

ETUDE DE QUELQUES POLYSTYRENES IGNIFUGES

J. Kaloustian, C. Arfi, A. M. Pauli et J. Pastor

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE, FACULTE DE PHARMACIE, 27 BOULEVARD
J. MOULIN, 13385 MARSEILLE CEDEX 5, FRANCE

(Reçu le 28 Avril, 1990)

The objective of this work is to study a few samples of fire-proof polystyrene.

Determination of density, the search for fire retardants and halogen assessment as well as thermal behaviour, are studied by DTA and TG. All make it possible to distinguish among the samples and to classify them according to the chloride and bromide, fire-proofing agents content.

La majorité des polymères organiques est inflammable. Les incendies occasionnés par ces matériaux entraînent l'altération des équipements, de l'environnement et de la santé de l'homme. L'adjonction de produits retardants au feu permet dans une certaine mesure d'empêcher la propagation du feu. Trois congrès européens se sont déroulés récemment sur le thème des retardants au feu des polymères (St Denis-1985; Lille-1987; Turin-1989). Les recherches actuelles portent essentiellement sur la formulation, le mécanisme d'action des ignifugeants, le dégagement des fumées et des gaz toxiques.

Parmi les nombreuses références bibliographiques nous retiendrons les travaux de G. CAMINO et de ses coll. qui ont étudié, entre autre, l'action de la paraffine chlorée associée à l'oxyde d'antimoine, pour ignifuger le polystyrène [1-4].

Onze échantillons de polystyrène ignifugé (PS-I), un échantillon de polystyrène cristal (PS cristal)* et un échantillon de polystyrène choc (PS

*Fourni par ATOCHEM: référence 1260

choc)* ont fait l'objet de la présente étude. L'analyse physico-chimique et l'analyse thermique permettent de caractériser le polymère mais également les principaux constituants retardants au feu.

I-Echantillons, appareillage

A-Echantillons

Les polystyrènes ignifugés ou non sont numérotés de 1 à 11. Ils contiennent des dérivés halogénés, antimoniés. Nous avons également disposé de polystyrène cristal (PS) et de polystyrène choc (PS Choc). Ces échantillons proviennent du CECA, filiale d'ATOCHEM (anciennement M & T CHIMIE).

B-Appareillage

La masse volumique est déterminée par le pycnomètre, mais également pour une plaque à faces parallèles, par une gravimétrie suivie de la mesure des côtés.

L'antimoine et les halogènes sont recherchés par les méthodes qualitatives, le chlore et le brome par la méthode des oxydations successives. Le dosage des halogènes se fait après minéralisation de l'échantillon dans la bombe de PARR-WURZSCHMITT suivie d'un dosage coulométrique.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est réalisée grâce à un appareil ATD-NETZSCH, avec une prise d'essai d'environ 150 mg, chauffage à 2°/mn jusqu'à 650°, sous circulation d'air et thermocouples Pt-Pt/Rh à 10%. Le kaolin est utilisé comme produit de référence.

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) se fait grâce à une thermobalance ADAMEL TH 59, avec une prise d'essai d'environ 300 mg, chauffage à 2.5°/mn jusqu'à 750°, sous circulation d'air et thermocouples Pt-Pt/Rh à 10%.

*Fourni par ATOCHEM: référence 6630 (copolymère du styrène et du butadiène)

II-Partie expérimentale

Elle comprend l'analyse physico-chimique (détermination de la masse volumique, recherche de l'antimoine, recherche et dosage des halogènes) et l'analyse thermique (ATD et ATG) des échantillons de polystyrène ignifugé ainsi que PS cristal et PS choc.

A-Analyse physico-chimique

a) masse volumique:

Les résultats présentés dans le Tableau 1 sont obtenus à partir des plaques d'échantillons à faces parallèles (gravimétrie suivie de la détermination du volume). La méthode au pycnomètre effectuée seulement sur les échantillons de PS cristal et PS choc donne respectivement 1.043 et 1.008.

Tableau 1 MASSE VOLUMIQUE (gravimétrie et détermination du volume)

ECHANTILLONS	MASSE VOLUM., Kg/m ³
PS - I - 1	0.994
PS - I - 2	1.005
PS - I - 3	1.163
PS - I - 4	1.169
PS - I - 5	1.148
PS - I - 6	1.168
PS - I - 7	1.154
PS - I - 8	1.166
PS - I - 9	1.168
PS - I -10	1.161
PS - I -11	1.163
PS cristal	1.044
PS Choc	1.007

Les deux premiers échantillons présentent des valeurs proches de celle du PS choc.

b) Recherche de l'antimoine et des halogènes suivie du dosage des halogènes.

