

## **L'ATD DANS L'IDENTIFICATION DU POLYSTYRENE ET DE SES COPOLYMERES A USAGE ALIMENTAIRE ET PHARMACEUTIQUE**

*J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor*

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE  
FACULTÉ DE PHARMACIE,  
27, BD. J. MOULIN, 13385 MARSEILLE  
CÉDEX 5, FRANCE

Polystyrene (PS) and its copolymers (SBR, ASA, SAN and ABS) have been studied by differential thermal analysis. These five families exhibit a large endothermic decomposition peak at about 380 °C. The curves exhibit also one exothermic peak (ASA, SAN, ABS) or two (PS, SBR) which are larger and nearer for SBR than for PS. ASA, SAN and ABS copolymers are characterized by an endothermic peak shape (the slope of the ascending part has been computed and expressed for one gramme of sample). This method was used for identification of alimentary package and some pharmaceutical disposables.

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) peut représenter une méthode d'identification des polymères directement applicable sur les échantillons sans aucun traitement préalable, elle nous a permis d'identifier en particulier des polymères (à usage pharmaceutique) et présentant une fusion [1 à 3]. Lors du chauffage du Polystyrène, un pic endothermique de décomposition apparaît vers 400° [4], attribué au départ du styrène [5]. L'objet de ce travail consiste à identifier le Polystyrène (PS) et ses copolymères: styrène-butadiène (PS choc ou SBR), styrène-acrylonitrile (SAN), acrylonitrile-styrène-esters acryliques (ASA), acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), grâce à la courbe ATD obtenue entre 20 et 600° et dans certains cas à la forme du pic endothermique. Le PS et le PS choc constituent le premier groupe caractérisé par deux pics exothermiques contre un seul pour l'ASA, le SAN et l'ABS (deuxième groupe).

## 1° Appareillage et méthode

### 1. Appareillage

Nous avons utilisé un appareil ATD Netzsch équipé d'un enregistreur DLH Laumann (sensibilité pour les  $\Delta T$ , 0,1 mV pour 25 cm). Le chauffage est programmé à  $2^\circ/\text{mn}$  avec une circulation d'air. Le produit de référence est le kaolin. Les échantillons sont sous forme de granulés ou découpés en petits fragments. La prise d'essai est voisine de 150 mg. Les creusets sont en nickel et les thermocouples en Pt et Pt-Rhodium à 10%. L'étalonnage a été fait entre  $30^\circ$  et  $630^\circ$  grâce à des mesures effectuées sur la fusion ou la transition solide-solide de produits connus et utilisés comme référence.

### 2. Méthode

L'identification du Polystyrène et de ses copolymères repose d'abord sur la présence du pic endothermique de décomposition. Puis une méthode systématique consistera à établir, à partir de polymères considérés comme référence, des intervalles probables de température pour chaque pic endothermique et exothermique ( $m \pm 2 \text{ SD}$ ). A partir du tracé obtenu pour un produit à identifier et des températures attribuées à ces pics, on recherche pour quels polymères de référence les températures se trouvent dans l'intervalle  $m \pm 2 \text{ SD}$ . Si plusieurs polymères sont probables, on calcule pour chacun d'eux et pour chaque pic la différence (en valeur absolue) entre la température théorique et la température observée pour le polymère à identifier. Le polymère à identifier est celui pour lequel la somme de ces écarts est la plus petite. Nous illustrerons ce cas ultérieurement lors d'exemples d'identification du PS et du PS choc. Dans le cas de matériaux du deuxième groupe, l'identification sera définitive après prise en compte de la pente de la courbe du pic endothermique, celle-ci étant déterminée du côté des températures ascendantes.

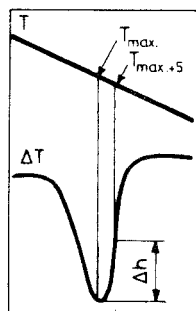


Fig. 1 Pic endothermique ( $\Delta h$  exprimé en mm pour une sensibilité de 0,1 mV/25 cm)

Elle est calculée sur la courbe du  $\Delta T$  entre la température correspondant au sommet du pic endothermique ( $T_{\max}$ ) et la température  $T_{\max} + 5$  deg (figure 1). Cette pente exprimée en mm par °C sera ensuite ramenée à un gramme d'échantillon ( $\Delta h/\text{deg/g}$ ). Le choix de l'écart  $T_{\max}$ ,  $T_{\max} + 5$  deg résulte des résultats expérimentaux obtenus sur : ASA, SAN et ABS pour lesquels les différences de température entre le sommet du pic et le retour à la ligne de base sont respectivement de 7°, 18° et 30° (valeurs moyennes). Ce nouveau paramètre est quelques fois indispensable pour la différenciation des polymères cités ci-dessus.

