kennedy, E.R.; Lorberau, C.D. *Analyst*, **1994**, *119*, 89.
112. Brenner, K.S.; Dharmarajan, V.; Maddison, P. «Sampling and Analysis» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 358-422.
113. Streicher, R.P.; Reh, C.M.; Key-Schwartz, R.J.; Schlecht, P.C.; Cassinelli, M.E.; O'Connor, P.F. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2000**, *61*, 544.
114. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5525*, édité par Eller, P.M., 4^e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1999.
115. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5521*, édité par Eller, P.M., 4^e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1994.

116. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. *NIOSH Manual of Analytical Methods. Method 5522*, édité par Eller, P.M., 4^e édition, DHHS (NIOSH) Publication: Cincinnati, OH, 1998.
117. ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of Gaseous Hexamethylene Diisocyanate (HDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in the Workplace. Designation: D6562-00*, West Conshohocken, PA, 2000.
118. ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of 2,4-Toluene Diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-Toluene Diisocyanate (2,6-TDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in the Workplace. Designation: D5932-96*, West Conshohocken, PA, 2000.
119. IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail), *Analyse du diisocyanate d'hexaméthylène-1,6 (HDI) dans l'air sous forme gazeuse. Méthode 224-3*, Montréal, Canada, 1999.
120. IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail), *Analyse du diisocyanate de diphénylméthane-4,4 (MDI) dans l'air sous forme gazeuse. Méthode 237-2*, Montréal, Canada, 1999.
121. IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail), *Analyse du diisocyanate de toluène (TDI) dans l'air sous forme gazeuse. Méthode 226-1*, Montréal, Canada, 1999.
122. HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK, 1999.
123. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G.; Marand, A. *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 432.
124. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst* **1998**, *123*, 1507.

125. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 462.
126. Dyer, E.; Newborn, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5495.
127. Dyer, E.; Wright, G.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2138.
128. Dyer, E.; Read, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 4388.
129. Saunders, J.H. *Rubber Chem. Technol.* **1959**, *32*, 337.
130. Thorne, M.P. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2537.
131. Renman, L.; Sangö, C.; Skarping, G. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 621.
132. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst* **1996**, *121*, 1101.
133. Karlsson, D.; Dahlin, J.; Skarping, G.; Dalene, M. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 216.
134. Henriks-Eckerman, M.-L.; Välimaa, J.; Rosenberg, C.; Peltonen, K.; Engström, K. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 717.
135. Woolley, W.D. *Br. Polym. J.* **1972**, *4*, 27.
136. Hileman, F.D.; Voorhees, K.J.; Wojcik, L.H.; Birky, M.M.; Ryan, P.W.; Einhorn, I.N. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 571.
137. Ohtani, H.; Kimura, T.; Okamoto, K.; Tsuge, S. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *12*, 115.
138. Font, R.; Fullana, A.; Caballero, J.A.; Candela, J.; Garcia, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 63.
139. Reed, C. *Br. Polym. J.* **1974**, *6*, 1.
140. Evans, N.; Williamson, J.E. *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8A*, 1023.
141. Williamson, J.E.; Cocksedge, M.J.; Evans, N. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1980**, *2*, 195.
142. Marshall, G.L. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 439.

143. Lattimer, R.P.; Muenster, H.; Budzikiewicz, H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1990**, *17*, 237.
144. Gao, F.; Price, D.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 217.
145. Price, D.; Gao, F.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 403.
146. Lattimer, R.P.; Polce, M.J.; Wesdemiotis, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, *48*, 1.
147. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2161.
148. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1923.
149. Melin, J.; Johansson, R.; Bengard, A.; Colmsjö, A. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **2000**, *61*, 166.

Chapitre 2: Partie expérimentale

2.1 Démarche Expérimentale

2.1.1 Identification des isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

De manière à identifier les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile, une approche systémique permettant d'étudier, à tour de rôle, les différentes phases de la dégradation thermique du polymère présentées à la Figure 1-6, est proposée.

La première étape de l'approche consiste à identifier les isocyanates générés lors du craquage thermique du polymère par Py/MS. Avec cette technique, la pyrolyse est effectuée sous vide et les molécules générées lors du craquage thermique sont rapidement aspirées du milieu réactionnel ce qui ne leur laisse pas le temps de subir des réactions secondaires. La technique d'ionisation utilisée en Py/MS devra cependant être plus douce que celles utilisées précédemment par d'autres auteurs lors de ce type d'expériences de manière à éviter toute confusion entre les produits générés suite au craquage thermique et les fragments générés lors du processus d'ionisation.

La deuxième étape de l'approche consiste à effectuer la pyrolyse, en atmosphère inerte (N_2), du polymère dans une fournaise de laboratoire à pression atmosphérique. Lors de cette expérience, les produits générés lors du craquage thermique demeurent en contact dans le milieu réactionnel quelques secondes ce qui leur laisse le temps de subir des réactions intra- et intermoléculaires. Cette expérience permet d'observer simultanément les isocyanates générés lors des réactions primaires et secondaires de dégradation thermique, à l'exception des oxydations partielles.

Lors de la troisième étape de l'approche, la peinture est à nouveau dégradée dans la fournaise de laboratoire; mais, cette fois-ci, en présence d'air. Cette expérience permet d'observer simultanément les isocyanates générés lors des trois phases de la dégradation thermique du polymère.

Les types de réactions de dégradation thermique observés lors de chacune des trois étapes de l'approche systémique sont présentés au Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Types de réactions observés lors des étapes de l'approche systémique utilisée pour l'étude de la dégradation thermique de la peinture automobile

Étape	Expérience	Réactions observées
1	Py/MS	Primaires
2	Fournaise de laboratoire (N ₂)	Primaires + secondaires (sans oxydations partielles)
3	Fournaise de laboratoire (Air)	Primaires + secondaires + tertiaires

Au cours de la combustion de la peinture automobile, les isocyanates formés lors du craquage thermique peuvent subir de nombreuses transformations (isomérisations, déshydrogénations, ...) avant leur émission dans l'environnement de travail. L'approche systémique proposée permet de suivre, étape par étape, ces transformations, ce qui facilite grandement l'identification des isocyanates présents dans l'effluent de combustion.

L'approche systémique présentée peut être utilisée pour l'étude de différents types de polymères qu'ils soient naturels ou synthétiques. Pour cette raison, une version plus générale de l'approche développée lors de cette recherche a été publiée (Annexe 1).

2.1.2 Développement et validation d'une technique d'échantillonnage pour les isocyanates générés lors de la combustion de la peinture automobile

Les méthodes officielles pour l'échantillonnage des isocyanates dans l'air (Tableau 1-1) ont été conçues et validées pour les diisocyanates utilisés lors de la polymérisation. Toutefois, lors de la combustion de la peinture automobile, de nouveaux types d'isocyanates, présentant des propriétés physiques et chimiques différentes, peuvent être générés suite au craquage thermique ou à des réactions secondaires. De plus, la présence de cendres et d'aérosols dans les environnements de dégradation thermique peut aussi affecter l'échantillonnage. Pour ces raisons, les techniques d'échantillonnages officielles nécessitent des adaptations afin d'être adéquates pour l'échantillonnage des isocyanates émis lors de la combustion de la peinture automobile.

Les principaux paramètres d'échantillonnage pouvant affecter l'efficacité de collection des isocyanates sont:

- Le système d'échantillonnage (barboteur fritté, cassette, ...)
- L'agent de dérivation (MAMA, MOPIP, ...)
- La quantité d'agent de dérivation
 - ♦ Concentration de la solution dans les barboteurs
 - ♦ Concentration de la solution d'imprégnation des filtres
 - ♦ Nombre de filtres par cassette

Pour comparer les différentes techniques d'échantillonnage, une atmosphère standard de produits de dégradation a été générée en effectuant la dégradation thermique de la peinture automobile dans une fournaise de laboratoire sous des conditions contrôlées.



2.1.2.1 Choix du système d'échantillonnage

Tel que présenté à la Section 1.2.7.2, l'échantillonnage peut être inefficace en présence d'aérosols inférieurs à 2 μm dans le cas des barboteurs et en présence d'aérosols supérieurs à 10 μm dans le cas des cassettes. Par ailleurs, un barboteur et une cassette en série permettent l'échantillonnage de l'ensemble des aérosols. Étant donné la méconnaissance de la granulométrie des aérosols générés lors de la combustion de la peinture ainsi que de leur contenu en isocyanates, les trois systèmes d'échantillonnage ont été comparés. Il était toutefois souhaité que l'efficacité de collection soit optimale avec la cassette qui est le système d'échantillonnage le plus pratique et le plus sécuritaire.

2.1.2.2 Choix de l'agent de dérivation

Parmi les quatre agents de dérivation utilisés avec les méthodes officielles (Tableau 1-1), le MOPIP a été choisi pour sa stabilité à la lumière, son coût peu élevé et sa faible volatilité qui permet de l'utiliser aussi bien dans des cassettes que dans des barboteurs. Tel que présenté au Chapitre 6, cet agent de dérivation a été adéquat et les autres agents de dérivation, moins pratiques, n'ont pas eu besoin d'être testés.

2.1.2.3 Choix de la quantité d'agent de dérivation

Les méthodes officielles du HSE [1] pour échantillonner les diisocyanates utilisent des barboteurs contenant 0,05 mg mL^{-1} de MOPIP et des cassettes contenant 1 filtre imprégné d'une solution contenant 10 mg mL^{-1} de MOPIP. De manière à favoriser une bonne collection des monoisocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile, la concentration de la solution contenue dans les barboteurs a été multipliée arbitrairement par vingt et deux filtres imprégnés de MOPIP ont été insérés dans chaque cassette.

2.2 Sources d'ionisation utilisées

2.2.1 Ionisation par bombardement d'atomes métastables (MAB)

Dans le cadre de cette recherche, l'ionisation MAB [2] a été utilisée, pour la première fois, lors d'expériences de Py/MS sur des polymères. Cette technique permet de contrôler l'énergie d'ionisation et, sous certaines conditions, d'éliminer la fragmentation survenant lors de l'ionisation, ce qui facilite l'identification des substances émises lors du craquage thermique du polymère.

Bien que le nom « bombardement d'atomes métastables » a été conservé, l'azote moléculaire, à l'état métastable, peut aussi être utilisé pour ce type d'ionisation [3].

2.2.1.1 Formation des espèces métastables

Les espèces métastables sont des atomes ou des molécules électroniquement excités présentant un long temps de vie. La formation de ces espèces s'explique par les règles de sélection dipolaire selon lesquelles les transitions radiatives entre les états singulets et triplets sont faiblement permises [4].

La Figure 2-1 présente un schéma de la source d'ionisation MAB. Les espèces métastables sont obtenues en soumettant le gaz d'ionisation à une tension électrique qui provoque son ionisation et ainsi la formation d'un courant de décharge entre l'anode et la cathode. Dans cette décharge, les principaux mécanismes de formation des espèces métastables sont les collisions électroniques, les photoexcitations et les collisions entre atomes ou molécules [5]. Les espèces métastables sont ensuite aspirées par le vide de la chambre d'ionisation ce qui forme un jet supersonique qui est dirigé vers le flux d'analyte entrant dans la chambre d'ionisation.

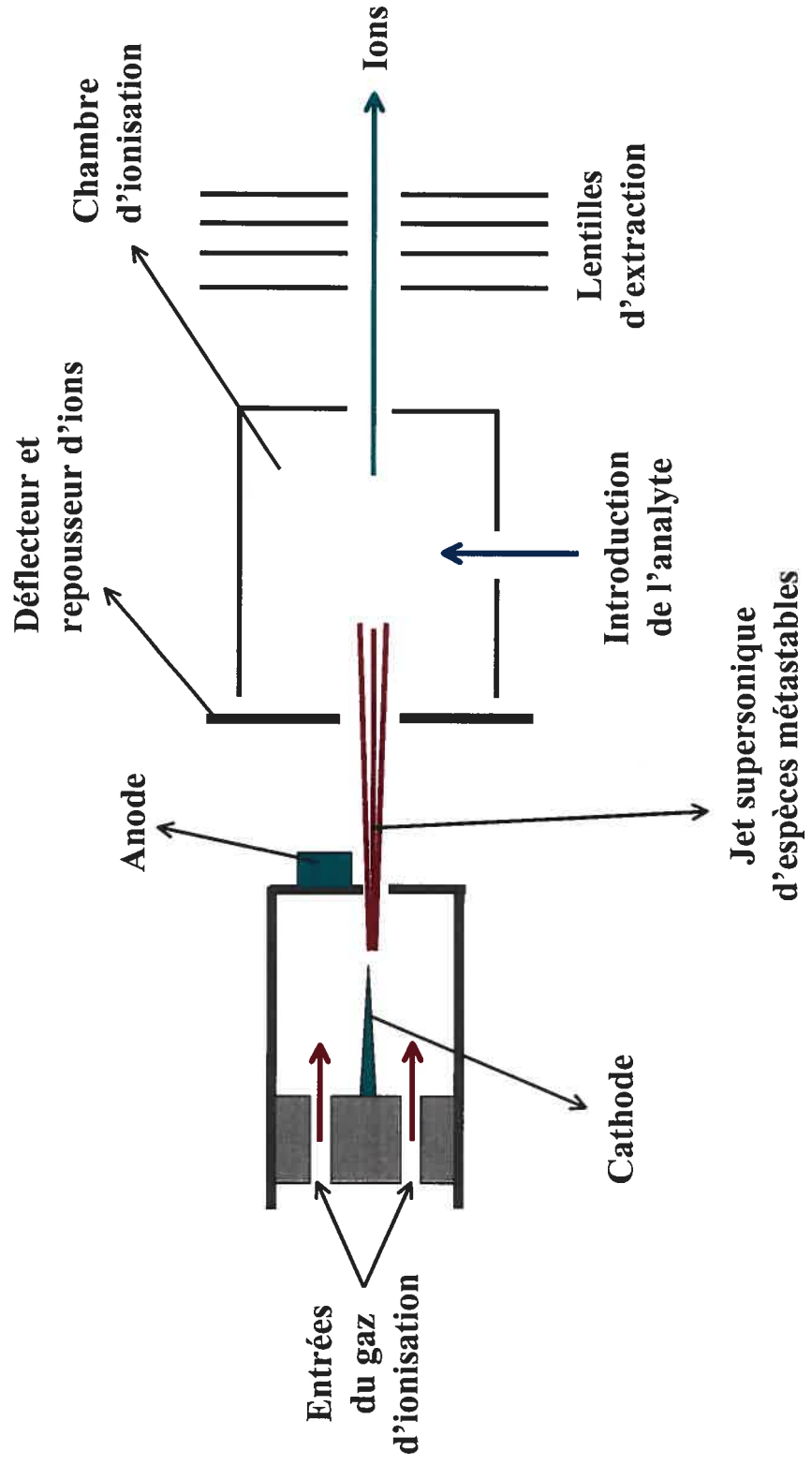


Figure 2-1. Schéma de principe de la source d'ionisation MAB

2.2.1.2 Mécanisme de l'ionisation MAB

L'ionisation MAB repose sur un mécanisme appelé ionisation de Penning [6-10]. Ce mécanisme est représenté à la Figure 2-2:

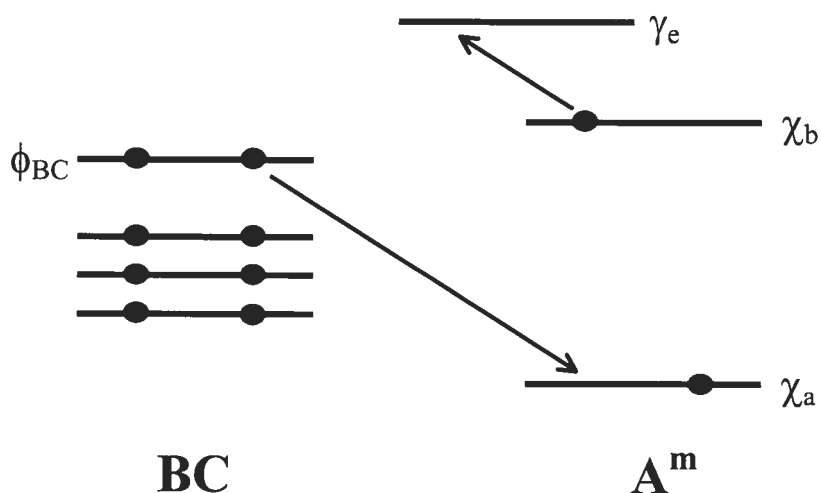


Figure 2-2. Processus d'échange électronique survenant lors de l'ionisation de Penning de la molécule BC par l'espèce métastable A^m

Lorsque la distance entre une espèce métastable (A^m) et une molécule d'analyte (BC) est suffisamment courte, un électron de valence de BC (ϕ_{BC}) peut être transféré dans l'orbitale interne de A^m (χ_a) demeurée vacante. Simultanément, l'électron excité (e) de A^m est éjecté dans le continuum (γ_e). L'espèce métastable se retrouve alors désactivée (A) et la molécule d'analyte ionisée ($BC^{+\bullet}$). L'ionisation MAB peut être résumée par l'équation suivante:



Suite à cette réaction, l'énergie interne (E_{int}) laissée à l'ion est égale à la différence entre l'énergie de l'espèce métastable (E_m) et la somme du potentiel d'ionisation de l'analyte ($E_{I_{BC}}$) et de l'énergie cinétique de l'électron éjecté (E_k) (Équation 16).

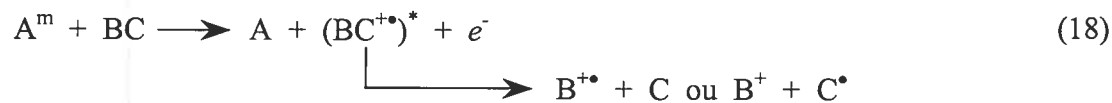
$$E_{\text{int}} = E_m - EI_{\text{BC}} - E_k \quad (16)$$

L'énergie interne maximum ($E_{\text{int, max}}$) que peut conserver l'analyte suite à l'ionisation est obtenue lorsque l'énergie cinétique de l'électron émis (E_k) est égale à zéro:

$$E_{\text{int, max}} = E_m - EI_{\text{BC}} \quad (E_k = 0) \quad (17)$$

2.2.1.3 Contrôle de la fragmentation

Tel que représenté à l'Équation 18, lorsque l'énergie résiduelle (*), accumulée dans les modes vibratoires de l'ion formé lors de l'ionisation de Penning (Équation 15), est suffisamment élevée, une fragmentation post-ionisationnelle peut se produire:



La fragmentation se produisant lors de l'ionisation MAB dépend donc directement de l'énergie interne maximale de l'ion moléculaire formé ($E_{\text{int, max}}$). Le potentiel d'ionisation de l'analyte (EI_{BC}) étant une constante, uniquement l'énergie de l'état métastable (E_m) peut influencer son $E_{\text{int, max}}$ (Équation 17). Tel que présenté au Tableau 2-1, des états métastables couvrant une vaste gamme d'énergie peuvent être obtenus en changeant de gaz d'ionisation [9,11,12].

Tableau 2-2. Énergie et temps de vie des états métastables des gaz utilisés pour l'ionisation MAB

Gaz	État Métastable	Énergie (eV)	Temps de vie (s)
He	1S_0	20,62	$2,0 \times 10^{-2}$
	3S_1	19,82	$9,0 \times 10^3$
Ne	3P_0	16,72	$4,3 \times 10^2$
	3P_2	16,62	$2,4 \times 10^1$
Ar	3P_0	11,72	$4,5 \times 10^1$
	3P_2	11,55	$5,6 \times 10^1$
Kr	3P_0	10,56	$4,9 \times 10^{-1}$
	3P_2	9,92	$8,5 \times 10^1$
Xe	3P_0	9,45	$7,8 \times 10^{-2}$
	3P_2	8,32	$1,5 \times 10^2$
N ₂	$E^3\Sigma_g^+$	11,88	2×10^{-4}
	$w^1\Delta_u$	9,02	$1-5 \times 10^{-4}$
	$a^1\Pi_g$	8,67	$1,0-1,5 \times 10^{-4}$
	$a'^1\Sigma_u^-$	8,52	1,4
	$W^3\Delta_u$	7,32	17
	$A^3\Sigma_u^+$	6,17	1,0-2,6

Lors du processus d'excitation, chaque gaz utilisé pour l'ionisation MAB peut générer plusieurs états métastables. Pour chaque gaz rare, c'est l'état métastable de plus basse énergie qui est le plus peuplé [9]. Avec ces gaz, l'ionisation se produit donc à partir d'un faisceau d'atomes métastables quasi-monoénergétiques. Dans le cas de N_2 , l'ionisation repose sur le troisième état métastable ($a^1\Sigma_u^-$, $E_m = 8,52$ eV), car les deux états métastables d'énergie inférieure ($A^3\Sigma_u^+$, $E_m = 6,17$ eV et $W^3\Delta_u$, $E_m = 7,32$ eV) ne sont pas assez énergétiques pour ioniser la plupart des molécules organiques dont le potentiel d'ionisation se situe généralement au-delà de 8 eV [13]. Les énergies d'ionisation fonctionnelles des différents gaz métastables sont donc:

$$\begin{aligned} Xe (8,32 \text{ eV}) < N_2 (8,52 \text{ eV}) < Kr (9,92 \text{ eV}) < Ar (11,55 \text{ eV}) \\ < Ne (16,62 \text{ eV}) < He (19,82 \text{ eV}) \end{aligned} \quad (19)$$

L'explication de l'effet de l'énergie d'ionisation sur la fragmentation des ions formés lors de l'ionisation de Penning nécessite l'utilisation du principe de Frank-Condon [4]:

« Les noyaux ayant une masse beaucoup plus grande que les électrons, une transition électronique se produit beaucoup plus rapidement que la réponse des noyaux »

Selon ce principe, les vibrations moléculaires sont beaucoup plus lentes que les transitions électroniques. De cette manière, tel que présenté à la Figure 2-3 par la flèche brune, la molécule conserve le même rayon moléculaire au cours de l'ionisation et la transition est dite verticale. Avec l'ionisation MAB, l'énergie maximale transmise à la molécule d'analyte est quantifiée, ce qui permet de choisir quels niveaux vibrationnels seront peuplés dans l'ion formé (longueur de la flèche brune). La fragmentation de l'ion survient lorsque son énergie interne atteint une énergie supérieure à sa limite de dissociation.

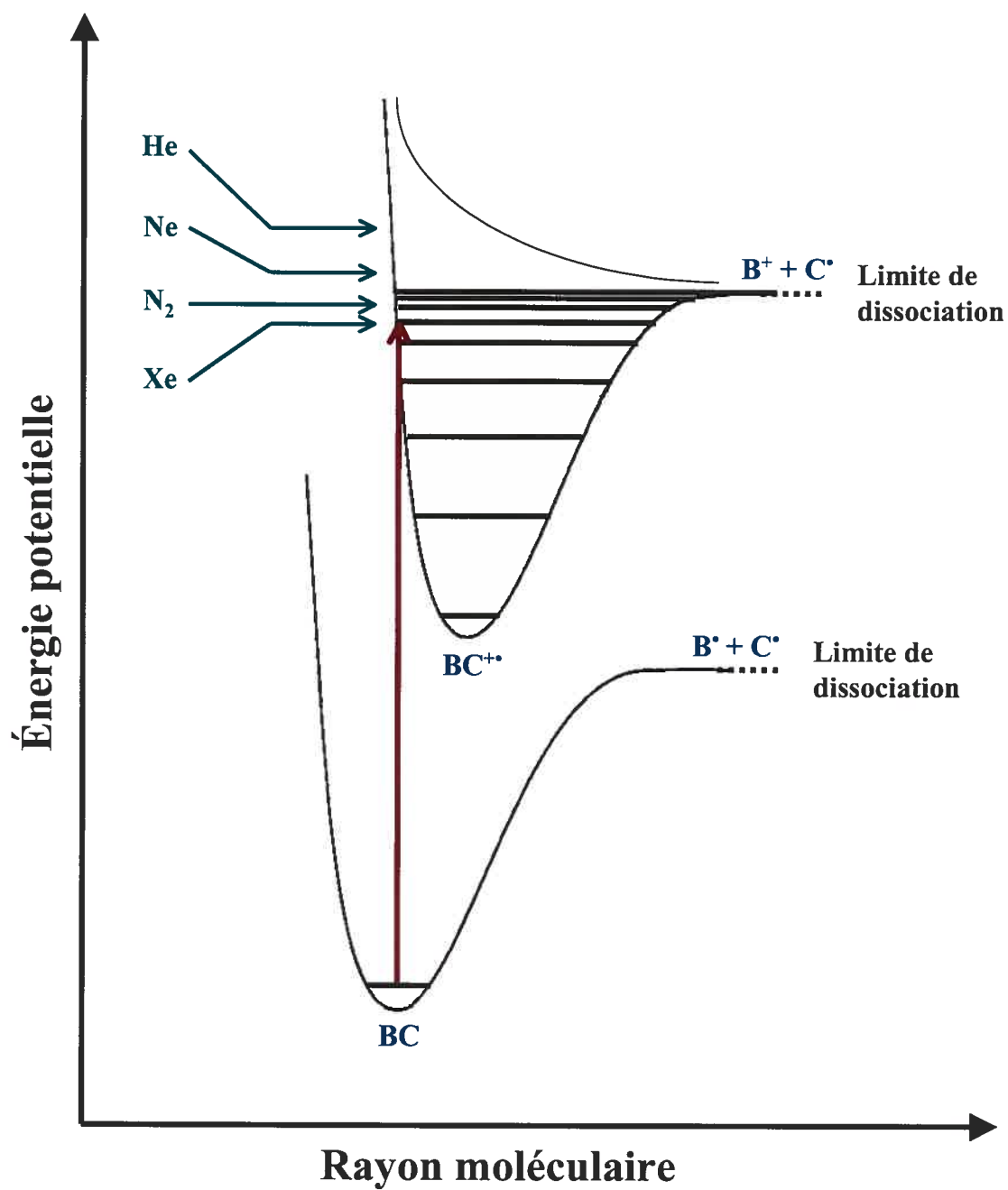


Figure 2-3. Variation de l'énergie potentielle lors de l'ionisation MAB de la molécule BC selon le principe de Frank-Condon

Les flèches vertes apparaissant sur la Figure 2-3 donnent un aperçu des niveaux vibrationnels, d'énergie maximale, peuplés en utilisant différents gaz d'ionisation MAB. Généralement, avec les gaz MAB les plus énergétiques (He et Ne), l'énergie potentielle de l'ion formé dépasse la limite de dissociation et une fragmentation extensive, similaire à EI 70 eV, est observée pour la plupart des molécules organiques. À l'opposé, en utilisant les gaz MAB les plus doux (Xe, N₂), l'énergie d'ionisation est généralement insuffisante pour atteindre la limite de dissociation et uniquement des ions moléculaires sont généralement obtenus [2]. L'utilisation de ces gaz est donc idéale lors des expériences de Py/MS.

La propriété de l'ionisation MAB de contrôler la fragmentation lors de l'ionisation a déjà été exploitée lors de l'analyse d'agents ignifugeants [14], de dioxines et de furanes [15], d'explosifs [16], de foranes [17], d'huiles végétales [18], de N-nitroamines [19], de levures [20], de toxines [21] et de bactéries [22].

2.2.2 Ionisation électronique

Lors des expériences de Py/MS, l'ionisation MAB a été comparée à l'ionisation électronique [23-28] qui est plus couramment utilisée lors de ce type d'analyses. Une représentation schématique d'une source d'ionisation électronique conventionnelle est présentée à la Figure 2-4. Avec ce mode d'ionisation, les molécules d'analyte (BC), en phase gazeuse, sont bombardées avec des électrons énergétiques (e^-). Ces électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé électriquement et ensuite accélérés dans une différence de potentiel. Pour obtenir un patron de fragmentation et une production d'ions reproductible, les électrons sont généralement accélérés par une différence de potentiel de 70 eV [29]. Deux aimants sont disposés de part et d'autre de la chambre d'ionisation de manière à conférer aux électrons une trajectoire hélicoïdale. Cette dernière augmente leur parcours effectif et ainsi la probabilité qu'ils entrent en collision avec les molécules d'analyte.

présentent une vaste distribution d'énergie allant de 0 à > 20 eV avec une moyenne autour de 6-7 eV [13]. En général, avec ce type d'ionisation, la distribution énergétique des ions formés (Figure 2-5, courbe verte) chevauche la limite de dissociation. Les spectres de masse obtenus par EI (70 eV) de la plupart des substances organiques présentent donc simultanément des ions moléculaires et des fragments ce qui n'est pas idéal pour des expériences de Py/MS.

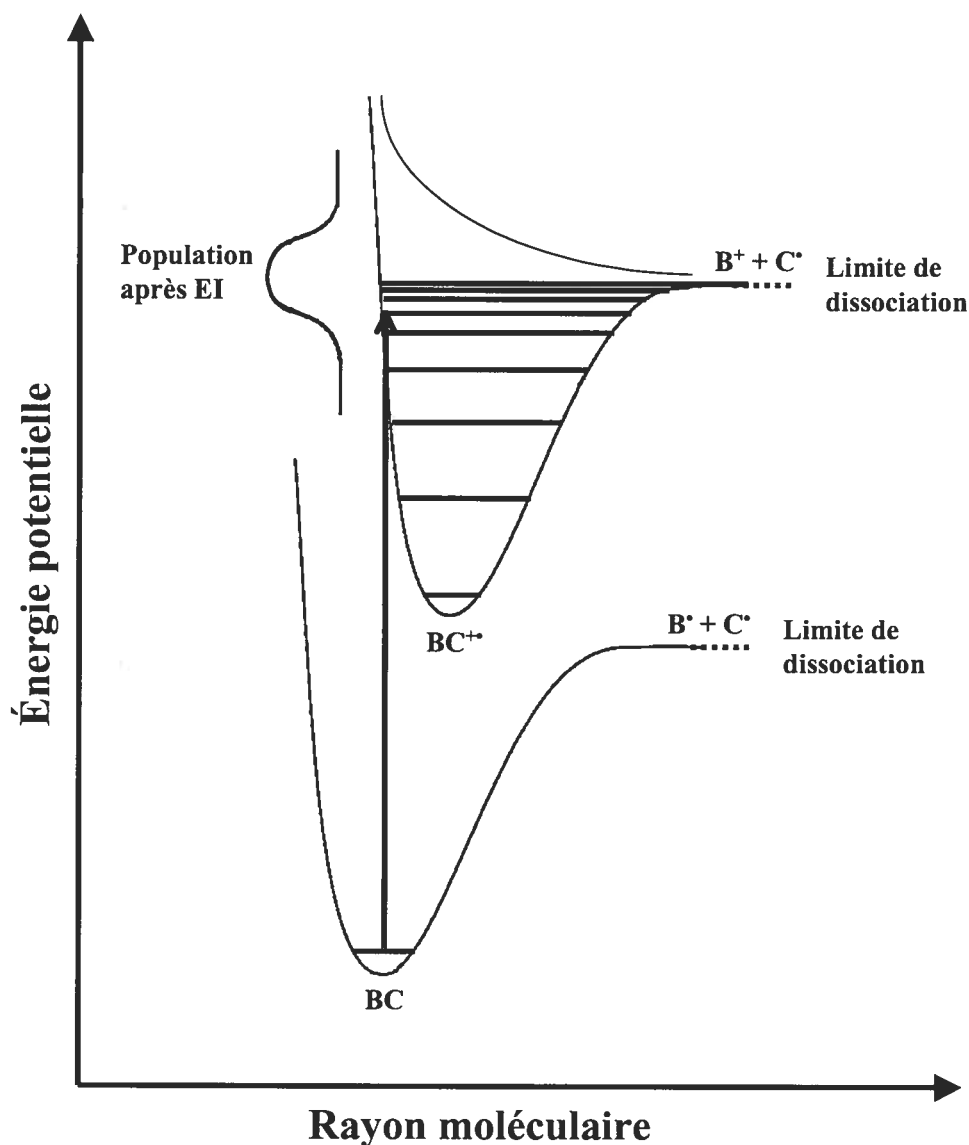


Figure 2-5. Variation de l'énergie potentielle lors de l'ionisation EI (70 eV) de la molécule BC selon le principe de Frank-Condon

2.2.3 Ionisation électronique à basse énergie

Le mode « basse énergie » de l'ionisation électronique consiste à diminuer le voltage d'accélération des électrons à des valeurs se situant entre 8 et 18 eV. En réduisant l'énergie cinétique des électrons bombardant les molécules d'analyte, la distribution d'énergie interne des ions formés est déplacée vers des valeurs plus faibles ce qui a pour effet de diminuer la fragmentation lors de l'ionisation. Ce mode d'ionisation comporte toutefois certains désavantages comme une très faible sensibilité et une mauvaise reproductibilité [29].