Les résultats des tests qualitatifs pour la recherche de l'antimoine et des halogènes, ainsi que du dosage des halogènes sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 ANTIMOINE ET HALOGENES

ECHANTILLONS	RECHERCHE D'ANTIMOINE	RECHERCHE D'HALOGENES	CARACTE- RISATION PAR OXY- DATIONS SUCCE- SIVES	QUANTITE D'HALOGENES	
				meq/100 g	g/100 g
PS - I - 1	-	-	-	0	0
PS - I - 2	-	-	-	0	0
PS - I - 3	+	+	Br	151	12.1
PS - I - 4	+	+	Br	106	8.47
PS - I - 5	+	+	Cl	299	10.6
PS - I - 6	+	+	Br + Cl	266	ND
PS - I - 7	+	+	Br + Cl	258	ND
PS - I - 8	+	+	Br + Cl	175	ND
PS - I - 8	+	+	Br + Cl	195	ND
PS - I -10	+	+	Br + Cl	284	ND
PS - I -11	+	+	Br + Cl	284	ND
PS cristal	-	-	-	0	0
PS choc	-	-	-	0	0

- = absent, + = présent, ND = non déterminé

Nous confirmons l'absence d'antimoine et d'halogènes dans les deux primers échantillons de polystyrène ignifugé.

B-Analyse Thermique

a) ATD

L'ATD a été utilisée principalement pour l'identification des matières plastiques [5-7]. Ces dernières sont classées en trois groupes:

1er groupe: polymères présentant un pic endothermique de fusion, des pics exothermiques et éventuellement un pic endothermique de décomposition.

2ème groupe: polymères ne présentant pas de pic endothermique de fusion, mais un pic endothermique de décomposition et des pics exothermiques.

3ème groupe: Polymères ne présentant aucun pic endothermique mais des pics exothermiques.

Les polystyrènes ignifugés 1 et 2 présentent une courbe ATD comparable à celle du PS cristal ou du PS choc (figure 1) avec un grand pic endothermique vers 390° dû à une décomposition et deux pics exothermiques vers 420°

et 475°, alors que les polystyrènes ignifugés 3 à 11 n'ont plus le pic endothermique mais un petit pic exothermique entre 280° et 315° (figure 2).

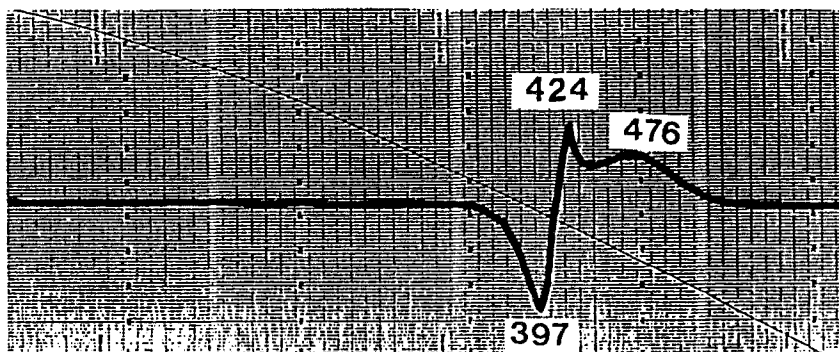


Fig. 1 Courbe ATD du PS - I - 2

Tableau 3 ATD

ECHANTILLONS	1er PIC EXO, °C*	PIC ENDO, °C	2ème PIC EXO, °C	3ème PIC EXO, °C
PS - I - 1	—	398	428	475
PS - I - 2	—	397	424	476
PS - I - 3	306	—	387	497
PS - I - 4	308	—	403	479
PS - I - 5	281	—	405	456
PS - I - 6	287	—	409	477
PS - I - 7	285	—	408	474
PS - I - 8	ND	—	401	490
PS - I - 9	312	—	396	481
PS - I -10	285	—	405	480
PS - I -11	286	—	402	481
PS cristal	—	385	408	493
PS choc	—	393	417	474
Rappel des Références				
PS cristal	—	385	405	494
PS choc	—	390	417	475

*pour une sensibilité 200 μ V pleine échelle ce pic ne dépasse pas 10 μ V

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 ils proviennent de la moyenne d'au moins trois essais effectués sur chaque échantillon. Pour les produits de référence les résultats sont extraits de la bibliographie [6]; ils

concernent la moyenne des températures de chaque pic calculée à partir de 26 essais effectués sur 7 échantillons différents de PS cristal et 19 essais effectués sur 5 échantillons différents de PS choc.