### 3. Produits de référence

Les polymères de référence se présentent tous sous forme de granulés d'origines différentes :

PS provenant de CDF chimie, ATO chimie, BP chimie, BASF et Azur-Plastic (7 échantillons). PS choc provenant de CDF chimie, BP chimie et Azur-Plastic (5 échantillons). ASA provenant de BASF et Sidmap (3 échantillons). SAN provenant de BASF, BSN et Monsanto (4 échantillons). ABS provenant de PCUK, BASF et Azur-Plastic (24 échantillons).

## II° Résultats

Une partie est empruntée à une thèse d'exercice [6].

### 1. Produits de référence

La figure 2 montre un essai effectué sur chaque polymère. Dans le tableau 1 sont représentés pour chaque polymère : le nombre d'échantillons différents ( $n$ ), le nombre total d'essais ( $n'$ ), la moyenne ( $m$ ), l'écart-type (SD), le coefficient de variation (CV%) et l'intervalle de confiance ( $m \pm 2 \text{ SD}$ ). Nous donnons en outre dans le tableau 2 les mêmes paramètres auxquels s'ajoute la pente du pic endothermique ( $\Delta h/\text{deg/g}$ ) qui prendra une part prépondérante lorsqu'un doute subsistera quant à l'identification du polymère.

### 2. Produits inconnus

Nous illustrons la méthode d'identification par des essais effectués sur quelques échantillons à usage pharmaceutique et alimentaire (Tableaux 3 et 4).

Dans le cas des produits du tableau 3, la prise en compte des seuls tableaux de probabilité ne permet pas de différencier PS et PS choc. Par contre, la somme des écarts entre : température théorique (sur produits de référence) et température

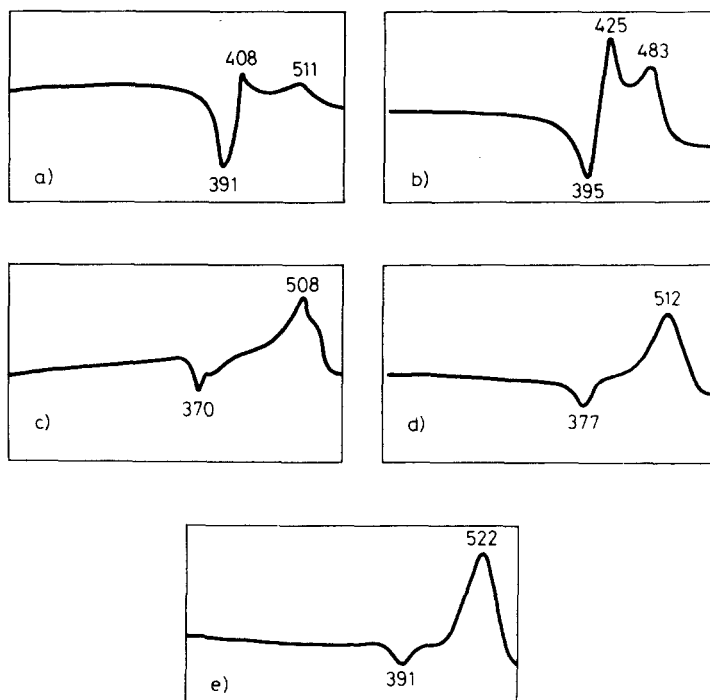


Fig. 2 Courbes ATD (*a* = PS, *b* = PS choc, *c* = ASA, *d* = SAN, *e* = ABS)

Tableau 1 Produits de référence (1<sup>er</sup> groupe)

Polymères	Pic endo, °C	1 <sup>er</sup> pic exo, °C	2 <sup>eme</sup> pic exo, °C
<b>PS</b>			
<i>n</i> = 7			
<i>n'</i> = 26			
<i>m</i>	385,0	404,8	494,0
SD	5,11	4,49	8,09
CV%	1,33	1,11	1,64
<i>m</i> ± 2 SD	375-395	396-414	478-510
<b>PS choc</b>			
<i>n</i> = 5			
<i>n'</i> = 19			
<i>m</i>	389,6	416,8	475,1
SD	5,04	5,95	9,93
CV%	1,29	1,43	2,09
<i>m</i> ± 2 SD	380-400	405-429	455-495

**Tableau 2** Produits de référence (2<sup>ème</sup> groupe)

Polymères		Pic endo, °C	Pic exo, °C	$\Delta h/\text{deg/g}$
<b>ASA</b>	$n = 3$			
	$n' = 12$			
	$m$	369,3	506	101,8
	SD	6,10	11,40	30,1
	CV%	1,65	2,25	30
$m \pm 2 \text{ SD}$	357-381	483-529	41,6-162,0	
<b>SAN</b>	$n = 4$			
	$n' = 12$			
	$m$	379,3	513,4	21,3
	SD	4,93	6,67	7,5
	CV%	1,30	1,30	35
$m \pm 2 \text{ SD}$	370-389	500-527	6,3- 36,3	
<b>ABS</b>	$n = 24$			
	$n' = 35$			
	$m$	384,4	510,1	3,9
	SD	7,43	11,43	1,8
	CV%	1,93	2,24	47
$m \pm 2 \text{ SD}$	369-399	487-533	0,3- 7,5	