2.2.4 Ionisation par électro-nébulisation (ESI)

Lors de l'analyse des échantillons prélevés à partir des cassettes et des barboteurs par HPLC/MS/MS, une technique d'ionisation à pression atmosphérique appelée électro-nébulisation (ESI) a été utilisée. Tel que présenté à la Figure 2-6, lors de ce type d'ionisation, l'effluent de l'appareil de HPLC est nébulisé à l'intérieur d'une différence de potentiel se situant entre 3 et 8 kV. Ce processus conduit à la formation de gouttelettes électriquement chargées à leur surface. Dès leur formation, ces gouttelettes commencent à s'évaporer ce qui augmente leur densité de charge. Rendu à un seuil critique, les forces répulsives entre les charges d'une gouttelette deviennent supérieures à ses forces cohésives et une explosion coulombique survient. La gouttelette est alors divisée en une multitude d'autres gouttelettes qui continuent à s'évaporer jusqu'à une seconde explosion coulombique et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'ions pseudo-moléculaires de la forme $(M+nH)^{n+}$ où n est le nombre de protons liés à la molécule d'analyte (M) [30-34].

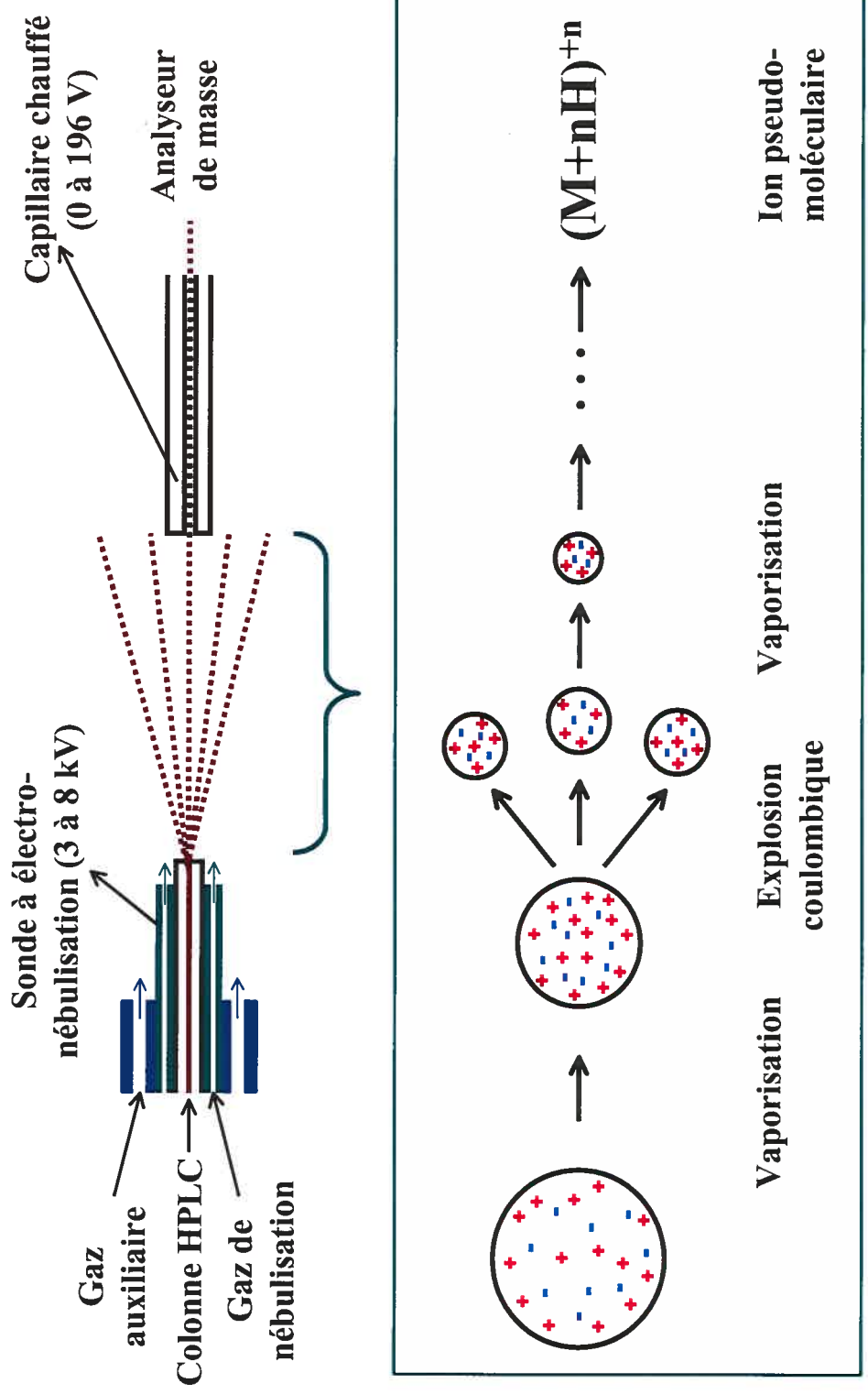


Figure 2-6. Ionisation par électro-nébulisation (source et mécanisme)

Une fraction des ions pseudo-moléculaires formés entrent dans un capillaire servant d'interface entre la source d'ionisation à pression atmosphérique et l'analyseur de masse maintenu sous vide. Le capillaire est chauffé entre 150 et 250 °C pour éviter la condensation de la phase mobile et des analytes. Lors de la nébulisation, un débit de gaz auxiliaire est utilisé pour contrôler l'étalement du jet.

2.3 Instrumentation

2.3.1 Spectromètres de masse

2.3.1.1 Py/MAB-TOF

Pour les expériences de Py/MAB-MS, un Py/MAB-TOF de la compagnie Dephy Technologies Inc. (Montréal, Canada) (Figure 2-7) [35] a été utilisé. Avec cet appareil, la pyrolyse de l'échantillon est effectuée directement à l'intérieur d'une source d'ionisation MAB. Au fur et à mesure de leur formation, les ions sont dirigés vers un analyseur de masse de type temps d'envol (TOF). Les ions entrant dans l'analyseur reçoivent une poussée électrostatique par une électrode d'accélération qui leur confère une vitesse qui est fonction de leur rapport m/z . De cette manière, la mesure du temps nécessaire aux ions pour atteindre le détecteur permet de déterminer leur rapport m/z . Avec cet appareil, les poussées électrostatiques sont effectuées à des fréquences se situant entre 25 et 50 kHz ce qui permet d'analyser des masses aussi élevées que 3000 Da.

Le détecteur TOF utilisé contient un réflectron qui est une série de lentilles produisant un gradient de potentiel. Ce dernier inverse le déplacement des ions ce qui permet d'augmenter leur parcours effectif et par le fait même leur séparation. Le réflectron améliore aussi la résolution de l'analyseur en corrigeant la dispersion spatiale et énergétique des ions au moment de l'application du voltage d'accélération [34].

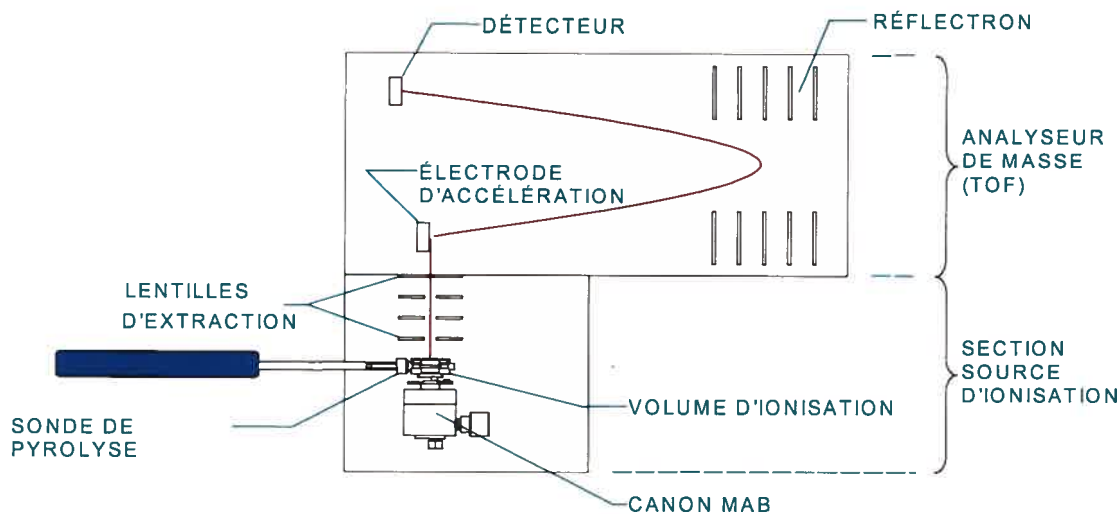


Figure 2-7. Schéma du Py/MAB-TOF

2.3.1.1.1 Pyrolyseur

Le pyrolyseur du Py/MAB-TOF est un Pyroprobe 2000 de CDS Analytical (Oxford, PA). La sonde de ce pyrolyseur (Figure 2-8) est constituée d'un élément chauffant en platine enroulé autour d'un tube de quartz dans lequel l'échantillon est introduit.

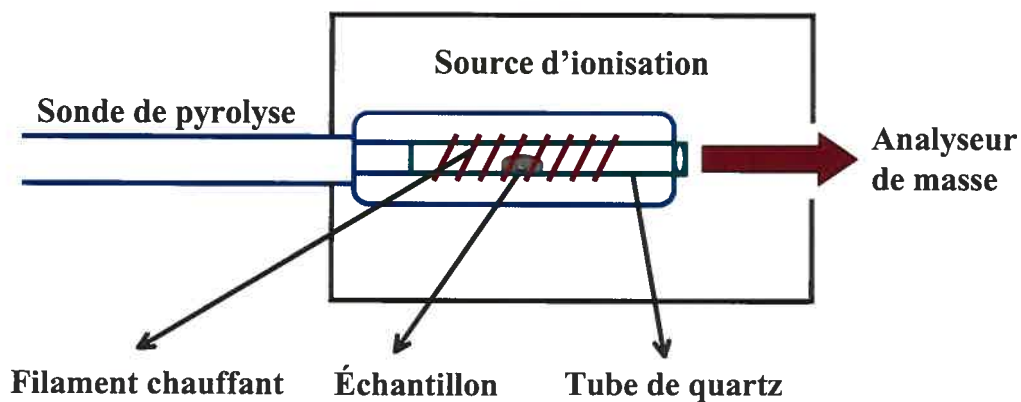


Figure 2-8: Schéma de la sonde du pyrolyseur (Pyroprobe 2000)

La sonde de pyrolyse peut atteindre des températures nominales aussi élevées que 1400 °C à des vitesses allant de 0,01 à 20 °C ms⁻¹. Ces températures correspondent toutefois à la température du filament de platine, selon la calibration du fabricant, et non à la température de l'échantillon. Des expériences effectuées avec cette sonde ont révélé une inertie thermique significative entre le filament de platine et l'échantillon [36, 37]. Par exemple, pour une température nominale de 600 °C, Funazukuri *et al.* [37] ont mesuré, à l'aide d'un thermocouple, une température de seulement 275 °C au niveau de l'échantillon.

2.3.1.2 Spectromètre de masse à secteur magnétique

Les techniques d'ionisation MAB et EI ont été comparées à partir d'un AutoSpecQ (Micromass, Manchester, UK) permettant l'utilisation de ces deux techniques d'ionisation. Tel que présenté à la Figure 2-9, cet appareil est équipé de deux analyseurs de masse électrostatique (E), d'un analyseur de masse magnétique (B) et d'un analyseur de masse quadripolaire (Q) disposés selon une géométrie EBEQ. Lors des expériences effectuées, l'analyseur de masse quadripolaire ainsi que les cellules à collisions n'ont toutefois pas été utilisés. Avec une calibration appropriée, cet appareil permet de mesurer la masse des ions avec une précision de 5.0 ppb et ainsi de déterminer leur formule empirique (analyses de masse-exacte).

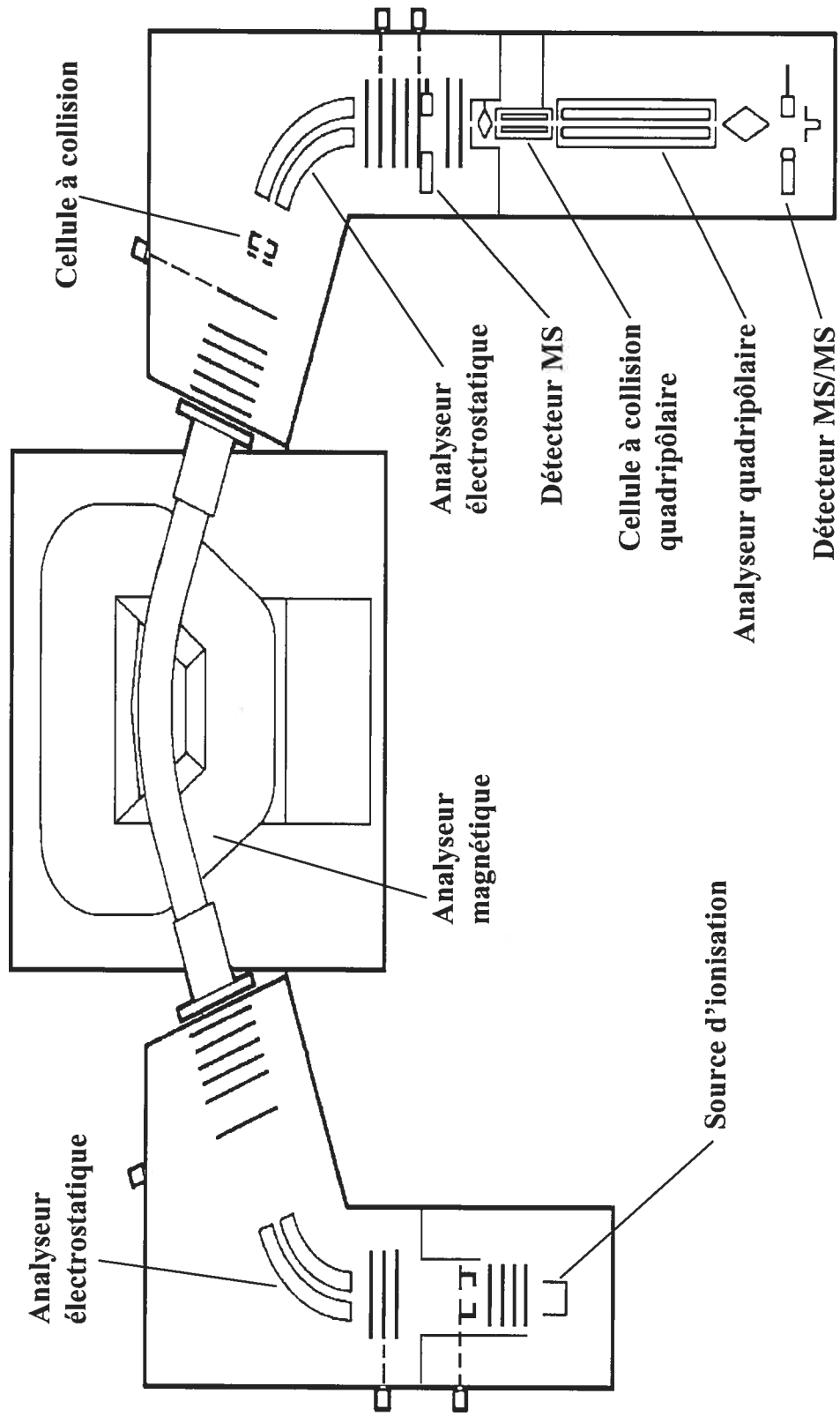


Figure 2-9. Schéma du spectromètre de masse à secteur magnétique (AutoSpecQ)

2.3.1.3 HPLC/ESI-MS/MS (triple quadripôle)

Suite à l'échantillonnage des isocyanates dans l'air avec les cassettes et les barboteurs, les dérivés MOPIP des isocyanates ont été analysés par chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS/MS). L'appareil utilisé est présenté à la Figure 2-10. Le spectromètre de masse est un triple quadripôle (TSQ) série 700 de Finnigan MAT (San José, CA).

Les quadripôles sont constitués de quatre électrodes hyperboliques servant à produire un champ électrique oscillant. La stabilisation de la trajectoire des ions lors de leur passage dans ce champ électrique dépend de leur rapport m/z ce qui permet de les séparer [35].

Le premier quadripôle (Q1) est un analyseur d'ions parents qui est programmé de manière à ne laisser passer que les ions que l'on désire analyser. Lors d'expériences en mode balayage, Q1 laisse passer un intervalle de rapports m/z , alors qu'en mode enregistrement d'ion sélectionné (SIR), Q1 ne laisse passer que certains rapports m/z . Le mode SIR permet d'analyser plus longtemps les mêmes ions que le mode balayage ce qui augmente grandement leur sensibilité. De son côté, le deuxième quadripôle (Q2) est une cellule à collisions remplie d'argon. Lors des collisions, les ions transférés par Q1 sont fragmentés pour générer de nouveaux ions. Finalement, le troisième quadripôle (Q3) est un analyseur d'ions filles qui est programmé de manière à ne laisser passer que les ions fragments d'intérêt ce qui permet d'effectuer des analyses en mode réaction sélectionnée (SRM).

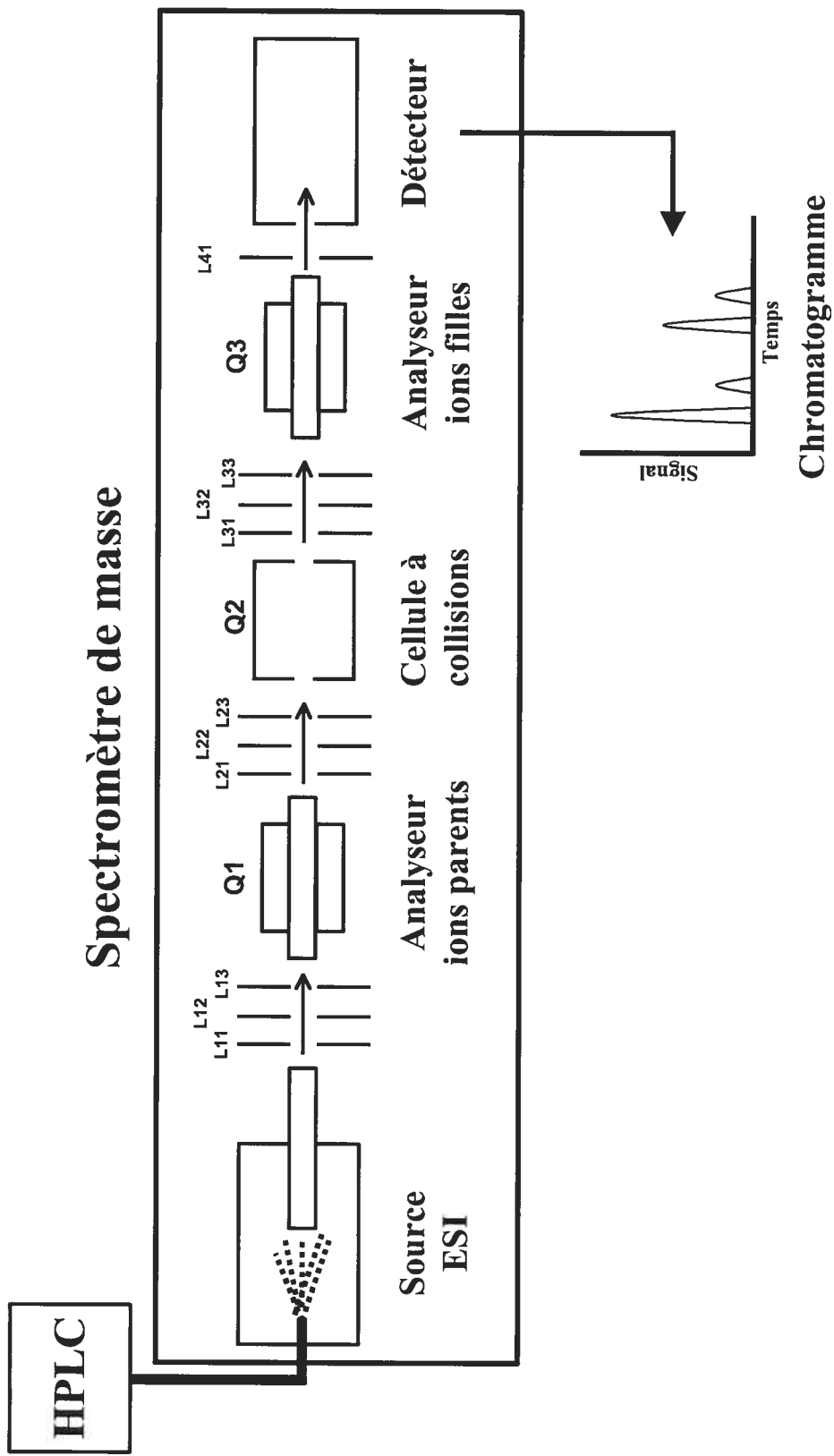
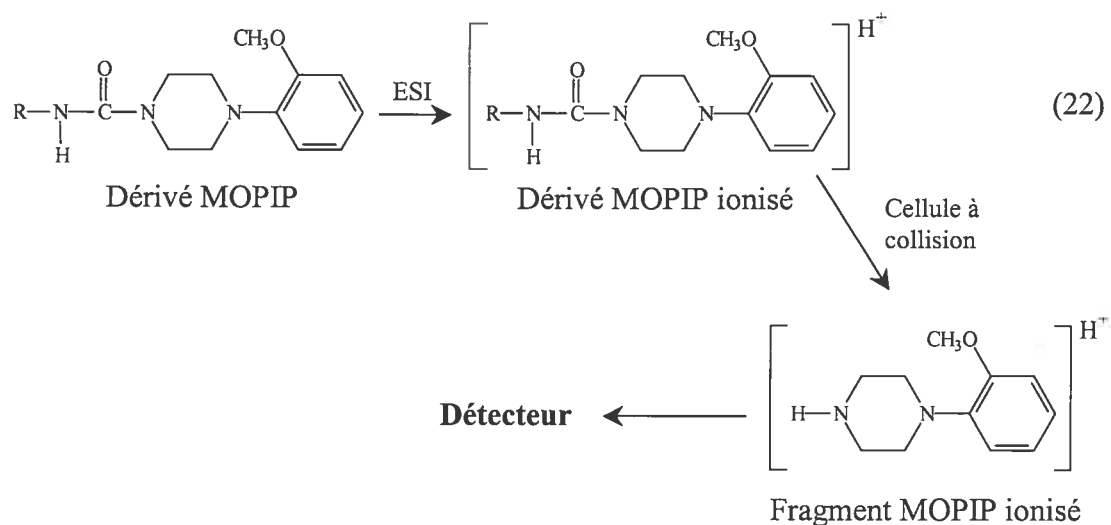


Figure 2-10. Schéma de l'appareil HPLC/ESI-MS/MS (Q= quadripôle, L = lentille)

Dans le cas de l'analyse des dérivés MOPIP des isocyanates, ces derniers sont d'abord séparés par HPLC avant leur entrée dans le spectromètre de masse où ils sont ionisés par électro-nébulisation. Par la suite, les dérivés MOPIP ionisés ayant passé Q1 sont fragmentés dans Q2 ce qui génère des fragments MOPIP ionisés. Finalement, Q3 est programmé de manière à ne laisser passer que les ions ayant le même rapport m/z que les fragments MOPIP. Uniquement ces derniers peuvent atteindre le détecteur pour générer le chromatogramme. Cette approche, résumée à l'Équation 22, est très sélective, car il est très peu probable qu'une molécule d'interférence ait exactement le même rapport m/z que le dérivé MOPIP d'un isocyanate et qu'elle génère, dans la cellule à collision, un fragment ayant exactement le même rapport m/z que le MOPIP ionisé.



2.3.2 Fournaise de laboratoire DIN 53436

Les expériences de dégradation thermique à pression atmosphérique ont été réalisées avec une fournaise de laboratoire de type DIN 53436 gracieusement offerte par l'*International Isocyanate Institute Inc* (III) de Grande-Bretagne. Comme son nom l'indique, cette fournaise a été construite et utilisée selon la norme 53436 [38-40] du *Deutsches Institut für Normung* (DIN), un organisme de normalisation allemand. Le

fonctionnement de la fournaise DIN 53436 est aussi décrit dans un rapport de l'*International Organization for Standardization (ISO)* [41].

La Figure 2-11 représente la fournaise DIN 53436 ainsi que la chambre de mélange associée. Ce système de dégradation est caractérisé par un four annulaire se déplaçant à vitesse constante (10 mm min^{-1}) sur un tube de quartz dans lequel est inséré l'échantillon. Le four, d'une longueur de 175 mm, peut être ajusté à des températures nominales se situant entre 200 et 900 °C. De son côté, le tube de quartz mesure 1200 mm de long et 36 mm de diamètre interne. Les produits de dégradation, générés lors du passage du four sur l'échantillon, sont entraînés par un débit de gaz primaire qui est de l'azote ou de l'air selon le type de dégradation thermique désiré (pyrolyse ou combustion).

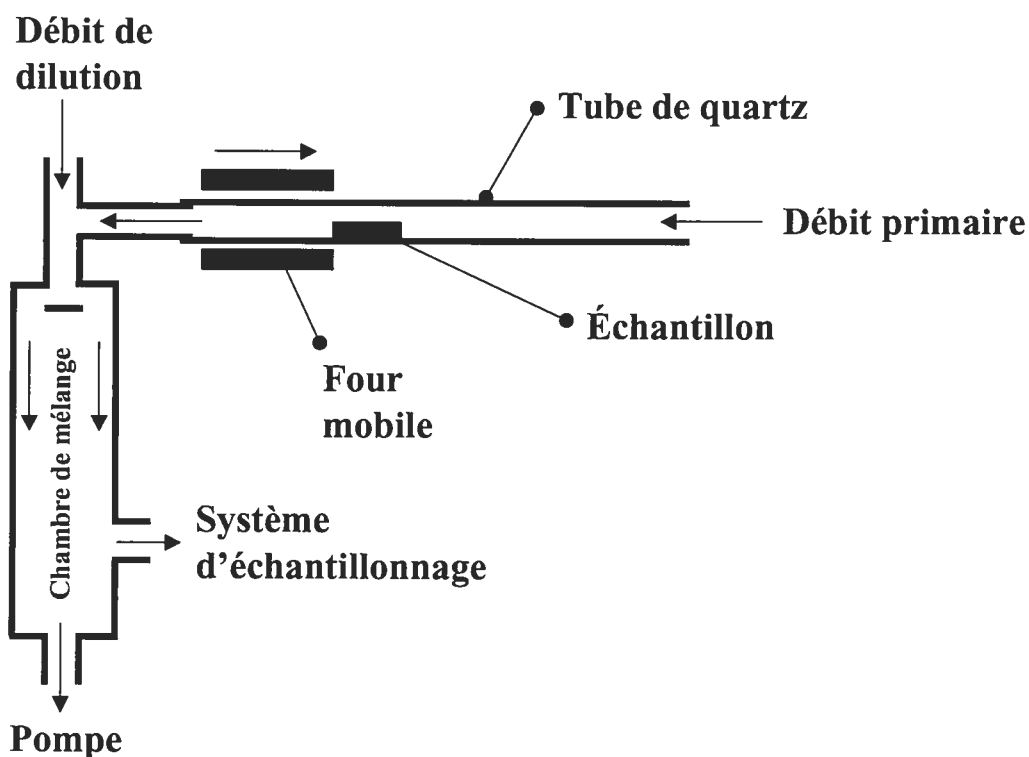


Figure 2-11. Fournaise DIN 53436 et chambre de mélange

Le four se déplace à contre-courant du débit de gaz primaire de manière à éviter un échauffement de l'échantillon par les gaz de combustion ce qui pourrait déclencher une combustion non contrôlée (propagation de la flamme plus rapide que le four) de l'échantillon. À la sortie du tube de quartz, l'effluent est dilué avec un débit de gaz secondaire et ensuite homogénéisé dans une chambre de mélange d'une hauteur de 55 cm et d'un diamètre interne de 9.5 cm. Les trois ports d'échantillonnage sont répartis uniformément autour de la chambre de mélange à une hauteur de 15 cm. La pompe reliée à la chambre de mélange permet de maintenir le système à pression atmosphérique.

Avec la fournaise DIN 53436, lorsque l'échantillon analysé est plus long que le four mobile, un état d'équilibre où la composition de l'effluent de dégradation thermique est quasi-constante peut être obtenue [42,43]. Cet état stationnaire est exploité en toxicologie lors d'expériences d'exposition animale servant à déterminer la toxicité globale des produits de dégradation de différents matériaux [44-49].

