

## **IDENTIFICATION DE POLYMERES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**

### **II. Polymères ne présentant pas de pic endothermique de fusion, mais un pic endothermique de décomposition**

*J. Kaloustian*

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

(Reçu le 4 Juillet, 1991)

Nineteen different polymers having no melting endotherm (foam urea-formol, PVC, vinyl polyacetate, vinyl polybutyral, polymethacrylates, polystyrene and its copolymers) are studied by DTA. The identification is realized due to endothermic decomposition peak and exothermic peaks, according to the general method which has been described previously.

**Keywords:** DTA, polymers having no melting endotherm

#### **Introduction**

Nous avons déjà montré qu'il était possible de caractériser par Analyse Thermique Différentielle (ATD) les polymères présentant à la fois un pic endothermique de fusion, des pics exothermiques et éventuellement un pic endothermique de décomposition [1].

Nous indiquerons dans ce mémoire les résultats concernant les polymères qui ne présentent qu'un pic endothermique de décomposition et des pics exothermiques (absence de fusion). Ce pic endothermique de décomposition est attribué soit à une dépolymérisation avec libération du monomère, exemples: les polyméthacrylates [2], le polystyrène et ses copolymères [3], soit au départ de produit gazeux, dans les conditions d'expérience, par une réaction d'élimination, exemple: l'acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle [4, 5].

Nous avons étudié 19 familles de matières plastiques et de mousses, réparties en deux classes:

Les polymères aliphatiques et les polymères aromatiques (Tableau 1).

**Tableau 1** Polymères utilisés

Polymères	Abreviation
<b>Aliphatiques</b>	
Polychlorure de vinyle, basse viscosité, résine	PVC BV
Polychlorure de vinyle, moyenne viscosité, résine	PVC MV
Polychlorure de vinyle, compound ou composé	PVC COMP
Polyacétate de vinyle	PVAC
Polybutyral de vinyle, basse viscosité	PVB BV
Polybutyral de vinyle, haute viscosité	PVB HV
Polyméthacrylate de méthyle, basse viscosité	PMMA BV
Polyméthacrylate de méthyle, moyenne viscosité	PMMA MV
Polyméthacrylate de méthyle, très haute viscosité	PMMA THV
Polyméthacrylate d'éthyle, basse viscosité	PEMA BV
Polyméthacrylate d'éthyle, très haute viscosité	PEMA THV
Polyméthacrylate de butyle, haute viscosité	PBMA HV
Mousse urée-formol	MUF
<b>Aromatiques</b>	
Polystyrène ou Polystyrène crystal	PS
Polystyrène expansé	PS EXP
Polystyrène choc (ou copolymère styrène-butadiène)	PS CHOC
Copolymère styrène-acrylonitrile	SAN
Copolymère acrylonitrile-styrène-esters acryliques	ASA
Copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène	ABS

## Etude expérimentale

### *Matériel et méthode d'identification*

#### Matériel étudié

Nous avons disposé des produits suivants choisis comme référence: 6 échantillons différents de PVC BV, 7 de PVC MV, 4 de PVC COMP, 4 de PVAC, 2 de PVB BV, 2 de PVB HV, 1 de PMMA BV, 2 de PMMA MV, 1 de PMMA THV, 1 de PEMA BV, 1 de PEMA THV, 2 de PBMA HV, 1 de MUF, 7 de PS, 7 de PS EXP, 5 de PS CHOC, 4 de SAN, 3 d'ASA et 24 d'ABS. Tous ces échantillons proviennent de: ATO-CHIMIE, AZUR-PLASTIC, BASE, BP-CHIMIE, BSN-EMBALLAGE, CDF-CHIMIE, CHLOE-CHIMIE, DUPONT DE NEMOURS, MONSANTO, PLASTONEIGE, PCUK, RHONE-POULENC, SID-MAP.

Les PVB sont, d'après leur fabricant RHONE-POULENC, à environ 80% de pureté, le reste est constitué principalement d'alcool polyvinylique.

### Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé un appareil ATD-NETZSCH équipé d'un enregistreur DLH Laumann à deux canaux. Les thermocouples sont en platine/platine-rhodium à 10%, le produit de référence inerte est le kaolin. Nous avons travaillé dans les conditions décrites précédemment [1] à savoir une vitesse de chauffage de  $2 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$  avec une circulation d'air, une prise d'essai voisine de 150 mg (sauf pour le PS EXP et le MUF où elle ne peut excéder 80 mg, à cause de la faible densité) et des creusets en platine. La sensibilité d'enregistrement du  $\Delta T$  est de  $4 \mu\text{V}$  pour 1 cm.

### Méthode d'identification

Cette méthode [1] consiste d'abord à mesurer les températures théoriques pour chaque pic (endothermique et exothermique) et pour chaque échantillon, à partir des produits de référence, puis à déterminer les écarts maximum acceptables de température. Ensuite, on calcule l'intervalle probable pour le produit à identifier (température du pic observé  $\pm$  écart maximum acceptable), on recherche pour quels polymères de référence les températures théoriques se trouvent dans ces intervalles. On tient compte aussi de la présence ou de l'absence de résidu. Si plusieurs polymères sont probables on calcule pour chacun d'eux et pour chaque pic la différence (en valeur absolue) entre la température théorique obtenue à partir des produits de référence et celle observée pour l'échantillon à identifier. Ce dernier correspond à l'échantillon pour lequel la somme des écarts (ou somme absolue des différences entre températures théorique et observée) est la plus petite.

## Resultats de l'ATD

### *Courbes*

Un essai effectué sur chaque polymère est représenté dans les Figs 1 à 3 (abscisses = Température en  $^{\circ}\text{C}$ ; ordonnées =  $\Delta T$ ).

Les polymères aliphatiques (Fig. 1)

Le MUF est caractérisé par un pic endothermique et par un pic exothermique. Une déformation endothermique plus ou moins importante vers  $99^{\circ}\text{C}$  est attribuée à l'humidité dans l'échantillon. Ce pic disparaît pour l'échantillon desséché à l'étuve à  $120^{\circ}\text{C}$  et réapparaît lorsqu'il est placé dans une atmosphère humide.

Les PVC sont caractérisés par un grand pic exothermique et un pic endothermique de décomposition. Ce dernier est précédé d'un petit pic endothermique dans le cas du PVC BV, et suivi d'un petit pic exothermique vers  $300^{\circ}\text{C}$  dans le

cas de certains PVC COMP plastifiés plus particulièrement à usage pharmaceutique. Après extraction par l'éther éthylique des plastifiants du PVC COMP plastifié et leur analyse par chromatographie en phase gazeuse (phase silicone SE-30), ce pic est attribué aux plastifiants adipate de di (éthyl-2 hexyle) {DOA} et phtalate de di(éthyl-2 hexyle) {DOP}. Le PVC débarassé du plastifiant ne présente plus le petit pic exothermique vers 300 °C, par contre le résidu d'extraction, après évaporation du solvant, présente un pic exothermique à 304 °C dans le cas du DOA et à 318 °C dans le cas du DOP.

