

# Les retardateurs de flamme bromés



Record 13-0150

M.Defranceschi

1

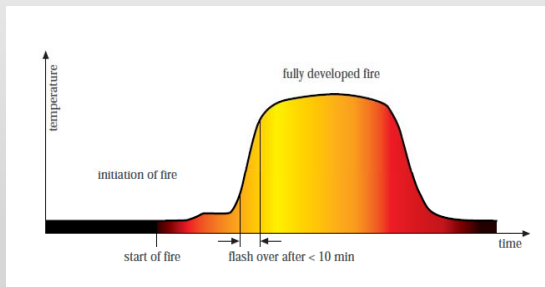
## Les ignifugeants en plasturgie

- Une des opérations de plasturgie est d'améliorer la stabilité thermique et la résistance au feu.
- Les ignifugeants font partie des additifs majeurs.
- Question : les impacts actuels et le devenir des retardateurs de flamme dans les filières de gestion de déchets ?
- Ce sont moins les tonnages de production de plastiques qui importent que le taux d'incorporation de dérivés bromés qui compte
- Les plastiques électriques et électroniques sont les principaux matériaux concernés.

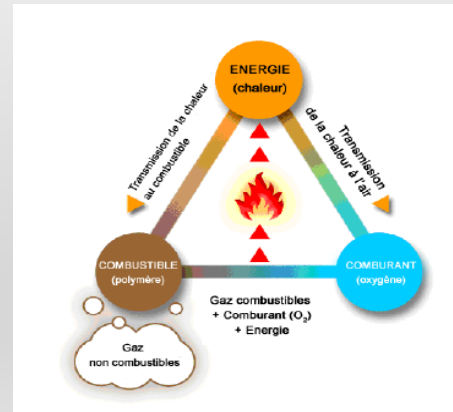
2

# Le développement d'un feu

## Etapes du développement d'un feu



## Le triangle du feu



3

# Le mécanisme de la combustion d'un polymère

## Les quatre étapes de la combustion

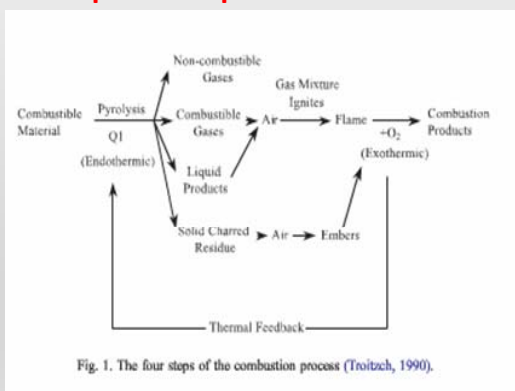


Fig. 1. The four steps of the combustion process (Troitzsch, 1990).

## Au niveau de la matière

Lorsque la combustion est complète, si le polymère ne contient que du carbone et de l'hydrogène (cas du polyéthylène, du polypropylène, etc.) il se dégage de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone

Dans le cas de polymères contenant des hétéroatomes (N, O, Cl, etc.) la combustion produit des composés légers tels que HCl, HCN, etc.

**Lors d'une combustion, des radicaux H<sup>\*</sup> et OH<sup>\*</sup> sont formés ils sont très réactifs et sont responsables de la combustion car ils sont à l'origine de réactions en chaîne**

4

## L'action d'un retardateur de flamme

### Voie physique

- **Une couche isolante peut être formée** sur le matériau, ce qui le protège contre la chaleur et empêche l'accès à l'oxygène nécessaire à la combustion.
- On peut **réduire la propagation de la flamme par dilution du gaz combustible** et/ou du comburant. Le retardateur de flamme libère des gaz inertes qui diminuent la concentration du gaz combustible et/ou du comburant. Ainsi les gaz combustibles sont amenés au-dessous du seuil de combustion. La température de la flamme est diminuée plus rapidement que la chaleur n'est produite, la flamme s'éteint donc.
- Les retardateurs de flamme peuvent aussi **provoquer des réactions chimiques endothermiques** qui absorbent de l'énergie et refroidissent ainsi le milieu.