2.4 Références

1. HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK, 1999.
2. Faubert, D.; Paul, G.J.C.; Giroux, J.; Bertrand, M.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *124*, 69.
3. Faubert, D.; Mousselmal, M.; Bertrand, M.J. *Use of Nitrogen as a Gas for Metastable Atom Bombardment (MAB)*, Proc. 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, CA, 1997.
4. Atkins, P.W. *Chimie Physique*, De Boeck Université: Paris, 2000.
5. Faubert, D. *Développement et application d'une source d'ionisation utilisant le bombardement par atomes métastables*, Thèse de Ph.D., Université de Montréal, Canada, 2000.
6. Miller, W.H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3563.
7. Shaw, M.J. *Contemp. Phys.* **1974**, *15*, 445.
8. Siska, P.E. *Comments At. Mol. Phys.* **1984**, *15*, 155.
9. Siska, P.E. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 337.
10. Bevsek, H.M.; Siska, P.E. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1934.
11. Delacroix, J.L.; Matos-Ferreira, C.; Ricard, A. *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés*, Centre National de la Recherche Scientifique: Paris, France, 1975.
12. Slinger, T.G. *Reactions of Small Transient Species: Kinetics and Energetics*, édité par: Fontijn, A.; Clyne, M.A.A., Academic Press: New York, 1983.
13. McLafferty, F.W.; Turecek, F. *Interpretation of Mass Spectra*, 4^e édition, University Science Books: Sausalito, CA, 1993.

14. Ikonomidou, M.G.; Rayne, S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5263.
15. Moore, S. *Chemosphere*, **2002**, *49*, 121.
16. Forest, A.; Martin, P.; Faubert, D.; Sanchez, G.; Bertrand, M.J. *Evaluation of Py-MAB-ToF as a Technique for the Detection of Explosives by Direct Analysis of Soil Samples*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
17. Ponthus, J.; Walker, J.; Debrauwer, L.; Tabet, J.-C. *Analysis of Foranes Using GC-MAB-ToF/MS Technique*, Proc. 52nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, TN, 2004.
18. Krustev, T.; Beaudet, S.; Martin, P.; Bertrand, M.J. *Principal Component Regression for Quantitative Analysis of Vegetable Oils by Pyrolysis-MAB-TOF Mass-Spectrometry*, Proc. 51st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montreal, Canada, 2003.
19. Billedeau, S.M.; Holcomb, M.; Wilkes, J.G. *Comparison of MAB vs. EI Ionization for MS Analysis of N-Nitrosamines and Similar Compounds*, Proc. 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, TX, 1999.
20. Martin, P.; Beaudet, S.; Bertrand, M.J. *Rapid Characterization and Differentiation of Yeast Strains by Direct PY-MAB-TOF Analysis*, Proc. 50th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, FL, 2002.
21. Beaugrand, C.; Martin, P.; Forest, A.; Faubert, D.; Sanchez, G.; Bertrand, M.J. *Detection of Toxins in Environmental Samples Using Py-MAB-ToF*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
22. Letarte, S.; Morency, D.; Wilkes, J.; Bertrand, M.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2004**, *71*, 13.

23. Reed, C. *Br. Polym. J.* **1974**, *6*, 1.
24. Evans, N.; Williamson, J.E. *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8A*, 1023.
25. Williamson, J.E.; Cocksedge, M.J.; Evans, N. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1980**, *2*, 195.
26. Marshall, G.L. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 439.
27. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2161.
28. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1923.
29. Watson, J.T. *Introduction to Mass Spectrometry*, Raven Press Books: New York, NY, 1985.
30. Wheeler, K.P. *TSQ[®]/SSQ[®] 7000 Series Systems: Atmospheric Pressure Ionization Operator's and Service Manual*, Révision A, Technical Publications and Creative Services, Finnigan MAT: San Jose, CA, 1993.
31. Smith, R.D.; Loo, J.A.; Edmonds, C.G.; Barinaga, C.J.; Udseth, H.R. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 882.
32. Fenn, J.B.; Mann, M.; Meng, C.K.; Wong, S.F.; Whitehouse, C.M. *Mass Spectrom. Reviews*, **1990**, *9*, 37.
33. Ikonomou, M.G.; Blades, A.T.; Kebarle, P. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1989.
34. Hoffmann, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 2^e édition, John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2002.
35. Martin, P.; Forest, A.; Peraldi, O.; Bertrand, M.J. *A Benchtop Mass Spectrometer Optimized for Pyrolysis Mass Spectrometry: Py/MAB-Tof*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
36. Garcia, A.N.; Font, R.; Marcilla, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1992**, *23*, 99.

37. Funazukuri, T. ; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *10*, 225.
38. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil I-Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur*, DIN: Berlin, Allemagne, 1981.
39. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil II-Verfahren zur Thermischen Zersetzung*, DIN: Berlin, Allemagne, 1986.
40. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil III-Entwurf-Verfahren zur Inhalations-Toxikologischen Untersuchung Thermischer Zersetzungsprodukte*, DIN: Berlin, Allemagne, 1989.
41. ISO (International Organization for Standardization), *ISO Technical Report 9122-4: Toxicity Testing of Fire Effluents-Part 4: The Fire Model (Furnaces and Combustion Apparatus Used in Small-scale Testing)*, ISO: Genève, Suisse, 1993.
42. Prager, F.H.; Einbrodt, H.J.; Hupfeld, J.; Müller, B.; Sand, H. *J. Fire Sci.* **1987**, *5*, 308.
43. Einbrodt, H.J.; Hupfeld, J.; Prager, F.H.; Sand, H. *J. Fire Sci.* **1984**, *2*, 427.
44. Prager, F.H.; Kimmerle, G.; Maertins, T.; Mann, M.; Pauluhn, J. *Fire Mater.* **1994**, *18*, 107.
45. Pauluhn, J.; Kimmerle, G.; Märtins T.; Prager, F.; Pump, W. *J. Fire Sci.* **1994**, *12*, 63.
46. Pauluhn, J. *J. Fire Sci.* **1993**, *11*, 109.

47. Prager, F.H. *J. Fire Sci.* **1988**, *6*, 3.
48. Kallonen, R.; Von Wright, A.; Tikkanen, L.; Kaustia, K. *J. Fire Sci.*, **1985**, *3*, 145.
49. Kimmerle, G; Prager, F.H. *J. Comb. Tox.*, **1980**, *7*, 42

**Chapitre 3: Comparaison entre l'EI et l'ionisation par
bombardement d'atomes métastables pour
l'identification des produits de dégradation thermique
des polyuréthanes**

Article 1

**Comparison of EI and Metastable Atom Bombardment
Ionization for the Identification of Polyurethane
Thermal Degradation Products**

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J.

J. Anal. Appl. Pyrolysis **2003**, *70*, 505.

Note

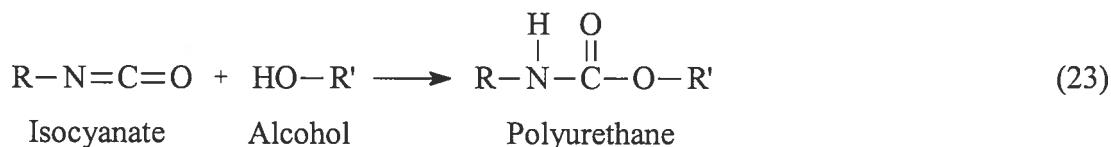
Certains résultats mentionnés dans l'article qui suit n'ont pas été publiés. Ces derniers ont été insérés dans la Section 3-1 et des références appropriées ont été ajoutées à l'article.

Abstract

Polyurethanes are widely used in the manufacture of commercial products such as foams and paints. During combustion, these polymers can generate isocyanates, which induce adverse health effects. Polymer pyrolysis (Py) hyphenated with mass spectrometry (MS) allows the investigation of polymer thermal degradation over time/temperature. A diphenylmethanediisocyanate (MDI) polyurethane foam was analyzed with electron ionization (EI) and Metastable Atom Bombardment (MAB) ionization at a pyrolysis temperature of 400 °C. The recently introduced MAB ionization source uses discrete energy stored in metastable atoms of gases to ionize the analytes. This characteristic allows modulation of the ionization energy by simply changing the ionization gas. The extensive fragmentation of molecular ions observed using EI 70 eV is not totally eliminated with EI 10 eV. However, only molecular ions are observed with MAB using N₂ as the ionization gas. Temperature gradients were used to separate the products generated during the thermal degradation of a 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI) polyurethane paint. The analysis of mass spectra was facilitated owing to a selective desorption of pyrolysis products. Furthermore, changing the MAB ionization gas allows elucidation of the structure of the pyrolysis products by controlling the extent of their fragmentation. During these experiments, isocyanic acid, methylene isocyanate, ethylene isocyanate, propyl isocyanate and butyl isocyanate were detected.

Introduction

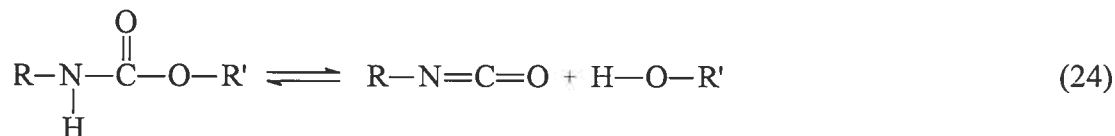
Polyurethanes have many industrial applications. They are used in the manufacture of car paints, flexible foams for bedding, rigid foams for insulation, adhesives and other commercial goods [1]. These polymers are produced from the reaction between polyfunctional isocyanates and polyfunctional alcohols:



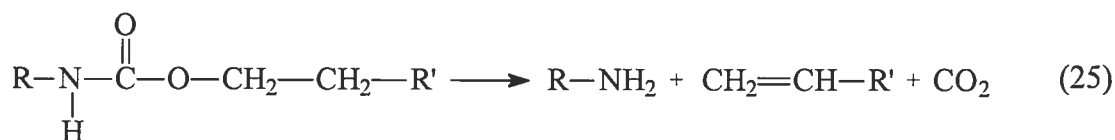
During combustion, polyurethanes can generate isocyanates [2-7]. The irritant effects of such compounds may cause bronchial asthma, bronchitis, rhinitis, conjunctivitis and dermatitis [8-10]. Thermal degradation of polyurethanes can occur during many industrial processes such as curing, welding, stripping and flame lamination. Moreover, the extensive use of polyurethanes in the furniture and the construction industries increases the risks of intoxication during fire situations. For an appropriate risk assessment it is important to improve our comprehension of the mechanisms surrounding the combustion of polyurethanes and to characterize the toxic effluent. Identification of the primary pyrolysis compounds (generated in vacuo) helps to anticipate the compounds generated during combustion and facilitates the choice of sampling devices for occupational hygiene studies and appropriate risk assessment.

The literature reports many experiments performed with model compounds (urethanes) to investigate the thermal degradation of polyurethanes [11-15]. Three general trends have been observed:

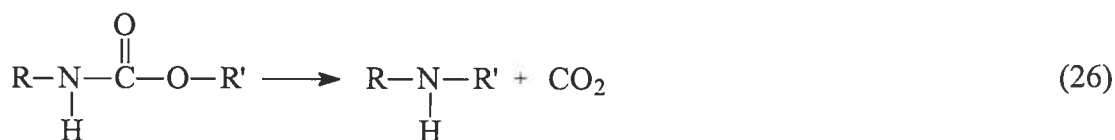
Depolymerization



Primary amine formation:



Secondary amine formation:



However, due to a different molecular environment, we cannot be certain that the model compounds behave exactly like their polymeric counterparts during thermal degradation.

Pyrolysis inside the ionization chamber of a mass spectrometer has several advantages in the analysis of products generated during thermal degradation of polymers. The high vacuum inside the mass spectrometer favors vaporization and thus allows the analysis of higher molecular mass compounds. Moreover, it quickly removes the generated species from the reaction medium. As a result, mostly primary decomposition products are observed. Pyrolysis hyphenated with electron ionization (EI 70 eV) [16-19] was used to analyze polymer formulations. This technique allows the identification of the isocyanate and the polyol that make up the polyurethane by observing characteristic ions. Unfortunately, identification of the products generated during pyrolysis is difficult with this technique because the excess energy transmitted during ionization causes fragmentation. If the same fragment can be generated by

both ionization and thermal degradation, it becomes difficult to ascertain its origin. It is therefore important to use soft ionization techniques, which mostly produce molecular ions, to determine the products emitted during the thermal degradation of a polymer.

Ballistreri *et al.* [20,21] have used low energy EI (18 eV) to reduce the fragmentation generated by ionization. To differentiate between the thermal and EI-induced degradation mechanism in the mass spectra of polyurethanes, they initially studied the EI-induced fragmentation behavior of low molecular mass models. The problem with this approach is that the identification of a fragment generated during ionization using model compounds does not exclude the possibility that the same fragment is also generated during pyrolysis.

A new ionization technique, recently developed in our laboratory, allows better control of the ionization energy and decreases the fragmentation during ionization. This technique is called metastable atom bombardment (MAB) [22] and is based on Penning ionization [23]: an electrophilic reaction of metastable species with an analyte. The metastable species attack a molecular orbital of the analyte from which an electron is transferred into a vacant orbital of the metastable species. Simultaneously, an electron from the outer shell of the metastable species is ejected into a continuum state. The highest amount of excess energy that is imparted to the analyte upon ionization equals the difference between the energy of the metastable species and the ionization potential of the analyte. Thus, by using a gas that has a metastable state close to the ionization energy of the analyte, the internal energy of the analyte ion formed is small and fragmentation is essentially absent. On the other hand, if the energy difference is large, extensive fragmentation can result. Thus, MAB ionization modulates fragmentation by using different ionization gases that generate their own distinctive metastable states and transmit a known amount of discrete energy to the analytes. In increasing order of metastable state energies, the MAB gases are [24]:

$$\begin{aligned} & \text{Xe (8.3 eV)} < \text{N}_2 \text{ (8.5 eV)} < \text{Kr (9.9 eV)} < \text{Ar (11.6 eV)} \\ & < \text{Ne (16.6 eV)} < \text{He (19.8 eV)} \end{aligned} \quad (27)$$

In general, using soft ionization gases such Xe or N₂, only molecular ions are observed in MAB-MS spectra of organic species.

Experimental

Effects of MAB gases on the fragmentation of piperidine

To illustrate the effects of the MAB gas used on the fragmentation of molecules, piperidine has been analyzed using the six MAB gases. The analyses were done using an EBE geometry Micromass AutoSpectQ equipped with EI and MAB (Dephy Technologies Inc., Montreal, Canada) sources.

Comparison of EI and MAB

Polyurethane pyrolysis was investigated using the AutoSpectQ. The polymer was heated to 400 °C using a solid introduction probe, and mass spectra were taken at the maximum of the TIC. Hard and soft conditions were used for EI (70 eV and 10 eV) and MAB (He and N₂) for comparison of the two ionization techniques. The polymer used was a commercial insulation foam made from polymeric diphenylmethanediisocyanate (pMDI) and an unknown polyol. Experiments were done in triplicate.

Selective desorption and variation of fragmentation

MAB ionization allows modulation of the fragmentation by choosing the ionization gas. This property can be used to obtain structural information. The experiment was

initially carried out with Ar (medium energy ionization). Then, the extent of fragmentation was changed, first with N₂ (soft ionization), and then with He (hard ionization). To facilitate the interpretation of mass spectra, the compounds generated during the pyrolysis were selectively desorbed using temperature gradients.

Experiments were conducted using a benchtop mass spectrometer (Dephy Technologies Inc., Montreal, Canada) optimized for pyrolysis mass spectrometry: Py/MAB-Tof [25]. The mass analyzer used was an orthogonal-acceleration time-of-flight (OA-Tof). The reflectron-based mass analyzer was operated at a push-out rate of 25 to 50 kHz, which ensures good sensitivity and a rapid acquisition rate compatible with pyrolysis experiments. The instrument has a mass range of 3000 daltons. The pyrolyzer used was a Pyroprobe 2000 (CDS Analytical Inc., Oxford PA). The maximum temperature allowed is 1400 °C and the heating rate ranges from 0.01 to 20 °C ms⁻¹. The solid probe consists of a quartz tube heated by an electronically controlled platinum spiral resistance. The programmed temperature corresponds to the filament temperature according to manufacturer calibration. Since this type of probe presents a significant thermal inertia [26], time-temperature calibration will be necessary when the breakdown temperature is sought. However, the use of temperature plates helps to reach thermal equilibrium. Several temperature programs were tested to obtain optimal separation of the compounds generated during thermal degradation of the polymer.

To verify the effectiveness of the technique, an aliphatic polyurethane that produces a great amount of thermal degradation products was analyzed. This polymer, which is used as a clear coating in the automobile industry, is a 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI)-based polyurethane. As shown in Figure 3-1, this polymer was made from isocyanurate (trimer of HDI) and acrylic polyol.

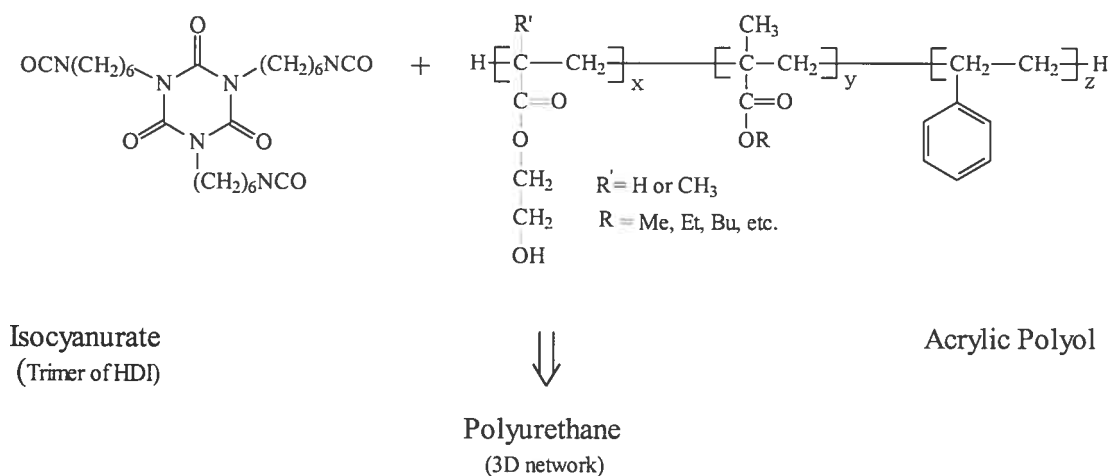


Figure 3-1. HDI polyurethane paint formation

Results and discussion

Effects of MAB gases on the fragmentation of piperidine

Figure 3-2 shows the fragmentation of piperidine with different MAB gases. It can be seen that the extensive fragmentation observed with He decreases with the other ionization gases until only molecular ions are obtained with Xe.

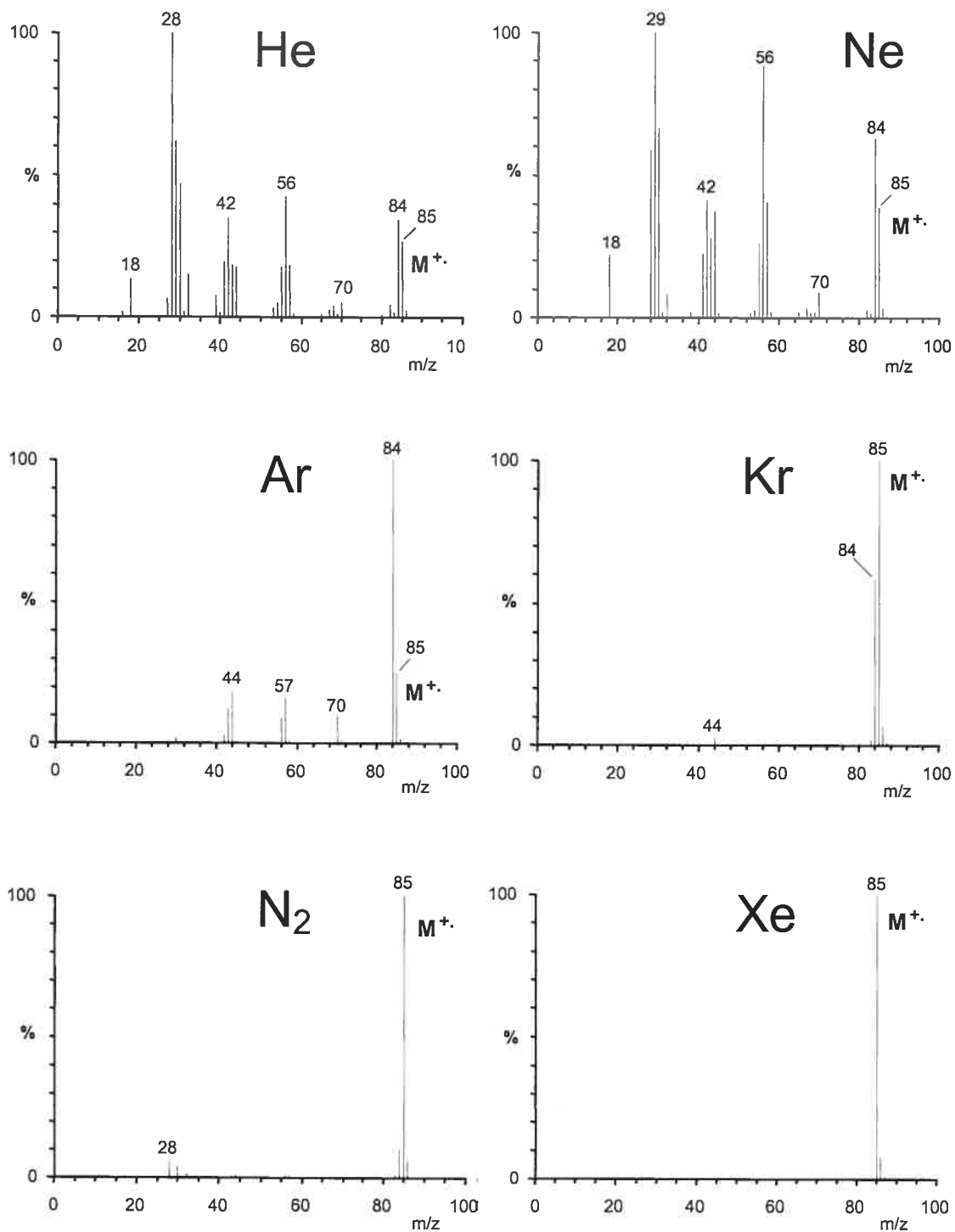


Figure 3-2. MAB spectra of piperidine with various MAB gases

Comparison of EI and MAB

Figure 3-3A shows the Py/EI-MS spectrum of the MDI polyurethane foam obtained with EI 70 eV. An extensive fragmentation due to excessive ionization energy is observed. The ions at $m/z = 250$ and $m/z = 381$ correspond to the molecular ion of the polymeric MDI generated by the reaction (24). The signals at $m/z = 198$, 224, 329 and 355 correspond to molecular ions of polymeric MDI whose isocyanate groups are replaced by amino groups according to reaction (25). Some fragments of compounds related to polymeric MDI, generated by simple cleavage, are identified in the mass spectrum, but it is impossible to associate them with either excessive ionization energy or thermal degradation.

Performing Py/EI-MS, the lowest ionization energy attainable was 10 eV and the trap current was difficult to stabilize. The spectrum obtained with EI (10 eV) (Section 3.1, Figure 3-8, p. 95) shows less fragmentation than with EI (70 eV) but it is still observed ($m/z = 106$, 182, 208).

Somewhat less fragmentation was obtained using MAB(He) (19.8 eV) (Section 3.1, Figure 3-9, p. 96) than with EI (70 eV) (Figure 3-3A) because all of the energy contained in the metastable state can be transmitted to the analytes. Consequently, ionization with MAB(He) (19.8 eV) is more rigorous than with EI (70 eV). Assuming an ionization energy around 8 eV for common organic molecules, the distribution of internal energy of molecular ions with MAB(He) represent a narrow band around 12 eV, as compared to the broad distribution (mean 6-7 eV) for EI (70 eV) [27]. In spite of the greater ionization energy with MAB(He), fewer kinds of fragment are obtained than with EI (70 eV). The explanation for this non-intuitive result is that greater ionization energies favor simple cleavage at the expense of the rearrangement ions [28].

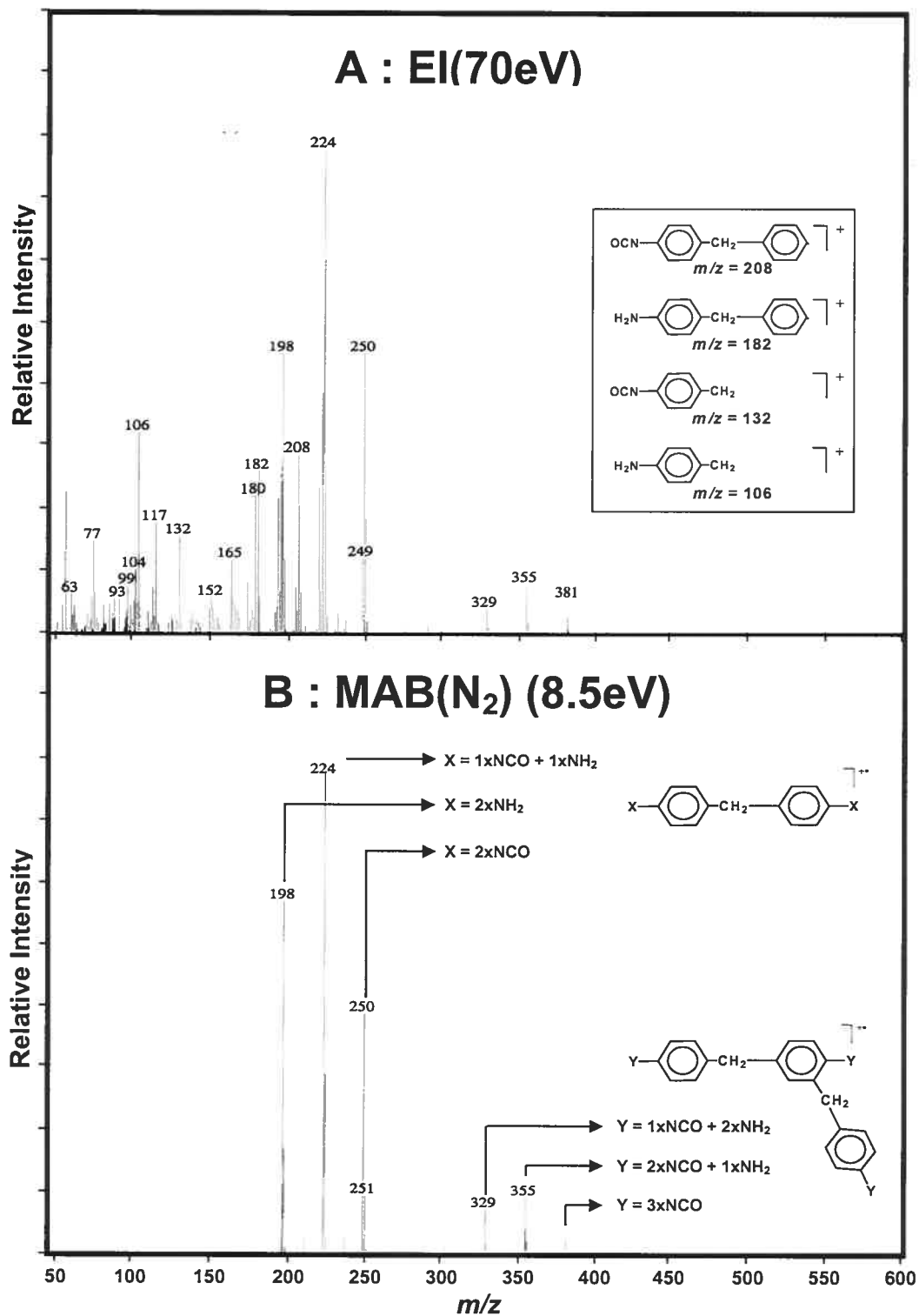


Figure 3-3. Mass spectra of thermal degradation products of the MDI polyurethane foam; EI (70 eV) and MAB(N₂) (8.5 eV); 400 °C

Figure 3-3B shows the mass spectrum obtained with MAB(N₂) (8.5 eV). Only the molecular ions that correspond to the isocyanates used for the polymerization and the corresponding primary amines are observed. Therefore, such ionization allows the observation of the molecular species created only during the thermal degradation of the polymer. This is made possible by the elimination of all fragments usually generated by an excess of internal energy resulting from the ionization process. Furthermore, the stability problems observed with low-eV EI are avoided using MAB(N₂).

Selective desorption and variation of fragmentation

The possibility of selectively desorbing the products generated during the thermal degradation of the HDI polyurethane paint is presented in Figure 3-4.

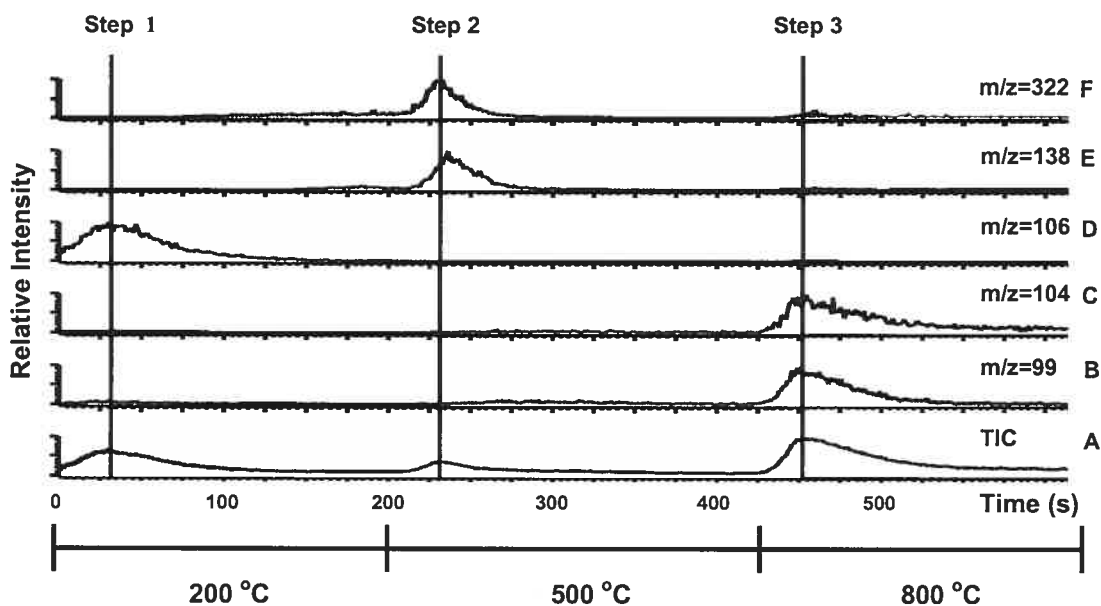


Figure 3-4. Ion chromatograms of thermal degradation products of the HDI polyurethane paint; MAB(Ar) (11.56 eV); 200-800 °C

Three temperature plates (200 °C for 200 s, 500 °C for 225 s, and 800 °C for 200 s) were used for the desorption in three separate steps. Each step corresponds to the emission of compounds occurring after reaching each temperature plate. Curve A corresponds to the TIC, while curves B-F correspond to the signal detected for characteristic ions. The mass spectra obtained for each of these steps with Ar (medium energy ionization) are shown in Figures 3-5, 3-6B and 3-7.