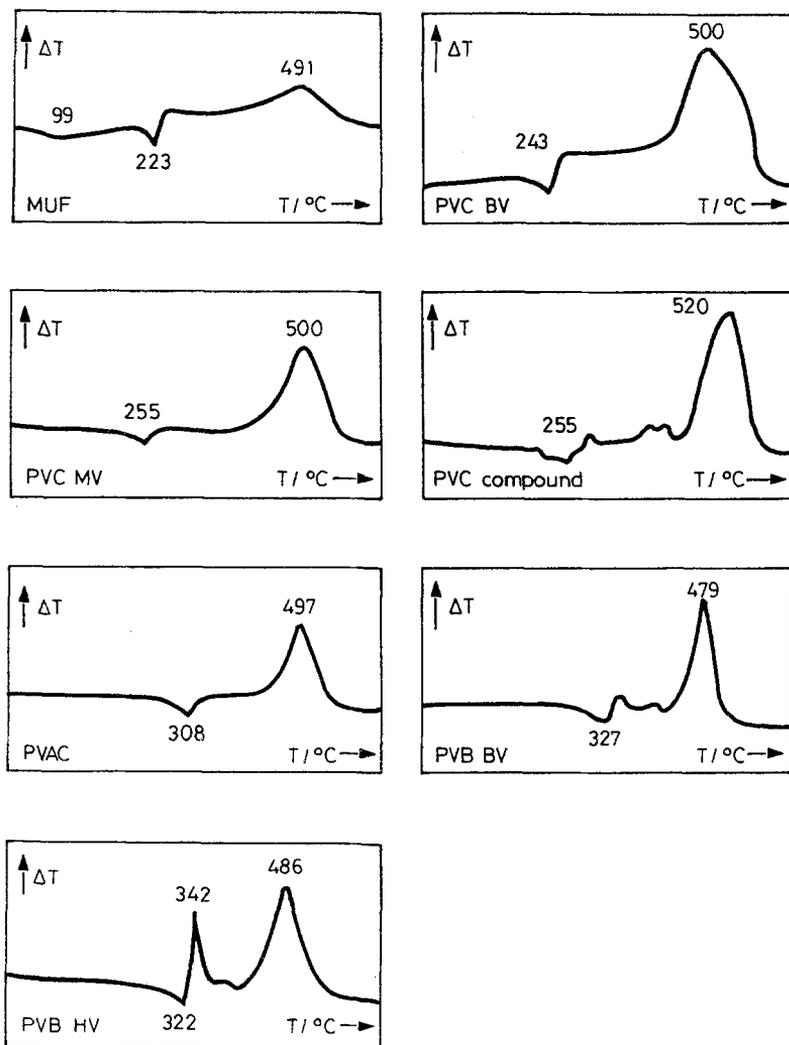


Fig.1 ATD des polymères choisis comme reference (aliphatiques)

Le PVAC et les PVB présentent un pic endothermique de décomposition et un pic exothermique (deux pics exothermiques pour le PVB HV).

Les polymères aliphatiques: polyméthacrylates (Fig. 2)

Ils présentent un pic endothermique de décomposition respectivement de forme pointue dans le cas d'échantillon de basse viscosité et très large pour la très haute viscosité. La température au sommet de ce pic endothermique diminue lorsqu'on passe de l'échantillon de basse viscosité à celui de très haute viscosité. Le pic exothermique est petit lorsque le pic endothermique est grand (la décomposition est accompagnée d'un grand dégagement de monomère).

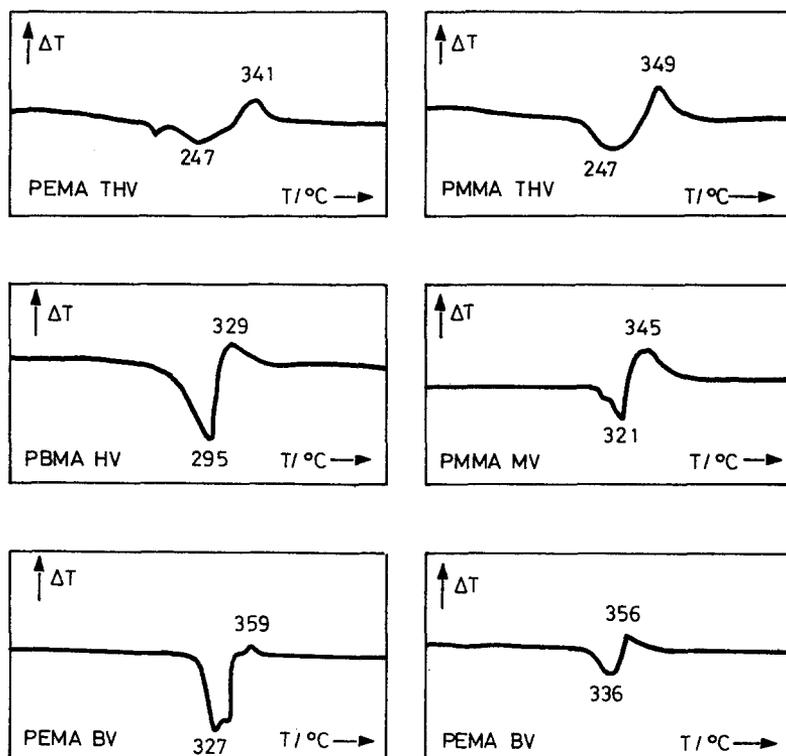


Fig.2 Polymères choisis comme référence (aliphatiques - polyméthacrylates)

