



Analyse thermique appliquée à l'étude des mélanges ABS / Retardateurs de flamme bromés

Nadjia LAOUEDJ¹, Abdelkader ELAZIOUTI¹, Ulrich MASCHKE², Ahmed BEKKA¹

(1) *Laboratoire des matériaux inorganiques et application, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (U.S.T.O.), BP 1505, 31000 El-Mnaouer, Oran, Algérie*

(2) *Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207-CNRS, Bâtiment C6, Université Lille 1- Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

nlaouedj@yahoo.fr

elaziouti_a@yahoo.com

ulrich.maschke@univ-lille.fr

bekkahmed@yahoo.fr

Résumé: Le comportement thermique du copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et des mélanges copolymère/retardateur de flammes type polybromodiphenylethers a été mis en évidence grâce à l'analyse thermogravimétrique. L'incorporation de l'octabromodiphenylether a influé considérablement sur le profil de dégradation. La température optimale relative aux vitesses maximales de dégradation semble diminuer avec l'augmentation du taux de decabromodiphenylether.

Mots clés : ABS, PBDE, analyse thermogravimétrique, dégradation thermique.

1. Introduction

Depuis quelques années, les scientifiques s'inquiètent de plus en plus de la présence de contaminants persistants dans l'environnement. Parmi ces contaminants, une nouvelle classe de composés retient davantage l'attention. Il s'agit des composés retardateurs de flamme dont la concentration dans l'environnement semble être en augmentation tandis que celle de la plupart des autres contaminants persistants semble diminuer. Pour atténuer les risques de propagation de flammes dans les matériaux synthétiques (plastiques, mousses, résines), les manufacturiers ajoutent des composés retardateurs de flamme. On utilise ces matériaux pour contrer les risques d'incendie, par exemple pour les boîtiers d'ordinateurs, les moniteurs, les téléviseurs, les tissus, les matelas, les meubles rembourrés, etc. Jusqu'à près de 30 % [1] de ce qui entre dans la fabrication de ces matériaux peut être constitué de composés retardateurs de flamme. Les produits commercialisés comportant les retardateurs de flamme en général peuvent être considérés comme des substances complexes, en effet elles ne sont pas pures et comportent plusieurs composés, L'attente principale réside dans la possibilité de trier efficacement les plastiques contenant des additifs bromés, présents en proportion élevée dans de nombreux DEEE, en identifiant autant que possible séparément les additifs bromés autorisés et non autorisés. Certaines études ne définissent pas clairement le protocole employé et il est difficile de savoir si les paramètres concernent le produit commercial ou le produit pur [2]. La valorisation des polymères contenus dans les DEEE peut connaître beaucoup d'obstacles :

- La diversité des matières plastiques due à l'utilisation croissantes des mélanges de polymères ;
- Le démontage difficile de pièces en matière plastique ;
- La présence des retardateurs de flammes (FR) bromés.

Dans ce travail, nous avons opté pour l'analyse thermique en l'occurrence l'analyse thermique gravimétrique associée à l'analyse différentielle.

Nos travaux se sont focalisés sur l'étude du comportement thermique de systèmes comportant le decabromodiphenylether / l'octabromodiphenylether en tant qu'additifs ignifugeants appartenant à la famille des polybromodiphenylethers [3, 4] et de l'ABS en tant que matrice en raison de sa forte proportion dans le gisement des DEEE.

2. Matériaux utilisés :

2.1 Acrylonitrile butadiène styrène: L'ABS est un mélange de polymères synthétisés par polymérisation du styrène et de L'acrylonitrile formant la matrice SAN (styrène-acrylonitrile) en présence du polybutadiène [5, 6] de 5% à 30% de butadiène et de 40% à 60% de styrène (pourcentage massique). L'ABS est un copolymère amorphe, pas d'ordre apparent et pas de température de fusion précise mais présente une phase de ramollissement. Elle est caractérisée par un faible retrait, une tenue au choc, une tenue dimensionnelle et une résistance au fluage. Dans ce travail l'ABS utilisée est de type POLYMAN LP 126/2 GL procurée par la société Schulman sous forme de poudre blanche. La figure 1 illustre la structure moléculaire de l'ABS :