Figure 3-5 corresponds to the mass spectrum obtained during the first step of the selective desorption at 200 °C. The compounds observed are the solvents used during polymerization, which become trapped in the polymer. Among these solvents, xylene and trimethylbenzene were identified.

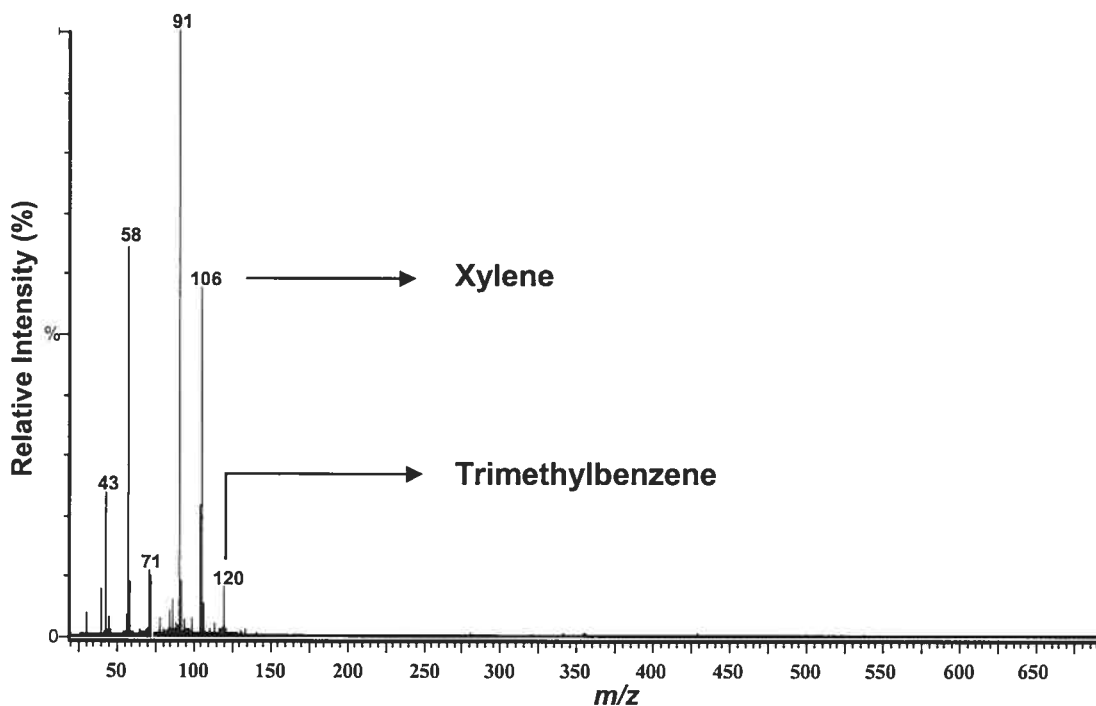


Figure 3-5. Mass spectrum of step 1; HDI polyurethane paint; MAB(Ar) (11.6 eV); 200 °C

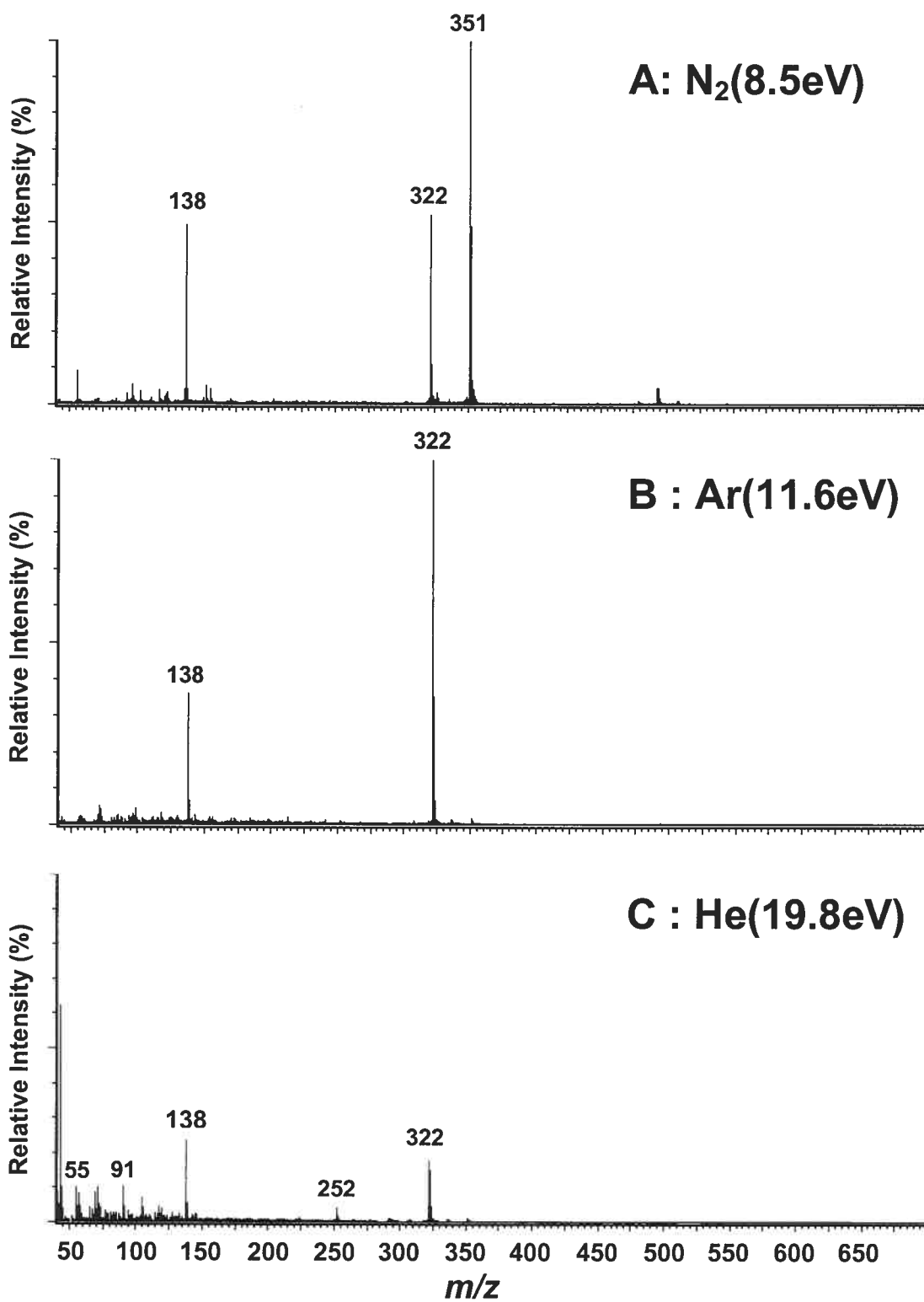


Figure 3-6. Mass spectrum of step 2; HDI polyurethane paint; MAB(He, Ar and N_2); 500 °C

The mass spectrum obtained during step 2 at 500 °C with Ar is shown in Figure 3-6B. Two unidentified peaks at $m/z = 138$ and $m/z = 322$ were observed. To obtain more information about the structure of these compounds, the same experiment was performed again with N_2 (Figure 3-6A) and He (Figure 3-6C) as ionization gases. With N_2 , a peak at $m/z = 351$ was observed, which is probably the parent ion, which generates the peak at $m/z = 322$ after mass loss of 29. The analysis carried out with He shows the appearance of a daughter ion at $m/z = 252$, which may correspond to the loss of five methylene groups from the ion observed at $m/z = 322$. Even if these results do not identify these compounds, it shows that the use of various ionization gases gives structural information, which may, in certain cases, allow molecules to be identified.

Figure 3-7 shows the results corresponding to step 3 in pyrolysis using Ar for ionization. During this step, ions corresponding to isocyanates (isocyanic acid, methylene isocyanate, ethylene isocyanate, propyl isocyanate and butyl isocyanate), generated according to reaction (24), were detected. The same compounds have been detected using a soft ionization gas (N_2) (Section 3.1, Figure 3-10, p. 96); therefore, these compounds are actually generated during pyrolysis and not just during ionization. The styrene detected comes from the thermal degradation of the acrylic polyol.

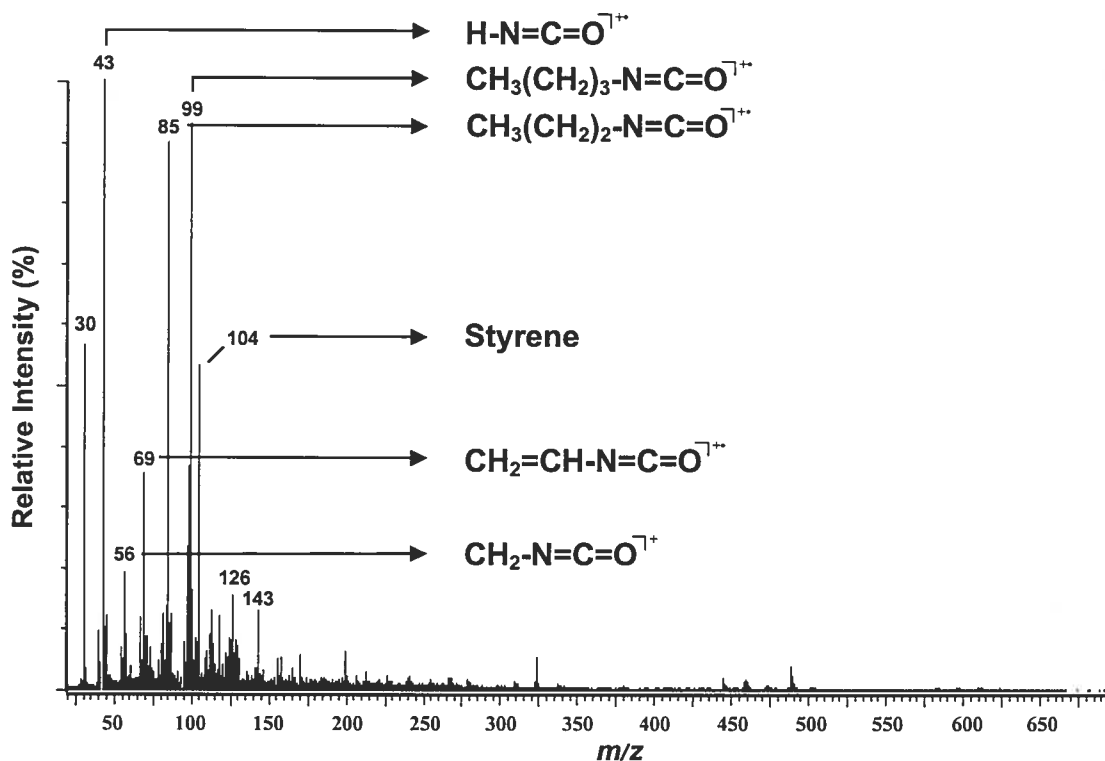


Figure 3-7. Mass spectrum of step 3; HDI polyurethane paint; MAB(Ar) (11.6 eV); 800 °C

Conclusion

MAB ionization can be used effectively over a greater range of ionization energies than EI. Moreover, contrary to low energy EI (10 eV), only molecular ions of thermal degradation products are obtained with MAB(N_2) during the thermal degradation of an MDI polyurethane foam. Selective desorption of the compounds generated during the pyrolysis of an HDI polyurethane paint was achieved using temperature gradients. In addition, structural information about the compounds generated during the pyrolysis of the HDI polyurethane paint was obtained by using different gases that modulate fragmentation. These results show that this technique can lead to the identification of molecules generated during pyrolysis. In the thermal degradation of the HDI polyurethane paint, isocyanic acid, methylene isocyanate, ethylene isocyanate, propyl isocyanate and butyl isocyanate were detected.

Acknowledgments

This study was possible due to the financial support of the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies, and Dephy Technologies Inc. (Montreal, Canada). Finally, we especially thank Mr. Michael Evans of the Regional Center for Mass Spectrometry for the help provided during this research.

References

1. Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2^e édition, John Wiley & Sons: New York, 1990.
2. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1996**, *121*, 1101.
3. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1997**, *122*, 275.
4. Renman, L.; Sangö, C.; Skarping, G. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 621.
5. Rosenberg, C. *Analyst*, **1984**, *109*, 859.
6. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 462.
7. Skarping, G.; Dalene, M.; Mathiasson, L. *J. Chromatogr.* **1988**, *435*, 453.
8. Raulf-Heimsoth, M.; Baur, X. *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 137.
9. Rosenman, K.D.; Reilly, M.J.; Kalinowski, D.J. *J. Occup. Environ. Med.* **1997**, *39*, 415.
10. Sari-Minodier, I.; Charpin, D.; Signouret, M.; Poyen, D.; Vervloet, D. *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, *41*, 582.
11. Dyer, E.; Read, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 4388.
12. Dyer, E.; Wright, G.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2139.
13. Dyer, E.; Newborn, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5495.
14. Saunders, J.H. *Rubber Chem. Technol.* **1959**, *32*, 337.
15. Thorne, M.P. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2537.
16. Evans, N.; Williamson, J.E. *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8A*, 1023.
17. Reed, C. *Br. Polym. J.* **1974**, *6*, 1.
18. Williamson, J.E.; Cocksedge, M.J.; Evans, N. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1980**, *2*, 195.

19. Marshall, G.L. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 439.
20. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1923.
21. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2161.
22. Faubert, D.; Paul, G.J.C.; Giroux, J.; Bertrand, M.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *124*, 69.
23. Shaw, M.J. *Contemp. Phys.* **1974**, *15*, 445.
24. Siska, P.E. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 337.
25. Martin, P.; Forest, A.; Peraldi, O.; Bertrand, M.J. *A Benchtop Mass Spectrometer Optimized for Pyrolysis Mass spectrometry: Py-MAB-Tof*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
26. Garcia, A.N. ; Font, R. ; Marcilla, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1992**, *23*, 99.
27. McLafferty, F.W.; Turecek, F. *Interpretation of Mass Spectra*, 4^e édition, University Science Books: Sausalito, CA, 1993, p. 115.
28. Busch, K.L.; Glish, G.L.; McLuckey, S.A. *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers: New York, 1988, p.56.

3.1 Résultats complémentaires non publiés

Cette section présente des résultats décrits et commentés dans l'Article 1 (Chapitre 3), mais non-publiés.

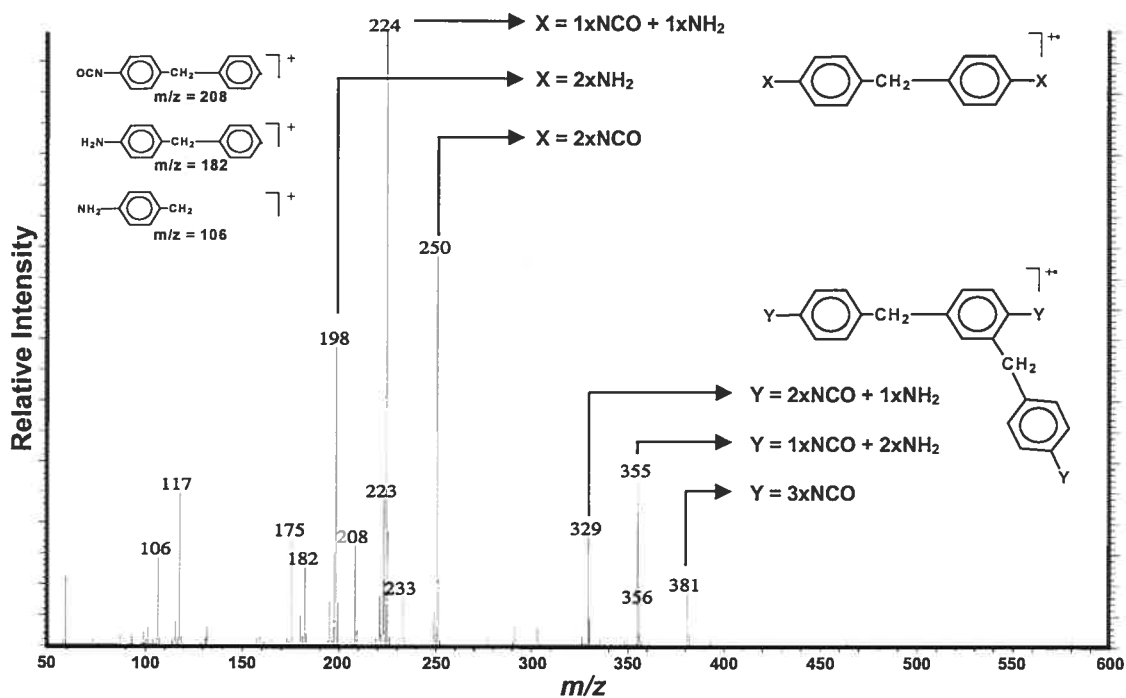


Figure 3-8. Spectre de masse des produits de dégradation thermique de la mousse de polyuréthane à base de MDI; EI (10 eV); 400 °C

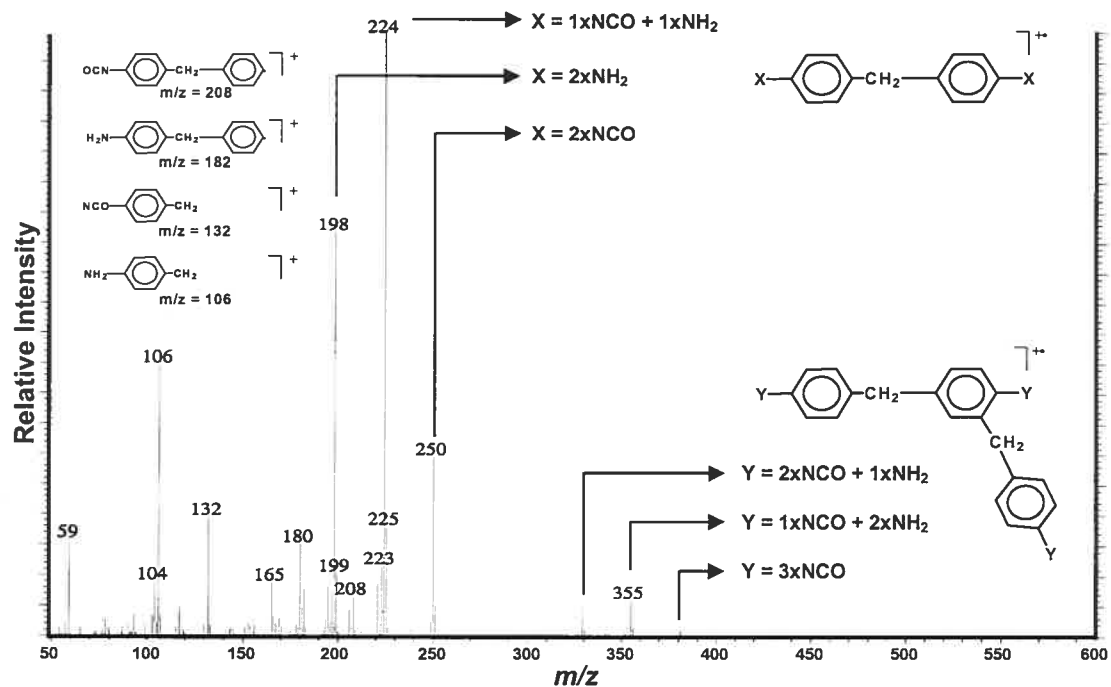


Figure 3-9. Spectre de masse des produits de dégradation thermique de la mousse de polyuréthane à base de MDI; MAB(He) (19,8 eV); 400 °C

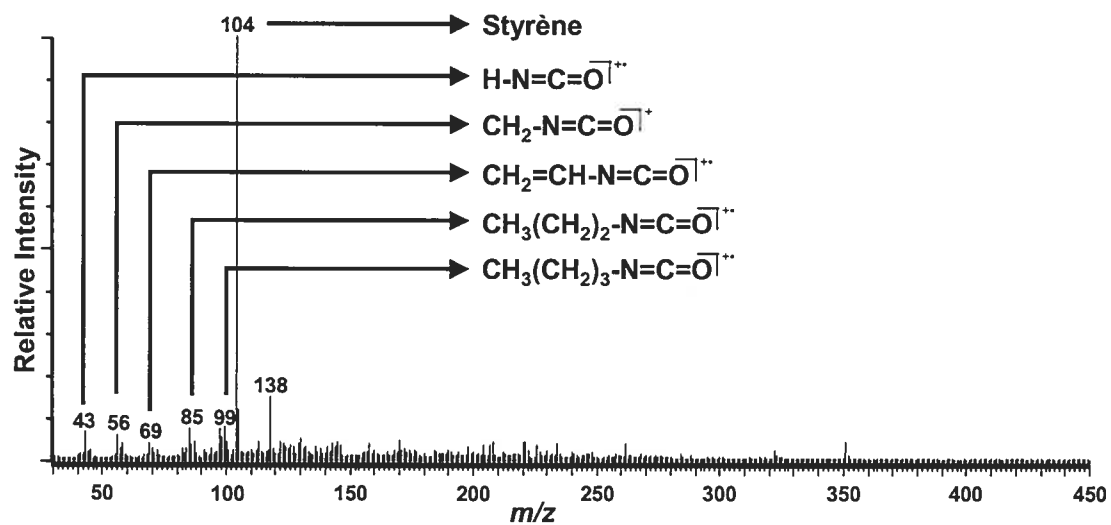


Figure 3-10. Spectre de masse de l'étape 3 ; peinture à base de polyuréthane (HDI); MAB(N₂) (8,5 eV); 800 °C

Chapitre 4: Pyrolyse à température programmée couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation par bombardement d'atomes métastables (TPPy/MAB-MS) pour l'identification d'additifs dans des polymères

Article 2

Temperature-Programmed Pyrolysis Hyphenated with Metastable Atom Bombardment Ionization Mass Spectrometry (TPPy/MAB-MS) for the Identification of Additives in Polymers

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J.

J. Am. Soc. Mass Spectrom. **2004**, *15*, 1310.

Note

L'article qui suit présente des expériences de Py/MAB-MS effectuées selon une procédure similaire à celle présentée à l'article précédent. Lors de ces expériences, l'augmentation de température s'étend sur une longue période (plusieurs minutes). Pour cette raison, les évaluateurs de l'article ont demandé de remplacer « Py/MAB-MS » par « TPPy/MAB-MS » ou « TPPy » signifie *temperature-programmed pyrolysis* (pyrolyse à température programmée) et d'utiliser « Py/MAB-MS » lorsque la pyrolyse est effectuée de façon éclair.

Abstract

Thermoanalytical techniques are currently used for the analysis of additives contained in polymers that cannot be easily dissolved, extracted or hydrolyzed. With these techniques, the polymers are heated to liberate the additives trapped in the polymer matrix. If the polymer is heated slowly, up to its thermal degradation, the technique is called temperature-programmed pyrolysis (TPPy). For TPPy experiments, mass spectrometry is generally used as the detection method. The ionization sources commonly used in mass spectrometry, such as chemical ionization (CI) and electron ionization (EI), can cause fragmentation during the ionization process. Fragmentation decreases the sensitivity of the molecular ions and increases the risks of interferences with the compounds coming from the matrix. An energy-tunable ionization technique, called metastable atom bombardment (MAB), is proposed for TPPy/MS experiments. With this ionization source, the energy of ionization depends on the metastable gas used. With low-energy metastable gases such as Xe or N₂, fragmentation is reduced compared to CI, whereas with medium-energy metastable gases such as Ar or Kr, the fragmentation is similar to that observed with CI. TPPy/MAB-MS was performed on an unknown polyurethane-based car paint. The detection of molecular ions and characteristic fragments with MAB(N₂) led to the identification of two light stabilizers: *Bis*(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacate (BPPS) and 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (PTPP). Using MAB(Ar) to simulate CI, the molecular ion and one of the two characteristic fragments of BPPS were not detected, thus confirming the advantage of using MAB(N₂) ionization for TPPy/MS experiments.

Introduction

A large variety of additives are used in polymer processing to obtain compounds with the desired properties. These additives can modify the color (pigments and dyestuffs), improve or modify the mechanical properties (fillers and reinforcements), provide resistance to heat and aging (antioxidants and stabilizers), provide resistance to light degradation (UV stabilizers), improve flame resistance (flame retardants), improve processing characteristics (recycling additive), and improve the performance (anti-static/conductive additives, plasticizers, blowing agents, lubricants, mold release agents, surfactants, preservatives) of the polymers [1]. The identification of additives accounts for a great part of the de formulation process often needed to reproduce, recycle or environmentally discard unknown polymers.

The techniques actually used for the analysis of additives in polymers are extensively reviewed by J.C.J. Bart [2,3]. The additives can be liberated by extraction, dissolution or hydrolysis of the polymer and analyzed using conventional methods (e.g., HPLC, GC, MS). However, for some insoluble or cross-linked polymers, these approaches are difficult to apply and other techniques must be used. When the matrix does not interfere, non-destructive in-polymer spectroscopic techniques such as diffuse-reflectance near infrared spectroscopy [4] can be employed. In other cases, thermoanalytical techniques that consist of liberating the additives by heating the polymer are needed. Information about the additives can be obtained rapidly using flash pyrolysis hyphenated with mass spectrometry (Py/MS) or gas chromatography (Py/GC, Py/GC/MS). Using Py/MS, all the compounds generated during the pyrolysis of the polymer are emitted at the same time and the small amounts of additives can be masked by the interferences coming from the matrix [3]. The chromatographic separation allowed by Py/GC or Py/GC/MS is a good way of separating the additives from the interferences and thus increasing the selectivity and

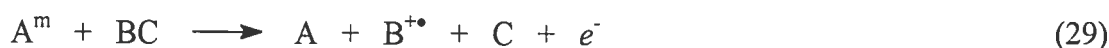
sensitivity of the technique [5]. To identify additives with high molecular weight that cannot be analyzed using GC owing to their low volatility, temperature-programmed pyrolysis (TPPy) in combination with mass spectrometry (TPPy/MS) can be employed. TPPy consists of gradually heating the polymers to perform selective desorption of the organic additives at temperatures often below the polymer's decomposition temperature [3]. For TPPy/MS, the thermal degradation of the polymer is generally performed directly inside the mass spectrometer's ionization chamber and the high vacuum favors the analysis of high molecular weight compounds.

The extent of fragmentation is decisive in identifying additives in polymers for three reasons: 1) more structural information about the original molecule is contained in large fragments; 2) the dispersion of the additive in many fragments decreases the sensitivity; and 3) the fragmentation of the compounds coming from the matrix increases the risk of interference with the additives analyzed. Two factors influence the extent of the fragmentation: the pyrolysis temperature and the ionization source used for mass spectrometry detection. A pyrolysis temperature kept at the minimum reduces the risks of thermal degradation of the additives as well as of the matrix. On the other side, the conventional ionization sources used in mass spectrometry (EI, CI) generally cause fragmentation of the molecules during the ionization process, and sometimes the molecular ions of the additives are not observed.

A recently introduced ionization technique allowing better control of the ionization energy is proposed for TPPy/MS analysis of additives in polymers. This technique, called metastable atom bombardment (MAB) [6], is based on Penning ionization [7]: an electrophilic reaction of a metastable species with an analyte. Equation 28 represents this process:



The metastable species (A^m) attacks a molecular orbital of the analyte (BC) from which an electron is transferred into a vacant orbital of A^m . Simultaneously, an electron (e^-) from the outer shell of A^m is ejected into a continuum state. The highest amount of excess energy that is imparted to the analyte (BC^{+*}) upon ionization equals the difference between the energy of A^m and the ionization potential of BC. If this excess energy is sufficient, dissociative Penning ionization can also occur as described by Equation 29:



Thus, by using a metastable gas that has an energy close to the ionization potential of the analyte, the internal energy of the analyte ion formed is small and fragmentation is essentially absent. However, if the energy difference is large, the reaction shown in Equation 29 is favored and extensive fragmentation can result. Table 4-1 shows the excitation energy and the lifetime of the metastable species of the gases used for MAB ionization. During the excitation process, each gas generates more than one metastable state. For each rare-gas, it is the metastable state with the weaker energy that is the most populated [7]. Therefore, with these gases, ionization is performed using a quasi-monoenergetic metastable atom beam. Using N_2 as the ionization gas, the global ionization energy is located between the ionization energies of Xe and Kr. Piperidine was analyzed with the different MAB gases to observe the variation in fragmentation [10]. Using He or Ne, an extent of fragmentation greater than or equal to EI (70 eV) is observed. When gases providing intermediate internal energies such as Ar and Kr are used, the fragmentation observed with MAB is comparable to that of CI mostly involving rearrangement ions. Finally, the low energy mode of the MAB source (Xe, N_2) yields mainly molecular ions. The MAB ionization technique has already been used to analyze flame retardants [11], dioxins and furans [12], bacteria [13], and explosives [14].

Tableau 4-1. Energy and lifetime of the metastable states of the gases used for metastable atom bombardment ionization [7-9]

Gas	Metastable state	Energy (eV)	Lifetime (s)
He	1S_0	20.62	2.0×10^{-2}
	3S_1	19.82	9.0×10^3
Ne	3P_0	16.72	4.3×10^2
	3P_2	16.62	2.4×10^1
Ar	3P_0	11.72	4.5×10^1
	3P_2	11.55	5.6×10^1
Kr	3P_0	10.56	4.9×10^{-1}
	3P_2	9.92	8.5×10^1
Xe	3P_0	9.45	7.8×10^{-2}
	3P_2	8.32	1.5×10^2
N ₂	$E^3\Sigma_g^+$	11.88	2×10^{-4}
	$w^1\Delta_u$	9.02	$1-5 \times 10^{-4}$
	$a^1\Pi_g$	8.67	$1.0-1.5 \times 10^{-4}$
	$a^1\Sigma_u^-$	8.52	1.4
	$W^3\Delta_u$	7.32	17
	$A^3\Sigma_u^+$	6.17	1.0-2.6

Experimental

Polymer studied

The polymer for which the additives were analyzed was a polyurethane-based clear coating for the car industry collected in a car repair shop just after its application. The polymer matrix was made of isocyanurate, the cyclic trimer of 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI), reacted with a hydroxyl-functional polyacrylate resin.