Les polymères aromatiques (Fig. 3)

Le PS, le PS EXP et le PS CHOC sont caractérisés par un pic endothermique de décomposition et deux pics exothermiques, contre un seul pic exothermique pour les copolymères ASA, SAN et ABS.

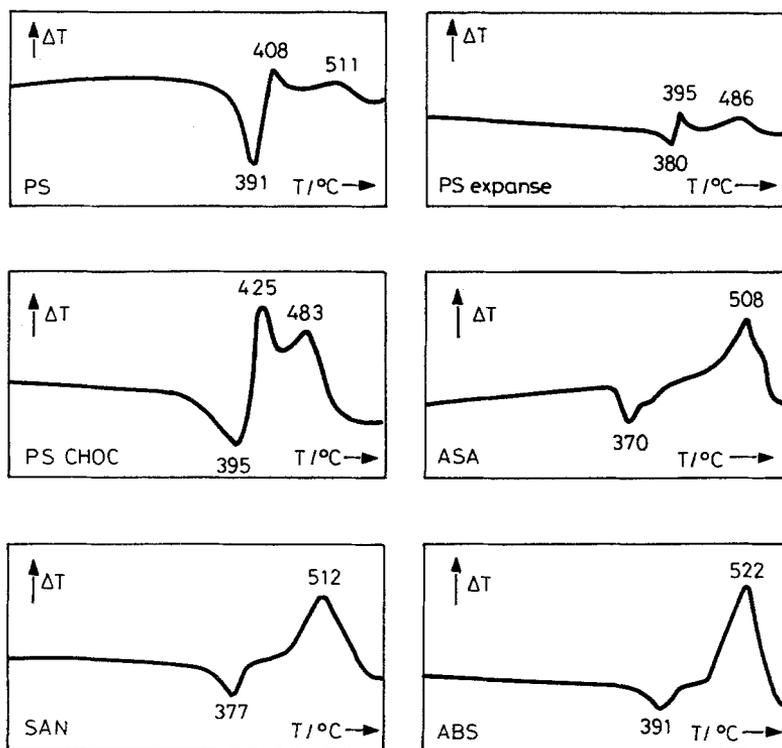


Fig. 3 Polymeres choisis comme reference (aromatiques - polystyrène et copolymères)

Nous avons déjà montré [1] pour les polymères présentant un pic endothermique de fusion, qu'une identification était possible grâce à la présence de trois pics spécifiques (endothermique de fusion, endothermique de décomposition, dernier exothermique).

Sur les courbes ATD (Figs 1 à 3), nous constatons toujours la présence du pic endothermique de décomposition suivi d'un ou deux pics exothermiques de même taille. Aussi pour identifier ces polymères nous retiendrons les trois paramètres suivants:

- a - le pic endothermique de décomposition
- b - le premier pic exothermique
- c - le dernier pic exothermique

Si un seul pic exothermique est observé, il sera considéré comme dernier.

Il faudra toujours s'assurer que le pic endothermique est dû à une décomposition. Pour cela, on arrête le chauffage juste après l'apparition du pic endothermique, puis on refroidit jusqu'à la température où apparaîtrait un pic ex-

othermique de cristallisation si l'on avait affaire à un polymère présentant une fusion.

### Reproductibilité

Dix essais au moins réalisés sur le même échantillon et pour quatre polymères différents ont permis d'étudier la fidélité de la méthode (Tableau 2 - moyenne des températures, écart-type et coefficient de variation ou de dispersion pour chaque pic).