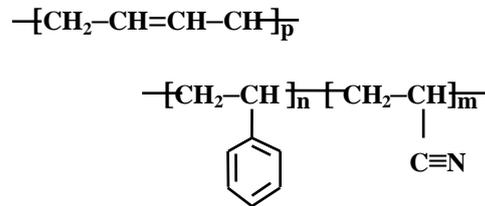
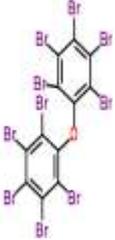


Figure1 : Structure moléculaire de l'ABS

2.2 Le décabromodiphényléther: (Cas N°1163-19-5) Albermarle Corporation. C'est une poudre cristalline très fine (taille de particules $\leq 5\mu\text{m}$) d'un aspect blanc à blanchâtre, le produit commercial à une pureté de 97% à 98% : les impuretés sont essentiellement d'autres PBDE en particulier le nanobromodiphényléther. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans des solvants organiques usuels : 0,05% en poids dans l'acétone, 0,87% dans les xylènes, 0,2% dans le toluène. Le Deca, BDE209, le Deca BDE indiquent généralement les produits commerciaux dont la structure et les principales propriétés sont présentées dans le tableau 1. En outre, IL existe par ailleurs d'autre appellations. Dans cette étude notre produit sera désigné DBDE.

Tableau 1 : Propriétés du DBDE et de L'OBDE

Structure	Température d'ébullition à 760 (mmHg)	Tension superficielle (dyne/cm)	Polarisabilité (cm^3)	Réfractivité molaire (cm^3)	Index de Réfraction	Enthalpie de Vaporisation (kJ/mol)	Volume molaire (cm^3)
 DBDE	572,3 °C	62	$51,37 \times 10^{-24}$	129,59	1,738	82,61	321,8
 OBDE	527,61°C	58	$44,545 \times 10^{-24}$	112,366	1,721	77,206	284,196

2.3. L'octabromodiphényléther: est un produit qui a été commercialisé sous forme de poudre blanche lipophile avec une forte adsorption sur les particules, La structure moléculaire de l'octabromodiphényléther est illustrée dans le tableau 2. Dans cette étude il sera noté OBDE. Les organisations internationales comme les nations unies à travers leur Programme pour l'Environnement (PNUE) se sont intéressées à ce composé, et en mai 2009 les mélanges industriels dont l'octa-mix (contenant des congénères moins bromés) ont été ajoutés à la Convention de Stockholm prévoyant l'interdiction de production et d'utilisation de ces substances. Toutefois, en tenant compte de la durée de vie de certains appareils, la présence de FR bromés dans les DEEE sera problématique jusqu'en 2015-2020 [7, 8].

3. Caractérisation

Dans cette étude nous avons opté pour l'analyse thermogravimétrique ATG comme technique d'investigation. On étudie la stabilité thermique de nos matériaux et on relie directement la variation des pertes de masse à la formation d'un produit de dégradation. Pour notre étude nous avons utilisé une TA SDT Q600, les courbes enregistrées pour une gamme de température allant de 0 °C à 700°C. La vitesse de chauffe est égale à 10°C/min, l'étude a été menée sous atmosphère oxydante en présence d'un flux d'air égale à 100ml/min. Les échantillons d'une masse environ 7-8mg sont placés dans des nacelles en alumines non couverts. Les températures relatives au maximum des vitesses de dégradation ont été évaluées. .