TPPy/MAB-MS analysis

TPPy/MAB-MS experiments were conducted using a Py/MAB-Tof mass spectrometer (DePhy Technologies Inc., Montreal, Canada) optimized for thermo-analytical mass spectrometry [15]. N₂ was used as the MAB ionization gas at a pressure of 85 mBar. The discharge work current was 12 mA, and the temperature of the source was 150 °C. The orthogonal-acceleration reflectron-based time-of-flight mass analyzer was operated at a push-out rate of 25-50 kHz, which ensures good sensitivity and a rapid acquisition rate compatible with pyrolysis experiments. The instrument has a mass range of 3000 Da. The pyrolyzer used was a Pyroprobe 2000 (CDS Analytical, Oxford, PA). With this apparatus, the maximum temperature allowed was 1400 °C, and the permitted heating rate ranged from 0.01 to 20 K ms⁻¹. The solid probe consisted of a quartz tube placed inside an electronically controlled, platinum heating coil. All the temperatures mentioned in this article are nominal instrument temperatures that correspond to the temperatures of the heating coil provided by the manufacturer. The temperature at the level of the sample is thus unknown and probably much lower than the nominal temperature set. For a nominal instrument temperature of 600 °C, Funazukuri *et al.* [16] measured a sample temperature of only 275 °C.

Previous TPPy/MAB-MS experiments have been carried out on the car paint studied to identify the isocyanates generated during its thermal degradation [17]. A temperature program, consisting of three consecutive temperature levels (200 °C for 200 s, 500 °C for 225 s, and 800 °C for 200 s), was used. At 200 °C, the solvents trapped in the polymer (xylene and trimethylbenzene) were emitted, and at 800 °C, the polyurethane matrix had decomposed to generate various isocyanates and styrene. To identify the additives, new experiments focusing on the 500 °C level were performed using the same temperature program. To increase the sensitivity of the additives, the weight of the pyrolyzed samples was increased to approximately 0.5 mg.

Additive identification validation

A pure additive, identified during the TPPy/MAB-MS experiments, was analyzed using an AutoSpecQ mass spectrometer (Micromass, Manchester, UK) to confirm its fragmentation pattern. The mass spectrometer was equipped with a MAB ionization source (Dephy Technologies Inc., Montreal, Canada) operated under the same conditions as during the TPPy/MAB-MS experiments. This apparatus was also used for the exact-mass measurement used to validate the fragmentation mechanism.

Results and discussion

TPPy/MAB-MS analysis

The TPPy/MAB(N₂)-MS ion chromatogram is shown in Figure 4-1. As expected, owing to the temperature program, the emission of organic compounds was separated into three steps: the solvents, the additives, and the polymer matrix.

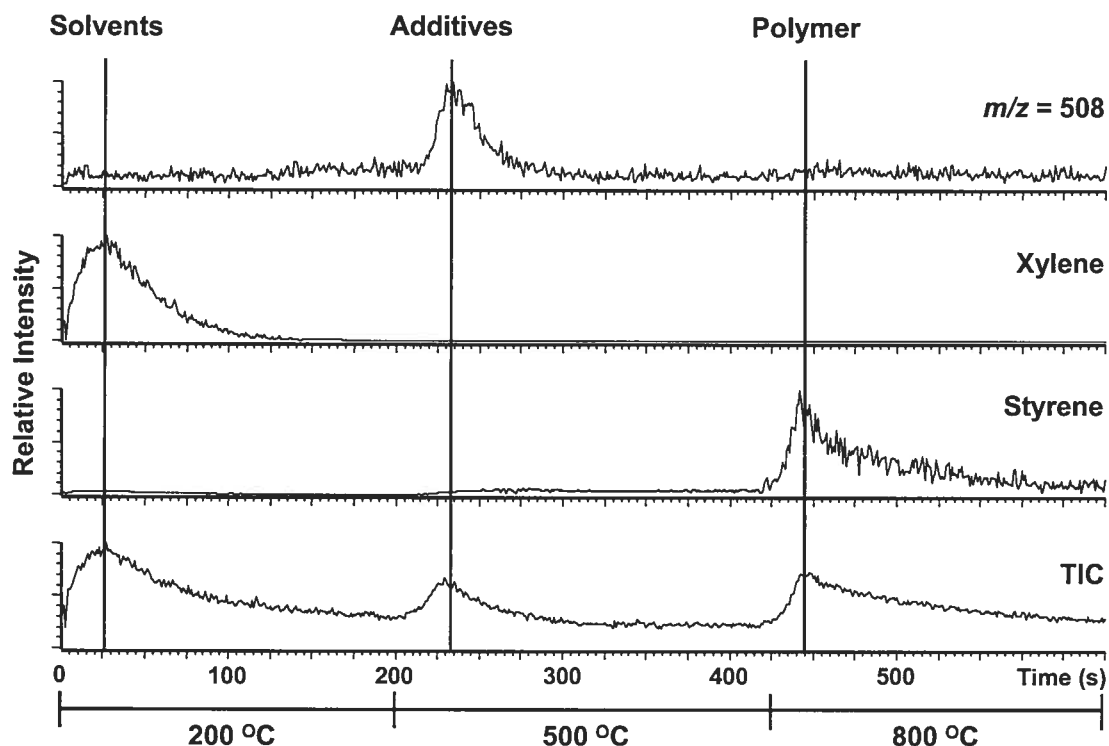


Figure 4-1. TPPy/MAB-MS ion chromatogram of the unknown car paint studied using N_2 as ionization gas

Figure 4-2a shows the mass spectra of the car paint obtained at 500 °C using N_2 as ionization gas. The higher m/z ratio detected was 508, which corresponds to the molecular ion of *Bis*(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacate (BPPS) (Figure 4-3), a light stabilizer used in the coating industry. Two characteristic fragments of this compound were also detected at $m/z = 138$ and 493. The loss of the methyl group to generate the ion at $m/z = 493$ comes from an α -cleavage of the molecular ion similar to that observed for 1,2-dimethylpiperidine [18].

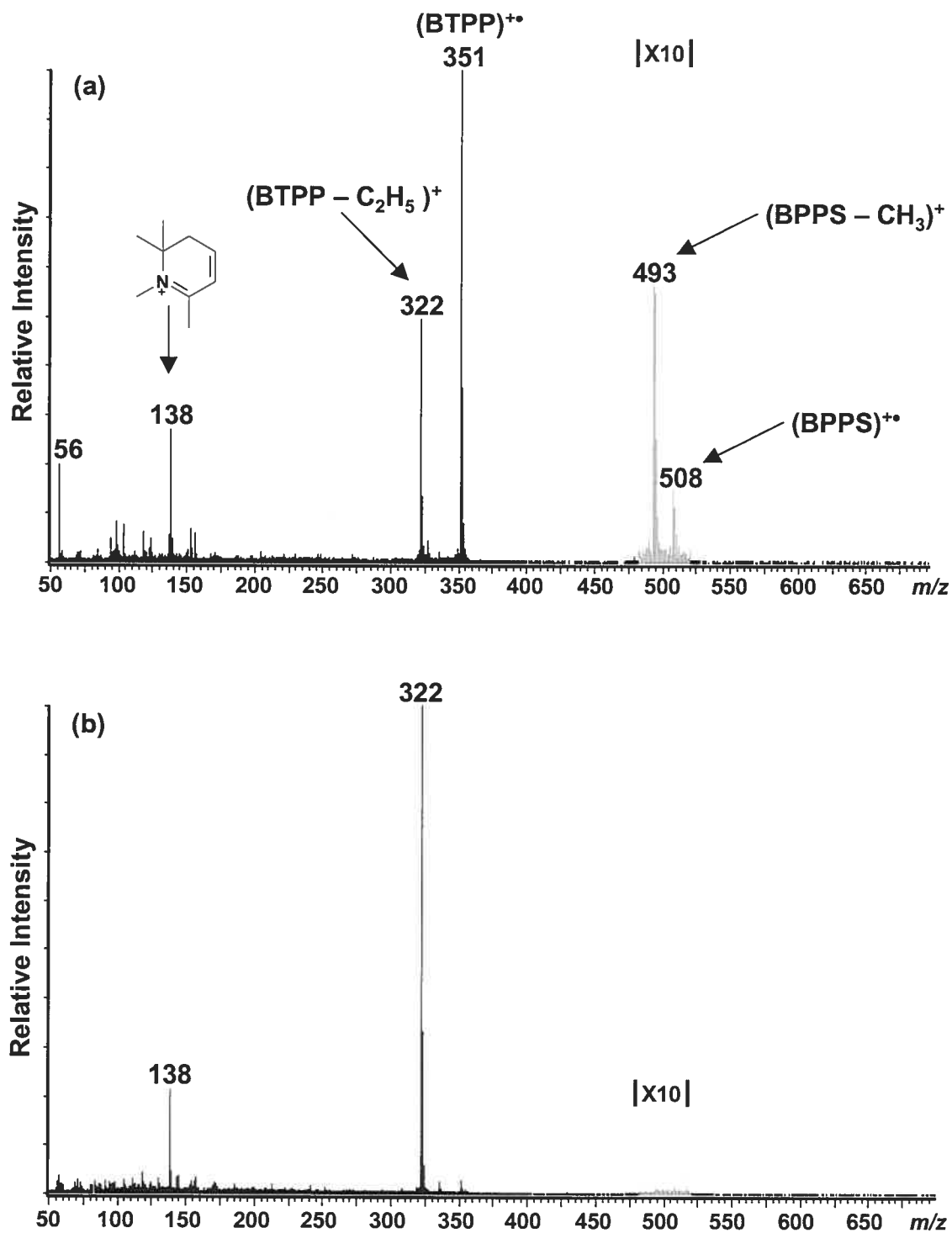
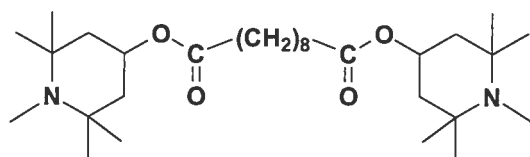
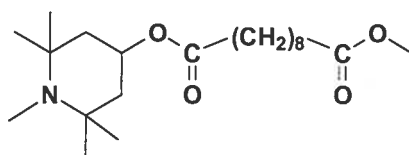


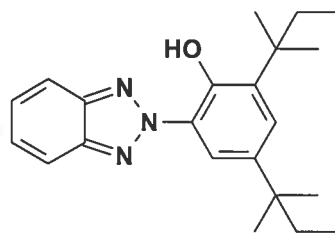
Figure 4-2. Mass spectrum obtained during the TPPy/MAB-MS analysis of the car paint at 500 °C. (a) MAB(N₂); (b) MAB(Ar)



Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacate (BPPS)



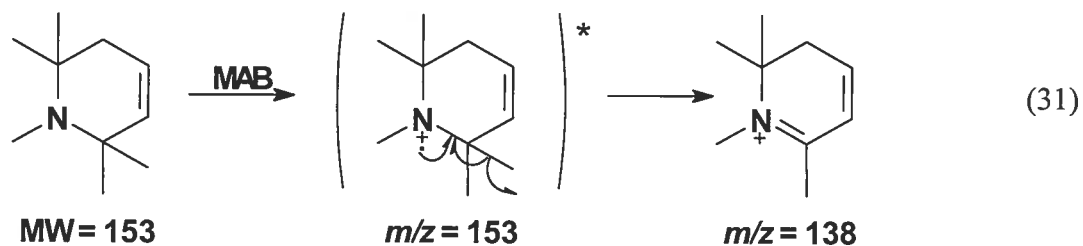
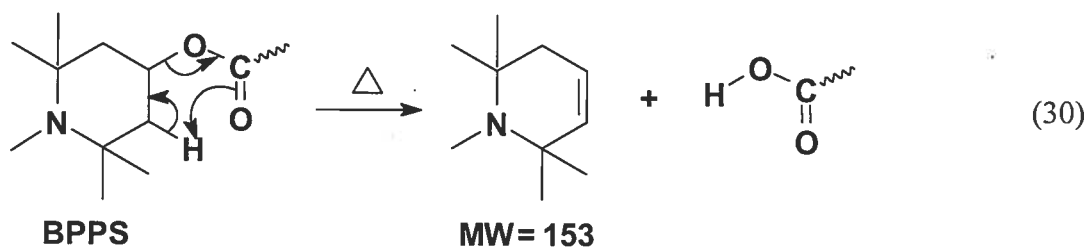
Methyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacate (MPPS)



2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (BTTP)

Figure 4-3. Light stabilizers used in car paint

For the formation of the ion at $m/z = 138$, a two-step mechanism is proposed in Equations 30 and 31.



The molecule with a molecular weight (MW) of 153 was probably generated during the thermal degradation of the additive according to Equation 30. Following MAB ionization, the major fragmentation pathway proposed is shown in Equation 31. The ion at $m/z = 153$ loses a methyl group during α -cleavage to generate the ion at $m/z = 138$. This low-energy cleavage is favored by the energy stabilization gained by the appearance of electronic resonance between the two double bonds.

The dominant ion at $m/z = 351$ corresponds to the molecular ion of an other light stabilizer named 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphenol (BTPP) (Figure 4-3). The fragment at $m/z = 322$ corresponds to the loss of an ethyl radical from one of the two di-*tert*-pentyl groups attached to the phenol. The loss of ethyl groups was favored over the loss of methyl groups during this fragmentation process according to the “loss of the largest alkyl group” rule [18].

The TPPy/MAB-MS experiment was repeated using Ar as ionization gas to simulate CI. As shown in Figure 4-2b, under these conditions, for BPPS, only the fragment at $m/z = 138$ was observed. Detection of only this fragment was not sufficient to identify this additive.

Additive identification validation

To validate the identification of BPPS, Tinuvin®292 (Ciba Specialty Chemicals), a light stabilizer consisting of an almost pure mixture of BPPS and methyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)sebacate (MPPS) (Figure 4-3), was analyzed. The solid probe was heated to 150 °C to evaporate the MPPS. Then, the temperature of the probe was raised to 350 °C to detect the BPPS. As shown in Figure 4-4, the fragments detected during the analysis of the BPPS contained in the Tinuvin®292 are the same as the fragments observed during the TPPy/MAB(N₂)-MS experiment.

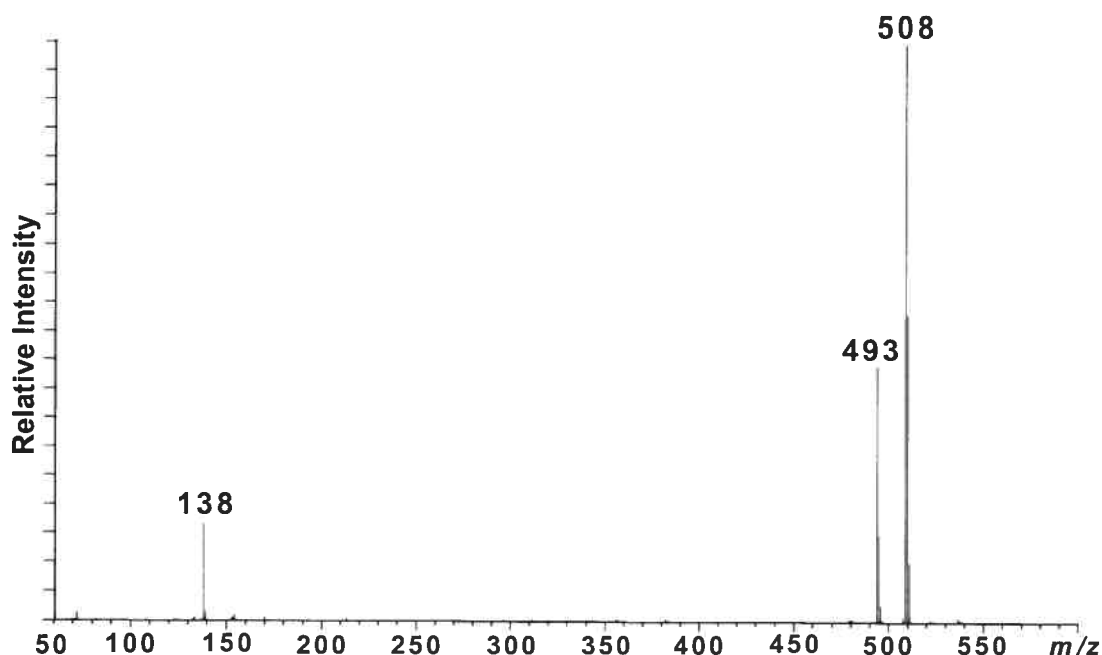


Figure 4-4. Mass spectrum of *Bis*(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacate (BPPS) using N₂ as MAB ionization gas

To reinforce the fragmentation mechanism proposed for BPPS, an exact-mass measurement was performed on the fragment at $m/z = 138$. A difference of -5.7 ± 5.0 ppm between the measured mass and the calculated mass confirmed the empirical formula of the compound proposed for the ion detected at $m/z = 138$ (C₉H₁₆N). No other empirical formula is closer than 54.3 ppm from the exact-mass measured.

Conclusion

The MAB ionization source was used during TPPy/MS experiments for the analysis of a polyurethane-based car paint. With a low-energy MAB gas (N₂), molecular ions and characteristic fragments of BPPS and BTTP, two light stabilizers, were observed. Detection of the molecular ion of BPPS, necessary for the identification of this additive, was not possible using a medium-energy MAB gas (Ar) that simulates the fragmentation occurring during CI. These results confirmed the advantage of using

MAB(N₂) as compared to CI or other medium- or high-energy ionization techniques to identify additives in polymers. According to the supplier's recommendations, the concentration of BPPS and BTTP in the paint, based on solid weight, must be between 0.5 and 3%. Additives at low concentration can thus be identified using TPPy/MAB-MS. After the molecular ion of the additives was identified using MAB (N₂), if the structural information on the mass spectrum is not sufficient for structural elucidation, complementary information can be obtained by using a more energetic MAB gas, that increases the fragmentation, such as Ar.

Acknowledgments

This study was possible due to the financial support of the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). Finally, we especially thank Mr. Michael Evans for the help provided during this research.

References

1. Gächter, R.; Müller, H. *Plastics Additives Handbook*, 4^e édition, Hansa: Munich, Allemagne, 1993.
2. Bart, J.C.J. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 197.
3. Bart, J.C.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 3.
4. Molt, K.; Ihlbrock, D. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 523.
5. Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 35.
6. Faubert, D.; Paul, G.J.C.; Giroux, J.; Bertrand, M.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *124*, 69.
7. Siska, P.E. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 337.
8. Delacroix, J.L.; Matos-Ferreira, C.; Ricard, A. *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés*, Centre National de la Recherche Scientifique: Paris, France, 1975.
9. Slanger, T.G. *Reactions of Small Transient Species: Kinetics and Energetics*, édité par: Fontijn, A.; Clyne, M.A.A., Academic Press: New York, 1983.
10. Faubert, D. *Développement et application d'une source d'ionisation utilisant le bombardement par atomes métastables*, Thèse de Ph.D., Université de Montréal, Canada, 2000.
11. Ikonomou, M.G.; Rayne, S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5263.
12. Moore, S. *Chemosphere*, **2002**, *49*, 121.
13. Letarte, S.; Mousselmal, M.; Faubert, D.; Bertrand, M.J. *Use of MAB-MS for the Characterization of Bacteria*, Proc. 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, FL, 1998.

14. Forest, A.; Martin, P.; Faubert, D.; Sanchez, G.; Bertrand, M.J. *Evaluation of Py-MAB-Tof as a Technique for the Detection of Explosives by Direct Analysis of Soil Samples*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
15. Martin, P.; Forest, A.; Peraldi, O.; Bertrand, M.J. *A Benchtop Mass Spectrometer Optimized for Pyrolysis Mass Spectrometry: Py/MAB-Tof*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
16. Funazukuri, T.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1987**, *10*, 225.
17. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 505.
18. McLafferty, F.W.; Turecek, F. *Interpretation of Mass Spectra*, 4^e édition, University Science Books: Sausalito, CA, **1993**.

**Chapitre 5: Identification des isocyanates générés lors de la
dégradation thermique d'une peinture automobile à
base de polyuréthane**

Article 3

**Identification of the Isocyanates
Generated During the Thermal Degradation
of a Polyurethane Car Paint**

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Pauluhn, J.; Bertrand, M.J.

J. Anal. Appl. Pyrolysis, **2004**, *71*, 791.

Note

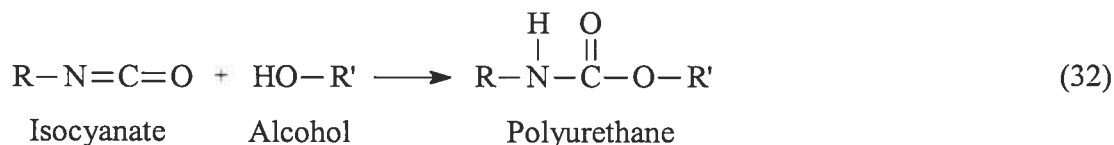
Certains résultats mentionnés dans l'article qui suit n'ont pas été publiés. Ces derniers ont été insérés dans la Section 5-1 et des références appropriées ont été ajoutées dans l'article.

Abstract

Polyurethanes are widely used in the formulation of car paints. During thermal degradation, such polymeric systems can generate a wide range of combustion products, including isocyanates. Their relative yield depends greatly on the specific combustion conditions selected (e.g., temperature, ventilation, fuel load) and sampling condition chosen (non-aged *versus* aged atmospheres). The extent that the analytes found by utilizing specific laboratory-scale conditions can potentially induce adverse health effects in humans is contingent upon further variables; their discussion is beyond the scope of this investigation. Thus, in order to evaluate potential hazards for workers potentially exposed to combustion products in car repair shops and to develop proper sampling strategies, it is important to understand the principal mechanisms involved in thermal degradation, with particular attention being paid to the isocyanate profile following combustion of these complex systems. A DIN 53436 laboratory-scale furnace was used to thermally degrade the polymer under inert and oxidative atmospheres. Isocyanates in the gaseous effluent were analyzed using impinger flasks containing 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (MOPIP) as derivatizing reagent. The derivatives were analyzed using high performance liquid chromatography hyphenated with tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS). During these experiments, isocyanic acid, aliphatic isocyanates, alkenyl isocyanates and many structural isomers of these compounds were analyzed.

Introduction

Polyurethanes have many industrial applications. They are used in the manufacture of car paints, flexible foams for bedding, rigid foams for insulation, adhesives and other commercial goods [1]. In particular, polyurethane coatings containing 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI)-homopolymer-based activators have several outstanding technical features such as durability, color stability, resistance to abrasion and chemicals, and a high resistance to temperature or weather extremes. These characteristics are already achieved by curing at room temperature and make these coatings increasingly popular, especially for exterior paints. The typical polyurethane paint system has two components: polyol with pigments, solvents, and additives; and a second component containing the polymeric isocyanate (“hardener”) in an appropriate solvent (Reaction 32).



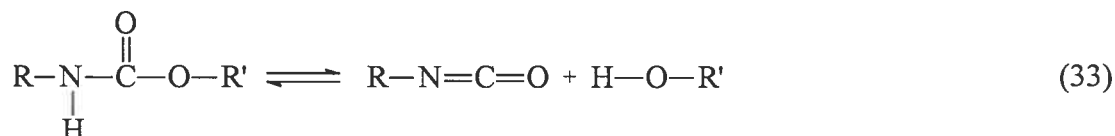
During combustion, polyurethanes are decomposed to a variety of combustion products, including isocyanates [2-7] whose health effects are discussed elsewhere [8-10]. However, it is important to mention that the causal relationship between isocyanates and the overall irritant effects is difficult to establish due to the presence of other irritant agents, e.g., NO_x, aldehydes, and hydrogenated haloacids, to mention only a few [11]. Thermal degradation of car paints can occur during many industrial processes such as welding and cutting. Emissions of methyl isocyanate and HDI were detected by Karlsson *et al.* [6] during these operations in car repair shops.

Contrary to paint spraying, where workers are exposed to the yet reacted and unreacted isocyanates contained in the paint formulation, during the thermal degradation, many new entities of isocyanates can be generated owing to secondary

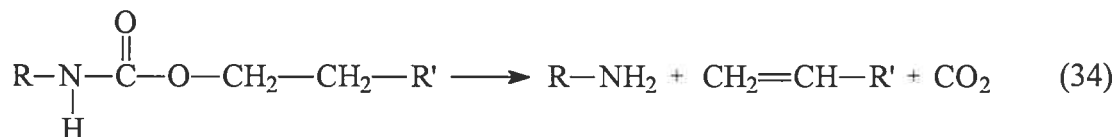
reactions such as chain breaking, isomerization and dehydrogenation. For an appropriate risk characterization and to develop proper sampling techniques, it is therefore important to identify the various types of isocyanates potentially present in the gaseous effluent, including their relative abundance.

The literature reports many experiments performed with model compounds (urethanes) to investigate the thermal degradation of polyurethanes [12-16]. Three general trends have been observed:

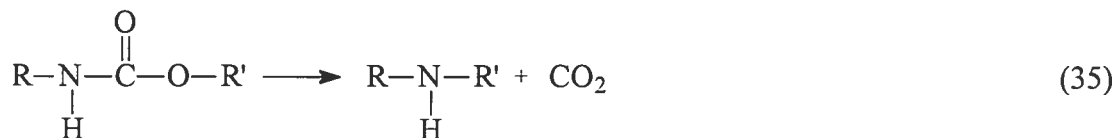
Depolymerization



Primary amine formation:



Secondary amine formation:



However, due to a different molecular environment, we cannot be certain that the model compounds behave exactly like their polymeric counterparts during thermal degradation.

A good way to investigate the thermal cracking of polyurethanes is to perform small-scale pyrolysis hyphenated with mass spectrometry (Py/MS). Since thermal

The official method in the United Kingdom [19] for analyzing organic isocyanates in air is based on this approach.

Experimental

DIN 53436 laboratory-scale furnace

The DIN 53436 furnace was chosen for its ability to simulate at least one specific stage of real fire situations, namely the ventilation-controlled stage. The particular advantage of this method is that defined combustion conditions can be selected and that steady-state conditions are maintained over time. This allows the generation of highly reproducible test atmospheres. With this apparatus, as in free air combustion, the chemical specimens generated during thermal degradation remain in the reaction medium for a time-period long enough (a few seconds) to enable secondary reactions. Also, among the eight standard furnaces described in the ISO TR 9122-4 Technical Report [20], the DIN 53436 is the only one that can generate an effluent of constant composition for a long period of time and that has also been used extensively in combustion toxicology in the past [21-23]. This advantage becomes important when evaluating the effectiveness of sampling techniques to determine isocyanates in fire effluents.

Figure 5-1 shows the DIN 53436 furnace and the related mixing chamber. The degradation device, described in German standard DIN 53436 [24-26], is characterized by an annular tube furnace moving along a quartz tube at a constant temperature. The length of the quartz tube is approximately 1200 mm and its internal diameter is approximately 36 mm. The furnace travels at a standardized speed of 10 mm min⁻¹ in the direction opposite to the primary gas stream. Therefore, the decomposition of the polymer takes place in an airflow counter-current to the flame propagation to prevent uncontrolled preheating effects by the combustion products. After appropriate dilution, the effluent is mixed in a homemade stainless steel mixing

chamber with an internal diameter of 9.5 cm and a length of 55 cm. Sampling is done 35 cm from the top of the mixing chamber in order to allow a good homogenization of the gaseous effluent. A mechanical pump connected to the mixing chamber, maintains the system at atmospheric pressure.

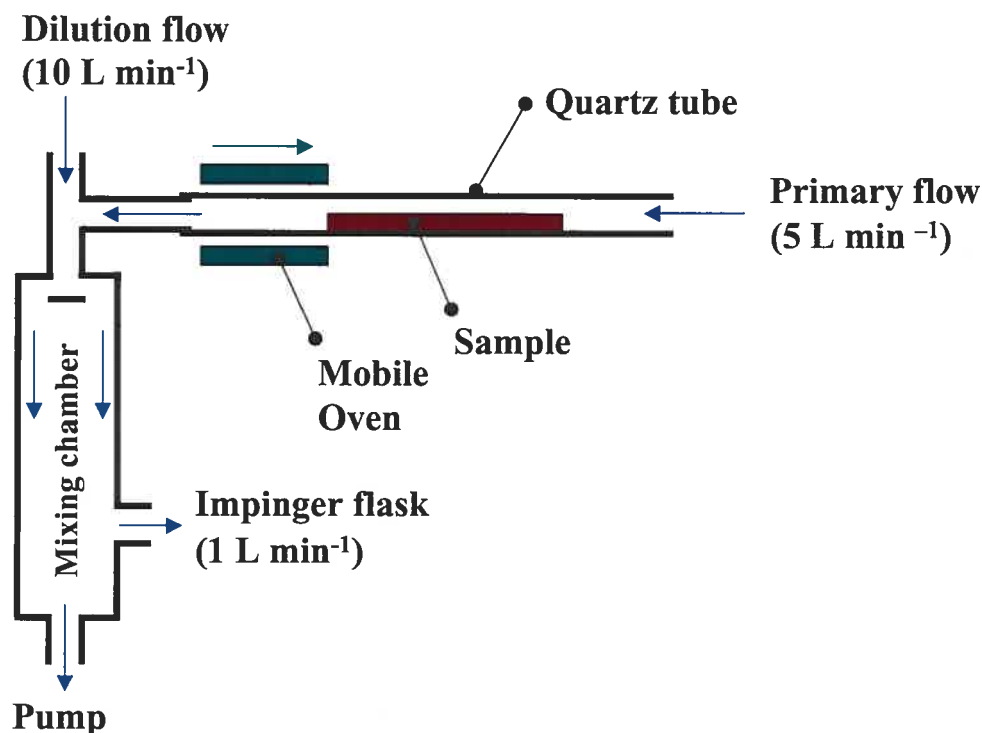


Figure 5-1. DIN 53436 furnace and mixing chamber

For the experiments, the oven was set at 600 °C. However, according to the calibration done with a FLUKE ^{52K/J} thermometer from John Fluke MFG. Co., Inc. (Everett, WA, USA) using a K-type (Chromel-Alumel) thermocouple from Omega[®] (Stamford, CT, USA), the temperature was 473 °C at the level of the sample (Section 5.1.1, Figure 5-5, p. 134). Approximately 0.8 g of clear coat paint, spread on 2.5 x 10 cm stainless steel plates, was thermolytically degraded under flaming/non-flaming conditions during each experiment. N₂ (5 L min⁻¹) was used as primary flow for pyrolysis under non-flaming conditions, and air (5 L min⁻¹) was used as primary

flow for combustion under flaming conditions. For the two experiments, the dilution flow was 10 L min^{-1} . According to these flow rates and the dimensions of the thermal degradation apparatus, the effluent generated during thermal degradation takes approximately 14 s to reach the sampling devices. During this time, many aging effects can occur. At the sampling point, the temperature of the thermal degradation effluent is approximately at room temperature. Cooling favors the coagulation of the aerosols and the condensation of vapor. During this time, many side reactions can also occur between the reactive compounds generated during thermal degradation. These aging effects, which can occur in the DIN furnace as well as in the workplace, can affect the composition of the effluent and are difficult to anticipate.

Air sampling

Air sampling was performed using all-glass impinger flasks (30 mL) with conical tips, containing 15 mL of (0.2 mg mL^{-1}) MOPIP in toluene. Airchek Samplers, model 224-52 from SKC Inc. (PA, USA) were used to produce a flow rate of 1.0 L min^{-1} , and the calibration was done with a Gilibrator bubble flow meter (Gilian Instruments, West Caldwell, NJ, USA).