**Tableau 2** Essais de reproductibilité (*m* = moyenne; *SD* = écart-type; *CV* = coefficient de variation)

Polymères		Pic endothermique de décomposition / °C	Pics exothermiques /	
			premier	dernier
PVC BV	m	245		505
	SD	4.07		4.27
	CV / %	1.66		0.846
PVB HV	m	319	340	498
	SD	2.55	1.98	8.72
	CV / %	0.800	0.582	1.75
PVB BV	m	300		478
	SD	6.54		12.28
	CV / %	2.18		2.57
PS	m	389	407	494
	SD	1.65	1.16	9.63
	CV / %	0.425	0.285	1.95

Les coefficients de variation sont inférieurs à 2%, sauf pour les pics du PVB BV (inférieurs à 3%). Le résidu est nul pour ces quatre échantillons.

### Résultats

Pour chaque polymère la moyenne générale des températures des pics caractéristiques (ou température théorique) est calculée en tenant compte de tous les essais réalisés sur les différents échantillons (Tableau 3).

En tenant compte des écarts-type les plus grands observés pour chaque pic, nous proposons l'écart maximum acceptable de 40 °C pour le pic endothermique



de décomposition, 30 °C pour le premier pic exothermique et 50 °C pour le dernier pic exothermique. Ce choix correspond à sensiblement trois fois l'écart-type maximum observé pour la température moyenne et théorique de chaque pic.

Par exemple, pour le pic endothermique de décomposition nous obtenons 12.88 °C pour l'écart-type le plus grand, et 38.64 °C pour trois fois cet écart-type (dans le cas du PMMA THV). Pour la commodité des calculs ultérieurs nous choisissons l'écart-maximum acceptable de 40 °C.

Le résidu est inférieur à 2% sauf pour deux échantillons d'ABS. Nous ne considérerons le paramètre résidu dans le tableau des probabilités que lorsqu'il dépasse 5%. Nous rajoutons les résultats concernant un produit synthétisé à l'IPSOI - Marseille et non commercialisé: le polyméthacrylate de *t*-butyle qui présente un pic endothermique de décomposition à 221 °C et un pic exothermique à 409 °C [6].

## Remarques

1) Nous constatons pour le PVC BV, le PVC MV et le PVC COMP des températures assez proches pour le pic endothermique et le pic exothermique. Une confusion pourrait apparaître sur la différenciation de ces trois familles. Il faut cependant signaler que le PVC n'est utilisé dans l'industrie de transformation qu'après addition d'additifs sur la résine (résine = terme utilisé dans l'industrie des matières plastiques pour désigner le polymère pur). Aussi pour l'identification de matières plastiques manufacturées et inconnues, on devra plutôt considérer les températures théoriques du PVC COMP que celles des PVC BV et PVC MV.

2) Les différents polyméthacrylates présentent des pics exothermiques avec des températures voisines. Par contre pour le pic endothermique la température diminue lorsque la viscosité augmente. L'ATD sera un moyen efficace pour déterminer la classe de la viscosité: basse, moyenne, haute ou très haute viscosité. La caractérisation de chaque famille de polyméthacrylate se fera en tenant compte de la somme des écarts de température. Pour confirmer la nature du polyméthacrylate, on chauffe rapidement jusqu'à la décomposition; les gaz dégagés (correspondant principalement au monomère) sont recueillis, refroidis et analysés par ATD. Un pic endothermique de volatilisation est observé à  $94 \pm 2^\circ\text{C}$  pour le méthacrylate de méthyle ( $E_b. = 100^\circ\text{C}$ ), à  $103 \pm 1^\circ\text{C}$  pour le méthacrylate d'éthyle ( $E_b. = 118^\circ\text{C}$ ) et à  $131 \pm 1^\circ\text{C}$  pour le méthacrylate de butyle ( $E_b. = 163^\circ\text{C}$ ).

3) Le PS EXP peut être confondu avec le PS cristal. Ceci n'est pas un problème en raison de l'aspect de ces deux polymères.

4) Les trois copolymères ASA, SAN et ABS présentent des pics dont les températures sont proches. Le calcul de la somme des écarts permet pratiquement

toujours l'identification. Cependant nous avons déjà proposé une méthode de différenciation de ces trois familles qui tient compte de la forme du pic endothermique [7]. On détermine la pente de la courbe du pic endothermique du côté des températures ascendantes (ASA>SAN>ABS).