**Tableau 3** Produits inconnus

Échantillons	Pic endo, °C	Pics exo, °C	Somme des écarts		Conclusion
			PS	PS choc	
Moule à ovule	390	414 et 495	15	23	PS
Piston de seringue	390	410 et 495	11	27	PS
Pot de fromage	398	418 et 486	34	20	PS choc
Moule à suppositoire	385	412 et 477	24	12	PS choc
Robinet de perfuseur	394	415 et 463	50	18	PS choc

observée (sur l'échantillon à identifier) permet de conclure. Pour les polymères du tableau 4, la seule identification par les températures des pics et la somme des écarts conduirait à une conclusion erronée pour le réducteur de rampe à perfusion. Par contre, la prise en compte de la pente du pic endothermique permet de différencier SAN et ABS.

**Tableau 4** Produits inconnus

Échantillons	Pic endo, °C	Pic exo, °C	Somme des écarts			$\Delta h/\text{deg/g}$	Conclusion
			ASA	SAN	ABS		
Granulés pour boîte d'emballage	368	515	<b>10</b>	13	21	130,6	ASA
Réducteur (rampe à perfusion)	389	522	36	19	<b>17</b>	22,0	SAN
Boîte alimentaire	388	509	22	13	<b>5</b>	3,1	ABS
Bague (rampe à perfusion)	393	523	41	24	<b>22</b>	6,1	ABS

### III° Conclusion

Le PS et le PS choc peuvent être identifiés grâce aux températures des pics endothermique et exothermiques en tenant compte en outre de la somme des écarts entre température théorique et température observée. En ce qui concerne l'ASA, le SAN et l'ABS il est nécessaire de faire intervenir un paramètre supplémentaire : la pente du pic endothermique. Ce nouveau paramètre, utile pour cette dernière catégorie de polymères doit primer sur « la somme des écarts ». En effet pour ces polymères les intervalles de confiance aussi bien du pic endothermique que du pic exothermique se recouvrent dans d'assez larges limites ( $11^\circ$  pour le pic endothermique et  $27^\circ$  pour le pic exothermique) et la seule prise en compte de ces paramètres risque de conduire à des confusions dans 20% des cas.

### Bibliographie

- 1 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, 16ème Congrès International de la Société de Pharmacie de la Méditerranée Latine, Marseille, 1984.
- 2 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, Actes des 16èmes Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Montpellier (1985) 189-196.
- 3 J. Kaloustian, A. M. Pauli et J. Pastor, Actes des 12èmes Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, Bordeaux (1986) 327-331.
- 4 P. Bataille et N. Charifi-Sandjani, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 16 (1978) 2527-38.
- 5 P. Pfaffli, A. Zitting et H. Vainio, Scand. J. Work Environ. Health, 4 (1978) 22-7.
- 6 J. J. Guiragossian, Thèse d'exercice, Pharmacie, Marseille, 1984.

**Zusammenfassung** — Polystyren (PS) und dessen Copolymere (SBR, ASA, SAN und ABS) wurden mittels DTA untersucht. Diese 5 Systeme ergeben einen starken endothermen Zersetzungspik bei 380 °C. Die Kurven weisen auch einen (ASA, SAN, ABS) bzw. zwei (PS, SBR) exotherme Peaks auf, die bei SBR größer und näher bei einander sind als bei PS. Für ASA-, SAN- und ABS-Copolymere ist die Form des endothermen Peaks charakteristisch (die Steigung des Kurvenastes ansteigender Temperatur wurde berechnet und bezogen auf 1 g der Probe angegeben). Diese Methode wurde zur Identifizierung von Verpackungsmaterial von Lebensmitteln und Arzneimitteln herangezogen.

**Резюме** — Методом ДТА изучены полистирол (PS) и его сополимеры (SBR, ASA, SAN и ABS). Все пять полимеров дают при 380° большой эндотермический пик разложения. Кривые ДТА для соединений ASA, SAN, ABS показывают один экзотермический пик, а для соединений PS, SBR — два пика, которые для соединения SBR больше и уже, чем для PS. Сополимеры ASA, SAN и ABS охарактеризованы формой эндотермического пика (вычислен наклон кривой с увеличением температуры и выражен на грамм вещества). Этот метод был использован для идентификации упаковки пищевых и фармацевтических продуктов.