Work-up procedure

Sample solutions containing the isocyanate-MOPIP derivatives were evaporated to dryness in a vacuum centrifuge. The dry residues were dissolved in 1.0 mL of acetonitrile.

HPLC/MS/MS

A Triple quadrupole (TSQ) serial 700 mass spectrometer (Finnigan MAT, San Jose, CA, USA) was used to perform tandem mass spectrometry detection in the electrospray mode monitoring positive ions (ESI^+). For all urea derivatives, the parent

ion was the molecular ion $(M+H)^+$, except for the HDI-MOPIP derivative where it was the double-charged ion $(M+2H)^{2+}$. In all cases, the daughter ion was the MOPIP fragment at $m/z = 193$. The mass spectrometer was connected to an HPLC series 1100 apparatus from Hewlett Packard (Montreal, Canada). The analytical parameters for HPLC and ESI-MS/MS are summarized in Table 5-1.

Table 5-1. HPLC and ESI-MS/MS parameters

HPLC		ESI-MS/MS	
Column:	Zorbax RX-C18 Length (150 mm) Internal diameter (2.1 mm) Particle diameter (5 μm)	ESI:	Spray (4.00 kV) Capillary temperature (200 $^{\circ}\text{C}$) Sheath gas (483 Pa) Auxiliary gas (5 L min^{-1})
Flow rate:	0.2 mL min^{-1}	MS/MS:	Capillary potential (5.4 V) Tube lens potential (39.1 V) Octapole offset voltage (-1.4 V) Scan time (0.23 s)
Injection:	0.1 μL		Peak width (± 0.1 amu) Collision cell (Ar) (0.2 Pa)
Mobile phases:	ACN + 0.12% formic acid H ₂ O + 0.12 % formic acid		
Gradient:	0-10 min \rightarrow 10% ACN 10-35 min \rightarrow 10-25% ACN 35-55 min \rightarrow 25-30% ACN 55-90 min \rightarrow 30-80% ACN		

Chemicals

The polymer studied was a clear coating for the car industry made from isocyanurate, the cyclic trimer of HDI, reacted with a hydroxyl-functional polyacrylate resin. The formulation of the paint is shown in Table 5-2.

Table 5-2. Polyurethane car paint formulation

Raw material	Weight	Function	Supplier
Component I			
Desmophen [®] A 870 BA	53.29	Hydroxyl-functional polyacrylate resin	Bayer AG
Tinuvin [®] 1130 (50% in xylene)	2.24	Light stabilizer	Ciba Specialty
Tinuvin [®] 292 (50% in xylene)	1.12	Light stabilizer	Ciba Specialty
Byk [®] -358	0.54	Improves spread and brilliance	BYK-Chemie, USA
<i>n</i> -Butyl acetate	12.11	Solvent	Fisher Scientific
Methyl isobutyl ketone	8.00	Solvent	Fisher Scientific
Methyl <i>n</i> -amyl ketone	4.12	Solvent	Eastman
Component II			
Desmodur [®] N-3600	18.58	Isocyanate (isocyanurate)	Bayer AG

HPLC-grade toluene and water were from Merck (Darmstadt, Germany), HPLC-grade acetonitrile was from Fisher Chemicals (Fair Lawn, NJ, USA), and HPLC-grade methanol and reagent-grade dimethylformamide were from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA). Formic acid (96%), urea (98%), ethyl isocyanate (98%), n-butyl isocyanate (98%), n-pentyl isocyanate (98%), n-hexyl isocyanate (98%) and HDI (98%) were from Aldrich (Milwaukee, WI, USA). Methyl isocyanate (99%) was from Supelco (Bellefonte, PA, USA), and n-propyl isocyanate (99%) was from Acros (New Jersey, USA).

Car paint preparation

Just after its two components were mixed (Table 5-2), the paint was air sprayed on preweighed stainless steel plates (2.5 cm x 10 cm). Spraying was similar to that used for the body of a car. Bayer (Coatings Division, Pittsburgh, PA) performed these operations. After air drying, approximately 32 mg of paint/cm² was on each plate.

Urea derivatives synthesis

For the isocyanic acid-MOPIP derivative (HNCO-MOPIP), the synthesis was performed using urea since isocyanic acid is not commercially available. For this reaction, 0.4 g (2.1 mmol) of MOPIP and 1.3 g (21 mmol) urea were dissolved in 125 mL of water. The large excess of urea was needed because of its side reaction with water, which produces ammonia and carbon dioxide. The solution was then brought to and maintained at the boiling point for three hours. After cooling, the HNCO-MOPIP precipitated as brownish crystals. The solid was then filtered on a Bushner funnel and washed with cold water. Finally, recrystallization was done in boiling water.

To synthesize the other urea derivatives, 4.5 mmol of MOPIP was dissolved in 10 mL of acetonitrile, and 4.5 mmol of isocyanate (2.25 mmol for the HDI) was then added

dropwise with a syringe. A closed vessel was used to prevent the evaporation of the isocyanates with low boiling points before the reaction occurred. After one hour of continuous stirring, the reaction mixture was put in the refrigerator overnight to optimize precipitation. The white solid was then filtered on a Bushner funnel and washed with cold acetonitrile. Finally, recrystallization was done in boiling acetonitrile, except for the HDI-MOPIP derivative where methanol was used.

The purity of each derivative was over 98% according to NMR ^1H spectrometry (400 Mhz). Accurately weighed amounts of each urea derivative were dissolved in dimethylformamide and further diluted in acetonitrile.

Results and discussion

Pyrolysis under inert atmosphere

The sample obtained during thermal degradation of the car paint under nitrogen was analyzed with HPLC/MS/MS. Using the parent mode and monitoring the MOPIP fragment ($m/z = 235$ to $350 \rightarrow 193$), all the MOPIP derivatives of the isocyanates generated during thermal degradation were observed simultaneously as shown in Figure 5-2. All the major compounds detected, except for $m/z = 274$, can be subdivided into two families: aliphatic isocyanates and alkenyl isocyanates. The peak at $m/z = 274$, due to its degree of unsaturation, probably corresponds to the MOPIP derivative of an allene isocyanate or a propyne isocyanate.

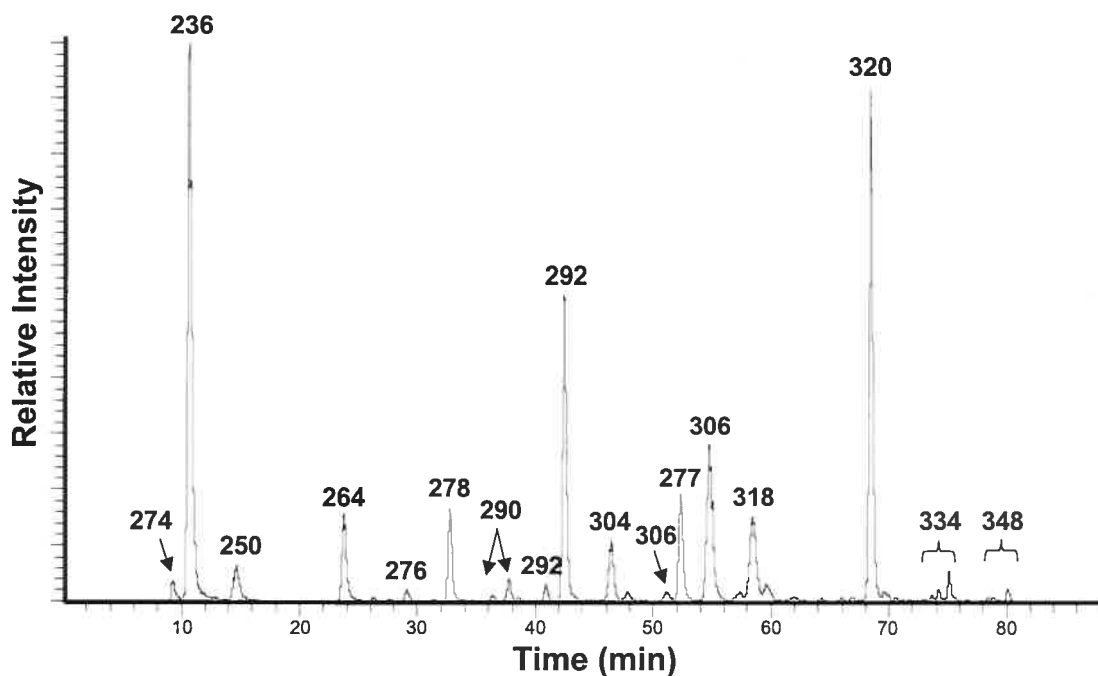


Figure 5-2. Chromatogram; car paint; DIN 53436 (N₂) 473 °C, parent mode; all the isocyanates ($m/z = 235$ to $350 \rightarrow 193$)

Figure 5-3A shows the analysis of the aliphatic isocyanates using Selected Reaction Monitoring (SRM) mode ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, 334, 348 \rightarrow 193$). The MOPIP derivatives of isocyanic acid, HDI, and all the linear aliphatic isocyanates ranging from methyl isocyanate to n-hexyl isocyanate were detected. The peaks labeled I-C4, I-C5, ..., I-C8 correspond to structural isomers of the linear aliphatic isocyanates containing four to eight carbon atoms respectively in the side chain. These results prove that secondary reactions of isomerization can occur during thermal degradation at atmospheric pressure. Moreover, since the HDI used for polymerization contains only six carbon atoms in the chain, the formation of I-C7 and I-C8 may be explained by the addition of methylene or ethylene groups. These results agree with those obtained using Py/MAB-MS.

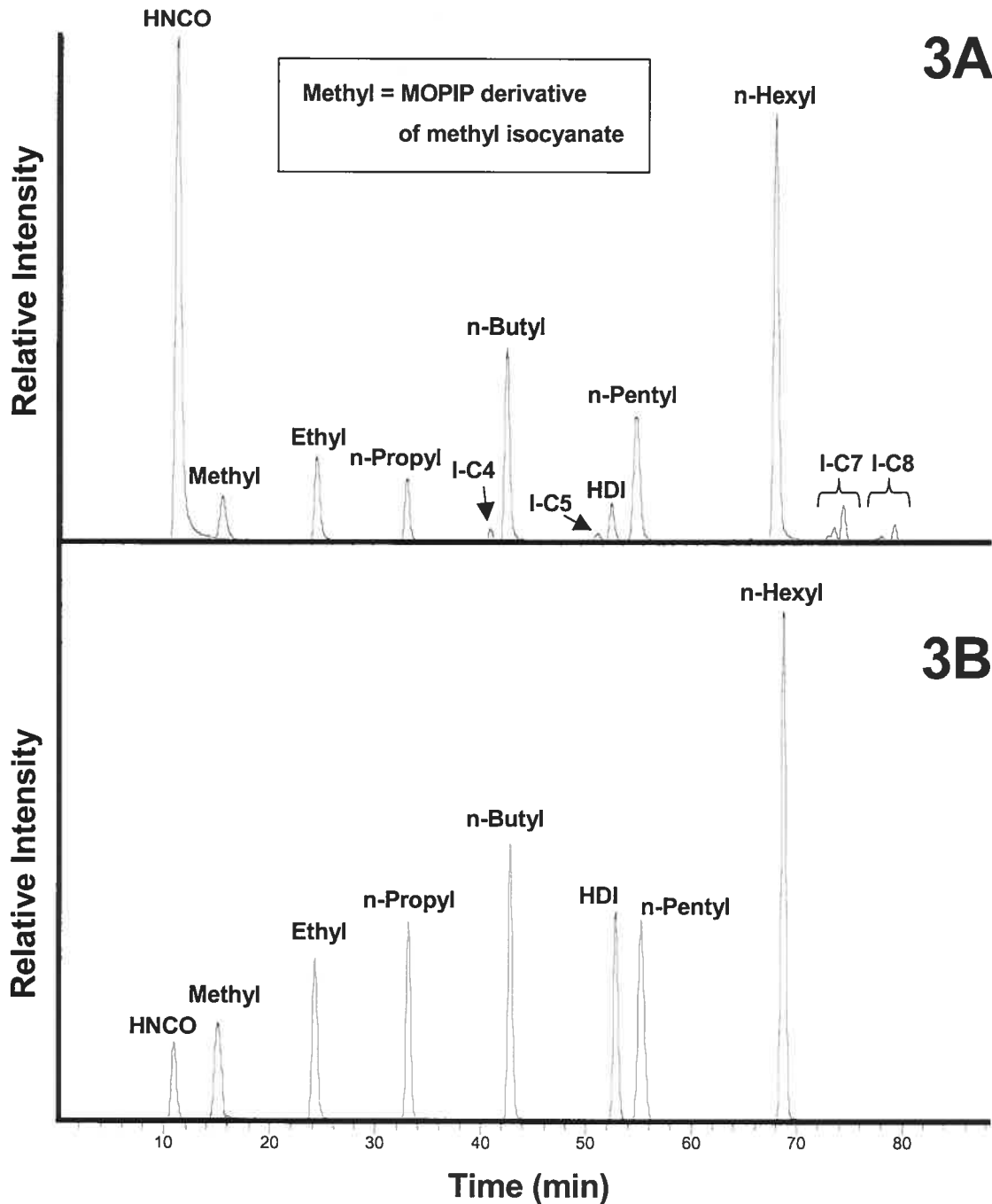


Figure 5-3. (A) Chromatogram; car paint; DIN 53436 (N₂) 473 °C; SRM mode; aliphatic isocyanates; ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320, 334, 348 \rightarrow 193$).

(B) Chromatogram; linear isocyanates (standards), SRM mode; ($m/z = 236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320 \rightarrow 193$)

To validate the identification of the linear aliphatic isocyanates, a solution containing $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ of the MOPIP derivatives corresponding to isocyanic acid, HDI, and all the linear isocyanates ranging from methyl isocyanate to n-hexyl isocyanate, were analyzed under the same chromatographic parameters as in the previous experiment. The retention times measured for the standards, shown in Figure 5-3B, were exactly the same as the retention times measured for compounds identified as the linear aliphatic isocyanates in Figure 5-3A.

During the pyrolysis, many isocyanates containing a double bond in the side chain were also generated. Figure 5-4 shows these alkenyl isocyanates analyzed using SRM mode ($m/z = 276, 290, 304, 318, 332, 346 \rightarrow 193$). The MOPIP derivatives of all the alkenyl isocyanates ranging from propylene isocyanates to octylene isocyanates were observed. Many structural isomers were present for all these compounds.

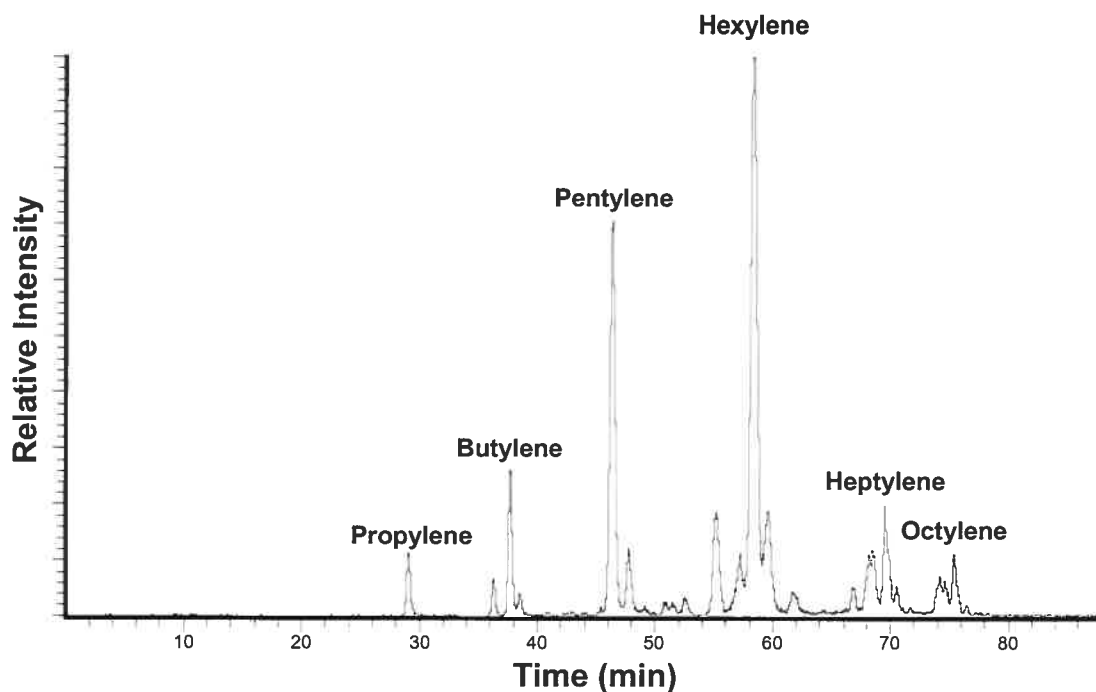


Figure 5-4. Chromatogram; car paint; DIN 53436 (N_2) 473°C ; SRM mode; alkenyl isocyanates; ($m/z = 276, 290, 304, 318, 332, 346 \rightarrow 193$)

Comparing the signal of the alkenyl isocyanates with the signal of the aliphatic isocyanates in Figure 5-2, we note that their proportion is not negligible under this thermal degradation condition.

Combustion under oxidative atmosphere (flaming conditions)

Thermal degradation of the car paint was also performed with the same experimental conditions, but using an air stream (Section 5.1.2, Figure 5-6, p. 135). Exactly the same isocyanates as under inert atmosphere were detected but their concentrations were approximately ten times lower.

Conclusion

During the thermal degradation of the polyurethane car paint at the reference body temperature of 473 °C, isocyanic acid, HDI, all the linear isocyanates ranging from methyl isocyanate to n-hexyl isocyanate, all the alkenyl isocyanates ranging from propylene to octylene isocyanate and many structural isomers of these compounds were detected. Among the general reactions reported in the literature for the thermal degradation of polyurethanes, only depolymerization was observed for car paint under the experimental conditions used. However, amines have also probably been generated, but the sampling technique was not appropriate to collect these compounds. The results demonstrate that under certain thermal degradation conditions, alkenyl isocyanates and structural isomers of aliphatic isocyanates can be generated in a non-negligible way. It will thus be necessary to verify under workplace conditions whether these agents have to be accounted for. These compounds may have to be addressed during occupational hygiene studies in workplaces where thermal degradation of car paint occurs. Future work has to reveal whether the short periods of exposure of workers involved in specific work tasks that produce a complex cocktail of combustion products have potential impacts on health or not. Due to the great number of isocyanates that can be potentially generated during the

thermal degradation of car paints, it is difficult to synthesize the MOPIP standards for all the specific isocyanates. Only selected isocyanates, constituting an exposure indicator, might have to be analyzed based on their abundance (yield) and/or toxicity. After the verification that appears to be most important for workplaces, this study needs to be extended to the analysis of the thermal degradation of such polymeric systems under different temperature, oxygen concentration and aging conditions.

Acknowledgment

This study was possible due to the financial support of the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies. Finally, we especially thank Mr. Yves Cloutier for his assistance in the design of the thermal degradation device.

References

1. Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2^e édition, John Wiley & Sons: New York, 1990.
2. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst* **1996**, *121*, 1101.
3. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1997**, *122*, 275.
4. Renman, L.; Sangö, C.; Skarping, G. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, *47*, 621.
5. Rosenberg, C. *Analyst* **1984**, *109*, 859.
6. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 462.
7. Skarping, G.; Dalene, M.; Mathiasson, L. *J. Chromatogr.* **1988**, *435*, 453.
8. Raulf-Heimsoth, M.; Baur, X. *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 137.
9. Rosenman, K.D.; Reilly, M.J.; Kalinowski, D.J. *J. Occup. Environ. Med.* **1997**, *39*, 415.
10. Sari-Minodier, I. ; Charpin, D. ; Signouret, M. ; Poyen, D. ; Vervloet, D. *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, *41*, 582.
11. Pauluhn, J. *J. Fire Sci.* **1993**, *11*, 109.
12. Dyer, E.; Read, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 4388.
13. Dyer, E.; Wright, G.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2138.
14. Dyer, E.; Newborn, G.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5495.
15. Saunders, J.H. *Rubber Chem. Technol.* **1959**, *32*, 337.
16. Thorne, M.P. *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2537.
17. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C. ; Bertrand, M.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 505.
18. Warwick, C.J.; Bagon, D.A.; Purnell, C.J. *Analyst*, **1981**, *106*, 676.

19. HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK, 1999.
20. ISO (International Organization for Standardization), *ISO Technical Report 9122-4: Toxicity Testing of Fire Effluents-Part 4: The Fire Model (Furnaces and Combustion Apparatus Used in Small-scale Testing)*, ISO: Genève, Suisse, 1993.
21. Pauluhn, J.; Kimmerle, G.; Märtns T.; Prager, F.; Pump, W. *J. Fire Sci.* **1994**, *12*, 63.
22. Prager, F.H.; Kimmerle, G.; Märtns, T.; Mann, M.; Pauluhn, J. *Fire Mater.* **1994**, *18*, 107.
23. Pauluhn, J. « Toxicity of Fire Gases » dans *International Plastics Flammability Handbook-Principles, Regulations, Testing and Approval*, 3^e édition, édité par: Troitzsch, J., Hanser Publisher: New York, 1991.
24. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil I-Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur*, DIN: Berlin, Allemagne, 1981.
25. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil II-Verfahren zur Thermischen Zersetzung*, DIN: Berlin, Allemagne, 1986.
26. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil III-Entwurf-Verfahren zur Inhalations-Toxikologischen Untersuchung Thermischer Zersetzungsprodukte*, DIN: Berlin, Allemagne, 1989.

5.1 Résultats complémentaires non publiés

Cette section présente des résultats décrits et commentés dans l'Article 3 (Chapitre 5), mais non publiés.

5.1.1 Calibration de la fournaise DIN 53436

Lors des expériences avec la fournaise DIN 53436, à cause de l'inertie thermique, la température de l'échantillon est toujours inférieure à la température du four mobile. Pour cette raison, une calibration a été effectuée à l'aide d'un thermomètre FLUKE^{52K/J} de John Fluke MFG (Everett, WA, USA) équipé d'un thermocouple de type K (Chromel-Alumel) de Omega[®] (Stamford, CT, USA). Pour la calibration, la fournaise a été opérée de la même manière que lors des expériences de dégradation thermique, mais avec le thermocouple à la place de l'échantillon. La température maximale enregistrée par le thermocouple lors du passage du four mobile a été notée. Le débit de gaz primaire était en fonction lors de la calibration, car il peut contribuer au refroidissement de l'échantillon. La Figure 10-5 présente la courbe de calibration obtenue.

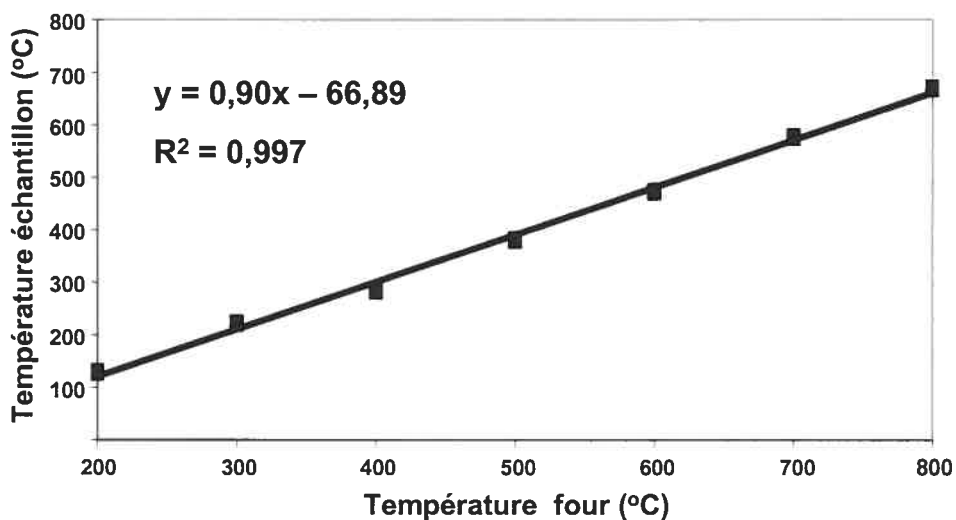


Figure 5-5. Calibration de la fournaise DIN 53436

5.1.2 Combustion de la peinture automobile

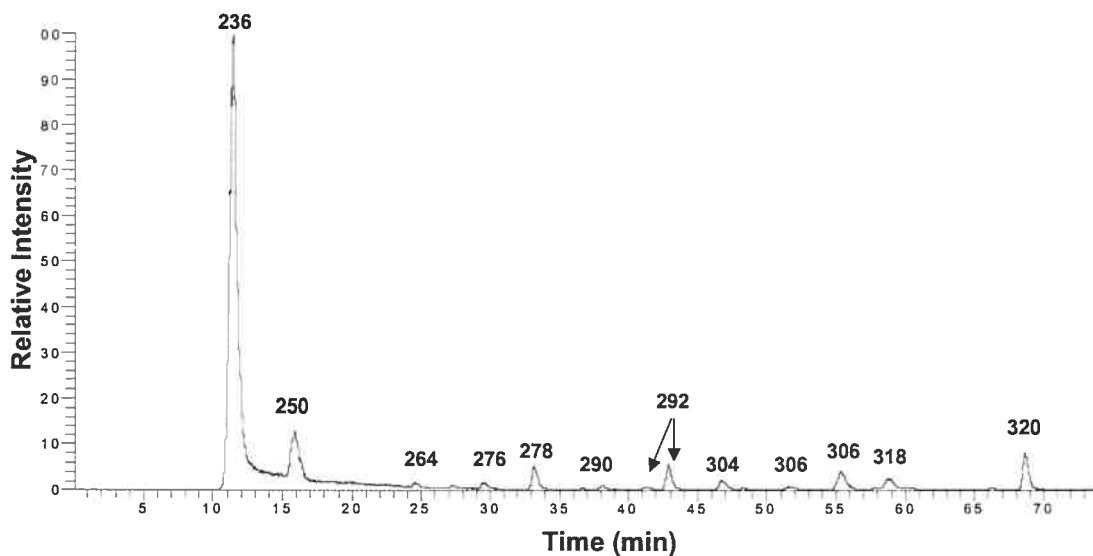


Figure 5-6. Chromatogramme; Peinture automobile; DIN 53436 (Air) 473 °C, mode parent; tous les isocyanates ($m/z = 235$ to $350 \rightarrow 193$)

Pour une même masse d'échantillon, la combustion de la peinture automobile dans l'air a produit un échantillon environ dix fois moins concentré en isocyanates que la pyrolyse en atmosphère inerte (Figure 10-2). Pour cette raison, 1 μL d'échantillon a été injecté dans l'appareil HPLC au lieu de 0,1 μL d'où la moins bonne symétrie de pics.

**Chapitre 6: Détermination des isocyanates de faible masse
moléculaire générés lors de la dégradation thermique
d'une peinture automobile à base de polyuréthane sous
forme de dérivés du 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine**

Article 4

**Determination of the Low Molecular Weight
Aliphatic Isocyanates Generated During the
Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint as
1-(2-Methoxyphenyl)piperazine Derivatives**

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Pauluhn, J.; Bertrand, M.J.

Soumis pour publication: *Analyst*.

Abstract

During the thermal degradation of 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI)-based car paint, the eight most abundant isocyanates generated are isocyanic acid (HNCO), methyl isocyanate (Me-i), ethyl isocyanate (Et-i), propyl isocyanate (Prop-i), butyl isocyanate (But-i), pentyl isocyanate (Pent-i), hexyl isocyanate (Hex-i), and HDI. For the first time, a method using solvent-free samplers is proposed and validated for the simultaneous sampling of all these isocyanates. The sampling efficiency during thermal degradation of car paint can be affected by the formation of dust and aerosols, and by the emission of a large amount of isocyanic acid that rapidly consumes the reagent. The sampling efficiency of reagent-coated filters, for sampling low molecular weight aliphatic isocyanates, has never before been validated under thermal degradation conditions, except for Me-i. The sampling was performed using cassettes containing two 1-(2-methoxyphenyl)piperazine-coated glass fiber filters (MFs) (10 mg mL^{-1}) and compared to bubblers containing 15 mL of MOPIP solution in toluene (1.0 mg mL^{-1}) and to bubblers backed with MFs. A DIN 53436 laboratory-scale furnace was used to generate the isocyanates under thermal degradation conditions. For an aliphatic isocyanate concentration of approximately $42 \text{ } \mu\text{g(NCO) m}^{-3}$, no significant difference in sampling efficiency was observed between the three techniques studied, thus confirming the sampling efficiency of the MFs. The samples were analyzed using high performance liquid chromatography hyphenated with electrospray/tandem mass spectrometry (HPLC/ESI-MS/MS). Quantification was performed in daughter mode monitoring (MOPIP+H)⁺ fragments. For concentrations between $0.013 \text{ } \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ and $0.52 \text{ } \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ for the monoisocyanates, and between $0.026 \text{ } \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ and $1.04 \text{ } \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ for the HDI, the correlation coefficients were in the 0.9974-0.9996 range ($n = 21$). Analytical reproducibility and precision were respectively better than 95.4% and 94.9% for all the isocyanates. The instrumental detection limits (LOD), defined as three times the standard deviation measured at the lowest point on the calibration curve, were in the

1.8-3.0 ng(NCO) mL⁻¹ range (n = 8) which corresponds to about 0.37-0.60 µg(NCO) m⁻³ for a 15 L air sample when the filters are desorbed in 3 mL.

Introduction

Polyurethanes have many industrial applications. They are used in the manufacture of car paints, flexible foams for bedding, rigid foams for insulation, adhesives and other commercial goods. In particular, polyurethane coatings containing HDI-homopolymer-based activators have several outstanding technical features such as durability, color stability, resistance to abrasion and chemicals, and a high resistance to temperature or weather extremes. These characteristics are already achieved by curing at room temperature and make these coatings increasingly popular, especially for exterior paints. The typical polyurethane paint system has two components: polyol with pigments, solvent, and additives; and a second component containing the polymeric isocyanate (hardener) in an appropriate solvent.

During combustion, polyurethanes are decomposed to a variety of combustion products, including isocyanates [1-4], which may cause bronchial asthma, bronchitis, rhinitis, conjunctivitis and dermatitis [5,6]. The permissible exposure limit (VEMP), 8-hour time-weighted average, for organic isocyanates in air established by the Health & Safety Executive (HSE) (UK) [7] is $20 \mu\text{g m}^{-3}$. This limit is expressed as “weight of NCO groups”. Even if this VEMP includes all the organic isocyanates, it was observed that the isocyanates did not have exactly the same toxicity. For example, the LC_{50} (death in 50% of animals) for male rats exposed four hours to Me-i is 25 mg m^{-3} , whereas it is 155 mg m^{-3} for n-Prop-i [8]. Thermal degradation of car paints can occur during many industrial processes such as welding, grinding and cutting. During welding operations in car repair shops in Sweden [3], the main isocyanates detected were Me-i, 2,4- and 2,6-toluenediisocyanate (TDI), and HDI respectively, whereas in Finland [1] they were 4,4'-methylenediphenyldiisocyanate (MDI), TDI and HDI.