## Discussion

Parmi les nombreux échantillons que nous avons identifiés, nous en avons choisis trois à usage pharmaceutique (Fig. 4).

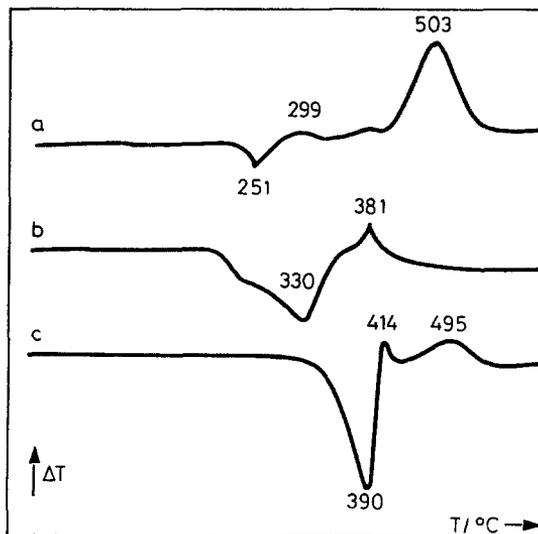


Fig. 4 Polymeres identifier; a=poche à sang; b= Plaque; c= moule à ovule

Le premier (poche à sang) présente en ATD un pic endothermique de décomposition à 251 °C, un grand pic exothermique à 503 °C et un résidu nul en fin de pyrolyse. Le tableau de probabilité et la somme des écarts sont indiqués ci-après (Tableau 4). Nous constatons pour chacun des trois paramètres la présence possible de MUF, de PVC BV, de PVC MV et de PVC COMP; la somme des écarts de températures est de 60 pour le MUF, 10 pour le PVC BV, 9 pour le PVC MV et 13 pour le PVC COMP. Il semblerait que l'échantillon soit en PVC MV; cependant nous observons sur la courbe ATD un petit pic exothermique à 299 °C qui est attribué au phtalate de di(éthyl-2 hexyle) (DOP). Après extraction, le résidu d'évaporation du solvant est identifié d'une part par ATD et d'autre part par CPG. Compte tenu de la remarque ler) nous concluons que la poche à sang est en PVC COMP, et qu'il est plastifié avec du DOP. Le deuxième échantillon est une plaque transparente dont l'analyse ATD montre un pic en-

**Tableau 4** Résultats de la poche à sang

## 1- Tableau de probabilité

Pic endo décomposition /°C 211 à 291	Premier pic exo/ °C Néant	Dernier pic exo / °C 453 à 553
MUF; PEMA THV; PVC BV; PVC MV; PVC COMP; PMMA THV; PBMA HV	MUF; PEMA THV; PVC BV; PVC MV; PVC COMP; PMMA THV; PBMA HV; PVAC; PMMA MV; PEMA BV; PVB BV; PMMA BV; ASA; SAN; ABS	MUF; PVC BV; PVC MV; PVC COMP PVAC; PVB HV; PVB BV; ASA; PS EXP; SAN; ABS; PS; PS CHOC

## 2- Somme absolue des différences entre température théorique et observée

Polymères probables	Pic endo décomposition /°C	Dernier pic exo / °C	Somme des écarts
MUF	$ 216 - 251  = 35$	$ 478 - 503  = 25$	60
PVC BV	$ 247 - 251  = 4$	$ 497 - 503  = 6$	10
PVC MV	$ 250 - 251  = 1$	$ 495 - 503  = 8$	9
PVC COMP	$ 253 - 251  = 2$	$ 514 - 503  = 11$	13

**Tableau 5** Résultats de la plaque

## 1- Tableau de probabilité

Pic endothermique de décomposition /°C 290 à 370	Premier pic exothermique/ °C Néant	Dernier pic exothermique / °C 331 à 431
PVAC; PMMA MV; PVB HV; PEMA BV; PVP BV; PMMA BV; ASA	MUF; PEMA THV; PVC BV; PVC MV; PVC COMP; PMMA THV; PBMA HV; PVAC; PMMA MV; PEMA BV; PVB BV; PMMA BV; ASA; SAN; ABS	PEMA THV; PMMA THV; PBMA HV; PMMA MV; PEMA BV; PMMA BV