**La voie chimique** résulte d'une inhibition par formation de radicaux libres.

- inhibition mécanique : par exemple, les extincteurs à poudre piègent les radicaux libres (en plus de leurs autres actions), mais par absorption (**« étouffement » des radicaux libres dans le produit**) ;

- inhibition chimique : lors d'une combustion, les radicaux libres des retardateurs de flamme (créés lors de la combustion) sont inactifs pour entretenir la combustion mais actifs pour **piéger les autres radicaux libres en se transformant en éléments stables** afin qu'ils ne puissent plus interagir chimiquement. C'est le cas des halogénocarbones.

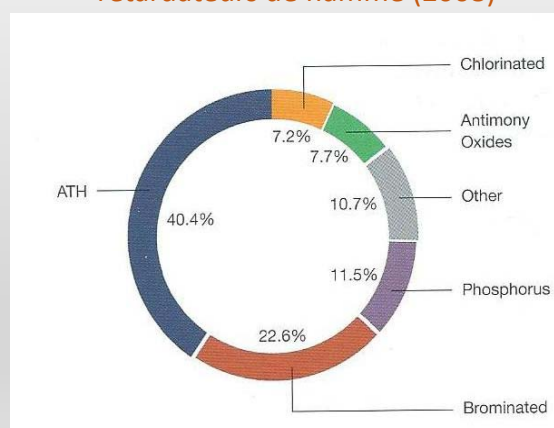
5

## Les catégories chimiques des retardateurs de flamme

### Consommation mondiale de retardateurs de flamme (2008)

- les inorganiques
- les organiques bromés
- les organiques chlorés
- les organophosphorés
- les organophosphorés chlorés ou bromés
- les retardateurs contenant de l'azote.

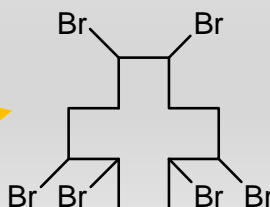
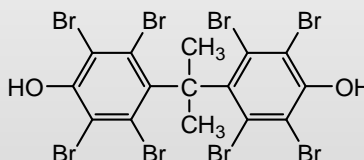
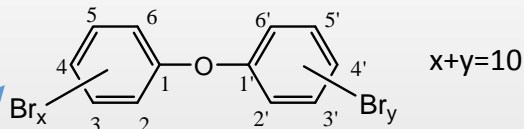
**Total du marché mondial (2008) 465 000 tonnes**



Crédit : ARCADIS/EBRC, Evaluation of data on flame retardants in consumer products. Final report, July 2011, p. 41

# Des exemples de RFB

Name specific compound	IUPAC-no.	Abbreviation	Abbreviation groupname	Groupname
TBA		TBA	TBA	Tribromanisol
4,4'-DIBB	15	DIBB	PBB	Polybrominated Biphenyls
2,2',4,5'-TetBB	49	TetBB		
2,2',5,5'-TetBB	52			
2,2',4,4',5,5'-HexBB	153	HexaBB		
2,4,4'-TriBDE	28	TriBDE		
2,2',4,4'-TetBDE	47			
2,3',4',6-TetBDE	71		PBDE	Polybrominated diphenyl ethers
3,3',4,4'-TetBDE	77			
2,2',4,4',5-PenBDE	99			
2,2',4,4',6-PenBDE	100	PeBDE		
2,3',4,4',6-PenBDE	119			
2,2',3,4,4',5'-HexBDE	138			
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153	HexBDE		
2,2',4,4',5,6'-HexBDE	154			
2,2',3,4,4',5',6'-HepBDE	183	HepBDE		
DecaBDE	209	DecaBDE		
TBBPA		TBBPA	TBBPA	Tetrabrombisphenol A
alpha-HBCD				
beta-HBCD		HBCD	HBCD	Hexabrom-cyclododecane
gamma-HBCD				

