

# Protocole de détermination des produits de dégradation thermique et de tenue à la température des matières plastiques

## CONTENU

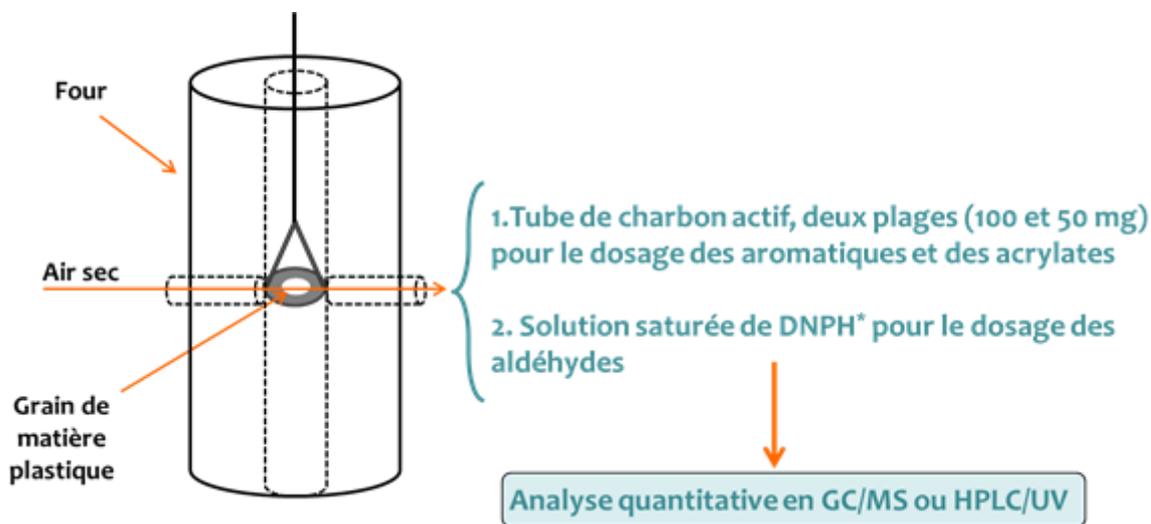
Introduction.....	3
La tenue à la température : analyse thermogravimétrique .....	3
Dosage des composés toxiques .....	4
Détermination des produits de dégradation thermique.....	5

## INTRODUCTION

Cette base de données est alimentée par les résultats de mesures en laboratoire et de prélèvements en entreprises, aux températures de mise en œuvre et à 450°C, afin de renseigner les préventeurs et utilisateurs sur les principaux composés susceptibles d'être émis lors de la transformation ou la dégradation totale des matières plastiques : surchauffe d'une machine, procédés à fort apport calorifique. Une information complémentaire est apportée sur les agents chimiques toxiques libérés avec les pourcentages massiques de benzène, toluène, styrène, formaldéhyde, acétaldéhyde et acrylates le cas échéant, libérés à 450°C.

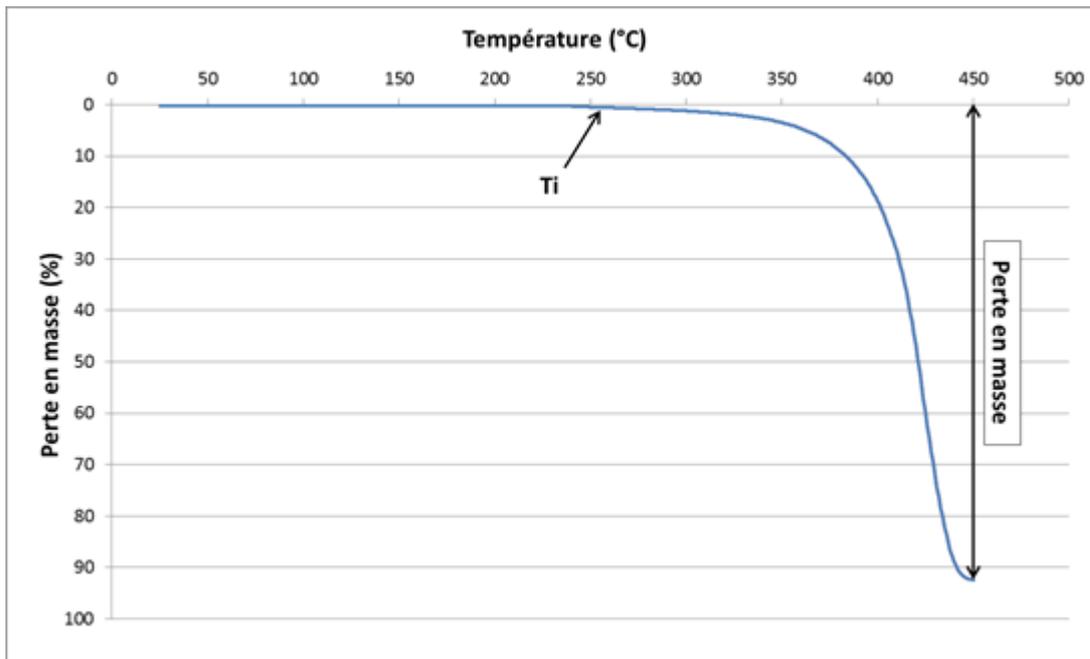
## LA TENUE A LA TEMPERATURE : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée grâce à une thermobalance. L'échantillon est placé sur une nacelle au sein d'un four permettant de chauffer la matière plastique sous un flux d'air. La rampe de température est fixée à 20°C/min et la température finale est maintenue pendant 10 minutes.