In paint spraying, workers are exposed to the yet reacted and unreacted isocyanates contained in the paint formulation. However, during thermal degradation, many new entities of isocyanates can be generated owing to secondary reactions such as chain

breaking, isomerization and dehydrogenation. For an appropriate risk characterization and to develop proper sampling techniques, it was therefore important to identify the various types of isocyanates potentially present in the gaseous effluent generated during the thermal degradation of the car paint. In this regard, Boutin *et al.* [9,10] studied the thermal degradation of that polyurethane in the laboratory. Pyrolysis of the car paint inside the Metastable Atom Bombardment (MAB) ionization chamber of a mass spectrometer allowed the identification of the isocyanates generated during the thermal cracking of the polymer under vacuum. HNCO, methylene isocyanate, ethylene isocyanate, Prop-i and But-i were detected. Thereafter, the thermal degradation of the car paint at atmospheric pressure was performed in a DIN 53436 laboratory-scale furnace, under inert and oxidative atmospheres, to observe how the isocyanates generated during cracking can be transformed to generate other isocyanates. HNCO, HDI, all the linear aliphatic isocyanates ranging from Me-i to Hex-i, all the alkenyl isocyanates ranging from propylene to hexylene isocyanate, and many structural isomers of these compounds were detected.

Isocyanate sampling in air is generally performed using midjet impinger flasks, bubblers or glass fiber filters (GFFs). Due to the reactivity of isocyanates with nucleophilic agents, their derivatization must be performed *in situ* using secondary amines. The three factors that can mainly influence the sampling of isocyanates during the thermal degradation of polyurethanes are the presence of aerosols (solid and liquid), the high volatility of some isocyanates such as Me-i (Bp = 39 °C), and the large amount of isocyanic acid generated. Particles less than 2 µm in diameter are not efficiently collected by midjet impinger flasks [11], and particles larger than 10 µm, containing isocyanates, tend to polymerize on reagent-coated filters before the derivatization occurs [12]. In addition, the collection of gaseous isocyanates is based on diffusion rather than impaction. A better sampling efficiency is thus obtained using bubblers, compared to impinger flasks, owing to the greater surface contact between the gaseous effluent and the derivatizing solution [11]. Finally, the high concentration of isocyanic acid emitted during the thermal degradation of car paint

[9] tends to consume the derivatizing reagent, making higher concentrations perhaps necessary.

The commonly used derivatizing reagents for sampling the diisocyanates used for polymerization are dibutylamine (DBA) [13], MOPIP [14] and 9-(N-methylaminomethyl)anthracene (MAMA) [15]. Karlsson *et al.* published methods for the sampling and analysis of HNCO [16] and low molecular weight aliphatic isocyanates (Me-i to But-i) [17] using midget impinger flasks containing DBA. Afterwards, this sampling technique was used for an environmental evaluation during thermal degradation of car paint, but glass fiber postfilters were added for the collection of the aerosols passing through the midget impinger flasks [3]. In a comparison, sampling using MFs during welding operations yielded an approximately 20% lower concentration for MDI than did the DBA method [1]. However, sampling was performed at the emission source, where larger aerosol particles are present than in the worker's breathing zone. Me-i was also analyzed during welding of a painted steel sheet using midget impinger flasks containing DBA, and cassettes containing MFs. The sampling efficiency was the same for these two techniques and the results were used for the calibration of a diffusive sampling method [18].

For occupational hygiene studies in car repair shops, the use of bubblers or midget impinger flasks is not convenient owing to their weight, the risk of spilling, and the flammability and toxicity of the solvents. The purpose of the research is thus to develop and validate a sampling technique, using only reagent-coated glass fiber filters, and an analytical method for the simultaneous quantification of each of the eight most abundant isocyanates detected during the combustion of the paint in the DIN 53436 furnace (HNCO, HDI and Me-i to Hex-i). Owing to their volatility, these isocyanates may not be present in large concentrations in the aerosols generated during the thermal degradation, and therefore, no significant loss in side-reactions on the filters is expected.

Experimental

DIN 53436 laboratory-scale furnace

The efficiency of the MFs was evaluated using a DIN 53436 laboratory-scale furnace that can reproducibly conduct thermal degradation. With this apparatus, as in free air combustion, the chemical specimens generated during thermal degradation remain in the reaction medium for a time period long enough (a few seconds) to enable secondary reactions. Figure 6-1 shows the DIN 53436 furnace and the related mixing chamber. The degradation device, described in German standard DIN 53436 [19-21], is characterized by an annular tube furnace moving along a quartz tube at a constant temperature. The length of the quartz tube is approximately 1200 mm and its internal diameter is approximately 36 mm. The furnace travels at a standardized speed of 10 mm min^{-1} in the direction opposite the primary gas stream. Therefore, the decomposition of the polymer takes place in an airflow counter-current to flame propagation to prevent uncontrolled preheating effects by the combustion products.

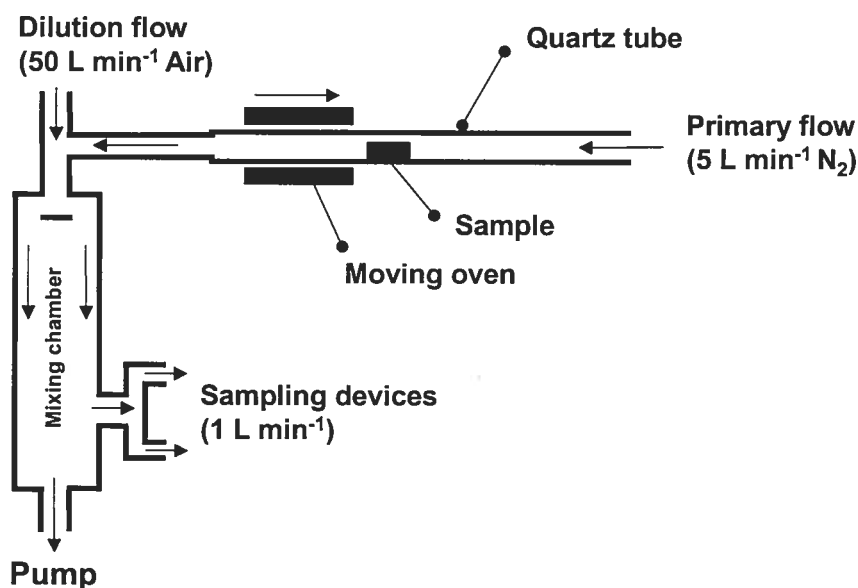


Figure 6-1. DIN 53436 furnace and mixing chamber

After appropriate dilution, the effluent is mixed in a homemade stainless steel mixing chamber with an internal diameter of 9.5 cm and a length of 55 cm. Sampling is done 35 cm from the top of the mixing chamber in order to allow a good homogenization of the gaseous effluent. A mechanical pump connected to the mixing chamber maintains the system at atmospheric pressure.

For the experiments, the oven was set at 600 °C. However, according to the calibration done with a FLUKE ^{52K/J} thermometer from John Fluke MFG. Co., Inc. (Everett, WA, USA) using a K-type (Chromel-Alumel) thermocouple from Omega[®] (Stamford, CT, USA), the temperature was 473 °C at the level of the sample. Approximately 8.75 mg of clear coat paint was thermolytically degraded during each experiment. N₂ (5 L min⁻¹) was used as primary flow, and air (50 L min⁻¹) was used as dilution flow. Non-flaming conditions were used to ensure a good reproducibility. This was not possible with the random ignition time obtained under flaming conditions. Based on the flow rates and the dimensions of the thermal degradation apparatus, the effluent generated during thermal degradation takes approximately 14 s to reach the sampling devices. During this time, many aging effects can occur, such as coagulation and sedimentation of aerosols, condensation of vapor, and reactions between the active species. Owing to these aging effects, the samples collected in the DIN furnace are probably more similar to the environment in the worker's breathing zone than the environment at the emission source during occupational studies.

Air sampling

MOPIP was chosen as derivatizing reagent for the sampling of the isocyanates instead of DBA because its low volatility allows the impregnation of GFFs. The HSE's three sampling techniques based on MOPIP for the determination of organic isocyanates in air [14] using MFs, midget impinger flasks, and midget impinger flasks backed by MFs were adapted for the sampling of the low boiling point isocyanates generated during the thermal degradation of the car paint. To reduce the breakthrough of

HNCO, Me-i and Et-i, the midjet impinger flasks were replaced by bubblers, the concentration of the MOPIP solution was increased, and two MFs were put in each sampling holder instead of one. The all-glass 30 mL bubblers (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA), were filled with 15 mL of 1.0 mg mL^{-1} MOPIP in toluene. The 37 mm GFFs (Fisher Scientific (Millipore) #1385, Bedford, MA, USA) were impregnated in a solution containing 10.0 mg mL^{-1} MOPIP in toluene, and the plastic holders were from Omega Specialty Instrument Co. (Chelmsford, MA, USA). According to HSE, the MFs can be stored in a refrigerator for up to six months from preparation. All the connections between the mixing chamber and the sampling devices were made using Fluran, an inert fluorelastomer, tubing (Integra Companies, Inc., Devens, MA, USA). Airchek Samplers, model 224-52 from SKC Inc. (PA, USA), were used to produce a flow rate of 1.0 L min^{-1} , and the calibration was done with a Gilibrator bubble flow meter (Gilian Instruments, West Caldwell, NJ, USA).

Work-up procedure

After the experiments, the sample solutions contained in the bubblers were evaporated to dryness in a TurboVap LV from Zymark (Hopkinton, MA, USA). The dry residues were dissolved in 2.0 mL of dimethylformamide (DMF) (10% v/v) in acetonitrile (ACN). For each cassette, the MFs were desorbed immediately after sampling to prevent the loss of isocyanates owing to side reactions. The two MFs in each cassette were desorbed simultaneously in the same vessel containing 3.0 mL of the DMF solution. One hour of continuous lateral agitation (Eberbach Corporation, Ann Arbor, MI, USA) was necessary.

Sampling device comparison

Three equidistant sampling ports divided into two using “T” connectors were used to take six samples simultaneously from the mixing chamber. In a comparison, MFs, bubblers backed by MFs, and bubblers were simultaneously used for the sampling.

The bubbler/MFs system was used to evaluate the breakthrough of the two other systems. Three pyrolyses, with permutation of the sampling ports, were performed to obtain six samples for each sampling configuration. Each sample was analyzed three times using HPLC/ESI-MS/MS. 8.75 mg of car paint was pyrolyzed during each experiment to obtain a total NCO concentration, corresponding approximately to two times the HSE's VEMP. HNCO was excluded from the total NCO concentration because it is not considered an organic isocyanate.

HPLC/ESI-MS/MS

Tandem mass spectrometry detection was chosen over ultraviolet, electrochemical or fluorescence detection for its selectivity that reduces the risks of interferences between the isocyanates and the large amount of compound generated during thermal degradation of car paint. A Triple quadrupole (TSQ) serial 700 mass spectrometer (Finnigan MAT, San Jose, CA, USA) was used in the electrospray mode monitoring positive ions (ESI⁺). For all urea derivatives, the parent ion was the molecular ion (M+H)⁺, except for the HDI-MOPIP derivative where it was the double-charged ion (M+2H)²⁺. In all cases, the daughter ion was the MOPIP fragment at $m/z = 193$. The mass spectrometer was connected to an HPLC series 1100 apparatus from Hewlett Packard (Montreal, Canada). The analytical parameters for HPLC and ESI-MS/MS are summarized in Table 6-1.

Table 6-1. HPLC and ESI-MS/MS parameters

HPLC		ESI-MS/MS	
Column:	Phenomenex, Luna, C18(2) Length: 150 mm Internal diameter: 2.0 mm Particle diameter : 3 μm	ESI:	Spray: 4.00 kV Capillary temperature: 220 $^{\circ}\text{C}$ Sheath gas: 483 Pa Auxiliary gas: 5 L min^{-1}
Flow rate:	0.2 mL min^{-1}	MS/MS:	Capillary potential: 4.2 V Tube lens potential: 42.5 V Octapole offset voltage: -3.0 V Scan time: 0.23 s Peak width: ± 0.1 amu Collision cell (Ar): 0.2 Pa
Injection:	1 μL		
Mobile phases:	ACN + 0.12% formic acid H_2O + 0.12 % formic acid		
Gradient:	0-10 min \rightarrow 10-70% ACN 10-20 min \rightarrow 70% ACN		

Chemicals

Formic acid (96%) was from Aldrich (Milwaukee, WI, USA), HPLC-grade toluene and water were from Merck (Darmstadt, Germany), HPLC-grade ACN was from Fisher Chemicals (Fair Lawn, NJ, USA), and HPLC-grade methanol and reagent-grade DMF were from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA). The standard MOPIP derivatives of the isocyanates were prepared in our laboratory as described earlier [10]. Accurately weighed amounts of each urea derivative were dissolved in DMF and further diluted in ACN.

Car paint preparation

The polymer studied was a clear coating for the car industry made from isocyanurate, the cyclic trimer of HDI, reacted with a hydroxyl-functional polyacrylate resin. Immediately after its two components were mixed, the paint was air sprayed on

stainless steel plates. Spraying was similar to that used for a car body. Bayer (Coatings Division, Pittsburgh, PA) performed these operations. After air-drying, approximately 32 mg of paint/cm² was on each plate. For the analysis, the paint samples were taken from the plates using a blade and weighed on a microbalance (Mettler M3, Zürich, Switzerland).

Results and discussion

Chromatography

A chromatogram obtained during the analysis of the isocyanates collected on the two MFs of a cassette is shown in Figure 6-2. An increase in sensitivity and a better peak shape were obtained by using a gradient allowing the elimination of the excess MOPIP before the elution of the MOPIP derivatives. Owing to their close m/z ratio, the signal of the double-charged HDI-MOPIP derivative ($m/z=277$) overlaps the signal of single-charged Prop-i-MOPIP derivative ($m/z=278$). It was therefore necessary to separate these compounds in the HPLC apparatus before MS analysis for an accurate quantification.

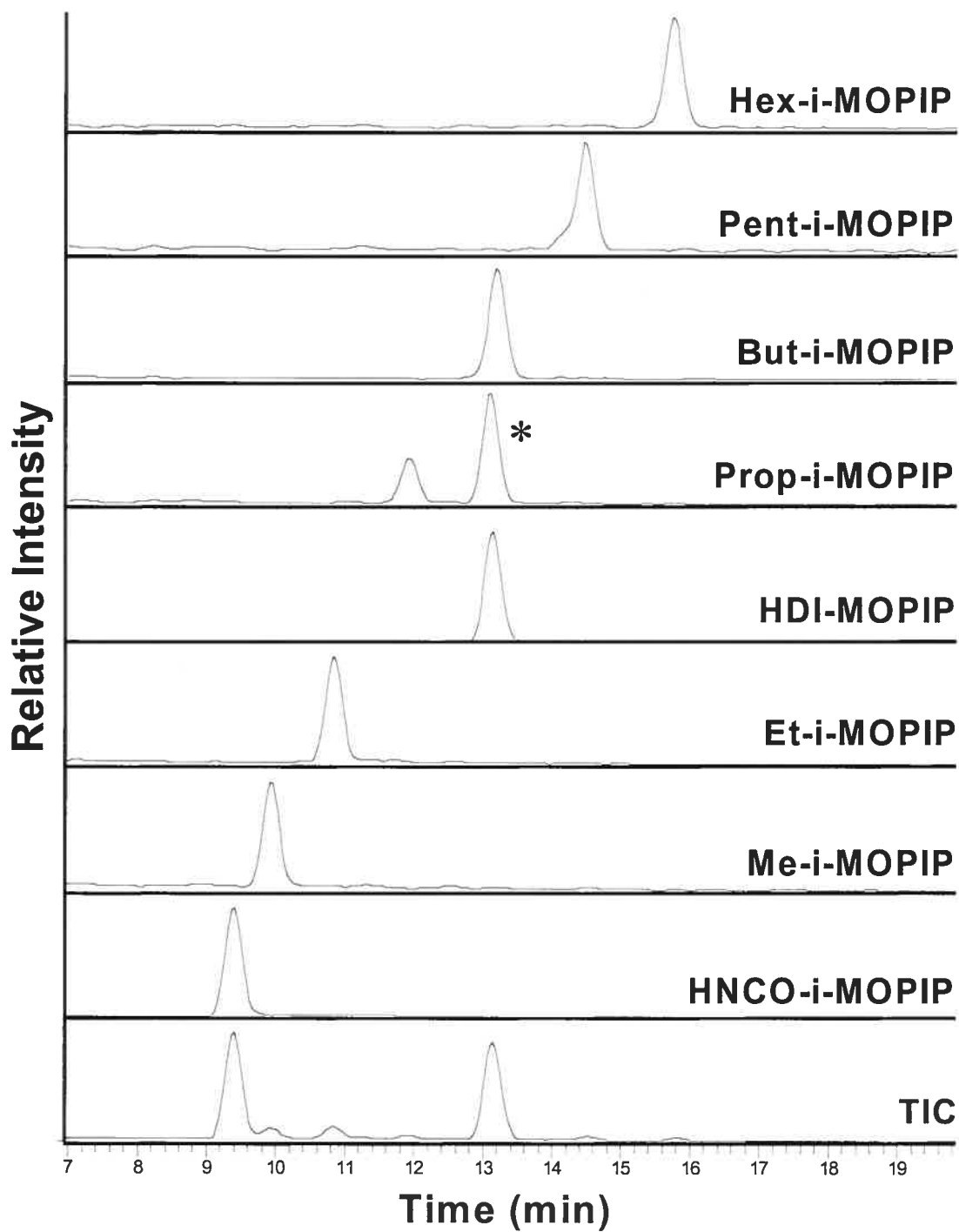


Figure 6-2. Chromatogram; Car paint, DIN 53436 (N₂) 473 °C; sampling with MFs; daughter mode ($m/z=236, 250, 264, 277, 278, 292, 306, 320 \rightarrow 193$)

* HDI-MOPIP is observed on the same curve as Prop-i-MOPIP

Quantification and recovery

All the analytical parameters are summarized in Table 6-2. Six solutions containing HNCO-MOPIP, Me-i-MOPIP, Et-i-MOPIP, Prop-i-MOPIP, But-i-MOPIP, Pent-i-MOPIP, Hex-i-MOPIP and HDI-MOPIP in the $0.013 \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ to $0.52 \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ range for the monoisocyanates and $0.026 \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ to $1.04 \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ for the HDI were prepared and analyzed three times to obtain practically linear calibration curves ($n = 21$). The repeatability for each isocyanate was calculated from four different concentrations, spread over the entire calibration curve and analyzed six times. The same analysis was repeated on three different days, by the same person and on the same instrument, to evaluate the precision. The instrumental detection limits, defined as three times the standard deviation, were evaluated at the lowest point on the calibration curves ($n = 8$). The work-up procedure efficiency was evaluated by spiking each of the two MFs of six cassettes with $50 \mu\text{L}$ and six bubblers with $66.7 \mu\text{L}$ of a solution containing $3.87 \mu\text{g(NCO) mL}^{-1}$ of each urea derivative in ACN. The recovery of MOPIP-derivatives after the work-up procedure following the sampling with MFs or bubblers is similar and the loss is less than 8%.

Table 6-2. Analytical parameters for the isocyanates

Parameters	HNCO	Me-i	Et-i	Prop-i	But-i	Pent-i	Hex-i	HDI
Correlation coefficient	0.9994	0.9993	0.9987	0.9974	0.9996	0.9990	0.9994	0.9993
Reproducibility (%)	97.7	96.7	97.4	98.1	96.3	97.6	97.4	95.4
Precision (%)	96.9	96.7	96.8	98.0	96.8	97.0	96.7	94.9
LOD (ng(NCO) mL ⁻¹)	3.0	2.6	2.5	1.8	2.3	2.3	2.2	2.9
LOD ($\mu\text{g(NCO) m}^{-3}$)*	0.60	0.52	0.49	0.37	0.46	0.46	0.44	0.59
Recovery, MFs (%)	96.6 \pm 5.9	99.1 \pm 2.2	96.6 \pm 1.9	95.2 \pm 1.4	96.7 \pm 3.0	96.4 \pm 3.1	95.8 \pm 3.0	95.0 \pm 3.0
Recovery, bubblers (%)	101.1 \pm 3.5	94.0 \pm 1.9	94.3 \pm 1.8	91.9 \pm 2.5	95.4 \pm 2.3	97.2 \pm 2.8	95.6 \pm 3.1	94.6 \pm 3.0

* For a 15 L air sample when the filters are desorbed in 3 mL

Sampling device comparison

The results obtained with the three sampling configurations are shown in Figure 6-3. The total NCO concentrations, excluding HNCO, were $41.2 \mu\text{g m}^{-3}$ for the MFs, $42.7 \mu\text{g m}^{-3}$ for bubbler/MFs, and $41.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for the bubbler. The efficiency of the sampling devices was thus evaluated at approximately two times the HSE's VEMP, the worst condition for breakthrough in the targeted sampling range. According to the uncertainty measured for each isocyanate ($\pm\sigma$, $n = 6$) shown in Figure 6-3, no significant difference was observed in the sampling yield by using either of the sampling devices tested. A significant breakthrough of the MFs or the bubblers would have been detected by an increase in the relative yield obtained with the bubbler/MFs configuration, because the MFs and the bubblers do not have the same deficiencies. MFs can be deficient in the presence of large particles ($> 10 \mu\text{m}$), whereas bubblers can be deficient in the presence of small particles ($< 2 \mu\text{m}$).

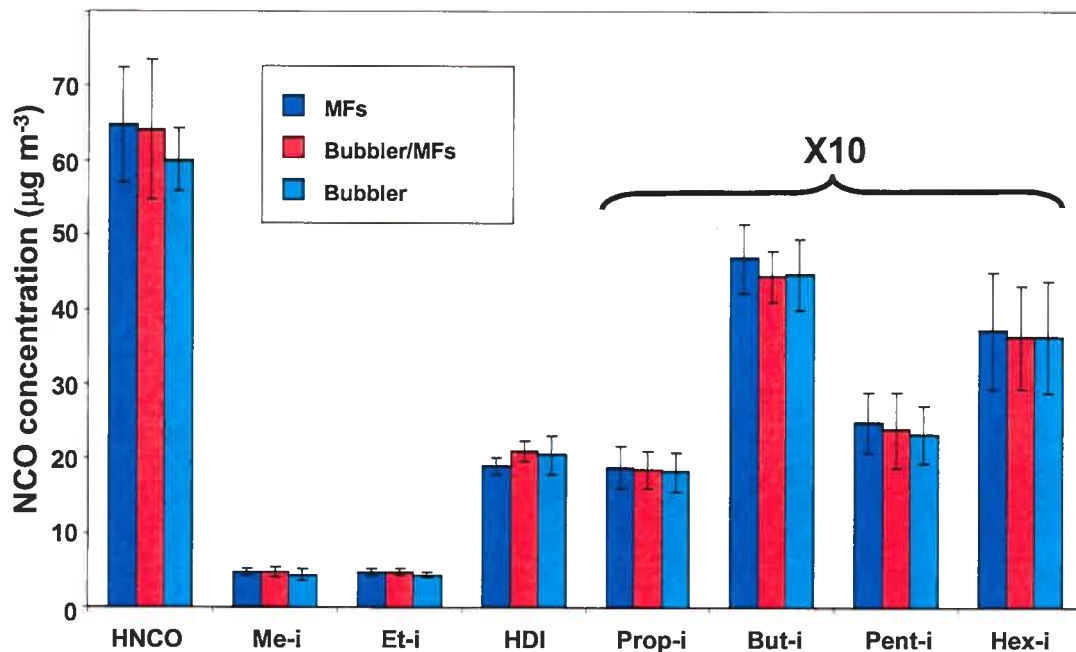


Figure 6-3: Comparison between the sampling strategies for the collection of the eight most abundant isocyanates generated during the thermal degradation of car paint

Isocyanate emission yield

Under the thermal degradation conditions used and according to the results obtained with the MFs ($n = 6$), the emission yields for the isocyanates analyzed, expressed in mg of isocyanate generated per g of polymer degraded, were: 6.24 ± 0.74 for HNCO, 0.60 ± 0.07 for Me-i, 0.75 ± 0.07 for Et-i, 0.36 ± 0.05 for Prop-i, 1.04 ± 0.10 for But-i, 0.63 ± 0.11 for Pent-i, 1.06 ± 0.22 for Hex-i and 3.58 ± 0.22 for HDI.

Conclusion

Owing to their convenience and their efficiency evaluated under thermal degradation conditions in laboratory, cassettes containing MFs seem to be the best choice for sampling isocyanates in workplaces where thermal degradation of car paint occurs. However, many factors including the industrial process itself, the ventilation and the temperature can affect the aging of the gaseous effluent containing the isocyanates, and thus the distribution of the aerosol particles. Validations using the three sampling configurations in the workers' breathing zone will thus be needed in workplaces during different processes such as welding, grinding and cutting to verify whether the MFs maintain the same efficiency as in laboratory. We also must keep in mind that the method developed gives only an exposure indicator that cannot be compared directly to any exposure limit because only the eight most abundant isocyanates generated during the thermal degradation of the car paint are analyzed. Moreover, the different isocyanates may not have exactly the same toxicity.

Acknowledgments

This study was possible due to the financial support of the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT). Finally, we

especially thank Bayer (Coatings Division, Pittsburgh, PA) for the samples, and Mr. Yves Cloutier for his assistance in the design of the thermal degradation device.

References

1. Henriks-Eckerman, M.-L., Välimaa, J.; Rosenberg, C.; Peltonen, K.; Engström, K. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 717.
2. Karlsson, D.; Dahlin, J.; Skarping, G.; Dalene, M. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 216.
3. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 462.
4. Tinnerberg, H.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1997**, *122*, 275.
5. Sari-Minodier, I.; Charpin, D.; Signouret, M.; Poyen, D.; Vervloet, D. *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, *41*, 582.
6. Raulf-Heimsoth, M.; Baur, X. *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 137.
7. Health and Safety Executive General COSHH ACOP (Control of Substances Hazardous to Health). *Control of Substances Hazardous to Health Regulations 1994: Approved Codes of Practice L5*, HSE Books: Sheffield, UK, 1997.
8. Pauluhn, J. «A Mechanistic Approach to Assess the Inhalation Toxicity and Hazard of Aliphatic Monoisocyanates» dans *Assessment of Inhalation Hazards*, édité par: Mohr, U.; Bates, D.V.; Dungworth, D.L.; Lee, P.N.; McClellan, R.O.; Roe F.J.C., Springer-Verlag: New York, 1989, p.119-128.
9. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70*, 505.
10. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Pauluhn, J.; Bertrand, M.J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 791.
11. Streicher, R.P.; Kennedy, E.R.; Lorberau, C.D. *Analyst*, **1994**, *119*, 89.

12. Brenner, K.S.; Dharmarajan, V.; Maddison, P. «Sampling and Analysis» dans *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*, édité par: Allport, D.C.; Gilbert, D.S.; Outterside, S.M., John Wiley & Sons: Chichester, Angleterre, 2003, p. 358-422.
13. Karlsson, D.; Spanne, M.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst*, **1998**, *123*, 117.
14. HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK, 1999.
15. ASTM (American Society for Testing and Materials), *Standard Test Method for Determination of Gaseous Hexamethylene Diisocyanate (HDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in Workplace. Designation: D6562-00*, West Conshohocken, PA, 2000.
16. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G.; Marand, A. *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 432.
17. Karlsson, D.; Dalene, M.; Skarping, G. *Analyst* **1998**, *123*, 1507.
18. Zweigbergk, P.V.; Lindahl, R.; Östin, A.; Ekman, J.; Levin, J.-O. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 663.
19. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil I-Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur*, DIN: Berlin, Allemagne, 1981.
20. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil II-Verfahren zur Thermischen Zersetzung*, DIN: Berlin, Allemagne, 1986.

21. DIN (Deutsches Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil III-Entwurf-Verfahren zur Inhalations-Toxikologischen Untersuchung Thermischer Zersetzungsprodukte*, DIN: Berlin, Allemagne, 1989.

Chapitre 7: Discussion générale et conclusions

La revue de la littérature a démontré la nécessité de développer et de valider une technique d'échantillonnage permettant de collecter les isocyanates émis lors de la combustion de la peinture automobile. Pour ce faire, une bonne connaissance des isocyanates susceptibles d'être générés était essentielle.

Une approche systémique permettant d'étudier les différentes phases de la combustion des polymères en général a été élaborée (Article 5, Annexe A) et appliquée à la peinture automobile. Cette approche a permis de suivre, étape par étape, les transformations subies par les isocyanates générés lors du craquage thermique de la peinture avant leur émission dans l'air.

7.1 Identification des produits de craquage thermique de la peinture automobile par Py/MAB(N₂)-MS (Article 1, Chapitre 3)

Lors de la première étape de l'approche systémique, des expériences de Py/MAB(N₂)-MS ont été effectuées sur la peinture automobile. Lors de ces analyses, la pyrolyse du polymère a été effectuée selon trois plateaux de température consécutifs à 200, 500 et 800 °C de manière à séparer l'émission des produits de dégradation thermique en trois phases.

Lors de la première phase à 200 °C (Figure 3-5, p. 88), du xylène et du triméthylbenzène ont été détectés. Ces solvants, utilisés lors de l'application de la peinture, sont demeurés emprisonnés dans le réseau moléculaire suite à la polymérisation.

Par la suite, lors de la deuxième phase à 500 °C (Figure 3-6A, p. 89), différentes substances inconnues ont été observées ($m/z = 138, 322$ et 351). Pour obtenir de

l'information structurale sur ces composés, l'analyse du polymère a été reprise avec deux autres gaz MAB plus énergétiques (Ar(11,6eV) et He(19,8eV)) (Figures 3-6B et 3-6C, p. 89) de manière à fragmenter ces molécules. Même si ces résultats n'ont pas permis d'identifier ces substances, il a été observé que l'ion moléculaire à $m/z = 351$ perd un groupement éthyle pour former un fragment à $m/z = 322$. Ce dernier semble ensuite perdre cinq groupements méthylène pour former un autre fragment à $m/z = 252$.

Finalement, lors de la troisième phase à 800 °C (Figure 3-10, p. 96), plusieurs isocyanates ont été générés lors du craquage thermique du polymère. De l'isocyanate de méthylène, de l'isocyanate d'éthylène, du Prop-i et du But-i ainsi que du HNCO ont été observés. Toutefois, d'autres isocyanates, émis à de plus faibles concentrations, n'ont peut-être pas été détectés à cause de l'important signal de fond.