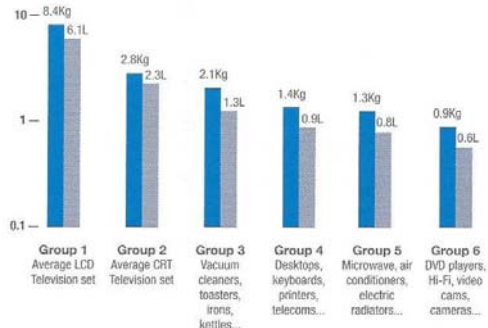


\* indexes according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

7

# Inventaires qualitatifs et quantitatifs dans les polymères

Quantité moyenne de plastiques (kg) et caractéristiques thermiques (nombre de litres équivalents essence) dans quelques équipements électriques ou électroniques



Crédit : EFRA, Keeping Fire in Check, An Introduction to Flame Retardants used in Electrical and Electronic Devices, 2011

## Composition moyenne des résines (2000)

Polymère	Composition (%)	substance
Mousse polystyrène	0,8-4	HBCD
polystyrène choc	11-15	DecaBDE, polystyrène bromé
Résine époxy	19-33	TBBPA
Polyamides	13-16	DecaBDE, polystyrène bromé
Polyoléfines	5-8	DecaBDE, propylène dibromo styrène
Polyuréthanes	10-18	PentaBDE, polyols bromés
Polytéréphtalates	8-11	Polystyrène bromé
Polyesters insaturés	13-28	TBBPA
Polcarbonates	4-6	Polystyrène bromé
Copolymères de styrène	12-15	Polystyrène bromé, octaBDE

Tous plastiques confondus, on a 1,6% de retardateurs de flamme bromés dans les plastiques EE, soit 0,6% de brome atomique (moyenne incluant les plastiques sans RF).

8

## L'incorporation des RFB dans les plastiques

Les molécules de retardateurs de flamme peuvent être incorporées dans la matrice polymère soit :

de façon réactive



Les RFB réactifs (44%) sont principalement utilisés dans les thermodurcissables, principalement les polyesters, les résines époxy et les polyuréthanes  
Ex TBBPA

Les RFB **réactifs**, constituant la chaîne de polymère, au même titre que les autres composés initiaux, les pertes au cours de la vie du produit sont limitées. Cela évite la lixiviation ou l'évaporation du RFB à partir du polymère et le plastique conserve ses propriétés ignifugeantes. Ils n'ont pas d'effets plastifiants et ne modifient pas la stabilité chimique du polymère.

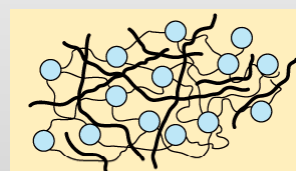
9

## L'incorporation des RFB dans les plastiques

Ou bien les molécules de retardateurs de flamme peuvent être incorporées dans la matrice polymère

de façon additive

Les RFB **additifs** sont parfois volatiles et peuvent disparaître au cours de la vie du matériau (par exemple au cours des lavages). Du fait de cette disparition, les propriétés ignifugeantes peuvent décroître au cours du temps. Des RFB de haut poids moléculaires ont été développés pour rendre les plastiques ignifugeants de façon plus pérenne, même lorsque ce sont des additifs.



Ce sont des RFB plutôt utilisés dans les thermoplastiques, tels que : l'ABS, HIPS, PS, PC ou les polyesters thermoplastiques.  
Ex : PBDE, HBCD (TBBPA)

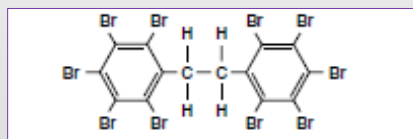
10

# Comment les choisir ?

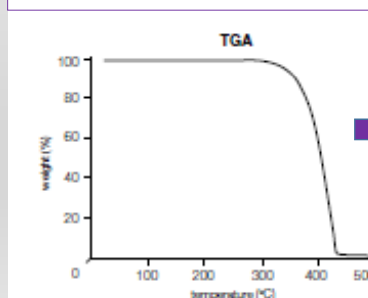
## Caractéristiques thermiques de certains polymères

Polymères	Masse de monomère de 300 à 500 °C (sous vide) (%)	Quantité volatilisée par minute à 350 °C (%)	Température pour laquelle le polymère perd 50% de sa masse (°C)
PMA	0,7	10	328
PMMA	92 à 100	5	283
PS	42	0,24	364
Poly-a-Me S	95 à 100	230	287
PE hd	0,03	0,004	415
PE bd	0,03	0,008	404
PP	0,2	0,069	387
PTFE	97 à 100	0,000002	509

## Ethane-1,2-bis(pentabromophenyl)



Tf = 350°C



PS, PA,  
PE, PO, ...