## 2- Somme absolue des différences entre température théorique et observée

Polymères probables	Pic endothermique de décomposition / °C	Dernier pic exothermique / °C	Somme des écarts
PMMA BV	$ 340 - 330  = 10$	$ 361 - 381  = 20$	30
PMMA MV	$ 317 - 330  = 13$	$ 335 - 381  = 46$	59
PEMA BV	$ 326 - 330  = 4$	$ 346 - 381  = 35$	39

dothémique de décomposition à 330 °C, un pic exothermique à 381 °C et un résidu de pyrolyse nul (résultats dans le Tableau 5).

L'échantillon est en PMMA BV. Nous avons confirmé la nature du polyméthacrylate de méthyle, en analysant le produit de pyrolyse par ATD (pic endothermique de volatilisation à 92 °C).

Le troisième échantillon (moule à ovule) présente en ATD un pic endothermique de décomposition à 390 °C et deux pics exothermiques respectivement à 414 et 495 °C avec un résidu de pyrolyse nul.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

**Tableau 6** Résultats du moule à ovule

1- Tableau de probabilité

Pic endo décomposition / °C	Premier pic exo / °C	Dernier pic exo / °C
350 à 430	384 à 444	445 à 545
ASA; PS EXP; SAN; ABS; PS; PS CHOC	PS EXP; PS; PS CHOC	MUF; PVC BV; PVC MV; PVC COMP; PVAC; PVB HV; PVB BV; ASA; PS EXP; SAN; ABS; PS; PS CHOC

2- Somme absolue des différences entre température théorique et observée

Polymères probables	Pic endo décomposition °C	Premier pic exo / °C	Dernier pic exo / °C	Somme des écarts
PS EXP	$ 377 - 390  = 13$	$ 393 - 414  = 21$	$ 495 - 495  = 0$	34
PS	$ 385 - 390  = 5$	$ 405 - 414  = 9$	$ 494 - 495  = 1$	15
PS CHOC	$ 390 - 390  = 0$	$ 417 - 414  = 3$	$ 475 - 495  = 20$	23

Nous concluons au PS.

## Conclusion

Après l'identification d'un premier groupe de matières plastiques présentant en ATD un pic endothermique de fusion, nous présentons ici les résultats correspondants à un deuxième groupe de matières plastiques et qui prend en compte la présence du pic endothermique de décomposition, le ou les pics exothermiques ainsi que leur température. Le résidu de pyrolyse est nul pour les différents polymères de ce deuxième groupe.

La méthode d'identification proposée précédemment est parfaitement adaptée à ce deuxième groupe. Elle a permis la caractérisation de plus d'une centaine d'échantillons de matière plastique d'origine inconnue.

### Bibliographie

- 1 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *Analisis* 15 (1987) 101.
- 2 J. A. Schneider, *J. Polym. Sci., Polym. Symposium*, 64 (1978) 95.
- 3 P. Pfaffli, A. Zitting et H. Vainio, *Scand. J. Work Environ. Health*, 4 (1978) 22.
- 4 S. K. Bauman, *J. Fire Retard. Chem.*, 6 (1979) 266.
- 5 J. Pastor, A. M. Pauli et C. Arfi, *Analisis*, 6 (1978) 121.
- 6 J. Kaloustian, Thèse ès-Sciences Physiques, Marseille 1974.
- 7 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, *J. Thermal Anal.*, 34 (1988) 465.

**Zusammenfassung** — Mittels DTA wurden neunzehn verschiedene Polymere ohne endothermen Peak beim Schmelzen untersucht (Schaum Carbamid-Formol, PVC, Vinylpolyacetat, Vinylpolybutyral, Polymethacrylate, Polystyrol und seine Kopolymere). Die Identifizierung erfolgte in Übereinstimmung mit der unlängst beschriebenen allgemeinen Methode anhand der endothermen Zersetzungspeaks und der exothermen Peaks.