

CJSM / CJSFAEP

1/2 Journée Clubs Jeunes

Dijon - 14 septembre 2009

<http://www.cjasm.sfsm.info/index.html>

<http://sfeap.free.fr/>

Etude microstructurale d'un copolymère AMA-MAM par Spectrométrie de Masse en tandem (ESI-MS/MS)

Rémi Giordanengo,¹ Stéphane Viel,² Béatrice Allard-Breton,³ André Thevand¹ et Laurence Charles¹

¹ *Laboratoire Chimie Provence, Universités Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264, Equipe Spectrométries Appliquées à la Chimie Structurale, Marseille, France*

² *Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, Universités Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6263, Equipe Chimométrie et Spectrométries, Marseille, France*

³ *ARKEMA, Centre de Recherche Rhône Alpes, Service Analyse, Pierre-Bénite, France*

Les copolymères sont des entités macroscopiques dont les propriétés diffèrent selon la nature des monomères constitutifs et leur agencement au sein de la chaîne polymérique. Un des moyens proposés pour parvenir à appréhender ces informations est de mettre en place des expériences de spectrométrie de masse en tandem, puisque des polymères de nature différente se distinguent par des comportements MS/MS différents.

La première condition pour l'analyse d'un copolymère en MS/MS est de comprendre les mécanismes de fragmentation d'homopolymères constitués de chaque unité monomérique. Ainsi, dans l'optique de l'analyse microstructurale de copolymères AMA-MAM, détectables uniquement après ionisation electrospray en mode négatif, la première étape a donc été d'établir les règles de dissociation des molécules de poly(acide méthacrylique) déprotonées. Le comportement MS/MS des copolymères AMA-MAM a ensuite été étudié sur la base de ces règles de fragmentation.

Les principales réactions de fragmentation consistent en des pertes de molécules d'eau et de méthanol. Les réactions de déshydratation, principale réaction de dissociation de l'espèce PAMA, impliquent les fonctions acides carboxyliques de deux monomères AMA consécutifs (séquence AMA/AMA) et donnent lieu à la formation d'un cycle à 6 atomes comportant une fonction anhydride. Il faut en revanche la présence d'une séquence AMA/MAM au sein de la chaîne polymérique pour permettre l'élimination d'une molécule de méthanol, selon un mécanisme similaire à celui de la déshydratation. Le nombre de pertes de molécule d'eau et de méthanol peut ainsi être corrélé au nombre et à la position respective des unités AMA et MAM dans l'ion co-oligomère fragmenté, ce qui permet de distinguer les copolymères à bloc des copolymères aléatoires. Par ailleurs, des réactions secondaires observées à plus haute énergie de collision (décarboxylation, clivage de la chaîne polymérique) et répertoriées lors de l'analyse MS/MS des homopolymères PAMA, permettent d'atteindre un degré de spécificité supplémentaire dans l'analyse microstructurale des copolymères AMA-MAM avec notamment la confirmation de la nature des groupements terminaux.