11

# Les agents synergisants

L'addition de composés métalliques, tels que le zinc ou des oxydes d'antimoine améliore nettement l'efficacité des RFB grâce à la formation d'espèces intermédiaires appelées des oxyhalogénures.



$Sb_2O_3$  = ATO

trioxyde d'antimoine (Antimony Tri Oxide)

- n'a pas de propriétés ignifugeantes par lui-même
- agit comme catalyseur, en favorisant la rupture des liaisons de la molécule de retardateur
- son rôle ne se justifie qu'en présence de brome ou de chlore

**85% de la consommation mondiale servent comme synergiste de retardateurs de flamme, soit environ 100 000 tonnes**

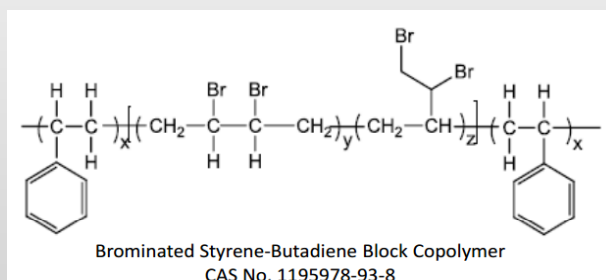
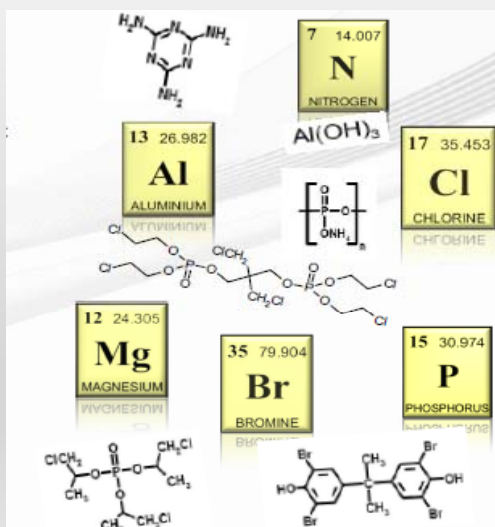
**En moyenne (tous plastiques confondus) la quantité de  $Sb_2O_3$  représente 30% de celle des RFB**

12

Règlement	BFR bannis complètement	BFR cas particuliers
amendment to the marketing and use Directive 76/769/EEC	Penta-BDE (2004) Octa-BDE (2004)	PBB dans les applications textiles (1984) N'est plus produit depuis 2000
REACH	TBBPA (2010) HBCD (2010) Deca-BDE (2010)	
RoHS	Penta-BDE (2006) Octa-BDE (2006) Deca-BDE (2008) PBB (2006)	
WEEE	Tous les BFR	
<a href="#">Water Framework Directive</a>	Penta-BDE (2000)	Octa-BDE et Deca-BDE (surveillance)
EU Directive Cessation of emissions in the Environment	Penta-DE (2020) HBCD (2033)	