4. Résultats et discussion

Les figures 2 et 3 montrent les thermogrammes de l'ABS non chargée puis chargée enregistrés sous air. Il est évident que sous atmosphère oxydante en présence de l'oxygène, la dégradation est inévitable [9]. La figure 2 montre deux pics exothermiques associés à des pertes de masse importantes dont le premier se situant à 388,05°C associée à 68,58% de perte de masse, le deuxième à 539,58 avec une perte de masse 29,20%. Dans cette étude la dégradation thermique du copolymère commence au environ de 264°C équivalente à 1% de perte de masse est s'achevé au environ de 600°C. Le tracé du profil de perte de masse en fonction de la température étudié dans la région 320-400°C a aboutit à l'équation (1) suivante:

$$Y = 0,4791X - 153,88 \text{ avec } R^2=0,926 \quad (1)$$

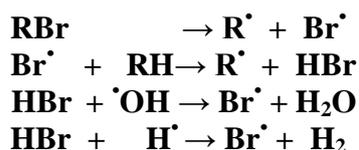
pour l'ABS non chargée alors que pour l'ABS30% DBDE (figure 3), le profil de perte de masse a décrit une évolution linéaire avec un coefficient de régression R^2 hautement significatif selon l'équation (2):

$$Y = 0,6174X - 196,47 \text{ avec } R^2=0,9872 \quad (2)$$

En présence de 30% en masse d'OBDE, l'équation obtenue est :

$$Y = 0,2555X - 58,408 \text{ avec } R^2=0,9714 \quad (3)$$

L'Onset de dégradation thermique évaluée pour 5% de perte de masse semble diminuer considérablement en fonction de la nature de la charge environ de 10°C en présence de DBDE et de 48 °C en présence de l'OBDE contrairement à ce qui a été observé dans le système ABS/montmorillonite (MMT) ou l'Onset a évolué avec 40-50°C en présence d'environ 33% MMT [10]. Exposés à hautes températures, les BFR libèrent donc les radicaux $Br\cdot$ qui réagissent selon le mécanisme suivant les gaz formés vont inhiber le processus de la combustion.



La nature de la charge semble gérer le comportement thermique des systèmes étudiés vu que la perte de masse enregistrée durant la première étape en présence de l'OBDE diffère largement de celle enregistrée dans le cas du DBDE (figure 4) ce qui confirme l'hypothèse énoncée dans des travaux antérieurs. La vitesse maximale de la dégradation dans le cas de l'ABS non chargée s'affiche à 388°C alors qu'elle diminue jusqu'à 308,12°C en présence de l'OBDE. Ceci peut informer sur la nature des liaisons intermoléculaires existant dans le système ainsi que le volume libre pouvant conférer aux molécules de l'OBDE une certaine mobilité activant leur diffusion hors système un peu plus tôt que dans le cas du DBDE [11, 12].

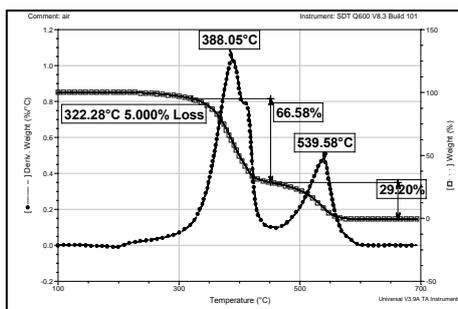


Figure 2: Thermogramme ATG / DTG enregistré pour l'ABS non chargée sous air

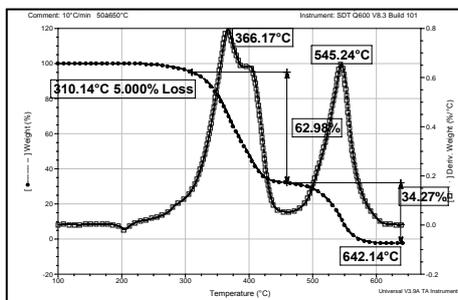


Figure 3: Thermogramme ATG / DTG enregistré pour ABS30% DBDE sous air

Le tableau 2 récapitule tout les résultats enregistrés.