7.2 Identification des additifs présents dans la peinture automobile par Py/MAB(N₂)-MS (Article 2, Chapitre 4)

Afin d'identifier les ions inconnus ($m/z = 138$, 322 et 351) détectés lors de la deuxième phase de la pyrolyse de la peinture automobile (500 °C) et ainsi vérifier qu'il ne s'agissait pas d'isocyanates, les expériences de Py/MAB(N₂)-MS ont été reprises avec des échantillons de masse plus élevée (Figure 4-2A, p. 107). Les ions inconnus se sont avérés provenir de deux stabilisateurs UV: le *Bis*(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)sébacate (BPPS) et le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylphénol (BTPP) (Figure 4-3, p. 108). La Py/MAB(N₂)-MS a donc été présentée comme une approche innovatrice pour l'identification d'additifs dans des polymères.

Le BPPS a été identifié grâce à la détection de son ion moléculaire ($m/z = 508$) et d'un fragment caractéristique ($m/z = 493$) produit suite à la perte d'un groupement méthyle occasionnée par un clivage α . L'observation de ces deux ions nécessitait la douceur de l'ionisation MAB(N₂), car même une technique d'ionisation aussi douce

que CI (simulée par MAB(Ar)) ne permettait pas l'observation de ces ions (Figure 4-2B, p. 107). L'ion inconnu avec un rapport m/z de 138, observé dans le premier article, s'est avéré être un fragment de cet additif, probablement généré suite à une réaction de craquage thermique (Réaction 30, page 108) suivie par un clivage α (Réaction 31, page 108).

Le BTPP a aussi été identifié à l'aide de son ion moléculaire ($m/z = 351$). Par ailleurs, la perte du groupement éthyle d'un de ses deux groupements di-*tert*-pentyle explique la présence du fragment à $m/z = 322$. De plus, la perte subséquente du deuxième groupement di-*tert*-pentyle en entier explique la présence du fragment à $m/z = 252$ observé avec MAB(He) dans le premier article (Figure 3-6C, p 89).

Les résultats présentés dans le deuxième article ont donc permis d'identifier l'ensemble des substances inconnues détectées lors de la deuxième étape de la pyrolyse (500 °C) réalisée dans le premier article.

7.3 Pyrolyse de la peinture automobile à pression atmosphérique dans la fournaise DIN 53436 (Article 3, Chapitre 5)

La pyrolyse de la peinture automobile, en atmosphère inerte, a été effectuée dans une fournaise de laboratoire de type DIN 53436. Au cours de cette expérience, les isocyanates générés lors du craquage thermique du polymère sont demeurés dans le milieu réactionnel suffisamment longtemps pour se transformer suite à des réactions secondaires. Du HNCO, du HDI, les isocyanates aliphatiques allant du Me-i au Hex-i, les isocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène ainsi que différents isomères de structure de ces isocyanates ont été détectés (Figures 5-3A et 5-4, pp. 128 et 129). Jusqu'à présent, la formation d'isocyanates alcéniques ainsi que d'isomères de structure des isocyanates aliphatiques, lors de la dégradation thermique de la peinture automobile, n'a été mentionnée dans aucune autre étude. Excepté l'isocyanate d'éthylène, tous les

isocyanates observés lors des expériences de Py/MAB(N₂)-MS ont aussi été observés lors des expériences de pyrolyse dans la fournaise DIN 53436, d'où une cohérence entre les résultats. Par ailleurs, l'isocyanate de méthylène formé lors du craquage thermique de la peinture peut être l'initiateur de réactions secondaires radicalaires ayant conduit à la formation des isomères de structure des isocyanates aliphatiques ainsi que des isocyanates alcéniques.

7.4 Combustion de la peinture automobile à pression atmosphérique dans la fournaise DIN 53436 (Article 3, Chapitre 10)

L'analyse de la peinture automobile dans la fournaise DIN 53436 a été reprise en présence d'air de manière à étudier l'effet de l'oxygène sur les isocyanates générés lors de la dégradation thermique du polymère (Figure 5-6, p. 135). Tous les isocyanates détectés lors de la pyrolyse en atmosphère inerte ont été observés, mais à des concentrations environ dix fois plus faibles. L'oxygène a probablement détruit une portion importante des isocyanates lors de réactions de combustion complète.

Il est important de mentionner que différents facteurs comme la température de dégradation et la ventilation peuvent affecter l'abondance relative des différents isocyanates émis lors de la combustion de la peinture automobile.

Contrairement aux études réalisées en milieu de travail par d'autres chercheurs et présentées à la section 1.4.2, l'émission d'isocyanates aromatiques n'a pas été observée lors de la combustion de la peinture automobile. Ces isocyanates pourraient provenir de la dégradation thermique d'une autre composante de la pièce de carrosserie comme la couche d'apprêt qui se situe entre le métal et la peinture.

7.5 Détermination des isocyanates émis dans l'air lors de la dégradation thermique de la peinture automobile (Article 4, Chapitre 6)

Jusqu'à présent, les techniques d'échantillonnage utilisées par les autres chercheurs pour collecter les isocyanates émis lors de la dégradation thermique de la peinture automobile reposent sur des barboteurs. Ces derniers ne sont pas pratiques à cause de leur poids, de leur fragilité, et des solvants toxiques et inflammables qu'ils contiennent. Pour cette raison, une technique d'échantillonnage sans solvant, développée par le HSE (Tableau 1-1) pour collecter les diisocyanates utilisés lors de la polymérisation, a été adaptée pour l'échantillonnage de huit des isocyanates (HNCO, HDI, Me-i à Hex-i) émis le plus abondamment lors de la dégradation thermique de la peinture automobile selon les résultats obtenus lors de l'approche systémique. Cette technique repose sur des cassettes contenant un filtre de fibre de verre imprégné dans une solution de MOPIP (MF) (10 mg mL^{-1}). Afin d'obtenir une bonne efficacité de collection pour les isocyanates les plus volatils (HNCO, Me-i et Et-i), deux filtres imprégnés de MOPIP (MFs) ont dû être placés en série dans chaque cassette au lieu d'un seul.

Lors de la dégradation thermique de la peinture automobile, une fraction des isocyanates peut être émise sous forme d'aérosols de condensation. Cela peut être problématique car, tel que mentionné dans l'introduction, les MFs perdent de leur efficacité de dérivation en présence d'aérosols supérieurs à $10 \mu\text{m}$ alors que les barboteurs perdent de leur efficacité de collection en présence d'aérosols inférieurs à $2 \mu\text{m}$. Pour cette raison, au cours du processus de validation, la cassette contenant deux MFs a été comparée à un barboteur contenant une solution de MOPIP (1 mg mL^{-1}) et à un barboteur contenant une solution de MOPIP suivi par une cassette contenant deux MFs en série. Le système barboteur/MFs servait de référence, car il permet d'échantillonner l'ensemble des aérosols.

Afin de comparer les trois techniques d'échantillonnage, la pyrolyse de la peinture automobile a été effectuée dans la fournaise DIN 53436 de manière à générer un effluent contenant environ $40 \mu\text{g}$ de fonctions NCO par m^3 , ce qui correspond à deux fois la VEMP du HSE (Section 1.2.6). En tenant compte de l'incertitude des mesures, le même taux de récupération a été obtenu, pour chacun des huit isocyanates analysés, avec les trois techniques d'échantillonnage comparées (Figure 6-3, p. 151). Ces résultats suggèrent que les isocyanates analysés se retrouvent de façon négligeable dans les aérosols de condensation supérieurs à $10 \mu\text{m}$ ou inférieurs à $2 \mu\text{m}$, ce qui peut s'expliquer par leur grande volatilité.

La technique HPLC/ESI-MS/MS développée pour analyser les échantillons obtenus avec les cassettes contenant deux MFs permet d'obtenir des limites de détection se situant entre $0,37$ et $0,60 \mu\text{g(NCO)} \text{m}^{-3}$ pour les différents isocyanates analysés. La VEMP du HSE étant de $20 \mu\text{g(NCO)} \text{m}^{-3}$, cette méthode est suffisamment sensible pour évaluer convenablement la qualité de l'air dans les différents environnements de travail où peut survenir la dégradation thermique de la peinture automobile.

Lors de l'évaluation de l'exposition des travailleurs aux isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile, la réglementation québécoise n'est pas applicable. En effet, bien que tous les isocyanates générés soient nocifs, seulement le Me-i et le HDI sont réglementés (Section 1.2.6). Pour cette raison, au cours de cette recherche, la norme d'exposition du HSE, qui réglemente simultanément l'ensemble des isocyanates, a été utilisée comme référence.

7.6 Travaux futurs

Lors de la dégradation thermique de la peinture automobile en milieu de travail, plusieurs facteurs comme le procédé (soudure, meulage, ...), la température de dégradation et la ventilation peuvent affecter l'émission des isocyanates (concentration, granulométrie des aérosols, ...). Pour cette raison, l'efficacité de

collection des cassettes contenant des filtres imprégnés de MOPIP devra être vérifiée en milieu de travail, lors de différents procédés de dégradation thermique, pour confirmer les résultats obtenus en laboratoire avec la fournaise DIN 53436.

Une fois validées sur le terrain, les cassettes avec des filtres imprégnés de MOPIP seront utilisées par les intervenants du réseau québécois de prévention pour évaluer la qualité de l'air dans les différentes entreprises du Québec où la dégradation thermique de peinture automobile peut survenir.

Les résultats obtenus avec la fournaise DIN 53436 montrent la grande variété des isocyanates pouvant être émis lors de la dégradation thermique de la peinture automobile. Lors d'analyses de routine, la détermination de l'ensemble de ces isocyanates peut devenir très laborieuse. Pour cette raison, un indicateur d'exposition, utilisant la concentration de seulement quelques isocyanates choisis selon leur abondance et leur toxicité, sera déterminé pour évaluer la qualité de l'air. Cette approche est déjà couramment utilisée lors de l'analyse de mélanges complexes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Finalement, l'approche systémique développée au cours de cette recherche sera utilisée pour étudier la dégradation thermique de d'autres polymères comme le caoutchouc et l'urée/formaldéhyde.

**Annexe 1: Approche systémique pour l'étude de la dégradation
thermique des polymères**

Article 5

**Investigating the Thermal Degradation of Polymers:
A Systemic Approach**

Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J.

Appl. Occup. Environ. Hyg. **2003**, *18*, 724.

The thermal degradation of polymers – whether natural or synthetic – is of concern because potentially injurious compounds can be generated during the combustion process. For example, apart from the common combustion gases, thermal degradation of polyurethane can generate isocyanates, and the pyrolysis of rubber can produce aldehydes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Additionally, burning of wood can produce acrolein and formaldehyde in lethal concentrations. The thermal degradation of polymers can occur during many industrial processes such as curing, welding and flame lamination. To choose adequate sampling devices, it is important to have a proficient knowledge of the hazardous compounds that can be generated during combustion processes.

Two main approaches are generally used to study thermal degradation of polymers in the laboratory: (1) carrying out pyrolysis (Py) inside a mass spectrometer (MS), and (2) use of a laboratory-scale furnace coupled with a sampling device (impinger, absorbent, etc.). Until recently these techniques, each giving only partial information relative to the combustion of polymers, have been used separately. Py/MS gives information about the products produced from the cracking of polymers, whereas the laboratory-scale furnace provides data about the chemical transformations (including side reactions) of the compounds generated during cracking. These techniques are thus complementary and are the basis of the systematic approach proposed to obtain an overview of the thermal degradation of any polymer. For this procedure a mass spectrometry technique using a new kind of ionization, metastable atom bombardment (MAB), and a standardized laboratory-scale furnace (Deutsches Institut für Normung (DIN) 53436 tube furnace) are used.

Background

The thermal degradation of polymers can be separated into three conceptually distinctive steps: primary, secondary and tertiary reactions (Figure A-1). During the primary reactions, we have the cracking of the polymer. This consists of the rupture

of the polymer chains, without consideration of any side reactions, to generate volatile molecules. During the secondary reactions, the compounds generated during cracking undergo intramolecular, intermolecular and partial oxidation reactions. Thus, many kinds of processes such as isomerization, dehydrogenation and dehydration can occur. Finally, the products generated during the primary and secondary reactions can undergo complete oxidation through the tertiary reactions to generate inorganic gases (NO , NO_2 , CO_2 , etc.) and water.

The identification of compounds generated during any of the three steps of the thermal degradation can help to identify the compounds generated during the other steps. Moreover, as shown in Figure A-1, all the compounds generated in the primary and secondary reactions can possibly survive the subsequent reactions and may be found in the effluent. The systematic approach that is proposed allows for the study of each of these steps independently.

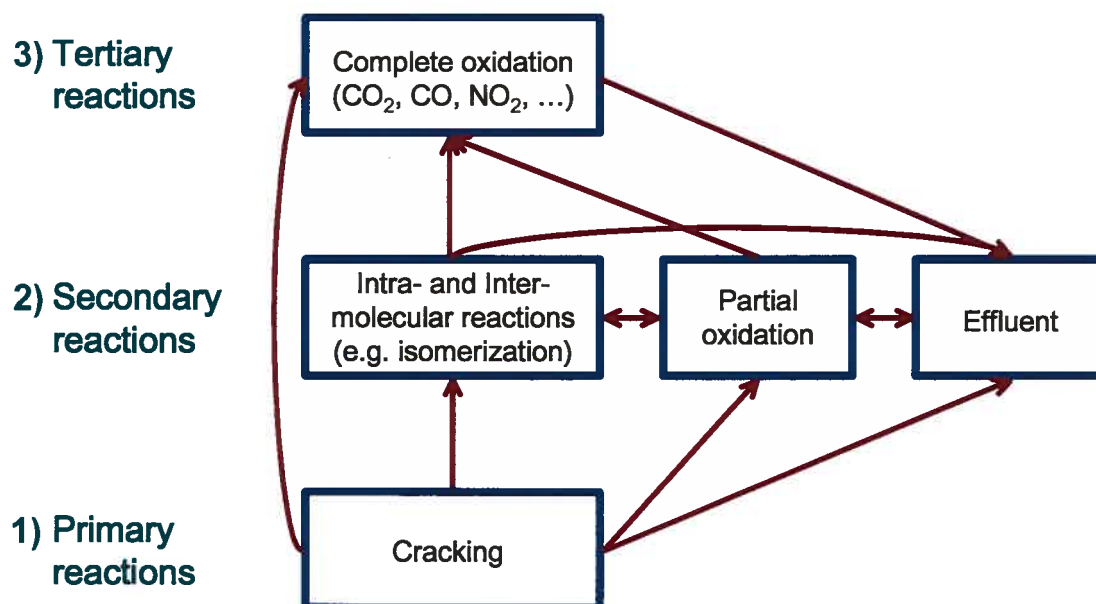


Figure A-1. Polymeric thermal degradation

Mass Spectrometry

The pyrolysis of a polymer inside the ionization chamber of a mass spectrometer allows for the analysis of compounds generated during cracking. This is possible because the high vacuum inside the mass spectrometer quickly removes the species generated from the reaction medium before any side reactions can occur.

Several mass spectrometry techniques have been used to analyze the products generated during the thermal degradation of polymers. Pyrolysis combined with electron ionization (EI, 70 eV) [1,2] and chemical ionization (CI) [3] has been used to analyze polymer formulations. In addition, some studies related to the behavior of flame-retarded polyurethanes in fire situations, using laser pyrolysis mass spectrometry (LP/MS), have been done by Price *et al.* [4,5]. For these experiments, pyrolysis was carried out using an Nd-glass laser, and the generated products were ionized by EI. Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) [6] has also been used to study the thermal degradation of polymers. The benefit of MALDI-MS, compared to the other techniques, is that it analyzes the non-volatile residues generated after the thermal degradation of the polymer, rather than the gaseous species emitted. Unfortunately, identification of the products generated during cracking is difficult with all the techniques mentioned thus far, because the excess energy transmitted during ionization causes fragmentation. If the same fragment can be generated by both ionization and thermal degradation, it becomes difficult to ascertain its origin. It is therefore important to use soft ionization techniques, which produce mostly molecular ions, for determining the products emitted during the thermal degradation of a polymer.

Ballistreri *et al.* [7,8] have used low energy EI (18 eV) to reduce the fragmentation generated by ionization. To differentiate between thermal and EI-induced degradation mechanisms in the mass spectra of polyurethanes, these researchers have preliminarily studied the EI-induced fragmentation behavior of low-molecular-mass

model compounds. The problem with this approach is that the identification of a fragment generated during ionization using model compounds does not exclude the possibility that the same fragment is also generated during pyrolysis.

Ionization by metastable atom bombardment

A new ionization technique, recently developed by Dephy Technologies (Montréal, Québec, Canada), allows better control of the ionization energy and decreases the extent of fragmentation occurring during ionization. This technique, called metastable atom bombardment (MAB) [9], is based on Penning ionization [10]: an electrophilic reaction of a metastable species with an analyte (here being a compound with an ionization potential lower than the energy of the metastable state). The metastable species attacks the highest occupied molecular orbital of the analyte, from which an electron is transferred into a vacant orbital of the metastable species. Simultaneously, an electron from the outer shell of the metastable species is ejected into a continuum state. The highest quantity of energy that becomes available in the analyte after ionization is the difference between the energy of the metastable species and the ionization potential of the analyte. Thus, MAB ionization modulates fragmentation by using different ionization gases that generate their own distinctive metastable states, and transmit a known amount of discrete energy to analyte species. In increasing order of metastable state energies, the commonly used MAB gases are as follows [11]:



In general, when using soft ionization gases such Xe or N₂, only molecular ions are observed in MAB-MS spectra of organic molecules. Furthermore, for organic molecules such as pesticides, herbicides and PAHs, detection limits using MAB are in the low femtograms range. Thus, it is to be expected that the detection limit for thermal degradation products will be in a similar range. In the case of the thermal

degradation of a methylenediphenyldiisocyanate (MDI)-based polyurethane, it has been shown that MAB(N₂) eliminates all the fragmentation occurring during ionization. This contrasts with EI (10 eV) [12], where some fragments appear on the mass spectra. This MAB ionization source has been previously used to analyze bacteria [13], toxins [14], explosives [15], and 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI)-based polyurethane [16].

DIN 53436 tube furnace

After the identification of the products generated during the primary reactions with the mass spectrometer, the Deutsches Institut für Normung (DIN) furnace [17,18] (Figure A-2) is adequate to study the secondary and the tertiary reactions. With this apparatus, the compounds generated during the thermal degradation remain in the reaction medium for an amount of time long enough (a few seconds) to allow secondary reactions. This combustion device, described in the German standard DIN 53436 [19-21], is characterized by an annular tube furnace moving along a quartz tube at a constant temperature in the range 200 °C to 1000 °C. The length of this quartz tube is about 1200 mm, and its external diameter is about 40 mm; its wall thickness is 2 ± 0.5 mm. The furnace travels at a standardized speed of 10 mm min^{-1} in the direction opposite to the primary gas stream. Therefore, the decomposition of the polymer takes place in an airflow current that is counter to the flame propagation in order to prevent uncontrolled preheating effects by combustion products. After appropriate dilution, sampling of the effluent is done from a mixing chamber coupled with the DIN furnace. The choice of the sampling device (e.g., impinger, sorbent tube) and derivatizing reagents is influenced by the results obtained using mass spectrometry. Indeed, the identification of compounds generated during cracking help to anticipate the generation of other compounds during the secondary reactions occurring in the DIN furnace. Among the eight standard furnaces described in the ISO TR 9122-4 Technical Report [22], the DIN 53436 tube furnace was chosen

because it is the only one that can generate an effluent of constant composition for a long enough period of time.

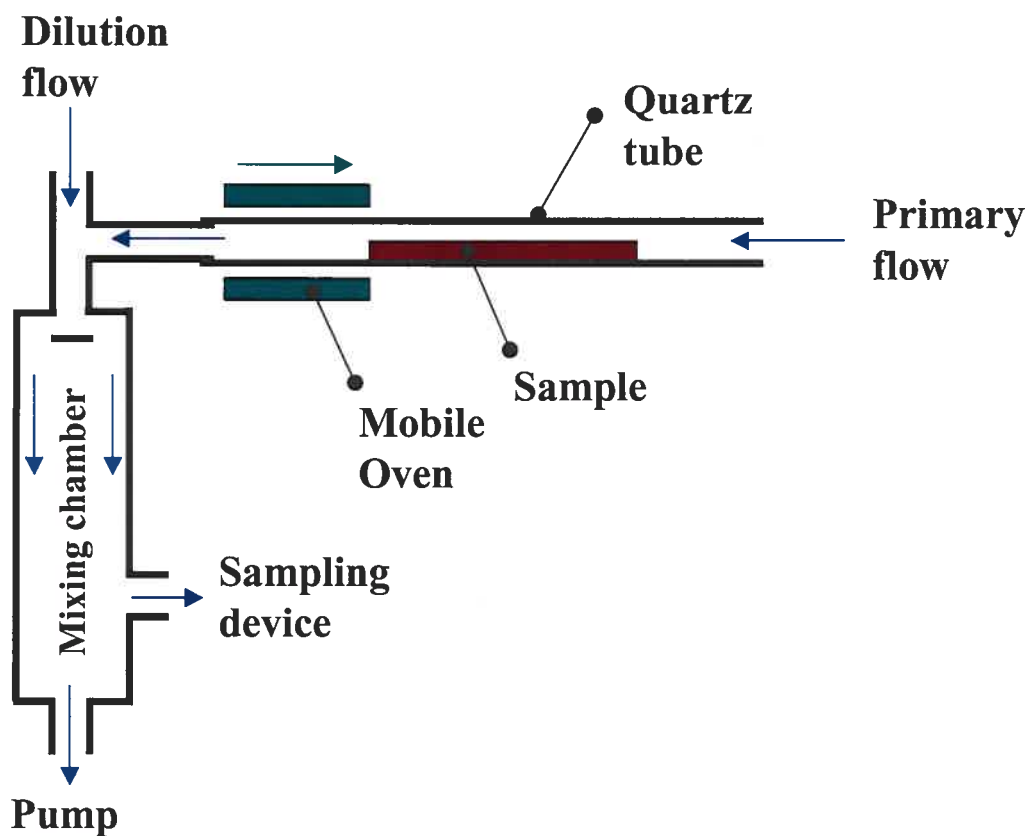


Figure A-2. DIN 53436 tube furnace and mixing chamber

To simultaneously generate only those compounds resulting from the primary and secondary reactions (without unwanted partial oxidation reactions), the DIN furnace can be used with an inert primary flow (N_2 or Ar). When a small quantity of oxygen is added to the primary flow, partial oxidation reactions also occur. Finally, when the combustion is done under air, all the primary, secondary and tertiary reactions occur simultaneously. Table A-1 summarizes the systematic approach proposed.

Table A-1: Reactions observed for the proposed experiments

Experiments	Reactions observed
Py/MAB-MS	Primary reactions
DIN(N ₂)	Primary + secondary reactions (without partial oxidation)
DIN (low O ₂)	Primary + secondary reactions
DIN (air)	Primary + secondary + tertiary reactions

Preliminary results

The systematic approach has been applied to the thermal degradation of a 1,6-hexamethylenediisocyanate (HDI)-based polyurethane. The isocyanates detected during the first two steps of the systematic approach are presented in Table A-2. The compounds generated during the primary reactions (Py/MAB-MS) undergo secondary reactions during the DIN (N₂) experiment to generate alkenyl isocyanates and structural isomers of aliphatic isocyanates. To study the partial oxidation reactions, a DIN experiment has been conducted with a primary flow containing a low level of O₂ (1%). As illustrated in Figure A-3, the quantity of CO₂ generated during the combustion of the polymer with 1 percent O₂ is higher than the quantity generated under inert atmosphere and lower than the quantity generated under air. This condition of oxygen depletion is adequate for the observation of partial oxidation compounds. The presence of carboxylic acids and alcohols that can come from the oxidation of the alkenyl isocyanate double bonds was suspected, but these compounds have not been detected. During the DIN (air) experiment, the same

compounds were detected as during the DIN (N_2) experiment, but their concentration was approximately 10 times lower.

Table A-2. Some compounds observed from polyurethane degradation

Py/MAB-MS	DIN(N_2)
HNCO \bullet CH ₂ -NCO CH ₂ =CH-NCO CH ₃ (CH ₂) ₂ -NCO CH ₃ (CH ₂) ₃ -NCO	HNCO CH ₃ -NCO CH ₃ CH ₂ -NCO CH ₃ (CH ₂) ₂ -NCO CH ₃ (CH ₂) ₃ -NCO CH ₃ (CH ₂) ₄ -NCO CH ₃ (CH ₂) ₅ -NCO OCN-(CH ₂) ₆ -NCO Aliphatic isocyanates (structural isomers) Alkenyl isocyanates (structural isomers)

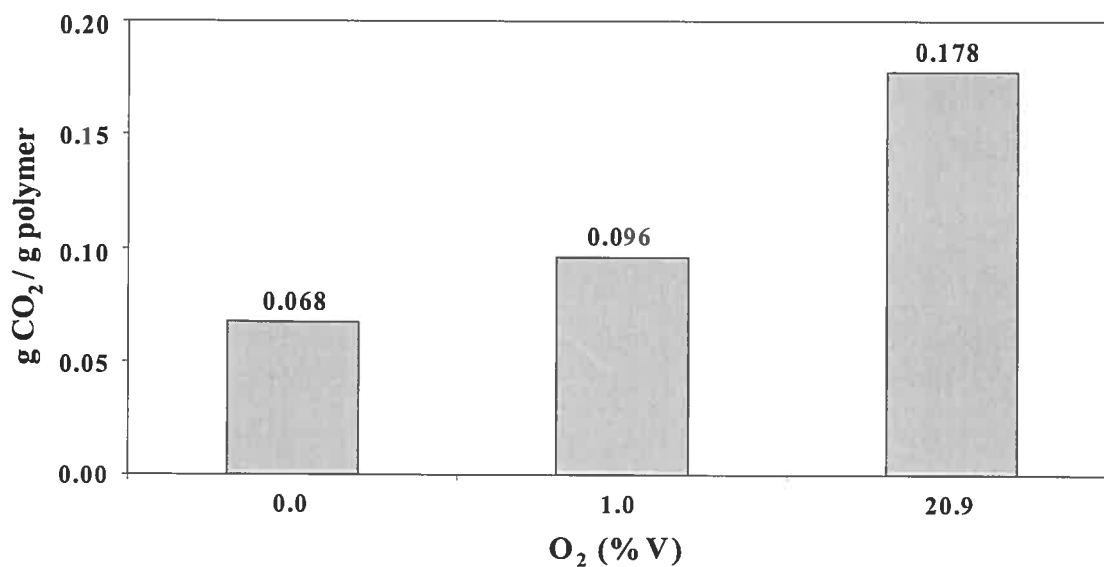


Figure A-3. CO₂ generated as a function of the oxygen concentration

Conclusion

The proposed systematic approach suggests experiments to study each step of the thermal degradation of polymers. Therefore, an outline of all the processes that can occur during a real thermal degradation situation can be simulated in a laboratory-scale test, at least a part. In this context, one should bear in mind that the many variables involved in combustion processes occurring under real-life conditions, such as temperature, oxygen-to-fuel ratios, and structural configurations of the material under consideration, might influence the outcome of the test. Nonetheless, this information can be very useful to validate analytical approaches to measurements in workplaces, and for choosing the most adequate sampling strategies for an occupational hygiene study, because compounds not readily anticipated may be required to be detected based on the systematic study in the laboratory.

Acknowledgments

The authors thank the Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST) (Robert-Sauvé Occupational Health and Safety Research Institute, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies, and Dephy Technologies, Inc. (Montréal, Canada) for financial support. Finally, the scientific comments of Dr. Jürgen Pauluhn have been greatly appreciated.

References

1. Evans, N.; Williamson, J.E. *Adv. Mass Spectrom.* **1980**, *8A*, 1023.
2. Marshall, G.L. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 439.
3. Lattimer, R.P.; Muenster, H.; Budzikiewicz, H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1990**, *17*, 237.
4. Price, D.; Gao, F.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 403.
5. Gao, F.; Price, D.; Milnes, G.J.; Eling, B.; Lindsay, C.I.; McGrail, P.T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40-41*, 217.
6. Lattimer, R.P.; Polce, M.J.; Wesdemiotis, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, *48*, 1.
7. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 1923.
8. Ballistreri, A.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G.; Scamporrino, E. *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2161.
9. Faubert, D.; Paul, G.J.C.; Giroux, J.; Bertrand, M.J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *124*, 69.
10. Shaw, M.J. *Contemp. Phys.* **1974**, *15*, 445.
11. Siska, P.E. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 337.

12. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Obarewicz, S.; Bertrand, M.J. *Comparative Study of EI and MAB Ionization for the Analysis of Thermal Degradation Products for a MDI-Based Polyurethane*, Proc. 49th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Chicago, IL, 2001.
13. Letarte, S.; Mousselmal, M.; Faubert, D.; Bertrand, M.J. *Use of MAB-MS for the Characterization of Bacteria*, Proc. 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, FL, 1998.
14. Beaugrand, C.; Martin, P.; Forest, A.; Faubert, D.; Sanchez, G.; Bertrand, M.J. *Detection of Toxins in Environmental Samples Using Py-MAB-Tof Mass Spectrometry*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
15. Forest, A.; Martin, P.; Faubert, D.; Sanchez, G.; Bertrand, M.J. *Evaluation of Py-MAB-Tof as a Technique for the Detection of Explosives by Direct Analysis of Soil Samples*, Proc. 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Long Beach, CA, 2000.
16. Boutin, M.; Lesage, J.; Ostiguy, C.; Bertrand, M.J. *Identification of Products Generated During the Pyrolysis of a Polyurethane-Based Car Paint Using Py-MAB-Tof Analysis*, Proc. 50th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, FL, 2000.
17. Prager, F.H. *J. Fire Sci.* **1988**, *6*, 3.
18. Einbrodt, H.J.; Hupfeld, J.; Prager, F.H.; Sand, H. *J. Fire Sci.* **1984**, *2*, 427.

19. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil I-Zersetzungsgerät und Bestimmung der Versuchstemperatur*, DIN: Berlin, Allemagne, 1981.
20. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil II-Verfahren zur Thermischen Zersetzung*, DIN: Berlin, Allemagne, 1986.
21. DIN (Deutsche Institut für Normung), *DIN 53436: Erzeugung Thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen unter Luftzufuhr und ihre Toxikologische Prüfung. Teil III-Entwurf-Verfahren zur Inhalations-Toxikologischen Untersuchung Thermischer Zersetzungsprodukte*, DIN: Berlin, Allemagne, 1989.
22. ISO (International Organization for Standardization), *ISO Technical Report 9122-4: Toxicity Testing of Fire Effluents-Part 4: The Fire Model (Furnaces and Combustion Apparatus Used in Small-scale Testing)*, ISO: Genève, Suisse, 1993.