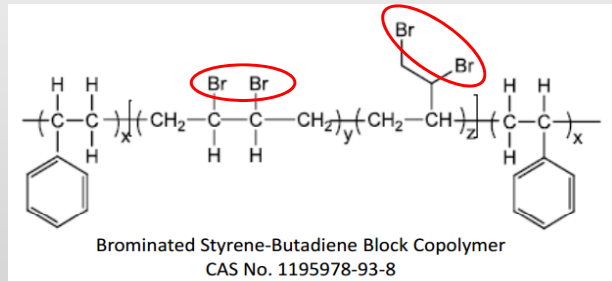
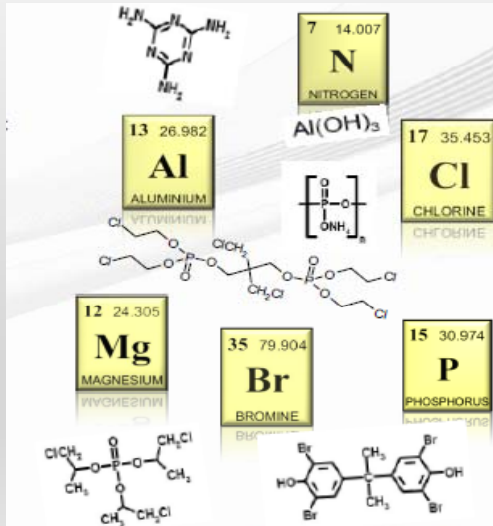
13

## Les substituants



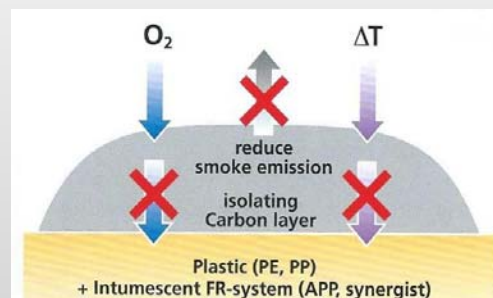
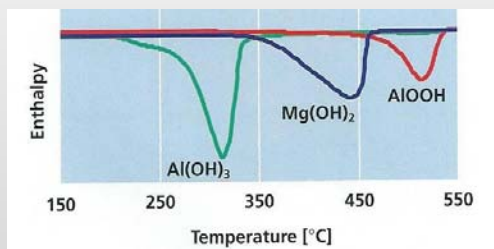
14

# Les substituants



15

# Le cas spécifique des RF minéraux



16



## Quelques exemples de substituants

RF non-halogéné	Taux de phosphore	Stabilité thermique (°C)	Rqs
Phosphinates métalliques	> 23%	320	Souvent combiné à des synergistes azotés
Phosphinates inorganiques	20 à 40%		
MPP	≈ 25%	300	Souvent utilisé comme synergiste avec des RF phosphorés
MC	Jusqu'à 20%		Souvent utilisé comme synergiste avec des RF phosphorés
P rouge	5 à 8%	450	
Aryl phosphates et phosphonates (e.g. BDP)	10 à 20%		Souvent utilisés en co-formulation
MDH	40 à 50%	320	
Phosphate d'ammonium	20 à 30%		Utilisé avec des synergistes azotés

MC : cyanurate de mélamine ; MPP : polyphosphate de mélamine  
MDH / Magnesium DiHydroxide

17

## Les perspectives de substitution

- à masse équivalente d'un RF halogéné et d'un RF non-halogéné, le coût est environ de 1 pour 2 en faveur du composé halogéné.
- Si on regarde à la fois le coût et la performance, les composés bromés sont les composés de choix.

18

## Conséquences pour les filières déchets

➡ Dans tous **les traitements** de déchets plastiques à **basse température** (sans dégradation de la matrice polymère) les molécules de RFB seront majoritairement stables.

➡ Dans les **traitements à haute température** (au-dessus de la température de combustion des matières plastiques), les molécules de RFB seront décomposées.

La question est de savoir :

- sous quelle forme chimique se trouve le brome dans les filières de traitement de déchets, à savoir les biogaz, les lixiviats et les déchets solides (mâchefers ou fumées) ?

- quelle est la répartition de l'élément brome entre les différents compartiments ?

19

## Comité de suivi

- Adeline Pillet (ADEME)
- Lauro Cimolino (SOCOTEC)
- Henri Levasseur (SECHE Environnement)
- Patrick Evrard (SARP Industries)
- Sabine Zariatti (SITA)
- Loic Lejeay (MEDDE)
- Patrick Germain (RECORD)

20