Tableau 2: Propriétés thermiques évaluées pour différents systèmes sous air

	ONSET (°C)	1 ^{er} Etape	2 ^{eme} Etape	Résidu
ABS non chargée	322,28	388,05°C/66,58%	539,58°C/29,20%	0%
ABS 30% DBDE	310,14	366,17°C/62,89%	545,24°C/34,27%	0%
ABS 20% DBDE	313,5	407,90°C/63,23%	550,17°C/30,84%	0%
ABS 10% DBDE	314,42	404,59°C/62,97%	542,89°C/29,89%	0%
ABS 30% OBDE	273,92	308,12°C/23,85%	413,23°C/65,06%	0%

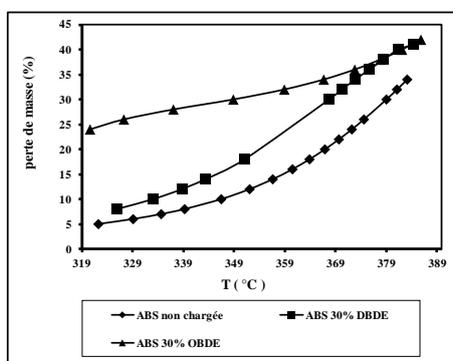


Figure 4: Profils thermiques de perte de masse pour différents systèmes dans la région 320-400°C

5. Conclusion

Le comportement thermique de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) seul puis mis en système en présence de retardateur de flammes à été étudié grâce à un appareil type TA instrument thermal analysis SDT

Q600 V8.3 BUILD 101. Les effets du taux et de la nature de la charge ont été mis en évidence. Cette analyse pouvant être un outil de choix pour la détection de retardateurs dans les déchets électroniques à travers l'analyse du comportement thermique en l'occurrence ; l'allure de la réponse thermique, les pics apparaissant, la détection des maximums.

Le premier auteur tient à remercier le professeur Ulrich Maschke pour l'aide précieuse qu'il a fournie pour établir ce travail au sein du laboratoire situé à l'université Lille1.

6. References

- [1] T. P. J. Linsinger, S. Voorspoels, A. Liebich, Results of an interlaboratory comparison on the determination of polybrominated flame retardants in poly(ethyleneterephthalate), *Anal Bioanal Chem.*, 390, 399–409, 2008.
- [2] N. Buckenmeier, C. Dereumaux, P. Rouy, M. Vigneron «les polybromodiphényléthers », Rapport projet PERSAN, 2010.
- [3] A. Riu, Institut national polytechnique de Toulouse, thèse doctorat, Devenir des retardateurs de flammes bromés chez le rat et l'homme: Caractérisation des métabolites et évaluation de l'exposition fœtale, 2006.
- [4] C. Marteau, Institut national polytechnique de Toulouse, thèse doctorat université Toulouse, Retardateurs de flamme bromés : Métabolites actifs et biomarqueurs d'exposition chez l'homme, 2012.
- [5] M.C.O.Chang, B. David, Acrylonitrile- Butadiène-Styrene (ABS) polymers, *Handbook of thermoplastics*, Ed. OLABISI O., 135-153, 1997.
- [6] M. Carrega, J.F. Agassant, M. Biron, C. Cloza, C. Duval, J.M. Haudin, C. Houdret, J.P. Machon, J.P. Queslel, B. Seguela, G. Villoutreix, R. Wirth, *Matériaux industriels - Matériaux polymères*, Ed. Dunod, 2000.
- [7] Ecological State of the Science Report on Decabromodiphenyl ether: Bioaccumulation and Transformation. Issue de http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/documents/substances/decabde/ess_report_decabde-eng.pdf. Environnement Canada décembre 29, 2010.
- [8] EPA. 2009. U.S. Environmental Protection Agency. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan Summary. Issue de http://www.epa.gov/opptintr/existingchemicals/pubs/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf, Novembre 23, 2010.
- [9] L.Wang, X.He, C. A. Wilkie, The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy *Materials*, 3, 4580-4606, 2010.
- [10] L.W. Jang, C.M. Kang, D.C. Lee, A New Hybrid Nanocomposite Prepared by Emulsion Copolymerization of ABS in the Presence of Clay, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 39, p 719–727, 2001.
- [11] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker, Effect of additives on the compositional glass transition variation in PS/PP blends *Journal of Applied Polymer Science*, 2006.
- [12] C. A. de Wit, D. Herzke, K. Vorkamp, Brominated flame retardants in the Arctic environment — trends and new candidates, *Science of the Total Environment* 408, 2885–2918, 2010.