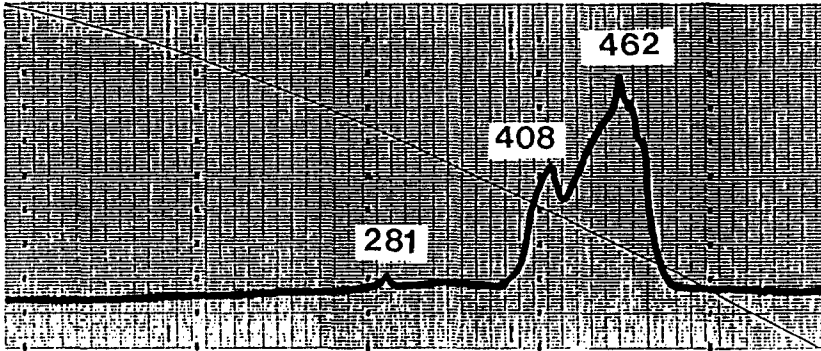


Fig. 2 Courbe ATD du PS - I - 5

Nous constatons pour les polystyrènes ignifugés uniquement par un dérivé bromé, un petit pic exothermique entre 306° et 308° (PS-I-3 et PS-I-4) et pour celui ignifugé uniquement par un dérivé chloré un petit pic exothermique à 281° (PS-I-5). Pour les PS ignifugés à la fois par les dérivés bromés et chlorés ce pic est situé vers 285° ou à 312° .

b) ATG

Les points singuliers que nous avons définis précédemment [8, 9] sont utilisés habituellement pour l'identification des matières plastiques. Ces paramètres sont: la température du début de décomposition (T_1), la température où l'échantillon a perdu 50% de son poids (T_2), la température de la fin de partie ascendante (T_3) et la température de fin de décomposition ou l'échantillon a perdu 100% de son poids en tenant compte du résidu pesé (T_4).

Ces points singuliers présentent une grande analogie d'un polystyrène ignifugé à l'autre: ils correspondent aux points singuliers caractéristiques du PS choc. Par contre si l'on tient compte des autres points singuliers pour chaque polystyrène ignifugé nous pourrions classer ces échantillons en plusieurs groupes distincts.

A titre d'exemple, les courbes ATG correspondant au polystyrène ignifugé 2 et au polystyrène ignifugé 5 sont présentées respectivement sur les figures 3 et 4.

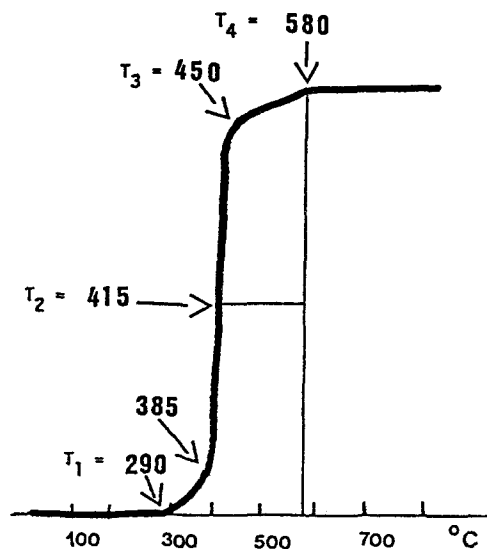


Fig. 3 Courbe ATG du PS - I - 2

Le tableau 4 rassemble les résultats de l'analyse ATG effectuée sur les onze échantillons de polystyrène ignifugé, du PS cristal, du PS choc. Les pertes de poids sont indiquées entre parenthèses. Les points singuliers des produits de référence sont obtenus à partir de plusieurs échantillons de PS cristal et PS choc.

Les courbes ATG du PS-I-1 et du PS-I-2 montrent qu'il pourrait s'agir du PS choc. Les polystyrènes ignifugés par les dérivés bromés (PS - 1 - 3 et PS - 1 - 4) se différencient de celui contenant un dérivé chloré par la présence de deux points singuliers à 350° et 360°.

c) Discussion

D'après les résultats ATD (température des pics endothermiques et exothermiques) et ATG (température de tous les points singuliers, perte de poids) ainsi que grâce au dosage des halogènes, il est possible de classer les onze échantillons de polystyrène ignifugé en quatre groupes:

1er groupe: absence de dérivé halogéné, présence de pic endothermique de décomposition entre 397 et 398° en ATD (PS - I - 1 et PS - I - 2 correspondant au PS choc).