\* : 2,4-dinitrophénylhydrazine

La masse de l'échantillon est mesurée au cours de la montée en température permettant ainsi de déterminer la température correspondant au début de la dégradation de l'échantillon,  $T_i$ , et la perte en masse finale.



Au cours de l'analyse thermogravimétrique les composés libérés lors de la mise en chauffe de l'échantillon sont collectés à température ambiante en sortie du four de la thermobalance sur un support de prélèvement spécifique. Les produits prélevés sont ensuite analysés de manière différée par chromatographie gazeuse ou liquide (GC/MS ou HPLC/UV) selon la nature du support utilisé et des composés à doser. Cette technique permet d'utiliser des dispositifs de prélèvement en vue de la quantification de certains composés présentant une toxicité avérée.

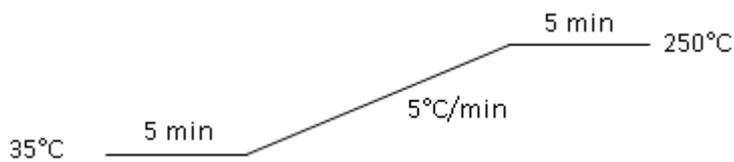
## DOSAGE DES COMPOSES TOXIQUES

L'objectif de ces prélèvements quantitatifs est de déterminer la quantité de produits libérés rapportée à la quantité de polymère dégradé en ATG à 450°C. Ainsi, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le styrène ont été prélevés et quantifiés selon les fiches MetroPol M-40, M-41 et M-266. Les aldéhydes libérés, acétaldéhyde et formaldéhyde, ont été prélevés et dosés selon les fiches MetroPol M-66 et M-4. Les acrylates ont été prélevés et dosés selon la fiche MetroPol M-54. Ces résultats sont donnés en pourcentage, dans la colonne « 450°C » du tableau « produits de dégradation thermique » des fiches polymères de la base.

## DETERMINATION DES PRODUITS DE DEGRADATION THERMIQUE

L'analyse qualitative des produits de dégradation thermique est réalisée en laboratoire par pyrolyse sous air couplée à une analyse en ligne en chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'échantillon est placé dans un tube en quartz au sein de la canne de pyrolyse. La rampe de température fixée est identique à celle utilisée pour l'analyse thermogravimétrique, soit 20°C/min. Les produits issus de la dégradation thermique du polymère sont retenus sur le piège froid intégré au pyrolyseur et maintenu à -30°C par de l'azote liquide. A la fin de la pyrolyse sous air, le piège est ensuite chauffé rapidement à 280°C et les composés retenus sont désorbés et injectés en ligne dans l'analyseur GC/MS couplé au pyrolyseur. Toutes les analyses de produits de dégradation thermique ont été réalisées en GC/MS selon la même méthode. Les conditions d'analyse choisies sont les suivantes :

- Colonne capillaire vf-624ms, 0,32 mm\*1,4 µm\*60 m
- Température du four :



- Température de l'interface GC/MS : 200°C
- Température de la source : 200°C
- Masses détectées : 20<m/z<400

Des campagnes de mesures dans 13 entreprises ont complétés les analyses réalisées au laboratoire, permettant ainsi de valider leur représentativité par rapport aux mesures réalisées sur le terrain. Ces prélèvements ont été réalisés sur des tubes Carbopack 349 selon la méthode MetroPol M-338. Les produits de dégradation thermique ont ainsi pu être déterminés pour différentes températures de mise en œuvre en entreprise et au laboratoire.