2ème groupe: présence de dérivé bromé, absence de dérivé chloré, présence des points singuliers à 330°, 350°, 360° et 380° en ATG, petit pic exothermique entre 306° et 308° en ATD (PS-I-3 et PS-I-4).

3ème groupe: présence de dérivé chloré, absence de dérivé bromé, absence des points singuliers entre 350° et 360° en ATG, petit pic exothermique vers 280° en ATD (PS-I-5).

4ème groupe: présence de dérivés bromé et chloré, ce groupe peut être divisé en deux sous groupes suivant la prédominance d'un halogène par rapport à l'autre.

a) Dérivé bromé prépondérant: présence des points singuliers entre 350° et 360°, présence de points singuliers entre 590° et 595° en ATG; petit pic exothermique vers 310° en ATD (PS - I - 8 et PS - I - 9).

b) Dérivé chloré prépondérant: absence des points singuliers entre 350° et 360°, présence de points singuliers entre 505° et 515° en ATG; petit pic exothermique vers 285° en ATD (PS-I-6; PS-I-7; PS-I-10 et PS-I-11)

Les résultats déduits de l'étude des onze échantillons par Analyse thermique sont en parfait accord avec la composition donnée par le fabricant.

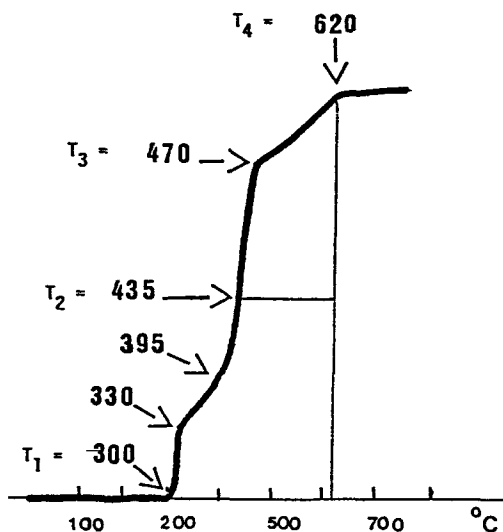


Fig. 4 Courbe ATG du PS - I - 5

III-Conclusion

L'étude qui a été réalisée sur quelques échantillons de polystyrène ignifugé préparés à notre intention, a permis par la détermination de la masse volumique, par la recherche des ignifugeants, par le dosage des halogènes et grâce aux courbes d'ATD et d'ATG, de donner des éléments de différenciation et de les classer suivant leur teneur en ignifugeant chloré et bromé.

* * *

Ce travail a été réalisé avec l'aide de A. ASTIC et V. BURG stagiaires de la MST des Méthodes et Valorisation de la Chimie Fine (MARSEILLE).

Nous remercions tout particulièrement l'ANVAR qui a contribué à cette étude grâce à l'octroi de deux APIES; Madame E. BONNET du Département Additifs plastiques et Produits industriels de CECA, filiale d'ATOCHEM (anciennement M & T CHIMIE) qui a fourni les échantillons et Monsieur M. BERNARD du CRITT - CHIMIE Matières Plastiques (MARSEILLE).

Bibliographie

- 1 G. Camino and L. Costa, *Polym. Degrad. Stab.*, 2 (1980) 23.
- 2 L. Costa and G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.*, 12 (1985) 117.
- 3 L. Costa and G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.*, 12 (1985) 287.
- 4 L. Costa, G. Camino and L. Trossarelli, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 8 (1985) 15.
- 5 J. Kaloustian, A. M. Pauli and J. Pastor, *Analisis*, 15 (1987) 101.
- 6 J. Kaloustian, A. M. Pauli and J. Pastor, *J. Thermal Analysis*, 34 (1988) 465.
- 7 J. Kaloustian, A. M. Pauli and J. Pastor, *Proceedings of the XVth "Journées d'Etude des Equilibres entre Phases"*, Saint-Martin d'Hères (FRANCE), 1989, p. 63.
- 8 J. Pastor, A. M. Pauli and C. Arfi, *Analisis*, 6 (1978) 121.
- 9 C. Arfi, A. M. Pauli and J. Pastor, *Analisis*, 15 (1987) 311.

Zusammenfassung — Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von feuerfesten Polystyrolen.

Sowohl die Bestimmung der Dichte, die Untersuchung auf Flammenhemmer und Halogene als auch die Untersuchung des thermischen Verhaltens mittels DTA und TG ermöglichen eine Differenzierung der Proben und eine Klassifizierung nach Gehalt an Chlorid, Bromid und Flammenhemmer.